白金系石油改質触媒による純炭化水素の反応(第6報)

シクロヘキサン改質反応の動力学的検討*

長 田 武 雄**

Pure Hydrocarbon Reforming Reaction with Platinum

Type Petroleum Reforming Catalysts (Part 6)

Investigation of Reaction Kinetics on Reforming Reaction of Cyclohexane*

by Takeo Nagata**

Summary : Reforming reaction of cyclohexane (CH) over stabilized Pt/Al₂O₃/Cl type catalyst was investigated under the conditions of industrial use such as reaction temperature; 400~470°C, liquid hourly space velocity; 3~30 vol/vol·hr, initial hydrogen pressure; 17.8~35.0 atm and H₂/CH ratio; 5~15 mol/mol. The following conclusions were obtained.

- (1) The conventional rate equations of initial overall reaction [$v_{0(T)}$], initial dehydrogenation [$v_{0(Bz)}$] and initial ring-isomerization [$v_{0(MCP)}$] are indicated as follows,

$$v_{0(T)} = k_T p_{CH}^{-0.94} p_{H_2}^{0.66}, v_{0(Bz)} = k_{Bz} p_{CH}^{-0.94} p_{H_2}^{0.65} \text{ and } v_{0(MCP)} = k_{MCP} p_{CH}^{-0.85} p_{H_2}^{0.49}$$

- (2) Initial rate equations for individual reaction are indicated as follows,

$$v_{0(T)} = \frac{k_T K_{(CH\cdot)} p_{CH} / p_{H_2}^{1/2}}{[1 + K_{(CH\cdot)} p_{CH} / p_{H_2}^{1/2}]^2}, v_{0(Bz)} = \frac{k_{Bz} K_{(CH\cdot)} p_{CH} / p_{H_2}^{1/2}}{[1 + K_{(CH\cdot)} p_{CH} / p_{H_2}^{1/2}]^2} \text{ and}$$

$$v_{0(MCP)} = \frac{k_{MCP} K_{(CH\cdot)} p_{CH} / p_{H_2}^{1/2}}{[1 + K_{(CH\cdot)} p_{CH} / p_{H_2}^{1/2}]^2}$$

These are derived from the rate controlling step; [(CH₂)_{ads} on Pt-site + (H)_{ads} on Pt-site + (H)_{ads} on Pt-site]. And these Langmuir-Hinshelwood type-initial rate equations satisfied the experimental data.

- (3) Activation energies (E kcal/mol) and heat of adsorption [$Q_{(CH\cdot)}$ kcal/mol] of cyclohexyl radical on Pt-site from the examination of initial rate equations are obtained.

$$E_{(T)} = 18.2, E_{(Bz)} = 17.9, E_{(MCP)} = 19.6 \text{ and } Q_{(CH\cdot)} = 2.5 \sim 2.8$$

- (4) Reaction mechanism of reforming reaction of cyclohexane over Pt/Al₂O₃/Cl type petroleum reforming catalyst is assumed to be as follows.

1 緒 言

安定な活性を示す Pt/Al₂O₃/Cl 系触媒を用い、工業的条件下にシクロヘキサン (CH) の改質反応を検討し、その実験結果および総括反応速度式については前報¹⁾ で論じた。

この反応は本反応条件下においては、容易に平衡に近づくも

のであるため、前報¹⁾ における速度論的研究では総括反応速度式、すなわち全反応条件下に適用できるシクロヘキサンの消失に関する式を導くことに重点を置いた。

したがって、初期反応および反応機構については言及しなかった。本報では、特に初期反応を詳細に検討し、初速度式を導くとともに初期反応の機構を推定した。

2 実験および実験結果

反応条件、実験装置および分析法は前報¹⁾ のとおりであり、実験データも前報¹⁾ の値をそのまま適用した。

* 昭和 47 年 9 月 12 日受理

** 昭和石油株式会社 中央技術研究所分室 (243-02 厚木市下川入字二ノ城 123-1) Coordinate Department, Central Technical Research Laboratory, Shōwa Oil Co., Ltd. (Shimokawairi, Atsugi-shi, Kanagawa 243-02)

3 初期反応速度式の検討

3.1 初期反応速度 (v_0) の算出

Pt/Al₂O₃/Cl 系触媒を用い、反応温度 400~470°C、全圧 35.0 atm、液空間速度 3~30 vol/vol·hr、初期水素分圧 17.8~35.0 atm および H₂/CH 5~15 mol/mol の条件下にシクロヘキサンを改質すると、おもにベンゼン (Bz) とメチルシクロペンタン (MCP) が生成物として得られる。この際の軽質炭化水素も生成するが省略した。

すなわち、シクロヘキサン改質反応のおもなる反応経路は、Bz を生成する脱水素経路と MCP を生成する環異性化経路とであると考えられる。

両反応の初速度は、触媒重量 (W), 原料供給速度 (F mol/sec) および各反応の転化率 (x mol fraction) を用い、つぎのように求めた。

脱水素反応に対しては、 $\log[x_{(Bz)} / (W/F)]$ 対 (W/F) のプ

[Total Pressure (atm); $\triangle$ 17.8, $\circ$ 25.6, $\square$ 35.0, H₂/Cyclohexane mole ratio; 15]

Fig. 1 Estimations of Initial Reaction Rate of Dehydrogenation in Reforming Reaction of Cyclohexane over Pt/Al₂O₃/Cl Type Catalyst

[Total Pressure (atm); $\triangle$ 17.8, $\circ$ 25.6, $\square$ 35.0, H₂/Cyclohexane mole ratio; 15]

Fig. 2 Estimations of Initial Reaction Rate of Ring-isomerization in Reforming Reaction of Cyclohexane over Pt/Al₂O₃/Cl Type Catalyst

ロットを零に外そうし、環異性化反応においては $[x_{(MCP)} / (W/F)]$ 対 (W/F) のプロットを零に外そうして求めた。そのプロットの例を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。

また、総括初期反応速度 $[v_{(T)}]$ は脱水素反応初速度 $[v_{(Bz)}]$ と環異性化反応初速度 $[v_{(MCP)}]$ の和として求めた。それぞれの反応条件に対応する初速度の値を Table 1 に示す。

Table 1 Initial Reaction Rates of Dehydrogenation, Ring-isomerization and Overall in Reforming Reaction of Cyclohexane over Pt/Al₂O₃/Cl Type Catalyst [Reaction temperature; 400~470°C, LHSV; 3~30 vol/vol·hr, Total pressure; 17.8~35.0 (atm), H₂/cyclohexane; 5.0~15 mol/mol]

React. Temp. (°C)	Total Press. (atm)	H ₂ /CH (m)	Initial Reaction Rate (mol/g·sec)		
			$v_{(Bz)}$	$v_{(MCP)}$	$v_{(T)}$
470	17.8	5	0.8475×10^{-8}	0.9345×10^{-8}	0.8568×10^{-8}
		10	1.588	1.737	1.605
		15	2.283	2.495	2.308
	25.6	5	0.7230	0.8040	0.7310
		10	1.325	1.470	1.340
		15	1.940	2.156	1.962
	35.0	5	0.6780	0.7575	0.6856
		10	1.230	1.385	1.244
		15	1.820	1.869	1.839
450	17.8	5	0.6000	0.5630	0.6056
		10	1.105	1.046	1.115
		15	1.575	1.350	1.589
	25.6	5	0.5420	0.4715	0.5467
		10	1.007	0.8430	1.015
		15	1.405	1.227	1.417
	35.0	5	0.4200	0.4200	0.4242
		10	0.9255	0.7700	0.9332
		15	1.267	1.067	1.278
420	17.8	5	0.2875	0.3470	0.2910
		10	0.5225	0.5345	0.5278
		15	0.7485	0.7700	0.7562
	25.6	5	0.2580	0.2940	0.2609
		10	0.4650	0.5050	0.4701
		15	0.6593	0.6920	0.6662
	35.0	5	0.2360	0.2630	0.2386
		10	0.4350	0.4540	0.4390
		15	0.6280	0.6265	0.6343
400	35.0	5	0.1765	—	0.1765
		10	0.3290	—	0.3290
		15	0.5165	—	0.5165

3.2 べき数表現初速度式

べき数表現初速度式を $v_0 = k p_{H_2}^X p_{CH}^Y$ とし、 p_{CH} 一定として、 $p_{CH} = 2.97, 1.62, 1.11$ atm を選び、それらに対し p_{H_2} (atm) をそれぞれ (14.8, 16.2, 16.7), (22.6, 24.0, 24.5) および (32.0, 33.4, 33.9) に変化させ X および Y の値を求めた。

その結果、式 (1)~(3) が得られた。

$$v_{(T)} = k_T p_{CH}^{-0.94} p_{H_2}^{0.66} \quad (1)$$

$$v_{(Bz)} = k_{Bz} p_{CH}^{-0.94} p_{H_2}^{0.65} \quad (2)$$

$$v_{(MCP)} = k_{MCP} p_{CH}^{-0.85} p_{H_2}^{0.49} \quad (3)$$

3.3 初期反応速度式の導出

前述のべき数表現式において CH に対する次数が負であることを考慮して、Pt-活性点上の反応が律速であろうと考え、初速度式を扱ってみる。

初めに総括初期反応速度式を導く。

Pt-活性点上の反応が律速であるとする、まず CH の解離

吸着による CH や $(\text{CH}\cdot)_{\text{ads.}} + (\text{H}\cdot)_{\text{ads.}}$ が考えられる。

しかし、この反応を律速として導いた式から得られる速度定数は負の値を示し、不適であることがわかった。

つぎに、 $(\text{CH}\cdot)_{\text{ads.}}$ や $(\text{CH}\cdot)_{\text{ads.}} + (\text{H}\cdot)_{\text{ads.}}$ を律速として扱ってみた。

すなわち、吸着シクロヘキシル $[(\text{CH}\cdot)_{\text{ads.}}]$ がさらに解離する段階を律速とすると $v_{0(\text{T})}$ は次式 (4) で表わされる。

$$v_{0(\text{T})} = k_{\text{T}} \theta_{(\text{CH}\cdot)} (1 - \theta) = \frac{k_{\text{T}} K_{(\text{CH}\cdot)} p_{\text{CH}} / p_{\text{H}_2}^{1/2}}{[1 + K_{(\text{CH}\cdot)} p_{\text{CH}} / p_{\text{H}_2}^{1/2}]^2} \quad (4)$$

ただし、 θ は表面被覆率を表わす。そこで空席率 $(1 - \theta)$ は厳密には、 $1/[1 + K_{(\text{CH}\cdot)} p_{\text{CH}} / p_{\text{H}_2}^{1/2} + \sqrt{K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}}]$ であるが、前報²⁾ で検討したように、工業的改質条件下において本触媒表面における水素の解離吸着平衡定数 ($\sqrt{K_{\text{H}_2}}$) は非常に小さいと考えられる。

したがって $(K_{(\text{CH}\cdot)} p_{\text{CH}} / p_{\text{H}_2}^{1/2}) \gg (\sqrt{K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}})$ と推定されるので、

$$(1 - \theta) \approx \frac{1}{[K_{(\text{CH}\cdot)} p_{\text{CH}} / p_{\text{H}_2}^{1/2}]}$$

として扱ってよいと考えられる。

(4) 式の妥当性を見るために変形し、 $[(p_{\text{CH}}/p_{\text{H}_2}^{1/2})/v_{0(\text{T})}]^{1/2}$ 対 $p_{\text{CH}}/p_{\text{H}_2}^{1/2}$ のプロットを Fig. 3 に示す。Fig. 3 のプロットで、それぞれの温度において全圧およびモル比に無関係な直線が得られており、いちおう式 (4) の妥当性を示していると推定される。

[Total Pressure (atm); $\triangle$ 17.8, $\circ$ 25.6, $\square$ 35.0, $\text{H}_2/\text{Cyclohexane}$ mole ratio; -5.0, $\cdot$ 10, $+$ 15]

Fig. 3 Plots of $[(p_{\text{CH}}/p_{\text{H}_2}^{1/2})/v_{0(\text{T})}]^{1/2}$ vs. $p_{\text{CH}}/p_{\text{H}_2}^{1/2}$ in Reaction of Cyclohexane over Pt/Al₂O₃/Cl Type Catalyst

ついで同様に、 $v_{0(\text{Bz})}$ および $v_{0(\text{MCP})}$ の初速度式をも導いた。それらを式 (5) および (6) に示す。

$$v_{0(\text{Bz})} = \frac{k_{\text{Bz}} K_{(\text{CH}\cdot)} p_{\text{CH}} / p_{\text{H}_2}^{1/2}}{[1 + K_{(\text{CH}\cdot)} p_{\text{CH}} / p_{\text{H}_2}^{1/2}]^2} \quad (5)$$

$$v_{0(\text{MCP})} = \frac{k_{\text{MCP}} K_{(\text{CH}\cdot)} p_{\text{CH}} / p_{\text{H}_2}^{1/2}}{[1 + K_{(\text{CH}\cdot)} p_{\text{CH}} / p_{\text{H}_2}^{1/2}]^2} \quad (6)$$

同様に式 (5) および (6) を変形し、 $[(p_{\text{CH}}/p_{\text{H}_2}^{1/2})/v_{0(\text{Bz})}]^{1/2}$ および $[(p_{\text{CH}}/p_{\text{H}_2}^{1/2})/v_{0(\text{MCP})}]^{1/2}$ 対 $p_{\text{CH}}/p_{\text{H}_2}^{1/2}$ を Fig. 4 および 5 のようにプロットした。ともに全圧およびモル比に無関係な直線が得られている。

Fig. 3, 4 および 5 より得られたおのおのの速度定数およ

[Total Pressure (atm); $\triangle$ 17.8, $\circ$ 25.6, $\square$ 35.0, $\text{H}_2/\text{Cyclohexane}$ mole ratio; -5.0, $\cdot$ 10, $+$ 15]

Fig. 4 Plots of $[(p_{\text{CH}}/p_{\text{H}_2}^{1/2})/v_{0(\text{Bz})}]^{1/2}$ vs. $p_{\text{CH}}/p_{\text{H}_2}^{1/2}$ in Reforming Reaction of Cyclohexane over Pt/Al₂O₃/Cl Type Catalyst

[Total Pressure (atm); $\triangle$ 17.8, $\circ$ 25.6, $\square$ 35.0, $\text{H}_2/\text{Cyclohexane}$ mole ratio; -5.0, $\cdot$ 10, $+$ 15]

Fig. 5 Plots of $[(p_{\text{CH}}/p_{\text{H}_2}^{1/2})/v_{0(\text{MCP})}]^{1/2}$ vs. $p_{\text{CH}}/p_{\text{H}_2}^{1/2}$ in Reforming Reaction of Cyclohexane over Pt/Al₂O₃/Cl Type Catalyst

Fig. 6 Arrhenius Plots of Overall (k_{T}), Dehydrogenation (k_{Bz}) and Ring-isomerization (k_{MCP})—Rate Constants in Reforming Reaction of Cyclohexane over Pt/Al₂O₃/Cl Type Catalyst

び吸着平衡定数の値を Table 2 に示す。また、それらの Arrhenius プロットを Fig. 6 および Fig. 7 に示す。得られた活性化エネルギーおよびシクロヘキシル ($\text{CH}\cdot$) の吸着熱

Table 2 Kinetic Data of Reforming Reaction of Cyclohexane over Pt/Al₂O₃/Cl Type Catalyst
 [Reaction temperature; 400~470°C, LHSV; 3~30 vol/vol·hr, Initial hydrogen pressure;
 17.8~35.0 (atm), H₂/cyclohexane; 5.0~15 mol/mol]

Reaction Temperature (°C)	Initial Reaction Rate Constants			Adsorption Equilibrium Constants			Activation Energy			Heat of Adsorption		
	k_T	k_{Bz}	k_{MCP}	$K_{(CH\cdot)}$			E_T	E_{Bz}	E_{MCP}	$Q_{(CH\cdot)}$ (kcal/mol)		
	(mol/g·sec·atm ^{-1/2})			Overall	Bz	MCP	(kcal/mol)			Overall	Bz	MCP
470	1.890×10^{-2}	1.852×10^{-2}	1.972×10^{-4}	23.5	24.0	22.5	18.2	17.9	19.6	2.8	2.6	2.5
450	1.442×10^{-2}	1.418×10^{-2}	1.156×10^{-4}	25.6	25.6	23.5						
420	7.645×10^{-3}	7.600×10^{-3}	7.665×10^{-5}	27.5	27.8	25.4						
400	6.185×10^{-3}	6.185×10^{-3}	—	29.3	29.3	—

Fig. 7 Arrhenius Plots of Adsorption Equilibrium Constant [$K_{(CH\cdot)}$] with Overall, Dehydrogenation and Ring-isomerization in Reforming Reaction of Cyclohexane over Pt/Al₂O₃/Cl Type Catalyst

を Table 2 に示す。

4 考察および結論

従来, Pt/Al₂O₃/Cl 系触媒による CH およびナフテン類の改質反応の研究は多くなされており, Ciapetta ら³⁾による総説がある。

しかし, この反応についての速度論的研究は非常に少ない。特に, Pt/Al₂O₃/Cl 系触媒による CH 改質反応の速度論的研究は前報¹⁾以外にいまのところ見当たらない。前報¹⁾において, この反応の総括反応速度, すなわち CH の消失速度 ($-dC/f \cdot dt$) は平衡定数を含めた式 (7) で表わすことができた (詳細は前報¹⁾ 参照)。

$$-\frac{dC}{f \cdot dt} = k_p p_c - k_{p'} p_b p_h^3 = k_p \left(p_c - \frac{p_h^3}{K} p_b \right) \quad (7)$$

ただし, f は反応流体の流速 (ml/sec), p_c , p_b および p_h は CH, Bz および水素の分圧 (atm), k_p および $k_{p'}$ は正逆反応のおおの速度定数, および t は反応時間 (sec) を示す。

本反応条件下における CH の接触時間は液空間速度の逆数として 120~1,200 sec と算出される。これらの条件下では, 前述したように, 容易に平衡状態に近づくことを考慮して, 式 (7) を導いた。式 (7) を導くための反応式は,

であったため, 律速段階および反応機構については言及できなかった。

著者はさきに同一の触媒を用い, メチルシクロペンタン²⁾ および n -ヘプタン⁴⁾ の改質反応を検討し, それぞれの初期反応の経路および反応機構を推定してきた。

そこで本報においても前報^{2), 4)} との関連において, CH 改質反応の初速度式および反応機構を推定してみた。

さきにも述べたように, この種の反応に対する速度論的研究は少ないが, Sinfelt ら⁵⁾はメチルシクロヘキサン (MCH) 改質反応を, 流通系において, 315~372°C, 1.4~6.3 atm (全

圧), 転化率 12% 以下の条件下に検討し, つぎの結論を得ている。

i) 脱水素速度は p_{MCH} および p_{H_2} にほとんど独立, すなわち p_{MCH} および p_{H_2} に 0 次である。

ii) 初期反応においては, トルエン (T) によって脱水素速度が妨害されない。

iii) Langmuir-Hinshelwood 機構ではデータは整理できず, つぎの定常状態式で整理される。

$$dT/dt = k_1 p_{MCH} (1 - \theta_T) - k_2 \theta_T = 0$$

さて, 本報における反応条件は Sinfelt ら⁵⁾の研究と大幅に異なるが, べき数表現式 (1)~(3) においてもそれぞれおよそ p_{CH}^{-1} および $p_{H_2}^{0.5 \sim 0.7}$ の次数をもち, 少なくとも 0 次ではないことは明らかである。

また, 吸着シクロヘキシルの解離吸着を律速として導かれた初速度式 (4), (5) および (6) で実験データを満足に整理することができた。この式は Langmuir-Hinshelwood 型である。すなわち, 本報の全圧は 35 atm であり, Sinfelt ら⁵⁾の扱った全圧は 6 atm 以下であることを考慮すると全圧および水素分圧の影響は反応機構をも変えるものであることを示していると考えられる。

さて, 初速度式 (4), (5) および (6) から得られる動力学的値は Table 2 に示してあるが, シクロヘキシル (CH $\cdot$) の吸着平衡定数 $K_{(CH\cdot)}$ が低温ほど大になっており, 吸着熱 $Q_{(CH\cdot)}$ (kcal/mol) も 3 式より得られた値が 2.5~2.8 と共通している。それぞれの活性化エネルギー (E kcal/mol) は $E_T=18.2$, $E_{Bz}=17.9$ および $E_{MCP}=19.6$ と得られている。

これらより初速度式 (4), (5) および (6) は CH 改質反応の初速度式として妥当なものと考えられる。

このように, CH 改質反応の律速段階は (CH $\cdot$) がさらに解離する過程であろうとして導かれた初速度式 (4), (5) および (6) が妥当なものと考えられることから, CH 改質反応の初期反応の機構をつぎのように推定することができる。

$$E_{(T)}=18.2, E_{(Bz)}=17.9 \text{ および } E_{(MCP)}=19.6$$

文 献

- 1) Nagata, T., *Bull. Japan Petrol Inst.*, **9**, 7 (1967).
- 2) 長田武雄 (石油誌投稿中).
- 3) Ciapetta, F.G., Dobers, R.M., Baker, R.W., "Catalysis VI", 495 (1958) Reinhold Pub. Corp., New York.
- 4) 長田武雄 (石油誌投稿中).
- 5) Sinfelt, J.H., Hurwitz, H., Shuman, R.A., *J. Phys. Chem.*, **84**, 1559 (1960).