トルエンの接触水素化脱メチル反応の速度論的検討

(昭和40年4月24日受理)

野崎 文男*・渡辺 孝**・森川 清*

5%(wt) Ni-SiO₂ 触媒を使用して反応温度 440°C, 反応圧力 1~16 atm, 水素対トルエンの供給モル比 1~10 で流通法によりトルエンの水素化脱メチル反応の速度を測定した。そして実験データを解析し反応速度式および反応模型の推定を試みた。そして、つぎの結果を得た。すなわち反応速度の圧力依存性は特異なものであって、2 atm 付近までは圧力とともに反応速度は増大し、それ以上は圧力が増大しても反応速度はほとんど一定値を示した。一方、常圧においてトルエンと水素の供給モル比を変えて実験した結果から、反応速度 r は次式で整理されることがわかった。

$$r = k' P_T^{0.2} \cdot P_{H_2}^{-0.96} \cdot P_B^{-0.5}$$

また反応模型として、トルエンのメチル基がまず脱水素し、この脱水素したメチル基が触媒表面に吸着し、このように解離吸着した $C_6H_5 \cdot CH_x$ と別の吸着点に解離吸着した水素(または分子状の水素)との表面反応が律速過程であると推論された。しかしトルエンのメチル基がどの程度脱水素されて反応に与かるのかはまだ明らかでない。

1 緒 言

トルエンの水素化脱メチル反応の速度論的な研究には Silsby¹⁾, Betts^{2,3)} および徳久⁴⁾ の 700~800°C における均一熱反応の研究例がある。しかし触媒を使用する場合については、多数の特許⁵⁾ を見ることができるが、反応速度論的な検討がなされた報告は見当たらないようである。

本報においては、既報⁶⁾ において報告した触媒活性の経時変化のほとんどない安定なニッケル・シリカ触媒を用いて、トルエンの水素化脱メチル反応

の反応速度を反応温度 440°C, 反応圧 1~16 atm の条件下で流通法により実測した。さらに原料トルエンにベンゼンを予め混合した試料を用いて水素化脱メチル反応速度にたいするベンゼンの影響を検討してみた。そしてこれらの実測データを解析して反応速度式および反応模型の推定を試みることにした。

2 実験方法

実験装置および分析方法などは既報⁶⁾ に記述したものに準じた。使用した触媒には2種類ある。その一つは既報⁶⁾ に記載せる 5 N-S-混和触媒で、これを以後、触媒 A とよぶ。もう一つは同じ調製法で作った別の 5 N-S-混和触媒で、これを触媒 B とよぶ。

なおこの両触媒はニッケル含有量が略同じになるように調製したものであるが、両者の活性度は異なり、触媒 B の方が高活性であった。実験方法も既報⁶⁾ に準じたが、触媒の還元処理は、既報⁶⁾ 触媒活性の経時変化に関する研究知見に基づき、活性変動のないように 470~480°C, 2 時間の還元処理にひきつづき 570~580°C, 3 時間の高温還元処理を行なった。本研究においては触媒を数回新しいものと入れ換えたが、触媒の取換えによる活性の変動は小さく、触媒活性の減衰も無視しうる程度であった。なお本実験における再現性はトルエンのベンゼンへの転化率として ±3% 以内であったが、この種の反応速度の測定値としては許容できる程度のものであろう。

反応条件はつぎの範囲内で変化させた。すなわち反応温度 440°C 一定, 反応圧力 (π) 1~16 atm, 水素対トルエン供給モル比 (m) 1~10 および触媒量と原料供給速度の比 (W/F) 0.34~14 g·cat/mol·hr⁻¹ とした。

3 実験結果とその検討

3.1 反応速度の圧力依存性

水素対トルエン供給モル比 m を一定値 5 とし、反応圧をパラメーターとし、 W/F を変数としてトルエンの転化率 (Q_T) を求め

表1 トルエンの転化率におよぼす反応圧力の影響

触媒 5N-S (B), 反応温度 440°C, 水素対トルエン供給モル比 5

Run No.	触媒量 W (g)	原料ガス 供給速度 F (mol/hr)	反応圧力 π (atm)	W/F	トルエン の転化率 Q_T
41	3.0	2.8 ₆	1.00	1.0 ₆	0.19 ₆
43	"	1.4 ₃	"	2.1 ₆	0.29 ₂
44	3.0	2.8 ₆	1.40	1.0 ₆	0.22 ₈
45	"	1.4 ₂	"	2.1 ₁	0.33 ₆
13	2.1	2.9 ₁	1.9 ₇	0.72 ₂	0.19 ₆
18	"	1.4 ₆	"	1.4 ₄	0.30 ₆
27	1.0	2.9 ₅	"	0.33 ₆	0.13 ₆
38	3.0	1.4 ₈	"	2.0 ₃	0.34 ₈
15	2.1	2.9 ₃	5.8 ₁	0.71 ₈	0.19 ₆
19	"	1.4 ₃	"	1.4 ₄	0.28 ₆
33	1.0	2.9 ₅	"	0.33 ₆	0.13 ₆
16	2.1	2.9 ₁	10.7	0.72 ₂	0.19 ₆
20	"	1.4 ₈	"	1.4 ₄	0.29 ₅
29	1.0	2.8 ₁	"	0.34 ₃	0.14 ₄
36	3.0	3.0 ₂	"	1.0 ₁	0.26 ₂
17	2.1	2.9 ₃	15.5	0.71 ₈	0.18 ₆
21	"	1.4 ₆	"	1.4 ₄	0.27 ₆
30	1.0	2.8 ₆	"	0.34 ₆	0.14 ₂
37	3.0	3.0 ₂	"	1.0 ₁	0.27 ₁

† 本報を「担体付ニッケル触媒の選択的接触能に関する研究(第5報)」とする。

* Fumio NOZAKI, Kiyoshi MORIKAWA 東京工業大学資源化学研究所: 東京都目黒区大岡山.

** Takashi WATANABE 石川島播磨重工業株式会社: 東京都江東区深川豊洲.

1) R. I. Silsby, E. W. Sawyer, *J. Appl. Chem.* 6, 347 (1956).

2) W. D. Betts, F. Potter, R. I. Silsby, *ibid.* 7, 497 (1957).

3) W. D. Betts, F. Potter, R. I. Silsby, *ibid.* 8, 509 (1958).

4) S. Masamune, A. Amano, H. Tokuhisa, *Tech. Repts. Tohoku Univ.* 25, 27 (1960).

5) 例えば, T. T. Doumani, U. S. P. 2, 734, 929 (1956); *Ind. Eng. Chem.* 50, 677 (1958).

6) 森川, 野崎, 工化 64, 654 (1961).

図1 トルエン転化率におよぼす反応圧力の影響

反応条件：触媒B，反応温度 440℃，水素/トルエン供給モル比 5
 実験データ ● × ○ △ □ ○
 圧力(atm) 1.0 1.4₀ 1.9₇ 5.8₄ 10.7 15.5

た。その結果を表1と図1に示す。

図1から全圧 π がある一定値以上になると、 W/F が同じなら全圧が違ってトルエンの転化率(Q_T)は変化せず、実験誤差以内で同じ値を示していることがわかる。さて、一般に流通系における反応速度 r (mol/hr·g·cat) は次式で与えられる。

$$r = \frac{dy_B}{d(W/F)} \quad (y_B \text{ はベンゼンの気相におけるモル分率})$$

本反応は容積変化がないから

$$y_B = \frac{1}{1+m} Q_T$$

したがって、反応速度 r はトルエンの転化率 Q_T より次式により与えられる。

$$r = \frac{1}{1+m} \cdot \frac{dQ_T}{d(W/F)}$$

そこで、図1の原点における各曲線の勾配から上式により初期速度 r_0 を求め、反応圧力に対してプロットすると図2のとおりである。図2から、初期速度 r_0 は全圧が2 atm 付近までは全圧とともに増加し、2 atm 以上になると触媒表面が飽和の状態になるためか、圧力の影響が現われてこないことがわかった。また 2 atm 以上では水素対トルエンの供給モル比を変えても、反応速度

図2 初期反応速度の圧力依存性

反応条件：触媒B，水素/トルエン供給モル比 5，反応温度 440℃

はほとんど変化しなかった。この事実も全圧が 2 atm 以上の場合は、触媒表面が反応物質によって飽和の状態にあることを示すものであろう。

3.2 常圧における実験

そこで、全圧とともに反応速度が変化する範囲内にある常圧下で、水素対トルエンの供給モル比を 1~10 の範囲内で変え、 W/F とトルエンの転化率との関係を求めた。その結果を表2に示す。

表2に示した y_B を W/F に対してプロットすると図3のとおりである。図3のプロットから $W/F=0$ における曲線の勾配、すなわち初期速度から（ベンゼンの影響のないところ）反応速度のトルエンおよび水素の圧力依存性を調べたところ $P_T^{0.1-0.3}$ 、 $P_H^{0.5-1.5}$ の範囲にあることがわかった。 W/F と y_B の曲線の型からベンゼンの反応速度におよぼす効果は大概 $P_B^{0.5}$ 付近にあると推定された。そこで反応速度表式の冪数表現 $r = k \cdot P_T^m \cdot P_H^n \cdot P_B^o$ で m, n, o および k を未知数として指数 m, n, o に上述した範囲の色々な値を入れて実測値に適合するような k の値を求めた。そして以下に述べるように、それらの冪数表現の速度式の積分式が実測の $W/F \sim y_B$ の係数に最も適合するものを選び出した。このようにして選び出した冪数表現の速度表式が(1)式

表2 常圧におけるトルエンの水素化脱メチル反応

触媒 5 N-S(A)，反応温度 440℃，反応圧力 1 atm

Rum No.	水素対トル エン供給モ ル比 m	W/F	トルエン 転化率 Q_T	触媒層流出ガ ス中のベンゼ ンのモル分率 y_B^*
W-1	5.0	7.5 ₀	0.301	5.03×10^{-2}
2	"	4.7 ₄	0.230	3.84 "
3	"	5.8 ₃	0.262	4.37 "
4	"	2.5 ₄	0.152	2.54 "
7	3.0	6.9 ₆	0.220	5.50×10^{-2}
8	"	11.3	0.306	7.65 "
6	10.0	4.1 ₀	0.327	2.98×10^{-2}
12	8.4	4.7 ₀	0.326	3.47×10^{-2}
11	1.0	13.9	0.201	10.0×10^{-2}
14	"	5.9 ₀	0.129	6.45 "

$$* y_B = \frac{Q_T}{1+m}$$

図3 W/F 対 y_B プロット

実験条件：触媒A，反応圧力 1 atm

実験データ ○ × ● △ □
 m , 水素/トルエン供給モル比 1.0 3.0 5.0 8.4 10.0

(注) 図中の曲線は計算値であって、本文参照

である。

$$r = 1.29 \times 10^{-2} \cdot P_T^{0.2} \cdot P_H^{-0.96} \cdot P_B^{-0.5} \quad (1)$$

(反応速度は mol/g·cat·hr, トルエン, 水素およびベンゼンの分圧 P_T , P_H , P_B は atm で表した)

これを変形して (1)' 式を導き,

$$r = \frac{dy_B}{d(W/F)} = 1.29 \times 10^{-2} \left(\frac{1}{1+m} - y_B \right)^{0.2} \times \left(\frac{m}{1+m} - y_B \right)^{-0.96} \cdot y_B^{-0.5} \quad (1)'$$

この (1)' 式を数値積分して W/F と y_B との関係を求め、これを点綴すると図 3 の曲線群となる。図 3 において $m=1$ の場合を除けば実測データと (1)' 式の計算値とはよく一致している。したがって、(1), (1)' 式は常圧における反応速度表式として、 $m=1$ 以外には使用できるものと判定できる。

3.3 反応模型の推察

図 3 において、 $W/F=0$ すなわち原点における曲線の勾配から反応の初期速度を求めると、表 3 のように m の値が大きいほど小さい。初期速度 r_0 も (1) 式と同様トルエンの分圧 (P_T^0) に +0.2 次、水素の分圧 (P_H^0) に -0.96 次でその圧力依存性が整理されるが、特記すべきは水素の次数が負で大きいことである。

表 3 初期反応速度
触媒 A, 反応温度 440°C, 反応圧力 1 atm

m	初期分圧 (atm)		r_0 (mol/g·cat·hr)
	P_T^0	P_H^0	
10	0.091	0.909	0.90×10^{-2}
8.4	0.106	0.894	1.00 //
5.0	0.167	0.833	1.20 //
3.0	0.250	0.750	1.65 //

さて、この水素の次数が負で大きいことを説明できる反応模型はつぎのとおりである。

すなわち、トルエンはメチル基の水素を解離して吸着し、この解離吸着した $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ と解離吸着した水素との表面反応が律速段階だと仮定する。さらに、トルエンと水素とはそれぞれ別種の吸着点に吸着するとすれば (後述するように別種の吸着点でないといけない) 反応速度はつぎのように書ける。

$$r_0 = k \cdot \frac{P_T/P_H^{(3-x/2)}}{(1+K_T P_T/P_H^{(3-x/2)})} \cdot \frac{\sqrt{P_H}}{(1+\sqrt{K_H P_H})} \quad (2)$$

そして、いま水素の吸着は飽和に近いとすれば上式は次式に近似される。

$$r_0 = k' \cdot \frac{P_T/P_H^{(3-x/2)}}{1+K_T P_T/P_H^{(3-x/2)}} \quad (3)$$

ここでトルエンのメチル基の解離の程度を表す x の値を 0, 1 および 2 とすると、それぞれに対応して三つの速度表式が書ける。表 3 に示した実測データを代入してそのいずれが最もよい適合性を示すかを検討したところ、いずれもまったく同じ程度によく実測値を再現した。したがって、この実験データだけではトルエン

の解離の深さ x の値を決めることは出来なかった。ここで一例として (3) 式で $x=0$ とおいたときの速度表式とその実測値との比較をつぎに示しておく。

$$(r_0)_{\text{calc}} = 0.132 \times \frac{P_T/P_H^{1.5}}{1+5.15 P_T/P_H^{1.5}} \quad (4)$$

(4) 式で計算される $(r_0)_{\text{calc}}$ の値は m が 10, 8.4, 5.0, 3.0 に対応して、それぞれ 0.90×10^{-2} , 1.01×10^{-2} , 1.36×10^{-2} , 1.70×10^{-2} であり、一方実測値はそれぞれ 0.90×10^{-2} , 1.00×10^{-2} , 1.20×10^{-2} , 1.65×10^{-2} であった。したがって (4) 式は実験データを整理できる速度表式の一つであるといえる。

また一方、反応の活性点が $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ の吸着点 1 個よりなり、律速段階が気相中の水素と吸着 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ との間の表面反応だとすれば、初期速度は次式のように書ける。

$$r_0 = k \cdot \frac{P_T/P_H^{3-x/2}}{1+K_T P_T/P_H^{3-x/2}} \cdot P_H \quad (5)$$

(5) 式も前述した (3) 式と同様に x が 0, 1 および 2 のいずれの場合も実験結果をよく再現した。したがって、この反応模型も省くことはできない。つぎに活性点の主吸着種を解離した水素とし、トルエンは飽和の状態にあるとした次式

$$r_0 = k' \cdot \frac{\sqrt{P_H}}{(1+\sqrt{K_H P_H})} \quad (6)$$

の適合性は全くなかった。また吸着項に水素を入れた Langmuir 型の速度表式はそのいずれもがまったく適合しない。結局反応速度表式は水素の吸着項を省略し、トルエンが解離吸着して生ずる $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ を触媒面の主吸着種としないと実験結果と一致しない。この結論はニッケル面上におけるエタンの水素化分解の結論⁷⁾とまったく同様であった。

4 考 察

反応速度の圧力依存性が前述のように約 2 atm 以上の領域ではほとんど一定値を示し、これは一応触媒活性面がトルエンおよび水素で飽和されるためと考えられよう。一方反応模型の検討から水素は常圧付近でも Kinetics の面からは、飽和の状態にあるものと推定された。したがって圧力の増加とともに飽和に近づくのはトルエンだとしなければならない。反応速度表式の置数表現において、水素の次数が負の大きな値となるのは、吸着に際してトルエンがそのメチル基の水素を解離するためであるとして説明できる。この反応模型の推定はさきに報告したニッケル触媒面上でのトルエンと重水素との水素交換反応の研究結果⁸⁾とよく対応している。

ところで、ベンゼンを水素とともに触媒層に供給すると、400°C 付近で急速に核の水素化分解が起こり、その反応速度は同じ触媒上のトルエンのそれに比して約 40~50°C 低温であることを既報⁸⁾で述べた。しかし反応温度 440°C 以上でもトルエンと水素とから水素化脱メチルによってベンゼンが選択率 100% 近くで得られている。すなわちこの条件で生成するベンゼンは水素化分解を起こさない。この事実はベンゼン単独では核の水素化分解を急速に起こす温度でも、トルエンが共存する限り安定に存在し得ることを意味する。この事実をさらに確かめるため原料トルエンにあらかじめベンゼンを 60 mol% まで混合した試料を 440°C で触媒

7) 野崎, 森川, 尾崎, 触媒 4, 8 (1962); *Bull. Tokyo Inst. Tech.* 52, 59 (1963).

8) 尾崎, 野崎, 川崎, 森川, 触媒 3, 138 (1961).

層に通じてみたが、ベンゼンはほとんど分解しなかった。すなわち原料中ベンゼン濃度がかなり高くともトルエンが共存すればベンゼンは安定に存在し得ることが確かめられた。一方、水素化脱メチル反応の生成物であるベンゼンは常圧で -0.5 次というかなりの抑制効果を示すことが見出されている。したがってベンゼン

は反応中触媒表面上に核分解を起こさないような配位の仕方では吸着されているものと推定される。この点はトルエンの吸着に際してメチル基がどの程度深く解離するかという問題とともに、今後に残された課題である。

ニッケル触媒の選択的接触能におよぼすアルカリ添加の影響†

(昭和40年4月24日受理)

野崎 文男・森川 清*

本報は担体付ニッケル触媒にアルカリ性物質を添加したとき、触媒の活性および選択性にどんな影響があるかに注目して研究したものであって、対象とした反応はトルエンの核水素化および水素化脱メチル、メチルシクロヘキサンの脱水素および水素化分解、エタンの水素化分解、プロピレンの水素化などの諸反応である。その結果、一般にアルカリを添加すると C-C 結合の分解能が大きく低下するのにならして、C-C 結合の分解を含まない反応にたいする接触能には影響が少なくなることがわかった。またトルエンの核水素化反応においては触媒中ニッケル濃度の大小によりアルカリ添加の影響が著しく異なること、およびメチルシクロヘキサンの場合には、アルカリ添加の有無により反応の選択性に影響をおよぼし、アルカリ添加により C-C 結合の分解が抑えられて、脱水素反応にはほとんど影響のないことなどが明らかになった。

1 緒 言

既往の研究をみると、炭化水素の C-C 結合の分解反応においては、一般に触媒にアルカリ性物質を添加すると触媒の活性は低下するが、過度の分解による炭素の析出が抑制され、触媒の寿命が長くなることが報告されている^{1,2)}。しかしながらニッケル系触媒についてはアルカリ添加の影響が検討された論文はまだ見当たらないようである。著者ら³⁾はエタンの水素化分解反応速度に対するアルカリ添加の影響を報告したが、アルカリを添加するとアルカリ物質でニッケル表面が被覆された割合よりも遙かに大きな触媒活性の低下が起こり、反応速度の圧力依存性および反応の見掛けの活性化エネルギーが異なってくるなどを見出した。

本報は反応の種類によって、このアルカリ添加の影響がどのように異なるかを知らうとして、トルエンの核水素化および水素化脱メチル、メチルシクロヘキサンの脱水素および水素化分解、プロピレンの水素化、エタンの水素化分解などの諸反応をアルカリ未添加触媒とアルカリ添加触媒上で進行させ、両者の反応成績を比較検討したものである。

2 実 験

本報において使用した実験装置および実験方法はプロピレンの水素化の場合を除いて、すべて既報⁴⁾に記載せるものに従った。すなわち、反応はすべて常圧下流通法により行ない、一定の反応

条件で触媒層1回通過による反応成績を比較した。プロピレンの水素化反応は伝熱面積を大きくするため、細い流通式反応管(径約10mm)を使用し、少量の触媒を石英の細かい破砕片で希釈して使用した。

使用した触媒※¹⁾は既報^{3,4)}の方法により製したものであって、アルカリ(Na_2O , Na_2CO_3)の添加方法はいずれも既報³⁾のように含浸法によった。反応に先立って行なう触媒の還元処理はすべて480~500°C, 3時間, 水素流速15 l/hrの条件で行なった。

3 実 験 結 果

3-1 トルエンの核水素化および水素化脱メチル

アルカリを添加した触媒と未添加の触媒を使用して核水素化および水素化脱メチル反応にたいする反応温度の影響を調べた結果を図1, 2に示す。これらの図からつぎのことがわかる。すなわち触媒に1.8%酸化ナトリウムを添加しても核水素化反応にはほとんど影響はない。一方これに対して水素化脱メチル反応の場合は核水素化反応と趣きを異にし、触媒に酸化ナトリウムを添加すると触媒の活性が大きく減少し、活性の温度係数が著しく小さくなる。

ところで既報³⁾によれば1.8%(wt)酸化ナトリウム添加によって触媒中の露出ニッケル表面の減少は僅少である事実(10 N-S触媒の場合、露出ニッケル表面積に対応する -183°C における γ -酸化炭素の化学吸着量は酸化ナトリウム未添加触媒で7.8, 1.8%酸化ナトリウム添加触媒で7.5 ml(N.T.P)/g-catであった)を考へ併せると、図2の水素化脱メチル触媒活性のアルカリ添加による減少は、触媒露出還元ニッケル表面が、酸化ナトリウム添加により被覆されたことのみでは説明できないほど大きい。

4) 森川, 野崎, 工化 64, 654 (1961).

※1 触媒の名称も既報⁴⁾にならって以後記述する。例えば「10 N-S+1.8 Na_2O 」は10% wt Ni を SiO_2 担体に担持した触媒に1.8% wt の Na_2O を添加したものを示す。

† 本報を「担体付ニッケル触媒の選択的接触能に関する研究(第6報)」とする。

* Fumio NOZAKI, Kiyoshi MORIKAWA 東京工業大学資源化学研究所: 東京都目黒区大岡山.

1) T. F. Doumani, *Ind. Eng. Chem.* 50, 1677 (1958).

2) A. Cimino, M. Boudart, H. S. Taylor, *J. Phys. Chem.* 58, 796 (1954).

3) 野崎, 森川, 尾崎, 触媒 4, 8 (1962); *Bull. Tokyo Inst. Tech.* 52, 59 (1963).