炭化水素の部分酸化反応用ニッケル触媒の二硫化炭素による被毒^{*1,*2}

(昭和 41 年 1 月 28 日 受理)

竹村 安弘・森田 義郎・山本 研一^{*3}

炭化水素の部分酸化反応用のニッケル触媒のイオウ被毒について研究した。本研究の目的は高温において使用されるニッケル触媒のイオウ被毒の機構を明らかにし、さらに耐イオウ性触媒の開発にある。

ヘキサン-スチーム反応における CS_2 によるニッケル触媒のイオウ被毒を研究した。反応条件は次のとおりである。反応温度 = $650 \sim 850^\circ\text{C}$, 液空間速度(対ヘキサン) $\simeq 1$, 供給原料油中のイオウ濃度 = $0.025 \sim 0.168 \text{ wt}\%$ および $8.42 \text{ wt}\%$, 水/原料油 = $1.3 \sim 1.5 \text{ (ml/ml)}$ 。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ベリクレーズ, およびシリカゲルより調製したシリカの各担体付触媒を用いた。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ およびベリクレーズの各担体付触媒は, シリカ担体付触媒にくらべイオウに対してより敏感であった。シリカ担体付触媒の活性は 850°C で含イオウ原料油 ($\text{S} = 0.084\%$) を用いても低下しなかった。この触媒は 750°C 以下ではわずかに被毒されるが, 空気ブローで再生し得る。X線回折により被毒触媒中で Ni_3S_2 が形成されているのが検知された。

1 緒 言

炭化水素の部分酸化反応を利用して合成ガス, 水素, 都市ガスなどを製造する場合, 原料の炭化水素に含有されるイオウ化合物がニッケル触媒を被毒し, 触媒活性の低下, カーボン析出に基因する触媒層の閉塞など重大なトラブルをおこす。したがって, とくに合成ガスや水素の製造などで行なわれている連続操作では, 原料炭化水素の脱硫に多大の経費を要する。時には, ナフサ中のイオウ含有量を 1 ppm 程度に除去するよう要望されることもある^{1,2)}。そのため現在, 耐イオウ性の大きいしかも高い活性を有する触媒を開発することが急務となっている。

さて, 炭化水素の部分酸化反応用のニッケル系触媒のイオウ被毒に関しては, Dirksen, Linden, Pettyjohn ら³⁾, Kirkpatrick ら⁴⁾, Sebastian ら⁵⁾, 山本ら⁶⁾の都市ガス製造の立場からの研究, Arnold ら⁷⁾と下村⁸⁾による合成ガス製造用工業触媒に関する研究などが報じられているが, 触媒や原料が相違して, いずれもナフサ中のイオウによる触媒の被毒については明らかにされていない。また, イオウの被毒作用に関する基礎研究としては久保田ら⁹⁾, 森田ら¹⁰⁾, Pichler ら¹¹⁾の研究があるが, これらのほとんどはメタンのスチーム改質反応を対象としており, 現在のところ

イオウ被毒の本質は解明されていない。

このような見地から, 著者らは被毒機構に関する研究の一環として, ナフサの成分である n -ヘキサンとスチームとの反応におけるイオウ被毒についてイオウ化合物に二硫化炭素を用い, 各種担体付ニッケル触媒の被毒程度の差異, 原料油中のイオウ濃度, 被毒触媒の再生, 被毒触媒中のニッケルの形態などに関し一連の実験を行なった。以下にその結果を報告する。なおイオウ化合物として二硫化炭素を選択した理由は, ナフサ中のイオウ成分による各種イオウ被毒テストの結果と, 二硫化炭素添加 n -ヘキサン ($\text{S wt}\%$ をナフサの $\text{S wt}\%$ に等しくしたもの) による被毒テストの結果とが同一の傾向を示したからである¹²⁾。

2 実験方法

2.1 反応方式

反応は総て大気圧, 流通系で行なった。反応管は内径 25 mm の石英ガラス製で中央部に触媒 40 ml を充てんし, その上部に石英ガラスの破片を充てんして予熱層とした。予熱層と触媒層への熱の供給は電気炉による外熱式で行なった。原料油と水は 50 ml 容ビュレットから滴下され, 予熱層上部で混合され, 下方へ流下する。生成ガスは冷却器を用いて未反応の水蒸気を分離した後, 湿式ガスメーターにより計量した。予熱層温度 = $350 \sim 400^\circ\text{C}$, 反応温度 = $650, 750, 800$, および 850°C , 水/原料油(容積比) = $1.3 \sim 1.5$, 通油速度 = 0.67 ml/min 。反応は連続式とサイクリックの両方式で行なった。サイクルの内わけは次のとおりである。メーク = 12 または 20 min, ブロー = 5 min, メークパージおよびブローパージ = 5 sec (水滴下量 = 0.55 ml), ブローにおける吹込み空気量 = $15 \text{ ml/ml (触媒)} \cdot \text{min}$ 。

2.2 原料油

n -ヘキサンは市販 1 級試薬である。イオウ化合物は市販特級試薬の二硫化炭素で, 所定のイオウ含有量 ($\text{S wt}\%$) となるように n -ヘキサンに定量添加した。添加方法は森田ら¹⁰⁾の方法に準拠して行なった。このほか工業留分として次のとおりの性状の三菱石油(株)製軽質ナフサを用いた。

元素分析値 ($\text{wt}\%$): $\text{C} = 84.50$, $\text{H} = 14.99$, $\text{S} = 0.03$,

11) H. Pichler, "Advances in Catalysis Vol. 4", Academic Press Inc., Publishers, New York (1952) p. 323.

12) 森田義郎, 竹村安弘, 川上 森, 山本研一, 早大理工研報, 投稿中。

*1 この報文を「触媒による石油と水蒸気との反応(第 10 報)」とする。

*2 前報(第 9 報), 竹村安弘, 森田義郎, 山本研一, 工化, 69, 411 (1966)。

*3 Yasuhiro TAKEMURA, Yoshiro MORITA, Ken-ichi YAMAMOTO 早稲田大学理工学部応用化学科: 東京都新宿区戸塚町。

1) 下村 明, 燃協誌, 44, 549 (1965)。

2) 野島肖五, 岸 寛吉, 化学工場, 9, 77 (1965)。

3) H. A. Dirksen, H. R. Linden, E. S. Pettyjohn, *Inst. Gas Tech. Research Bull.*, No. 4 (1953)。

4) W. J. Kirkpatrick, C. H. Riesz, H. A. Dirksen, *ibid.*, No. 10 (1951)。

5) J. J. Sebastian, C. H. Riesz, *Ind. Eng. Chem.*, 43, 860 (1951)。

6) 山本研一, 森田義郎, 工化, 60, 43 (1957)。

7) M. R. Arnold, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 999 (1952)。

8) 下村 明, 高圧瓦斯協誌, 20, 160 (1956)。

9) B. Kubota, T. Yamanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 2, 1335 (1928)。

10) 森田 茂, 加藤 暁, 井上俊遠, 工化, 66, 1671 (1963); 67, 456 (1964)。

比重： $d_4^{15}=0.667$ ，蒸留特性(°C)：IBP=37，EP=119
組成分析値(vol %)：パラフィン=91.5，ナフテン=6.7
オレフィン=0.1，平均分子式： $C_{5.94}H_{12.53}$

2.3 触媒

担体に工業用 α -アルミナ，ペリクレーズ，およびシリカを用いて表1に示す各種触媒を調製し使用した。以下触媒の名称は表1に記した記号をもって表わす。NS 触媒を除く他の触媒はすべて湿式混合法¹³⁾で調製し成形後2時間の焼成を行なった。用いたニッケル塩は市販の硝酸ニッケル1級試薬である。NS 触媒は硝酸ニッケルとシリカのペースト状混合物に，多硫化アンモニウム水溶液を過剰に加えてかきまぜつつ蒸発乾固し，成形後窒素雰囲気中で2時間焼成した。成形は各触媒ともプレス錠剤機を用い，直径8 mm，高さ6 mmのペレットを得た。

記号	NiO 含有量(wt%)	担体	焼成条件
A	10	α -アルミナ	1000°C，空气中
M	10	ペリクレーズ	"
S-5	5	シリカ	"
S-10	10	"	"
S-15	15	"	"
S-20	20	"	"
S-40	40	"	"
S-60	60	"	"
NS	NiS として 12.5	"	800°C，窒素中

担体のシリカの調製法は次のとおりである。市販の1号水ガラス(比重=59°Bé， $SiO_2=36\sim38$ ， $Na_2O=17\sim18$ ， $Fe_2O_3<0.03$ wt%， SiO_2/Na_2O モル比 ≈ 2.1) 1 kg を 2.5 l の蒸留水に溶かし，これに 3 N 塩酸をかきまぜつつ滴下し，沈殿生成母液の pH を 7 とし，室温で3時間放置する。さらに母液の pH が 1 となるまで 3 N 塩酸を滴下する。室温で1昼夜放置してからろ過し，硝酸銀水溶液で，塩素イオンが検知されなくなるまでくり返し水洗し，沈殿ゲルを2昼夜 110°C にて乾燥する。これを 800°C，3時間焼成する。

2.4 触媒活性の表示法

ヘキサンまたはナフサとスチームとの反応は(1)および(2)式で示される。

反応の結果は生成ガス量(原料油 1 ml より得られるガス状生成物の ml 数)のほか(3)，(4)，および(5)に定義するガス化率，有効変化率，および炭素回収率をもって表わす。

ガス化率(%) =

$$\frac{\text{生成ガス量 (ml/ml・原料油)} \times 100}{(1) \text{ または } (2) \text{ に基づいて得られるガス量 (ml/ml・原料油)}} \quad (3)$$

有効変化率(%) =

$$\frac{\text{生成ガス量 (モル)} \times \{CO(\text{vol}\%) + H_2(\text{vol}\%) \} \times 100}{(1) \text{ に基づいて得られる } CO \text{ と } H_2 \text{ の合計モル数}} \quad (4)$$

炭素回収率(%) =

$$\frac{\text{生成ガス量 (モル)} \times \{CO(\text{vol}\%) + CO_2(\text{vol}\%) + CH_4(\text{vol}\%) \} \times 100}{\{ \text{供給したヘキサン (モル)} \times 6 \} \text{ または } \{ \text{供給したナフサ (ml)} \times 0.667 (\text{比重}) \times (1/\text{平均分子量} \times 5.94) \} \times 100} \quad (5)$$

2.5 生成ガスの分析

生成ガスの分析は既報¹⁴⁾に述べたと同一の方法で行なった。

2.6 X線回折

触媒中のニッケルの焼成後，反応後，および被毒後の構造をX線回折法で検討した。回折装置は理学電機製の Geiger Flex で，測定条件は次のとおりである。

Target Cu, Filter Ni, Voltage 30 kV, Current 15 mA, Scale Factor 8, Time Constant 2, Multiplier 1, Angular Aperture 1°, Divergency 1°, Receiving Slit 0.4 mm, Scanning Speed 2°/min, Chart Speed 2 cm/min

3 実験結果と考察

3.1 各種触媒の無被毒とイオウ被毒試験

表2に S-10，A，および M 触媒の原料油中の二硫化炭素により被毒した場合と被毒しない場合の結果を示す。また図1にその経時変化の様相を示す。なお図1の被毒経時変化曲線は被毒反応の前にイオウ分の存在せぬ 850°C の反応気流中で十分に還元した触媒によって得られたものであるが，表2の被毒試験ではあらか

図1 S-10，A，および M 触媒の無被毒と被毒試験の結果

○：S-10 無被毒，●：A 無被毒，■：M 無被毒，
○：S-10 被毒，◇：A 被毒，□：M 被毒
反応温度：750°C，原料油 { 無被毒：n-ヘキサン，
被毒：CS₂ 添加 n-ヘキサン (S=0.084%) }

図2 S-10 触媒の被毒性状

a：未還元触媒の無被毒曲線 b：未還元触媒の被毒曲線
c：還元した触媒の被毒曲線 反応温度：750°C，原料油は図1に同じ

13) S. Yoshitomi, Y. Morita, K. Yamamoto, *Bull. Japan Pet. Inst.*, 5, 27 (1963).

14) 竹村安弘，森田義郎，山本研一，*工化*，69，91 (1966)。

じめ還元処理されていない。これらの結果から、各触媒とも無被毒の場合は n -ヘキサン-スチーム反応に対して、高い活性を有するが、イオウ被毒により活性は低下しており、A と M 触媒は S-10 にくらべ被毒が激しいことがわかる。図 2 は S-10 触媒の無被毒の場合の活性の経時変化、および前もって還元を施した触媒と未還元触媒の両者の被毒の様相をあ

わせて示したものである。未還元触媒の場合の活性(曲線 b)は反応開始直後は無被毒の反応で得られる曲線(a)に沿って上昇し、反応開始後 10 分でガス化率は 100% 付近まで達する。その後は還元触媒の被毒曲線(c)と等しい勾配で降下している。この傾向は後出の図 4 でも明瞭に認められる。このことから、被毒作用はニッケルがある程度まで還元されてから顕著に現われるものと考えられる。

3.2 原料油中のイオウ含有量の影響

図 3 に n -ヘキサンに二硫化炭素を種々の濃度となるように添加した原料油 ($S=0.025\sim 0.168\%$) とナフサを用いて、S-10 触媒の被毒試験を行なった結果を示す。イオウ濃度が大になると、被毒が激しくなることが明瞭に認められ、ナフサ ($S=0.03\%$) における被毒曲線は、二硫化炭素添加 n -ヘキサンのうち $S=0.025$ と 0.051% の両被毒曲線のちょうど中間に入っている。

図 3 イオウ濃度の影響

○: $S=0.025\%$, ●: $S=0.051\%$, □: $S=0.084\%$, ■: $S=0.168\%$
○: ナフサ($S=0.03\%$) 反応温度: 750°C , 触媒: S-10

3.3 触媒中のニッケル含量の影響

表 3 に触媒中のニッケル含量 (NiO) を 5, 10, 20, および 60 wt% に変化したときの被毒実験の結果を示す。使用原料油は二硫化炭素添加 n -ヘキサン ($S=0.084\%$) である。ニッケル含量が多くなると活性の低下が少なくなる。すなわち、S-20 触媒でも反応が 40 分を経過してもガス化率は 80% 以上で、S-60 触媒では 30 分経過時で 96.7% と活性の低下は非常にわずかであった。

3.4 被毒触媒中のニッケルの形態

図 4 は S-10, 20, および 40 の各触媒を用いて二硫化炭素を多量に添加した n -ヘキサン ($S=8.42\%$) で被毒試験を行なった結果で、被毒後の各触媒を X 線回折に供した。各触媒とも図 2 の説明で指摘したように、反応開始後活性は一度極大値を示し、以後低下している。S-10 触媒を 750°C で n -ヘキサン-スチーム反

表 2 A, M, および S-10 触媒の無被毒と被毒試験の結果

触媒	反応温度 ($^{\circ}\text{C}$)	原料油 (n -ヘキサン) 中のイオウ濃度 ($\text{S wt } \%$)	生成ガス組成 (vol %)						炭素回収率 (%)	有効変成率 (%)	ガス化率 (%)
			H_2	CO	CO_2	CH_4	C_2H_4	C_mH_n			
S-10	650	0	69.1	22.0	7.1	1.5	0.3	0.0	92.5	85.5	93.9
"	750	"	69.9	23.8	4.8	1.3	0.2	"	93.4	93.2	99.5
"	850	"	69.2	27.9	2.8	0.1	0.0	"	97.7	97.1	100.0
A	750	"	68.1	27.8	4.0	0.1	0.0	"	100.5	96.5	100.7
M	"	"	68.7	26.1	3.9	0.9	0.2	0.2	95.0	92.2	97.3
S-10 ^{a)}	"	0.084	57.9	15.5	8.8	11.7	6.1	0.0	92.9	42.0	57.2
A ^{a)}	"	"	65.3	19.8	6.4	4.7	3.8	"	85.2	40.3	47.4
M ^{b)}	"	"	61.4	12.9	10.1	13.6	2.0	"	73.3	34.1	45.9

a): 反応開始後 12~15 min の結果

b): 反応開始後 9~12 min の結果

表 3 触媒中のニッケル含量と被毒の関係

反応温度: 750°C , 原料油: CS_2 添加 n -ヘキサン ($S=0.084\%$)

触媒	反応経過時間 (min)	生成ガス組成 (vol %)						炭素回収率 (%)	有効変成率 (%)	ガス化率 (%)
		H_2	CO	CO_2	CH_4	C_2H_4	C_mH_n ^a			
S-5	6~9	67.2	23.7	4.3	3.5	1.3	"	85.6	72.1	79.0
"	12~15	62.5	21.0	4.2	7.2	5.1	"	86.6	50.6	69.4
"	21~24	56.8	20.3	4.4	10.1	8.4	"	97.3	40.2	52.0
"	42~45	49.7	20.6	2.6	14.3	12.8	"	94.0	45.5	43.5
S-10	6~9	69.7	21.5	6.3	2.5	0.0	"	82.9	79.0	86.7
"	12~15	67.2	20.8	6.0	5.4	0.6	"	80.0	66.0	74.8
"	21~24	60.9	18.6	6.1	9.2	5.2	"	87.2	46.9	58.7
"	39~42	56.8	20.6	3.7	11.8	7.1	"	87.1	39.6	51.1
S-20	9~12	70.7	24.3	4.7	0.3	0.0	"	93.3	95.4	100.8
"	18~21	69.8	24.4	4.8	1.0	"	"	88.0	88.0	91.8
"	42~45	67.5	24.1	3.7	3.8	0.9	"	89.3	76.3	83.4
S-60	9~12	71.9	21.9	6.2	0.0	0.0	"	89.3	93.8	100.3
"	18~21	72.1	22.4	5.5	"	"	"	85.8	91.7	97.0
"	27~30	71.6	22.7	5.7	"	"	"	87.0	91.2	96.7

a: オレフィンのうち 95~97% は C_2H_4 , 5~3% は C_3H_6

図 4 高イオウ含有原料油による被毒

●: S-10, ○: S-20, ●: S-40 反応温度: 850°C
原料油: CS_2 添加 n -ヘキサン ($S=8.42\%$)

図 5 触媒の X 線回折図

a: S-10 還元後 b: S-10 被毒後 c: S-20 被毒後
d: S-40 被毒後 N: Ni NS: Ni_3S_2

応（イオウ分存在せず）に使用し、反応終了後^{*4} 窒素雰囲気中で急冷し、直ちにX線回折に供すると図5 (a) に示す回折図を得る。また S-10, 20, および 40 の各触媒をそれぞれ図4に示した反応の終了後^{*5}, X線回折に供すると図5 (b), (c) および (d) に示す回折図を得る。これらの回折図から S-10 および 20 触媒では被毒により金属ニッケルの回折線がほとんど消失し、 Ni_3S_2 の回折線がかすかに認められる。S-40 触媒では金属ニッケルと Ni_3S_2 の両者の回折線が明瞭に認められる。なお低イオウ含有原料油 ($\text{S}=0.084\%$) の 750°C の反応で S-10 および 20 触媒を被毒し（ガス化率はそれぞれ 50 および 85% に低下）、両触媒をX線回折に供したが、生成量が微量のためか Ni_3S_2 の回折線は検知できず、金属ニッケルの回折線強度は被毒前とくらべていく分低下している程度であった。

3.5 被毒触媒の再生

図6は S-10 触媒を用い、650, 750, 800, および 850°C で反応を行ない、途中でそれぞれの温度で被毒反応を行ない、ついでそれぞれの温度で活性回復試験を行なった結果である。すなわち各反応とも反応開始から 24 分まで n -ヘキサン（二硫化炭素無添加）を用いて反応を行ない、24~48 分では二硫化炭素添加 n -ヘキサン ($\text{S}=0.084$ と 0.168%) を供給して触媒を被毒し、48 分から再び二硫化炭素無添加油で、反応を行なった。反応温度が 850°C のとき $\text{S}=0.084\%$ の原料油では、活性の低下が認められず、 $\text{S}=0.168\%$ の原料油で被毒したところ、ガス化率は 70% まで低下したが、二硫化炭素無添加油に切換えたところ 91% まで回復した。750 と 650°C では活性の回復は認められなかった。

図6 S-10 触媒の被毒および活性回復試験

○: 850°C , 原料油 $\text{S}=0.084\%$, □: 800°C , 原料油 $\text{S}=0.084\%$
 ⊙: 850°C , 原料油 $\text{S}=0.168\%$, ●: 750°C , 原料油 $\text{S}=0.084\%$
 ◇: 650°C , 原料油 $\text{S}=0.084\%$, 触媒: S-10

図7は A, M, および S-10 触媒を用いて二硫化炭素添加 n -ヘキサン ($\text{S}=0.084\%$) にてサイクリック方式で反応を行なった結果である。A および M 触媒は S-10 触媒にくらべて活性が低く、メーク期における最高活性点は 50% 前後にしか達しない。一方、S-10 触媒では最高活性点を 90% に維持し得る。図8はナフサを用いての S-10 触媒によるサイクリック反応の結果である。

図7 サイクリック方式による反応の結果 (その 1)

○: S-10, ○: A, ●: M 反応温度: 750°C ,
 原料油: CS_2 添加 n -ヘキサン ($\text{S}=0.084\%$)

図8 サイクリック方式による反応の結果 (その 2)

反応温度: 750°C , 触媒: S-10, 原料油: ナフサ ($\text{S}=0.03\%$)

図9 被毒触媒の再生試験

a: 再生1回目, b: 再生2回目, c: 再生3回目
 反応温度: 750°C , 触媒: S-10

図9は二硫化炭素添加 n -ヘキサン ($\text{S}=0.084\%$) の反応で、 750°C で S-10 触媒を徹底的に被毒し（ガス化率を 40% まで低下させる）、空気ブローにより再生し、ついで二硫化炭素無添加 n -ヘキサンの反応で図中に示した曲線 a, b, c の順に 3 回再生を試みた結果であるが、再生の回を重ねるに従い、活性が徐々に回復し、遂に元の状態に戻る事がわかる。

図10は NS 触媒（焼成後X線回折に供したところニッケルは Ni_3S_2 , NiS の 2 種の形態をとることがわかった）を用い、二硫化炭素無添加 n -ヘキサンで 850°C にて反応を行なった結果であ

*4 通油時間 30 min, 全通油量 20.0 ml, 触媒中の Ni 量 1.34 g。

*5 各反応とも通油時間 30 min, 通油量 20.00 ml, 供給イオウ量は各反応とも $\text{S}=1.227$ g。触媒中の Ni 量は S-10 で 1.34, S-20 で 2.67, S-40 触媒で 6.67 g。イオウ量と Ni 量との関係は S-10, S-20, および S-40 触媒で、 $\text{S/Ni (mol/mol)}=1.69, 1.19, 0.34$ である。

る。反応開始直後は活性はきわめて低いが、反応時間の経過に従い、徐々に上昇しており、このことは硫化ニッケルの触媒活性は低いが、反応中に還元されて金属ニッケルを形成して活性が徐々に上昇したものである。

さて、前述のとおり、被毒触媒中のニッケルの一部は、 Ni_3S_2 の形態であることがわかった。いま、イオウ被毒による触媒活性の低下がニッケルの硫化による Ni_3S_2 の生成

のみによるものとし、以上に述べた被毒実験の結果を総合的に考察する。図3に示したごとく、原料油中のイオウ含有量が大きくなれば触媒層に固定されるイオウ (Ni_3S_2 を形成) が増加し、そのため活性低下が激しくなるものと思われる。また、図6に示したように $S=0.168\%$ の原料油で被毒した触媒の活性回復は 850°C になると可能であり、 $S=0.084\%$ の原料油で被毒した触媒の再

図 10 NS 触媒の活性
反応温度: 850°C , 原料油: n -ヘキサン

生は 750 および 650°C では不可能であった。このことは 850°C では被毒により生成した Ni_3S_2 が再生反応中に還元されて Ni となり、活性はある程度回復したが、 750 や 650°C では Ni_3S_2 の還元反応の速度が遅く短時間では再生できなかったものと推察した。しかし、図9のように空気ブローにより活性が回復するのは、 Ni_3S_2 が酸化されいったん NiO の形態へと戻るため再生が比較的容易になったものと考えられる。

4 結 論

以上の結果のうちおもなものを総括し結論とする。

- (1) ニッケル系触媒のイオウ被毒は触媒中のニッケルがある程度まで還元されてから顕著に現われる。
- (2) 特殊調製シリカ担体付触媒は連続操作ならびにサイクリックの両方式において α -アルミナおよびペリクレーズ担体付触媒よりも被毒による活性の低下がわずかである。
- (3) 被毒触媒中のニッケルの一部は Ni_3S_2 の形態をとる。
- (4) 二硫化炭素添加原料油 ($S=0.168\%$) で被毒した触媒は 850°C では速やかに活性を回復するが、 750 と 650°C では短時間内には回復が認められなかった。

パルス反応器によるシリカ・アルミナ触媒上でのクメンの接触分解

(昭和41年2月2日受理)

越後谷 悦郎・落合 康 額^{*1}

パルス反応器によるクメンの分解反応をシリカ・アルミナ触媒 (Nalcatt) を用いて行ない、パルス反応器の特性を検討するとともに、水酸化カリウムおよびピリジン被毒触媒の活性を比較検討した。

その結果、パルス反応器においては原料クメンと生成物であるベンゼンおよびプロピレンが触媒カラム内で分離することを実証した。つぎにこの反応が1次不可逆反応として取り扱えることを実証し、その結果からこの触媒が被毒されることによって、活性化エネルギーと頻度因子の間に補償効果の生ずることを見出した。これらのことから、この触媒の活性点には強さの分布があると結論された。

1 緒 言

パルス反応器は Emmett¹⁾ により開発されて以来、多くの反応に試みられている^{2,3)}が、その最も特徴とすることは触媒の初期活性を知ることができることである。Bassett⁴⁾ は1次反応にこれを適用し速度論解析が可能であることを明らかにした。

本研究においては、シリカ・アルミナ触媒 (Nalcatt) によるクメンの接触分解反応にこの方法を適用し、パルス反応器の特性を検討するとともに、各種被毒触媒の活性を比較し若干の知見を得

たので、ここに報告する。

2 実験方法

2.1 実験装置および方法

実験装置の概略を図1に示す。キャリアーガスとして水素を使用した。すなわち、水素ボンベから送られたキャリアーガスは検出器②および反応管④を通り、さらに検出器⑥を通して⑧の流量計で測定された後廃棄される。反応管は内径 4 mm のステンレス製のものを用い、これを流動浴に入れてある。反応温度は流動浴の温度を調節することにより、 $\pm 3^\circ\text{C}$ 以内で制御できた。反応管内圧は⑦の圧力計で読みとる。原料クメンは③の原料注入口からマイクロシリンジによって注入され④の反応器で反応し、①の恒温槽内のガスクロマトグラフカラム⑤を経て⑥の熱伝導度セルで検出される。⑤のガスクロマトグラフカラム充填剤は、セライト担体にシリコン DC 550 を付着したものを 2 m 用い、セル電流 120 mA、カラムおよびセル温度は 130°C である。

^{*1} Etsuro ECHIGOYA, Yasutaka OCHIAI 東京工業大学資源化学研究所: 東京都目黒区大岡山。

1) P. H. Emmett, R. J. Kokes, H. Tobin jun., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2091 (1957).

2) M. Ai, E. Echigoaya, A. Ozaki, *Bull. Japan Petr. Inst.*, **7**, June, 46 (1965).

3) 野崎, 西山, 越後谷, 森川, 石油学会誌, **6**, 410 (1964).

4) D. W. Bassett, W. Habgood, *J. Phys. Chem.*, **64**, 769 (1960).