

p-キシレン異性化反応における触媒の劣化

著者	高橋 武重, 児玉 東洋, 渡辺 憲一
雑誌名	石油学会誌=Journal of the Japan Petroleum Institute
巻	20
号	6
ページ	491-495
別言語のタイトル	Deactivation of Silica-Alumina Catalyst in -Xylene Isomerization Reaction
URL	http://hdl.handle.net/10232/00009829

論 文

p-キシレン異性化反応における触媒の劣化*

高橋 武重**, 児玉 東洋**, 渡辺 憲一**

Deactivation of Silica-Alumina Catalyst in *p*-Xylene Isomerization Reaction*

by Takeshige Takahashi**, Toyo Kodama**, and Ken-ichi Watanabe**

Summary: When the reaction of *p*-xylene was carried out over a silica-alumina catalyst in the temperature range from 460 to 510°C, isomerization, disproportionation and demethylation occurred simultaneously. The activity of the catalyst for each reaction changed with process time.

Assuming that the rate of coke formation is negligibly small, the activity ratio of fouled catalyst to fresh one can be represented by a simple exponential function of process time. Since each coefficient of exponent term in the ratio was different from one another, it was suggested that the activity of the catalyst for those reactions decay selectively. As the calculated deactivation coefficients of the disproportionation reaction were about 2 times as large as that of the isomerization, coke formation appears to have a direct influence on the disproportionation reaction.

The dependency of initial rate constants and the deactivation coefficients on temperature followed an Arrhenius type equation.

When the catalytic deactivation during the reaction of *p*-xylene occurred with process time, the rate constant was given by the following equation;

$$k_j = A_{kj}^0 \exp(-E_{kj}^0/RT) \cdot \exp(-A_{\alpha_j} \exp(-E_{\alpha_j}/RT) \cdot t)$$

where A is frequency factor, E activation energy and t process time. k_j^0 and α_j represent the initial rate constant and the deactivation coefficient for the j -th reaction, respectively.

緒 言

炭化水素の脱水素、異性化あるいは分解反応を触媒の存在下において行くと、触媒表面上にコークと呼ばれる炭素あるいは炭素含量の大なる炭化水素が沈積し、この結果触媒活性が失われていくことが知られている¹⁾。従って、装置設計に際して活性劣化の機構および速度を考慮しなければならない。コークによる活性劣化の動力学的研究は現在まで、転化率の反応時間に対する減少をどのように表すかについて行われてきた。これには、活性劣化をコーク濃度の関数とする表示法^{1), 2)}と単に反応時間の関数とする表示法があるが³⁾⁻⁶⁾、後者は反応系における操作上の問題の取扱いを容易にするという利点を有している。本研究においても、この表示法を複合反応である *p*-キシレン異性化反応に応用し、その妥当性を確かめると共に各反応速度定数の活性因子の反応時間および反応温度依存性について検討した。

* 昭和52年2月3日受理

** 鹿児島大学工学部化学工学科 (890 鹿児島市郡元 1-21-40) Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kagoshima University (21-40, Korimoto 1-chome, Kagoshima 890)

Table 1 Reaction Scheme

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \\ (p-X) \end{array} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \\ (m-X) \end{array} \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \\ (o-X) \end{array}$	$2 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow{k_8} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
$2 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow{k_5} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \\ (124) \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \\ (T) \end{array}$	$2 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow{k_{10}} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
$2 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow{k_2} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{H}_2 \xrightarrow{k_{11}} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{CH}_4$
$2 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow{k_7} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{H}_2 \xrightarrow{k_{12}} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{CH}_4$
$2 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow{k_6} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \\ (135) \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{H}_2 \xrightarrow{k_{13}} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{CH}_4$

1 理 論

シリカ-アルミナ触媒上で *p*-キシレンを反応させると *m*-および *o*-キシレン、1,2,3-, 1,2,4- および 1,3,5-トリメチルベンゼン、トルエンおよびコークが生成した。これらの生成物分布は Fig. 2 に示すようになったが、1,2,3-トリメチルベンゼンの生成量はほん跡程度であり、またコーク生成反応は他の反応に比較して著しく遅いので無視した。トルエンの生成量が

トリメチルベンゼンの合計量より大になることがあるので、脱メチル化反応を考慮した結果、Table 1 に示す 11 個の反応が考えられた。ここで、個々の反応はすべて一次反応とし、*p*-キシレンから *o*-キシレンへの直接異性化はないとした。Table 1 に示す反応が固定層流通式反応器で行われるとして、固定層反応器の解析に必要な基礎式を下記の条件下で導いた。

- (1) 層内は等温で、全圧は一定である。
- (2) 流れは栓流で、軸方向拡散は無視できる。
- (3) 反応に伴うモル数変化を無視する。
- (4) 本反応系では、反応気体の滞留時間に比較して活性劣化の速度が遅いので固定層内の濃度は反応時間に対して変化しない。

以上の仮定の下で各成分についての設計方程式は式(1)~(6)のようになり、初期条件は式(7)となる。

$$\frac{dy_{p-X}}{d\tau} = k_2 y_{m-X} - (k_1 + 2k_5 + 2k_8 + k_{11}) y_{p-X} \quad (1)$$

$$\frac{dy_{m-X}}{d\tau} = k_1 y_{p-X} - (k_2 + k_3 + 2k_6 + 2k_9 + k_{12}) y_{m-X} + k_4 y_{o-X} \quad (2)$$

$$\frac{dy_{o-X}}{d\tau} = k_3 y_{m-X} - (k_4 + 2k_7 + 2k_{10} + k_{13}) y_{o-X} \quad (3)$$

$$\frac{dy_{124}}{d\tau} = k_5 y_{p-X} + k_6 y_{m-X} + k_7 y_{o-X} \quad (4)$$

$$\frac{dy_{135}}{d\tau} = k_8 y_{p-X} + k_9 y_{m-X} + k_{10} y_{o-X} \quad (5)$$

$$\frac{dy_T}{d\tau} = (k_5 + k_8 + k_{11}) y_{p-X} + (k_6 + k_9 + k_{12}) y_{m-X} + (k_7 + k_{10} + k_{13}) y_{o-X} \quad (6)$$

$$\tau=0, y_{p-X}=1, y_{m-X}=y_{o-X}=y_{124}=y_{135}=y_T=0 \quad (7)$$

ここで、 y_i は各成分のモル分率、 τ は接触時間、 k_j は反応開始後のある時間における反応 j の速度定数である。式(1)~(6)は一階線型連立微分方程式であるので、Laplace 変換を用いて解析解を求めると式(8)~(13)となる。

$$y_{p-X} = e^{-X\tau} + k_2 \left\{ \frac{A}{\alpha+X} (e^{\alpha\tau} - e^{-X\tau}) + \frac{B}{\beta+X} \times (e^{\beta\tau} - e^{-X\tau}) + \frac{C}{r+X} (e^{r\tau} - e^{-X\tau}) \right\} \quad (8)$$

$$y_{m-X} = Ae^{\alpha\tau} + Be^{\beta\tau} + Ce^{r\tau} \quad (9)$$

$$y_{o-X} = k_3 \left\{ \frac{A}{\alpha+Z} (e^{\alpha\tau} - e^{-Z\tau}) + \frac{B}{\beta+Z} (e^{\beta\tau} - e^{-Z\tau}) + \frac{C}{r+Z} (e^{r\tau} - e^{-Z\tau}) \right\} \quad (10)$$

$$y_{124} = k_5 \left\{ \frac{1}{X} (1 - e^{-X\tau}) - k_2 \left[\frac{A}{\alpha+X} \left\{ \frac{1}{\alpha} (1 - e^{\alpha\tau}) + \frac{1}{X} (1 - e^{-X\tau}) \right\} + \frac{B}{\beta+X} \left\{ \frac{1}{\beta} (1 - e^{\beta\tau}) + \frac{1}{X} (1 - e^{-X\tau}) \right\} + \frac{C}{r+X} \left\{ \frac{1}{r} (1 - e^{r\tau}) + \frac{1}{X} (1 - e^{-X\tau}) \right\} \right] \right\} - k_6 \left\{ \frac{A}{\alpha} (1 - e^{\alpha\tau}) + \frac{B}{\beta} (1 - e^{\beta\tau}) + \frac{C}{r} (1 - e^{r\tau}) \right\} - k_7 \left\{ \frac{A}{\alpha+Z} \left\{ \frac{1}{\alpha} (1 - e^{\alpha\tau}) + \frac{1}{Z} (1 - e^{-Z\tau}) \right\} + \frac{B}{\beta+Z} \left\{ \frac{1}{\beta} (1 - e^{\beta\tau}) + \frac{1}{Z} (1 - e^{-Z\tau}) \right\} + \frac{C}{r+Z} \left\{ \frac{1}{r} (1 - e^{r\tau}) + \frac{1}{Z} (1 - e^{-Z\tau}) \right\} \right\} \quad (11)$$

$$y_{135} = k_8 \left\{ \frac{1}{X} (1 - e^{-X\tau}) - k_2 \left[\frac{A}{\alpha+X} \left\{ \frac{1}{\alpha} (1 - e^{\alpha\tau}) + \frac{1}{X} (1 - e^{-X\tau}) \right\} + \frac{B}{\beta+X} \left\{ \frac{1}{\beta} (1 - e^{\beta\tau}) + \frac{1}{X} (1 - e^{-X\tau}) \right\} + \frac{C}{r+X} \left\{ \frac{1}{r} (1 - e^{r\tau}) + \frac{1}{X} (1 - e^{-X\tau}) \right\} \right] \right\} - k_9 \left\{ \frac{A}{\alpha} (1 - e^{\alpha\tau}) + \frac{B}{\beta} (1 - e^{\beta\tau}) + \frac{C}{r} (1 - e^{r\tau}) \right\} - k_{10} \left\{ \frac{A}{\alpha+Z} \left\{ \frac{1}{\alpha} (1 - e^{\alpha\tau}) + \frac{1}{Z} (1 - e^{-Z\tau}) \right\} + \frac{B}{\beta+Z} \left\{ \frac{1}{\beta} (1 - e^{\beta\tau}) + \frac{1}{Z} (1 - e^{-Z\tau}) \right\} + \frac{C}{r+Z} \left\{ \frac{1}{r} (1 - e^{r\tau}) + \frac{1}{Z} (1 - e^{-Z\tau}) \right\} \right\} \times (1 - e^{-Z\tau}) \quad (12)$$

$$y_T = (k_5 + k_8 + k_{11}) \left\{ \frac{1}{X} (1 - e^{-X\tau}) - k_2 \left[\frac{A}{\alpha+X} \left\{ \frac{1}{\alpha} (1 - e^{\alpha\tau}) + \frac{1}{X} (1 - e^{-X\tau}) \right\} + \frac{B}{\beta+X} \left\{ \frac{1}{\beta} (1 - e^{\beta\tau}) + \frac{1}{X} (1 - e^{-X\tau}) \right\} + \frac{C}{r+X} \left\{ \frac{1}{r} (1 - e^{r\tau}) + \frac{1}{X} (1 - e^{-X\tau}) \right\} \right] \right\} - (k_6 + k_9 + k_{12}) \left\{ \frac{A}{\alpha} (1 - e^{\alpha\tau}) + \frac{B}{\beta} (1 - e^{\beta\tau}) + \frac{C}{r} (1 - e^{r\tau}) \right\} - (k_7 + k_{10} + k_{13}) \left\{ \frac{A}{\alpha+Z} \left\{ \frac{1}{\alpha} (1 - e^{\alpha\tau}) + \frac{1}{Z} (1 - e^{-Z\tau}) \right\} + \frac{B}{\beta+Z} \left\{ \frac{1}{\beta} (1 - e^{\beta\tau}) + \frac{1}{Z} (1 - e^{-Z\tau}) \right\} + \frac{C}{r+Z} \left\{ \frac{1}{r} (1 - e^{r\tau}) + \frac{1}{Z} (1 - e^{-Z\tau}) \right\} \right\} \quad (13)$$

$$\text{ここで } X = k_1 + 2k_5 + 2k_8 + k_{11} \quad (14)$$

$$Z = k_4 + 2k_7 + 2k_{10} + k_{13} \quad (15)$$

$$W = k_2 + k_3 + 2k_6 + 2k_9 + k_{12} \quad (16)$$

$$L = W + X + Z \quad (17)$$

$$M = WX + XZ + ZW - k_1 k_2 - k_3 k_4 \quad (18)$$

$$N = WXZ - k_1 k_2 Z - k_3 k_4 X \quad (19)$$

α, β, r は

$$S^3 + LS^2 + MS + N = 0 \quad (20)$$

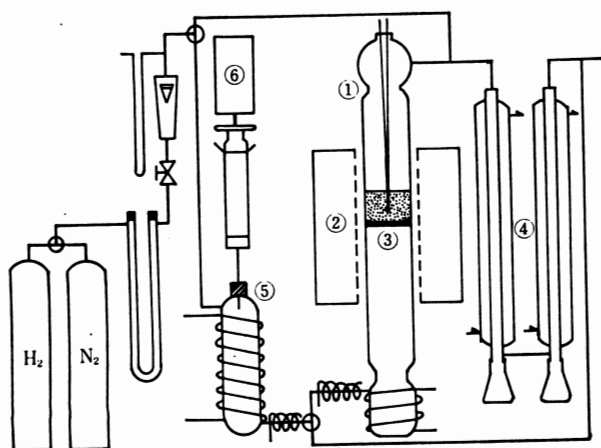
の三つの根であり、

$$A = \frac{-k_1(\alpha+Z)}{(\alpha-\beta)(r-\alpha)}, \quad B = \frac{-k_1(\beta+Z)}{(\beta-r)(r-\alpha)}, \quad C = \frac{-k_1(r+Z)}{(\beta-r)(r-\alpha)} \quad (21)$$

である。コークの生成により活性劣化が進行するので式(8)~(21)中の速度定数 k_j は反応開始後のある時間における値であり、劣化の影響を受けない反応開始時における値 k_j^0 と式(22)によって関係づけられる。

$$k_j = k_j^0 \cdot \phi_j \quad (j=1 \sim 13) \quad (22)$$

この ϕ_j は反応 j に対する活性因子と呼び、本研究では式(23)のように定義した。なお、 α_j は反応 j の劣化因子と呼ぶ。



① Reactor, ② Furnace, ③ Catalyst, ④ Cooler
⑤ Evaporator, ⑥ Microfeeder

Fig. 1 Schematic Diagram of Experimental Apparatus

$$\phi_j = \exp(-\alpha_j t) \quad (23)$$

2 実験装置および実験方法

2.1 実験装置

Fig. 1 に本実験で使用した固定層管型反応装置の概略を示す。反応管は長さ 600 mm, 内径 25 mm のパイレックス製である。反応管の中央部に触媒を保持するためにグラスフィルターを取付け, この部分が電気炉の中央部にくるように設置した。反応温度は触媒層の中央部にそう入したクロメル-アルメル熱電対で測定した。原料である *p*-キシレンは 8 段変速の注射筒型マイクロフィーダーを使用して一定速度で気化器に送入した。気化器は反応管と同様パイレックス製でガラス製ラシヒリングを充てんし, 温度は *p*-キシレンの沸点より 50°C 高くなるように設定した。希釈ガスの水素は酸素の除去および乾燥を行った後, *p*-キシレン濃度が 10 mol% になるように供給した。触媒層を通過した生成ガスは冷却管で凝縮しフラスコに回収した。

2.2 実験方法

シリカ-アルミナ触媒 (日揮化学製 N 631-L) はあらかじめ適当に破碎し, 細孔内拡散の影響が無視できる 10~20 mesh に分級したものを窒素気流中 500°C で処理して使用した。触媒は吸湿性であるので, 反応を行う直前に熱天びんを使用して水分を測定し触媒の乾燥重量を算出した。ひょう量した触媒 (約 7 g) を予熱した反応器に入れ, 窒素気流中, 500°C で 60 min 乾燥した後水素気流中で反応温度にし, 水素で希釈した *p*-キシレンを送入してこれを反応開始時間とした。生成ガスは一定時間間隔で水冷した試料採取管に導きガスクロマトグラフで分析した。反応終了後, 触媒を取り出し熱天びんによりコーク重量を測定した。

3 実験結果および考察

各反応温度 (460, 480, 560, 510°C) について, 接触時間 τ を 2.26~97.2 [g-cat·hr/g-mol] の範囲で 5 時間反応を行い, 各成分組成の経時変化を測定した。一例として 500°C, $\tau=97.2$ g-cat·hr/g-mol の実験条件で行った結果を Fig. 2 に示す。生成物は異性化反応による *m*- および *o*-キシレン, 不均化反

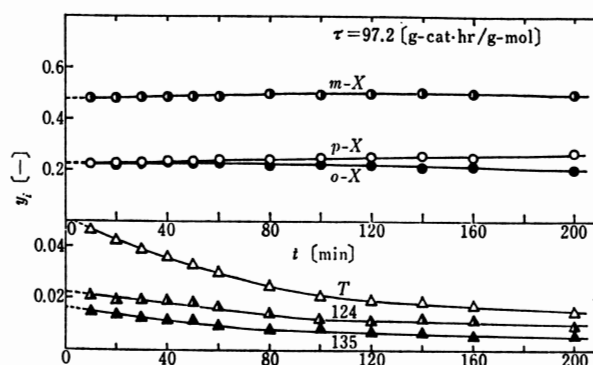


Fig. 2 Relationship between Conversion or Yield and t at 500°C

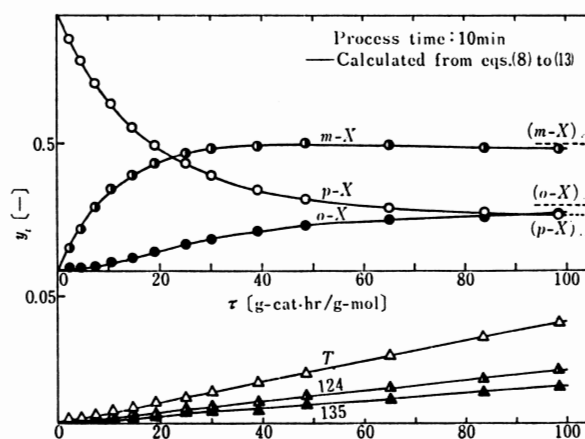


Fig. 3 Relationship between Conversion or Yield and τ at 500°C

応および脱メチル反応による 1,2,3-, 1,2,4-, 1,3,5-トリメチルベンゼンおよびトルエンであった。1,2,3-トリメチルベンゼンは τ が 100 以上で約 0.01% 生成するが, ここでは無視した。また, ベンゼンはすべての実験範囲で生成しなかった。Fig. 2 からわかるように, 異性化反応により生成する *m*- および *o*-キシレンの収率は反応時間と共に増加する傾向が見られた。しかしトリメチルベンゼンの収率が反応時間と共に急速に減少し, *p*-キシレンの転化率が減少していることから, 触媒の活性は確実に低下していることがわかった。500°C で τ を変えて同様の実験を行い, 反応時間 10 min における各成分の収率と τ の関係をプロットすると Fig. 3 のようになった。Fig. 3 に 500°C におけるキシレン異性化反応の平衡転化率を破線で示したが, $\tau=100$ でキシレン異性体間の平衡が成立していると考えられる。しかしながら, トリメチルベンゼンおよびトルエンの収率は τ と共に単調に増加して行く傾向が見られた。Fig. 3 と同様の関係をプロセス時間 50, 100, 140, 200 min について求め, 各プロセス時間における速度定数 k_j を式 (8)~(13) より Marquart の非線型最小二乗法を用いて算出した⁹⁾。なお, k_2 および k_4 はキシレン異性化反応の平衡定数⁹⁾ すなわち $K_1=k_1/k_2$, $K_2=k_3/k_4$ の関係を利用し, 不均化反応および脱メチル反応は異性化反応に比較して速度が小さいので, 近似的に $k_5=k_6=k_7$, $k_8=k_9=k_{10}$, $k_{11}=k_{12}=k_{13}$ として計算を行った。得られた速度定数 k_j を反応時間に対して半対数グラフにプロットすると Fig. 4 に示すようにほぼ直線になった。

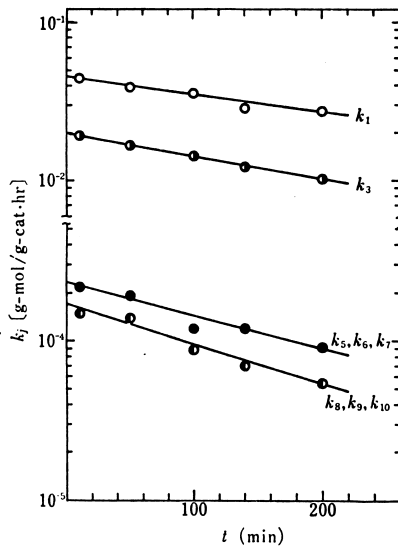


Fig. 4 Decrease of Rate Constants with Process Time at 500°C

Table 2 k_j^0 (g-mol/g-cat-hr) and α_j (min⁻¹)

	Temperature (°C)			
	460	480	500	510
k_1^0	0.01801	0.02728	0.04562	0.05719
k_3^0	0.01022	0.01412	0.01976	0.02240
k_5^0, k_6^0, k_7^0	0.00006672	0.0001713	0.0002235	0.0003351
k_8^0, k_9^0, k_{10}^0	0.00003222	0.00007457	0.0001648	0.0002343
α_1	0.002340	0.002054	0.002802	0.002870
α_3	0.003075	0.003268	0.003499	0.003771
$\alpha_5, \alpha_6, \alpha_7$	0.005225	0.005608	0.006015	0.006309
$\alpha_8, \alpha_9, \alpha_{10}$	0.004864	0.004937	0.005608	0.006139

すなわち、いずれの速度定数も式 (22) の仮定を満足し、そのこう配が異なることから活性は選択的に劣化して行くことがわかった。脱メチル反応の速度定数 k_{11} は反応時間 10 min では 1,3,5-トリメチルベンゼンへの不均化反応の速度定数 k_5 の約 1/10 の値を示すが、それ以降の反応時間では他の速度定数に比較して無視出来る程度の値となった。これは、反応時間 10 min 以降ではトルエンの生成量とトリメチルベンゼンの合計量がほぼ等しくなるという実験結果からも予測されるが脱メチル反応の活性は反応時間と共に急速に劣化して行くことが推定された。

脱メチル反応の速度定数を除く各速度定数に対する劣化因子 α_j と劣化を受けない反応開始時の速度定数 k_j^0 を Fig. 4 から最小二乗法を用いて算出し、これらの値を式 (8)~(13) に代入して各組成の収率を計算すると Fig. 3 の実線のようになり、得られた速度定数が妥当な値であることがわかった。反応温度 460, 480, 510°C において同様な計算を行い、各温度における k_j と反応時間の関係から α_j および k_j^0 を算出すると Table 2 に示すような結果が得られた。いずれの温度においても $\alpha_5 (= \alpha_6 = \alpha_7)$ および $\alpha_8 (= \alpha_9 = \alpha_{10})$ は α_1 および α_3 の約 2 倍の値を示すことから、不均化反応は異性化反応よりコーク生成の影響を受けやすいと考えられる。また、本実験で得られた α_j はいずれも 10^{-3} (min⁻¹) の大きさであるが、これは Y 型ゼオライトを用いてトルエンの不均化反応について測定し

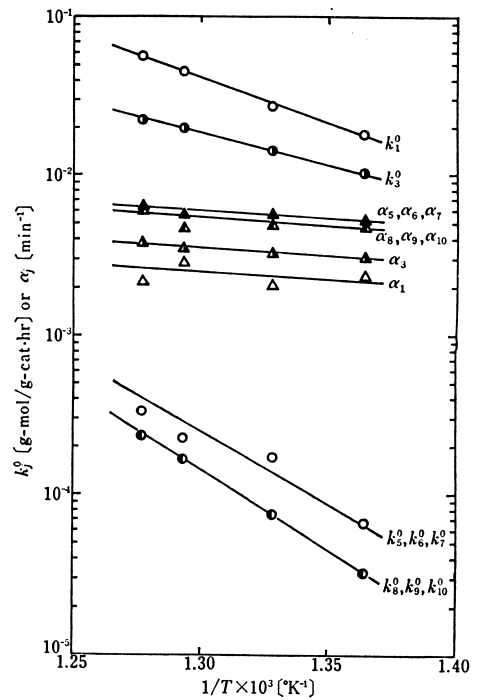


Fig. 5 Temperature Dependency of k_j^0 and α_j

Table 3 Frequency Factor and Activation Energy of k_j^0 and α_j

	Ak_j^0 or $A\alpha_j$ (g-mol/g-cat-hr)	E_k or E_α (kcal/g-mol)
k_1^0	1.55×10^6	26.7
k_3^0	2.63×10^3	18.1
k_5^0, k_6^0, k_7^0	1.31×10^6	34.4
k_8^0, k_9^0, k_{10}^0	1.14×10^{10}	45.4
α_1	0.130	5.97
α_3	0.0513	4.11
$\alpha_5, \alpha_6, \alpha_{10}$	0.0948	4.23
$\alpha_8, \alpha_9, \alpha_{10}$	0.179	5.30

た羽野らの値⁹⁾の約 1/100 となり、またクロミア-アルミナ触媒を用いてイソペンタンの脱水素反応について求めた大竹らの値¹⁰⁾の 1/10 となった。これから、シリカ-アルミナ触媒は活性劣化の穏やかな触媒であると考えられる。Table 2 からわかるように k_j^0 および α_j は温度と共に増加する傾向が見られるので、これらを Arrhenius 型の式すなわち k_j^0 および α_j と $1/T$ を半対数グラフにプロットした。その結果、Fig. 5 に示すようにほぼ直線となり、これから得られたひん度因子および活性化エネルギーを Table 3 に示した。異性化反応の速度定数から求めた活性化エネルギーは 20~26 kcal/g-mol となるが、これら Hanson らによって得られた値 25.5 kcal/g-mol¹¹⁾ とほぼ一致した。一方不均化反応のそれは 40~48 kcal/g-mol と異性化反応の約 2 倍の値を示した。劣化因子の活性化エネルギーは異性化反応、不均化反応共 4~6 kcal/g-mol の値を示し、誤差を考慮すると活性劣化因子の温度依存性における差は少なかった。

以上の結果から、触媒の活性劣化を伴う反応の速度定数は温度および反応時間の関数として、一般に式 (24) のように表される。

$$k_j = Ak_j^0 e^{-E_k/RT} \cdot \exp\{-A\alpha_j e^{-E_\alpha/RT} \cdot t\} \quad (24)$$

現在までコーク生成反応を無視してシリカ-アルミナ触媒上

の *p*-キシレンの反応速度の解析を行ったが、触媒表面へのコーク生成が活性劣化の原因であることは明らかである。今後、コーク生成速度と活性劣化因子の関係について検討を続けたいと考えている。

終りに、本研究の計算方法に有益な御助言をいただいた大分大学工学部 羽野 忠助教授ならびに触媒を提供された日揮化学(株)に厚くお礼申上げる。

使用記号

A_{k_j} : 反応 j の反応開始時における速度定数のひん度因子 (g-mol/g-cat·hr)

A_{α_j} : 反応 j の劣化因子のひん度因子 (min⁻¹)

E_{k_j} : 反応 j の反応開始時における速度定数の活性化エネルギー (kcal/gmol)

E_{α_j} : 反応 j の劣化因子の活性化エネルギー (kcal/g-mol)

k_j : 任意の反応時間における速度定数 (g-mol/g-cat·hr)

k_j^0 : 反応開始時における反応 j の速度定数 (g-mol/g-cat·hr)

R : ガス定数 (cal/g-mol·°K)

t : 反応時間 (min)

T : 反応温度 (°K)

Y_i : i 成分のモル分率 (-)

α_j : 反応 j の活性劣化因子 (min⁻¹)

ϕ_j : 反応 j の活性因子

τ : 接触時間 (= W/F) (g-cat·hr/g-mol)

引用文献

- 1) Froment, G.F., Bischoff, K.B., *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 105 (1962).
- 2) Kunugita, E., Suga, K., Otake, T., *J. Chem. Eng. Japan*, **2**, 75 (1969).
- 3) Weekman, V.W.Jr., *Ind. Eng. Chem., Process Design and Develop.*, **8**, 385 (1969).
- 4) Weekman, V.W.Jr., Nace, D.M., *A.I.Ch.E. Journal*, **16**, 397 (1970).
- 5) Champbell, D.R., Wojciechowski, B.W., *Can. J. Chem. Eng.*, **48**, 224 (1970).
- 6) 羽野 忠, 中塩文行, *化学工学*, **36**, 1230 (1972).
- 7) Hanson, K.L., Engel, J.A., *A.I.Ch.E. Journal*, **13**, 260 (1967).
- 8) Taylor, W.J., *J. Research NBS*, **37**, 95 (1946).
- 9) Marquardt, D.W., *J. Soc. App. Math.*, **11**, 431 (1963).
- 10) Noda, H., Tone, S., Otake, T., *J. Chem. Eng. Japan*, **7**, 110 (1974).