循環処理法による *p*-キシレンの製造に関する研究

(第3報) 長期通油におけるシリカ-アルミナ系触媒の活性変化と再生*

雨宮登三** 常富栄一** 中村悦郎**
中沢孝夫** 清水 優*** 千葉博夫***

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

Deterioration of Activity of Silica-Alumina Catalyst in Long Run and its Regeneration

by Tōzō Amemiya, Eiichi Tsunetomi, Etsurō Nakamura,
Takao Nakazawa, Masashi Shimizu and Hiroo Chiba

Summary: The changes of the activities of silica-alumina catalysts for xylene isomerization were observed in the long run experiments which continued for about 1,000 hours excluding the time spent for regeneration, and some prescriptions for industrial operation were given as follows:

- 1) The catalytic activities for isomerization and disproportionation of xylene as well as for cracking of ethyl benzene decreased rapidly at the initial stage and gradually thereafter, and after almost 500 hours' run the activities were practically kept constant.
- 2) As far as the alumina contents of commercial silica-alumina catalysts were in such a range as 13~25 %, their initial activities were almost same.
- 3) In order to keep constant the material balance in the recycle system for production of *p*-xylene from mixed xylene, it is necessary to raise gradually either the partial pressure of xylene or the reaction temperature at the isomerization stage following the deterioration of catalyst activity.

結晶化・分離工程と異性化工程を組み合わせた循環処理法によって混合キシレンから *p*-キシレンを分離する場合に、異性化用触媒の長期通油による活性変化は、異性化反応条件の設定、物質収支などに大きな影響を及ぼすので、*p*-キシレン製造を工業的に実施するにあたり十分検討しておく必要がある。

よって本報では、長期通油実験におけるシリカ-アルミナ系触媒のキシレン異性化反応に対する活性変化を解析し、またその活性変化に対応しての反応条件の調整につき研究した結果を報告する。

1. 触媒活性と速度定数の関係

シリカ-アルミナ系触媒によるキシレンの異性化に際しては、同時にキシレン2分子からトルエンとトリメチルベンゼンを生成する不均化反応、およびエチルベンゼンのベンゼンとエチレンへの分解反応が併発する。

これらの併発反応の速度定数は次のごとく与えられる。

キシレンの異性化反応速度定数:

$$k_X = k_X' / (1 + \sum \alpha_i \cdot K_i')$$

$$k_X' = ELK_A' k'' e^{\frac{-\Delta E}{RT}}$$

キシレンの不均化反応速度定数:

$$k_{dX} = k'_{dX} / (1 + \sum \alpha_i \cdot K_i')^2$$

$$k'_{dX} = ELSK_A' K_B' k'' e^{\frac{-\Delta E}{RT}}$$

エチルベンゼンの分解反応速度定数:

$$k_{dE} = k'_{dE} / (1 + \sum \alpha_i \cdot K_i')$$

$$k'_{dE} = ELSK_A' k'' e^{\frac{-\Delta E}{RT}}$$

ここに E は触媒の有効係数、 L は活性吸着座の濃度、 S は隣接活性座の数、 K' は吸着平衡定数である。

したがって吸着平衡定数の温度による変化が大きくないとすれば、同一触媒の通油による活性変化は L の変化により、また異なる触媒では E および L の変化によりもたらされるものであるから、触媒活性については次の関係が成立する。

$$EL \propto k' e^{\frac{\Delta E}{RT}} = A \dots \dots \dots (1)$$

また活性度指数は、特定触媒に対する他の触媒の比較であるから次のごとく与えられる。

$$\text{活性度指数} = A_1/A_2 = E_1 L_1 / E_2 L_2 \dots \dots \dots (2)$$

なお1回の通油実験における触媒活性の変化は次式によく合致するといわれている。

$$k = k' / (1 + \sum \alpha_i \cdot K_i' + f(\theta))$$

ここに $f(\theta)$ は通油時間の関数である。

2. 実験方法

実験装置は第2報¹⁾に述べたものと同様である。

使用した触媒は主として Houdry S-65 (Al_2O_3 12.5%, 初

* 昭和35年12月22日受理

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

*** 丸善石油株式会社 Maruzen Oil Co., Ltd.

期比表面積 $450 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、長さ 4 mm、直径 4 mm の円柱型に成型せるもの) および Davison M-5 (Al_2O_3 13.0%, 長さ 4 mm、直径 4 mm の円柱型に成型せるもの) であるが、その他数種の触媒についても初期活性を比較した。

実験に用いた混合キシレン試料は市販の 5 度キシレンを結晶化・分離により *p*-キシレン濃度を 5~10% にしたものである。

反応条件は、Houdry S-65 触媒の場合は触媒量 50 g、原料流速 0.979 mol/hr 、水流速は主として 1.333 mol/hr (原料分圧として $\alpha=0.424 \text{ atm}$) とした。また反応温度は通油初期においては 480°C とし、通油経歴による活性低下に従ってしだいに上げ、通油時間 300 hr 付近では 515°C 、600 hr 付近では 530°C 、1,000 hr 付近では 550°C とした。また 1 回の通油時間は 10 hr 前後とし、いずれの場合にも 1 回の通油が終わったら触媒再生 (5% O_2 + 95% N_2 混合ガスを用いて流速 $1 \sim 2 \text{ l/min}$ 、温度 $500 \sim 550^\circ\text{C}$ にて約 4 hr 処理) を行ない、ついで次の実験を行なった。生成油は 1 回の通油実験ごとに一括して分析した。

Davison M-5 触媒についての反応条件も Houdry S-65 触媒の場合とほぼ同様である。

3. 結果の解析

3.1 キシレンの異性化反応

実験結果から、生成油のキシレン 3 異性体の割合はいずれの場合も熱力学的平衡組成の値と $\pm 1.5\%$ の範囲内で一致することが知られた。ただし、同一反応条件 (反応温度および分圧が一定の範囲) の結果を比較すると、通油経歴が長くなるにしたがい活性の低下する傾向が認められた。

しかし、循環処理系においてエチルベンゼンの分解反応の活性低下は系内におけるエチルベンゼン濃度の増大をもたらす、系の物質収支に大きく影響する。それゆえ循環系の平衡を保つためには、その活性低下に対応してエチルベンゼンの分解反応速度が常に一定になるように反応条件 (反応温度および原料分圧) をしだいにきびしくしなければならない。キシレンの異性化反応とエチルベンゼンの分解反応はともに 1 次反応であり、同時に起るものであるから、これら二つの反応の活性変化はほぼ比例すると予想され、また活性化エネルギーもそれほど著しい相違はないと考えられるので、このように反応条件をきびしくすれば、異性化反応速度も自動的に常に一定に保たれることになる。

以上述べたところから、Houdry S-65 および Davison M-5 触媒を使用した場合、後述のような反応条件を与えるならば生成油中のキシレン 3 異性体の割合は熱力学的平衡組

成とほぼ等しい組成を常にとるものと結論しうる。

3.2 キシレンの不均化反応およびエチルベンゼンの分解反応

キシレンの不均化反応およびエチルベンゼンの分解反応については (3) 式の A の値から活性の変化を解析した。すなわち第 2 報において誘導した (10) および (11) 式を用いて実験値から速度定数を算出し、第 2 報において求めた活性化エネルギーの項を用い、近似的に $k'=k$ とおけば (1) 式のおおのほは次のごとく変形される。

第1図 通油経歴と活性変化 Houdry S-65 触媒

(実線は Houdry S-65 触媒の値である)

第2図 通油経歴と活性変化 Davison M-5 触媒

第1表 各種シリカ-アルミナ系触媒の初期活性に関する実験結果

触 媒 の 種 類	液収率 (wt%)	反応 温度 (°C)	通油 時間 (min)	生 成 油 の 組 成 (mol%)										3 異性体比(mol%)			発 生 ガス量 l/kg
				ベンゼ ン	トルエ ン	C ₈ 芳香族	p-キシ レン	m-キシ レン	o-キシ レン	エチルベ ンゼン	C ₉ 芳香族	h	p-	m-	o-		
Davison M-5	99.1	500	原 料	0.6	98.9	6.5	56.8	17.7	17.9	0.5			8.1	70.1	21.8	4.72	
			0~900	2.7	3.9	90.1	18.0	39.3	17.9	14.9	2.8	0.5	24.0	52.2	23.8		
Houdry S-65	99.4	480	原 料	0.4	99.4	6.9	57.9	20.7	13.7	0.2			8.1	67.7	24.2	6.33	
			0~450	1.7	3.4	92.0	18.6	42.3	19.5	11.6	2.2	0.7	23.1	52.6	24.3		
			450~950	1.0	2.6	94.4	18.7	43.6	19.8	13.3	1.8	0.2	22.7	53.1	24.2		
Houdry S-45	99.4	500	原 料			100.0	8.4	65.4	10.3	15.9			10.0	75.8	12.2	10.5	
			0~50	2.1	5.1	87.7	17.6	40.5	17.0	12.6	4.1	1.0	23.4	53.9	22.7		
Houdry 天然白土	100	500	原 料			100.0	8.4	65.4	10.3	15.9			10.0	75.8	12.2	4.1	
			0~50	0.5	1.6	96.8	14.2	53.4	14.1	15.1	1.1	≒0	17.4	65.3	17.3		
C.C.I. No. 306	99.9	500	原 料			100.0	8.4	65.4	10.3	15.9			10.0	75.8	12.2	7.21	
			0~50	2.5	4.4	89.3	17.6	41.8	17.7	12.2	3.2	0.6	22.8	54.2	23.0		
			100~150	2.1	3.9	91.1	18.2	42.1	17.5	13.2	2.6	0.3	23.4	54.1	22.5		
			200~250	2.2	4.3	90.1	18.0	41.4	17.6	13.1	3.2	0.2	23.4	53.8	22.8		
C.C.I. No. 298	99.1	500	原 料			100.0	8.4	65.4	10.3	15.9			10.0	75.8	12.2	8.36	
			0~50	1.9	2.7	93.5	17.8	44.2	18.0	13.5	1.8	0.1	22.2	55.4	22.4		

注: W=50.0 g, F=0.979 mol/hr, α=0.424 atm.

$$\left. \begin{aligned} A_{dx} &= k_{dx} e^{\frac{9.96 \times 10^3}{T}} \\ A_{de} &= k_{de} e^{\frac{11.74 \times 10^3}{T}} \end{aligned} \right\} \dots (3)$$

なお上式の A の値は, $k'=k$ と近似したことによりその絶対値は求められなくとも, 各成分の分圧が一定ならば触媒の活性に比例すると考えられる。

以上のようにして A_{dx} および A_{de} を求めた結果は, Houdry S-65 触媒については第1図に, Davison M-5 触媒については第2図に示す。また数種の触媒の初期活性についての結果を第1表および第2表に示す。

Houdry S-65 触媒の長期活性変化は第1図から知られるように, 相当大きく, A_{de} は 200 hr 付近と 700~900 hr 付近とを比較すると後者の活性は前者のその 40~50% 前後となる。ただし 600 hr 以後では活性の低下はきわめて少なくなり, 安定化してくる。このような傾向は A_{dx} についてもいえることであるが, A_{de} と A_{dx} について比較した場合, 初期においては A_{dx} のほうがその低下速度は大きい。これは2次反応と1次反応との相違に起因しているのではないかと考えられる。

また, Davison M-5 触媒に関しては, 0~200 hr までの値は A_{de} および A_{dx} とともに Houdry S-65 触媒とほとんど一致しているが, 600 hr 以後においては, A_{de} は Houdry S-65 触媒に比し若干活性が強く, A_{dx} は明瞭にその傾向を示している。また活性の低下も 200~300 hr 以後はきわめて少なくなり, 安定化してくる。

したがって, 両触媒とも通油初期においては活性の急激な減少が認められるが, ある一定の経歴後は活性は安定化してくる。安定化後の活性は A_{de}, A_{dx} とともに Davison M-5 触媒のほうが高く, また安定化する時間も Davison M-5 触媒の

第2表 各種シリカ-アルミナ系触媒の初期活性

触媒の種類	通油経歴	A		活性度指数	
		A_{de}	A_{dx}	エチルベンゼン	キシレン
Davison M-5 4 mm×4 mm 円柱型 Al ₂ O ₃ 13.0%	中間試験にて 200 hr 通油	1.52×10^4	1.46×10^3	1	1
	0~900 min 平均	3.72×10^4	4.07×10^3	2.45	2.79
Houdry S-65 4 mm×4 mm 円柱型 Al ₂ O ₃ 12.5%, 初期比表面積 450~500 m ² /g	0~450 min 平均	4.32×10^4	5.45×10^3	2.84	3.73
	450~950 min 平均	2.35×10^4	3.92×10^3	1.55	2.69
Houdry S-45 4 mm×4 mm Al ₂ O ₃ 12.5%, 初期比表面積 300 m ² /g	0~50 min 平均	3.16×10^4	5.35×10^3	2.08	3.66
Houdry 天然白土 Al ₂ O ₃ 45.0%, 初期比表面積 85~100 m ² /g	0~50 min 平均	0.69×10^4	1.38×10^3	0.454	0.945
C.C.I. No. 306 3/16 in×3/16 in 円柱型 Al ₂ O ₃ 25.0%	0~50 min 平均	3.72×10^4	4.45×10^3	2.45	3.05
	100~150 min 平均	3.16×10^4	3.88×10^3	2.08	2.66
	200~250 min 平均	3.32×10^4	4.38×10^3	2.18	3.00
C.C.I. No. 298 1/4 in×1/4 in 円柱型	0~50 min 平均	2.92×10^4	2.54×10^3	1.92	1.74

注: 活性度指数は Davison M-5 触媒を混合キシレンの異性化に中間装置にて 200 hr 通油したものの活性に対して求めたものである。

ほうが早いと結論しうる。

次に第2表に示すごとく数種の触媒の初期活性をみると, Davison M-5, Houdry S-65, S-45 および C.C.I. No. 306 触媒についてはいずれも同程度とみなすことができる。したがって通油経歴の短いうちはいずれの触媒を用いても大差ないと推定される。これに対し, C.C.I. No. 298 触媒は上記のものに比べ若干低く, また Houdry 天然白土触媒は全く問題にならない。Houdry 天然白土触媒はアルミナ含有量が前者のシリカ-アルミナ系触媒に比し過度に大きいので, 活性の低いことは当然で, これは活性吸着座の濃度の問題であろう。

3.3 触媒の活性変化と反応条件

以上のように, シリカ-アルミナ系触媒をキシレンの異性化反応に用いた場合, 初期においては急激な活性低下があり, 一定経歴後は活性の安定化することを知った。そこでこの活性変化により異性化反応の条件がどのようになるかについて考察した。

物質収支の計算結果からエチルベンゼンの転化率の変化は極

端に系の循環量に影響することを知った。このことは装置容量の許容限界を決定するためにも大きな問題である。したがって工業装置による実際の運転条件としては、通油経歴のいかんにかかわらずエチルベンゼンの転化率が一定値をとるように反応条件を変化させることが望ましいと考えられる。

そこで Houdry S-65 触媒による実験結果から、原料中のエチルベンゼン濃度 (E_F) に対する生成油中のエチルベンゼン濃度 (E_P) の比 (E_P/E_F) を一定とした場合に、その反応条件が通油経歴とともにどのように変化するかを第1図の結果に基づいて計算した。

E_P/E_F は第2報の結果から知られるごとく、反応条件が与えられれば E_F のいかんにかかわらず一定であるので、 E_P/E_F の値として、第2報において求めた Davison M-5 触媒の 200 hr 通油経歴の場合の実験値、すなわち $W/F=51.1$, $\alpha=0.424$ atm, 反応温度 500°C において 0.9228 , 515°C において 0.8894 , 530°C において 0.8667 の値を用いた。

計算は第2報の (11) 式を用い E_P/E_F , W/F および α より k_{dE} を求め、そのときの通油経歴における第1図の A_{dE} の値より (3) 式に従って反応温度を算出した。またこの温度におけるキシレン転化量は原料濃度によって変化するが、 $1/X_P-1/X_F$ は濃度には無関係であるので、キシレンについては上述のようにして求めた反応温度およびそのときの通油経歴における第1図の A_{dX} の値から、(3) 式に従って k_{dX} を求め、第2報の (10) 式を用いて k_{dX} , W/F および α より $1/X_P-1/X_F$ の値を求めた。その結果は第3図のとおりである。

図から、エチルベンゼンの分解反応における E_P/E_F を一定に保つためには、通油経歴が初期の場合と 700 hr 後とでは約 80°C の温度上昇を必要とすることが知られる。しかしそれ以後はそれほど急激な温度変化を必要とせず、ほぼ一定温度となる。また p -キシレンの収率に大きく影響するキシレンの副反応は、通油経歴 100 hr までは一定であるが、以後急激に減少し、700 hr 以後はほぼ一定となる。

以上これらの結果およびそれに基づいて行なった物質収支の計算結果から、系内の循環量、系内のエチルベンゼン濃度および p -キシレン収率を一定にする方向をとるために、その作業条件に応じて、反応温度あるいはキシレンの分圧を触媒の活性低下につれて徐々に高めていかなければならないことが知られる。

一般に分圧を高くすることは炭素析出量を増加させ、再生を困難にすることが知られている。しかるに本実験からも、初期においては分圧を高めることによる炭素析出量の増加の傾向は認められたが、触媒活性の安定化にともない通油経歴が数 100 hr 以降ではそれほど著しくなく、たとえば分圧 0.424 atm と 0.595 atm では炭素析出量の相違はほとんど認められなかった。

4. 総 括

1) シリカ-アルミナ触媒 Houdry S-65 および Davison M

第3図 通油経歴と反応条件

-5 を用い、 p -キシレン濃度 5~10% の混合キシレンを試料として、通油-再生のくりかえしによる長期通油実験を行ない、キシレンの異性化反応と不均化反応およびエチルベンゼンの分解反応に対する活性変化について解析し、両触媒とも通油初期においては活性の急激な減少が認められ、一定の通油経歴後は活性は安定化してくることを知った。

2) 数種のシリカ-アルミナ系触媒の初期活性を調べた結果、現在工業的に使用されているシリカ-アルミナ系接触分解用触媒でアルミナ含有量が 13~25% 範囲のものであれば、通油経歴の短いうち、いずれの触媒を使用しても、キシレンの異性化反応と不均化反応およびエチルベンゼンの分解反応に対する活性は大きな差がないことを知った。

3) 長期通油による触媒の活性変化に対応しての反応条件の調整および循環系の物質収支について検討した結果、循環量、エチルベンゼン濃度および p -キシレン収率を一定に保つためには触媒の活性低下につれて徐々に反応温度あるいはキシレン分圧を高める必要があることを知った。

文 献

1) 兩宮, ほか, 石油誌, 3, 988 (1960).

訂 正

第1報 [3, (10), 813 (1960)] の英文表題, 要旨および本文を下記のとおり訂正いたします。

訂正箇所	誤	正
表 題	...from Xylen Mixture...	...from Xylene Mixture...
要旨 3 行目	...was caused accompanied by the...	...was caused to accompany the...
要旨 4 行目	...passing thru the fixed	...passing through the fixed
本文 815 ページ左下から 2 行目	比表面積 $2.02 \text{ m}^2/\text{g}$	比表面積 $202 \text{ m}^2/\text{g}$