ポリアルミン酸アルカリによる炭化水素の接触分解*

小 松 進**, 山 口 悟 郎***

The Catalytic Cracking of Hydrocarbon by Alkali Polyaluminates*

by Susumu Komatsu** and Goro Yamaguchi***

Summary : The most highly alkali containing alkali polyaluminate, so called β'' - Al_2O_3 , was selected, and used as a catalyst for catalytic cracking of naphtha, kerosene and gas oil, using a flow reactor, and the following results were obtained. A maximum yield of ethylene from naphtha was 47.27%, under the operating conditions of 800°C, steam/oil ratio 3.0 and space velocity 7, that from kerosene was 37.51% and that from gas oil was 36.69%, under the operating conditions of 800°C, steam/oil ratio 3.0 and space velocity 5. The effect of reacting temperature, space velocity and steam/oil ratio on the yield of cracking products were similar to pyrolysis, and there were definitive correlations among reacting temperature, space velocity and maximum yield of cracking products. In naphtha cracking, carbon residues were removed from catalyst surface under steam/oil of ratio 1.5 ml/g or more, and in case of kerosene and gas oil cracking steam/oil ratio of 3.0 ml/g was needed. It is considered that the action of this catalyst is to accelerate the thermal cracking of hydrocarbon as a thermal medium, to increase the rate of removing carbon residues from catalyst surface by steam gasification, to attain a close approach to equilibrium of the shift reaction and to maintain the ratio of $(\text{CO})/(\text{CO}_2)$ below the critical values for carbon formation.

1 結 言

石油系炭化水素の熱分解はエチレン、プロピレン等の低級オレフィンの製造法として最も多く採用されている方法であり、多数の装置が稼働しているが、そのほとんどの装置が管式加熱炉を採用しており、主としてふく射熱と壁面からの伝導熱によって熱分解を行っている。この外熱媒体として耐火性小石を使用する TPC 法、および砂を使用する Sand cracker 法等があるが、いずれも熱媒体を移動させて付着している炭素質を燃焼除去し循環させて使用する方法である。

本研究は触媒を固定床流通式装置に使用して、炭化水素を連続的に接触分解して、分解効率を高め低級オレフィン、主としてエチレン等を収率よく製造することを目的として行った。

触媒としての具備すべき条件は低級オレフィンを得る目的であるから、炭化水素の分解機構は異性化の起こり難い熱分解機構に従うものでなければならず、ガソリンの収率向上を目的とする従来の酸性触媒は適当でない。固定床であるから分解に伴って触媒上に析出する炭素質をできるだけ除去し、長時間の連続運転を可能にしなければならない。これにはアルカリが炭素酸化反応を促進し、炭素質の析出防止に効果があることが報告されているから、アルカリを含有させる必要がある。さらに炭化水素を分解して低級オレフィンを得るものであるから、相当の高温に耐えるものでなければならない。

これらの条件を満たす材料としてポリアルミン酸アルカリを選択した。ポリアルミン酸アルカリは従来から知られている $\text{R}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Na}$ または K) で示される。 β - Al_2O_3 のほかに、さらに、アルカリ含有量の多い $\text{R}_2\text{O} \cdot 7 \text{Al}_2\text{O}_3$ および

$\text{R}_2\text{O} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$ で示される β' - Al_2O_3 、 β'' - Al_2O_3 の存在が山口らによって報告¹⁾されており、本研究ではこのうちで最もアルカリ含有量の多い β'' - Al_2O_3 を採用し、アルカリとして K を採用して触媒を作成し、ナフサ、灯油、軽油等について接触分解を行い、オレフィンの収率および触媒層への炭素の析出状態等について検討した。

2 実 験

2.1 試料の調製

昭和電工(株)製水酸化アルミニウム H-40 と、試薬炭酸カリウムとを重量比で 6:1 の割合に配合し、混練、成形後耐火性の容器に入れて密閉しカリウムの発散を抑制して、1,400°C に 2 時間保持して β'' - Al_2O_3 を作成した。この β'' - Al_2O_3 を 150 メッシュ以下に粉碎し径 3 mm、高さ 3 mm の円柱状に成形し、再び容器に入れて密閉し 1,350°C に加熱して 1 時間保持し、触媒を調製した。

この触媒は Fig. 1 の X 線回折図に示すように、完全に β'' - Al_2O_3 で、他の物質のピークは認められなかった。

2.2 実験装置および実験方法

実験装置のフローシートを Fig. 2 に示す。反応管は、内径 15 mm SAS 27 の不銹鋼製管を用い、また水蒸気予熱器から反応管までの導管は内径 7 mm T 字型不銹鋼管を用いて、原料油を導管の途中より供給し、導管の先端を径 1.5 mm にしぼり水蒸気と原料油の混合を良くした。加熱炉は全長 400 mm の管状電気炉で触媒層位置は加熱炉上部より 140 mm から 230 mm の間に 90 mm の高さに充てんした。この位置は水蒸気を通した時に温度が一定になる位置である。温度計は Pt, Pt-Rh, 熱電対を用い、触媒層の中心部と上下 30 mm の位置に計 3 ヲ所と、上下に移動できるもの 1 本の合計 4 本使用し反応管内の任意の点の温度が測定できるようにした。

使用した原料の性状はナフサ; 比重 0.6697(D_4^{20}), 沸点範囲

* 昭和 48 年 12 月 24 日受理

** 九州耐火煉瓦株式会社 Kyushu Refractories Co., Ltd. (705 岡山県備前市浦伊部 1175 (Urainbe, Bizen, Okayama, 705))

*** 東京大学工学部 Faculty of Engineering, University of Tokyo

Fig. 1 X-ray Diffraction Pattern of Catalyst

IBP 28°C, EBP 112.5°C, 灯油; 比重 0.793(D_4^{20}), 沸点範囲 IBP 158°C, EBP 248°C, 軽油; 比重 0.832(D_4^{20}), 沸点範囲 IBP 198.5°C, EBP 329°C, の性状を有するものを使用した。

実験は常圧で反応温度, 空間速度, 水蒸気比等を変化させて行い, 生成ガスの分析はガスクロマトグラフを用い, 絶対検量線により行った。

3 結果と考察

3.1 実験結果

空間速度 7, 水蒸気比 3 の条件で反応温度を変化させた場合のナフサ, 灯油, 軽油より得られたオレフィンの収率の変化を

LHSV = St. Ratio = 3
Fig. 3 Effect of Reaction Temp. on the Yield of Products from Naphtha

LHSV = 5, St. Ratio = 3
Fig. 4 Effect of Reaction Temp. on the Yield of Products from Kerosene

LHSV = 5, St. Ratio = 3
Fig. 5 Effect of Reaction Temp. on the Yield of Products from Gas Oil

Fig. 2 Experimental Apparatus

Fig. 3~5 にそれぞれ示し, 反応温度 800°C 水蒸気比 3 を一定とし空間速度を変化させた場合の各原料より得られるオレフィンの収率の変化を Fig. 6 に, 反応温度 800°C, 空間速度 7 を一定にし, 水蒸気比を変化させた場合のナフサより得られるオレフィンの収率の変化を Fig. 7 に示す。また, 各原料よりエチレンの最高収率が得られた場合の生成ガス組成と, ナフサの場合の同一実験条件で行った熱分解結果を Table 1 に, ナフサの場合のエチレンの最高収率と空間速度, 反応温度との関係を Fig. 8 に示す。

3.2 反応温度の影響

○: Naphtha ●: Kerosene ○: Gas oil

React. temp. = 800 °C
St. Ratio = 3

Fig. 6 Effect of LHSV on the Yield of Products from Various Feed Stocks

React. Temp. = 800 °C
LHSV = 3

Fig. 7 Effect of Steam/Oil Ratio on the Yield of Products from Naphtha

Fig. 8 Relations among LHSV, Reaction Temperature and Max. Yield of Products from Naphtha

Fig. 3 に示すようにナフサにおいては、反応温度が上昇するに従って C_2H_4 , C_3H_6 , CH_4 等の低級炭化水素が増加し、 C_2H_6 は 800°C で最高収率が得られ 850°C まで横ばいの傾向を示し、 C_3H_8 は 750°C で最高収率が得られ 800°C, 850°C と高温になるにつれて再分解が行われて減少する。比較的熱に安定な CH_4 は温度が上昇するに従い、 C_2H_6 等の再分解によって生成するために増加し続ける。従って全オレフィンの生成は 800°C で最高を示し、850°C では C_3H_8 が再分解した量だけ減少している。

分解油の生成は温度が上昇するにつれて急激に減少し、800

°C において、2~3%、850 °C においてはほん跡程度となり、性状は例えば反応温度 750°C の場合、未分解ナフサ 18.24%、ベンゼン 0.95%、トルエン 0.19% のように大部分が未分解ナフサであり、少量のベンゼン、トルエンが生成していた。

灯油、軽油についてもナフサの場合と同様な傾向を示すが、850°C において C_2H_6 が著しく減少し、 CH_4 が急増する。また、1, 3- C_4H_{10} は温度が上昇するにつれて減少する等の傾向がナフサの場合と比較して異なる点である。また、分解油はナフサに比較して多く、軽油等の芳香族を比較的多量に含むものは反応温度が上昇しても生成量に余り変化は認められない。

3.3 空間速度の影響

Fig. 8 に示すようにオレフィンの収率に対する空間速度の影響はナフサの場合空間速度 7、灯油、軽油の場合空間速度 5 のときにオレフィンの最高収率が得られ、これ以上大きくすると分解が進まないため分解油の生成が増加しオレフィンの収率は減少する。また、これ以上小さくすると分解油の生成は減少するがオレフィンの再分解が生じ、オレフィンの収率は減少する。

空間速度と反応温度とオレフィンの最高収率との間には一定の相関性があり、本実験の範囲ではナフサの場合 Fig. 8 に示したような関係が成立した。

エチレンの最高収率は Table 1 に示すようにナフサより 47.27%、灯油より 37.51%、軽油より 36.69%、また、ナフサの場合同一実験条件下の熱分解結果では 31.52% であった。

3.4 水蒸気比の影響

水蒸気の添加は炭化水素の分解の際析出する炭素質の除去と炭化水素の分圧を低めて分解を容易にし、炉内温度の低下を防ぐ意味をもつ。

Fig. 7 に示すように、水蒸気比を増加させるに従

Table 1 Maximum Yield of Products from Various Feed Stocks

Feed	Naphtha		Kerosene		Gas oil		Naphtha*	
Reaction Temp. (°C)	800		800		800		800	
Steam/Oil (ml/g)	3.0		3.0		3.0		3.0	
LHSV (hr ⁻¹)	7		5		5		3.0	
	vol%	wt%	vol%	wt%	vol%	wt%	vol%	wt%
CO ₂	2.88	6.91	1.75	3.03	6.63	15.81	0.71	0.92
CO	4.08	6.18	1.03	1.13	3.10	4.68	0.60	0.41
CH ₄	19.84	17.21	25.90	16.11	21.35	18.45	23.01	10.73
C ₂ H ₆	1.26	2.06	1.34	1.56	0.54	0.88	1.82	1.61
C ₃ H ₈	30.95	47.27	34.37	37.51	24.13	36.69	38.61	31.52
C ₄ H ₁₀	0.09	0.24	0.09	0.17	—	—	0.31	0.42
C ₅ H ₁₂	6.06	14.06	4.56	7.54	1.77	4.09	8.92	11.08
n-C ₆ H ₁₄	0.25	0.73	0.79	1.73	0.87	2.73	0.61	1.03
1-C ₆ H ₁₄	0.27	0.85	—	—	—	—	2.02	3.21
i-C ₆ H ₁₄	0.25	0.73	0.42	0.95	0.09	0.21	2.13	3.43
tert-2-C ₆ H ₁₄	—	—	—	—	—	—	—	—
cis-2-C ₆ H ₁₄	—	—	—	—	—	—	—	—
1, 3-C ₆ H ₁₄	1.84	5.33	1.98	4.16	0.87	2.53	2.32	3.61
H ₂	29.45	3.15	22.70	1.73	34.89	3.70	18.21	1.03
Gas Yield (ml/g)	1,212		866		1,206		648	
Cracked Oil (%)	0.32		22.16		25.40		34.27	

*Thermal cracking data in the same operating conditions as naphtha catalytic cracking.

いオレフィンの収率は漸増し、メタンは漸減の傾向を示しており、分解油の生成も漸減している。

炭素質の析出量はナフサの場合、水蒸気比1のとき約10時間の運転で触媒に対し1.3 wt%程度認められたが、水蒸気比1.5 ml/g以上ではこの程度であり、ほとんど肉眼では認めることができないような状態であった。灯油、軽油に関しては水蒸気比3.0 ml/gの条件で全実験を通してこの程度であり連続運転が可能であった。

3.5 触媒作用に対する考察

炭化水素の水蒸気改質反応による生成ガスの組成は、シフト反応 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ と、メタン水蒸気反応 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ の平衡に支配されるとされているが¹¹⁾、本実験の結果について検討すると、生成ガス中に CH_4 以上の炭化水素が含まれているため、この触媒は本条件下では水蒸気改質反応を促進する能力は有していないことがわかる。このため、シフト反応の平衡について検討し、触媒作用について考察してみた。平衡計算は、その物性から推定してナフサを $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ 、灯油を $\text{C}_{11}\text{H}_{22}$ 、軽油を $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ とし、生成した炭化水素は全て CH_4 と C_2H_6 に分解すると仮定して行った。これらの計算結果と本実験で得られた結果との比較を Table 2 に示す。

平衡計算では炭化水素の分解の際生成する H_2 の量を考慮せず、また生成した炭化水素は全て CH_4 と C_2H_6 に分解すると仮定して計算したため、平衡計算値と実験値との間に若干のずれはあるが、 CO 、 CO_2 、 H_2 に関しては大略シフト反応の平衡に支配されていることがわかる。したがってこの触媒は水性ガス化反応を促進する能力を有していることは明らかである。

ポリアルミン酸アルカリは結合されているアルカリが水分子中のプロトンとイオン交換して、アルカリをヒドロニウムイオン (H_3O^+) で置換し、150°C においてはアルカリを完全に置換するまで空気中の水蒸気よりプロトンを吸収する性質があると報告¹²⁾されているように、ポリアルミン酸アルカリのアルカリの格子点はきわめて親水性である。この性質より、この触媒中のカリウムの格子点が高温下で優先的に水蒸気中のプロトンまたは (H_3O^+) と結合し OH 基を活性化する性質を有しているものと考えられる。

また反応開始1時間後の反応管内の温度分布は Fig. 9 に示すように触媒層上部において急激に低下し、触媒層内で上昇し触媒層下端より約30 mm離れた位置で最高温度に達し、徐々に低下している。このことより吸熱反応である熱分解が触媒層内で急速に起こり大部分の反応がここで終了したものと考えら

Table 2 Relation between Equilibrium of Shift Reaction and Experimental Data

Feed		Naphtha		Kerosene		Gas oil	
		equi.	experi.	equi.	experi.	equi.	experi.
Gas Composition (vol%)	CO_2	15.1	12.1	17.0	12.6	17.6	12.4
	CO	4.8	4.7	5.2	5.5	6.9	7.3
	CH_4	31.7	18.0	22.2	14.3	22.1	13.8
	C_2H_6	13.0	12.7	16.4	13.6	11.2	11.7
	H_2	35.4	49.1	39.2	48.6	42.1	49.8
Operating Condition	React. temp.	800		850		850	
	$\text{H}_2\text{O}/\text{oil}$	2.3		3.0		3.0	
	LHSV	1		1		1

Fig. 9 Distribution of Temperature in Reaction Tube

れる。さらに種々の条件下における本実験の結果は熱分解の傾向とよく類似している。

以上のことから本触媒の作用は、熱媒体として炭化水素の熱分解を効率よく促進し、同時に触媒中のカリウムの格子点が水蒸気中のプロトンまたは (OH_2)⁺ を結合して OH 基を活性化し、これが炭化水素の分解に伴って析出する炭素質と反応し、炭素をガス化することにより触媒表面より沈着炭素を除去し、生成したガス組成をシフト反応の平衡に近づけることによって ($\text{CO})^{1/2}/(\text{CO}_2)$ の比の値を炭素を形成させる限界値以下に保って、炭素の析出を防止するものと考えられる。

4 結 論

1) ポリアルミン酸アルカリのうちで、アルカリの含有量の最も多い $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ によってナフサ、灯油、軽油等の接触分解を行った結果、各原料を効率よく分解し、エチレンの最高収率はナフサの場合、反応温度 800°C、水蒸気比 3.0、空間速度 7 の条件で 47.27%、また灯油、軽油の場合反応温度 800°C、水蒸気比 3.0、空間速度 5 の条件で灯油より 37.51%、軽油より 36.69%の結果を得た。

2) 反応温度、空間速度、水蒸気比等がオレフィンの収率に及ぼす影響は熱分解の場合とよく似ており、反応温度と空間速度とオレフィンの最高収率との間には一定の相関性があることがわかった。

3) 分解油の生成は少なく、その大部分が未分解油である。

4) 析出炭素はナフサの場合水蒸気比 1.5 ml/g 以上、灯油の場合 3.0 ml/g でほとんど除去され、連続運転が可能である。

5) 本触媒の作用は熱媒体として炭化水素の熱分解を促進し熱分解に伴って生じる炭素と水蒸気とを反応させてガス化することにより触媒表面より炭素質を除去し、生成ガス組成をシフト反応の平衡に近づけることによって ($\text{CO})^{1/2}/(\text{CO}_2)$ 比を炭素を形成する限界値以下に保って、炭素の析出を防止し、連続的に炭化水素の接触分解の実施を可能にしているものと考えられる。

引用文献

- Andrew, S.P.S., *Ind. Eng. Chem.*, **8**, (3), 321 (1969).
- Yamaguchi, G., Suzuki, K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 93 (1968).
- Bhatta, K. S. M., Dixon, G. M., *Ind. Eng. Chem.*, **8**, (3), 324 (1969).
- Dirksen, H.A., Riesz, C.H., *ibid.*, **45**, 1562 (1953).
- Sealfeld, H., Matthies, H., Datta, S. K., *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, **45**, 212 (1968).