

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

安井 博

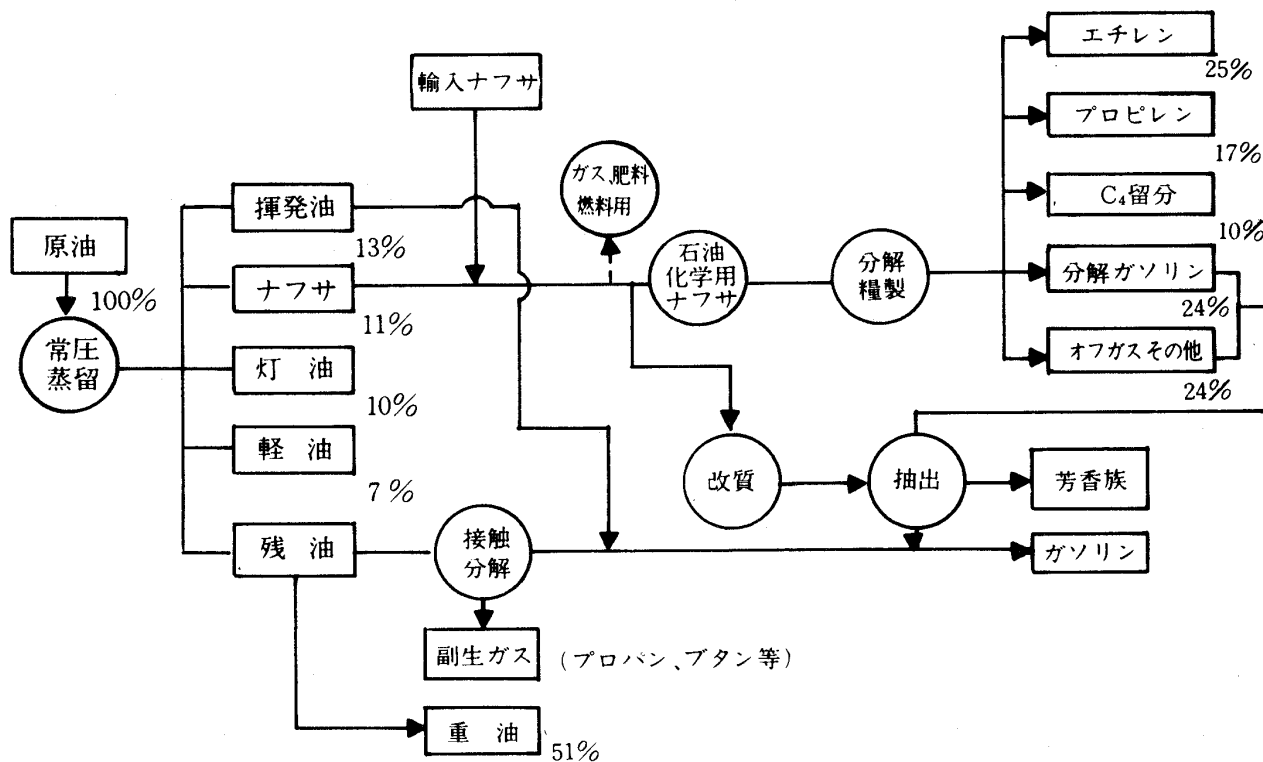
(一般教育・自然科学)

I. はじめに

従来、ベンゼン (B)、トルエン (T)、キシレン (X) などの芳香族炭化水素は、ほとんどすべて石炭乾留軽油の分留によって製造されていた。しかし第2次世界大戦以後、石油化学工業が急激に発展し、現在ではこれらの芳香族炭

↑ 化水素の大部分は、図-1 に示すようにナフサの接触改質反応によって得られる改質油およびナフサを熱分解してオレフィンを製造する際に副生する分解ガソリンを原料として製造されるようになった。

図-1 石油化学製品の主な流れ¹⁾



たとえば 1974 年におけるわが国の BTX 生産量は表-1 のとおりであり、石油系が約 90 % 以上占めている。

表-1 わが国における BTX 生産量²⁾

	ベンゼン t	トルエン t	キシレン t
石炭素	228,000	25,000	1,400
石油素	1,767,000	875,000	1,207,000

(1974しらべ)

しかも石油系 BTX は、一般に分留と芳香族抽出の二工程を経て製造されるため、分留のみから得られる石炭系 BTX よりもはるかに高品位 (純度の高い) の製品が得られる。石炭乾留軽油の分留によって得られる石炭系 BTX 各留分にふくまれる BTX 以外の非芳香族炭化水素成分については、さきの筆者の研究³⁾ によっても明らかにされている。すなわちベンゼン留分中には約 0.2%、トルエン留分中には約

0.7%、キシレン留分中には約3%の飽和炭化水素がふくまれていること、およびこれらの成

分は表-2に示す化合物であることを明らかにしている。

表-2 石炭乾留軽油にふくまれる飽和炭化水素成分

留分	n-アルカン	イソアルカン	シクロアルカン
ベンゼン留分	n-ヘプタン	—	シクロヘキサン メチルシクロペンタン
トルエン留分	n-オクタン	2-メチルヘプタン 3-メチルヘプタン	1, 3-ジメチルシクロヘキサン 1, 4-ジメチルシクロヘキサン
キシレン留分	n-ノナン	3-メチルオクタン 4-メチルオクタン	1, 2, 3-トリメチルシクロヘキサン 1, 2, 4-トリメチルシクロヘキサン 1, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン

このため、近年では石炭系 BTX から非芳香族成分を除き石油系 BTX に匹敵する高品位製品にするため、各種の方法が検討され実施されている。たとえば、極性の大きい溶媒であるアミン、アルコール、アセトンなどを各留分に加えてふくまれる飽和炭化水素と共沸物を形成させ分留することによって除去する方法⁴⁾ またはふくまれる飽和炭化水素より低沸点または高沸点の無極性飽和炭化水素を加えて各留分中の

BTX と共沸する飽和炭化水素を抑制する方法⁵⁾ などが検討されており、また一部には石油系 BTX の場合と同様に BTX を溶剤で抽出する方法が実施されている。

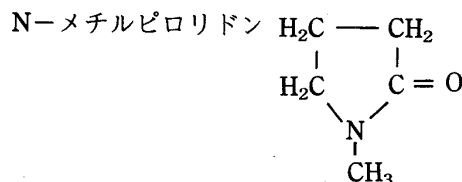
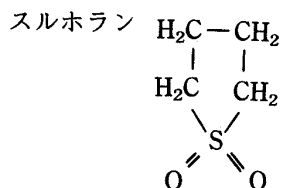
この BTX を溶剤で抽出する方法は、飽和炭化水素から BTX を分離する場合には、きわめて有効な方法であり、現在種々の溶剤を用いた各種のプロセスが工業的に実施されている。これらのうち代表的なプロセスを表-3に示す。

表-3 代表的な芳香族抽出プロセス⁶⁾

プロセス名	会社 ^{*1}	溶媒 ^{*2}	抽出条件
Udex (ユデックス)	UOP Dow	モノー、ジー、トリー、テトラー、エチレングリコール/H ₂ O およびこれらの混合物	130~150℃ 5~7 kg/cm ²
Sulforane (スルホラン)	Shell UOP	テトラヒドロチオフェンジオキシド (スルホラン)	50℃
Arosolvan (アロソルバン)	Lurgi	N-メチルピロリドン/H ₂ O	20~40℃

*1 開発した会社名

*2 ジエチレングリコール HO-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH
トリエチレングリコール HO-(CH₂)₂OCH₂-CH₂O(CH₂)₂-OH



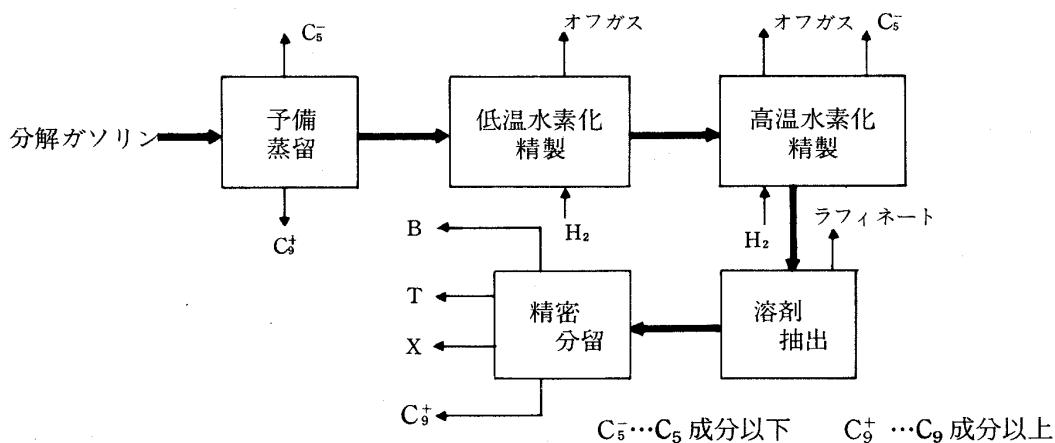
本稿では、ナフサを熱分解してオレフィンを製造する際に得られる分解ガソリン（図-1参照）を原料として高純度の芳香族炭化水素、主としてBTXを得る方法について筆者らの検討した新しい方法について述べる。

II. 分解ガソリンから高純度 BTX を得るプロセス

石油の熱分解によって得られる分解ガソリンには、石炭乾留軽油にくらべると一般に芳香族

含有量が少なく、アルカン類、シクロアルカン類、アルケン（オレフィン）類などの非芳香族成分が多くふくまれている。とくにモノオレフィン類、ジオレフィン類などの不飽和成分の含有量が高い。しかし一方では硫黄化合物、酸素化合物が石炭系に比して少ないという特長をもっている。このような分解ガソリンから高純度の芳香族を分離するための既存技術として一般に下記の工程を経たプロセスが工業的に最も有利として採用されている。⁷⁾

図-2 分解ガソリンから BTX を製造するプロセス(1)

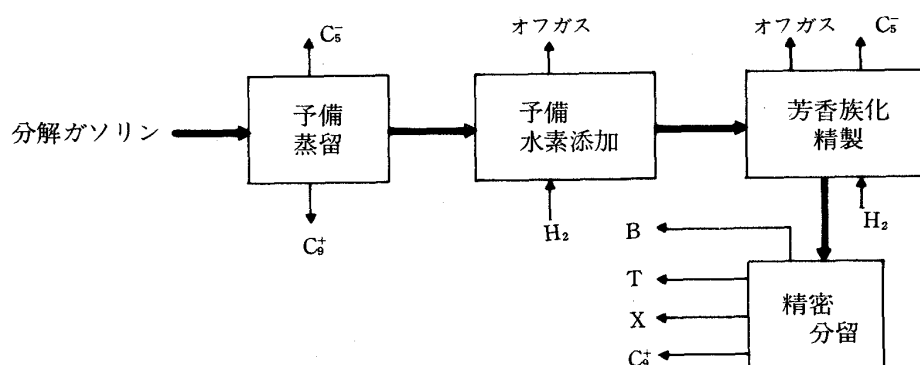


このプロセスは、凝固点 5.4°C 以上の高純度ベンゼンや同じく高純度のトルエン、キシレンを得ることができること。原料分解ガソリン中の芳香族成分の回収率が高いこと。などの利点をもっているが、一方では BTX の生産量が原料分解ガソリン中の BTX 含有量と原料の供給量に支配されるためプラント操業の融通性に乏しいという欠点をもっている。しかもこのプロセスにおいて副生する C₅以下の留分、C₉以上の留分およびラフィネート（非芳香族成分）の総量は 30 ~ 60% に達し、このうち最も多いラフィネートはオクタン価が低くガソリン配合用として不適當であることなどの問題がある。

この一般的な方法に対して筆者らの検討した方法は、原料分解ガソリン中にふくまれる非芳香族成分をできるだけ芳香族に変換させて BTX の増量を図ると同時に芳香族化されなかった非芳香族成分を分留によって容易に分離

できる低分子量の炭化水素（主として C₃、C₄ 成分）に分解する方法である。この方法では芳香族抽出工程を省略することができ、しかも分留のみで原料中よりも増量した BTX を得ることができる。この方法のプロセスは図-3のとおりである。

図-3 分解ガソリンから BTX を製造するプロセス(2)



Ⅲ. 予備水素添加工程⁸⁾

原料として用いられる分解ガソリンは、石油系ナフサを水蒸気の存在下に 600 ~ 900°C の温度、常圧で熱分解し、エチレン、プロピレンなどの低級オレフィンを製造する際に得られる

沸点約 30 ~ 230°C の油分である。この油分を予備蒸留に付し、主成分として C₆ ~ C₈ 芳香族成分をふくむ留分 (70 ~ 160°C 留分) をとり、以後の工程の原料として使用した。この予備蒸留後の原料油の組成および性状を表-4 に示す。

表-4 予備蒸留後の原料分解ガソリン C₆ ~ C₈ 留分の組成および性状

芳香族成分	ベンゼン (B)	トルエン (T)	キシレン (X)	エチルベンゼン (EB)	計
重量%	33.9	27.1	2.6	12.2	75.8

性状	比重 d ₄ ¹⁵	ブロム価 g/100g	ジエン価 g/100g	樹脂分 mg/100ml	全硫黄 ppm
値	0.852	29.2	7.3	5	195

(注)この原料の沸点範囲は 70 ~ 160°C、平均分子量は 90、ブロム価はふくまれる不飽和炭化水素のすべての量を示す値でありジエン価はジエン化合物の含有量を示す値である。
全硫黄は元素硫黄換算値である。化合物としてはメルカプタン、チオフェンなど。

原料が表-4 のような性状を有するため、従来の水素添加法たとえば触媒としてモリブデン (Mo) 触媒を用いて加温加圧下で水素添加 (以下水添と記す) する方法⁹⁾ では、重合物の生成および炭素質形成などによるトラブルが随伴しておこり水添作業が著しく困難になる。このことは含有される不飽和炭化水素がすべて水添されて安定な飽和炭化水素に変換するのではなく、一部は重合物を形成し、さらに炭素質化するためである。したがって、このようなトラブルを抑制するために水添時の温度を低くする

必要がある。しかし水添温度が低いと水添は当然充分行なわれない。これを解決するために UOP 社では 2 段ユニファイニング・プロセスを開発した。¹⁰⁾ このプロセスは、第 1 段水添反応 (1 次水添) は反応温度 150 ~ 232°C で炭素質形成を抑制しながら炭素質を形成し易い物質とくにジエン化合物の水添を優先的に行ない、第 2 段反応 (2 次水添) では 288 ~ 427°C の温度でモノオフィンの水添および硫黄化合物などの不純物の水添分解を行なうプロセスである。しかし、このプロセスによってもなお完全には

炭素質形成を回避することができず数週間の周期で反応を停止し反応系を掃除し、同時に触媒の再活性化処理を行なう必要があるといわれている。

このことはこのプロセスにおける1次水添の温度がなお高温であるためであり、したがってこの水添を円滑に行なうためには、さらに低温活性のすぐれた触媒の開発が望まれている。

筆者らは、このような低温活性触媒の検索を行ない、ニッケル-モリブデン (Ni-Mo) 触媒が、この2段階水添プロセスに最も適した触媒であることを見出した。

1. Ni-Mo 触媒の調製法

Ni-Mo 触媒の調製法は下記のとおりである。モリブデン酸アンモニウムのアンモニウム水溶液に硝酸ニッケル水溶液を滴下し、充分かきまぜた後一夜放置し生成沈でん物を濾過洗浄後乾燥して、Ni と Mo が 1:1 の割合で入った淡黄緑色のアンモニウム錯塩を調製する。この錯塩 20 部を濃アンモニア水に溶かし、径 3mm の γ -アルミナ球 (γ - Al_2O_3) 180 部をこの溶液に浸漬させる。湯溶上で乾燥して得られた組成物は、 $\text{NiMoO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ であり、この場合の Ni と Mo の担持量は酸化物として 10 重量%である。

2. 水素添加方法ならびに結果

1次水添の場合は、上記の触媒を上昇流式反

応管に充填し、原料油を通す前に 400°C で水素を12時間通して触媒を活性化させる。

2次水添の場合は同じ組成の触媒を降下流式反応管に充填後、400°C で 30% 硫化水素をふくむ水素ガスを3時間通過させて硫化処理を行なって活性化させる。

1次水添の反応条件は次のとおりである。反応温度 150°C、反応圧力 50kg/cm²G、液空間速度 (LHSV*) 4vol/vol/hr、H₂/原料油モル比 1.8。

* LHSV は Liquid Hour Space Velocity の略

単位時間に単位容量の触媒に接触する原料油の容量を示す値

この条件で水添された1次水添油はひきつき 250°C で加熱気化され2次水添反応器へ送入される。2次水添の反応条件は次のとおりである。反応温度 300°C、反応圧力 30kg/cm²G、LHSV 4vol/vol/hr、H₂/原料油モル比1.8

この条件で 35 日間連続運転を行なったが表-5 に示すように1次水添油のジエン価、2次水添油のプロム価は何れも 1 以下であり、触媒の活性低下は認められず、芳香族の損失は 1% 以下であった。なおこの水添反応を行なった後の1次水添触媒は黄褐色に2次水添触媒は黒褐色に変色していたが、いずれも炭素質形成による閉塞は認められていない。

表-5 水添生成油の性状

経過日数	1 次 水 添 油			2 次 水 添 油			
	プロム価 g/100g	ジエン価 g/100g	樹脂分 mg/100ml	プロム価 g/100g	ジエン価 g/100g	樹脂分 mg/100ml	全硫黄* ppm
5	13.3	0.3	2	0.4	0.0	1	3
15	14.9	0.3	7	0.7	0.0	0	5
25	16.4	0.3	5	1.0	0.0	0	7
35	17.0	0.8	7	1.0	0.0	1	7

原料分解ガソリンの性状は表-4 に記してある。

*全硫黄中のチオフェンは 1ppm 以下

なお1次水添に従来一般に使用されている Co-Mo-Al₂O₃ (CoO3%-MoO₃9%) 触媒を使用した場合は表-6 の結果を示し LHSV4vol/vol

hr. では最初からジエン価 1 以上の生成油しか得られず、かつ時間の経過と共に生成油の性状は劣化する。通算 45 時間後に 220°C、55 時間

後に 240°C にしたがその効果は顕著でなくさきの NiMoO₄-Al₂O₃触媒にくらべて活性も持続性も劣ることが判明した。

表一 6 Co-Mo-Al₂O₃触媒による 1 次水添油の性状

経過時間数	反応温度 °C	LHSV Vol/Vol/hr	ブロム価 g /100 g	ジエン価 g /100 g
4	200	4	21.1	1.6
14	"	"	25.7	5.0
25	"	"	29.0	8.9
45	220	2	25.5	6.0
55	240	2	25.7	6.8

原料油の性状 ブロム価 35.8, ジエン価 13.4

IV. 芳香族化精製¹¹⁾

芳香族化精製工程は、上記の水添工程を終了した 2 次水添油中にふくまれる非芳香族成分を除去する工程である。この非芳香族成分の除去は、これを芳香族化して芳香族に変換すること、および、芳香族化し得ない成分は水素化分解して容易に分離し得る低級炭化水素に変換することによって達成される。すなわち、この工程ではシクロアルカンのうち 6 員環は脱水素反応また 5 員環は、異性化脱水素反応によってそれぞれ対応するベンゼン (B)、トルエン (T)、キシレン (X) などの芳香族に選択的に変換し直鎖状のアルカンは脱水素環化反応によって、それぞれ対応する芳香族に変換するかまたは水素化分解反応によって分留により容易に芳香族成分と分離し得る低分子量の炭化水素に変換する。またアルケンもアルカンよりもさらに容易に芳香族化または水素化分解することが知られている。さらに少量存在する硫黄化合物、酸素化合物、窒素化合物などは水素化分解により、それぞれ硫化水素、水、アンモニアなどに変換して除去される。なおこの工程をさらに過酷な条件で実施するとトルエン、キシレンなどが脱アルキルしてベンゼンがその分だけ増量する。

1. 芳香族化精製用触媒

この工程を行なうための触媒としてはクロム (Cr)、モリブデン (Mo)、コバルト-モリブデン (Co-Mo) などを γ -アルミナまたはシリカ・アルミナ担体に担持した触媒が有効であるが¹²⁾ これらの触媒以外に白金 (Pt) またはパラジウム (Pd) などの貴金属を上記担体に担持した触媒がさらに有効であることが認められている¹³⁾。

このうち貴金属触媒は公知¹⁴⁾ のナフサ改質用触媒と同じ組成をもつものも有効である。したがってこの芳香族化精製工程は通常のナフサ接触改質工程と類似している。しかし生成油中の芳香族含有量は接触改質プロセスの場合 70~90% であるためのこりの非芳香族成分を除くためにあとに芳香族抽出-精密分留工程が必要であるのに対し、芳香族化精製プロセスの場合は生成油中の BTX 留分に実質的に非芳香族成分がほとんどふくまれないため芳香族抽出工程を必要としないという大きな相違がある。

筆者らの行なった芳香族化精製実験で使用した触媒は酸化モリブデン-アルミナ (MoO₃-Al₂O₃)、酸化クロム-アルミナ (Cr₂O₃-Al₂O₃)、白金-アルミナ (Pt-Al₂O₃) 触媒の三種類である。MoO₃-Al₂O₃ 触媒は径 3mm の γ -Al₂O₃ にモリブデン酸アンモニウム水溶液を含浸させ乾燥後 500°C で 2 時間加熱処理して調製されたものであり、MoO₃ の含有量は 10 重量% である。Cr₂O₃-Al₂O₃ 触媒は共沈法によって調製されたもので Cr₂O₃ の含有量は 38 重量% である。Pt-Al₂O₃ 触媒は Pt 0.35 重量% を γ -Al₂O₃ に担持させた市販品触媒である。

2. 芳香族化精製実験

芳香族化精製実験に用いた原料予備水添油と水添以前の分解ガソリン C₆~C₈ 留分の性状を表一 7 に示す。

表一 7 原料分解ガソリン C₆ ~ C₈ 留分および
予備水添油の性状および組成

性 状	分解ガソリンC ₆ ~C ₈ 留分	予備水添油*
留 分	63~141.5°C	—
ジェン価 g/100g	5.1	0.1
ブロム価 g/100g	18.2	15.0
全硫黄 ppm	340	298
芳香族成分 重量%		
ベンゼン B	15.1	14.9
トルエン T	23.0	23.4
キシレン X	6.7	6.1
エチルベンゼン EB	2.7	2.6
スチレン	0.3	—
全芳香族 計	47.8	47.0

※予備水添は、反応温度 130°C、H₂分圧、40kg/cm²G、
LHSV 4vol/vol/hr H₂/C₆ ~ C₈留分モル比 2、触
媒 NiMoO₄-Al₂O₃で行なわれたものであり、表一
5 の 1 次水添に相当する。

この予備水添油を原料として芳香族化精製を
行なった場合、原料油中のアルカン、シクロア
ルカンなどが芳香族に変換するため芳香族成分
は増量する。この増加率は次式によって求めら
れた。

芳香族成分の増加率 (IRA) =

$$\frac{\text{生成油中の芳香族成分含有率}}{\text{原料予備水添油中の芳香族成分含有率}}$$

× 生成油の液収率

芳香族化精製実験の反応条件および反応生成
油、生成ガス組成の一例を表一 8, 9, 10 にそれ
ぞれ示す。

表一 8 芳香族化精製反応条件

実 験 番 号	1	2	3
触 媒	MoO ₃ -Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	Pt-Al ₂ O ₃
反応温度 °C	550	550	550
H ₂ 分圧 (kg/cm ² G)	10	10	10
LHSV Vol/Vol/hr	0.5	0.5	1.0
H ₂ /予備水添油 モル比	5	5	10.1

表一 9 生成油の組成

実験番号	1		2		3	
	含有率 重量%	IRA	含有率 重量%	IRA	含有率 重量%	IRA
液収率 重量%	63.5		55.5		68.9	
C ₅ 留分以下	5.5		4.3		7.5	
2, 3-ジメチルブタン	} 0.08		} 1.2		} 0.3	
2-メチルペンタン						
シクロペンタン						
2, 2-ジメチルブタン	0.01		0.1		0.02	
3-メチルペンタン	0.03		0.02		0.08	
n-ヘキサン	0.03		0.02		0.2	

メチルシクロペンタン	0.02		0.01		0.07	
ベンゼン B	36.1	153.7	43.8	163.5	30.4	140.5
シクロヘキサン	—		—		—	
n-ヘプタン	痕跡		痕跡		0.01	
メチルシクロヘキサン	—		—		—	
ジメチルシクロペンタン	—		—		—	
トルエン T	48.3	131.2	42.9	101.9	44.9	132.3
n-オクタン	—		—		—	
エチルベンゼン EB	0.8	70.0	1.7	46.5	3.0	122.6
キシレン類 X	8.8		5.6		12.5	
C ₉ 芳香族	0.3		0.1			
全BTX	94.0	127.2	94.0	111.0	90.8	133.1
全硫黄	10ppm		8ppm		11ppm	

表-10 生成ガス組成

成分		実験番号	1	2	3
H ₂	容量%		82.3	78.8	90.7
C ₁	〃		8.7	11.5	3.1
C ₂	〃		5.4	7.3	2.9
C ₃	〃		2.7	1.8	2.2
C ₄	〃		0.93	0.7	0.9
C ₅	〃		0.05	痕跡	0.1
LPG*	重量%		36.1	21.9	50.9

※生成ガス中の C₃、C₄ 成分は LPG として利用できるためこの成分の収率をとくに LPG 収率として下記の計算法により求めた。


$$\text{LPG 収率} = \frac{\text{生成ガス中の } C_3 + C_4}{\text{生成ガス中の } C_1 \sim C_5} \times 100$$

なお各表に示す分析値はいずれもガスクロマトフィーによったものである。

表-9に示したように、白金-アルミナ触媒を使用した場合に生成油の芳香族成分増加率 (IRA) が最も大きく、表-10に示す LPG 収率も最も大きいことが認められる。またこの生成油を白土処理し、ついで精密分留を行なって得たベンゼン留分中のベンゼンは表-11に示すとおり、きわめて高純度であることが認められた。

表-11 精密分留によって得られたベンゼンの性状

成分性状	実験番号	1	2	3
ベンゼン 純度%		99.94	99.97	99.74
凝固点 °C		5.48	5.47	5.40
チオフエン*含有率 ppm		2	3	2

*チオフエン  沸点 84°C, 凝固点 -40°C

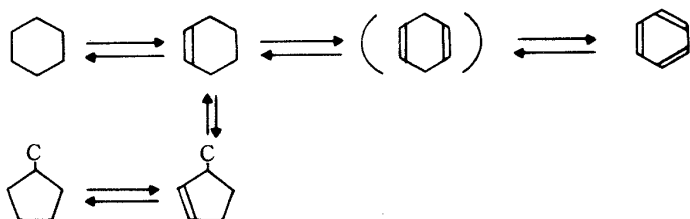
3. 非芳香族炭化水素の芳香族化

上記の芳香族化精製に使用される触媒は、いずれも脱水素反応および脱水素環化反応に有効な金属活性点と水素化分解および異性化反応に有効な酸性点の二つの活性点をもつ2元機能触媒である。¹⁵⁾ したがってこの触媒の作用により原料油中にふくまれる各種の非芳香族成分とくに多量ふくまれる飽和炭化水素成分は、次に示すそれぞれの機構にしたがって芳香族に変換する。

(1) アルキルシクロヘキサンの脱水素反応

たとえばシクロヘキサン、メチルシクロヘキサンは、Pt-Al₂O₃ 触媒により H₂ 圧 20kg/cm²、500°C の温度でいずれも 90% 以上の転化率でそれぞれ対応するベンゼン、トルエンに変換することが知られている。¹⁶⁾¹⁷⁾

Haensel ら¹⁸⁾ はシクロヘキサンの脱水素反応を非常に大きな LHSV (1,000 ~ 32,000) で検討し、生成物中にシクロヘキセンおよびメチルシクロペンタンを検出し、これらがこの反応の中間体であることを認めている。

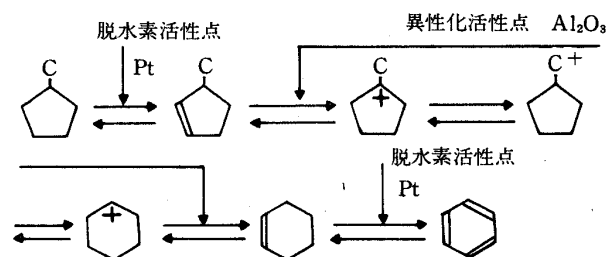


なお、この反応をやゝ過酷な条件で行なった場合は水素化熱分解反応が優勢に起こり C₂、C₃、C₄、などのアルケン、アルカンを生成することが知られている。¹⁹⁾

(2) アルキルシクロペンタンの異性化脱水素反応

この反応は前記シクロヘキサンの場合には、直接脱水素機能をもつ活性点で炭素骨格が変化せずに速やかに脱水素されてベンゼンを生成するのと異なり、芳香族への転化は遅く次のように反応すると推定されている。²⁰⁾ すなわちメチルシクロペンタンは、まず触媒の脱水素機能を示す活性点で脱水素されてメチルシクロペンテンとなり、次いで異性化機能を示す活性点で異性化されてシクロヘキセンとなり、さらに脱

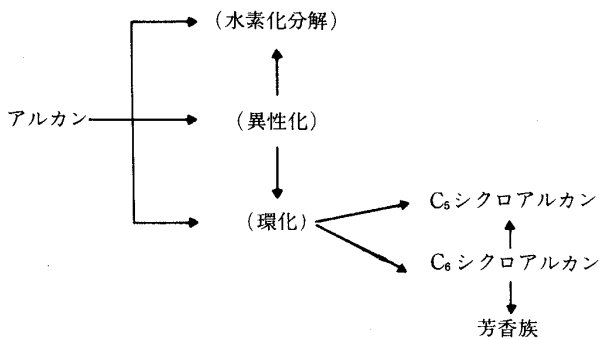
水素機能をもつ活性点で脱水素されてベンゼンを生成する。



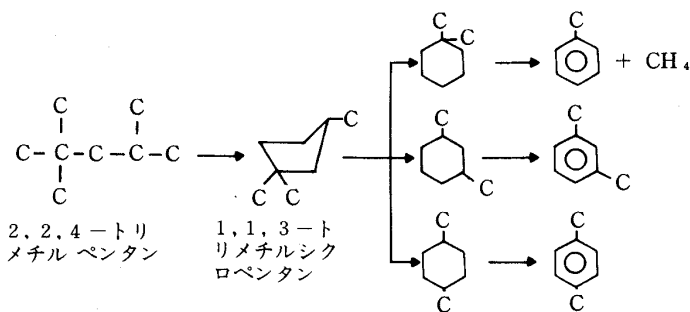
上図の機構において炭素骨格5員環のカルボニウムイオンが6員環カルボニウムイオンに転位する異性化が律速段階であるため、この反応では触媒の異性化機能を示す活性点の強度が大きく影響する。したがって、この反応には通常の Pt-Al₂O₃ 触媒よりも、これにハロゲンを添加した触媒の方が一層効果的であると報告されている。²¹⁾ また一方この機構における5員環カルボニウムイオンは上記6員環への転位のほか一部直鎖状の炭素骨格をもつカルボニウムイオンに転位し、最終的に分枝状のアルカンを生成するため、生成芳香族の収率はシクロヘキサン類の場合より低い²²⁾ ことが知られている。

(3) アルカンの脱水素環化反応

この反応は石油中にアルカンが多量ふくまれることから、ナフサの改質において最も重要な反応である。このアルカンの芳香族化反応は古くから知られており²³⁾ その機構はアルカンが対応するアルケンを経由して進行するものと考えられている。²⁴⁾ またこの反応の触媒としては、主として Cr₂O₃-Al₂O₃ 触媒²⁵⁾ などの金属酸化物触媒が検討されているが、中でも Archibold ら²⁶⁾ によって見出された酸化セリウム、酸化カリウムを助触媒とした Cr₂O₃-Al₂O₃ 触媒が最もすぐれたものといわれ、これを用いて、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタンなど各種アルカンの芳香族化について検討した鈴村らの詳細な報告がある。²⁷⁾ 一方改質用触媒として最も多く用いられている Pt-Al₂O₃ 触媒を用いてアルカンの芳香族化を行なった場合は、6員環および5員環の形成が競争的に行なわれ、5員環はさらに異性化して芳香族を生成すると考えられ、次の反応経路が推定されている。²⁸⁾



また側鎖をもった炭素数6以上のアルカンの場合は、まず脱水素によってアルケンを生成し、このアルケンが触媒に吸着して環化し、3員環から8員環に到るさまざまな中間体を形成し異性化して脱水素され芳香族を生成する機構が推定されている。²⁹⁾ たとえば、2,2,4-トリメチルペンタンは、1,1,3-トリメチルシクロペンタンを中間体とする次のような芳香族化機構が提案されている。³⁰⁾



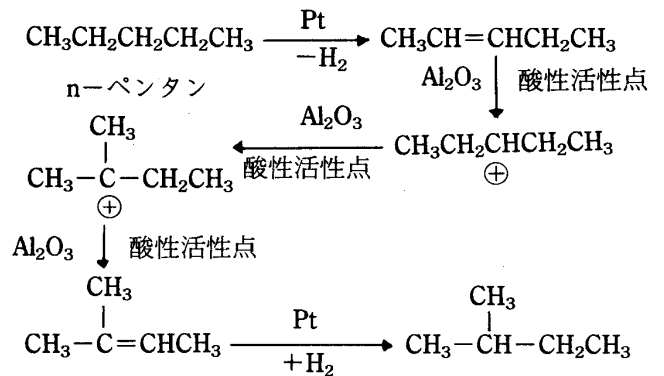
各種アルカンの脱水素環化によって生成するおもな芳香族は表-12のとおりである。³¹⁾

表-12 各種アルカンから得られる芳香族

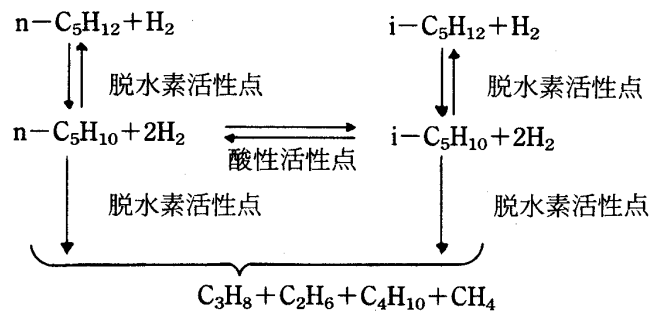
アルカン	生成する芳香族
n-ヘキサン	ベンゼン
n-ヘプタン	トルエン
2-メチルヘキサン	トルエン
n-オクタン	エチルベンゼン o-キシレン
3-メチルヘプタン	エチルベンゼン o-キシレン p-キシレン
2,5-ジメチルヘキサン	p-キシレン
n-ノナン	n-プロピルベンゼン o-メチルエチルベンゼン

なおアルカンは Pt-Al₂O₃触媒により芳香族化反応以外に、異性化および水素化分解反応を

行なう。たとえば、n-ペンタンの異性化機構は次のように推定されている。³²⁾



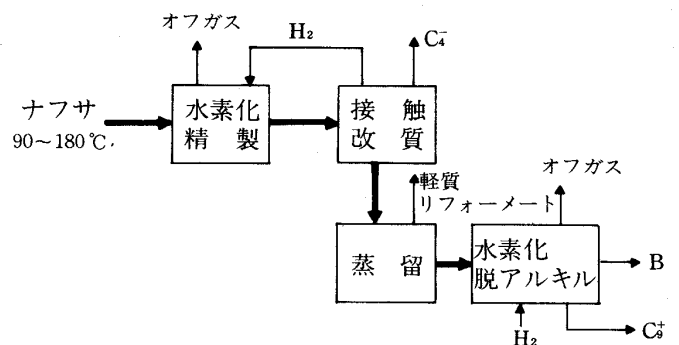
また異性化と水素化分解が同時におこる機構は、次のように推定されている。³³⁾



V. おわりに

以上、筆者らの検討した“芳香族抽出工程をもたない高純度芳香族製造プロセス”の概略について紹介した。このプロセスに類似した実用化プロセスとしては、ナフサ接触改質工程と水添脱アルキル工程を組合わせて芳香族抽出を行わないプロセスがある。³⁴⁾ このプロセスは、ベンゼンの製造を目的としたものであり、図-4のとおりである。

図-4 接触改質-脱アルキル工程のプロセス



代表的なこのプロセスであるハイディール法は現在 UOP 社で稼動中である。³⁵⁾ このハイディール法における水添脱アルキル工程は、使用触媒 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、反応温度 620 ~ 650°C、圧力 35atm., H_2 /原料油モル比 3 ~ 10 の操業条件で運転されている。この条件でアルキルベンゼンは脱アルキルされてベンゼンに変換し、共存するアルカンは、おもに水素化分解されて低級のオフガスとして除去される。

なお丹治ら³⁶⁾ はナフサの接触改質による芳香族化反応の際に得られる生成油と同時に得られる生成水素を利用して水添脱アルキルを行ない、蒸留のみで高純度のベンゼンを得る方式について一連の研究を発表している。

本稿に記した芳香族化精製プロセスは、方式としては上記ハイディール法に代表されるナフサ接触改質—脱アルキルプロセスの中の 2 つの工程を芳香族化精製という 1 つの工程で完結させるものであり、最も簡略化されたプロセスである。したがって、この芳香族化精製に使用される触媒は、従来のナフサ改質において使用されている触媒よりも若干過酷な条件で用いられる。このため、このプロセスに使用される触媒は、その性能の一層の向上はもちろんのこと同時にその使用条件に対応した触媒活性寿命の延長さらに使用後活性の低下した触媒の効果的な再活性化法などが、このプロセスを実用化するための今後の重要な課題である。

引用文献

- 1) 石油化学工業協会「石油化学工業の現状」(昭 52);
ペトロテック 2, No. 5 (1979)
- 2) 吉田, “これからの石炭化学工業” p.50 (1977)
技報堂出版
- 3) Yasui, H., Bull. Chem. Soc., JPN 33, 1493 (1960);
木村, 安井, 日化 75, 163, 300 (1954) など
- 4) 清田, 石油誌 12, 544 (1969)
- 5) 松本, 佐々木, 山内, 工化 70, 411 (1967)
- 6) Weissermel, K., et al., / 向山訳, “工業有機化学” p.307 (1981) 東京化学同人
- 7) 林, 橋本, 石油誌 15, 611 (1972)
- 8) 森田, 安井, 井上, 石川, 日特公 昭46-16672
- 9) Smith, M., “石油炭化水素化学” 7, 135 (1957)
共立出版
- 10) UOP, 日特公 昭35-2937
- 11) 末次, 安井, 吉田他, 日特公 昭43-27097
- 12) Grosse, A.N., et al., Ind. Eng. Chem., 32, 528 (1940) など
- 13) 橋本, 石油誌 13, 458 (1970)
- 14) 大森, ペトロテック 2, 122 (1979)
- 15) Kirkbride, C. G., Petrol Refiner, 30, 95 (1951)
- 16) Zelinski, N. D., Ber. 44, 3121 (1911)
- 17) 林, 橋本, 石油誌 15, 402 (1972)
- 18) Haensel, V., et al., “Proceeding of the 3rd International Congress on Catalysis” Vol. 1, I, 9, 294 (1965) North Holland Pub. Co.
- 19) Haensel, V., et al., Ind. Eng. Chem., 35, 632 (1943)
- 20) Keulmans, A. I. M., et al., J. Phys. Chem., 63, 476 (1959)
- 21) Sterba, M. J., et al., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 15, 2, (1976)
- 22) Kazanski, B.A., et al., Bull. acad. Sci., (USSR) 5, 473, 483 (1947)
- 23) Kazanski, B. A., et al., Ber., 69, 1862 (1936) など
- 24) Twigg, G. H., et al., Trans. Faraday Soc., 35, 1006 (1939)
- 25) Grosse, A. V., et al., Ind. Eng. Chem., 32, 528 (1940)
- 26) Archibold, R. C., et al., ibid., 37, 356 (1945)
- 27) 鈴木, 吉田他, 石油誌 8, 249 (1965)
- 28) Herington, E. F. G., et al., Proc. Roy. Soc. (London) 184A, 434 (1945)
- 29) Pines, H., et al., J. Catalysis, 1, 313 (1962)
- 30) Lester, G. R., ibid., 13, 187 (1969)
- 31) Hoog, H., et al., “Hydrocarbon Chemistry” p. 193 (1939) Gurney and Jackson Co.
- 32) Haensel, V., et al., Platinum Metals Review, 8, 1 (1964)
- 33) Myers, C. G., et al., Ind. Eng. Chem., 50, 1727 (1958)
- 34) 山本, 石油誌 10, 875 (1967)
- 35) 化学経済 12, 200 (1965)
- 36) 丹治, 徳久, 石油誌 9, 26, 279 (1966); 丹治, ibid., 9, 643 (1966) など