

続 多環芳香族炭化水素について

—— 水素添加および水添分解 ——

安 井 博

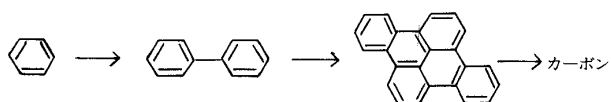
(一般教育・自然科学)

I. はじめに

さきの報告¹⁾では、多環芳香族炭化水素およびこれに関連した化合物の主として酸触媒による反応とこれらの生成物の性状およびその利用法について述べた。しかし、これらの利用法は、単離または合成によって得られた単一の多環芳香族炭化水素を原料とする製品への利用、いわばファインケミカルとしての利用である。

このような利用法以外に、前報の“おわりに”にも記したように、今後は“くろもの”から“しろもの”への利用すなわち多くの種類の多環芳香族化合物の混在している“くろもの”重質炭素源たとえば石油重質油、石炭、コールタールピッチ、タールサンド、オイルシェールなどを軽質化して“しろもの”軽質油に変換し、これらをエネルギー源または化学製品原料として利用する方法が、より一層重要な課題となるであろう。²⁾

この場合、重質炭素源から軽質のナフサ、灯油、留出燃料などを製造するには、主成分である多環芳香族化合物を分解して、より低級な化合物に変える必要がある。しかし多環芳香族化合物は、その環数が多いものほど反応性が大きく単なる熱分解操作では、むしろ縮合環どうしが結合して、ますます多環となり生成物中の水素に対する炭素の原子比が増大し、ついにはカーボン化する反応が優先的に進行する。たとえば、もっとも簡単な単環芳香族炭化水素であるベンゼンですら加熱によって次のように反応し、最終的にカーボンに変換することが知られている。



このような重縮合反応の進行を防ぎ円滑に分解反応を進行させるためには、水素に対する炭素の原子比を大巾に減少させることが必要であり、このため操作としては単なる熱分解ではなく水素添加による熱分解が適当である。しかし、この水素添加分解を有効に進行させるためには重質炭素源中に不純物としてふくまれる金属やアスファルテン成分によって被毒されない触媒の開発および適切な反応条件の検索など多くの問題を解決しなくてはならない。したがってこのためには、まずそれぞれ純粋な芳香族炭化水素の水素添加反応時における基本的な挙動を知ることが必要である。

II. 単環および二環芳香族炭化水素の水素添加

芳香族炭化水素のうち、もっとも簡単な単環芳香族であるベンゼンは、還元ニッケル (Ni)、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh) などの触媒により容易に水素添加されてシクロヘキサンを生成する。³⁾ たとえば液相水素添加の場合は還元Ni触媒を使用して水素圧100~300 atm.、100~200°Cでシクロヘキサンを生成する。また気相法では、アルミナ (Al₂O₃)、アスベスト、活性炭 (C) などの担体に Ni または Co などの金属を含浸した触媒を用いて140~180°Cの条件でシクロヘキサンを生成する。

なお近年、このベンゼンの水素添加において触媒としてNiと無水リン酸を共存させるとシクロヘキサン以外にフェニルシクロヘキサンを生成するという特異な反応が見出されている。⁴⁾

Slaughら⁵⁾は、この反応を詳細に検討し、フェニルシクロヘキサンの生成条件をしらべ、その反応機構を推定した。Slaughらの主な実験結果を表-1に示す。

表一 1 ベンゼンの水素添加
 反応条件：200℃，水素圧 800psi.

触 媒*	主な水素添加生成物	その他の生成物
Ni-Al ₂ O ₃	シクロヘキサン	フェニルシクロヘキサンを生成しない
Ni-W-Al ₂ O ₃	フェニルシクロヘキサン 収率 50~60% (ベンゼン変化率 20%)	シクロヘキサン メチルシクロペンタン ジシクロヘキシル ジシクロヘキシルベンゼン
Ni-SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ** (SiO ₂ 75% Al ₂ O ₃ 25%)	フェニルシクロヘキサン 収率 64% (ベンゼン変化率 16%)	同 上
Ni-ゼオライト (ゼオライトとして Yファウジャサイト 使用)	フェニルシクロヘキサン 収率 79% (ベンゼン変化率19.6%)	同 上

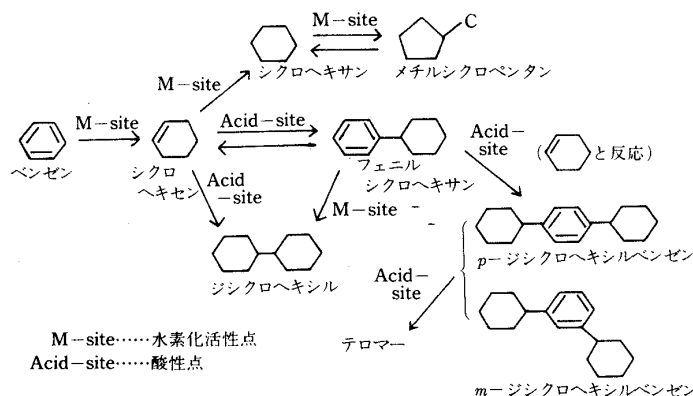
* 触媒はいずれも金属硝酸塩を担体
 に含浸させ、500℃で加熱処理後 ~
 300℃，800psi水素加圧下で約30分処
 理したもの

** NiをPdに変えた触媒でもフェ
 ニルシクロヘキサンを生成するがNi
 の場合に比してシクロヘキサンが多
 く生成する
 Ptに変えた場合はさらに多量のシ
 クロヘキサンを生成する

表一 1 の結果からフェニルシクロヘキサンを
 生成するために有効な触媒は、適度な水素化活
 性点 (M-site) と酸性点 (Acid-site) の両者を
 併せもつ触媒であることが必要であり、このた
 めこの二つの点のバランスが適当でなく水素化↑

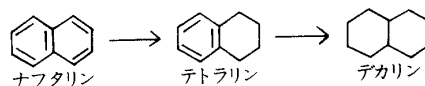
活性点が大きいときにはシクロヘキサンを生成
 することが明らかにされた。したがって反応中
 間体としてシクロヘキセンの存在が推定され、
 図一 1 の反応機構にしたがって反応が進行する
 と考えられている。

図一 1 ベンゼンの水素添加によるフェニルシクロヘキサンの生成機構

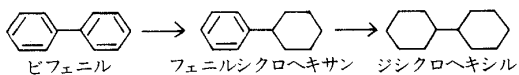


その後この反応については、塩化ロジウム (RhCl₂) を触媒とした場合⁶⁾ および特異なゼオラ
 イト (Co 4%、La, 0.76%、Ce, 0.88%、Nd, 0.43
 %ふくむ) 触媒を使用した場合⁷⁾ も収率よくフェ
 ニルシクロヘキサンを生成することが報告され
 ている。さらに二環芳香族炭化水素であるナ
 フタリンの水素添加は次のように進行する。す
 なわち、還元Niを触媒として使用した場合、テ
 トラリンでいったん水素化が停止するが、さら
 に触媒を追加して反応を進行させると再び水素↑

↑化がおこりデカリンを生成する。⁸⁾



また同じく二環のビフェニルもラネーNi触媒
 を用いて加圧水素添加を行なった場合、ナフタ
 リンと同様に第1段階ではフェニルシクロヘキ
 サンを生成し、さらに触媒を追加して反応を継
 続するとジシクロヘキシルを生成する。⁹⁾



このように二個のベンゼン環をもつナフタリン、ビフェニルは、いずれも二段階で水素添加されることが判明している。

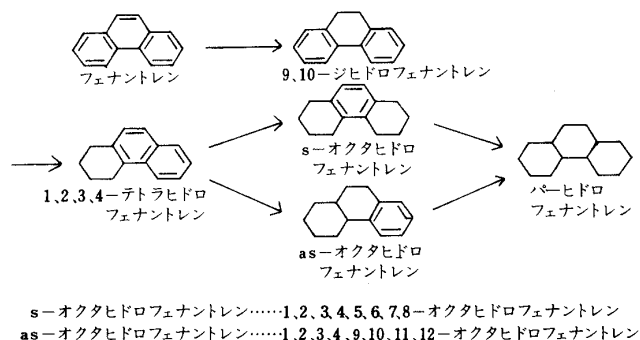
III. 三環以上の多環芳香族炭化水素の水素添加

三環芳香族炭化水素であるフェナントレン、アントラセンおよびターフェニルの水素添加は、前記の単環および二環の芳香族炭化水素のように単純には進行しない。この水素添加過程は、触媒の種類や反応条件によって、かなり異なることが知られている。

1. フェナントレンの水素添加

フェナントレンの水素添加については、古くは Schroeter¹⁰⁾ の研究がある。この研究は、ラネー Ni 触媒、水素圧 150~200 atm. 温度約 100°C の条件で行なわれ、その水素添加生成物からフェナントレンの水素添加経路を概略、図-2 のように推定している。

図-2 Schroeter の推定したフェナントレンの水素添加経路



また、Adkins ら¹¹⁾ は、触媒として銅クロマイトを使用する場合は反応温度 150°C 以上で 9,10-ジヒドロフェナントレンを 90% 以上生成することを報告している。

筆者ら¹²⁾ は、フェナントレンをエチルアルコールに溶解し、ラネー Ni を触媒として用いた場合、水素圧 50 kg/cm²、室温 (20~30°C) の条件

でフェナントレンが容易に水素添加することを明らかにし、生成物として 9,10-ジヒドロフェナントレン、1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレン、s-および as-オクタヒドロフェナントレンを認めた。このことからフェナントレンの水素添加はナフタリンのように、はっきりした段階的な過程で進行するものではないことを明らかにした。この実験における反応時間と水素添加生成物組成の関係を図-3 のグラフで表示する。

図-3 フェナントレンの水素添加 (時間と組成)

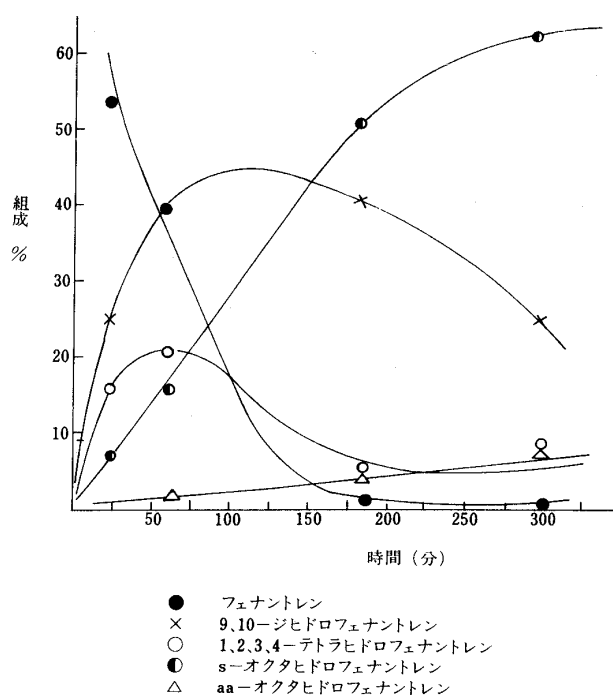
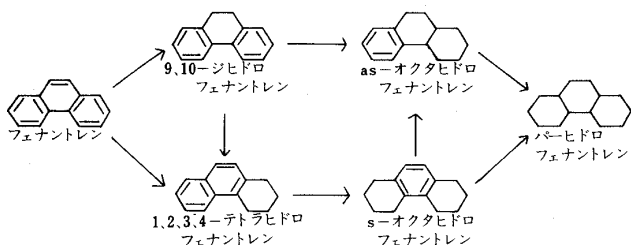


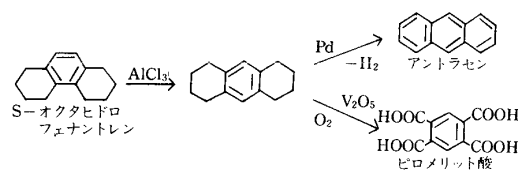
図-3 から、フェナントレンの水素添加反応の初期には 9,10-ジヒドロフェナントレンと 1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレンが主として生成するが、このうち 1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレンは、30~60 分で最高値となり以後漸次減少する。一方、s-オクタヒドロフェナントレンは、このテトラヒドロフェナントレンの減少にしたがって増加することから、テトラヒドロフェナントレンが容易に水素添加されて s-オクタヒドロフェナントレンを生成することがわかる。また 9,10-ジヒドロフェナントレンは、100~120 分で最高値となり以後減少するが、as-オクタヒドロフェナントレンの生成量が少ないためジヒドロフェナ

ントレンがテトラヒドロフェナントレンに変化し、ついでs-オクタヒドロフェナントレンに水素添加されることが推定される。このことは、Adkinsら¹³⁾が、窒素気流中で9, 10-ジヒドロフェナントレンをNi触媒を用いて150°Cで処理すると、フェナントレンと1, 2, 3, 4-テトラヒドロフェナントレンに不均化することを報告していることから類推することができる。また一方フェナントレンを100°Cで水素添加した場合は、s-オクタヒドロフェナントレンとas-オクタヒドロフェナントレンが主生成物であり、反応時間が長くなるにつれてas-オクタヒドロフェナントレンの増加が認められることから、s-オクタヒドロ体からas-オクタヒドロ体への異性化が起こっていること、さらに高温の200°Cで水素添加した場合の主生成物がパーヒドロフェナントレンであることから、これらのオクタヒドロ体がさらに水素添加されたことを示している。以上の結果から筆者らはフェナントレンの水素添加は、図-4の径路にしたがって進行することを認めた。

図-4 フェナントレンの水素添加径路



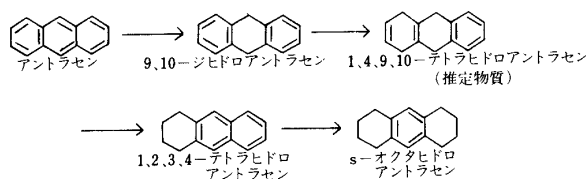
近年この水素添加生成物の一つであるs-オクタヒドロフェナントレンは、AlCl₃などのルイス酸触媒によって高収率でs-オクタヒドロアントラセンに異性化することが明らかにされた。¹⁴⁾s-オクタヒドロアントラセンは脱水素することによってアントラセンを生成し、また空気酸化することによってピロメリット酸を生成する。ピロメリット酸は合成樹脂原料として利用される。



2. アントラセンの水素添加

アントラセンの水素添加についても Schroeter¹⁵⁾の研究がある。SchroeterはNi触媒を用い、100~200°Cでアントラセンの水素添加を行ない9, 10-ジヒドロアントラセン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロアントラセン、s-オクタヒドロアントラセンをそれぞれ単離し、その水素添加経路を図-5のように推定している。

図-5 Schroeterの推定したアントラセンの水素添加経路



これに対しFriesら¹⁶⁾はNi触媒およびPt触媒による水素添加を行ない、その生成物組成からアントラセンの水素添加は9, 10-ジヒドロアントラセンを経て進行する場合と1, 2, 3, 4-テトラヒドロアントラセンを経て進行する場合の二通りの経路があることを示唆している。また杉野ら¹⁷⁾は還元銅触媒を用いて水素添加するとアントラセンは温度によって段階的に水素添加されることが、すなわち120°Cでは9, 10-ジヒドロアントラセンが生成し、200°Cに温度を上げた場合は1, 2, 3, 4-テトラヒドロアントラセンに変換し、さらに350°Cに昇温するとs-オクタヒドロアントラセンを生成することを報告している。

筆者ら¹⁸⁾はアントラセンをベンゼンに溶解し、ラネーNi触媒を用いて水素添加を行なった場合、

室温（20～30℃）で容易に水素を吸収し、各種のアントラセン水素添加生成物を得ることを見出した。この場合の反応時間と生成物組成の関係をグラフで示すと図-6の通りである。

図-6 アントラセンの水素添加(時間と組成)

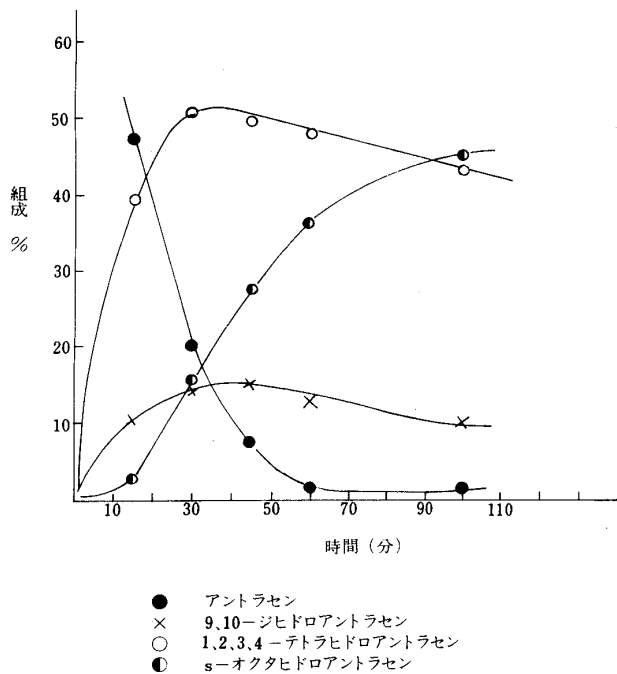
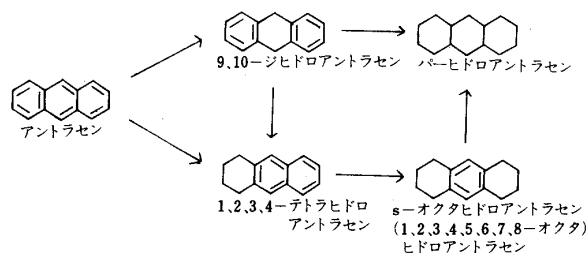


図-6は、アントラセンが減少するにつれて1, 2, 3, 4-テトラヒドロアントラセンが急激に増加し、約30分後に収率が最大値約50%に達し以後減少するが、一方9, 10-ジヒドロアントラセンは時間の経過とともに徐々に増加し約45分後に収率15%で最大値となり以後徐々に減少することを示している。したがってアントラセンの水素添加は9, 10-ジヒドロアントラセンよりも1, 2, 3, 4-テトラヒドロアントラセンの生成の方が優勢におこること、またs-オクタヒドロアントラセンが時間と共に増加することから、このものは1, 2, 3, 4-テトラヒドロアントラセンが室温でさらに水素添加されてs-オクタヒドロ体に変換することが推定できる。また、この場合as-オクタヒドロ体の生成は認められない。なおアントラセンの水素添加を100℃で行なった場合、s-オクタヒドロアントラセン90%とパーヒドロアントラセン10%が生成し200℃では100%のパーヒドロアントラセンの生成が認められた。これらのことから筆

者らはアントラセンの水素添加の経路は図-7に示す通り進行すると推定した。

図-7 アントラセンの水素添加経路

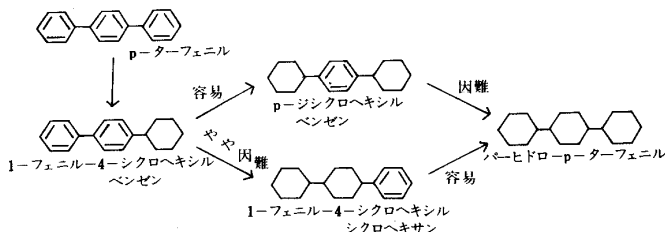


また筆者らは、ベンゼン、ナフタリン、フェナントレン、アントラセンの各二成分等モル混合系における競争水素添加を、いずれもラネーNi触媒、室温、水素加圧下で行ない各化合物の水素添加の難易順を次のように決定した。¹⁸⁾

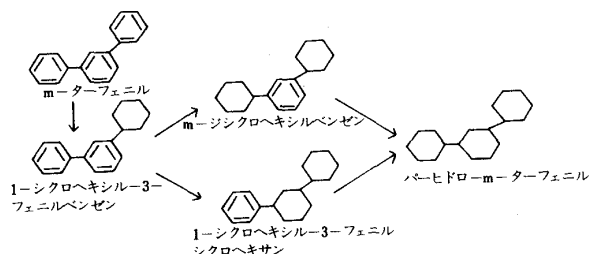
アントラセン > ナフタリン > フェナントレン > ベンゼン

3. ターフェニルの水素添加

ターフェニルには、オルト (o-)、メタ (m-)、パラ (p-) の三異性体がある。ベンゼンの加熱によって生成するこの三異性体混合物は、混合物のまま部分水素添加され (約40%水素化) 熱媒または一部原子炉有機減速材として利用されている。o-, m-, p-異性体のそれぞれの水素添加についての主な研究は次に示す通りである。このうちp-ターフェニルの水素添加については木村ら¹⁹⁾の報告がある。木村らは、p-ターフェニルをエタノール溶媒に溶かしラネーNi触媒を用いて60℃～140℃、水素加圧下で水素添加反応を行ない、次の経路にしたがって反応が進行することを明らかにしている。

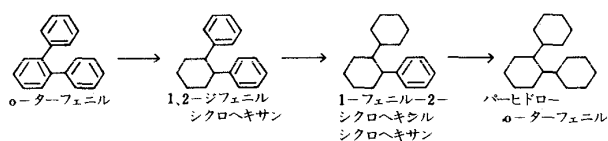


m-ターフェニルについては、Bahurelら²⁰⁾が還元Ni触媒を用いて高温、水素加圧下で水素添加を行ない、次の過程で反応が進行することを示している。



o-ターフェニルについては、ラネーNi触媒による水素添加結果から次の過程で水素添加が進行すると報告されている。²¹⁾ この過程から、o-ターフェニルの場合はm-、p-ターフェニルの場合と異なり中央のベンゼン核が最初に水

素添加されることが明らかにされている。



なお、この三つの異性体の水素添加の難易度は次のよう決定されている。²¹⁾

o-ターフェニル > m-ターフェニル > p-ターフェニル

4. 四環以上の多環芳香族炭化水素の水素添加

四環以上の多環芳香族炭化水素の水素添加に関する研究は、古くから行なわれているにもかかわらず、現在までの報告はそれほど多いとはいえない。主な研究結果を表-2にまとめて記す。

表-2 四環以上の芳香族炭化水素の水素添加

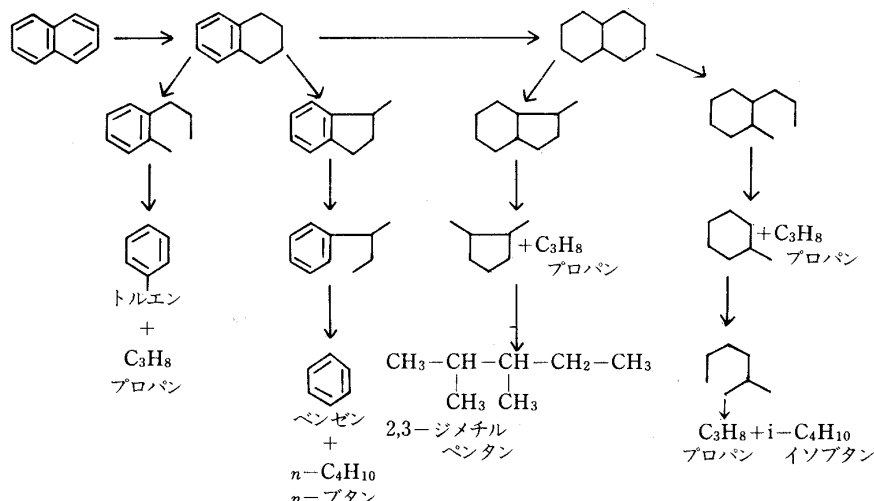
多環芳香族炭化水素		触媒	水素添加生成物および水素添加経路	文献
名称	構造式			
クリセン		Ni		22)
フルオランテン		Pt またはPd, Ni		23)
ベンゾ(a)アントラセン		Pt		24)
ピレン		銅-クロマイト		25)
ベンゾ(a)ピレン		Pt		26)

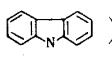
IV. 多環芳香族炭化水素の水素添加分解 (水添分解)

多環芳香族炭化水素から低沸点の炭化水素を得るためには多環芳香族の一部またはすべての芳香族環を水素添加し、この飽和環を分解して低沸点炭化水素に変換する、すなわち水添分解

する方法が最も効果的である。たとえばナフタリンを水添分解すると大略図-8の過程を経て各種の低沸点炭化水素を生成することが報告されている。²⁷⁾

図-8 ナフタリンの水添分解機構



たゞし水添分解の際に使用する触媒の種類によって、生成する化合物は、異性化等の副反応によって、若干異なることがある。上記ナフタリンの水添分解の場合も、触媒としてシリカアルミナ (SiO₂-Al₂O₃) を使用した場合²⁸⁾ 分解生成物としてベンゼン、トルエンのほかo-キシレン、メシチレン (1, 3, 5-トリメチルベンゼン)、α-メチルナフタリン、β-メチルナフタリンの生成が認められているのに対し、鉄触媒を使用した場合は²⁹⁾ ベンゼン、トルエンのほかエチルベンゼンの生成が認められている。また三環芳香族炭化水素を主成分とするコールタール中のアントラセン油留分 (この留分にはアントラセン、フェナントレンのほか約10%のカルバゾール*がふくまれている。*) () の水添分解については、各種の触媒および種々の条件を用いて多数の研究が行なわれている。たとえばNi触媒、250~300℃で水添分解した場合は、ナフタリン、メチルナフタリン、メタンが生成し単環のベンゼン誘導体は生成しないが、³⁰⁾ Co-Mo-Al₂O₃触媒を用いて450~600℃で水添分解するとナフタリン誘導体のほかベンゼン、キシレンなどの単環芳香族が主として生成する。³¹⁾

これらの基礎的な研究の結果から現在では石油、石炭から得られる重質油から軽質の炭化水素を得るためにこの水添分解法が応用されている。しかし一般に石炭系、石油系ともに、とくに重質油には主成分である多環芳香族炭化水素

以外に硫黄または窒素をふくむ化合物やバナジウム、ニッケルなどの金属成分をふくむため、これらの重質油を水添分解する場合には触媒の活性が妨害され、しかも反応継続中に炭素が折出して触媒活性を急激に低下させるなどの問題があり、実用化への大きな障害になっている。したがって、これらの障害を除くために、たとえばコールタール残油の水添分解において、第1段階ではFe(OH)₃-半コークス触媒を用い、第2段階ではCo-Mo-Al₂O₃触媒を用いる方法を採用したり、³²⁾ ピッチコークス油の水添分解の場合は、第1段階で鉄クロマイト触媒を用いて400℃で水添分解し、第2段階では同じ触媒を新たに追加して500℃で分解する方法を採用する³³⁾ など種々の改良工夫が試みられている。また石油重質油の場合も重質油中にふくまれるアスファルテンの金属を除去するために赤泥 (FeSO₄·7H₂O、Na₂Sの混合物) を用いて前処理としての水添分解を行なうなどの方法が検討されている。³⁴⁾ しかし、いずれの方法も上記問題点を完全に解決することは困難であり、工業的には現段階ではまだ十分とはいえない。

V. 石炭の液化

石炭は石油にくらべて資源量が約11兆トンと*きわめて豊富であり、しかも石油の産地が中東に集中しているのに対し石炭の産地は世界各地に分散分布しているという特徴がある。

* この量は確認埋蔵量であり、内訳は高品位石炭 8.1兆

トン、褐炭、亜炭 2.6兆トンである。なお、石油の確認埋蔵量は895.4億トンである。

岩波講座、現代化学24、資源・エネルギーの化学 下(1980)より

しかし、石炭はそのまま、燃焼するとSO₂、NO_x、粉じんなどを発生する。この環境問題と固体であるための不便さを解決するために、石炭を液化（またはガス化）して流体エネルギーに変えることは大きな意義がある。

石炭液化の方法は、1913年 Bergius が考案した約200atm.、400～450℃において石炭と水素を反応させる方法がはじめといわれており、現在この液化に関する総説や報文が数多く発表されている。^{35)～38)}

石炭の液化法は大別すると、次の5つに分類される。

1. 石炭を高圧下で水素と反応させる直接水添法。この方法は Bergius 法をベースにしたものであり、400～470℃、水素圧100～300atm.、含浸型金属ハロゲン化物 (ZnCl₂、SnCl₂) を触媒として石炭を液化する方法である。近年これらの触媒が腐食性をもつことが明らかにされ、酸化鉄、硫化鉄などの鉄系触媒が使用されている。この鉄系触媒は、前記触媒にくらべて活性は低いが廉価であり廃棄可能という利点をもっている。とくに鉄系触媒としては、もっとも廉価なアルミニウム精錬時に排出される赤泥が用いられる。赤泥を触媒とした石炭液化は次のように行なわれる。原料炭を赤泥触媒とともに粉碎乾燥し、これを石油またはコールタール重質油（ペースト油）と混合して石炭ペーストを調製する。このペーストを水素とともに反応器に入れ水添分解を行なう。このプラントの条件および結果の例を表-3に示す。³⁶⁾

表-3 赤泥触媒を用いた石炭の液化
条件：水素圧 700atm.、温度 470～480℃

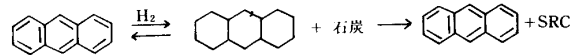
原料炭送入手量 kg/l/hr	0.43	0.62
ペースト油 重油：中油	100：0	85：15
原料炭分解率 %	96	96

生成物収量 kg/l/hr	0.26	0.41
生成物 内訳 wt%		
ガソリン (～200℃)	23	21
中油 (200～350℃)	77	32
重油 (350℃～)	—	47

最近では活性の大きいCo-Mo系触媒 (H・Coal法)、またはNi-Mo系触媒 (COED法) を使用するプロセスが開発されている。これらの方法では、いずれも水素圧が～200atm.である。

2. 溶媒抽出油を水素化する水添液化法³⁷⁾
石炭中の水素添加されやすい成分を、溶媒で抽出し、これを水添分解する方法と石炭を溶媒抽出する際、水素加圧下で行なう方法とがある。いずれの方法も比較的低い圧力と少量の水素で水素化が行なわれ触媒は使用されない。

とくに後者は、戦後アメリカで開発された方式であり、水素供与性の高い溶剤たとえばアントラセン油などの芳香族性の高い油分を使用する方法でSRC (Solvent Refined Coal；溶剤抽出炭) - I法とよばれている。³⁹⁾



この方法で得られるSRCは融点が190℃程度、常温で固体であるため、その後この方法で生成するスラリーを一部再循環させ、同時に水素消費量を大きくすることによって液体燃料油に変換する方式が開発され、SRC-II法とよばれている。この方法に類似した方法にEDS法 (Exxon Donor Solvent Process) がある。この方法は、石炭自身から得られる水素供与性溶剤と石炭粉末とを混合したスラリーを加熱、水素加圧下で反応させる方式である。反応生成物は蒸留により液体留分と重質スラリーにわけられ、液体生成物の一部は触媒を用いて水素添加され水素供与性溶剤として再使用される。

以上述べた代表的な各プロセスによって得られる生成物の収率ならびに性状を表-4にまとめる。³⁵⁾

表-4 石炭液化各プロセスの生成物収率および性状

プロセス名		SRC-I	SRC-II	H・Coal*	EDS
生成物沸点範囲℃		> 327	182 ~ 482	182 ~ 485	200 ~ 538
比重 16/16℃		1.23	1.00	1.10	1.08
元素 分析 値	C	87.24	88.98	86.50	89.40
	H	5.77	8.70	7.69	7.70
	O	3.93	1.16	3.19	1.83
	N	2.15	0.84	0.81	0.66
	S	0.75	0.28	0.37	0.41
H/C		0.79	1.17	1.07	1.03
液収率 wt.%		76.0	70.0	74.0	50.0
石炭変換率 wt.%		96.0	95.0	94.0	70.0
H ₂ 消費量		2.4	4.7	3.8 ~ 5.3	4.3
リサイクル油		プロセス溶剤	反応生成スラリー	重質蒸留油	水素供与性溶剤
触媒		なし 石炭中の鉱物質	なし 石炭中の鉱物質	Co-Mo または Ni-Mo	Ni-Mo (溶剤水添で)

* 1.の直接水添液化法の項

3. 乾留生成油を水素化する乾留液化法³⁸⁾

この方法は、石炭を低温で乾留し出来るだけ多くの低温タールを得、これを水素化して合成原油を得る方式である。この方法で得られる原油は、収率が約20%であり、のこりの大部分はコークス、またはチャーである。したがってこの方式は、現段階では余りすぐれた方法とはいえない。

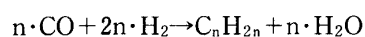
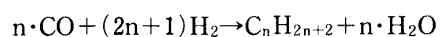
4. 石炭をガス化してCOとH₂を生成し、これから液状油を製造する方法⁴⁰⁾

石炭のガス化は一般に約1000℃に加熱された炉の中に、径約10mm以下に粉碎した微粉炭を送入し、酸素（または空気）と水蒸気を同時に吹き込んでガス化する方式が採用されている。

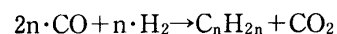
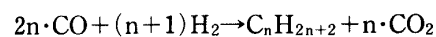
この方法で生成するガス成分はCOとH₂、CH₄が主成分である。これらの成分はH₂源、メタノール合成原料（CO+2H₂→CH₃OH）または、Fischer-Tropsch合成^{*}による低級炭化水素製造原料として利用されている。

* Fischer-Tropsch の合成⁴¹⁾

CoまたはNiを触媒として使用した場合



Fe触媒を使用した場合



VI. おわりに

本稿では、現在までに明らかにされた多環芳香族炭化水素の水素添加過程ならびに水添分解の反応と、さらにこれらの反応を利用した重質油や石炭の軽質化“くろもの”から“しろもの”への変換プロセスについて述べた。しかし、本稿で述べた各プロセス以外にも芳香族化合物の水素との反応を利用したプロセスは非常に多い。とくに石油重質油（重油）ならびにコールタール各成分に不純物としてふくまれる硫黄化合物や窒素化合物を除去するための脱硫、脱硝（脱窒素）の工業的技術は、主として水素添加の反応によって行なわれている。たとえば、コールタール軽油中のベンゼンに微量ふくまれるチオフェンやナフタリンにふくまれるチオナフテンを除去するためには、主にMo系触媒による加圧水添精製⁴²⁾が行なわれており、石油重質油の脱硫法であるCRCのRDS・Isomaxプロセス、Esso-Unionの重油水素化プロセス、GulfのHDSプロセスなどは、すべてこの水素添加による方法が採用されている。⁴³⁾一方脱窒素技術は、現段階では脱硫技術にくらべて少ないが、最近触

媒としてNi-Mo、Co-Mo、Ni-W系などの触媒による有効な水素添加方式が開発されたとの報告があり、⁴⁴⁾徐々に実用化への道が進められている。

その他、この水添分解反応は、プラットフォームに代表される石油の改質にも広く利用され、ナフサからエチレン、プロピレンなどのオレフィン、BTXなどの芳香族の製造に大きな役目を果たしている。

このように現代の石炭および石油化学工業は、ほとんどすべて水素の関与した反応であるといえてよい。したがって、一方では水素の効率的な経済的な製造法を確立することが今後の化学工業発展のために重要な課題であると思われる。

引用文献

- 1) 安井, 東海女子短大紀要, **8**, 1 (1982)
- 2) 神谷, 化学と工業, **34**, 207 (1981)
- 3) 浅岡, 応用触媒化学, p.85 (1978) 三共出版, その他
- 4) 織戸, 化学と工業, **22**, 1076 (1969)
- 5) Slaugh, L.H., et al., J. Catalysis, **13**, 385 (1969)
- 6) Phillips Petr., U.S. 3,829,515 ; 3,829,516 (1974) CA., 104951z (1974)
- 7) Texaco Inc., U.S. 3,839,477 (1974)
- 8) U.C.C., U.S. 3,122,593 (1964) ; Ashland Oil, U.S. 3,213,039 (1965) など
- 9) 木村, 有合化誌, **22**, 134 (1969)
- 10) Schroeter, G., Ber., **57**, 2025 (1924)
- 11) Adkins, H., et al., J. Am. Chem. Soc., **59**, 135 (1937)
- 12) 日比野, 安井, 越智, 工化, **68**, 2249 (1965)
- 13) Adkins, H., et al., J. Am. Chem. Soc., **60**, 1501 (1938)
- 14) Koppers, 日特公 昭44-65 ; Schlegel, J., et al., Erdöl u. Köhle **20** [10] 726 (1967)
- 15) Schroeter, G., Ber., **57**, 2003 (1924)
- 16) Fries, K., et al., ibid., **65**, 1499 (1932)
- 17) 杉野, 大内, 日化, **62**, 401 (1941)
- 18) 日比野, 安井, 越智, 工化, **69**, 91 (1966)
- 19) 木村 他, 学振報告, 昭38.2
- 20) Bahurel, Y., et al., Bull. Soc. Chim. France [6] 2313 (1971)
- 21) 新日鉄化学, 日特公 昭50-10311
- 22) Braun, et al., Ber., **65B**, 883 (1932)
- 23) Braun, et al., ibid., **63B**, 2608 (1930)
- 24) Fischer, et al., J. Am. Chem. Soc., **59**, 2502 (1937) ; FU, P.P. et al., Tetrahedron Lett. (GBR), [5] 415
- 25) Cameron, et al., J. Chem. Soc., **1945**, 286 ; Look, et al., Ber., **77**, 286 (1944)
- 26) Lijinsky, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5495 (1953)
- 27) Clough, H., Ind. Eng. Chem., **49**, 673 (1957)
- 28) Sopov, D., et al., Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci., **16**, 625 (1963)
- 29) Akad. Nauk., SSSR, Ser Khim. **1961**, No.3858 ; CA **57**, 7133e (1962)
- 30) Rumohr, C. et al., Erdöl u. Köhle **25** [6] 309 (1972) ; CA., **63**, 1629 (1965)
- 31) Katsobashrili, Ya. R., J. Appl. Chem. of USSR **38** [4] 917 (1965) ; CA. **63**, 5410g (1965)
- 32) Borts, A., et al., CA. **63**, 5413 (1965)
- 33) 日比野, 高压ガス協会誌 **8**, 187 (1943)
- 34) 上田 他, 石油誌 **19**, 234 (1976)
- 35) 木村, 化学 **36**, 474 (1981)
- 36) 坂部, 石油誌 **17**, 848 (1974)
- 37) 真田, サイエンス, No.2, 27 (1982) など
- 38) 吉田, "これからの石炭化学工業" p.244 (1977) 技報堂
- 39) 神谷, 燃料協会誌 **56**, 319 (1977)
- 40) 国井, 石油誌 **17**, 857 (1974)
- 41) 堤, 岩波講座, 現代化学"石油化学と石炭化学" p.21 (1956) 岩波書店
- 42) 若林, 石油誌 **16**, 651 (1973) ; 吉田, "これからの石炭化学工業" p.55 (1977) 技報堂
- 43) Scott, J.W., 石油誌 **14**, 170 (1971) ; Mayer, F.X., et al., ibid., **14**, 175 (1971) Henke, A.M., ibid., **14**, 181 (1971)
- 44) 永井, 化学と工業 **33**, 175 (1980) ; Shih, S., et al., Preprints ACS Div. Fuel Chem., **23**, 99 (1978)