

ガスクロ法による反応中の吸着特性の測定 I.

Pt-SiO₂-Al₂O₃ 異性化触媒へのキシレンの吸着熱

鹿川 修一*, 岡 宏**, 中森 一誠**

Measurement of Adsorption Characteristics during Course
of Reaction by Gas Chromatographic Technique. I.

Heat of Adsorption of Xylene on Pt-SiO₂-Al₂O₃ Isomeriza-
tion Catalyst.

by

Shuichi KAGAWA

(Department of Industrial Chemistry)

Hiroshi OKA and Issei NAKAMORI

(Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University)

The heats of adsorption of three isomers of xylene on the Pt-SiO₂-Al₂O₃ isomerization catalyst have been measured by gas chromatographic technique with hydrogen as a carrier gas in the temperature range of 340 to 460°C, and compared with those obtained from the measurement of reaction kinetics by using a fixed bed flow reactor.

A retention volume of xylene varied with an amount of sample injected and with a contact time (amount of catalyst packed/flow rate of carrier gas). Under the condition of a constant contact time, an apparent heat of adsorption was determined from the temperature dependency of the retention volume obtained by extrapolating to infinitesimal samples. The apparent heat of adsorption thus obtained was increased with contact times, which may arise from the extent of reaction. In order to eliminate the extent of reaction, the extrapolation of the apparent heat of adsorption was made to infinitesimal contact times. The heats of adsorption of *o*-, *m*-, and *p*-xylene for infinitesimal contact times were found to be 7.9 ± 2.1 , 6.2 ± 0.4 , and 5.9 ± 0.9 kcal/mole, respectively.

On the other hand, from the analysis of reaction kinetics, the xylene isomerization was verified to consist of six interconversion reactions among three isomers, each of which follows the rate equation of Langmuir-Hinshelwood type, and the heats of adsorption of these isomers were determined from the temperature dependency of adsorption equilibrium constants.

Taking the error into account, both heats of adsorption were in good agreement. It should be emphasized that on the measurement of a heat of adsorption during course of reaction by gas chromatographic technique the effect of reaction must be eliminated.

*工業化学科

**九州大学工学部化学機械工学科 福岡市東区箱崎町

1. 緒 言

触媒反応における反応中の吸着を非定常過程を追跡して知ろうとする方法には、ガスクロ法、ガス循環法、過渡応答法などがあり、それぞれ特徴的な情報を提供する¹⁾²⁾³⁾⁴⁾。

ガスクロ法は、触媒層に反応物を微量パルスで挿入し、その保持容量から吸着に関する知見を得ようとするもので、パルス反応とほとんど同じ装置、操作で極めて簡単に測定できる利点を有している。しかし本法により吸着物性値を得ようとする場合には、(1)反応条件下で適度の吸着平衡定数を有すること、(2)吸・脱着速度が速いこと、(3)吸着等温線が直線であること、(4)触媒の状態が非定常操作で変わらないこと、などの制限を受けて、適用範囲は限られる。

しかし本法を吸着等温線が直線でない系へ適用するのはそう難しくない。一般にガスクロ法による吸着熱の測定においては、吸着等温線が非直線の場合、保持容量として注入量零の外挿値を用いる便法がとられるが、反応中の吸着熱の測定においても同じ方法が期待できる。

特に反応中の吸着測定で注意すべきことは、保持容量に対する反応の影響である。保持容量の測定時に同時に反応も進行するゆえ、生成物のピークの重なりなどにより誤差を生じる。しかし、この点に関する究明はまだなされていない。

本研究では、Pt-SiO₂-Al₂O₃触媒によるキシレンの異性化をモデル反応として、ガスクロ法による反応中の吸着熱の測定を、特に保持容量に対する反応の影響を考慮して、検討した。キシレンの気相接触異性化反応はLangmuir-Hinshelwood機構で進行することが多くの研究者により報告されている⁵⁾⁶⁾。Langmuir-Hinshelwood機構で進行する擬一分子反応では反応速度の解析より吸着熱を求めることができ、したがってガスクロ法で求まる吸着熱の比較が可能となる。

2. 反応解析による吸着熱の測定

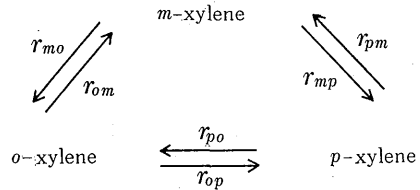
2.1 実 験

通常の固定床流通式反応装置を用い、3種のキシレン異性体 *o*, *m*, *p* について異性化反応を行なった。触媒はシリカ・アルミナゲルに 0.5 wt % 白金を担持させた Octafining 触媒⁷⁾である。反応は水素ガスキャリアー、キシレン分圧 0.006~0.05 atm, 反応温度 400~460°C で行なった。生成物は氷および水-メタノールのトラップで捕集し、ガスクロ (Benton 34 + DDP 5%, 4.5m, 80°C) で分析した。生成物の大部分はキシレン異性体であった。ほかに微量のト

ルエンが生成したが(選択率最大 2%), これを無視してキシレン異性化反応の解析を行なった。反応速度に対する流速の影響はなかった。

2.2 結 果

キシレンの異性化反応は *o*, *m*, *p* 3つのキシレン異性体の間で(1)式のような6ヶの反応が同時に進行する三角型複合反応である。



固体酸触媒では、6ヶの各成分反応の反応速度はLangmuir-Hinshelwood機構に基づく(2)式の数式が適用されることが知られている⁵⁾⁶⁾。

$$r_{ij} = \frac{k_{ij}^* K_i p_i}{1 + K_o p_o + K_m p_m + K_p p_p} \quad (2)$$

ここで k_{ij}^* は成分 *i* から成分 *j* への表面反応速度定数、 K_i は成分 *i* の吸着平衡定数、 p_i は成分 *i* の分圧である。本反応においても同じ速度式の成立が期待される。そこで、まずこの点を検討した。

Langmuir-Hinshelwood機構に基づく異性化反応の総括反応速度式は、この場合全モル数は反応の進行によって変化しないので反応時間の代わりに W/F (W は触媒量 g, F は反応ガス流量 ml (STP)/sec) を用いて、次式で与えられる。

$$dp_o/d(W/F) = -(k_{om} + k_{op}) p_o + k_{mo} p_m + k_{po} p_p \quad (3a)$$

$$dp_m/d(W/F) = k_{om} p_o - (k_{mo} + k_{mp}) p_m + k_{pm} p_p \quad (3b)$$

$$dp_p/d(W/F) = k_{op} p_o + k_{mp} p_m - (k_{po} + k_{pm}) p_p \quad (3c)$$

ただし

$$k_{ij} = k_{ij}^* K_i / (1 + \sum K_i p_i) \quad (4)$$

いま、純 *i* を用いて微分反応を行なえば、*i* 成分以外の異性体の分圧を零と見なして、(4)式の k_{ij} は次のように書ける。

$$k_{ij} = k_{ij}^* K_i / (1 + K_j p_j) \quad (5)$$

肩つき \circ は初期値

(5)式の逆数をとると

$$1/k_{ij} = (1/k_{ij}^* K_i) + (p_j/k_{ij}^*) \quad (6)$$

種々の初濃度における微分反応より k_{ij} を求め、

Table 1 Surface reaction rate constants and adsorption equilibrium constants in the isomerization of xylene over Pt - SiO₂ - Al₂O₃ catalyst.

Temp. (°C)	k_{om}^*	k_{mo}^*	k_{mp}^*	k_{pm}^*	k_{op}^*	k_{po}^*	K_o	K_m	K_p
400	0.066	0.026	0.038	0.148	0.002	0.003	2.11	2.92	1.55
430	0.095	0.067	0.078	0.267	0.004	0.006	2.66	2.15	1.43
460	0.267	0.103	0.167	0.727	0.012	0.017	1.54	2.03	0.88

$1/k_{ij}^*$ を p_i に対して点綴すれば直線を得、その勾配および切片から、 k_{ij}^* , K_i を求めることができる。

Fig. 1 は *o*-キシレンの反応の一例で、よい直線性を呈していて、本反応が Langmuir-Hinshelwood 機構に基づくことをよく証明している。純 *o*、純 *m*、純 *p* の微分反応より求めた各 k_{ij}^* , K_i の値を Table 1 に掲げる。

さらに Table 1 の k_{ij}^* , K_i を用い、積分反応について速度式の検証を行なった。すなわち(3)に Table 1 の値を代入し、 $d(W/F) = 0.05 \text{ g} \cdot \text{sec}/\text{ml}$ で逐次計算した結果を Fig. 2 の実線で示す。計算値は実測値と比較的によく一致している。

つぎに K_i の温度変化に van't Hoff 式を適用して吸着熱を求めた。結果を Table 2 に示す(後出)。

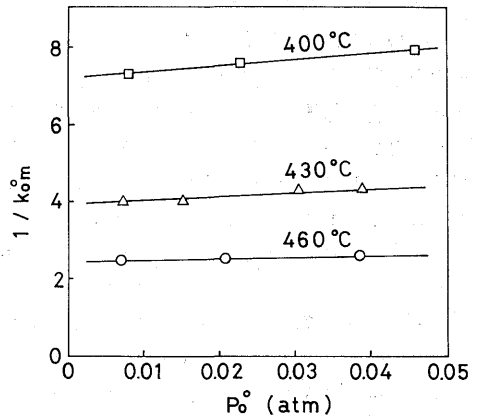


Fig. 1 Typical examples of $1/k_{ij}^*$ vs p_i plots. (In the case of the conversion of *o*-xylene to *m*-xylene)

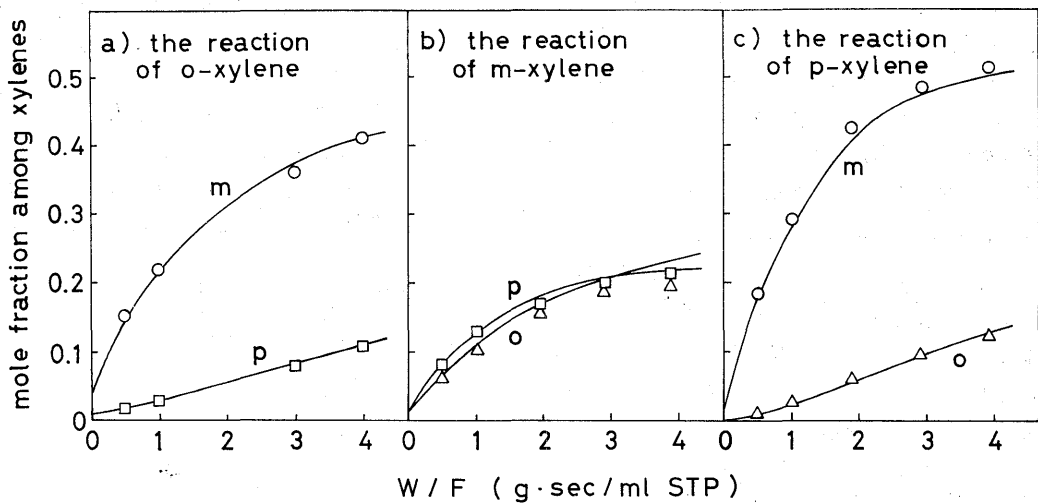


Fig. 2 The comparison of observed values and calculated curves for the integral reaction of xylene isomerization.

○, □, △ observed value
 ————— calculated curve

3. ガスクロ法による吸着熱の測定

3.1 方法

キャリアーガスとして水素を用い、触媒 0.2g を内径 1.8mm のステンレス製カラムに充填し、各キシレン異性体をパルスで挿入して、その保持容量 V_R を測定した。非吸着質の保持容量 V_a の測定にはヘリウムガスのパルスを用いた。測定はカラム温度 340, 400, 460°C で行なった。

吸着等温線が直線るとき、補正保持容量 $V_g (=V_R - V_a)$ は吸着熱 ΔH_{ad} との間に

$$\ln V_g = -\frac{\Delta H_{ad}}{RT} + \text{const.} \quad (7)$$

の関係が成立し、 $\ln V_g$ 対 $1/T$ のプロットの直線の勾配より吸着熱を求めることができる。吸着等温線が非直線の場合、保持容量は注入量によって変化するから、外挿によって注入量零の保持容量を得、これを(7)式に適用して初期吸着熱を求めることができる³⁾。

3.2 結果と考察

前節の検討から明らかのように、本吸着系は Langmuir 型で、吸着等温線は直線でない。実際に保持容量は試料注入量によって変化した。そこで注入量零の保持容量 V_R^0 を求めた。各接触時間 W/F における V_R を Fig. 3 に示す。カラム温度が高くなるほど V_R は小さくなり、キシレン異性体の中では *o*-キシレンの場合が最も大きく、*m*-キシレン、*p*-キシレンの順になっている。

W/F と V_R^0 との関係は明確でないが、一般に、 W/F が小さくなるに従って高温 (460°C) では V_R^0 は大きくなり、低温 (340°C) では V_R^0 は小さくなる傾向がみられる。しかし、 W/F が零では V_R^0 は零でなければならないから、高温では W/F がさらに小さくなれば V_R^0 は極大を経たのち小さくなるものと推定される。この点の確認は本装置では不可能であった。これらの V_R^0 の W/F に対する複雑な挙動は保持容量の測定時に同時に反応が進行するためである。

V_R^0 の W/F 零への外挿値は零となって意味がない。そこで各 W/F について $\ln V_R^0$ と $1/T$ を点綴してみると Fig. 4 のようになる。かなりバラツキが大きいですが、最小自乗法により直線を求め、その勾配より(7)式に従って見かけの吸着熱 $\Delta H'_{ad}$ を求めた。

見かけの吸着熱 $\Delta H'_{ad}$ を W/F に対して点綴すると Fig. 5 を得る。 W/F が大きくなると $\Delta H'_{ad}$ が大きくなっており明らかに反応の影響があると考えら

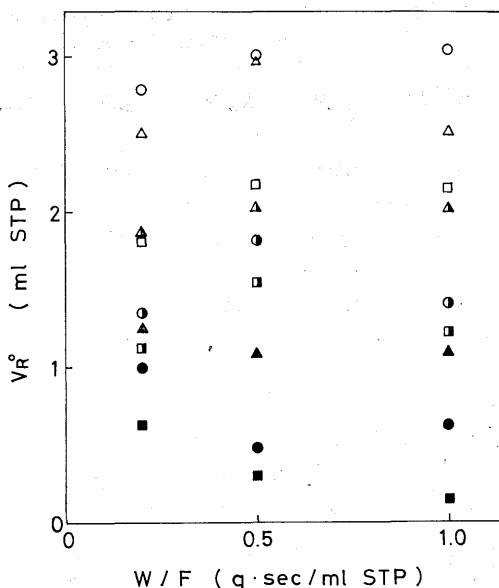


Fig. 3 The variation of the retention volume for infinitesimal samples with the contact time.

	340°C	400°C	460°C
<i>o</i> -xylene	○	●	●
<i>m</i> -xylene	△	▲	▲
<i>p</i> -xylene	□	■	■

れる。固定床流通反応において 430°C, $W/F = 1$ g·sec/ml で、*o*, *m*, *p* 各キシレン異性体はそれぞれ 25, 22, 30% の転化率を与えた。 W/F による $\Delta H'_{ad}$ の変化は $p > o > m$ の順に大きく、反応転化率に対応している。

反応の影響を除去するために、 $\Delta H'_{ad}$ を W/F 零に外挿することにより初期吸着熱 ΔH_{ad} を求めた。結果を Table 2 に示す。得られた結果は反応解析より求めた吸着熱と実験誤差内で一致し、ガスクロ法で

Table 2 The comparison of heats of adsorption determined by the reaction analysis and by the gas chromatographic technique.

	$-\Delta H_{ad}$ (kcal/mole)	
	by reaction analysis	by gas chro. tech.
<i>o</i> -xylene	6.1±3.0	7.9±2.1
<i>m</i> -xylene	6.9±4.0	6.2±0.4
<i>p</i> -xylene	9.5±7.0	5.9±0.9

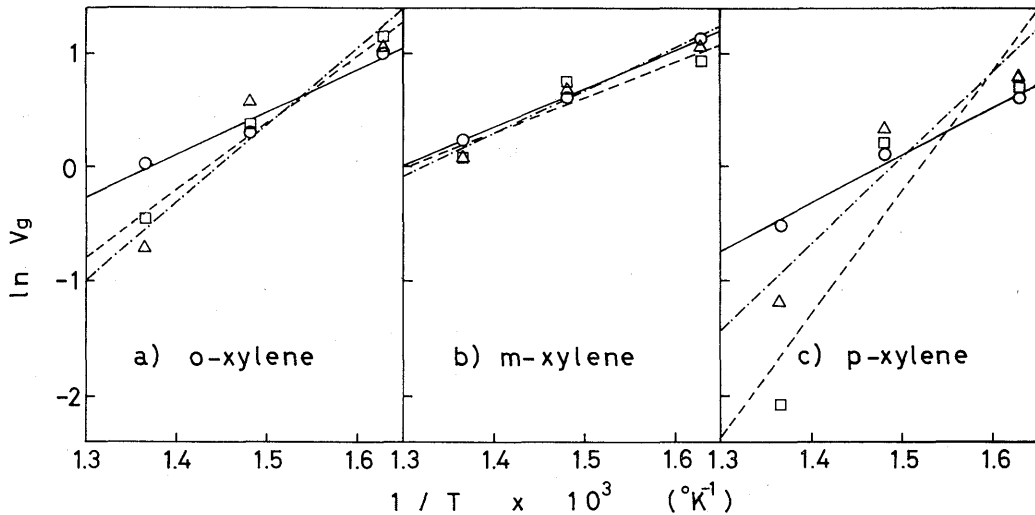


Fig. 4 $\ln V_g$ vs $1/T$ plots at various contact times.

- : $W/F = 0.2$ g sec/ml STP
- △ : $W/F = 0.5$ "
- : $W/F = 1.0$ "

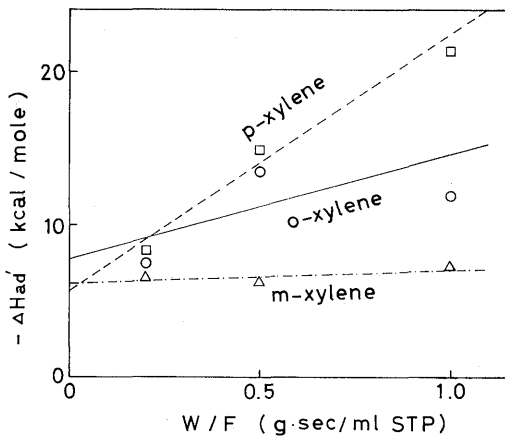


Fig. 5 The extrapolation of the apparent heat of adsorption to infinitesimal contact times.

得られる吸着熱が妥当な値であることを示している。

しかし本測定法による吸着熱の誤差はかなり大きい。これは保持容量の注入量零への外挿と、それより得られる見かけ吸着熱の触媒量零への外挿に起因するが、特に後者の外挿が大きな原因と考えられる。前述のように、 V_R は W/F によって複雑に変化するので、外

挿の精度をあげるためにはさらに小さい W/F での測定ができるよう装置を工夫する必要がある。

反応中の吸着熱をガスクロ法で測定した研究は多いが³⁾、吸着熱(見かけ)が W/F によって変化することに注意した報告はなかった。見かけ吸着熱が W/F とともに増大した理由はまだ明確でない。(1)生成物のピークが反応物と重なる、(2)反応により反応物ピークが変形する、などが考えられる。この点も今後検討すべき課題である。

文 献

- 1) K. Tamaru, *Advances in Catalysis*, 15, 65 (1964).
- 2) R. Mezaki, J. Happel, *Catalysis Reviews*, 3, 241 (1970).
- 3) 村上, 触媒, 12, No. 2, 1 (1970).
- 4) 小林, 小林, 触媒, 16, No. 2, 3 (1974).
- 5) 雨宮, 常富, 中村, 中沢, 石油学会誌, 3, 813 (1960).
- 6) 泉, 斯波, 工化誌, 67, 559 (1964).
- 7) F. G. Ciapetta, J. B. Hunter, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 147 (1953).