

北海道工業開発試験所技術資料

第 6 号

水蒸気による炭化水素の改質

昭和 51 年 3 月

工業技術院

北海道工業開発試験所

目 次

はじめに	1
1. 概 要	1
2. 脂肪族炭化水素と水蒸気との反応	2
2.1 反応機構	2
2.1.1 飽和炭化水素と水蒸気との反応	2
2.1.2 不飽和炭化水素と水蒸気との反応	4
2.2 炭化水素と水蒸気との反応におけるニッケル系触媒の作用	5
2.2.1 アルミナ担持ニッケル触媒の担体の効果	5
2.2.2 アルミナ担持ニッケル触媒の酸化還元性状	6
3. 芳香族炭化水素と水蒸気との反応	9
3.1 反応機構	9
3.1.1 アルキルベンゼンと水蒸気との反応	9
3.1.2 アルキルフェノールと水蒸気との反応	11
3.2 ベリリア担持ニッケル触媒の作用	12
参考文献	14

水蒸気による炭化水素の改質

小谷川 毅

はじめに

炭素数の大きい炭化水素を改質するには、水素化脱アルキル反応¹⁻³⁾や酸化脱アルキル反応^{4,5)}が古くから行われてきた。しかし、前者の方法は高価な水素を使用しなければならない点が問題であり、後者の方法は反応の選択性が低く、あまり実用的ではなかった。

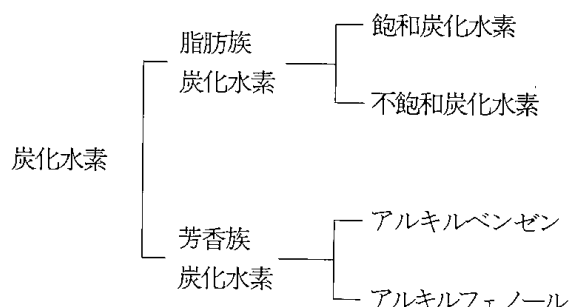
これに対して、近年、水蒸気によって炭化水素を改質しようとする研究が盛んになりつつある。この研究は脂

肪族炭化水素に水蒸気を接触させて合成ガスや水素を製造する方法として知られているが、水蒸気によるアルキルベンゼンの脱アルキル反応の研究としても重要視されつつある。

昨今、水素がエネルギー源として注目を集めつつあることを考えれば、水素によらない炭化水素の改質に関する研究は今後の重要な研究課題となるものと考えられる。

1. 概要

水蒸気による炭化水素の改質に関する研究は、概略つぎのように分類される。



ここで、脂肪族炭化水素の改質は主に合成ガス、水素、

一酸化炭素の製造を目的としたもので、これには森田らの系統的な研究がある。

芳香族炭化水素の改質はアルキルベンゼンやアルキルフェノールの軽質化や均質化を目的としたもので、トルエンからベンゼンを製造する研究が活発である。これらの研究は、古くは、Maslyanskii ら、最近では、荻野らによって系統的に研究されている。

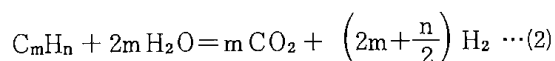
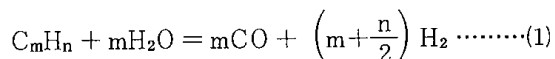
以上のような炭化水素と水蒸気との反応にはニッケル触媒が多く用いられているため、ニッケル触媒についての研究は多くみられる。しかし、これと平行して担体の研究も巾広く進められていることは注目に価すると思う。

2. 脂肪族炭化水素と水蒸気との反応

2.1 反応機構

2.1.1 飽和炭化水素と水蒸気との反応

飽和炭化水素と水蒸気との反応は総括的に次式によって表すことができる。



合成ガスの製造には反応(1)が、水素ガスの製造には反応(2)が望ましい。

これらの反応を無触媒で行うには反応温度は1,000℃以上となるため原料の炭化反応が進行し目的とする反応(1)および(2)への選択率は極めて低くなる。

この問題を解決するために、主に、ニッケル系触媒が用いられている。山本らは、高アルミナ質の中性担体触媒(触媒I, NiO 4.76%, Al₂O₃ 64.0%, SiO₂ 27.7%, Fe₂O₃ 3.6%)とドロマイトアルミナ系の塩基性担体触媒(触媒II, NiO 4.5%, MgO 36.1%, CaO 20.6%, Al₂O₃ 36.2%, SiO₂ + Fe₂O₃ 3%)上でパラフィン系およびナフテン系炭化水素と水蒸気との反応を行っている。^{6,7)} その結果、反応温度は少くとも800℃以上必要であり、炭化水素に対する水蒸気量の影響は、水/炭化水素(cc/cc)が1のとき有効変成率は最大になる。これは式(1)に対応する理論値に最も近い。⁶⁾

表1にはパラフィン系炭化水素と水蒸気との反応結果を示した。この表から、触媒(I)の方がガス生成量も多く、有効変成率も高く、触媒(II)に比して高活性である。ここ

表1 パラフィン系炭化水素と水蒸気との反応

触 媒	炭化水素	接触温度 (℃)	生成ガス量 (cc/cc 試料)	生成ガスの組成 (vol %)					炭素収率 (%)	有 効 変成率 (%)
				CO ₂	C _m H _n	CO	CH ₄	H ₂		
中性担体触媒 (触媒 I)	ヘキサ ン	800	1900	5.4	3.1	19.4	6.7	65.2	74.9	51.8
		900	2200	2.5	1.3	25.1	5.3	65.8	75.9	61.5
		1000	2450	2.5	2.4	29.7	5.1	60.1	105.4	67.5
	ヘプ タ ン	800	1840	3.9	2.8	20.9	6.9	65.4	65.9	46.3
		900	2220	1.9	1.2	26.0	3.2	67.5	70.6	60.6
		1000	2390	1.3	1.1	27.5	3.8	66.0	80.9	65.4
	イソオクタン	800	1970	5.6	1.7	19.3	8.7	64.5	67.9	48.7
		900	2350	3.9	1.2	25.4	3.2	66.2	78.7	63.5
		1000	2580	2.5	0.9	28.2	3.3	64.9	87.4	70.9
セ タ ン	800	1540	3.1	13.1	17.7	16.5	49.1	85.1	27.7	
	900	2020	3.4	6.4	23.8	11.2	54.9	88.9	42.2	
	1000	2360	2.6	2.0	27.5	7.9	59.8	83.6	54.8	
塩基性担体触媒 (触媒 II)	ヘキサ ン	800	730	4.9	34.8	2.8	35.5	21.8	88.6	5.4
		900	980	6.3	17.2	10.6	29.3	36.1	82.3	14.0
		1000	1430	5.4	7.5	12.6	22.9	51.2	80.6	28.0
	ヘプ タ ン	800	740	7.5	34.8	4.9	33.2	19.3	89.6	5.3
		900	980	8.5	15.5	10.5	24.2	41.2	73.7	15.1
		1000	1420	8.5	4.1	15.5	15.8	55.9	64.6	30.1
	イソオクタン	800	670	3.2	31.1	2.8	39.5	22.7	82.4	5.0
		900	980	6.9	11.4	8.3	37.6	35.3	69.7	12.6
		1000	1090	5.0	5.7	13.3	30.9	44.7	61.7	18.6
セ タ ン	800	830	4.9	37.7	1.3	33.6	21.8	86.5	5.1	
	900	1090	8.7	12.8	4.8	27.6	39.9	67.5	13.0	
	1000	1610	8.9	1.8	11.3	21.8	55.9	61.5	28.9	

で、炭化水素による差異をみると、触媒(I)では分子量の小さな炭化水素が分解され易く、触媒(II)では、逆に、分子量の大きな炭化水素の方が分解され易い傾向がみられ

る。
つぎに、ナフテン系炭化水素と水蒸気との反応結果を表2に示した。

表2 ナフテン系炭化水素と水蒸気との反応

触媒	炭化水素	接触温度 (°C)	生成ガス量 (cc/cc 試料)	生成ガスの組成 (vol %)					炭素収率 (%)	有効変成率 (%)
				CO ₂	C _m H _n	CO	CH ₄	H ₂		
中性担体触媒 (触媒 I)	シクロヘキサン	800	2110	3.6	4.4	20.2	6.3	65.5	69.4	48.3
		900	2770	4.5	6.7	23.6	3.5	61.5	106.8	63.1
		1000	2820	2.5	0.9	29.6	4.1	62.8	86.5	69.6
	メチルシクロヘキサン	800	2130	3.1	4.8	20.8	7.4	63.4	65.4	48.6
		900	2280	1.0	1.8	25.3	6.1	65.8	59.4	56.4
		1000	2410	2.0	0.9	28.4	3.5	65.1	61.7	61.2
	デカリン	800	2130	5.5	4.2	22.1	6.3	61.9	65.4	44.6
		900	2220	3.0	1.8	29.2	4.1	61.9	62.2	48.0
		1000	2280	1.9	1.9	27.7	6.3	62.2	64.1	48.8
塩基性担体触媒 (触媒 II)	シクロヘキサン	800	810	7.0	35.9	10.5	10.5	37.5	77.2	10.4
		900	1500	11.5	15.3	12.0	17.3	43.8	91.3	22.3
		1000	1580	7.9	10.2	17.7	17.8	46.0	85.4	27.1
	メチルシクロヘキサン	800	1240	12.8	28.9	9.5	26.2	22.1	110.1	10.6
		900	1220	7.8	16.7	10.9	15.4	46.7	75.9	23.5
		1000	2320	11.5	6.0	21.8	16.7	43.9	106.5	41.2
	デカリン	800	900	3.3	19.9	3.2	27.6	45.2	48.2	10.3
		900	1570	8.7	8.3	9.6	18.4	55.0	60.4	24.2
		1000	1800	2.5	3.0	17.8	16.2	60.1	55.2	33.4

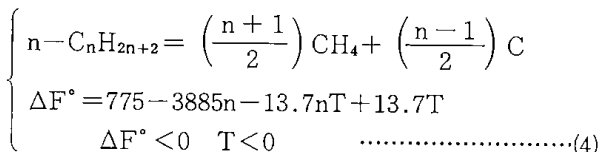
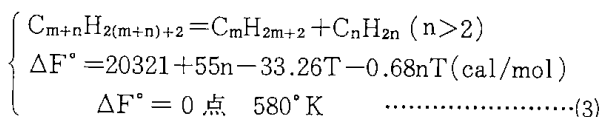
この場合も、表1に示したパラフィン系炭化水素の場合と同じような傾向を示している。また、炭化水素による反応性は触媒(I)の場合には分子構造の簡単なものほど分解され易く、触媒(II)の場合には、逆に、分子構造の複雑なものほど分解され易いという相違がみられる。

このような差異を生じる触媒作用について考えてみると、触媒(I)の場合は水素ガス生成量が多く、炭素収率は高い。しかし、触媒(II)の場合はメタンガス生成量が多く、炭素収率は低い。これらのことから考えると、触媒(I)は炭化水素のC-C切断よりも脱水素活性が強く、触媒(II)は脱メチル、広義にはC-C切断に対する活性が強いと考えられる。

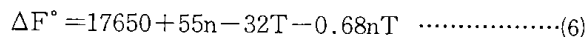
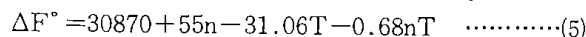
このような炭化水素と水蒸気との反応径路が熱力学的に考察されている。^{6,7)}

反応(1)と(2)の標準自由エネルギーと平衡定数との関係を表3に示したが、標準自由エネルギーに関する限り、反応(2)の方が起り易いと云える。

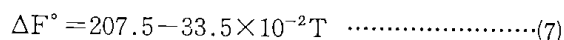
Thomas らは、ヘキサンがC₉パラフィンとオレフィン、あるいは、メタンと遊離炭素になる反応は式(3)、(4)で表わされるとしている。⁸⁾



また、オレフィンと水素、あるいは、オレフィンとメタンとになる反応は式(5)、(6)で示されている。⁹⁾



これらの反応は式(7)で表わされるヘキサンと水蒸気との直接反応よりも、理論的には、はるかに有利であることが示唆される。



これらの熱力学的考察からすると、実際の反応は式(3)~(6)のような前段反応が起り、これらの最終生成物であるパラフィンやオレフィンになる以前の不安定なラジカル類と水蒸気が反応し、一酸化炭素や水素が生成すると考えられている。

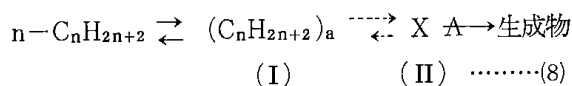
表3 炭化水素-水蒸気反応の標準自由エネルギーと平衡定数

反応温度 °K	ヘキサ		シクロヘキサン		ベンゼン	
	ΔF° (kcal/mol)	log K_P	ΔF° (kcal/mol)	log K_P	ΔF° (kcal/mol)	log K_P
	反応式 (1) $C_m + H_n + mH_2O \rightarrow mCO + (m+2/n)H_2$					
298	+132.71	-97.3	+123.55	-90.6	+100.94	-74.03
900	-87.27	+20.46	-68.08	+16.53	-43.94	+10.67
1000	-113.49	+24.81	-111.71	+24.41	-68.84	+15.04
1100	-149.47	+29.70	-146.77	+29.16	-93.73	+18.62
1200	-184.88	+33.67	-180.84	+32.93	-115.12	+20.96
1300	-222.05	+37.33	-202.86	+34.11	-143.62	+24.14
	反応式 (2) $C_mH_n + 2mH_2O \rightarrow mCO_2 + (2m+n/2)H_2$					
298	+90.77	-66.57	+81.37	-59.68	+58.76	-43.10
900	-94.00	+22.83	-97.60	+23.70	-61.84	+15.02
1000	-127.49	+27.87	-127.89	+27.95	-83.44	+18.24
1100	-160.09	+31.81	-159.00	+31.59	-105.89	+21.04
1200	-194.89	+35.49	-192.15	+35.00	-129.21	+23.53
1300	-228.05	+38.34	-229.22	+38.54	-150.78	+25.35

このような熱力学的検討の他に、反応速度論的検討によって反応機構を考察しようとする研究がある。

Bhatta らは、n-ブタンと水蒸気との反応でn-ブタンの消費速度がn-ブタンに対して0次、水蒸気に対して1次であることから、n-ブタンの水蒸気による分解反応が律速であるとしている。¹²⁾ Balandin らはエタンと水蒸気との反応¹⁰⁾ およびシクロヘキサンと水蒸気との反応¹¹⁾ を検討し、炭化水素のC-C結合が解離してC₂H₂ラジカルが生成する過程が律速であるとしている。また村上らはn-ヘキサンと水蒸気との反応における中間体は炭素より反応性に富んだものであるとし、¹³⁾ Phillips らはアルミナ担持ニッケル触媒上でヘプタンと水蒸気との反応において、反応速度はヘプタンに対して0~0.3次、水蒸気に対して0次であり、ニッケル上に炭化水素が吸着し、アルミナ上に水蒸気が吸着し、反応中間体はCH_xであると述べている。¹⁴⁾

以上のような熱力学的考察ならびに速度論的考察からすると、飽和炭化水素と水蒸気との反応はCH_xで示される不安定なラジカルが中間体となって反応が進行すると考えられるため、その反応機構はつぎのようであろうと考えられている。¹⁵⁾



ここで、(I)は触媒表面の大部分を占める主吸着種で、

(II)はC-C結合の開裂が幾分進展したものと推定されている。

2・1・2 不飽和炭化水素と水蒸気との反応

不飽和炭化水素と水蒸気との反応では炭化反応が進行し易いため実用的な価値は低いいためその研究例も少ない。

森田らは炭化水素と水蒸気との反応を研究する一手段としてオレフィンと水蒸気との反応を試み、その反応機構を検討している。¹⁵⁾ すなわち、シリカ担持ニッケル触媒上でエチレンおよび1-ブテンと水蒸気との反応を行ったところ、主反応生成物は水素と炭酸ガスでメタンの生成量は微量であった。よって、その総括反応式は式(1)、(2)で表すことができる。

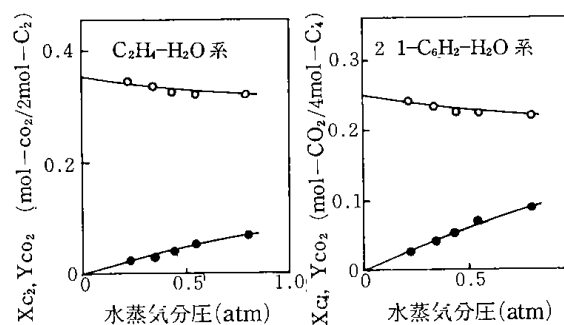


図1 エチレンおよび1-ブテンの水蒸気との反応におよぼす水蒸気分圧の影響

触媒量 1: 150mg, 2: 700mg, 反応温度 400℃ オレフィン分圧 0.05 atm
○: オレフィン転化率X, ●: 炭酸ガス収率Y

(6)

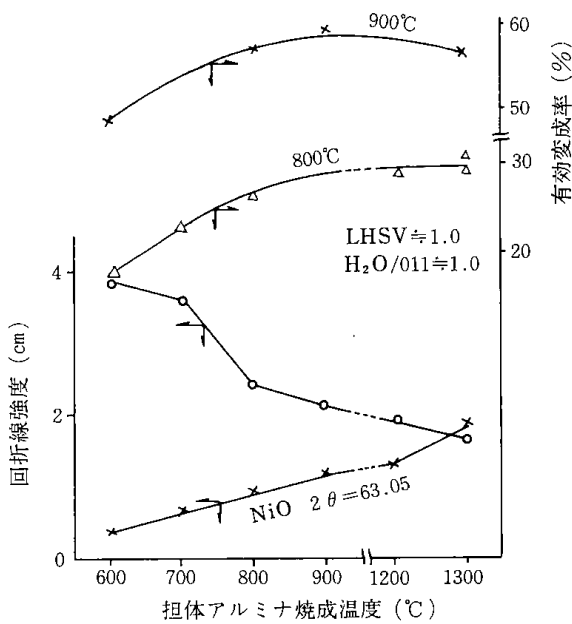


図5 混合触媒の回折線強度と活性の関係

定な γ -アルミナとなるためNiOと反応し難くなると考えられる。また、有効変成率はNiOの増加とともに増すことから、セタンと水蒸気との反応において NiAl_2O_4 は活性種ではなく、 NiAl_2O_4 にならなかったNiOが系内の還元ガスにより還元されて生成したNi(図4)が有効な活性種であると考えられる。

すなわち、担体のアルミナが NiAl_2O_4 を作り難いようにして触媒を調製する必要がある。

2・2・2 アルミナ担持ニッケル触媒の酸化還元性状

アルミナ担持ニッケル触媒のニッケルとアルミナとの結合状態についての研究例は数多い。¹⁸⁾しかし、炭化水素と水蒸気との反応では系内に水蒸気や水素が共存する酸化還元雰囲気であるため、触媒の酸化還元時におけるNi, NiO, NiAl_2O_4 , Al_2O_3 などの性状と活性との関係について検討されなければならない。¹⁹⁾

まず、1000°Cで焼成した含浸触媒を熱天秤中で水素還元すると図6の結果が得られた。

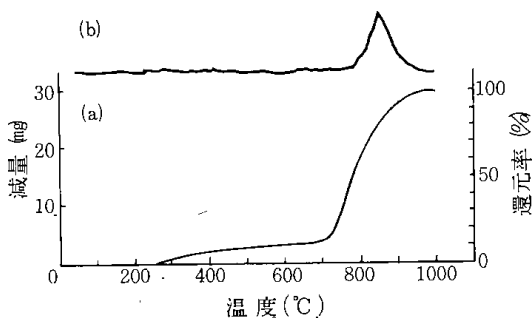


図6 焼成後の触媒の熱天秤による水素還元の結果
(a): 減量曲線, (b): 減量微分曲線, 昇温: 10°C/min, 水素流量 20ml/min

この図では、還元は300°C付近から始まり、700°Cまではゆるやかに還元される(全ニッケル量の12%), 700°Cを越えると還元は急激に進行し、970°Cで終了する(全ニッケル量の88%)。この状態においてX線回折を行うと、700°C以下の還元状態では図7(b)の回折が得られ、触媒中には NiAl_2O_4 が存在する。しかし、970°Cまで還元した状態では図7(c)の回折図が得られ、 NiAl_2O_4 は消失し、代って、ニッケルの回折線がみられる。

炭化水素と水蒸気との反応は触媒の劣化、再生が数分毎に繰り返され(メークとブロー)ていることに対応させるため、十分に還元(メーク)された触媒を空気酸化(ブロー)し再び還元(メーク)した場合の熱分析の結果を図8に示した。また、図6, 7と同様に、それぞれの還元状態でのX線回折図を図9に示した。700°Cまでに還元される量は図6に示された12%より増加して38%となっている。また、図9の NiAl_2O_4 の回折線は図7

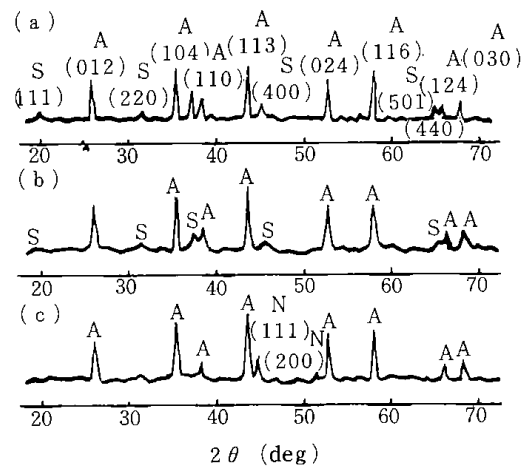


図7 触媒のX線回折図

(a): 焼成(1000°C, 2hr)後の触媒 (b): 水素還元(700°C)後の触媒 (c): 水素還元(979°C)後の触媒
A: α - Al_2O_3 , S: NiAl_2O_4 , N: Ni

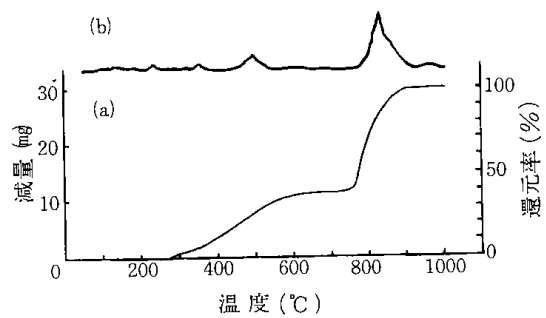


図8 ブロー後の触媒の熱天秤による水素還元の結果

(a)減量曲線, (b)減量微分曲線, 昇温: 10°C/min, 水素流量: 20ml/min

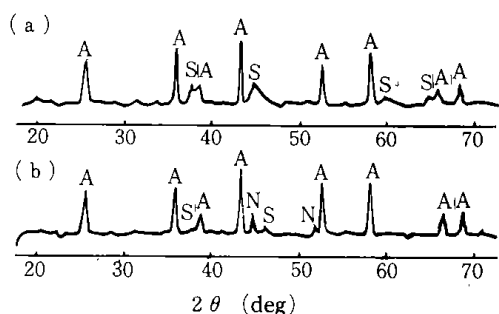
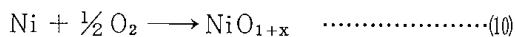


図9 ブロー後の触媒のX線回折図

(a)ブロー後 (b)ブロー後に水素還元
A: α - Al_2O_3 S: NiAl_2O_4 N: Ni

に比してブロードである。つまり、十分に還元された触媒を空気酸化すると再び NiAl_2O_4 が形成されるが(再スピネル化)、このスピネルは焼成時に形成されたスピネルよりも結晶化度が低く、水素還元され易いことを示している。この再スピネル化はつぎのような逐次反応によるものである。²¹⁾



ここで、 NiO_{1+x} は焼成時に酸素過剰型 NiO にみられる黒色部分が触媒中にみられたことによるものである(過剰酸素を放出すれば黄緑色となる)。

Linden らによれば、酸化ニッケルと α -アルミナとが結合してスピネルを形成するのは Ni^{2+} の α -アルミナへの一方拡散であるとされている。²⁰⁾ ここで、再スピネル化が式(10),(11)で示されるとすれば、触媒焼成時のスピネル生成は Ni^{2+} が遠隔の α -アルミナ格子中へ拡散する必要があるため、式(11)が律速となる。一方、スピネルの還元によって生じた Ni は母体の α -アルミナ格子の近くに存在し、これが酸化されると近傍の α -アルミナ格子に拡散して再スピネル化が完結する。このため、 Ni^{2+} の拡散移動の活性化エネルギーは大巾に低下する。図7と9に示したように、結局、再スピネル化の速度が著るしく増大したものと考えられる。²¹⁾

このような過程を粉末レプリカ法²⁴⁾による顕微鏡写真によっても検討されている。²³⁾ 写真1は α -アルミナのレプリカ像で、その大部分は板状結晶で平面は平滑である。一般に、 α -アルミナは(001)に底面裂開面を持ち、この面で結晶が剥離することが多いとされている。²⁵⁾ このことから、写真1はアルミナの(001)に対応するものであろう。

写真2は混合触媒のレプリカ像で、アルミナ表面に太さ約 0.1μ の配向性を持った三角形突起が存在するが、これは NiAl_2O_4 と思われる。

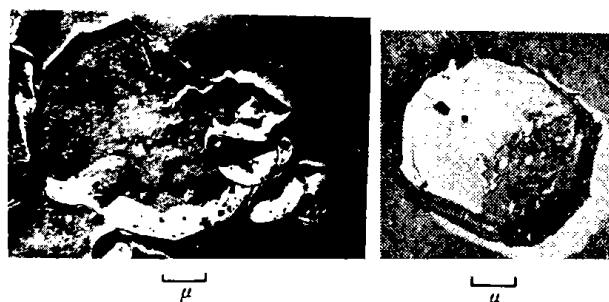


写真1 α -アルミナ

(レプリカ像)

写真2 焼成後の触媒

(レプリカ像)

これを水素還元したときのレプリカ像を写真3~6に示した。

写真3は写真2とほぼ同じであるが、これまでのX線回折の結果からすると三角形突起物はニッケルであろう。さらに還元を進めてゆくと写真4~6にみられるように、アルミナ表面は変化していないが、表面のニッケルは次第に熔岩状になってゆく。これは 850°C 、2時間還元した触媒の水素吸着量が 2.02 ml/g-Ni であるのに対して、 950°C 、2時間還元した触媒のそれは 1.41 ml/g-Ni と小さくなっていることから分る。

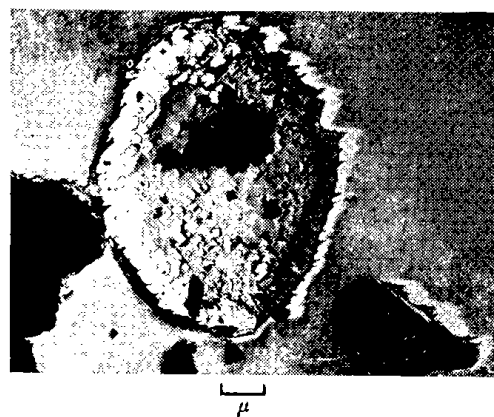


写真3 850°C 、2時間還元(レプリカ像)

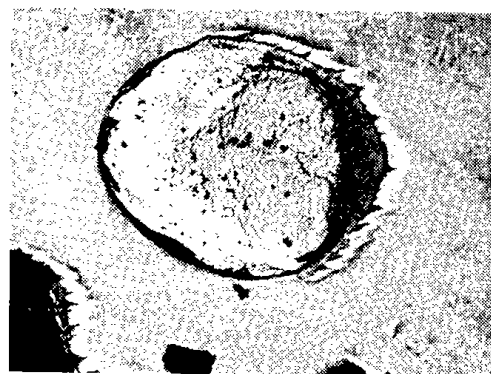


写真4 850°C 、3時間還元(レプリカ像)

(8)

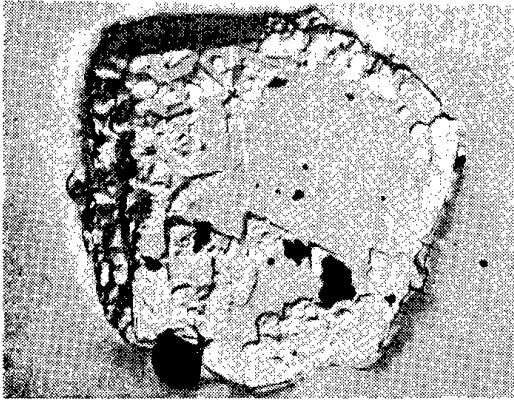


写真5 950 °C, 2時間還元 (レプリカ像)

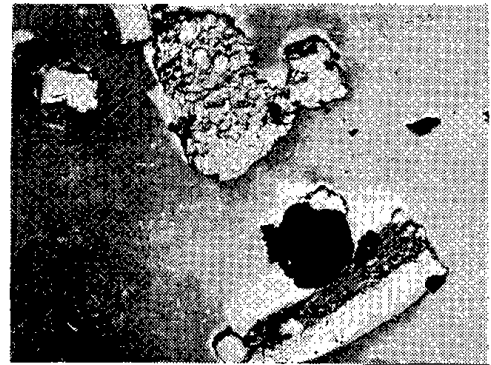


写真6 950 °C, 3時間還元 (レプリカ像)

3. 芳香族炭化水素と水蒸気との反応

3.1 反応機構

3.1.1 アルキルベンゼンと水蒸気との反応

Maslyanskii らは Ni-Cr₂O₃ 触媒上で C₆ ~ C₁₀ アルキルベンゼンと水蒸気との反応について系統的に研究を行っている。その中で、アルキルベンゼンと水蒸気との反応はつぎのように表すことができると述べている。例えば、トルエンの場合、²⁶⁾

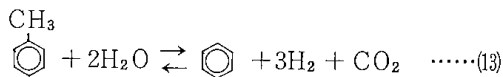
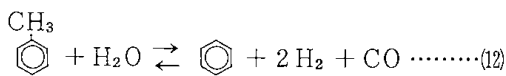


表4 DEMETHYLATION OF TOLUENE ACCORDING TO REACTION (2) AT EQUILIBRIUM

°K	°C	log K _P	K _P	Degree of demethylation of the toluene (%)
600	327	-1.115	76.7 × 10 ⁻³	48
700	427	0.552	35.6 × 10 ⁻¹	73
800	527	1.815	65.3	87

表4には式(13)の反応の平衡定数ならびに平衡転化率を示した。また、このような脱アルキル反応の他につぎのような分解反応も起る。

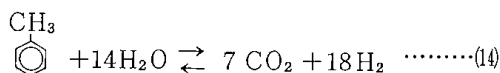


表5には、水蒸気および水素処理した NiCr₂O₃ 触媒上での反応結果を示した。反応条件は、430°C, SV = 1 h⁻¹, 水/トルエン (モル比) 3, である。

550°C で水蒸気処理した触媒はほとんど失活しているが、これを 430°C で水素還元すると活性の回復がみられるところから、この触媒の活性種はニッケルであると述べられている。²⁶⁾

また、350 ~ 430°C の反応温度でキシレン、トリメチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、第3級ブチルベンゼンと水蒸気との反応を行い、それぞれの反応速度から脱アルキル反応の径路が考察されている。キシレン異性体の場合、²⁷⁾ 図10に示すように m, p-キシレン > トルエン > o-キシレンの順に反応速度が小さくなる。また、m, p-キシレンはトルエンを径でベンゼンに脱アルキル

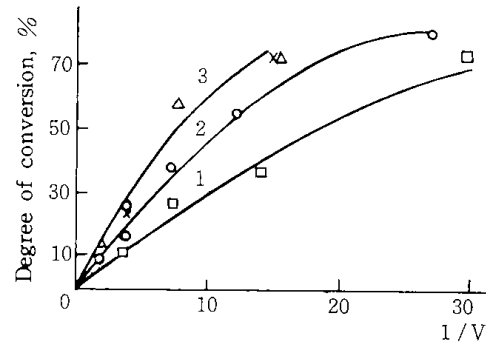


図10 The effect of the flow rate of hydrocarbons on the degree of conversion:

1 - o-xylene; 2 - toluene; 3 - m-xylene (Δ) and p-xylene (×); V - rate of hydrocarbon flow.

されるが、o-キシレンの場合は平衡転化率を上回ってベンゼンを生成することから、トルエンを径由する以外に隣接する2つのメチル基が同時に脱アルキルされることも示唆されている。

トリメチルベンゼン異性体の場合、²⁸⁾

図11に示すように、反応速度はメシチレン (1.3.5-トリメチルベンゼン) > m, p-キシレン > プソイドキュメン (1,2,4-トリメチルベンゼン) > トルエン > o-キシレン > ヘミメリトール (1,2,3-トリメチルベンゼン) の順に小さくなっている。このような傾向はキシレン異性体の場合にもみられ、この反応におけるアルキルベンゼンの構造依存性はメチル基が分散しているものほど反応性に富む

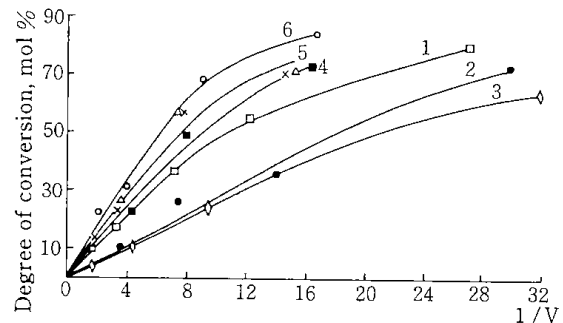


図11 The effect of the flow rate of aromatic hydrocarbons on the degree of their conversion: v - hydrocarbon flow rate, mmole hydrocarbon/min · cm³ catalyst;

1 - toluene (□); 2 - o-xylene (○); 3 - hemimellitol (◇); 4 - pseudocumene (■); 5 - m-xylene (×); p-xylene (△); 6 - mesitylene (○).

表5 INFLUENCE OF TREATMENT WITH STEAM ON THE ACTIVITY AND SELECTIVITY OF NICKEL CATALYSTS

Experiment	Temperature of steam treatment (°C)	Yield of liquid product (% by weight)	Content of benzene in the catalyzate (% by weight)	Yield of benzene calculated on:		Composition of the gas (moles %)			
				Toluene passed (% by weight)	Toluene converted (moles %)	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄
Catalyst No. 1									
1	Untreated	75.4	14.8	11.2	36.9	27.8	5.5	36.5	30.2
2	430	78.7	27.6	21.7	59.4	—	—	—	—
3	500	77.2	30.8	23.8	60.2	—	—	—	—
4a	550	99.0	0.0	0.0	0.0	—	—	—	—
4b	Treated with hydrogen*	79.0	25.2	19.9	57.4	27.0	4.3	43.4	25.3
Catalyst No. 2									
5	Untreated	77.0	26.8	20.6	55.8	26.0	5.5	52.5	16.0
6	430	75.4	34.4	25.9	60.7	25.6	5.0	46.2	23.2
7	550	83.7	34.3	28.7	75.3	23.8	5.1	66.0	5.1
8	580	95.2	8.4	8.0	73.7	24.7	0.7	74.6	Traccs
9	630	99.2	0.0	0.0	0.0	—	—	—	—

* Reduced with hydrogen at 430°, after experiment 4a.

と云える。

メチル基より大きなアルキル基を持つアルキルベンゼンについても同様の考察がなされている。²⁹⁾ 図12に示すように、反応速度はエチルベンゼン>キユメン>第3級ブチルベンゼンの順に小さくなっている。この結果は反応物の立体障害によって現れるものと考えられている。

最近、荻野らによってアルカリ土類酸化物に担持したニッケル触媒上で同様の反応が検討されている。これらの研究においても Maslyanskii らによって得られたのと同じ反応経路に従うことが明らかにされている。^{30,31)} メチルベンゼンと水蒸気との反応経路をまとめると図13のようになる。³²⁾

荻野らは、このような脱アルキル反応の他にベンゼン環が開裂するガス化反応が併発することを明らかにしている。すなわち、BeO, MgO, CaCO₃, SrCO₃ および BaCO₃ に担持したニッケル触媒上で *m*-キシレンと水蒸気との反応を行い、図14にその結果を示した。

この結果から BeO 担体の場合が最も高活性であることが分かるが、表6に示した表面積の順になっていることも分かる。

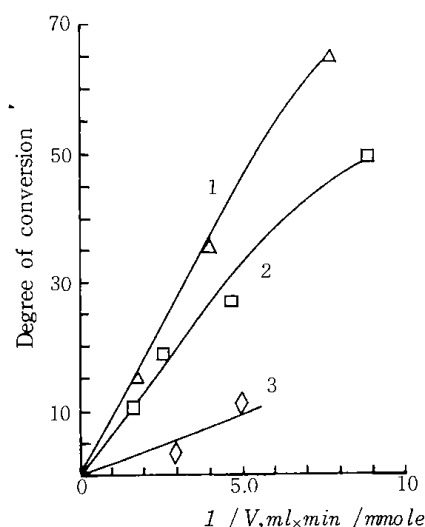


図12 Effect of space velocity of alkylbenzene flow on the degree of conversion:

1-Ethylbenzene; 2-cumene; 3-tert.-butylbenzene; V-mmole of hydrocarbon passed through 1 ml catalyst per minute.

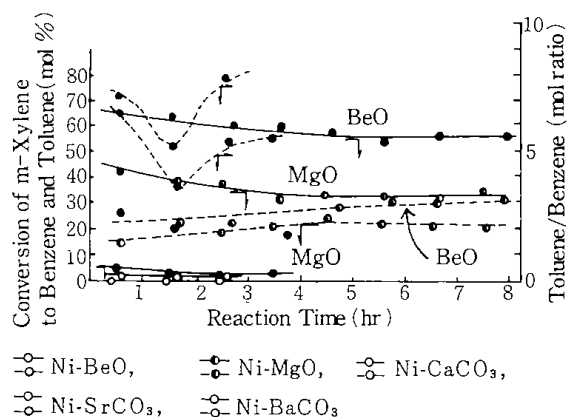
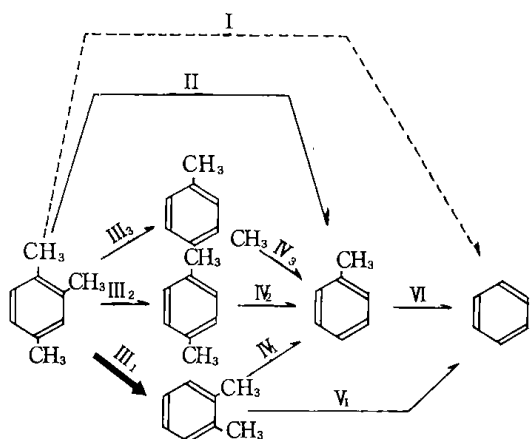


図14 Conversion of *m*-Xylene to Benzene and Toluene

このことを検討するために、脱メチル反応によって生成するガス量をBとしたとき、B/Aが1ならばガス化反応は起っていないことになる。しかし、図15に示したように、B/Aは担体によって著しく変化する。ここでも、Ni-BeO触媒のB/Aは最も低く、本反応に最も好ましい触媒であると述べられている。

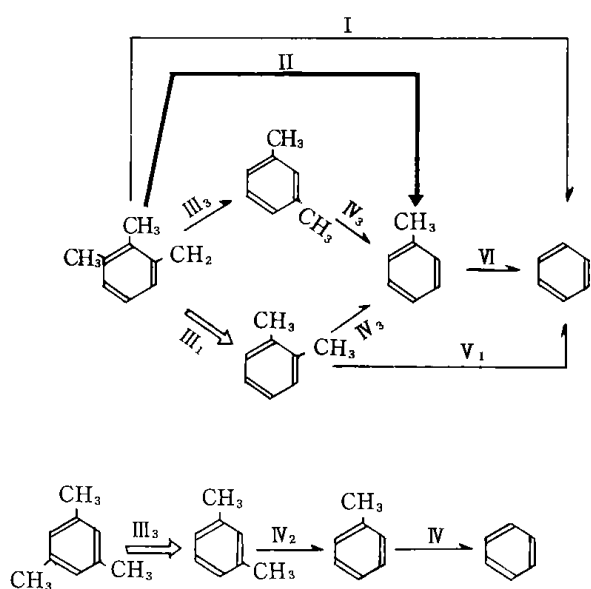


図13 A Possible Reaction Scheme for Trimethylbenzene

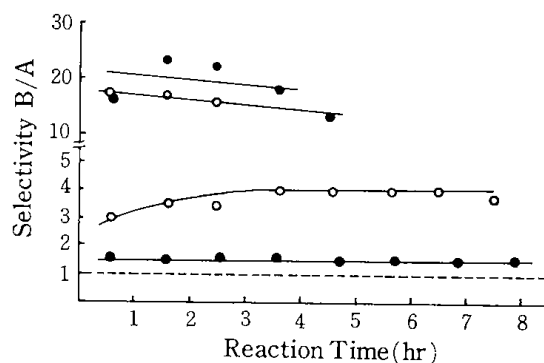


図15 Selectivity of Catalyst

表6 Specific Surface Areas of Various Catalysts

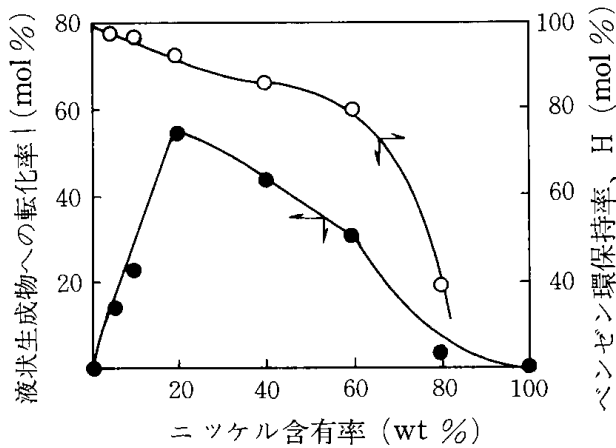
Catalyst	Surface Area (m ² /g)
Ni-BeO	114
Ni-MgO	90
Ni-CaCO ₃	~1.7
Ni-SrCO ₃	~0.1
Ni-BaCO ₃	~0
BeO	235

この脱メチル反応では式(13)に示したように水素や炭酸ガスを生成するが、担体が変わるとガス生成量も大巾に異なる。これは式(14)で示したベンゼン環の開裂のためである。

また、Ni-BeO触媒中のニッケル含有率によってもガス化率は著しく異なる。³⁵⁾ 図16に示すように、Ni含有率が増すにつれてガス化率も高くなるが、液状生成物への転化率はNi(20 wt. %)-BeO触媒が最も高く、本反応に最適とされている。

3・1・2 アルキルフェノールと水蒸気との反応

水蒸気によるアルキルフェノールの脱アルキル反応を系統的に取扱った研究はあまりみられない。しかし、Balandinらはこの反応にもアルミナ担持ニッケル触媒を用い、従来から行われてきた水素化脱アルキル反応に優る結果を得ている。³⁶⁾ また、Slovokhotovaらはクレ

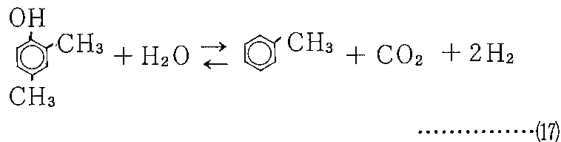
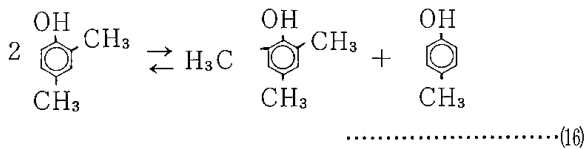
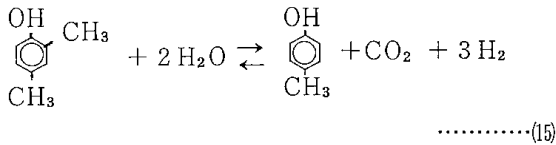


温度 450°C, S.V. = 3,000 hr⁻¹
水/m-キシレン (モル比) = 6.8

図16 触媒活性に対するニッケル含有率の影響

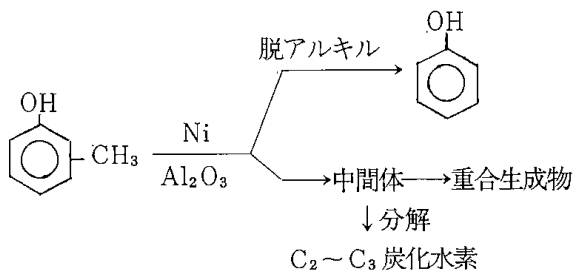
ゾールと水蒸気との熱力学的考察を行っている。³⁸⁾

この反応はつぎのように表すことができる。例えば、2,4-キシレンゾールの場合、



これらの反応の熱力学的検討から ΔF° の温度変化の関係が与えられており、図17に示した。³⁷⁾ いずれの結果からも本反応は著るしく生成系に傾いていることが分る。

Ignatiba らはアルミナ担持ニッケル触媒上にクレゾールを吸着させ、その吸着スペクトルを解析したところつぎのような反応機構を得ている。³⁹⁾



ここに、中間体とは Al-O-R または Al-R で示され

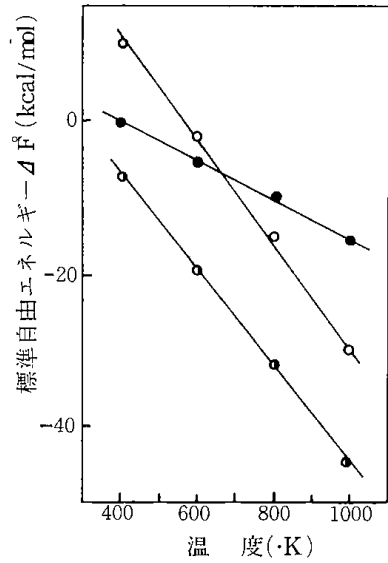


図17 標準自由エネルギー変化の温度変化

○—: 反応1, ●—: 反応2, ◐—: 反応4

る吸着種であると述べている。

3・2 ベリリア担持ニッケル触媒の作用

ベリリア担持ニッケル触媒の焼成温度の影響を調べると、750°Cを境にして著るしく変化することが図17の結果から分る。このX線回折の結果を図18に示したが、ニッケルの結晶子幅に比べて、担体の結晶子幅の生長は著るしい。しかし、その変化も高々200 Å以下であり、Be-O結晶子は常に、Niのそれより小さいことが分る。これは図19に示した顕微鏡の結果からも知ることが分る。

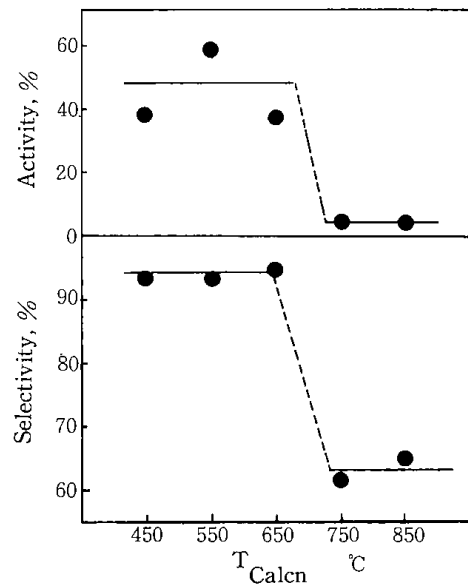


図17 活性と選択率の焼成温度依存性

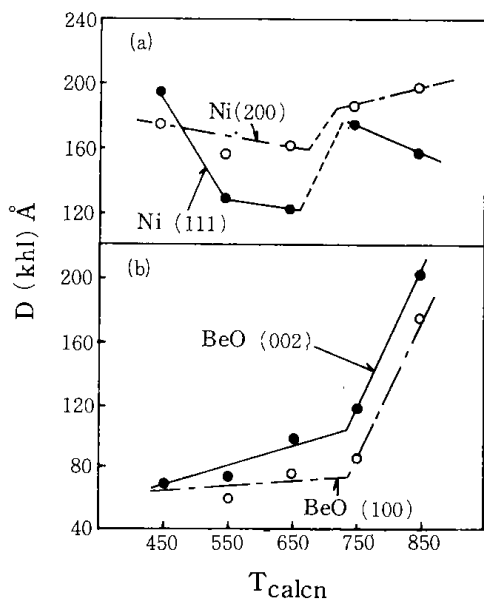


図18 金属ニッケル(a), およびベリリア(b)の結晶子幅と焼成温度の関係

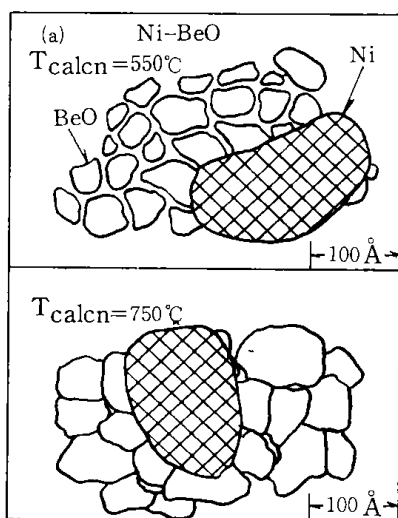


図19 代表的 Ni-BeO 触媒の電子顕微鏡像の略画

図20には Ni-BeO 触媒の細孔分布の焼成温度による変化を示したが、焼成温度750°C以上では細孔分布に大きな変化が現れ、20Åの細孔が消滅するとともにその分布はブロードになっていることが分る。これは850°Cになれば一層、顕著である。

以上の結果から考えると Ni-BeO 触媒の概念として図21のような模型が考えられている。⁴⁰⁾つまり、BeOにみられる細孔は(c)のような型で存在し、これはニッケル結晶子より小さなベリリアによって構成されるとする模型である。焼成温度が高くなればベリリアはニッケル

結晶子とほぼ同じ大きさに成長し、20Åの小さい細孔は消滅する結果から考えると(e), (f)の模型が想定されると述べている。

Ni-BeO 触媒上でのm-キシレンと水蒸気の反応において脱アルキル反応の活性点は、水を強く吸着する活性点(ベリリア)とアルキルベンゼンを強く吸着する活性点(ニッケル)とが近接する場所で表面反応が進行する。^{40,41)}このため、図21の(e), (f)の状態になればニッケルとベリリアの近接部が極端に少なくなるため活性が低下すると考えられている。

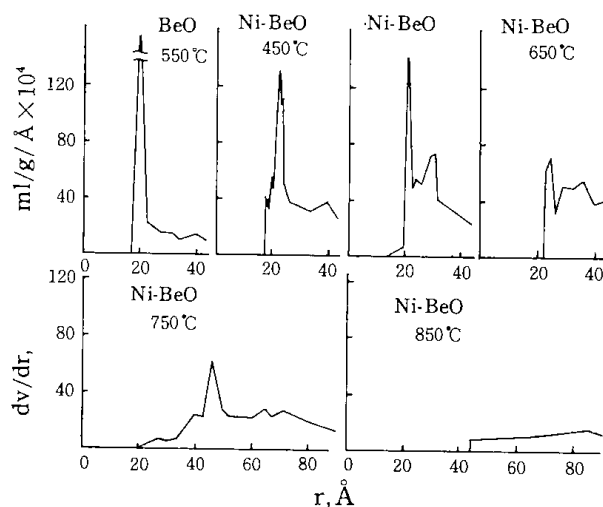


図20 焼成による細孔分布の変化

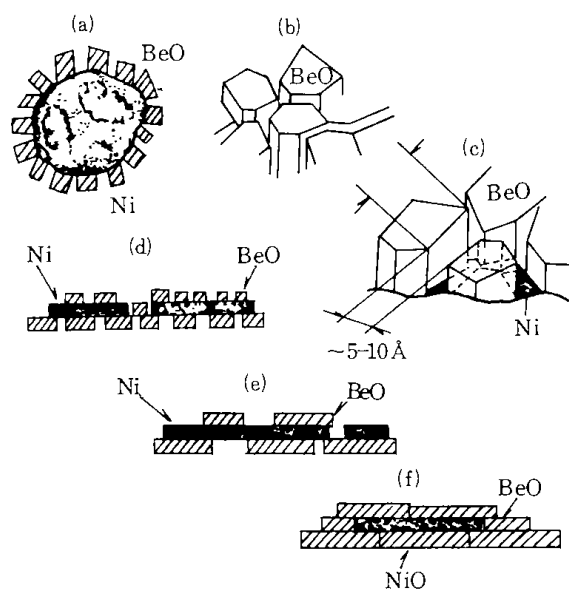


図21 Ni-BeO 触媒の構造模型

〈参考文献〉

1. F. Doumani, *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 50, 1677 (1958).
2. V. S. Patent 2, 709, 193.
3. Brit. Patent 810, 751.
4. A. Vincent, *Bull. Soc. Chem. France*, Vol. 4, 7 (1890).
5. N. I. Shuikin and I. A. Pozdnyak, *Vest. Mosk. Univ.*, No. 2, 85 (1951).
6. 山本研一, 森田義郎, 倉田武司, 吉富未彦, *工化誌*, Vol. 63, 1945 (1960).
7. 吉富未彦, 森田義郎, 山本研一, *工化誌*, Vol. 63, 2134 (1960).
8. C. L. Thomas, G. Egloff and T. C. Morrell, *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 29, 1260 (1937).
9. 鹿島, 原訳“石油コンバージョン” P 8, (昭17).
10. T. A. Slovkhotova, A. A. Balandin and D. V. Nazarova, *Vest. MGU*, No. 1, 193 (1958).
11. S. A. Balashova, T. A. Slovkhotova and A. A. Balandin, *Kinetika i Kataliz*, Vol. 17, 303 (1966).
12. K. S. M. Bhatta and G. M. Dixon, *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 63, 2217 (1967).
13. 村上雄一, 森聰明, 内田熙一, *触媒*, Vol. 9, 第21回触討予稿集 (1967).
14. T. R. Phillips, J. Mulhall and G. E. Turner, *J. Catal.*, Vol. 15, 233 (1969).
15. 齋藤昌弘, 得能通亮, 天野一郎, 森田義郎, *工化誌*, Vol. 73, 2405 (1970).
16. 吉富未彦, 森田義郎, 山本研一, *工化誌*, Vol. 65, 1987 (1962).
17. 竹村安弘, 森田義郎, 山本研一, *工化誌*, Vol. 68, 2379 (1965).
18. W. O. Milligan, *J. Phys. Chem.*, Vol. 50, 465 (1946).
19. 竹村安弘, 森田義郎, 山本研一, *工化誌*, Vol. 69, 411 (1966).
20. R. Lindenen. et al., *Z. Phys. Chem.*, Vol. 16, 162 (1956).
21. 竹村安弘, 森田義郎, 山本研一, *工化誌*, Vol. 70, 227 (1967).
22. 中住讓秀, *工化誌*, Vol. 59, 1304 (1956).
23. 竹村安弘, 齋藤昌弘, 森田義郎, 山本研一, *工化誌*, Vol. 70, 2094 (1967).
24. 久保輝一郎, “粉体”, 丸善, 96P (1962).
25. C. Palache, H. Berman and C. Frondel, “The System of Mineralogy”, John Wiley and Sons Inc., London (1951).
26. G. N. Maslyanskii and G. L. Rabinovich, *Neftekhimiya*, Vol. 1, 182 (1961).
〔*Petrol. Chem. VSSR*, Vol. 1, 104 (1962)〕
27. *ibid*, Vol. 4, 42 (1964).
〔*ibid*, Vol. 4, 124 (1965)〕
28. *ibid*, Vol. 5, 328 (1965).
〔*ibid*, Vol. 5, 112 (1965)〕
29. *ibid*, Vol. 6, 553 (1966).
〔*ibid*, Vol. 6, 178 (1966)〕
30. 横山恒郎, 五十嵐哲, 荻野義定, *工化誌*, Vol. 72, 2531 (1969).
31. 土屋道夫, 五十嵐哲, 荻野義定, *石油誌*, Vol. 13, 663 (1970).
32. *ibid*, Vol. 13, 639 (1970).
33. *ibid*, Vol. 14, 328 (1971).
34. A. Igarashi and Y. Qgino, *Bull. Japan Petrol. Institute*, Vol. 12, 112 (1970).
35. 五十嵐哲, 土屋道夫, 荻野義定, *触媒*, Vol. 13, 153P (1971).
36. A. A. Balandin and T. A. Slovkhotova, *Dokl. Akad. Nauk*, Vol. 141, 839 (1961).
37. 小谷川毅, 山本光義, *工化誌*, Vol. 72, 1507 (1969).
38. T. A. Slovkhotova and A. A. Balandin, *Kkim. Prom.*, Vol. 1963, 513.
39. L. A. Ignatiba and T. A. Slovkhotova, *Kinetika i Kataliz*, Vol. 5, 1069 (1964).
40. 五十嵐哲, 荻野義定, *触媒*, Vol. 16, 154P (1974).
41. 土屋道夫, 加藤明, 五十嵐哲, 荻野義定, *石油誌*, Vol. 15, 758 (1972).

北海道工業開発試験所技術資料

第6号

昭和51年3月17日 印刷
昭和51年3月18日 発行

発行所 工業技術院北海道工業開発試験所
札幌市豊平区東月寒41-2
電話 札幌 (851) 0 1 5 1

印刷所 株式会社正文舎印刷所
札幌市白石区菊水2条1丁目
電話 札幌 (811) 7 1 5 1-3
