循環処理法による *p*-キシレンの

製造に関する研究 (第1報)*

キシレンの異性化反応速度について

雨宮登三** 常富栄一** 中村悦郎** 中沢孝夫**

Production of *p*-Xylene from Xylen Mixture by Recycle Process (Part 1)

Kinetic Study on the Isomerization Reaction Velocity
of Xylene with Silica-Alumina Catalyst*

by Tozo Amemiya, Eiichi Tsunetomi, Etsuro Nakamura and Takao Nakazawa

Summary : The result of kinetic study on the isomerization of xylene mixture with silica-alumina catalyst in the presence of steam at 500°C under atmospheric pressure was reported. The isomerization of xylene mixture was caused accompanied by the disproportionation of xylene and the cracking of ethyl benzene to ethylene and benzene. The reactions were made by flow method passing thru the fixed layer of packed catalyst.

The results obtained were summarized as follows :

i) Isomerization velocity of xylene

$$\begin{aligned} p\text{-xylene} : r_{pm} &= \frac{0.184}{(1+1.73\alpha_X+0.51\alpha_E)} \left(p - \frac{m}{K_{pm}} \right) & r_{po} &= \frac{0.0259}{(1+1.73\alpha_X+0.51\alpha_E)} \left(p - \frac{o}{K_{po}} \right) \\ m\text{-xylene} : r_{mp} &= \frac{0.0830}{(1+1.73\alpha_X+0.51\alpha_E)} \left(m - \frac{p}{K_{mp}} \right) & r_{mo} &= \frac{0.0631}{(1+1.73\alpha_X+0.51\alpha_E)} \left(m - \frac{o}{K_{mo}} \right) \\ o\text{-xylene} : r_{op} &= \frac{0.0234}{(1+1.73\alpha_X+0.51\alpha_E)} \left(o - \frac{p}{K_{op}} \right) & r_{om} &= \frac{0.126}{(1+1.73\alpha_X+0.51\alpha_E)} \left(o - \frac{m}{K_{om}} \right) \end{aligned}$$

where r_{pm} : velocity of reaction from *p*-xylene to *m*-xylene

r_{po} : velocity of reaction from *p*-xylene to *o*-xylene

r_{mp} : velocity of reaction from *m*-xylene to *p*-xylene

r_{mo} : velocity of reaction from *m*-xylene to *o*-xylene

r_{op} : velocity of reaction from *o*-xylene to *p*-xylene

r_{om} : velocity of reaction from *o*-xylene to *m*-xylene

K : equilibrium constant

α_X : partial pressure of xylene

α_E : partial pressure of ethyl benzene

p : molar concentration of *p*-xylene

m : molar concentration of *m*-xylene

o : molar concentration of *o*-xylene

ii) Disproportionation velocity of xylene

$$r_{Xd} = \frac{0.044}{(1+1.73\alpha_X+0.51\alpha_E)^2} \alpha_X^2 (p^2 + m^2 + o^2 + pm + po + mo)$$

where r_{Xd} : disproportionation velocity of xylene

iii) Cracking velocity of ethyl benzene

$$r_E = \frac{0.00538}{(1+1.73\alpha_X+0.51\alpha_E)} \alpha_E$$

where r_E : cracking velocity of ethyl benzene

キシレンの異性化反応については、McCaulay¹⁾, Norris²⁾, Pitts³⁾ らによって報告されたが、シリカ-アルミナ系触媒による速度論的研究はまだ見当たらない。

本研究は、純粋なキシレン各異性体およびエチルベンゼンを試料とし、常圧下、反応温度 500°C において、シリカ-アルミナ系触媒を用い、種々な量の水蒸気を添加して各異性体の分圧

を変化させた場合の、反応速度定数の一般式を求めたもので、これによってキシレン異性化反応の工業的実施に必要な基礎資料を得んとした。

1. 反応機構ならびに速度式

シリカ-アルミナ系触媒によるキシレンの異性化反応において予想される反応としては、キシレン3異性体間の3種の異性化反応のほか、キシレンのトルエンおよびトリメチルベンゼン

* 昭和 35 年 8 月 16 日受理

** 工業技術院 資源技術試験所 Resources Research Institute

への不均化反応ならびに共存するエチルベンゼンのベンゼンおよびエチレンへの分解反応がある。

1.1 異性化反応

シリカ-アルミナ系触媒による異性化反応の機構は、カルボニウムイオンを中間体とする説に従えば、次のようなものと考えられる。

ここに反応 (A) および (C) はシリカ-アルミナ触媒表面の活性座におけるプロトンとの反応で、化学吸着における結合と離脱に相当すると考えられる。また (B) の反応は、その活性座における異性化反応と解釈することができる。それゆえ Langmuir-Hinshelwood 機構を適用し、反応 (B) を律速段階とすれば、たとえば *p*-キシレンと *m*-キシレンの間の異性化において *p*-キシレンの減少速度は次式で表わされる。

$$r_{pm} = k_{pm}\alpha_p - k_{mp}\alpha_m = k_{pm}\left(\alpha_p - \frac{\alpha_m}{K_{pm}}\right) \quad \text{.....(1)}$$

$$k_{pm} = k'_{pm}/(1 + \sum \alpha_i K_i') \quad \text{.....(2)}$$

ここに k_{pm} は正反応速度定数、 K_i' は *i* 成分の化学吸着平衡定数、また α_i は *i* 成分の活量 (分圧) である。

一方、異性化反応にさいし考慮せねばならないのは平衡であるが、キシレン 3 異性体間の平衡定数は生成自由エネルギーの値から求めた結果、500°C では $K_{pm} = 2.22$, $K_{po} = 1.11$, $K_{mo} = 0.50$ となった。

1.2 不均化反応

キシレンよりトルエンおよびトリメチルベンゼンを生成する不均化反応において、平衡組成を計算するとキシレンの 50% までは転化しうることが明らかとなった。しかるにこの研究で問題となる不均化反応は副反応で、その転化率はせいぜい 5% 前後であるから反応速度式においては平衡を考える必要はない。

その反応機構は、Johnson⁴⁾ がシリカ-アルミナ系触媒によるベンゼンとキシレンからのトルエンの生成反応に関し報告しているところと同一と考えられるから、カルボニウムイオンを中間体と考えれば隣接活性座上の 2 分子表面反応を律速段階としてきつかなさう。したがって反応速度式は、たとえば *m*-キシレンと *p*-キシレンからの反応では次のごとく与えられる。

$$r_{mpd} = k_{mpd}\alpha_m\alpha_p \quad \text{.....(3)}$$

$$k_{mpd} = k'_{mpd}/(1 + \sum \alpha_i K_i')^2 \quad \text{.....(4)}$$

1.3 エチルベンゼンの分解反応

この反応も不均化反応と同様に、ベンゼンとエチレンへの分解量はこの研究における範囲では少ないから、平衡を考える必要はない。

要はない。

反応機構は Rase⁵⁾ らによれば、律速段階は単一活性座上の表面 1 次反応である。したがって速度式は次のごとく与えられる。

$$r_E = k_E\alpha_E \quad \text{.....(5)}$$

$$k_E = k'_E/(1 + \sum \alpha_i K_i') \quad \text{.....(6)}$$

1.4 全反応速度

キシレンの異性化反応および不均化反応、ならびにエチルベンゼンの分解反応は同時にシリカ-アルミナ触媒上で併発されるから、各成分それぞれの反応速度は、次のように与えられる。

$$\begin{array}{l}
 p\text{-キシレンの減少速度} \quad r_p = r_{pm} + r_{po} + r_{ppd} + \frac{r_{pmd} + r_{pod}}{2} \\
 m\text{-} \quad \quad \quad \quad \quad r_m = r_{mp} + r_{mo} + r_{mmd} + \frac{r_{mpd} + r_{mod}}{2} \\
 o\text{-} \quad \quad \quad \quad \quad r_o = r_{op} + r_{om} + r_{ood} + \frac{r_{opd} + r_{omd}}{2}
 \end{array} \quad \text{.....(7)}$$

トルエンおよびトリメチルベンゼンの全生成速度

$$r_d = r_{pdp} + r_{mmd} + r_{ood} + r_{pmd} + r_{pod} + r_{mod}$$

エチルベンゼンの減少速度 r_E

ここに、 $r_p + r_m + r_o - r_d = 0$, $r_{pm} = -r_{mp}$, $r_{po} = -r_{op}$, $r_{mo} = -r_{om}$ である。

以上の反応速度による各成分の転化率は流通法の基本式

$$r = dx/d(W/F) \quad \text{.....(8)}$$

より求めることができる。

2. 実験方法ならびに結果

実験装置は、鉄ブロックを加熱体とする長さ 80 cm の横型電気炉と長さ 50 cm の予熱炉からなり、これに内径 3 cm、長さ 150 cm の石英管を挿入し、一定量の触媒を充填して、反応管上部より一定流速で試料ならびに水を滴下し、流通法によって実験を行なった。触媒層はできるだけ電気炉の最後部におき流速が大きいためにおこる温度降下を防ぐようにした。

試料の流速は、液体として 5, 10, 20 cc/min のいずれかとし (拡散抵抗の影響は予備実験の結果、この範囲の流速ならば無視しうる)、また水の流速はそのときのキシレン分圧に対応させて変化させた。

1 回の実験における通油時間は 15 min とし、最初の 5 min の生成油は捨て、つぎの 10 min の生成油を分析試料とした。なお同一触媒による長時間通油の結果からは、通油初期では明らかに C₆ 収率は低く、1 hr 以後はほとんど変化しないことが知られており、反応初期における触媒活性低下の現象は認められるが、純粋試料が少なかったため通油時間を 15 min にとどめざるをえなかった。ただし生成油の組成変化は最初の 5 min とつぎの 10 min とでは明らかに認められたが、後者とさらにそれに続く 5 min とではもはやあまり変化はなかった。なお発生ガスの量ならびに組成については測定を行なわなかった。

反応温度は、通油の流速に応じて予熱炉の電流を調節し、触媒層内の各点が常に 500 ± 2°C となるように注意した。

触媒は MS 級シリカ-アルミナ触媒 Davison M-5 を径 4 mm、長さ 4 mm の円柱型に成型し、混合キシレンの異性化に約 200 hr 使用して安定化させたもの (約 1 kg) を数回くりか

第1表 *p*-キシレンの通油結果

実験 番号	キシレン分 圧 α atm	流 速 W/F hr. cat. g/mol	生成油の組成 (mol%)						
			C_6	C_7	C_8	$p-X$	$m-X$	$o-X$	C_9
1	1.00	0.53	≈ 0	0.2	99.6	94.9	4.2	0.6	0.2
2	"	1.05	"	0.3	99.4	90.7	7.6	1.1	0.3
3	"	1.56	"	0.6	99.0	87.7	9.8	1.4	0.5
4	"	1.60	"	0.6	98.9	87.2	10.3	1.4	0.5
5	"	3.09	"	1.0	98.3	78.6	17.0	2.7	0.8
6	"	3.09	"	1.0	98.1	79.3	16.1	2.7	0.9
7	"	4.10	"	1.4	97.2	71.0	22.6	3.7	1.3
8	"	5.22	"	1.6	97.2	69.1	24.7	4.4	1.3
9	"	6.29	"	2.0	96.2	64.0	27.1	5.3	1.8
10	"	8.33	"	2.4	95.2	57.9	31.0	6.3	2.4
11	"	10.38	0.01	3.0	94.3	50.1	36.1	8.1	2.7
12	"	12.33	0.01	3.4	93.7	45.2	38.4	10.0	2.9
13	"	14.54	0.01	4.1	92.4	41.4	40.2	10.8	3.5
14	"	17.67	0.02	4.9	91.0	35.5	42.6	12.9	4.1
15	0.582	1.04	≈ 0	0.1	99.7	92.5	6.0	0.7	0.1
16	0.595	2.08	"	0.4	99.3	86.8	10.8	1.7	0.3
17	0.583	3.40	"	0.3	99.4	82.2	14.7	2.5	0.3
18	0.590	4.17	"	0.6	98.4	77.2	18.1	3.4	0.7
19	0.592	5.17	"	0.8	98.4	71.4	22.6	4.4	0.8
20	0.591	6.26	"	0.6	98.9	66.9	26.4	5.5	0.6
21	0.576	8.33	"	0.9	98.5	62.1	30.0	6.4	0.7
22	0.585	8.37	"	0.9	98.3	62.6	29.2	6.5	0.8
23	0.588	10.44	"	1.7	97.1	54.7	34.6	7.9	1.2
24	0.582	12.55	"	1.5	97.2	49.0	38.3	9.8	1.4
25	0.577	15.86	"	1.6	96.9	44.4	41.3	11.2	1.5
26	0.582	17.78	"	2.1	96.0	41.1	42.4	12.5	1.9
27	0.423	1.03	"	0.2	99.6	94.5	4.3	0.8	0.2
28	0.427	2.05	"	0.3	99.4	86.1	11.2	2.2	0.3
29	0.423	2.06	"	0.3	99.5	89.0	9.1	1.5	0.2
30	0.423	3.08	"	0.5	99.0	82.8	13.8	2.4	0.5
31	0.420	5.13	"	0.4	99.2	75.5	20.3	3.4	0.4
32	0.427	6.63	"	1.0	98.0	66.0	26.2	5.9	1.0
33	0.405	8.42	"	1.3	97.6	62.6	28.7	6.3	1.2
34	0.430	10.20	"	1.4	97.1	57.6	32.2	7.4	1.5
35	0.427	10.30	"	1.6	97.2	55.9	33.0	8.3	1.3
36	0.414	12.94	"	1.5	97.3	51.1	36.8	9.3	1.2
37	0.415	16.39	"	2.6	95.2	44.8	38.6	11.8	2.2
38	0.421	20.33	"	2.1	96.2	41.0	42.6	12.6	1.7
39	0.431	29.53	"	3.2	94.2	33.3	45.2	15.7	2.7
40	0.268	1.03	"	0.04	99.9	95.7	3.6	0.7	0.03
41	0.274	2.02	"	0.1	99.8	91.7	6.7	1.3	0.1
42	0.284	3.06	"	0.2	99.6	87.7	10.2	1.7	0.1
43	0.271	4.03	"	0.3	99.4	85.7	11.7	2.1	0.3
44	0.258	6.17	"	0.3	99.4	80.5	16.0	2.9	0.3
45	0.266	10.33	"	0.3	99.4	72.0	23.0	4.4	0.3
46	0.261	14.52	"	0.6	98.7	62.6	29.8	6.3	0.7
47	0.260	18.75	"	0.9	98.3	56.4	33.9	8.0	0.8
48	0.264	22.92	"	1.2	97.6	51.3	37.1	9.2	1.2
49	0.262	27.20	"	1.4	97.3	47.4	39.9	10.0	1.3
50	0.197	2.06	"	0.1	99.9	94.3	5.0	0.6	0.1
51	0.189	4.23	"	0.1	99.8	89.5	9.1	1.1	0.1
52	0.196	6.28	"	0.1	99.9	85.0	13.2	1.7	0.1
53	0.194	8.23	"	0.2	99.7	80.8	16.6	2.3	0.1
54	0.196	12.45	"	0.3	99.6	71.8	23.6	4.1	0.2
55	0.197	17.86	"	0.4	99.2	63.8	29.9	5.5	0.4
56	0.195	22.88	"	0.5	99.2	58.9	33.2	7.1	0.4
57	0.193	27.56	"	0.7	98.7	52.8	37.5	8.4	0.6
58	0.194	33.44	"	0.9	98.4	49.0	39.9	9.5	0.8

注: 単位のうち cat. g は触媒 1 g の略。以下同じ。

えし再生して使用した。くりかえし使用による活性変化は認められなかった。触媒の性状は次のとおりである。

触媒 1 コの重さ	0.0428 g
充テン時のみかけ密度	0.56 g/cc
比表面積	2.02 m ² /g
細孔半径	48 Å

細孔容積

0.49 cc/g

用いた純粋試料はエチルベンゼンを除きいずれも特別に製造したもので、純度は 99.8% 以上であり、ガス クロマトグラフィーによっては不純物を検出することができなかった。エチルベンゼンはアメリカ製で、ガス クロマトグラフィーによればトルエン約 0.3% および C_{10} 芳香族微量を含み、純度 99.5% 前後と考えられた。分析は主としてガス クロマトグラフィーによったが、*p*-キシレンの異性化の場合は、熱分析法を併用した。しかし *m*- および *o*-キシレンの異性化では *p*-キシレン転化率が少ないため *m*- および *p*-キシレン個々の値は求めず、その合計量のみを求めるにとどめた。

ブランク試験の結果によれば、反応に用いた装置および実験条件では触媒が存在しないかぎりキシレンの異性化ならびに副反応は全く起らないことが確かめられた。

各異性体の通油によって得られた生成油の組成は第 1~4 表

第2表 *m*-キシレンの通油結果

実験番号	キシレン分圧 α atm	流 速 W/F hr. cat. g/mol	生成油の組成 (mol%)				
			C_7	C_8	$p-X$ + (<i>m</i> - <i>X</i>)	<i>o</i> - <i>X</i>	C_9
59	1.00	1.04	0.3	99.5	97.3	2.2	0.3
60	"	2.08	0.5	99.0	94.9	4.2	0.5
61	"	4.16	0.9	98.4	91.3	7.1	0.8
62	"	6.25	1.3	97.6	88.1	9.4	1.2
63	"	8.34	1.6	96.9	86.1	10.8	1.5
64	0.571	2.07	0.4	99.2	95.6	3.6	0.4
65	0.583	4.14	0.8	98.5	92.8	5.8	0.7
66	0.572	6.18	1.2	97.8	89.6	8.1	1.1
67	0.568	8.43	1.4	97.4	88.5	8.9	1.2
68	0.573	10.47	1.7	96.8	84.9	11.9	1.5
69	0.425	2.06	0.3	99.5	96.3	3.2	0.3
70	0.412	4.15	0.5	99.0	94.0	5.1	0.5
71	0.417	6.25	1.0	98.2	91.0	7.2	0.9
72	0.411	8.24	1.0	98.0	88.8	9.2	0.9
73	0.412	10.40	1.3	97.5	87.2	10.3	1.2
74	0.196	2.08	0.1	99.8	97.7	2.1	0.1
75	0.199	4.09	0.2	99.5	96.0	3.5	0.2
76	0.197	6.24	0.3	99.4	94.5	4.8	0.3
77	0.196	8.33	0.4	99.3	93.3	6.1	0.4
78	0.198	10.27	0.6	98.9	91.3	7.6	0.5

第3表 *o*-キシレンの通油結果

実験番号	キシレン分圧 α atm	流 速 W/F hr. cat. g/mol	生成油の組成 (mol%)				
			C_7	C_8	$p-X$ + (<i>m</i> - <i>X</i>)	<i>o</i> - <i>X</i>	C_9
79	1.00	1.02	0.1	99.8	5.2	94.5	0.1
80	"	2.04	0.4	99.3	9.7	89.7	0.3
81	"	3.06	0.5	99.0	13.5	85.5	0.5
82	"	4.05	0.7	98.7	17.9	80.8	0.6
83	"	5.08	0.9	98.2	22.5	75.7	0.8
84	0.593	1.01	0.2	99.8	4.9	94.9	0.1
85	0.582	2.05	0.2	99.6	9.1	90.5	0.2
86	0.584	3.07	0.4	99.4	14.1	85.3	0.3
87	0.584	4.09	0.4	99.3	17.4	81.9	0.4
88	0.587	5.12	0.5	99.0	21.3	77.7	0.5
89	0.418	1.02	0.1	99.8	4.0	95.8	0.1
90	0.417	2.00	0.2	99.7	8.3	91.4	0.1
91	0.414	3.94	0.3	99.5	13.3	86.2	0.3
92	0.411	6.11	0.4	99.3	20.8	78.5	0.3
93	0.423	8.06	0.6	99.0	24.0	74.9	0.5
94	0.195	2.04	0.1	99.9	5.1	94.8	0.1
95	0.196	4.09	0.1	99.9	7.9	92.0	0.1
96	0.201	5.99	0.1	99.8	11.4	88.4	0.1
97	0.196	8.20	0.2	99.7	15.6	84.2	0.2
98	0.197	12.33	0.2	99.6	19.1	80.5	0.2

第4表 エチルベンゼンの通油結果

実験番号	エチルベンゼン分圧 α_E atm	流速 W/F hr·cat.g/mol	生成油の組成 (mol%)		
			C_6	C_7	$E_{I\phi}$
99	1.00	2.07	0.7	0.2	99.1
100	1.00	4.13	1.4	0.3	98.3
101	1.00	6.25	2.0	0.3	97.7
102	1.00	8.29	2.7	0.4	97.0
103	1.00	10.32	3.5	0.3	96.2
104	0.730	1.03	0.5	0.3	99.2
105	0.730	2.08	1.0	0.3	98.7
106	0.726	4.15	1.6	0.3	98.1
107	0.726	6.21	2.2	0.4	97.5
108	0.726	8.25	2.7	0.4	97.0
109	0.718	10.28	3.1	0.4	96.5
110	0.587	2.07	0.6	0.3	99.1
111	0.582	4.13	1.1	0.3	98.6
112	0.586	6.20	1.7	0.3	98.0
113	0.582	8.27	2.2	0.3	97.6
114	0.587	10.29	2.7	0.3	97.0
115	0.413	1.98	0.6	0.3	99.2
116	0.418	4.02	1.0	0.3	98.7
117	0.412	6.11	1.3	0.3	98.4
118	0.397	8.27	1.8	0.3	97.9
119	0.413	10.26	2.1	0.3	97.6
120	0.197	2.85	0.3	0.3	99.4
121	0.199	6.21	0.6	0.3	99.2
122	0.196	10.28	1.0	0.2	98.8
123	0.198	14.48	1.3	0.3	98.4
124	0.196	18.60	1.7	0.3	98.0

のとおりである。表において液状収率は省略したが、これらはいずれも99%以上であった。なおガス クロマトグラフィーによる分析結果から、キシレンからエチルベンゼンの、またエチルベンゼンからキシレンの生成は全く認められなかった。またエチルベンゼンの不均化反応によるジエチルベンゼンの生成も起りうる事が認められたが、その量は微量のため無視することにした。

3. キシレンについての実験結果の解析

実験結果の解析にさいしては、芳香族核の分解は全く起っていないので、発生ガスを除く生成油の組成のみを問題とした。

3.1 副反応生成物の分布

前述のように副反応が不均化反応によるものであることを確認するために、*p*-キシレンを試料として行なった実験結果について全副生物（トルエン+トリメチルベンゼン）中における各成分の分布関係を求めた。その結果は第1図のとおりである。

図より明らかなように、各成分の割合は分圧ならびに全副生物量に全く無関係に一定であり、またトルエン対トリメチルベンゼンの比はほぼ1に近い。これはキシレン2分子からトルエンおよびトリメチルベンゼン各1分子ずつが生成される不均化反応が主として起っていることを示すものである。ただし、トルエンの量がわずかに多いのは、トリメチルベンゼンの分解その他の2次反応が、たとえ微量でも起りうることを示している。また、第1表にみられるように、全副生物量が5%以上になれば若干のベンゼンが検出され、トルエンの分解していく過程も認められた。しかしこれまた微量であり、主たる副反応は不均化反応であるとする考え方に、なんら影響を及ぼすものではない。

またトリメチルベンゼン類の割合は 1,3,5-T.M.B. : 1,2,4-

第1図 不均化反応による生成物の分布

T.M.B. : 1,2,3-T.M.B. = 24.8 : 65.2 : 10.0 前後の値をとり、これは平衡組成計算値とほぼ一致する。したがってキシレンの不均化反応によって生成されるトリメチルベンゼン類は平衡組成をとると結論してさしつかえなからう。

3.2 異性化反応速度定数比

キシレンの異性化において、上述のように不均化反応のみが主たる副反応であるとすれば、(7)式が成立する。そこで各成分の減少速度から不均化反応速度を差し引けば異性化反応のみの反応速度（たとえば *p*-キシレンでは $r_{pX} = r_{pm} + r_{po}$ ）が与えられる。

いまある組成において r_{pX} , r_{mX} および r_{oX} が与えられ、その反応速度が (1) および (2) 式で表わされるとすれば、次の関係が成立する。

$$\begin{aligned} r_{pX} &= k_{pm}\alpha_X(p-m/K_{pm}) + k_{po}\alpha_X(p-o/K_{po}) \\ r_{mX} &= k_{mp}\alpha_X(m-p/K_{mp}) + k_{mo}\alpha_X(m-o/K_{mo}) \\ r_{oX} &= k_{op}\alpha_X(o-p/K_{op}) + k_{om}\alpha_X(o-m/K_{om}) \end{aligned}$$

ここに α_X はキシレンの全分圧、*p*, *m* および *o* はそれぞれ *p*-, *m*- および *o*-キシレンの濃度（モル分率）を表わす。

上式を整理して反応速度の比をとれば

$$\left(p - \frac{m}{K_{pm}}\right) = \frac{r_{mX}}{r_{oX}} \left(p - \frac{o}{K_{po}}\right) \frac{k_{po}}{k_{pm}} + \left(1 + \frac{r_{mX}}{r_{oX}}\right) \left(m - \frac{o}{K_{mo}}\right) \frac{k_{mo}}{k_{pm}} \quad (9)$$

反応速度定数 k_{pm} , k_{po} および k_{mo} は、(2) 式に示されるように混入している成分の分圧によって変化するが、各異性化反応が同一反応機構で起るとすれば、速度定数の比 k_{po}/k_{pm} およ

k_{mo}/k_{pm} は分圧によって変化せず, 一定である。それゆえ (9) 式は k_{po}/k_{pm} および k_{mo}/k_{pm} を定数として任意のキシレン組成に対し成立する。逆に任意のキシレン組成で反応速度 r_{mX} および r_{oX} を求めれば, k_{po}/k_{pm} および k_{mo}/k_{pm} が求められる。以上の方法により, 試料を *p*-キシレンとする第1表の実験結果から速度定数比を算出した。

実際の計算においては, まず各成分の反応速度 r_p, r_m, r_o および r_d を求める必要がある。このため, 第1表より各成分について転化率対 W/F を図示し, (第5~11図), (8) 式に従って各点を結ぶ曲線の図上微分により各 W/F における反応速度

第5表 *p*-キシレンを試料とする実験結果の図上微分による反応速度測定値

キシレン分圧 α_X	W/F	生成油組成 (mol%)					全反応速度 (mol/hr-cat.g)			異性化反応速度 (mol/hr-cat.g)	
		$p-X$	$m-X$	$o-X$	C_7+C_9		$-r_m$	$-r_o$	r_d	$-r_{mX}$	$-r_{oX}$
1.00	0	100.0	0	0	0	($\times 10^{-3}$)	($\times 10^{-3}$)	($\times 10^{-3}$)	($\times 10^{-3}$)	($\times 10^{-3}$)	($\times 10^{-3}$)
	1.5	87.8	9.5	1.4	1.3	68.0	9.5	6.7	68.0	9.5	9.5
	3.0	79.2	16.6	2.6	1.6	41.0	8.0	5.8	40.4	9.9	9.9
	4.5	71.8	22.0	3.8	2.4	33.0	7.8	5.6	32.1	7.7	7.7
	6.0	65.3	26.5	4.9	3.3	27.0	7.5	5.3	25.9	7.3	7.3
	7.5	59.6	30.2	6.0	4.2	24.0	7.5	5.1	22.7	7.3	7.3
	9.0	54.4	33.4	7.1	5.1	19.5	7.2	5.0	18.1	7.0	7.0
	10.5	49.9	36.0	8.2	5.9	16.0	7.1	4.9	14.4	6.8	6.8
	12.0	46.2	38.0	9.3	6.5	12.5	6.9	4.9	10.8	6.6	6.6
	13.5	42.9	39.8	10.3	7.0	10.5	6.6	4.7	8.7	6.2	6.2
	15.0	40.0	41.2	11.2	7.6	8.0	6.3	4.5	6.2	5.9	5.9
0.585	0	100.0	0	0	0	54.0	8.2	3.1	54.0	8.2	8.2
	2.0	87.5	10.2	1.7	0.6	45.0	8.2	2.8	44.8	8.2	8.2
	4.0	77.0	18.5	3.3	1.2	37.0	8.0	2.6	36.7	7.9	7.9
	6.0	68.2	25.3	4.9	1.6	28.0	7.8	2.4	27.5	7.7	7.7
	8.0	61.3	30.4	6.4	1.9	20.5	7.2	2.2	19.9	7.1	7.1
	10.0	55.7	34.0	7.8	2.5	16.5	6.7	2.0	15.8	6.6	6.6
	12.0	50.8	37.0	9.1	3.1	13.5	6.3	1.9	12.7	6.2	6.2
	14.0	47.0	39.4	10.3	3.3	10.5	5.7	1.8	9.7	5.5	5.5
0.422	0	100.0	0	0	0	46.0	7.5	3.3	46.0	7.5	7.5
	2.0	88.5	9.4	1.6	0.5	40.0	7.5	—	39.8	7.5	7.5
	4.0	78.9	16.9	3.2	1.0	33.5	7.5	—	33.2	7.4	7.4
	6.0	71.0	22.9	4.6	1.5	27.5	7.4	—	27.0	7.3	7.3
	8.0	63.9	28.1	6.0	2.0	24.0	7.2	—	23.4	7.1	7.1
	10.0	58.1	31.9	7.5	2.5	17.5	6.9	—	16.8	6.8	6.8
	12.0	53.1	35.1	8.8	3.0	13.5	6.5	—	12.7	6.3	6.3
	14.0	49.1	37.5	10.0	3.4	10.5	6.1	—	9.7	5.9	5.9
	16.0	45.7	39.3	11.2	3.8	9.5	5.5	—	8.6	5.3	5.3
	18.0	42.9	40.7	12.2	4.2	6.5	4.9	—	5.6	4.7	4.7
0.267	0	100.0	0	0	0	34.0	5.2	1.2	34.0	5.2	5.2
	2.0	92.4	6.3	1.1	0.2	27.0	4.6	—	27.0	4.6	4.6
	4.0	86.1	11.5	2.0	0.4	23.5	4.3	—	23.4	4.3	4.3
	6.0	80.7	15.9	2.8	0.6	20.5	4.1	—	20.4	4.1	4.1
	8.0	75.9	19.8	3.6	0.7	18.5	4.1	—	18.4	4.1	4.1
	10.0	71.5	23.2	4.4	0.9	16.0	4.1	—	15.8	4.1	4.1
	12.0	67.4	26.2	5.3	1.1	14.5	4.1	—	14.3	4.1	4.1
	14.0	63.8	28.8	6.1	1.3	13.0	4.1	—	12.8	4.1	4.1
	16.0	60.5	31.1	6.9	1.5	11.5	3.9	—	11.3	3.9	3.9
	18.0	57.5	33.1	7.7	1.7	10.0	3.4	—	9.7	3.4	3.4
	20.0	54.8	34.9	8.4	1.9	8.7	3.3	—	8.4	3.3	3.3
0.195	0	100.0	0	0	0	24.0	3.2	0.5	24.0	3.2	3.2
	4.0	89.8	8.9	1.1	0.2	20.5	3.1	—	20.5	3.1	3.1
	8.0	80.8	16.5	2.3	0.4	17.0	3.0	—	17.0	3.0	3.0
	12.0	72.9	22.9	3.6	0.6	14.0	3.2	—	13.9	3.2	3.2
	16.0	66.6	27.7	4.9	0.8	11.1	3.0	—	11.0	3.0	3.0
	20.0	61.2	31.8	6.1	0.9	9.0	3.1	—	8.9	3.1	3.1
	24.0	56.7	34.9	7.3	1.1	7.2	3.0	—	7.1	3.0	3.0
	28.0	52.9	37.4	8.5	1.2	5.5	2.7	—	5.4	2.7	2.7

を求めた。ただし組成 100% における速度 (初期反応速度) は図上微分および $x/W/F$ 対 W/F の図における $W/F=0$ の点の両者から決定した。以上の結果は第5表のとおりである。表には第5~11図から求めたその W/F における組成も示した。なお, 分圧は第1表のおのおの実験結果の平均値を用いた。

このようにしておのおの成分の反応速度が求められると, 次におのおの成分の不均化反応速度を決定しなければならないが, これらは実際には異性化反応速度に比し非常に小さいので, 全キシレン分圧が一定ならば成分分圧により反応速度定数は変化せず, 等しいと仮定した。すなわち

$$r_d = k_d \alpha_X^2 (p^2 + m^2 + o^2 + po + pm + mo)$$

において, その右辺の各項が $r_{ppd}, r_{mmd}, \dots$ を表わすと近似した。このようにすれば初期反応速度より k_d が求められ, 逆に k_d からその組成におけるおのおの成分の不均化反応速度を計算することができる。このようにして (7) 式から, たとえば *m*-キシレンについては

$$r_{mX} = r_m - r_{mmd} - \frac{r_{mod} + r_{mpd}}{2}$$

なる関係から r_{mX} を求めた。この結果も第5表に示した。かくして第5表の結果のすべてを用い, (9) 式に従って異性化反応速度定数比を最小二乗法により計算した。計算にあたり, 平衡定数は前述の $K_{pm}=2.22, K_{po}=1.11$ および $K_{mo}=0.50$ を使用した。またキシレン分圧それぞれに対して計算した結果は $\pm 10\%$ 前後で一致し, 速度定数比がキシレン分圧により変化する可能性は認められない。したがって水の添加によって反応機構が変化したという可能性は少ない。計算結果は第6表のとおりである。第6表の結果から判断すれば, *p*-キシレンから*m*-キシレンへの反応が最も速く, *p*-キシレンから*o*-キシレンおよびその逆反応は著しくおそいことになる。

第6表 *p*-キシレンを原料とする実験結果より求めた異性化反応速度定数比

$$K_{pm}=2.22, K_{po}=1.11, K_{om}=2.00$$

k_{mp}/k_{pm}	k_{om}/k_{pm}	k_{mo}/k_{pm}	k_{po}/k_{pm}	k_{op}/k_{pm}
0.451	0.686	0.343	0.141	0.127

3.3 異性化反応速度定数

以上のようにして速度定数比が算出されたので, 次に初期反応速度定数を各キシレン異性体につき求め, その分圧に及ぼす影響を確かめて, 一般式を誘導することを試みた。

さて, (2) 式を書きかえると, 全圧 1 atm においては

$$k_{pm} = k'_{pm} / (1 + \alpha_p K'_p + \alpha_m K'_m + \alpha_o K'_o + \alpha_E K'_E + \alpha_W K'_W) \\ = k''_{pm} / (1 + \alpha_p K''_p + \alpha_m K''_m + \alpha_o K''_o + \alpha_E K''_E) \dots (10)$$

で与えられる。

$$\text{ここに } W \text{ は水蒸気を示し, } K''_p = \frac{K'_p - K'_W}{1 + K'_W}, \\ K''_m = \frac{K'_m - K'_W}{1 + K'_W}, K''_o = \frac{K'_o - K'_W}{1 + K'_W}, K''_E = \frac{K'_E - K'_W}{1 + K'_W}, \\ k''_{pm} = \frac{k'_{pm}}{1 + K'_W} \text{ である。}$$

初期反応において, たとえば試料を *p*-キシレンとする場合, (10) 式で α_m, α_o および α_E はすべて 0 となるから次の関係が成立する。

$$k_{pmi} = k''_{pm} / (1 + \alpha_p K''_p) \dots (11)$$

これを書きかえると

$$1/k_{pmi} = 1/k''_{pm} + K''_p/k''_{pm} \alpha_p \dots\dots\dots (12)$$

かくて、前述のように本異性化反応が (1) および (2) 式に従うとすれば、初期反応速度定数の逆数は試料キシレン分圧と直線関係にあることになる。

そこでこれらの関係が存在するか否かを確かめるため、第1, 2 および 3 表より初期反応速度を求め、(1) 式に従って速度定数を算出した。初期反応速度の決定は前述の図上微分の方法によるとともに、 $x/W/F$ 対 W/F の図における $W/F=0$ の点との両者から決定した。以上を整理した結果は、第7表のとおりである。そこで第6表の速度定数比を用い、おのおのの速度定数をすべて k_{pm} へと転換した。たとえば o -キシレンの場合には

$$k_{pm}(o\text{-キシレン}) = (k_{op} + k_{om}) \times k_{pm} / (k_{op} + k_{om}) \\ = \frac{k_{op} + k_{om}}{0.686 + 1.141}$$

なる関係を用いた。これらの計算結果も併わせて、第7表に示した。

第7表 異性化初期反応速度定数

	キシレン分圧 α_X atm	反 応 速 度 r mol/hr·cat·g	反応速度定数 k mol/hr·cat·g·atm	$k \times (\frac{k_{pm}}{k})$
$p-X, k_{pm}$	1.00	0.068	0.068	0.068
	0.585	0.054	0.092	0.923
	0.422	0.046	0.109	0.109
	0.267	0.034	0.127	0.127
	0.195	0.024	0.123	0.123
$p-X, k_{po}$	1.00	0.0095	0.0095	0.067 ₄
	0.585	0.0082	0.0140	0.099 ₃
	0.422	0.0075	0.0178	0.126
	0.267	0.0050	0.0187	0.133
	0.195	0.0032	0.0164	0.116
$m-X, k_{mo}$	1.00	0.022	0.0220	0.064 ₂
	0.575	0.018	0.0313	0.091 ₃
	0.415	0.015	0.0361	0.105
	0.197	0.009	0.0457	0.133
$o-X, k_{op} + k_{om}$	1.00	0.052	0.0520	0.064 ₀
	0.586	0.047	0.0803	0.098 ₈
	0.417	0.039	0.0935	0.115
	0.197	0.021	0.107	0.132

以上のようにして求めた各 k_{pm} から $1/k_{pm}$ と α_X との関係求めた結果は第2図のとおりである。図よれば、キシレンの種類による速度定数の相違は全く認められず、(12)式の関係が成り立つことを示しており、前述の反応機構が妥当であることが裏付けされた。なお図において、 p -キシレンを試料とした k_{po} は最もばらついているが、これは実測値が小さいための測定誤差によるものであろう。そこでこれらにつき回帰直線を求めた結果は

$$1/k_{pm} = 9.392 \alpha_X + 5.422$$

となり、これを (11) 式の形にもどせば次のようになる。

$$k_{pm} = 0.184 / (1 + 1.73 \alpha_X) \\ \text{mol/hr} \cdot \text{cat} \cdot \text{g} \cdot \text{atm} \dots\dots\dots (13)$$

(13)式は各キシレン異性体いずれについても成立するから (11) 式との比較より

$$K''_p = K''_m = K''_o = 1.73$$

なる関係が得られ、初期反応速度定数のみならず、(11) 式による反応速度定数も (13) 式で表現できることになる。かくて (13) 式と第6表の速度定数比から全圧 1 atm におい

第2図 異性化初期反応速度定数とキシレン分圧の関係

て水蒸気によりキシレン分圧を変化させた場合のキシレン異性化反応速度定数はすべて与えられたことになる。

3.4 不均化反応速度定数

不均化反応が (3) および (4) 式に従うならば、異性化反応と同時に起っているから (4) 式の吸着平衡定数 K'_i は異性化と同一値をとることになる。すなわち、エチルベンゼンを含まない場合、 p -キシレン2分子の不均化反応速度定数は次式で表わされる。

$$k_{ppd} = k''_{ppd} / (1 + 1.73 \alpha_X)^2$$

これを書きかえらる

$$\sqrt{k''_{ppd}} = (1 + 1.73 \alpha_X) \sqrt{k_{ppd}}$$

したがって第1, 2 および 3 表の値を用いて $x/W/F$ 対 W/F の図の $W/F=0$ の点から、前述と同様に初期不均化反応速度および初期不均化反応速度定数を求めた。結果は第8表のとおりである。

第8表によれば、 k_{ppd} と k_{mmd} は等しく、 k_{ood} は若干小さい。しかし実際の混合キシレン組成は o -キシレンが 30% 以上になることはほとんどないので、 k_{ppd} , k_{mmd} , k_{ood} , k_{pmd} , k_{pod} , k_{mod} などすべて含めて速度定数を等しいとおけば、不均化反応速度定数は次のようになる。

$$k_d = 0.044 / (1 + 1.73 \alpha_X)^2 \text{ mol/hr} \cdot \text{cat} \cdot \text{g} \cdot \text{atm}^2 \dots\dots\dots (14)$$

したがって不均化反応速度は次式で示される。

$$r_d = \frac{0.044}{(1 + 1.73 \alpha_X)^2} \alpha_X^2 (p^2 + m^2 + o^2 + pm + po + mo)$$

4. エチルベンゼンについての実験結果の解析

第8表 不均化初期反応速度定数 $\sqrt{k''_d} = (1 + 1.73 \alpha_X) \sqrt{k_d}$

p-キシレン				m-キシレン				o-キシレン			
α_X	r_d	k_d	$\sqrt{k''_d}$	α_X	r_d	k_d	$\sqrt{k''_d}$	α_X	r_d	k_d	$\sqrt{k''_d}$
1.00	0.0067	0.0067	0.223	1.00	0.0050	0.0050	0.193	1.00	0.0035	0.0035	0.161
0.585	0.0031	0.0091	0.192	0.575	0.0042	0.0127	0.226	0.586	0.0021	0.0061	0.164
0.422	0.0033	0.0186	0.235	0.415	0.0025	0.0145	0.206	0.417	0.0015	0.0086	0.160
0.267	0.0012	0.0168	0.190	0.197	0.0010	0.0263	0.218	0.197	0.0005	0.0129	0.153
0.195	0.0005	0.0132	0.154								
平均 値 ($\alpha_X=0.195$ を除く)			0.210	平均 値			0.211	平均 値			0.160
$k_{ppd}=\frac{0.044}{(1+1.73\alpha)^2}$ mol/hr·cat·g·atm ²				$k_{mmd}=\frac{0.044}{(1+1.73\alpha)^2}$ mol/hr·cat·g·atm ²				$k_{ood}=\frac{0.026}{(1+1.73\alpha)^2}$ mol/hr·cat·g·atm ²			

シリカ-アルミナ系触媒の存在下においては, 前述のようにエチルベンゼンの異性化反応は起らず, その主たる反応はベンゼンとエチレンへの分解反応である。したがって分解量が非常に少ない場合は (5) および (8) 式より近似的に次式で表わされる。

$$x = r \cdot W/F = k_E \alpha_E \cdot W/F \dots (15)$$

実際に第4表から各一定分圧について [1-(エチルベンゼン濃度)] 対 W/F を点綴した結果, 直線関係が成り立つことが確かめられ, (15) 式と一致する結論が得られた。(15) 式からこの直線の勾配は反応速度を表わすことになる。そこで最小二乗法を適用し, 各分圧について反応速度および反応速度定数を求めた。その結果は第3図に示すとおりである。ただし試料エチルベンゼンが純粋でなく, 微量のトルエンが混在したため, $W/F=0$ において原点を通らなかった。

以上のようにして求めたエチルベンゼンの反応速度定数と分

第3図 エチルベンゼン反応速度

第4図 エチルベンゼン分解初期反応速度定数とエチルベンゼン分圧の関係

圧との関係は第4図のとおりで, 反応速度定数は

$$k_E = 0.00538 / (1 + 0.51 \alpha_E) \text{ mol/hr-cat.g-atm} \dots (15)$$

となり, (16) 式からすれば $K''_E = 0.51$ となる。

5. 速度定数一般式ならびに転化率の推定

以上, 各キシレンおよびエチルベンゼンのシリカ-アルミナ触媒上における反応の速度定数を求めた。実際の循環処理法において, 異性化工程に装入される原料は純粋物質ではなく, エ

第5図 生成油の組成

第6図 生成油の組成

第9表 シリカ-アルミナ触媒による常圧キシレン異性化における反応速度定数

触媒 Davison M-5, 約 200 hr 異性化反応に使用のもの, 形状 4×4 mm 円柱型, 1コの実重 0.428 g, 充テン時のみかけ密度 0.56 gr/cm³, 比表面積 202 m²/g, 細孔容積 0.49 cc/g, 細孔半径 48 Å²
 通油時間 5~15 min 反応温度 500°C
 キシレン異性化反応速度定数

$$k_{pm} = \frac{0.184}{(1 + 1.73\alpha_X + 0.51\alpha_E)} \text{ mol/hr} \cdot \text{cat} \cdot \text{g} \cdot \text{atm}$$

$$k_{mp} = \frac{0.0830}{(1 + 1.73\alpha_X + 0.51\alpha_E)} "$$

$$k_{mo} = \frac{0.0631}{(1 + 1.73\alpha_X + 0.51\alpha_E)} "$$

$$k_{om} = \frac{0.126}{(1 + 1.73\alpha_X + 0.51\alpha_E)} "$$

$$k_{op} = \frac{0.0234}{(1 + 1.73\alpha_X + 0.51\alpha_E)} "$$

$$k_{po} = \frac{0.0259}{(1 + 1.73\alpha_X + 0.51\alpha_E)} "$$

キシレン不均化反応速度定数

$$k_{xa} = \frac{0.044}{(1 + 1.73\alpha_X + 0.51\alpha_E)^2} \text{ mol/hr} \cdot \text{cat} \cdot \text{g} \cdot \text{atm}^2$$

エチルベンゼン分解反応速度定数

$$k_E = \frac{0.00538}{(1 + 1.73\alpha_X + 0.51\alpha_E)} \text{ mol/hr} \cdot \text{cat} \cdot \text{g} \cdot \text{atm}$$

第7図 生成油の組成

試料 m-キシレン

α=1.00 atm

α=0.415 atm

第8図 生成油の組成

第9図 生成油の組成

α=0.575 atm

α=0.197 atm

第10図 生成油の組成

テルベンゼンを含む混合キシレンであるから, (13) および (14) 式にはエテルベンゼンの吸着平衡定数を, また (16) 式にはキシレンの吸着平衡定数を含める必要がある。これをまとめれば第9表のとおりである。

次に速度定数の一般式についてその精度はどのぐらいかを確かめるため, 第1, 2, 3および4表の実験結果に対応して W/F に対する生成油組成を, キシレン分圧が副反応により変化しても速度定数は変化しないものと仮定して計算した。その結果は第5~11図のとおりである。図中の実線が計算値である。

また任意の組成の C_7 芳香族について計算した結果を第12および13図に示す。

6. 総括

以上, 反応温度 500°C , 全圧 1 atm , 水蒸気存在下における, シリカ-アルミナ触媒によるキシレンの異性化反応および不均化反応, ならびにエテルベンゼンの分解反

第11図 生成油の組成

第12図 混合キシレンの異性化計算結果 (I)

第13図 混合キシレンの異性化計算結果 (II)

応に関する反応速度一般式を Langmuir-Hinshelwood 機構にしたがって誘導した。

文 献

- 1) D.A. McCauley and A.P. Lien, *J.A.C.S.*, **74**, 6246 (1952).
- 2) J.F. Norris and G.T. Voala, *J.A.C.S.*, **61**, 2131 (1939).

- 3) P.M. Pitts, Connor and T.S. Leum, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 770 (1955).
- 4) L.N. Johnson and K.M. Watson, *Natl. Petrol. News, Tech. Sec.*, (8), 9 (1946).
- 5) H.F. Rase and R.S. Kirk, *Chem. Eng. Prog.*, **49**, 603 (1953).