循環処理法による *p*-キシレンの製造に関する研究

(第4報) 各種形状の反応器による異性化*

雨宮登三** 常富栄一** 中村悦郎** 中沢孝夫**

Production of *p*-Xylene from Xylene Mixture by Recycle Process (Part IV) Isomerizations in the Reactors of Various Types

by Tōzō Amemiya, Eiichi Tsunetomi,
Etsurō Nakamura and Takao Nakazawa

Summary: Catalytic isomerizations of mother liquor xylene obtained by the crystallizing-out of *p*-xylene from mixed xylenes were carried out in three reactors of different types, each containing 1 kg of silica-alumina catalyst, under the optimum reaction conditions which were determined by the data of fundamental experiments.

The height of catalyst had practically no effects on the total reactions and the heat of reaction was very-small in accordance with the theoretical calculations.

From the results, the authors concluded that the data of catalytic isomerization of xylene in laboratory scale should be directly applied to industrial operations.

一般に、反応装置の設計に際して、その基礎資料としてあらかじめ求めておかなければならぬ事項としては、反応系の物理および化学定数、反応速度、触媒の特性、物質および熱移動に関する資料等がある。

著者らはキシレンの接触異性化を工業的に実施するための基礎資料として、その反応速度、触媒の特性等についてすでに検討したが^{(1),(2),(3)}、このほかに反応流体の触媒表面への拡散および流体の混合等の物質移動の問題、ならびに反応熱等の熱移動の問題について検討しておく必要があると考えた。

よって本報では、これらの因子がどのように影響するかを明らかにする目的で、基礎実験により設定された反応条件を用いて、中間規模装置により実験した結果について報告する。

1. 触媒表面への流体の拡散

第1⁽¹⁾、2⁽²⁾報において、キシレンの異性化反応は表面反応が律速段階であるとして実験結果を解析したが、実際に拡散抵抗の影響を無視しうるかどうか、また基礎実験の結果をそのまま実装置設計のための基礎資料として用いても支障ないかどうか等を検討しておく必要があると考え、以下若干の試算を行なった。

$A \rightleftharpoons R$ で表わされる触媒界面における1次反応において、総括反応速度 r_0 は定常状態にては次式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} r_0 &= U_{AR}(\alpha_{Ag} - \alpha_{Rg}/K_{AR}) \\ U_{AR} &= 1/ak_{GA} + 1/k_{AR} + 1/ak_{GR} \cdot K_{AR} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (1)$$

また Wilhelm⁽⁴⁾ によれば次の関係が成立する。

$$\begin{aligned} Z &= (HRU)_{AR}(NRU)_{AR} = [(HTU)_A + (HCU)_{AR} \\ &\quad + (HTU)_R/K_{AR}](NRU)_{AR} \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

上式の各項は次のごとく表わすことができる。

$$\left. \begin{aligned} (HTU)_A &= G/ak_{GA}M_{av}\pi\rho_B \\ (HCU)_{AR} &= G/k_{AR}M_{av}\pi\rho_B \\ (HTU)_R &= G/ak_{GR}M_{av}\pi\rho_B \\ (NRU)_{AR} &= \int \frac{\alpha_{Ag}P}{\alpha_{Ag}F\alpha_{Ag} - \alpha_{Rg}/K_{AR}} \frac{-d\alpha_{Ag}}{K_{AR}} \dots\dots\dots (3) \\ &= \frac{K_{AR}}{1+K_{AR}} \ln \frac{A_F - A_e}{A_P - A_e} \end{aligned} \right\}$$

Hougen⁽⁵⁾ によれば

$$(k_{Gi}M_{av}\pi/G)(\mu/\rho D_{iav})^{2/3} = 1.82(D_P G/\mu)^{-0.51}$$

ただし $Re < 350$

ここに Z は触媒層高、 G は質量速度、 a は触媒単位質量あたりの表面積、 k_{GA} および k_{GR} は A および R の物質移動係数、 k_{AR} は界面反応速度定数、 M_{av} は流体の平均分子量、 π は境界膜の全圧力、 ρ_B は触媒のみかけ密度、 α_{Ag} および α_{Rg} は A および R の分圧、 A_F および A_P は原料油および生成油中の A の濃度、 A_e は A の異性化平衡値濃度、 μ は流体粘度、 ρ は流体密度、 D_{iav} は i 成分の拡散係数、 D_P は球に換算した触媒径である。

これらの関係から、 $(HCU)_A \gg (HTU)_A \approx (HTU)_R/K_{AR}$ ならば、 Z のいかにかわからず、 W/F さえ一定ならば転化率は変化なく、また $(HCU)_{AR} \ll (HTU)_A \approx (HTU)_R/K_{AR}$ ならば拡散が律速段階となり、 Z が大きくなるとともに転化率は大きくなる。したがって W/F の同一値に対する触媒層高と転化率の関係を求めることが可能となる。

以上にしたがって本異性化反応について試算を行なった。反応条件は、 $W/F = 51.1 \text{ hr} \cdot \text{kg(触媒)}/\text{kmol}$ 、原料分圧 0.424 atm 、水分圧 0.576 atm 、反応温度 515°C とした。この場合 $F_T/W = 2.55 \text{ kmol}/\text{hr} \cdot \text{kg(触媒)}$ (F_T は全流体速度)、 $G = 1430 \text{ Zkg}/$

* 昭和35年12月22日受理

** 資源技術試験所 Resources Research Institute

第1表 触媒および流体の性状

触媒の性状		流体の性状 温度 515°C, 原料分圧 0.424 atm	
型 状	径 4 mm 長さ 4 mm の内柱型	粘 度	$7.54 \times 10^{-2} \text{ kg/m} \cdot \text{hr}$
1 コの重さ	$4.28 \times 10^{-5} \text{ kg}$	平均分子量	55.3 kg/kmol
真の密度	2,300 kg/m ³	平均密度	0.855 kg/m ³
1 コのみかけ密度	851 kg/m ³	拡散係数	DC_{2av} 0.218 m ² /hr
充填時のみかけ密度	561 kg/m ³		DC_{4av} 0.118 "
単位質量あたりの表面積	1.76 m ² /kg		DC_{7av} 0.103 "
外部空間率	0.340		D_{p-Xav} 0.0940 "
内部空間率	0.630		D_{m-Xav} 0.109 "
球としての径	$4.2 \times 10^{-3} \text{ m}$		D_{o-Xav} 0.0975 "
			DE_{av} 0.0990 "
			$D_{1,2,T.M.Bav}$ 0.0815 "

m²・hr となり, その際の触媒および流体性状は第1表のとおりである。なお (HCU) を求めるには k_{AR} を知らなければならないが, 第2報²⁾ で求めた反応速度定数は厳密には U であるから, 第2報で求めたその値を用いて, そのときの実験条件より, (4) および (1) 式から k_{AR} を求めた。その結果は次のとおりである。

$$m\text{-キシレン} \quad k_{mp} + k_{mo} = 0.0814$$

$$K_m = 0.896$$

$$o\text{-キシレン} \quad k_{op} + k_{om} = 0.0734$$

$$K_o = 2.90$$

$$\text{エチルベンゼン} \quad k_E = 0.00540$$

この結果から, エチルベンゼンについては拡散の影響は全くなく, m -および o -キシレンの反応に対しては多少影響があるように思われた。

以上から Z に対する (NRU) を計算し, これから Z と転化率との関係を求めた結果は第2表のとおりである。

第2表から知れるように, $Z=5 \text{ cm}$ から $Z=\infty$ にいたるまでの生成油組成の変化はせいぜい 0.2% 以内であり, これは無視しうることがわかる。いいかえれば, 触媒層高による生成油の組成変化は触媒表面への拡散を対象とするかぎり, 本実験の範囲内では全くないといえる。

2. 反応熱の推定

異性化反応の反応熱は, 生成物組成が明らかであれば, ただちに計算することができる。その一例を第3表に示す。

計算に用いた反応条件は, 触媒として Davison M-5 (200 hr 使用後のもの) を用い, キシレン分圧を 0.424 atm, 反応温度を 515°C, 原料中のエチルベンゼン濃度を 22.5% と仮定した。(したがって生成油は第2報²⁾ において報告したとおり計算により求めることができる。)

第3表の結果から, キシレンの異性化反応は原料 1 mol あた

第2表 触媒層高と生成物の組成

		$Z=\infty$	$Z=100 \text{ cm}$	$Z=40 \text{ cm}$	$Z=18.18 \text{ cm}$	$Z=5 \text{ cm}$
m -キシレンの反応	$(HTU)_m$	0	0.49cm	0.31cm	0.20cm	0.11cm
	$(HTU)_{op}$	0	0.59cm	0.37cm	0.25cm	0.13cm
	K					
	$(HCU)_m$	$\sim$	56.60cm	22.65cm	10.29cm	2.83cm
	$(NRU)_m$	1.767	1.732	1.715	1.692	1.632
	$\left(\frac{m}{X}\right)$	52.92%	52.94%	52.95%	52.96%	52.99%
o -キシレンの反応	$\left(\frac{m-m_c}{X}\right)$	0.22%	0.24%	0.25%	0.26%	0.29%
	$(HTU)_o$	0	0.52cm	0.33cm	0.22cm	0.11cm
	$(HTU)_{mp}$	0	0.18cm	0.11cm	0.07cm	0.04cm
	K					
	$(HCU)_o$	$\sim$	62.80cm	25.10cm	11.41cm	3.14cm
	$(NRU)_o$	1.593	1.575	1.566	1.554	1.520
	$\left(\frac{o}{X}\right)$	25.79%	25.80%	25.81%	25.82%	25.85%
	$\left(\frac{o-o_c}{X}\right)$	0.59%	0.60%	0.61%	0.62%	0.65%
	$\left(\frac{P_c-P}{X}\right)$	0.81%	0.84%	0.86%	0.88%	0.94%

エチルベンゼンの分解反応は触媒層高による生成物の変化は全くない。

注) $W/F=51.1$, $\alpha_F=0.424$, $G=1,430 \text{ Z}$, 原料キシレン組成は $p:m:o=7.8:62.0:30.2$ 。

第1図 反応装置の概略

第3表 異性化反応の反応熱 (800°K)

	C_1	C_6	C_7	$p\text{-X}$	$m\text{-X}$	$o\text{-X}$	E_1B	MEB	1,3,5-TMB	1,2,4-TMB	1,2,3-TMB	C_{10}	$\Sigma \Delta H_f$	反応熱 $-\Delta H$ kcal/mol
生成熱 kcal/mol	+9.700	+15.510	+6.399	-2.586	-2.598	-1.858	+0.798	-7.75	-11.930	-11.260	-10.300	-11.480		
原料組成				0.0580	0.4624	0.2246	0.2550							
原料生成熱 kcal/mol				-0.1500	-1.2013	-0.4173	+0.2035							
生成物の組成 %	0.0218	0.0236	0.0139	0.1588	0.3789	0.1841	0.2268	0.0008	0.0022	0.0061	0.0012	0.0036	-1.5651	-0.4805
生成物の生成熱 kcal/mol	+0.2115	+0.3660	+0.0889	-0.4107	-0.9844	-0.3821	+0.1810	-0.0062	-0.0262	-0.0687	-0.0124	-0.0413	-1.0846	

注) 各成分生成熱は API Project 44 による。MEB は各異性体の平均値を, C_{10} は n -Butyl benzene の値を用いた。

り, 0.48 kcal の吸熱反応であること, 吸熱のもっとも大きなものはエチルベンゼンの分解反応で, キシレンの異性化および不均化の反応熱はほとんどないことが知られる。したがって吸熱による温度降下は $C_p = 0.0665$ kcal/mol·deg から $0.48/0.0665 \approx 7.2^\circ\text{C}$ となり, 反応器の入口と出口で数度の温度差を生ずるにすぎず, 反応熱の問題はほとんど考慮する必要がないと結論する。

3. 実験方法

上述のように, 触媒層高が生成物の組成におよぼす影響および反応熱による熱の出入はほとんど無視しようと予想されるが, これを実験的に確かめる目的で形状の異なる3種の反応器による中間規模実験を行なった。

実験装置の概略および反応器の詳細はそれぞれ第1図および第2図に示すとおりである。

第1図において, 原料ならびに水は上部タンクから落差により流量計③および④, 蒸発器⑤, さらに予熱器⑥をへて反応器⑦にはいる。反応器として⑧を使用する場合には⑦を予熱器として利用する。生成油は凝縮器⑨で凝縮され, 分離器⑩をへて外部へ抜きとられ, 水と分離して計量される。発生ガスはガス流量計⑪で計量し, 外部に放出する。通油が終わったならば一定量の水蒸気を通し, ついで送風機で一定流速の空気を送り込み, 触媒の再生を行なう。第2図における反応器(I)は第1図における⑦に相当し, 反応器(II)および(III)は⑧に相当する。

実験開始にあたっては, まず水を 1 l/hr 以上の流速で流し, 各部の温度が所定の温度になったとき (数時間後), 原料の通油を開始した。通油時間は 15 hr で, 1 回の実験における通油量は約 30 l である。触媒は Davison M-5 触媒 (長さ 4 mm, 直径 4 mm の円柱型) を 1 kg 用いた。その全容積は約 2 l であった。実験はすべて同一触媒で行なったため, 反応器をとりかえるたびにその触媒をつめかえて使用した。したがって触媒の通油経歴はしだいに長くなるわけである。用いた原料は日本鋼管 (株) 製 3 度キシレンより α -キシレンを結晶化・分離したものである。分析は, 当初ガス クロマトグラフを利用しえなかったため, 蒸留-熱分析併用法で行なったが, その後, 実験 (5), (6) および (7) の全生成油を一括したもの, ならびに原料についてはガス クロマトグラフによる分析も行なった。

4. 実験結果ならびに考察

実験結果を第4表および第3図に示す。第4表に示した値はすべて蒸留-熱分析併用法により分析した結果である (この分析

第2図 反応器の形状 (触媒は 1 kg)

第3図 実験結果 (反応条件は平均値を示す)

法は分析値に多少のかたよりがあり, またパラフィンおよびナフテンはエチルベンゼンの中に包含されるという欠点があるが, 相対的傾向を知るためにはさしつかえない。前述のように, これらの実験はいずれも同一触媒で行なったため, 触媒の活性変化の影響もあるから, その影響をできるだけ除くため, 実験 (4) を行なった後, 本実験とはほぼ同一条件で約 100 hr の通油を行ない, 150 hr 以上の通油経歴をもたせたうえで, 実験 (5) 以下を行なった。

得られた結果をみると, 異性化反応の変化は全く認められず, ただ副反応の変化のみが認められる。このことを触媒層高および触媒活性からみれば, 前述のように触媒層高の相違は反応速度の大きい異性化反応のみに影響し, 触媒活性の相違は副反応に比較的大きく影響するといえるので, 触媒層高による影響は全くないことが再確認される。

また原料ならびに実験 (5), (6) および (7) のおのおのの生

第4表 実験結果

	通油時間 min	原料流速 kg/hr	$\frac{W}{F}$ hr·kg/kmol	原料分圧 atm	反応温度 °C	液収率 wt%	生成油の組成 mol%									3 異性体比 mol%			発生ガス vol%			
							C ₆	C ₇	C ₈	p	m	o	E	C ₉	p	m	o	量 l/kg	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	
実験 1	0~90	1.87	56.8	0.412	500±10	98.2	0	4.0	91.5	19.4	43.0	18.9	10.2	4.1	23.9	52.9	23.2	3.64	19	22	59	
反応器 (I) Z 0.95 m	90~180	2.10	51.8	0.456	501±10		0	2.9	93.8	18.7	45.1	19.2	10.8	3.3	22.6	54.3	23.1	2.17	20	26	54	
	180~270	2.03	52.4	0.476	500±5		0	2.9	93.8	18.9	44.6	19.9	10.4	3.3	22.7	53.6	23.9	2.74	27	28	45	
触媒経歴 4.4~14.4 hr	270~360	1.90	55.9	0.443	502±5		0	2.3	94.4	18.9	44.4	19.4	11.7	3.3	22.9	53.6	23.5	3.23	27	28	45	
原料組成 p:m:o:E	360~450	2.00	53.0	0.496	503±5		0	2.9	94.0	18.9	43.9	19.7	11.5	3.1	22.9	53.2	23.9	3.19	26	34	40	
	450~540	1.90	55.9	0.487	503±5		0	2.8	93.8	18.7	44.6	19.4	11.2	3.3	22.6	53.9	23.5	3.00	24	39	37	
7.7:64.4:13.6:14.3	540~600	2.15	49.4	0.398	503±5	0	2.4	94.2	18.8	44.4	18.5	12.5	3.4	23.0	54.4	22.6	2.39	25	27	38		
実験 2	0~100	1.60	66.2	0.283	494±2	97.8	0	1.6	95.8	18.1	46.2	19.8	12.6	2.6	21.7	55.5	23.8	2.25	37	17	46	
反応器 (III) Z 0.05 m	100~200	2.08	50.9	0.401	492±2		0	1.2	96.7	19.0	45.9	19.5	12.3	2.1	22.5	54.4	23.1	1.39				
	200~300	1.93	54.9	0.373	493±2		0	1.6	96.5	18.5	44.8	20.1	11.2	1.9	21.7	52.5	23.8	1.53	37	20	44	
触媒経歴 14.4~29.4 hr	300~400	1.99	53.2	0.401	495±1		0	1.3	96.5	19.0	45.9	20.0	11.6	2.2	22.4	54.0	23.6	1.41				
原料組成 p:m:o:E	400~500	1.95	54.3	0.403	496±2		0	1.2	96.9	19.0	45.8	20.3	11.6	1.9	22.4	53.8	23.8	1.32				
	500~600	2.00	53.0	0.407	500±1		0	1.7	96.2	19.2	46.2	20.1	10.7	2.1	22.5	54.0	23.5	1.38	28	29	43	
7.7:64.4:13.6:14.3	600~720	1.87	56.6	0.423	500±1	0	1.6	96.2	19.2	45.5	20.0	11.4	2.2	22.6	53.8	23.6	1.44					
	720~820	1.88	56.4	0.429	499±1	0	1.3	96.1	19.2	45.6	20.1	11.1	2.6	22.6	53.7	23.7	1.43					
	820~900	2.10	50.5	—	496±1	0	2.0	95.8	19.2	46.1	19.9	10.6	2.2	22.5	54.1	23.4	0.79	23	32	45		
実験 3	0~100	1.85	57.3	0.269	510±10	99.6	0.4	2.6	93.7	19.9	44.6	20.0	9.3	3.3	23.6	52.7	23.7	3.07	23	13	64	
反応器 (II) Z 0.17 m	100~200	2.07	51.2	0.470	516±3		0	2.5	93.8	19.2	43.6	19.9	11.1	3.7	23.2	52.8	24.0	2.55				
	200~300	2.05	51.7	0.372	505±3		0	2.5	95.9	19.5	45.4	20.1	11.1	1.6	23.0	53.4	23.6	1.59	24	28	48	
触媒経歴 29.4~44.4 hr	300~400	1.97	53.8	0.263	503±2		0	1.8	95.9	19.2	45.4	20.1	11.2	2.3	22.7	53.6	23.7	1.64				
原料組成 p:m:o:E	400~500	1.93	54.9	0.422	503±2		0	1.6	95.6	19.1	45.4	20.2	11.7	2.8	22.6	53.5	23.9	1.98				
	500~600	2.09	50.7	0.375	508±3		0	1.8	95.9	19.1	45.2	19.9	11.1	2.3	22.7	53.7	23.6	1.65	35	12	53	
7.7:64.4:13.6:14.3	600~700	1.93	54.9	0.363	506±2	0	1.8	95.7	19.2	45.3	20.1	11.7	2.5	22.7	53.5	23.8	1.78					
	700~800	1.95	54.3	0.334	504±2	0	1.5	96.7	19.4	45.6	20.3	11.4	1.8	22.7	53.5	23.8	3.96					
	800~900	2.29	46.3	0.338	504±2	0	1.0	97.6	19.2	45.7	20.3	12.4	1.4	22.5	53.7	23.8	2.09	41	17	42		
実験 4	0~100	1.77	59.9	0.324	505±10	99.5	0	2.3	94.5	19.0	44.7	20.0	10.8	3.2	22.7	53.4	23.9	2.17	47	18	35	
反応器 (II) Z 0.17 m	100~200	2.05	51.7	0.412	508±3		0	1.6	96.2	19.1	45.3	20.0	11.7	2.2	22.6	53.7	23.7	1.46				
	200~300	2.04	52.0	0.402	503±1		0	1.5	97.1	19.1	45.6	20.3	12.0	1.4	22.5	53.6	23.9	1.23	30	27	43	
触媒経歴 44.4~59.4 hr	300~400	1.99	53.3	0.414	500±2		0	1.4	96.2	20.1	44.5	19.2	12.3	2.4	24.0	53.0	23.0	1.13				
原料組成 p:m:o:E	400~500	2.01	52.7	0.410	498±3		0	1.2	96.1	19.3	44.8	19.7	12.4	2.7	23.1	53.6	23.5	1.11				
	500~600	2.11	50.2	0.415	501±2		0	1.4	96.5	19.0	45.3	19.9	12.3	2.1	22.6	53.8	23.6	0.97	30	29	41	
7.4:65.4:14.4:12.8	600~700	1.84	57.6	0.400	499±2	0	1.4	96.6	18.8	45.0	20.1	12.7	2.0	22.4	53.6	24.0	1.29					
	700~800	2.09	50.2	0.412	497±2	0	0.9	97.1	19.0	46.0	19.6	12.4	2.0	22.5	54.4	23.1	0.98					
	800~900	2.30	46.1	0.423	498±2	0	1.2	97.2	19.1	45.7	19.8	12.6	1.6	22.6	54.0	23.4	1.16	33	29	38		
実験 5	0~100	2.31	45.9	0.429	463	99.8	0	2.0	95.8	19.2	46.7	19.0	10.9	2.2	22.6	55.0	22.4	1.01	46	17	37	
反応器 (II) Z 0.17 m	100~200	2.45	43.3	0.484	498		0	1.2	96.4	19.4	44.8	20.1	12.1	2.4	23.0	53.2	23.8	1.01				
	200~300	2.42	43.8	0.415	503		0	1.3	96.8	19.3	45.2	20.1	12.2	1.9	22.6	53.4	23.8	0.93	23	24	53	
触媒経歴 154.1~169.1 hr	300~400	2.42	43.8	0.420	500		0	1.4	96.6	19.0	45.1	19.8	12.7	2.0	22.7	53.7	23.6	0.97				
原料組成 p:m:o:E	400~500	2.43	43.6	0.450	500		0	1.3	96.1	19.0	45.2	19.8	12.1	2.6	22.6	53.8	23.6	1.23				
	500~600	2.32	45.7	0.462	505		0	1.8	96.1	18.8	45.2	19.8	12.2	2.1	22.4	54.0	23.6	1.31	31	28	41	
7.4:65.4:14.4:12.8	600~720	2.26	46.9	0.447	—	0	1.4	96.3	19.1	44.8	19.4	13.0	2.3	22.9	53.8	23.3	1.30					
	720~820	2.46	43.1	0.479	—	0	1.6	95.6	18.8	44.5	19.5	12.8	2.8	22.7	53.8	23.5	1.19					
	820~900	2.60	40.8	0.420	504	0	1.2	96.6	18.8	45.6	19.1	13.0	2.2	22.5	54.6	22.9	0.79	39	15	46		
実験 6	0~100	2.14	49.5	0.340	500	—	0	2.0	95.5	19.0	44.3	19.5	12.6	2.5	22.9	53.6	23.5	1.35	32	28	40	
反応器 (I) Z 0.95 m	100~200	2.37	44.7	0.412	508		0	1.7	96.5	18.9	45.1	20.1	12.4	1.8	22.5	53.6	23.9	1.76				
	200~300	2.37	44.7	0.408	499		0	0.9	97.3	19.3	45.0	19.3	13.7	1.8	23.1	53.8	23.1	1.15				
触媒経歴 169.1~184.1 hr	300~400	2.41	44.0	0.416	497		0	1.0	97.6	19.1	45.4	19.6	13.5	1.4	22.7	54.0	23.3	0.96				
原料組成 p:m:o:E	400~500	2.35	45.1	0.418	502		0	1.0	96.7	18.9	45.1	19.6	13.1	2.3	22.6	54.0	23.4	0.96	47	10	43	
	500~600	2.40	44.2	0.447	504		0	1.2	97.1	19.2	45.1	19.3	13.5	1.7	23.0	53.9	23.1	1.03				
7.4:65.4:14.4:12.8	600~700	2.40	44.2	0.462	506	0	1.1	96.9	19.2	44.4	20.0	13.4	2.0	23.0	53.1	23.9	1.64					
	700~800	2.27	46.7	0.410	500	0	0.7	98.0	19.0	45.6	19.8	13.6	1.3	22.5	54.0	23.5	0.83					
	800~900	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
実験 7	0~100	2.01	52.7	0.330	493	99.5	0	1.8	96.2	19.0	45.4	19.3	12.5	2.0	22.7	54.2	23.1	—				
反応器 (III) Z 0.05 m	100~200	2.30	46.1																			

第5表 生成油の一括分析値および推定値

実験 番号	触媒 層高 Zm	触媒経歴 hr	通油 時間 hr	W/F hr・kg/ kmol	原料分圧 α atm	反応温度 ℃	液収率 wt%	生 成 油 の 組 成 mol%											3 異性体比 mol%			ガス量 l/kg			
								C ₆	C ₇	C ₈	p	m	o	E	C ₉	h	P.N.	p	m	o					
5	0.17	154.1~169.1	15	44.1	0.445	497	99.8	0.5	1.6	93.8	19.1	46.3	20.0	8.4	1.1	0	3.0	22.4	54.2	23.4	1.09				
6	0.95	169.1~184.1	15	45.4	0.414	502	—	0.5	1.5	94.0	19.1	46.9	19.9	8.5	1.1	0	3.0	22.3	54.4	23.3	1.21				
7	0.05	184.1~199.1	15	46.2	0.416	501	99.5	0.6	1.6	94.0	19.2	46.6	19.9	8.3	0.9	0	3.0	22.4	54.4	23.2	—				
原 料 分 析 値								0	0.2	96.8	7.5	65.8	14.5	9.0	0	0	3.0	8.5	75.0	16.5					
生 成 油 推 定 値								45.2	0.425	500	99.9	0.6	1.5	93.9	19.0	46.7	19.8	8.4	0.9	0.1	3.0	22.2	54.7	23.1	1.48

注) 生成油および原料の分析はガス クロマトグラフ法で行なった。

ラフィンおよびナフテン分は反応によって減少するはずであるが、その量は明らかでないので、一応変化しないものと仮定した。

第4表のこれらの結果から、各成分の分析値と推定値はほとんど一致しており、触媒層高の相違は全く認められず、基礎実験装置により求められた反応速度定数がただちに工業装置にも適用しうることが示されている。

以上、理論的解析ならびに実験結果から、触媒層高の影響は全くなく、基礎実験の結果をそのまま実装置設計の基礎資料として用いてもよいことが結論される。

また反応熱の影響もほとんど認められないので、反応器は異性化反応のためには特殊な反応器を考慮する必要はない。むしろその形状は炭素質の燃焼によって多量の熱が発生する触媒再生工程を考慮して設計されねばならない。

5. 総 括

3 種の間規模反応器を用いて、基礎実験で求めた反応条件と同一反応条件で、キシレンの接触異性化を実験した結果、触媒層高の全反応におよぼす影響はほとんどなく、また反応熱の出入りもきわめて少ないので、実装置設計に際しては基礎実験で得られた資料をそのまま適用して支障ないこと、また反応器の形状は触媒再生工程のみを考慮して設計すれば足りることが結論された。

文 献

- 1) 雨宮, 常富, 中村, 中沢, 石油誌, 3, 813 (1960).
- 2) 雨宮, 常富, 中村, 中沢, 清水, 千葉, 同上 3, 988 (1960).
- 3) " ", 同上, 4, 201 (1961).
- 4) R.H. Wilhelm, *Chem. Eng. Progr.*, 45, 208 (1949).
- 5) O.A. Haugen and K.M. Watson, "*Chemical Process Principles*", 985 (John Wiley. 1947).