

# 改質用白金触媒について

安 井 博

(一般教育・自然科学)

## I. はじめに

さきの報告<sup>1)</sup>において筆者は、芳香族炭化水素をふくむ油分、たとえば分解ガソリンを原料とする高純度芳香族炭化水素製造の新しいプロセスについて紹介した。

このプロセスは分解ガソリンを通常の石油ナフサ改質条件よりも若干過酷な反応条件で白金系触媒と接触させることにより分解ガソリン中の非芳香族成分を優先的に芳香族化し、のこりの非芳香族成分を併発する水素化分解反応によって分解し、その結果蒸留のみでは分離が困難な非芳香族成分を実質的にふくまず、しかも芳香族含有量が原料である分解ガソリンよりも多い生成油を取得するというプロセスであり、これを芳香族化精製プロセスとよんでいる。

このプロセスの最大の問題点は長期にわたって反応が同じ状態で進行するよう使用される触媒の活性化状態を、できるだけ低下することなく長期間持続させることである。このプロセスに使用される触媒は塩素処理した $\gamma$ -アルミナを担体とした白金触媒であり、脱水素と環化（芳香族化）に有効な脱水素活性機能（金属活性点）と水素化分解と異性化に有効な分解活性機能（酸性点）の二つの機能を併せもつ、いわゆる2元機能触媒（Dual functional Catalyst）である<sup>2)</sup>。したがって芳香族化精製反応が満足に遂行されるためには、使用される白金触媒の前記の二つの機能がバランス良く作用しなければならない<sup>3)</sup>。

しかし新しく製造された触媒または再活性化された直後の触媒は、必ずしもバランスよく作用するとは限らない。このことは、白金触媒が本質的に脱水素と環化の活性機能よりも分解活性機能の方が強いためと考えられている。したがって、白金触媒を何らの前処理も施さずに、

そのまま芳香族化精製反応に使用すると、初期には分解反応が優先的に進行し、そのため触媒層の急激な発熱現象が認められる。

筆者らの実験においても<sup>4)</sup>わずかに約60mlの触媒充てん層の場合、最大約60°Cの触媒層の温度上昇が観察されている。この事実は、多量の触媒を使用し、断熱的に反応を行なう工業的規模の装置では、その発熱量が莫大なものとなり、その結果触媒層内に“hot spot”を生成し、そのため多量の炭素質が触媒表面をおおい、また担体上の金属の凝集がおこり、触媒活性が、急激に劣化することを示唆している。したがってこの場合は当然反応は円滑に進行しない<sup>5)</sup>。すなわち、このような状況下では非芳香族成分の分解だけでなく、もともと原料油に含有されている芳香族成分も分解する。したがって生成油中の芳香族成分は、原料油中のそれより減少することになり、芳香族化精製プロセスの目的を達成することができない。なお、このような白金触媒の初期反応における異常発熱現象は、芳香族化精製反応の場合だけでなく、通常のナフサ改質反応においても、しばしば観測されている。

## II. 白金触媒の初期活性抑制法

白金触媒の前記のような初期活性によるトラブルを抑制するためには、一般に改質反応の場合は、硫黄分200~300ppm.をふくむ原料油を用いて触媒をあらかじめ硫化し、一時的にその活性を抑制する方法が採用されている。この予備硫化処理は炭素質形成のもとになる初期触媒毒が触媒表面に形成されるまで継続的に行なわれる。そして、その後、脱硫された原料油を通油すれば、硫黄分は一時被毒成分であるため触媒から除去される。

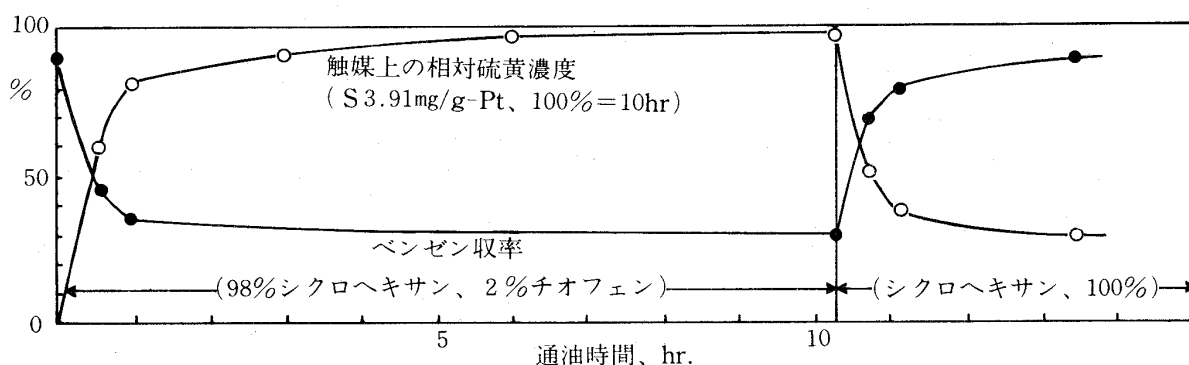
すなわち、予備硫化処理中に生成した初期触媒毒によって触媒は安定化され、以後正常な運転ができることが報告されている<sup>6)</sup>。

しかし芳香族化精製反応の場合には、このような触媒の予備硫化処理は、余り好ましくない。

何故なら、硫化処理された触媒は脱水素活性機能を低下させ、異性化活性と分解活性の機能を増加させる傾向がある<sup>7)</sup>ため、白金触媒が安定化するまでの間は芳香族成分の収率が、かなり低下するという欠点をもつためである<sup>8)</sup>。

Minachev ら<sup>9)</sup>、は、シクロヘキサンを例にとり硫黄分が原料油にふくまれる場合の改質反応における硫黄分の影響をしらべ、図-1に示す結果を得ている。すなわち、硫黄化合物が原料油中にふくまれる場合は、脱水素活性が低下してベンゼンの生成が低下し、硫黄化合物が原料油から除かれると、触媒の硫黄含有量が低下し、それとともに脱水素活性が回復することを示している。

図-1 硫黄化合物による改質触媒(1%Pt)の被毒



これに対し白金触媒の脱水素環化機能にほとんど影響を与えず、通油初期における触媒層の異常発熱の主原因となる分解活性機能だけを調整する新しい方法として、窒素化合物による前処理方法が提案された<sup>4)</sup>。このとき使用できる窒素化合物は改質または芳香族化精製の反応条件下で塩基性を示す化合物であれば何でもよい。すなわち、アンモニアまたは反応条件下でアンモニアを生成する物質、たとえばモノメチルアミン、ジメチルアミンなどの脂肪族モノアミン類、エチレンジアミン、プロピレンジアミンなどの脂肪族ポリアミン類、アニリン、トルイジンなどの芳香族アミン類および、ピロール、ピリジンなどの骨格原子に窒素をふくむ複素環式化合物、エチレンジイミン、ピペリジンなどのイミン類など、すべて有効である。

これらの窒素化合物による前処理は、水素または水素含有ガスの存在下、常圧または加圧下、加温状態で触媒と窒素化合物とを接触させることによって行なわれるが具体的な前処理法は、

以下に記すとおりである。

#### (1) ガス処理法

この方法は、水素または水素含有ガスに前記の窒素化合物を添加し、この含窒素化合物ガスで触媒を処理する方法である。すなわち、水素または水素含有ガス中に元素窒素に換算して、0.005~0.05vol%の窒素化合物を添加し、常圧または加圧下、300~500℃の条件で触媒層に0.25~1.0時間接触させて処理する。

#### (2) 通油処理法

この方法は、窒素化合物を含有した前処理油を水素または水素含有ガスとともに触媒に接触させて処理する方法である。すなわち前処理油としての炭化水素油に元素窒素に換算して0.01~0.1wt.%の窒素化合物を添加し、これを水素または水素含有ガスとともに常圧または加圧下、300~500℃の条件で触媒層中を1.0~1.5時間通過接触させて処理する。

なお、上記二つの方法を併用した場合、すな

わちガス処理法を施したのち、ひきつゞき通油処理法を施した場合は、初期発熱抑制の効果が一層顕著であることが知られている。

窒素化合物としてトリエチルアミンを用い前記二つの方法を併用して白金触媒を前処理した場合の芳香族化精製反応の実験例を示す。

#### 実験例

白金触媒 (Pt 0.6wt. % -担体 0.8wt. % のCl をふくむ $\gamma$ -アルミナ) 層温度 380°C、常圧、前処理ガス (トリエチルアミン 0.02vol. % を含有する水素ガス)、流速 300l (標準状態) /時間、処理時間 0.5 時間の条件で、まずガス処理法による前処理を行なった。ひきつゞき、触媒層温度 400°C、圧力 (水素分圧) 17kg/cm<sup>2</sup>G、トリエチルアミン無添加の水素の流速を 410l (標準状態) /時間 にそれぞれ設定し、表-1 に示す脱硫原料ナフサにトリエチルアミン 0.03vol. % を添加した配合油を 200ml/時間 の流速で触媒層を通過せしめて処理を行なった。

表-1 原料ナフサの性状

比重 $d_4^{15}$	0.7521
留分 °C	53~174
臭素価 g/100g	0.2
全硫黄 Smg/l	1.0
炭化水素成分	モル%
芳香族	14.3
飽和	85.7

窒素化合物処理後、約 50°C/時間の昇温速度で触媒層温度を 550°C に上昇せしめ この時点で含窒素化合物ナフサ (前処理油) を、芳香族化精製用原料である分解ガソリン (性状は表-2 に示す) に切替え、水素分圧 17kg/cm<sup>2</sup>G 水素ガス流速 130l (標準状態) /時間 および通油量 60ml/時間の条件で芳香族化精製反応を行なったところ触媒層の初期異常発熱は認められず、生成油の液収率は 84.3wt. % であり、生成油中の炭化水素組成は表-3 のとおりであることが認められた。

表-2 原料分解ガソリンの性状

比重 $d_4^{15}$	0.8279
留分 °C	44.8~158.0
臭素価 g/100g	0.3
全硫黄 Smg/l	2.2
炭化水素成分	モル%
ベンゼン	31.7
トルエン	23.8
エチルベンゼン	7.5
m, p-キシレン	7.4
o-キシレン	3.0
芳香族成分 計	73.4
非芳香族成分	26.6

表-3 芳香族化精製実験における生成油組成

成 分	含有量(wt.%)	IRA *
ベンゼン	38.8	103.2
トルエン	34.8	123.3
エチルベンゼン	7.7	86.5
m,p-キシレン	10.5	119.6
o-キシレン	4.1	115.2
芳香族成分 計	95.9	110.1

$$\text{※ IRA} = \frac{\text{生成油中の芳香族含有率}}{\text{原料分解ガソリン中の芳香族含有率}} \times \text{生成油の液収率}$$

### III. 白金触媒の寿命

すべての触媒は、長期にわたって使用されると、漸次、その活性、選択性が減少していく。そして触媒を使用しているプロセスが、一定の要求される生産能力を下廻ったとき、この触媒は新しい触媒に交換されなくてはならない。この期間までを一般に触媒寿命と呼んでいる。<sup>10)</sup>しかし触媒を交換するためには、当然プロセスの運転を一時中断する必要があるため、このための生産のロスを見做することができない。

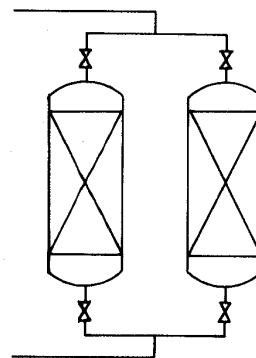
したがって一度充てんされた触媒については、できる限りその寿命を延ばすため、種々の方策が試みられている。たとえば、そのプロセスに許容される限界ぎりぎりまで徐々に反応温度を

段階的に上げて活性を維持する方法や、プロセスの中で触媒の再生を併行して行なう方法などがある<sup>11)</sup>。一般には、この二つの方法が併用されるが、再生可能な触媒であれば、後者の方法が有利である。この再生可能な触媒は、触媒自身の劣化が大きくても寿命としては相対的に長いことになる。通常は図-2に示すように、プロセス内で触媒の再生を同時に併行して行なう方法が採用されていることが多い。

現在、工業的に操業されているナフサ接触改質プロセスのうち、触媒再生方式を採用している代表的なプロセスは表-4に示すとおりである<sup>12)</sup>。

一般に芳香族化精製プロセスは、通常の接触改質プロセスよりも過酷な条件で操業されるため、同じ白金触媒を使用しても、その触媒寿命

図-2 触媒切替方式



は、短くなることが推察される。したがって、芳香族化精製プロセスでは、とくに触媒を再生する方式を採用し、その寿命を延長させる工夫が必要である。

表-4 触媒再生方式を採用した代表的なナフサ改質プロセス

プロセス名	実施権所有会社	工業化年月	触媒成分	温度℃	圧力kg/cm <sup>2</sup>
Platforming	Universal Oil Products Co.	1949. 10	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	455~540	10~50
Ultraforming	Standard Oil Co. (Indiana)	1954. 5	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	480~540	15~25
Powerforming	Esso Research and Eng. Co.	1955. 7	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	480~540	10~25
Rheniforming	Chevron Research Co.	1967	Pt-Re/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	470~515	10~35

#### Ⅳ. 白金触媒の再活性化

##### (1) 白金触媒の活性劣化の原因

触媒が経時的に劣化し、活性を失っていくのは、ほゞ次の二つの原因によるものと考えられている。第一の原因は反応物質（原料）中にふくまれる毒性物質によるもので、これらが触媒の活性点に吸着するか、または活性点と反応して触媒の活性や選択性を低下させるものである。そして、これには原料を精製することによって解決できる不純物による問題と、原料自

身が毒性物質として働くための原理的に避けることのできない問題とがある。前者は触媒である金属に対して毒性物質として作用する硫黄化合物、窒素化合物、またはAs、Sbなどの金属が原料中に混入している場合であるが、この場合は予備水添等の処理により、これらの不純物を除去すれば解決できる。しかし現実には、これらの毒性物質を100%除去することはできないので、ほとんどのプロセスでは、これらの物質の許容限度がきめられているのが現状である<sup>13)</sup>。

後者の問題は原料自身から形成される炭素質による触媒表面の被覆によるものであり、改質や芳香族化精製反応のように原料が炭化水素油である場合はとくにおこり易い。このような触媒表面における炭素質析出の機構は非常に複雑であるため現在のところ、はっきりした定説はない。ただ炭素質の析出には初期の誘導期間があり、この期間が過ぎて一度炭素析出が始まると後は直線的に増大することが認められている<sup>14)</sup>。

第二の原因は触媒固体自身の反応による物理的、化学的变化によっておこるものである。これは主として触媒成分の焼結によるものであり、このため触媒活性物質である金属粒子の粗大化、すなわち金属粒子の分散性が低下し触媒表面積が減少して触媒活性が低下するのである。

改質用白金触媒の場合は、白金の結晶径が増大し、そのため脱水素環化反応が抑えられ、異性化反応が増加するなどの選択性の低下が認められている<sup>15)</sup>。一般に第二の原因によって活性の低下した触媒を再活性することは、かなり困難である<sup>16)</sup>。

改質反応や芳香族化精製反応の場合は、原料油にふくまれる触媒の毒性成分が予備水添操作などにより、ほとんど除去されているため、これらの反応に使用される白金触媒の活性低下の原因は、主として触媒表面に付着した炭素質による活性炭の被毒と白金の分散性の低下および $\gamma$ -アルミナ担体の構造的変化など物理的な活

性点の変化によるものと考えられている<sup>8)</sup>。

とくに長期間、比較的過酷な条件で使用された芳香族化精製反応用白金触媒の再活性化法は困難であり、従来いくつかの方法が試みられている。以下筆者らの検討した結果をふくめて、いくつかの再活生化方法とその結果について述べる<sup>17)</sup>。

## (2) 劣化触媒の再活性化法

実験に使用した触媒は、0.6wt. %の塩素を結合した $\gamma$ -アルミナ担体に 0.6wt. %の白金を担

表-6 芳香族化精製実験反応条件

反応温度	550°C
水素分圧	17kg/cm <sup>2</sup> G
LHSV hr <sup>-1</sup>	1, 2 または 4
水素/炭化水素 モル比	10

持した白金触媒である。この触媒を用いて、分解ガソリン水添油（エチレンプラントから副生した分解ガソリンを前報<sup>1)</sup>で記した方式により2段階水添精製したもので、その性状を表-5に示す）を原料とし、表-6に示す条件で芳香族化精製反応を行なった。

連続運転 29 日後、反応生成油中の非芳香族成分の残量が増大したため、触媒活性が低下したと判定し、反応を停止した。活性劣化触媒の付着炭素量は 20.0wt. %、塩素含有量は 0.02wt. %であった。この劣化触媒を用い、それぞれ次に示す再活性化法（A～D 法）を行なった。

### 再活性化法 A

劣化触媒の一部に、2% O<sub>2</sub>-98% N<sub>2</sub> 混合ガスを最高温度 450°C、圧力 5kg/cm<sup>2</sup>G、ガス流量 1l（標準状態）/1ml 触媒/時間 で通じ、廃ガスに酸素が通り抜けた時点で触媒に付着した炭素質がおおむね燃焼除去されたものとして、この操作を終了した。この方法で処理された触媒の付着炭素量は 0.2wt %、塩素含有量は 0.01wt %であった。この触媒を再活性化触媒 A とする。

### 再活性化法 B

再活性化触媒 A の一部をとり、さらに高酸

表-5 分解ガソリン二次水添油の  
性状と組成

比重 d <sub>4</sub> <sup>10</sup>	0.8210
留出温度 °C	60~150
臭表価 g/100g	0
ジェン価 g/100g	0
炭化水素成分 (重量%)	
芳香族成分	69.2
飽和成分	30.8
全硫黄(ppm)	5

素分圧下で酸化処理を行なった。酸化処理には空気を使用し、温度 550°C、全圧 5kg/cm<sup>2</sup>G、空気流量 1l (標準状態) /ml 触媒 / 時間 および処理時間 10 時間の条件で行なった。この方法で処理した触媒の付着炭素量は 0.1wt. %、塩素含有量は 0.01wt. % であった。この触媒を再活性化触媒 B とする。

### 再活性化法 C

再活性化触媒 A の一部をとり、塩素 1% をふくむ空気を用いて触媒の塩素化を行なった。塩素化処理温度 530°C、圧力 大気圧、塩素 1% 含有空気流量 1l (標準状態) /ml 触媒 / 時間で処理し、さらにひきつゞき同条件で空気のみを 30 分間通して過剰の塩素を除去した。この処理を行なった触媒は、炭素付着量 0.1wt. %、塩素含有量 0.21wt. % であった。この触媒を再活性化触媒 C とする。

### 再活性化法 D

前記劣化触媒の一部をとり、反応管に充てんし、元素塩素に換算して 1000ppm の 1,2-ジクロロプロパンを添加した分解ガソリン水添油を芳香族化精製の反応条件 (反応温度 550°C、水素分圧 17kg/cm<sup>2</sup>G、LHSV 2hr<sup>-1</sup>、水素 / 炭化

水素 (モル比) 10 で 7 時間通油した。その後ひきつゞいて、再活性化法 A と同様な条件で処理を行ない、触媒上に付着した炭素質を燃焼除去した。(処理時間 7 時間)。この再活性化触媒の付着炭素量は 0.2wt. %、塩素含有量は、3.5wt. % であった。この触媒を再活性化触媒 D とする。

### (3) 触媒の活性試験

使用前の新触媒、使用後の活性劣化触媒および前記各種再活性化触媒を用いて、それぞれ芳香族化精製反応を行ない、これらの触媒の活性を比較した。

新触媒および再活性化触媒を使用する場合は、初期の触媒層異常発熱を防止するため、本稿Ⅱ. の実験例に記した方式により前処理を施し、ひきつゞき表-5 の性状をもつ分解ガソリン水添油を原料とし、表-6 に示す反応条件を用いて芳香族化精製反応を、それぞれ 6 時間行なった。なお、劣化触媒をそのまま使用した場合は前処理を行っていない。

各触媒の芳香族化精製反応による活性試験の結果を表-7 に示す。活性試験の結果は各触媒の芳香族化精製反応生成油中の成分のうち、と

表-7 各触媒の活性試験結果

触媒の種類	LHSV hr <sup>-1</sup>	ベンゼン留分中の ベンゼン純度	ベンゼン留分中 不純成分 (飽和成分)	重量%
				対原料 液収率
新 触 媒	1	99.02	0.98	81.0
	2	98.82	1.18	81.5
	4	96.69	3.31	82.3
劣化触媒	1	98.77	1.23	83.4
	2	97.82	2.18	87.3
	4	94.61	5.39	90.0
再活性化 触媒 A	1	98.90	1.10	82.8
	2	98.51	1.49	87.8
	4	95.80	4.20	90.5
再活性化 触媒 B	1	99.11	0.89	83.9
	2	98.32	1.68	87.5
	4	95.65	4.35	90.6
再活性化 触媒 C	1	98.85	1.15	82.0
	2	98.77	1.23	84.8
	4	96.87	3.13	88.6
再活性化 触媒 D	1	99.05	0.95	81.0
	2	99.10	0.90	84.6
	4	97.82	2.18	89.7

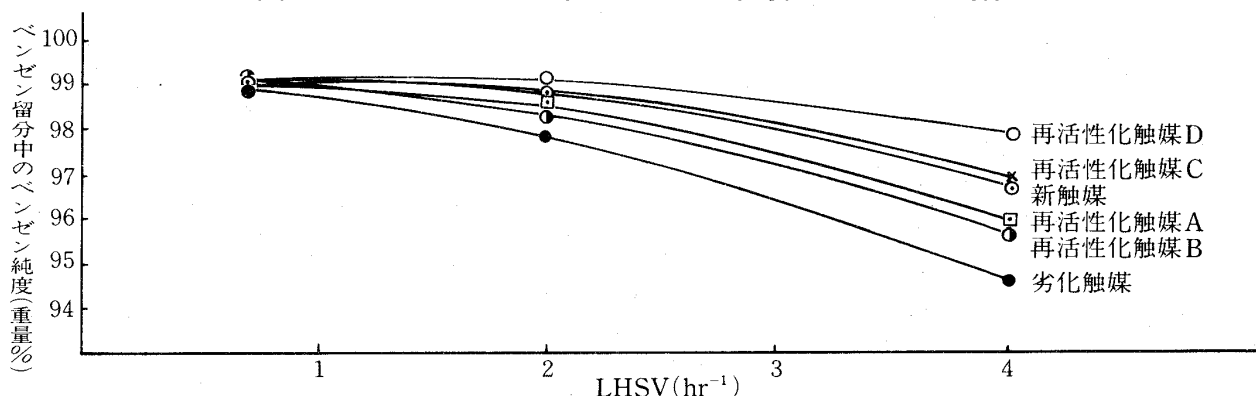
くにベンゼンとともに留出する留分に含まれるベンゼンの比率（ベンゼン留分中のベンゼン純度という）を指標として用いている。

このベンゼン留分中のベンゼン純度は、触媒の活性とくに分解活性機能に依存しており、この機能が低下すると、ベンゼン純度が低下し、蒸留のみで純度の高いベンゼンを得ることが困

難になる。また、この芳香族化精製反応においては、LHSV を増大させると、すなわち触媒と原料油との触媒時間を短かくすると、ベンゼン留分中のベンゼン純度が低下する傾向が認められ、この傾向は劣化触媒、再活性化触媒 A、B の場合、とくに著るしい。

図-3 には、ベンゼン純度と LHSV との関

図-3 ベンゼン留分中のベンゼン純度と LHSV の関係



係を各触媒ごとにプロットしたものである。

この図によれば 再活性化触媒 D の方が新触媒よりも LHSV による活性低下の小さいことが認められた。このことは、劣化触媒の再活性化法として D が最もすぐれた方法であることを示している。

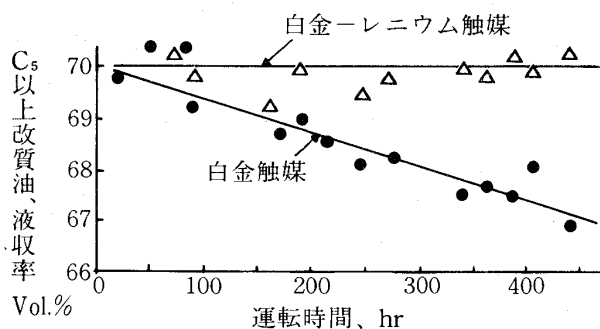
## V おわりに

芳香族化精製反応には、従来の接触改質反応に使用されている白金触媒 (Pt-Cl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) が用いられ、その運転時における使用法および寿命延長のための再活性化法もほとんど同じである。本稿では運転初期における触媒の使用法および触媒寿命延長のための再活性化法について述べ、これらの方法の中で最も効率的と思われるそれぞれの方法について紹介した。

一般に、触媒に関する研究には(1)本稿で述べたような従来の活性をできる限り効率よく発揮させるための操作条件を検索する方向と(2)従来の触媒より、さらに過酷な条件下で安定した運転が可能であり、再活性化時における強い耐久性をもつ新しい触媒を開発する方向とがある。とくに(2)に関連して、最近、白金と他の金属を一種類組合わせたバイメタル触媒や、さらに多

種類の金属を組合わせたマルチメタル触媒について、多くの研究成果が発表されている<sup>18)</sup>。これらの成果にあらわれた多くの触媒のうち Chevron Research Co. で開発され、すでに実用化されている(レニフォーミング プロセス)<sup>19)</sup>白金-レニウム触媒 (Pt-Re) は、とくに運転時および再生時における耐久性にすぐれ、過酷な反応

図-4 白金-レニウム触媒と従来の白金触媒との比較 (加速寿命テスト)



条件にも安定した活性を発揮することが報告されている<sup>20)</sup>。従来の白金触媒との活性比較を図-4に示すが、この図からも白金-レニウム触媒のすぐれた性能も知ることができる<sup>21)</sup>。

なお、白金-レニウム触媒をふくめて、特許

表-8 おもなバイメタル触媒<sup>22)</sup>

出願人	触媒組成wt%		おもな特徴	特許番号
	Pt	第2成分		
Pt-Re 触媒				
Chevron	0.01~3	0.01~5	ハロゲン化物0.1~3wt.%, 0.05~2wt.%のS-オキシアニオンを含む。Pt-Re-無機酸化物担体上に配置されている触媒を用いるS10ppm以下のナフサ改質法	日特公 昭45-31,859 US 3,415,737('68) (基本特許)
UOP	0.1~0.9	0.05~1.0	PtとReの原子比の関数としてSを添加することにより選択性および安定性が改善され、より低圧での使用が可能(Pt/Re=1~2の場合S=10~100wt.ppm)	公開特許公報 昭47-26,403 US 3,617,519('71)
Pt-Ge 触媒				
Standard Oil (Ohio)	0.2~0.7	0.01~0.5	PtまたはPdにGeを添加し担体上で焼成して固溶体を生成させる。異性化、芳香族化活性が大きくコーク生成量が少ない	日特公 昭36-6,777 US 2,906,700('59)
UOP	0.01~2.0	0.01~5.0	ハロゲン0.5~10wt.%, Ptは元素状金属としてGeは酸化状態にある組成物。高い活性と選択性、失活に対する抵抗性が高い。	日特公 昭49-49,007 US 3,578,584('71) (基本特許)
Pt-Sn 触媒				
旭化成	0.1~1.0	0.1~1.0 oxide	Sn、Zn、Cd、Ge、W、Fe、Coの中の1種、C <sub>3</sub> 、C <sub>4</sub> 分解ガス量が多い。液成分は芳香族濃度が高い。	日特公 昭47-27,497
UOP	0.05~1.0	0.05~1.0	Cl0.6~1.2wt.%, Sn-Pt 錯体にハロゲン酸水溶液を加え、これに担体を浸漬させる。(触媒調製法)	公開特許公報 昭47-12,961 昭49-67,899
Pt-As 触媒				
Brit. Petrol.	0.01~5.0		As/(Pt+As) 5~30原子%, 100psig 以下の圧力に有利、パラフィンの芳香族化を促進。	Brit. 1,356,634('74)
Pt-Ir 触媒				
Chevron	0.01~3.0	0.001~3.0	初期の分解反応抑制法。最初N <sub>2</sub> とナフサで200psig, 650°F程度の条件でスタートする。	US 3,507,781('70)
Pt-その他の金属触媒				
Mobil	0.01~3.0	<sup>W</sup> 0.01~3.0	芳香族化合物への選択性と活性が高い。	US 3,661,769('72)
	0.3~1.0	希土類 0.04~7.0	触媒寿命が延びる。Cl 0.01~8.0wt.%	US 3,436,335('69)
Esso	0.05~2.0	Cu 0.05~2.0	ハロゲン0.1~2wt.%; アルキルシクロペンタンの水素化分解を抑え芳香族生成の選択性が向上する。	公開特許公報 昭47-13,323 US 3,729,408('73)
旭化成	0.05~1.0	Pb 0.05~3.0	芳香族化活性が大きく液収率と安定性改良。Kを添加するとさらに改良される。	日特公 昭47-42,252 " 昭47-42,253 " 昭47-42,254 " 昭49-37,520



にあらわれた、おもなバイメタル触媒を表-8にまとめる<sup>22)</sup>。

現在もナフサや分解ガソリンを原料とする接触改質プロセスに関する研究は、数多く行なわれており、主として触媒の改良とそれに伴う新しい操作法および触媒再活性化法の改良など、いくつかの研究や特許が発表されている<sup>23)18)</sup>。これらの発表された報告のうち、どれ程の件数が実用化されているのかは明確でないが、この方面の技術が今後ますます発展していくことは間違いないと思われる。そしてこのような基本的な触媒に関する技術が、さきの報告<sup>1)</sup>と本稿で紹介した“芳香族化精製プロセス”に適用され、このプロセスがより効率的で充実したプロセスに進展していくことを期待している。

本報告をさきの報告<sup>1)</sup>“分解ガソリンを原料とする高純度芳香族炭化水素の製造”の続報とする。

#### 文 献

- 1) 安井, 東海女子短期大学紀要, **10**, 1 (1984)
- 2) Kirkbride, C. G., Petrol Refiner, **30**, 95 (1951)
- 3) Hindin, S. G. et. al., J. Phys. Chem., **62**, 244 (1958)
- Keulmans, A. I. M. et. al., *ibid.*, **63**, 476 (1959)
- 4) 安井, 丹治, 佐々木, 日特公昭 48-42626
- 5) 井上, 化学総説 No. 3., “有機化学工業における触媒”, 日本化学会編, 学会出版センター (1973) p. 189
- 6) 日特公昭 38-7009
- 7) Maat, H. J. et. al., “Proceedings of 3rd International Congress of Catalysis”, (1964), II, 5
- 8) 林, 橋本, 石油誌, **15**, 503 (1972)
- 9) Minachev, Kh. M. et. al., “Proceedings of 3rd International Congress or Catalysis”, (1965), I, 10, 308
- 10) 古尾谷, 触媒, **18**, 60 (1976)
- 11) 松本, 石油誌, **20**, 999 (1977)
- 12) 林, 橋本, 石油誌, **15**, 310 (1972)
- 13) 触媒学会編 “触媒工学講座”, **2**, 345 (1966) 地人書館
- 14) Postrop-Nielsen, J. R., J. Catalysis, **33**, 184 (1974)
- 15) Maat, H. J. et. al., “Proceedings of 3rd International Congress of Catalysis”, (1965), II 1278
- 16) Furuya, I. et. al., Bull. Japan Petrol Inst., **13**, 78 (1971)
- 17) 安井, 江畑, 富田, 日特公昭 49-33749
- 18) 大森, ペトロテック **2**, 623 (1979)
- 19) 長田, 化学と工業, **27**, 784 (1974);  
プロセスハンドブック, I (Reforming-UOP, Rheniforming- CRC, Reforming-ERE) 73 年 12 月 (石油学会編)
- 20) 久保, 化学と工業, **27**, 193 (1974)  
Jacobsen, R. L. et. al., Hydrocarbon Processing, **49**, 109 (1970)
- 21) 林, 橋本, 石油誌 **15**, 611 (1972)
- 22) 大森, *ibid.*, **18**, 665 (1975)
- 23) 萩田, *ibid.*, **19**, 326 (1976)  
西川, 燃協誌, **54**, 87 (1975)