白金系石油改質触媒による純炭化水素の反応 (第7報)

—チオフェン添加によるメチルシクロ ペンタン改質反応の選択性の検討*—

長 田 武 雄**

Pure Hydrocarbon Reforming Reactions with Platinum Type Petroleum Reforming Catalyst (Part 7)

Investigation on the Selectivity of Methylcyclopentane Reforming by Addition of Thiophene*

by Takeo Nagata**

Summary: Investigating the effect of thiophene on methylcyclopentane reforming reaction, the following conclusions were obtained.

(1) Initial reaction rate 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).

$$v_0(\text{MCP} \rightarrow \text{Arom.}) = \frac{k(\text{MCP} \rightarrow \text{Arom.})K(\text{MCP})P_{\text{MCP}}/P_{\text{H}_2}}{[1 + K(\text{MCP})P_{\text{MCP}}/P_{\text{H}_2}^{1/2}]^2} \quad (\text{A})$$

$$v_0(\text{Ring open}) = \frac{k(\text{Ring open})K(\text{MCP})P_{\text{MCP}}}{[1 + K(\text{MCP})P_{\text{MCP}}/P_{\text{H}_2}^{1/2}]^2} \quad (\text{B})$$

These equations are in the same form with those found in reforming reaction of pure MCP.

(2) By addition of a very small quantity of thiophene (0.0025 mol%), $v_0(\text{MCP} \rightarrow \text{Arom.})$ and $k(\text{MCP} \rightarrow \text{Arom.})$ increase, while $v_0(\text{Ring open})$ and $k(\text{Ring open})$ decrease. Both reaction steps are, however, suppressed remarkably by the addition of more than 0.02 mol% thiophene.

(3) Especially, by the addition of 0.0025 mol%-thiophene, the frequency factor of ring opening reaction [$A(\text{Ring open})$] decreases remarkably in 0.035 times in comparison with pure MCP-reforming.

(4) Activation energy (E kcal/mol) and heat of adsorption (Q kcal/mol) were obtained as follows.

$$E_{(\text{MCP} \rightarrow \text{Arom.})} = (29.0 \text{ at } 0.0025 \text{ mol\%} \sim 36.8 \text{ at } 2.0 \text{ mol\%-thiophene})$$

$$E_{(\text{Ring open})} = (34.7 \text{ at } 0.0025 \text{ mol\%} \sim 39.3 \text{ at } 2.0 \text{ mol\%-thiophene})$$

$$Q_{(\text{MCP})} = (8.1 \text{ at } 0.0025 \text{ mol\%} \sim 9.0-10.2 \text{ at } 2.0 \text{ mol\%-thiophene})$$

(5) We could not explain such fact with customary hypothesis of two kinds of Pt-sites that dehydro-aromatization is promoted and hydro-ring opening is suppressed by the addition of a very small quantity of thiophene (0.0025 mol%).

1 結 言

工業的反応条件下における、安定した $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cl}$ 系触媒によるメチルシクロペンタン (MCP) 改質反応の動力学的検討を前報¹⁾で行った。この反応の経路は従来の説^{2),3)}と同様に、脱水素・芳香族化反応過程 (Path-I) と、水素化開環反応過程 (Path-II) とが併発的に進行することにあることを明らかにした。しかし、律速段階については、従来のメチルシクロペンテン (MCP⁼) 生成より先の過程にあるとする説²⁾と異なり、MCP が MCP⁼ に脱水素される過程にあることを示した。すなわち、吸着メチルシクロペンテン [(MCP⁺)_(ads.)] が

さらに1個の水素を解離する段階が律速であること、および開環反応では (MCP⁺)_(ads.) が解離吸着水素 (H⁺)_(ads.) によって水素化分解される過程が律速であることを動力学的検討より推論した。

前報¹⁾における律速段階の結論は、いずれも Pt 上の素反応過程が律速となっている。

そこで Pt に対する毒物であるチオフェンを加えた場合の両過程の速度の変化は選択性の問題に関連して興味ある問題である。本報はこの選択性に検討を加えるものである。

2 実験および実験結果

チオフェンを 0.0025~2.0 mol% の間で濃度を変えて原料 MCP に加え、実験を行った。

反応条件は次のとおりである。触媒量; 0.500 g, 反応温度; 480~520°C, 全圧; 20.3~44.5 atm, 液空間速度; 6.08~34.86

* 昭和 48 年 2 月 22 日受理

** 昭和石油株式会社 中央技術研究所 分室 (243-02 神奈川県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)

(520°C, 35.0 atm and H_2 /MCP mole ratio of 10)

Fig. 1 Effect of Thiophene (0~2.0 mol%) on Activity Level

vol/vol·hr および水素対 MCP 供給モル比; 5~15.

実験装置・方法、分析法および速度解析法は前報¹⁾と同様である。以下に本報の結果を純粋な MCP を原料とした前報¹⁾の結果をも含めて述べる。

Fig. 1 に示したように、0.0025~2.0 mol% のチオフェンを含む MCP 原料を本反応条件下に送入すると、数時間後に活性は一定水準に達し、それ以後は急速な活性低下が見られない。再び純 MCP 原料に切り換えると活性はほとんど初期の水準に快復することも認めた。このような傾向は Minachev らの研究においても同様に認められている。

従って、反応率の実測は次のように行った。所定の反応条件に達した後約 1 時間通油し、定常運転の継続を確認し、全反応流体を反応器に直結されたガスクロマトグラフ装置に送入し、炭化水素組成を分析する。このように同一条件におけるガスクロマトグラムを 2, 3 種とり、それらの組成の平均値より転化率を求めた。

Fig. 2 に 520°C, 35.0 atm における脱水素・芳香族化反応率 (MCP の MCP, Bz, CH への転化率, mol%, ただし, Bz はベンゼン, CH はシクロヘキサン) と接触時間 (LHSV の逆数, sec) との関係を、Fig. 3 には同様に水素化開環反応率の様子を示す。ただし、水素化開環反応は MCP が n -C₆(n -ヘキサン), 2-MP (2-メチルペンタン) および 3-MP (3-メチルペンタン) に転化した総量とみなした。

Fig. 2 によると脱水素・芳香族化反応は接触時間の増大に

(520°C, 35.0 atm and H_2 /MCP mole ratio of 10)

Fig. 2 Correlations between Conversion by Dehydro-Aromatization Reaction and Reciprocal of Liquid Hourly Space Velocity, with the Feed Containing 0~2.0 mol% Thiophene

(520°C, 35.0 atm and H_2 /MCP mole ratio of 10)

Fig. 3 Correlations between Conversion by Ring Opening Reaction and Reciprocal of Liquid Hourly Space Velocity, with the Feed Containing 0~2.0 mol% Thiophene

より増加する傾向にあるが、チオフェン濃度 0.0025 mol% の場合には純 MCP 原料のときより大きな値を示している。そしてチオフェン濃度が 0.02 mol% 以上では著しく低下していることがわかる。

すなわち、脱水素・芳香族化反応に対して 0.0025 mol% のチオフェンは促進効果があり、0.02 mol% 以上の濃度では抑制効果があるといえる。

Fig. 3 では水素化開環反応に対するチオフェン添加効果を見ているが、チオフェン添加濃度を増すにつれて開環反応が抑制されていることがわかる。

Fig. 2 および Fig. 3 では反応温度 520°C, 全圧 35.0 atm および H_2 /MCP モル比 10 の条件下で見ているが、他の反応

(480~520°C, 35.0 atm and H_2 /MCP mole ratio of 5 and 15)

Fig. 4 Estimations of Initial Reaction Rates of Dehydro-Aromatization with the Feed Containing 0.020 mol% Thiophene

条件下においても同様な傾向が認められている。

反応速度は前報¹⁾と同様の手法で求め、その一例を Fig. 4 に示す。触媒重量を W_g 、原料供給速度を $F \text{ mol/sec}$ および転化率を $x \text{ mol fraction}$ とし、 $x/(W/F)$ 対 W/F の点線は良い直線関係にあるので、 $W/F \rightarrow 0$ における $x/(W/F)$ の値を初期反応速度 (v_0) として求めた。

初期反応速度に及ぼすチオフェン効果の一例を Fig. 5 に示すが、脱水素・芳香族化初速度 $v_0(\text{MCP}^+ + \text{Arom.})$ はチオフェン 0.0025 mol% で増加し、0.020 mol% で著しく減少し、それ以後チオフェン濃度が増大してもあまり低下しない。水素化開環初速度 $v_0(\text{Ring open})$ はチオフェン添加により減少するが、 $v_0(\text{MCP}^+ + \text{Arom.})$ のように極値をもつような変化は示さない。

すなわち、Fig. 2, 3 および 5 よりわかるように、純 MCP 改質反応では両反応が同程度の併発反応であったが、0.0025 mol% チオフェンは脱水素・芳香族化反応を促進し、水素化開環反応を抑制すると考えることができる。そして、0.02 mol% 以上のチオフェンは両反応過程とも阻害するが、特に脱水素・芳香族化過程を著しく阻害すると考えられる。

(500°C, 35.0 atm and H_2/MCP mole ratio of 10)

Fig. 5 Correlations between Initial Reaction Rates and Thiophene Contents

3 初期反応速度式の検討

前報¹⁾で MCP 改質反応の経路と律速段階を Fig. 8 のように推論し、それぞれ初期反応速度式 (1) および (2) を導いた。

$$v_0(\text{MCP}^+ + \text{Arom.}) = \frac{k(\text{MCP}^+ + \text{Arom.}) K(\text{MCP}) P_{\text{MCP}} / P_{\text{H}_2}^{1/2}}{[1 + K(\text{MCP}) P_{\text{MCP}} / P_{\text{H}_2}^{1/2}]^2} \quad (1)$$

Path-I (Dehydro-Ring isomerization and Aromatization)

Fig. 6 The Reaction Paths of Pure MCP-Reforming over $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cl}$ Catalyst under the Conditions of 480~520°C, 20~44.5 atm and 5~15 mole ratio of H_2/MCP

$$v_0(\text{Ring open}) = \frac{k(\text{open}) K(\text{MCP}) P_{\text{MCP}}}{[1 + K(\text{MCP}) P_{\text{MCP}} / P_{\text{H}_2}^{1/2}]^2} \quad (2)$$

本報においても速度式 (1) および (2) の適用を試みる。

3.1 脱水素・芳香族化反応の初速度式

式 (1) を式 (3) に変形する。

$$\sqrt{\frac{P_{\text{MCP}} / P_{\text{H}_2}^{1/2}}{v_0(\text{MCP}^+ + \text{Arom.})}} = \sqrt{\frac{1}{k(\text{MCP}^+ + \text{Arom.}) K(\text{MCP})}} + \frac{K(\text{MCP})}{\sqrt{k(\text{MCP}^+ + \text{Arom.}) K(\text{MCP})}} (P_{\text{MCP}} / P_{\text{H}_2}^{1/2}) \quad (3)$$

式 (3) に各々の $v_0(\text{MCP}^+ + \text{Arom.})$ 値を代入し、直線関係を調べた。その結果を Fig. 7, 8 に示す。

$[(P_{\text{MCP}} / P_{\text{H}_2}^{1/2}) / v_0(\text{MCP}^+ + \text{Arom.})]^{1/2}$ 対 $(P_{\text{MCP}} / P_{\text{H}_2}^{1/2})$ のプロットはモル比および全圧に関係なく一本の直線になる。それぞれの切片およびこう配より速度定数 $k(\text{MCP}^+ + \text{Arom.})$ および吸着平衡定数 $K(\text{MCP})$ の値を算出し、さらにそれらの Arrhenius plot より活性化エネルギー $[E_{\text{MCP}^+ + \text{Arom.}}]$ (Fig. 9) および吸着熱 $[Q_{\text{MCP}}]$ (Fig. 10) を得た。 k, K, E および Q の値を Table 1 に示す。

3.2 水素化開環反応の初速度式

式 (2) を式 (4) に変形する。

$$\sqrt{\frac{P_{\text{MCP}}}{v_0(\text{Ring open})}} = \sqrt{\frac{1}{k(\text{open}) K(\text{MCP})}} + \frac{K(\text{MCP})}{\sqrt{k(\text{open}) K(\text{MCP})}} (P_{\text{MCP}} / P_{\text{H}_2}^{1/2}) \quad (4)$$

(Total Press. (atm); $\triangle$ 20.3, $\circ$ 35.0, $\square$ 44.5.)

Fig. 7 Plots of $[P_{\text{MCP}} / P_{\text{H}_2}^{1/2}] / v_0(\text{MCP}^+ + \text{Arom.})^{1/2}$ vs. $P_{\text{MCP}} / P_{\text{H}_2}^{1/2}$, with the Feed Containing 0.0025 mol% Thiophene

(480~520°C, 35.0 atm and H_2 /MCP mole ratio of 10)

Fig. 8 Plots of $[(P_{MCP}/P_{H_2}^{1/2})/v_{MCP-Arom.}]^{1/2}$ vs. $P_{MCP}/P_{H_2}^{1/2}$, with the Feed Containing 0.02~2.0 mol%-Thiophene

(480~520°C, 35.0 atm and H_2 /MCP mole ratio of 5 and 15)

Fig. 9 Arrhenius-Plots of Initial Reaction Rate Constants of Dehydro-Aromatization with the Feed Containing 0~2.0 mol%-Thiophene

式 (4) の $[P_{MCP}/v_{(Ring\ open)}]^{1/2}$ 対 $(P_{MCP}/P_{H_2}^{1/2})$ のプロットを Fig. 11 および Fig. 12 に示す。それらの切片およびこう配より $k_{(Ring\ open)}$ および $K_{(MCP)}$ を求める。さらにそれぞれの Arrhenius plot より $E_{(Ring\ open)}$ (Fig. 13) および $Q_{(MCP)}$ (Fig. 14) を得る。 k , K , E および Q の値を Table 1 に示す。

ここに式 (2) より得られる $k_{(Ring\ open)}$ は式 (2) が吸着 MCP・と解離水素の反応を律速段階として得られるものであるから $k_{(Ring\ open)} = k_1 \times K_{H_2}^{1/2}$ であり、 $E_{(Ring\ open)} = E_s -$

(480~520°C, 35.0 atm and H_2 /MCP mole ratio of 5 and 15)

Fig. 10 Arrhenius-Plots of Adsorption Equilibrium Constants of Methylcyclopentyl-Intermediate Obtained from Dehydro-Aromatization-Rate Equation with the Feed Containing 0~2.0 mol%-Thiophene

(Total Press. (atm); Δ 20.3, $\circ$ 35.0, $\square$ 44.5 and H_2 /MCP mole ratio; $\bullet$ 5.0, $\bullet$ 10, $+$ 15)

Fig. 11 Plots of $[P_{MCP}/v_{(Ring\ open)}]^{1/2}$ vs. $P_{MCP}/P_{H_2}^{1/2}$, with the Feed Containing 0.0025 mol%-Thiophene

$1/2 Q_{H_2}$ が測定されていることになる。

4 考察および結論

MCP 改質反応の経路 (Fig. 8) および律速段階の推論を前報¹⁾で行い、本反応条件下において、脱水素・芳香族化過程は MCP・の解離が律速であり、水素化開環過程は解離水素による MCP・の開環が律速であろうと結論した。すなわち、両過程とも Pt 活性点上の素反応過程が律速であろうと推論された。この両過程の共通の中間体である MCP・は Pt 活性点上に吸着していると考えられるので、Pt に対する毒物であるチオフェンを原料に添加して用いることにより、反応速度が減少するものと予測した。そこで 0.0025 mol% から 2.0 mol% までチオフェン濃度を变化させて検討したが、各転化率の変化 (Fig. 2 および 3)、各反応速度の変化 (Fig. 5) および各反応速度定数の変化 (Table 1 および Fig. 15) を見ると、必

Table 1 Kinetic Data of Reforming Reaction of Methylcyclopentane Containing 0~2.0 mol%-Thiophene over Pt/Al₂O₃/Cl Catalyst under the Conditions of Reaction Temperature (°C) 480~520, Total Pressure (atm) 35.0, Liquid Hourly Space Velocity (vol/vol-hr) 6.08~34.86 and H₂/MCP Mole Ratio 5~15

Thiophene Content (mol%)	Reaction Temp. (°C)	Reaction Rate Constant (k)		Activation Energy (kcal/mol)		Adsorption Equilibrium Constant [K _(MCP₂)]		Heat of Adsorption [Q _(MCP₂)] (kcal/mol)	
		Dehydro-Aromatization	Ring Opening	E _(Arom.)	E _(open)	from Arom.	from Open	from Arom.	from Open
0 (Pure MCP)	520	2.99 ₃ × 10 ⁻³	5.84 ₇ × 10 ⁻⁴	32.6	38.5	7.4 ₁	8.8 ₆	2.5	2.6
	500	1.59 ₃ × 10 ⁻³	2.77 ₆ × 10 ⁻⁴			7.7 ₁	9.5 ₁		
	480	9.97 ₃ × 10 ⁻⁴	1.50 ₃ × 10 ⁻⁴			8.1 ₁	9.8 ₁		
0.0025	520	4.17 ₃ × 10 ⁻³	2.10 ₃ × 10 ⁻⁴	29.0	34.7	5.8 ₃	5.7 ₆	8.1	8.1
	500	2.24 ₃ × 10 ⁻³	1.10 ₃ × 10 ⁻⁴			6.5 ₁	6.4 ₁		
	480	1.30 ₃ × 10 ⁻³	6.53 ₃ × 10 ⁻⁵			7.6 ₃	7.5 ₁		
0.020	520	8.36 ₃ × 10 ⁻³	1.96 ₃ × 10 ⁻⁴	33.1	35.0	5.6 ₃	5.6 ₁	7.5	6.5
	500	4.76 ₃ × 10 ⁻³	1.18 ₃ × 10 ⁻⁴			6.2 ₃	6.0 ₁		
	480	2.80 ₃ × 10 ⁻³	6.43 ₃ × 10 ⁻⁵			7.2 ₃	6.8 ₁		
0.20	520	6.78 ₃ × 10 ⁻³	2.20 ₃ × 10 ⁻⁴	32.8	40.8	5.9 ₃	6.2 ₃	9.2	9.5
	500	4.27 ₃ × 10 ⁻³	1.07 ₃ × 10 ⁻⁴			7.5 ₃	7.5 ₁		
	480	2.05 ₃ × 10 ⁻³	5.86 ₃ × 10 ⁻⁵			7.9 ₃	8.2 ₁		
2.0	520	6.86 ₃ × 10 ⁻³	1.80 ₃ × 10 ⁻⁴	36.8	39.3	6.4 ₃	6.1 ₁	10.2	9.0
	500	3.84 ₃ × 10 ⁻³	9.90 ₃ × 10 ⁻⁵			8.0 ₃	7.3 ₁		
	480	2.29 ₃ × 10 ⁻³	5.00 ₃ × 10 ⁻⁵			9.0 ₃	8.0 ₁

(480~520°C, 35.0 atm and H₂/MCP mole ratio of 10)

Fig. 12 Plots of $[p_{MCP}/v_o(1+K_{MCP})]^{1/2}$ vs. $p_{MCP}/p_{H_2}^{1/2}$, with the Feed Containing 0.02~2.0 mol%-Thiophene

ずしも被毒効果だけを示すとは限らないことがわかった。すなわち、0.0025 mol% のチオフェン添加では純 MCP 原料に比較して、水素化開環反応は著しく抑制されるが、脱水素・芳香族化反応は逆に促進されることが明らかになった。すなわち、チオフェン添加効果は MCP 改質反応におけるそれぞれの素反応過程の反応速度に影響を与え、選択性を変えるものであることがわかった。

また、Fig. 15 より明らかなように 0.020~2.0 mol% のチオフェン添加では両反応過程とも著しく阻害されて減少することがわかる。

実験事実を要約するとチオフェン効果は 0.0025 mol% 前後と 0.020 mol% 以上の場合とでは明らかに異なるといえる。

(480~520°C, 35.0 atm and H₂/MCP mol ratio of 5 and 15)

Fig. 13 Arrhenius-Plots of Initial Reaction Rate Constants of Ring Opening Reaction, with the Feed Containing 0~2.0 mol%-Thiophene

そして 0.020 mol% 以上ではあまり被毒の増加は見られず、ほぼ一定活性レベルを保つことがわかる。また、実験データとして示してはないがチオフェン被毒は一時的であることも確認した。

まず、0.0025 mol% チオフェン添加について考察する。さて、Haensel ら¹⁾ も MCP および CH 改質反応を検討し、n-ブチルメルカプタン (50 ppm, wt) による被毒効果をみている。MCP および CH が Bz になる経路を次のように考えている。

(480~520°C, 35.0 atm and H_2 /MCP mole ratio of 5 and 15)

Fig. 14 Arrhenius-Plots of Adsorption Equilibrium Constants of Methylcyclopentyl-Intermediate Obtained from Ring Opening Reaction-Rate Equation, with the Feed Containing 0~2.0 mol%-Thiophene

(500°C, 35.0 atm and H_2 /MCP mole ratio of 10)

Fig. 15 Correlations between Initial Reaction Rate Constants and Thiophene Contents

被毒による CH の CH= への転化率の低下より, CH= が Bz になる転化率の低下の方が著しいことより, CH=CH= が進行する Pt 活性点 [Pt(I)] より CH=CH= の進行する Pt (II) の方が被毒されやすいとしている。いいかえれば Pt 活性点は少なくとも 2 種類あることを示唆していると考えられる。

さて, MCP 改質反応において, MCP → Bz + CH および MCP → Hexanes の過程は共に Pt 活性点上を経ると前報¹⁾で推論したが, さらに芳香族化と開環とが種類を異にする Pt-活性点を經由すると考えると, チオフェンで被毒した場合どちらか一方が, その活性点の減少により反応速度が低下することはあっても, 他方の速度が増加することはないはずである。ところが実際には 0.0025 mol% のチオフェン添加により $k_{\text{MCP} \rightarrow \text{Arom.}}$ は増加し, $k_{\text{Ring open}}$ は減少している。この現象は“異種の活性点を被毒する程度の相違”だけで説明することは困難であろうと思われる。

次に, 初期反応速度式 (1) および (2) より得られる動力学的数値について検討してみる。

0.0025 mol% チオフェン共存による芳香族化速度の増加は

520°C で約 1.4 倍であるが, これは活性化エネルギーにすれば 0.5 kcal/mol の相違にすぎない。実際には 3.6 kcal/mol 低下しているから E の低下に比して活性増は少ない。すなわちひん度因子 (A) の低下の方が大きい [$A_{\text{MCP} \rightarrow \text{Arom.}} \text{thiophene} / A_{\text{MCP} \rightarrow \text{Arom.}} \text{pure MCP} = 0.13/1$]。開環の場合は E が低下しているうえに A も著しく減少しているから A の減少はさらに著しくなっている [$A_{\text{Ring open}} \text{thiophene} / A_{\text{Ring open}} \text{pure MCP} = 0.035/1$] すなわち, 0.0025 mol% のチオフェン添加効果は活性化エネルギーの低下と著しいひん度因子の減少で現れている。そして特に $A_{\text{Ring open}}$ の減少が著しいことに特徴がある。

また, 中間体 MCP^{*} の吸着熱 (Q) はチオフェン添加により 2.5 kcal/mol より 8.1 kcal/mol に増加する。

前報¹⁾と本報よりわかったおもな点を要約すると次のようになる。

- i) 前報¹⁾より, 吸着メチルシクロペンチル中間体の開環反応は“解離水素による”として整理された。さらに, n-ヘプタン改質反応²⁾における水素化分解も解離水素によると推定されている。
- ii) 0.0025 mol%-チオフェンの添加では芳香族化反応が増大し, 開環反応が減少する。この事実は両反応が異なる Pt-活性点上で起こるとすると説明できない。
- iii) 0.0025 mol%-チオフェン添加の場合, 初速度式 (1) および (2) から得られる活性化エネルギー (E) およびひん度因子 (A) のうち, 開環過程のひん度因子の低下が特に著しい。
- iv) 反応器出口ガス中に H_2S が検出される。

このように同一種類の Pt-活性点上で進行すると思われる両反応過程のうち, 微量チオフェン添加により, 一方が増大し, 他方が減少する現象は活性点の被毒以外の因子に求めないと説明がつかないように思われる。

そこで, 微量チオフェンは活性点の被毒以外に水素化開環に必要な解離水素を奪う効果をも示しているのではないかと推測が生まれる。この点については今後さらに検討すべき課題と考える。

本研究の結論を要約する。

(1) 純メチルシクロペンタン改質反応の検討から導かれた初速度式 (A) および (B) はチオフェンを含む場合にも適用できる

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

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

(2) 0.0025 mol% 程度の微量チオフェンは, 脱水素・芳香族化反応を促進し, その速度定数を 1.3~1.4 倍に増大するが, 水素化開環反応は抑制され, 速度定数は 0.4~0.7 倍に減少する。

0.020 mol% 以上のチオフェン添加では両反応過程とも著しく抑制される。

(3) 微量チオフェン添加による選択性の変化は活性化エネルギーの低下とひん度因子の減少とに起因する。活性化エネルギーの低下は両反応過程とも 3.6~3.8 kcal/mol の同程度であ

るが、ひん度因子は脱水素・芳香族化において 0.13 倍に、水素化開環において 0.035 倍に減少する。このことが特に水素化開環反応の選択性を低下せしめる原因である。

（4）活性化エネルギー（ E ）および吸着熱（ Q ）は次のように得られた。

$E_{(MCP=+Arom.)}$ (kcal/mol)

29.0	at 0.0025 mol%	チオフェン
33.1	at 0.020	"
32.8	at 0.20	"
36.8	at 2.0	"

$E_{(Ring\ open)}$ (kcal/mol)

34.7	at 0.0025 mol%	チオフェン
35.0	at 0.020	"
40.8	at 0.20	"
39.3	at 2.0	"

$Q_{(MCP=)}$ (kcal/mol)

8.1	at 0.0025 mol%	チオフェン
6.5~7.5	at 0.020	"
9.2~9.5	at 0.20	"
9.0~10.2	at 2.0	"

（6）微量（0.0025 mol%）チオフェンにより、芳香族化が増大し、水素化開環が著しく抑制されることは、2種の異なる Pt-活性点を仮定する説では解釈できない。

最後に、本研究発表の機会を与えていただいた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。

文 献

- 1) 長田武雄, 石油誌, 18, (2), 123 (1973).
- 2) Haensel, V., Donaldson, G.R., Riedl, F.G., "Proceeding of the Third International Congress on Catalysis", I-9, 294 (1964) (Amsterdam).
- 3) Lester, G.R., *J. Catalysis*, 18, 187 (1969).
- 4) Minachev, Kh.M., Isagulyants, G.V., "Proceeding of the Third International Congress on Catalysis", I-10, 308 (1964) (Amsterdam).
- 5) 長田武雄, 石油誌, 18, (4), 309 (1973).