白金系石油改質触媒による純炭化水素の反応 (第4報)

メチルシクロペンタン改質反応の動力学的検討*

長 田 武 雄**

Pure Hydrocarbon Reforming Reactions with Platinum Type
Petroleum Reforming Catalyst (Part 4)

Investigation of Reaction Kinetics on Reforming Reaction of Methylcyclopentane*

by Takeo Nagata**

Summary : Reforming reaction of Methylcyclopentane(MCP) over Pt/Al₂O₃/Cl type catalyst was investigated under the conditions of the industrial use, such as reaction temperature; 480~520°C, total pressure; 20~44.5 atm, Liquid Hourly Space Velocity; 5.99~34.83 vol/vol·hr, and supply ratio of H₂/MCP; 5~15 mol/mol. The following conclusions were obtained.

- (1) Two kinds of reaction paths are considered; one is the dehydro-ring isomerization-aromatization process which produces Methylcyclopentene, Benzene and Cyclohexane, and the other is the ring opening process which produces Hexanes.
- (2) In the initial MCP-reforming reaction, the rate determining step in the dehydro-aromatization reaction is the process where Methylcyclopentyl (MCP·) adsorbed on Pt-site dissociates one hydrogen, and the rate determining step in the ring opening reaction is the process where hydrogenolysis of (MCP·) adsorbed on Pt-site takes place by dissociated hydrogen.
- (3) Initial reaction rate equations of dehydro-aromatization [$v_0(\text{MCP} \rightarrow \text{Arom})$] and of hydro-ring opening [$v_0(\text{Ring open})$] can be expressed by equation (A) and (B). The equations (A) and (B) satisfy the experimental data respectively.

$$v_0(\text{MCP} \rightarrow \text{Arom}) = \frac{k_{(\text{Arom})} K_{(\text{MCP}\cdot)} p_{\text{MCP}} / p_{\text{H}_2}^{1/2}}{[1 + K_{(\text{MCP}\cdot)} p_{\text{MCP}} / p_{\text{H}_2}^{1/2}]^2} \quad (\text{A}) \quad v_0(\text{Ring open}) = \frac{k_{(\text{open})} K_{(\text{MCP}\cdot)} p_{\text{MCP}}}{[1 + K_{(\text{MCP}\cdot)} p_{\text{MCP}} / p_{\text{H}_2}^{1/2}]^2} \quad (\text{B})$$

- (4) Activation energy (E) and heat of adsorption (Q) are calculated as follows;
 $E_{(\text{MCP} \rightarrow \text{Arom})} = 32.6$, $E_{(\text{Ring open})} = 38.5$, $Q_{(\text{MCP}\cdot)} = 2.5 \sim 2.6 (\text{kcal/mol})$.

1 緒 言

前報¹⁾では、Pt/Al₂O₃/Cl 系触媒を用い、工業的反応条件下におけるメチルシクロペンタン (MCP) 改質反応を検討し、おもに初期反応速度、生成物初期選択率および各反応段階の平衡転化率などを考慮し、この反応の経路をつぎのように推論した。

Path-I (Dehydro-Ring Isomerization
and Aromatization Step)

従来、二元機能触媒による5員環ナフテン類改質反応の経路については種々研究され^{2)~4)}、前述と同様な結果を得ている。

* 昭和47年6月9日受理

** 昭和石油株式会社中央技術研究所分室(厚木市下川入字二ノ城123-1)
Coordinate Department, Central Technical Research Laboratory,
Showa Oil Co., Ltd. (Shimokawairi, Atsugi-shi, Kanagawa)

しかし、その律速段階についてはまだ明確にされていない。すなわち、Haenselら²⁾は上記経路においてメチルシクロペンテン (MCP⁺) がシクロヘキシルカルボニウムイオン (CH⁺) に変化する間にありとされており、Kuelemansら⁴⁾はおそらく酸点の関与する過程にありとしている。しかし、それらの過程にはさらにいくつかの段階のあることも反応経路より明らかである。

そこで本報においては、種々動力学的な検討を加え、MCP 改質反応における律速段階を論じる。

2 実験および実験結果

反応条件、実験装置・方法および分析法は前報¹⁾とほとんど同様であるが、液空間速度を 5.99~34.83 vol/vol·hr に、水素対 MCP 供給比を 5, 10, 15 mol/mol にした点が異なる (前報¹⁾では 5.99~23.23 LHSV, 10 H₂/MCP mol/mol であった)。

生成物はメチルシクロペンテン (MCP⁺)、ベンゼン (Bz)、シクロヘキサン (CH)、*n*-ヘキサン (*n*-C₆)、2-メチルペンタン (2-MP)、3-メチルペンタン (3-MP) および 2, 2-ジメチルブタン (2, 2-DMB) である。ペンタン類以下の軽質パラフィン類も少量検出されているが、実験結果の解析に影響しない程度の量 (前報¹⁾ Table 1 参照) であるため、以下、それらは省略する。

2.1 総括反応率 [$x_{(T)}$] と反応条件

実験結果の一例を Fig. 1 に示す。Fig. 1 は 520°C, 20.3 および 10.7 atm (全圧), 5, 10 および 15 H₂/MCP (mol/mol) の反応条件における総括反応率 (反応した MCP の総量, モル%) と接触時間 (LHSV⁻¹ sec) の関係を示す。

$x_{(T)}$ は接触時間の増加によって急速に増大している。また反応の初期においては, H₂/MCP モル比 (m) が小さいほど $x_{(T)}$ は大きい, 接触時間 300~400 sec では $x_{(T)}$ に及ぼす m の影響が逆転し, 接触時間の増加とともに, m の大なるほど $x_{(T)}$ が大きくなっている。

このことは他の反応条件においても同様であり, 特に反応温度, 接触時間および m の同じ条件では全圧の $x_{(T)}$ に及ぼす影響は反応初期において,

$$[x_{(T)}]_{20 \text{ atm}} > [x_{(T)}]_{35 \text{ atm}} > [x_{(T)}]_{44.5 \text{ atm}}$$

であるが, 接触時間 300~400 sec 以上では高圧ほど $x_{(T)}$ が大になる。

ただし, 全圧 10 atm の場合の $x_{(T)}$ は上述の条件に比較してかなり小さい値を示す。

2.2 総括初期反応速度 [$v_{0(T)}$ (mol/g·sec)]

$v_{0(T)}$ は Fig. 2 に示すように, $x_{(T)}$ と触媒重量 (W)/全原料供給速度 (F) (g·sec/mol) の値を用い, $x_{(T)}/(W/F)$ 対 (W/F) のプロットをし, (W/F) を零に外そうした $x_{(T)}/(W/F)$ の値より求めた。Fig. 2 は 520°C におけるプロットであるが, $x_{(T)}/(W/F)$ 対 (W/F) により直線関係が認められる。同様に 500°C および 480°C においてもこの直線関係からそれぞれの $v_{0(T)}$ 値を求めた。

各反応条件における $v_{0(T)}$ に及ぼす反応温度の影響を Fig. 3 に, 全圧の影響を Fig. 4 に示す。

Fig. 3 より, $v_{0(T)}$ は温度上昇により急速に増大し, その増

大する傾向は m の大きいほど著しいことがわかる。また, Fig. 4 から明らかなように, $v_{0(T)}$ は全圧の上昇によりおよそ 20 atm までは急速に増大するが, 20~30 atm において極大値を示し, その後全圧の上昇により減少する傾向を示す。

3 反応速度式

工業的反応条件における Pt/Al₂O₃/Cl 系触媒による MCP 改質反応の機構については前報¹⁾で, Haensel²⁾および Lester³⁾の研究を参照し, 詳細に検討した。その概略は緒言で述べたが Path-I (Ring isomerization and Aromatization) では,

のいずれが律速であるかは不明であり, また, Path-II (Ring opening) では, MCP あるいは 5 員環中間体のいずれが開環するかを決めることはできなかった。

そこで, 本報では動力学的検討により, 上記の諸点を明らかにし, 前報¹⁾で推論した反応機構をさらに明確にすることを試みる。

この反応は二元機能説に基づき, 酸点ではカルボニウムイオン機構で進行するものと考え, Langmuir-Hinshelwood 型速度式の適用を検討する。

3.1 総括初期反応速度式の検討

MCP 改質反応経路の中で, $\text{CH}^+ \rightarrow \text{Bz}$, $\text{Bz} \rightleftharpoons \text{CH}$ の段階が律速でないことは明らかである。そこで, Haensel²⁾の $\text{MCP} \rightleftharpoons \text{CH}^+$ の間に律速段階があろうとする説を考慮し,

の経路を想定して, 総括初期反応速度を $\text{MCP} \rightleftharpoons \text{MCP}^+ \xrightarrow{\text{Hexanes}} \text{CH}^+$ (A₁; 律速段階) で扱ってみる。

この場合, 総括初期反応速度 [$v_{0(T)}$] は MCP^+ 表面濃度 θ (MCP^+) に比例するとすれば, MCP^+ 気相濃度は $\text{MCP} \rightleftharpoons \text{MCP}^+$

$P=+H_2$ の平衡によって決まるから次式が得られる。

$$v_{0(T)} = \frac{k_T K_{MCP} p_{MCP}}{(1 + K_{MCP} p_{MCP})} = \frac{k_T K_{MCP} = K_r p_{MCP} / p_{H_2}}{(1 + K_{MCP} = K_r p_{MCP} / p_{H_2})} = \frac{k_T K (1/m)}{1 + K (1/m)} \quad (1)$$

ただし、 k_T は総括初期反応速度定数、 $K_{MCP=}$ は $MCP=$ の吸着平衡定数、 K_r は $MCP \rightleftharpoons MCP= + H_2$ 反応の平衡定数および m は H_2/MCP モル比を表す。

式 (1) から得られる k_T は負になるので、この前提はよくないことがわかる。

また、Kuelemans ら⁹⁾は $MCP= \rightarrow CH^+$ の中でおそらく酸点の関与する過程が律速であろうと推定しているの、その説を

Total pressure (atm);
△ 20.3, ○ 35.0, □ 44.5

Fig. 3 Overall Initial Reaction Rate vs. Reaction Temperature in Methylcyclopentane Reforming over Pt/Al₂O₃/Cl Type Catalyst

H₂/MCP mol ratio; ◆ 5, ● 10, ▲ 15,
Reaction temperature (°C);
--- 480, --- 500, — 520

Fig. 4 Overall Initial Reaction Rate vs. Total Pressure in Methylcyclopentane Reforming over Pt/Al₂O₃/Cl Type Catalyst

考慮して、 $v_{0(T)}$ を $MCP= \rightarrow CH^+$ で扱ってみたが同様に k_T が負になり不適である。

のように H^+ が生成すると Khoochia ら⁵⁾の主張をも考慮して、上記の律速段階より総括初期反応速度式を検討したがいずれも k_T が負になり不適である。

このように総括初期反応速度を一つの数式で整理することは困難である。この原因は芳香族化へ進む経路と水素化開環経路とを一緒に扱っていることにあるように思える。

そこで $v_{0(T)}$ を $v_{0(MCP=+Arom.)}$ と $v_{0(Ring\ open)}$ とに分けて速度式を検討する。

3.2 脱水素・芳香族化反応初速度式の検討

$v_{0(T)}$ は各生成物の初期生成速度の和であり、それぞれの初期生成速度は $v_{0(T)}$ を求めたのと同様に (Fig. 2 参照) 求めている。それらの値を、脱水素・芳香族化反応初速度 [$v_{0(MCP=+Arom.)} = v_{0(MCP=)} + v_{0(Bz)} + v_{0(CH)}$] と、水素化開環反応初速度 [$v_{0(Ring\ open)} = v_{0(n-C_6)} + v_{0(2MP)} + v_{0(3MP)}$] とに分け、それらの初速度の MCP 分圧 (p_{MCP}) および水素分圧 (p_{H_2}) に対する次数を求め、ベキ数表現の速度式を得る。 p_{H_2} に対する次数を求めるに当たって、 p_{MCP} を 3.39, 1.85 および 1.27 (atm) に一定に保ち、それに対し p_{H_2} をそれぞれ (16.9, 31.6, 44.1) (18.5, 33.2, 42.7), および (19.0, 33.7, 43.2) に変化させて求めた。

$$v_{0(MCP=+Arom.)} = k_{Arom.} p_{MCP}^{0.688} p_{H_2}^{(0.38 \sim 0.46)} \quad (2)$$

$$v_{0(Ring\ open)} = k_{open} p_{MCP}^{(0.975 \sim 1.00)} p_{H_2}^{(0.24 \sim 0.30)} \quad (3)$$

$v_{0(MCP=+Arom.)}$ の p_{MCP} および p_{H_2} の次数がいずれも $-1/2$ に近い値であることから、両者とも解離吸着の可能性があると推定される。また、 $v_{0(Ring\ open)}$ では、 p_{H_2} の次数が正になっているので、解離した $MCP\cdot$ にさらに水素が関与する水素化開環反応であろうと推定される。

そこで、 MCP が脱水素されて $MCP=$ になる過程に律速段階があり、その過程にある中間体の一種が分解してヘキサン類になるとして速度式を検討する。

すなわち、 MCP から $MCP=$ に移行する過程において、

のように逐次的に解離して $MCP=$ を生ずるものとする。ただし、 θ は表面被覆率を示す。

(A) Step-I [$MCP \rightarrow (MCP\cdot)_{(ads)} + (H\cdot)_{(ads)}$] を律速とした $v_{0(MCP=+Arom.)}$ の取扱。[(ads): 吸着]

白金表面の主吸着種が $(H\cdot)$ であれば解離吸着速度式として、 $v_{0(MCP=+Arom.)}$ は式 (4) で示される。

$$v_{0(MCP=+Arom.)} = k p_{MCP} [1 - \theta_{(H\cdot)}] = \frac{k p_{MCP}}{(1 + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}})} \quad (4)$$

しかし、 k が負になり不適である。

(B) Step-II [$(MCP\cdot)_{(ads)} \rightarrow (MCP\cdot)_{(ads)} + (H\cdot)_{(ads)}$]

を律速とした $v_{0(MCP=+Arom.)}$ の取扱。

吸着種として $(MCP\cdot)$ および $(H\cdot)$ を考慮に入ると $\theta_{(MCP\cdot)}$ は次式で表わされる。

$$\theta_{(MCP\cdot)} = \frac{K_{(MCP\cdot)} p_{MCP} / p_{H_2}^{1/2}}{[1 + K_{(MCP\cdot)} p_{MCP} / p_{H_2}^{1/2} + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}]} \quad (5)$$

したがって、 $(MCP\cdot)$ が、さらに解離する速度が $v_0(MCP\cdot \rightleftharpoons Arom.)$ であるので式 (6) を得る。

$$v_0(MCP\cdot \rightleftharpoons Arom.) = k \theta_{(MCP\cdot)} (1 - \theta) \\ = \frac{k K_{(MCP\cdot)} p_{MCP} / p_{H_2}^{1/2}}{[1 + K_{(MCP\cdot)} p_{MCP} / p_{H_2}^{1/2} + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}]^2} \quad (6)$$

ここで、 $(1 - \theta) \rightleftharpoons [1 - \theta_{(H\cdot)}]$ として k を求めたが負になり不適である。

そこで $(1 - \theta) \rightleftharpoons [1 - \theta_{(MCP\cdot)}]$ と考え、式 (7) および式 (8) を得る。

$$v_0(MCP\cdot \rightleftharpoons Arom.) = \frac{k K_{(MCP\cdot)} p_{MCP} / p_{H_2}^{1/2}}{[1 + K_{(MCP\cdot)} p_{MCP} / p_{H_2}^{1/2}]^2} \quad (7)$$

$$\sqrt{\frac{p_{MCP} / p_{H_2}^{1/2}}{v_0(MCP\cdot \rightleftharpoons Arom.)}}} \\ = \sqrt{\frac{1}{k K_{(MCP\cdot)}}} + \frac{K_{(MCP\cdot)}}{\sqrt{k K_{(MCP\cdot)}}} (p_{MCP} / p_{H_2}^{1/2}) \quad (8)$$

式 (8) の $[(p_{MCP} / p_{H_2}^{1/2}) / v_0]$ 対 $(p_{MCP} / p_{H_2}^{1/2})$ のプロットを Fig. 5 に示す。Fig. 5 ではモル比、全圧に関係のない一つの直線関係が得られ、その切片およびこの配より k および $K_{(MCP\cdot)}$ の値を得る。

また、Fig. 6 に k の、Fig. 7 に $K_{(MCP\cdot)}$ の Arrhenius plot をし、それぞれ活性化エネルギー $[E_{(MCP\cdot \rightleftharpoons Arom.)}]$ および吸着熱 $[Q_{(MCP\cdot)}]$ を得る。 k , E および Q の値を Table 1 に示す。

3.3 水素化開環反応初速度式の検討

前項における検討の結果、脱水素・芳香族化反応の律速段階は $(MCP\cdot)_{(ads)} \rightarrow A \rightarrow (MCP\cdot)_{(ads)} + (H\cdot)_{(ads)}$ であることが明らかになったと考える。

したがって、開環反応速度の検討においては $(MCP\cdot)_{(ads)}$ の開環を扱ってみる。

(C) $(MCP\cdot)_{(ads)}$ が気相の水素との Rideal 型反応により開環するとして取り扱うと式 (9) を得る。

H_2/MCP mole ratio; 5~15, Total pressure; 20.3~44.5 atm

Fig. 5 Plots of $[(p_{MCP}/p_{H_2}^{1/2})/v_0(MCP\cdot \rightleftharpoons Arom.)]^{1/2}$ vs. $p_{MCP}/p_{H_2}^{1/2}$ in Methylcyclopentane Reforming over $Pt/Al_2O_3/Cl$ Type Catalyst

$$v_0(Ring\ open) = k \theta_{(MCP\cdot)} p_{H_2} \\ = \frac{k K_{(MCP\cdot)} p_{MCP} / p_{H_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}}{(1 + K_{(MCP\cdot)} p_{MCP} / p_{H_2}^{1/2})} \quad (9)$$

しかし、この式は実験データに適合しないので不適である。

(D) $(MCP\cdot)_{(ads)}$ が解離水素によって、開環するとした $v_0(Ring\ open)$ の取り扱い。

$v_0(Ring\ open) = k \theta_{(MCP\cdot)} \theta_{(H\cdot)}$ および $\theta_{(H\cdot)} = p_{H_2}^{1/2} / (1 + K_{(MCP\cdot)} p_{MCP} / p_{H_2}^{1/2})$ を用いる。 $\theta_{(MCP\cdot)}$ は式 (5) と同様であるから式 (10) を得る。

Reaction temperature; 480~520°C, Total pressure; 20.3~44.5 atm and H_2/MC Pmole ratio; 5~15

Fig. 6 Arrhenius Plots of Initial Reaction Rate Constants of Methylcyclopentene and Aromatics Formations in Methylcyclopentane Reforming over $Pt/Al_2O_3/Cl$ Type Catalyst

Reaction temperature; 480~520°C, Total pressure; 20.3~44.5 atm, and H_2/MCP mole ratio; 5~15

Fig. 7 Arrhenius Plots of Adsorption Equilibrium Constants of Methylcyclopentene and Aromatics Formations in Methylcyclopentane Reforming over $Pt/Al_2O_3/Cl$ Type Catalyst

Table 1 Initial Reaction Rate Constants, Adsorption Equilibrium Constants, Activation Energy and Heat of Adsorption in Methylcyclopentane Reforming over Pt/Al₂O₃/Cl Type Catalyst under the Industrial Reaction Conditions

$$\text{Initial reaction rate equations} \begin{cases} v_0(\text{MCP}^{\bullet} + \text{Aromatisation}) = \frac{k_{(\text{MCP}^{\bullet} + \text{Arom.})} K_{(\text{MCP}^{\bullet})} p_{\text{MCP}} / p_{\text{H}_2}^{1/2}}{[1 + K_{(\text{MCP}^{\bullet})} p_{\text{MCP}} / p_{\text{H}_2}^{1/2}]^2} \\ v_0(\text{Ring opening}) = \frac{k_{(\text{Ring opening})} K_{(\text{MCP}^{\bullet})} p_{\text{MCP}}}{[1 + K_{(\text{MCP}^{\bullet})} p_{\text{MCP}} / p_{\text{H}_2}^{1/2}]^2} \end{cases}$$

Reaction Conditions	Temp. (°C)	Total Press. (atm)	Initial Reaction Rate Constants		Adsorption Equilibrium Constants		Activation Energy		Heat of Adsorption	
			$k_{(\text{MCP}^{\bullet} + \text{Arom.})}$	$k_{(\text{Ring open})}$	$K_{(\text{MCP}^{\bullet} + \text{Arom.})}$	$K_{(\text{Ring open})}$	$E_{\text{MCP}^{\bullet} + \text{Arom.}}$	$E_{(\text{Ring open})}$	$K_{(\text{MCP}^{\bullet} + \text{Arom.})}$	$K_{(\text{Ring open})}$
			($\frac{\text{mol}}{\text{g} \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}^{1/2}}$)	($\frac{\text{mol}}{\text{g} \cdot \text{sec}}$)			(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)
520	20.3	20.3	$2.99_2 \times 10^{-3}$	$5.48_7 \times 10^{-4}$	7.45	8.88	32.6	38.5	2.5	2.6
	35.0	35.0								
	44.5	44.5								
500	20.3	20.3	$1.59_3 \times 10^{-3}$	$2.77_3 \times 10^{-4}$	7.73	9.53				
	35.0	35.0								
	44.5	44.5								
480	20.3	20.3	$9.97_3 \times 10^{-4}$	$1.50_2 \times 10^{-4}$	8.10	9.87				
	35.0	35.0								
	44.5	44.5								

$$v_0(\text{Ring open}) = k \theta_{(\text{MCP}^{\bullet})} \theta_{(\text{H}^{\bullet})} = \frac{k K_{(\text{MCP}^{\bullet})} (p_{\text{MCP}} / p_{\text{H}_2}^{1/2}) p_{\text{H}_2}^{1/2}}{[1 + K_{(\text{MCP}^{\bullet})} p_{\text{MCP}} / p_{\text{H}_2}^{1/2}]^2} \quad (10)$$

式 (10) を変型し、式 (11) を得る。

$$\sqrt{\frac{p_{\text{MCP}}}{v_0(\text{Ring open})}} = \sqrt{\frac{1}{k K_{(\text{MCP}^{\bullet})}}} + \frac{K_{(\text{MCP}^{\bullet})}}{\sqrt{k K_{(\text{MCP}^{\bullet})}}} (p_{\text{MCP}} / p_{\text{H}_2}^{1/2}) \quad (11)$$

式 (11) の $(p_{\text{MCP}} / v_0)^{1/2}$ 対 $(p_{\text{MCP}} / p_{\text{H}_2}^{1/2})$ のプロットを Fig. 8 に示す。このプロットの直線関係から、 k および $K_{(\text{MCP}^{\bullet})}$ の値を得、それぞれの Arrhenius-plot を Fig. 9 および Fig. 10 に示す。これらから得られる E, Q は Table 1 に示

してある。 Q は式 (7) から得られる Q 値に一致すべきであり、実際に近い値になっている。

3.4 総括反応速度について

前項までに MCP 改質反応の初速度式を検討し、 $v_0(\text{MCP}^{\bullet} + \text{Arom.})$ は $(\text{MCP}^{\bullet})_{(\text{ads})}$ がさらに解離する段階を、そして $v_0(\text{Ring open})$ は $(\text{MCP}^{\bullet})_{(\text{ads})}$ が解離水素によって水素化開環される段階をそれぞれ律速として扱った初速度式 (7) および (10) で整理されることを示した。

しかし、Fig. 1 に示したように接触時間が増大し、およそ 300~400 sec 以上になると、H₂/MCP 供給モル比の増加によって総括反応率 $[x_{(\text{T})}]$ が増大している。

H₂/MCP mole ratio; 5~15, Total pressure; 20.3~44.5 atm
Fig. 8 Plots of $[p_{\text{MCP}}/v_0(\text{Ring open})]^{1/2}$ vs. $p_{\text{MCP}}/p_{\text{H}_2}^{1/2}$ in Methylcyclopentane Reforming over Pt/Al₂O₃/Cl Type Catalyst

Reaction temperature; 480~520°C, Total pressure; 20.3~44.5 atm, and H₂/MCP mole ratio; 5~15

Fig. 9 Arrhenius Plots of Initial Reaction Rate Constants of Ring Opening Reaction in Methylcyclopentane Reforming over Pt/Al₂O₃/Cl Type Catalyst

このことは式 (7) および (10) に基づいてある程度予測されることである。すなわち、520°C における総括反応率を水素分圧/MCP 分圧に対してプロットしたものを Fig. 11 に示してあるが、反応が進行するにしたがって、水素対 MCP モル比

Reaction temperature; 480~520°C Total pressure; 20.3~44.5 atm, and H_2 /MCP mole ratio; 5~15
Fig. 10 Arrhenius Plots of Adsorption Equilibrium Constants of Ring Opening Reaction in Methylcyclopentane Reforming over Pt/Al₂O₃/Cl Type Catalyst

Fig. 11 Overall Conversion [x_T] vs. H_2 /MCP Mole Ratio in Methylcyclopentane Reforming over Pt/Al₂O₃/Cl Type Catalyst at the Conditions of 520°C, 10.7~44.5 atm, 5.99~34.83 vol/vol-hr and 5~15 H_2 /MCP Initial Mole Ratio (m).

は大幅に増大していることがわかる。

それゆえ、 x_T が増して m が増大すればするほど式 (7) の反応は減少し、逆に式 (10) の反応が増大することになる。式 (7) と式 (10) とは m に対して逆の変化を示すので、反応後期において式 (10) の反応が増大すると、 m に対して逆の結果を示すようになることができる。

4 考察および結論

Pt/Al₂O₃/Cl 系触媒による炭化水素改質反応の研究は多くなされている。その改質反応はこの触媒の二元機能²⁾により促進されることも明らかにされている。本報ではメチルシクロペンタン改質反応を検討したが、ナフテン類改質反応の経路についても多く研究され^{3)~5)}、前述のようにシクロペンテン、シクロペンチルカルボニウムイオン、シクロヘキシルカルボニウムイオンを経て、ベンゼンおよびシクロヘキサンを生成するとする説もまた異論のないところである。

しかし、律速段階については、(i) メチルシクロペンテンからシクロヘキシルカルボニウムイオンになる間にあるとする説 (Haensel ら²⁾)、(ii) (i) の過程において酸点の関与する段階であろうとする説 (Kuelemans ら⁴⁾) および (iii) 上記経路の中で水素分子から生成するプロトンを考慮する説 (Khoo-bia⁵⁾) などがあり、まだ確定していない。しかも動力学的に律速段階を検討した例も見当たらない。

そこで本報において種々動力学的検討を加えた。初めに、上記の (i)~(iii) の説に基づいて律速段階を検討した結果、いずれも実験データに適合せず、従来の律速段階に関する説^{2)~5)} はこの初期反応に関する限り否定せざるをえない。

本研究の結果、基本的な反応経路は従来の説^{2)~3)} と変わらないが、律速段階は異なり、脱水素・芳香族化反応経路においては解離吸着したメチルシクロペンチルがさらに水素1個を引抜かれる段階が律速であり、開環反応では同じメチルシクロペンチルが解離水素によって開環する段階が律速であるとして説明された。

活性化エネルギーは、 $E_{(MCP \rightarrow \text{Arom.})} = 32.6$ および $E_{(\text{Ring open})} = 38.5$ kcal/mol と得られ、メチルシクロペンチルの吸着熱は $Q_{(MCP)} = 2.5 \sim 2.6$ kcal/mol と得られた。反応速度定数が温度とともに増し、吸着平衡定数は温度上昇により減少する点は正常である (Table 1)。吸着熱の値は単なる吸着としては異常に低いように思われるが、 $MCP \rightarrow (MCP \cdot)_{(ads)} + 1/2 H_2$ なる解離であることを考慮すれば、MCP の解離吸着熱より H_2 の解離吸着熱の 1/2 だけ減っているはずであるから、このように低い値になることも考えられる。

律速段階を上記のように考えると、この触媒の酸点は律速段階には関与せず、律速段階の後で起こる環異性化反応の進行に必要であると考えられることができる。

安定化した Pt/Al₂O₃/Cl 系石油改質触媒を用い、480~520°C, 5.99~34.83 LHSV, 10.7~44.5 atm および 5~15 H_2 /MCP mol ratio の条件下にメチルシクロペンタン改質反応を検討しつぎの結論を得た。

(1) 反応初期においては、低全圧・低水素モル比の条件下ほど総括反応率が高く、芳香族化反応が水素化開環反応より優先して起こるが、300~400 sec 以上の接触時間では水素化開環

反応が優先するようになる。

(2) 総括初期反応速度式は、従来のメチルシクロペンテンがシクロヘキシルカルボニウムイオンに変化する過程が律速であるとする説からは満足に導かれなかった。

しかし、反応経路を脱水素-芳香族化過程と水素化開環過程とに分け、前者は吸着メチルシクロペンチルがさらに水素ラジカル1個を引き抜かれる段階、そして後者は同じメチルシクロペンチルが解離水素によって開環する段階がそれぞれ律速として導かれた式 [(A), (B)] で実験データが整理された。

$$r_{0(MCP \rightarrow Arom.)} = \frac{k_{(Arom.)} K_{(MCP \cdot)} p_{MCP} / p_{H_2}^{1/2}}{[1 + K_{(MCP \cdot)} p_{MCP} / p_{H_2}^{1/2}]^2} \quad (A)$$

$$r_{0(Ring \text{ open})} = \frac{k_{(open)} K_{(MCP \cdot)} p_{MCP}}{[1 + K_{(MCP \cdot)} p_{MCP} / p_{H_2}^{1/2}]^2} \quad (B)$$

(3) 活性化エネルギー (E) および吸着熱 (Q) はつぎのように得られた。

$$E_{(MCP \rightarrow Aromatization)} = 32.6 \quad (kcal/mol)$$

$$E_{(Ring \text{ opening})} = 38.5$$

$$Q_{(MCP \cdot)} = 2.5 \sim 2.6 \text{ kcal/mol}$$

(4) メチルシクロペンタン改質反応の機構はつぎのように示せる。

最後に、本研究発表の機会を与えていただいた当社若菜研究開発担当取締役および広川中央技術研究所長に感謝の意を表する。

文 献

- 1) 長田武雄, 石油誌, 16, (1), 59 (1973).
- 2) Haensel, V., Donaldson, G. R., Riedl, F. J., "Proceeding of the Third International Congress on Catalysis" (Amsterdam) 1-9, 294 (1964).
- 3) Lester, G. R., *J. Catalysis*, 13, 187 (1969).
- 4) Kuelemans, A. I. M., Voge, H. H., *J. Phys. Chem.*, 63, 476 (1959).
- 5) Khoobia, S., Peck, R. E., Reitzer, B. J., "Proceeding of the Third International Congress on Catalysis" (Amsterdam) 1-12, 338 (1964).