ベンゼンの気相水素化による シクロヘキサン製造の工業化試験*

松 波 泰 造**

Regarding the Experiment on Gas Phase Hydrogenation of Benzene for Commercial Production of Cyclohexane*

by Taizo Matsunami**

Summary : For the purpose of producing cyclohexane in large scale, study on fixed bed continuous gas phase benzene hydrogenation was carried out in contrast to liquid phase powdered nickel catalyst process which has the disadvantage of filtering the catalyst after the reaction.

Study on the effect of benzene LHSV was carried out in a pilot plant with fixed bed reactor. The hydrogen concentrations of circulating gas were altered and volumes of circulating gas to hydrogenation reaction measured at 150°C and 10 kg/cm².

The following results were obtained :

- 1) The purity of cyclohexane produced by this process was very high and nearly equal to that of cyclohexane produced by Hydrar process.
- 2) Excellent results were obtained by selecting definite hydrogen concentration of circulating gas and reducing the benzene LHSV.
- 3) The life of catalyst was sensibly affected by benzene LHSV.
- 4) Assurance was obtained that this process could be used for commercial production.

I. 緒 言

近年, ϵ -カプロラクタム (ナイロン6の原料) の有利な製造法として, シクロヘキサンの直接酸化が工業化されるに至ったので, シクロヘキサンの工業的な製造方法が問題となって来た。先に, 筆者はアンモニア合成用ガスを原料とするフェノールの水素添加の工業化に成功したが, これによって得られた知見をもとにして, 固定床式気相水素添加法のパイロット装置を設計製作した。筆者はベンゼンの気相水素添加をワンパスで行なう場合には, 反応熱の蓄積および反応熱の蓄積による触媒の劣化が問題となると考え, 反応塔を多管式にして反応熱の除去を容易に行なえるように工夫するとともに, 循環ガス中の水素濃度を低く保ち, 循環ガス量を多くして急激な反応を抑制するような反応条件を選んで実験を行なった。この結果, 高純度のシクロヘキサンが連続的に製造できることならびに触媒の寿命を長く保ちうることを確認した。以下これについて記述する。

II. 実験装置および実験方法

1. 実験装置ならびに操作

実験装置は図1に示すように, 反応塔, 加熱器, 蒸発器, ガス予熱器, 凝縮器, ドレンセパレーター, ガス圧縮機, ガス循環ポンプ, ベンゼンタンク, シクロヘキサン受器等からなり, 水素ガスはガス圧縮機で所定の圧力に昇圧されて, 循環ガスとともに所定温度に予熱される。予熱されたガスは蒸発器でベン

図番	名 称	図番	名 称
1.	Reservoir	7.	Pressure Gauge
2.	Compressor	8.	Benzole Tank
3.	Oil Separator	9.	Condenser
4.	Preheater	10.	Cyclohexane Receiver
5.	Evaporator	11.	Circulating Pump
6.	Reactor	12.	Gas Meter

図1 気相連続水素添加装置

* 昭和36年2月23日受理

** 宇部興産株式会社 Ube Kosan Co., Ltd.

ゼンの所定量を蒸発させる。このようにして得られた水素ガスとベンゼンとの混合気体は反応温度まで加熱されて反応塔にはいる。反応塔は多管式で各管の中に粒状ニッケル触媒が充填され、外部は加圧熱水で一定温度をたもつようになっている。反応塔を出た水素廃ガスとシクロヘキサンの混合気体は凝縮機でシクロヘキサンのみを凝縮し、凝縮したシクロヘキサンをシクロヘキサン受器に集め、未凝縮の廃ガスはドレンセパレーターで同伴してくるシクロヘキサンを落した後、一部は廃ガスとして反応系外に減圧弁を経て放出するが、他はガス循環ポンプによって循環する。この際、ベンゼンの LHSV、すなわち蒸発量は別項の計算式からわかるように、蒸発器温度、ならびにガス量によって決るので、あらかじめ計算式によってこの関係を求め、所定の LHSV になるよう、それぞれの条件を定めた。

2. 原料水素ガス

宇部興産株式会社宇部窒素工場のアンモニア合成用ガスを使用した。ガスの組成は水素ガス：85 vol%，窒素ガス：15 vol%，一酸化炭素：10 ppm であった。

3. 原料ベンゼン

チオフェン含有量 30 ppm 以下¹⁾の純ベンゼンを使用した。

4. 触媒

日揮化学製の 新安定化ニッケル触媒（還元済み）を使用した。触媒粒の大きさは 5 mm φ×6 mm l のタブレットで、見かけ比重は 0.9 であった。

5. 分析方法

i) 水素

爆発ピペットを用いる常法のガス分析法によって行なった。

ii) ベンゼン

シクロヘキサン中のベンゼンは混酸で試料をニトロ化し、減量をベンゼンとする E. Berl & W. Koerber¹⁾の方法によって行なった。

iii) シクロヘキサン

(a) ガスクロマトグラフ

島津製作所製 RC-1A 型ガスクロマトグラフ装置を用いた。カラムはポリエチレングリコール No. 6,000 の 1.5 m のものを使用しキャリアガスにはヘリウムを用いた。

(b) 紫外吸収スペクトル

島津製作所製 UV スペクトロメーターを使用し水晶セルを用いて測定を行なった。

6. 計算

i) 循環ガス中の水素濃度とチャージガス量、パーシガス量の関係

○水素ガスのバランス

$$0.85 \times X = A \times Y + \text{LHSV} \times \text{触媒充填容量} \\ \times 0.88 \times \frac{22.4}{78} \times 3$$

○窒素ガスのバランス

$$0.15 \times X = Y \times (1 - A)$$

上式から

$$X = \frac{0.76 \times \text{LHSV} \times \text{触媒充填容量} \times (1 - A)}{0.85 - A} \quad (1)$$

注 1) チオフェンの含有量はアロキサンを用いる比色法(JIS 2401-04 p 137)によって測定した。

$$Y = \frac{0.15 \times A}{1 - A} \quad (2)$$

ここで X：チャージガス量 m³/hr

Y：パーシガス量 m³/hr

A：循環ガス中の水素濃度 vol%

LHSV：ベンゼンの液空間速度 l/hr/l・catalyst

(1), (2) 式から循環ガス中の水素濃度とチャージガス量、パーシガス量の関係が計算できるので、反応の過程でパーシガス量、循環ガス中の水素濃度を測定し、反応状況のチェックを行なった。

ii) ベンゼンの LHSV と蒸発器温度との関係

Henry の法則に従うものとすれば、混合ガスに同伴されるベンゼンの量とベンゼンの分圧との関係は次式で表わされる。

$$\frac{W_{H_2}}{W_B} = \frac{M_{H_2} \times (\pi - P)}{M_B \times P}$$

ここで

W_B：同伴されるベンゼンの重量

W_{H₂}：混合ガスの重量

M_{H₂}：混合ガスの平均分子量

M_B：ベンゼンの分子量

π：全圧

P：ベンゼンの分圧

上式からベンゼンの分圧を計算し、ベンゼンの分圧から蒸発器の温度を決定した。反応圧：10 kg/cm²、循環ガス量：4.52 m³/hr および反応圧：10 kg/cm²、循環ガス量：3.76 m³/hr の場合におけるベンゼンの LHSV と蒸発器温度との関係を図 2 に示した。

図 2 ベンゾールの LHSV と蒸発器の温度

III. 実験結果ならびに考察

1. ベンゼンの LHSV と反応率の関係

循環ガス中の水素濃度を 70 vol% とし、水素ガスとベンゼンのモル比（チャージガス中の水素とフィードベンゼンとのモル比）を一定 (5.1) として、ベンゼンの LHSV を 0.43~1.25 l/hr/l・catalyst の間で実験を行なった。この結果は表 1 に掲げた。表 1 から明らかなようにベンゼンの LHSV を大きくし

表 1*

実験 番号	ベンゼンの LHSV (l/hr/l. catalyst)	蒸発器 温度 °C	循環 ガス量 m ³ /hr	循環ガス中 の水素濃度 vol%	フィード ガス量 m ³ /hr	チャージ ベンゼン l/hr	H ₂ /C ₆ H ₆ *** モル比	シクロ ヘキサン 純度**** vol%	触媒の寿命 までに処理 したベンゼ ンの量 l
1	0.43	45	4.52	70	0.822	0.54	5.1	99%以上	604.8
2**	0.81	54	4.52	70	1.55	1.02	5.1	99%以上	—
3	1.34	59	4.52	70	2.57	1.69	5.1	99%以上	126.0
4**	1.62	62	4.52	70	3.10	2.04	5.1	99%以上	—

* 反応温度は外トウ温度をすべて 150°C とするよう調節して反応を行なったが、触媒層中の温度は均一に 150°C となっておらず、下から順に温度が約 20~30°C 高い反応層が上に移動し、最後に触媒の活性が低下することが観察された。

** 触媒の活性が低下する以前に運転を中止した。すなわち、運転開始から 23 hr で運転を中止した。

*** フィードされる水素ガスとチャージされるベンゼンとのモル比を表わした。

**** 運転開始後 22 hr 経過後のシクロヘキサン純度。

表 2*

実験 番号	ベンゼンの LHSV (l/hr/l. catalyst)	蒸発器 温度 °C	循環 ガス量 m ³ /hr	循環ガス中 の水素濃度 vol%	フィード ガス量 m ³ /hr	チャージ ベンゼン l/hr	H ₂ /C ₆ H ₆ モル比	シクロ ヘキサン 純度** vol%
5	1.26	59	4.52	60	1.94	1.59	4.1	99%以上
6	1.31	60	4.52	50	1.79	1.65	3.6	99%以上
7	1.29	60	4.52	40	1.64	1.62	3.4	99%以上
8	1.30	60	4.52	30	1.65	1.62	3.4	99%以上

* 反応温度はすべて外トウ温度 150°C で実験した。

** 運転開始後 22 hr 経過後のシクロヘキサン純度。

でも反応率（生成シクロヘキサンの純度）にはなんの影響も表われなかったが、長期間の運転を続けるときは、ベンゼンの LHSV が大きい場合のほうが触媒の活性低下^{注2)}が早く起ることがわかった。

2. 循環ガス中の水素濃度と反応率の関係

ベンゼンの LHSV を一定 (1.3 l/hr/l. catalyst) に保って循環ガス中の水素濃度を 70~20 vol% まで変化させて実験を行なった。この結果を表 2 に掲げた。表 2 から明らかなように循

表 3*

実験 番号	ベンゼンの LHSV (l/hr/l. catalyst)	蒸発器 温度 °C	循環 ガス量 m ³ /hr	循環ガス中 の水素濃度 vol%	フィード ガス量 m ³ /hr	チャージ ベンゼン l/hr	H ₂ /C ₆ H ₆ モル比	シクロ ヘキサン 純度** vol%
9	1.29	61	3.76	50	1.76	1.62	3.6	99%以上
10	1.36	62	3.76	40	1.73	1.71	3.4	99%以上
11	1.29	62	3.76	30	1.57	1.62	3.3	99%以上

* 反応温度は外トウ温度 150°C で実験した。

** 運転開始後 22 hr 経過後のシクロヘキサン純度。

表 4

		C 社 製 シクロヘキサン	パイロットプラント製 シクロヘキサン
外 観		無 色 透 明	無 色 透 明
比 重	15/4°C	0.7822	0.7821
	20/4°C	0.7786	0.7781
屈 折 率 20°C		1.4254	1.4267
蒸 留 試 験	初 留 点 °C	80.4	80.6
	5 cc °C	80.8	80.9
	95 cc °C	81.3	81.3
	乾 点 °C	81.7	81.5
凝 固 点 °C		5.17	5.52
*ベンゼン含有量 g/100 cc		0.04	0.04
紫外線吸収スペクトル		図 3	図 4
ガスクロマトグラム		図 5	図 6

* 紫外線吸収スペクトルから測定した。

注 2) シクロヘキサンの純度が 98 vol% 以下になると、急激に反応率が低下し、シクロヘキサン純度が数時間を経ないうちに 90 vol% 以下となったので、触媒の寿命とみなし、運転を中止した。

環ガス中の水素濃度は 70~20 vol% の範囲内では反応率に顕著な影響を示さなかった。

3. 循環ガス量と反応率の関係

図 3 C社製シクロヘキサンの紫外線吸収スペクトル (50% アルコール溶液)

図 4 パイロットプラント製シクロヘキサンの紫外線吸収スペクトル (50% アルコール溶液)

図 5 C社製シクロヘキサンのガスクロマトグラム (チャートスピード 1 cm/min 温度 150°C)

図 6 パイロットプラント製シクロヘキサンのガスクロマトグラム (チャートスピード 1 cm/min 温度 100°C)

循環ガス量を $4.52 \text{ m}^3/\text{hr}$ (N.T.P.) で行なった実験結果を 1 項, 2 項にのべたが, 本項では循環ガス量の影響を見るため, 循環ガス量を $3.76 \text{ m}^3/\text{hr}$ (N.T.P.) にして, ベンゼンの LHSV を約 $1.3 \text{ l/hr/l}\cdot\text{catalyst}$ に保ち, 循環ガス中の水素濃度を 50 vol%, 40 vol%, 30 vol% と変化させて実験を行なった。この結果を表 3 に掲げた。表 3 の結果を表 1, 表 2 の結果と比較しても明らかなように, 循環ガス量が $4.52 \text{ m}^3/\text{hr}$ (N.T.P.) と $3.76 \text{ m}^3/\text{hr}$ (N.T.P.) とでは反応率になんら影響がみとめられなかった。

4. 生成シクロヘキサンの品質

パイロット装置で生成したシクロヘキサンの品質を検討するため, UOP 社の Hydrar 法によって製造された C 社のシクロヘキサンと本装置によって生成したシクロヘキサンを分析比較し表 4 に掲げた。表 4 から明らかなように両者の品質には顕著な差がみとめられなかった。

総 括

ベンゼンの気相連続水素添加法を検討するため, パイロット

装置を設計製作し, ベンゼンの LHSV, 循環ガス中の水素濃度, 循環ガス量等の反応への影響について実験を行なったが, いずれも相当広範囲にわたって反応率への影響がみとめられなかった。ただし, 触媒の寿命はベンゼンの LHSV が大きい場合には極端に短くなる傾向が表われた。またこの方法で生成するシクロヘキサンの品質は他のプロセス (Hydrar 法) によって生成するシクロヘキサンの品質と大差がないことを確認した。結論として, 筆者は本装置を用い, 高純度のシクロヘキサン^{注3)}を連続的に製造できることを確認できた。

終りに, 本研究の発表を許可された会社当局ならびに研究の遂行にあたり御援助いただいた当社ラクトム工場長坂倉取締役

引用文献

- 1) E. Berl and W. Koerber, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 175 (1940).

注 3) 生成したシクロヘキサンを液相酸化に使用するので, 未反応ベンゼンのきわめて少ない純度の高いシクロヘキサンでなければならない。