

Title	脱アルキル化反応に関する研究
Author(s)	内田, 章
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/28624">http://hdl.handle.net/11094/28624</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

【 6 】

氏名・(本籍)	内 田 章 <small>うち だ あきら</small>
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 526 号
学位授与の日付	昭 和 39 年 3 月 25 日
学位授与の要件	工学研究科 応用化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	脱アルキル化反応に関する研究 (主 査)
論文審査員委	教授 松田 住雄 (副 査) 教授 石野 俊夫 教授 大河原六郎 教授 大竹 伝雄 教授 小森 三郎 教授 桜井 洸 教授 新良宏一郎 教授 堤 繁 教授 坪村 宏 教授 八浜 義和 教授 三川 礼 教授 守谷 一郎

論 文 内 容 の 要 旨

コールタール，石炭の水添分解生成油，接触改質油などに多量に存するアルキル芳香族炭化水素，アルキルフェノール，アルキルピリジンの有効利用をはかる目的で，この基礎的研究を行なった。

本論文に述べられた内容を要約すると次のようになる。

第 1 編においては，コールタール中に存在するメチルナフタリンを原料として工業的に有用なナフタリンを製造するため，連続式高圧反応装置によってタール油を脱アルキル化した。

第 1 章においては，連続式高圧反応装置の試運転を兼ねて，反応温度，反応圧力，試料油供給速度，水供給速度，水素供給速度，ガス循環速度などの反応条件の，生成油のナフタリン濃度に及ぼす影響を検討した。その結果，反応温度，反応圧力が生成油のナフタリン濃成に大きく影響し，反応圧力は  $30\text{kg/cm}^2$  以上，反応温度は  $575^\circ\text{C}$  以上が望ましいことを認めた。

つぎに 4 種類の試料タール油を脱アルキル化し，試料油の性状のナフタリン収率に及ぼす影響を検討して，試料油としてはメチルナフタリン濃度の異なるものが適当であることを認めた。

第 2 章においては，反応温度  $650^\circ\text{C}$ ，反応圧力  $50\text{kg/cm}^2$ ，触媒量  $480\text{g}$ ，試料油供給速度  $0.5\text{ l/hr}$ ，水素供給速度  $0.5\text{ m}^3/\text{hr}$  で試料油を脱アルキル化して，ナフタリン収率などの時間的変動を検討した。その結果，実験初期において触媒の活性度の低下を認めたが，以後ほぼ一定の活性度を保持し，24 時間を経過しても変化が認められなかった。触媒の重量変化を検討した結果，反応中に触媒の重量が増加することを認め，増加量が筒内の温度分布とほぼ同一の分布を示すことを述べた。

つぎに滞留時間と，第 1 章で生成油のナフタリン濃度に大きく影響を与えるものと認めた反応温度，反応圧力の 3 反応条件の影響について検討した。その結果，反応温度  $600^\circ\text{C}\sim 650^\circ\text{C}$ ，反応圧力  $30\sim 50\text{ kg/cm}^2$ ，試料油供給速度  $0.5\sim 1.0\text{ l/hr}$ ，水素供給速度  $0.5\sim 1.0\text{ m}^3/\text{hr}$  の条件範囲内では，反応温度，反応圧力が高いほど，ナフタリン収率が向上することを認めた。またメタン，炭素の収率および液状生成物の収率に

ついて検討した結果、反応温度が高くなれば、試料油およびナフタリンの分解反応が顕著となるものと考えられることを述べた。

第2編においては、コールタールおよび石炭の水添分解生成油中に多量に存在するアルキルフェノールの脱アルキル化反応によって、フェノールを製造する方法の基礎研究として、クレゾールの脱アルキル化反応を検討した。

第1章においては、従来から高価な試薬を必要とし、かつ分析操作が複雑であったフェノール類の分析にガスクロマトグラフィーを応用するため、まずベンゼン類とフェノール類の保持時間比を検討した。

ベンゼン類とフェノール類の沸点およびメチル基の数と保持時間比との関係を検討した結果、ベンゼン類において認められていた沸点と保持時間比の対数との間の直線関係が、フェノール類においても成立すること、およびメチル基が分子内の他のメチル基あるいは水酸基に隣接していない場合には、メチル基の数と保持時間比の対数との間に直線関係が成立することを認め、同時に隣接している場合についても検討を加えた。またベンゼン類の保持時間比とそれに対応するフェノール類の保持時間比とを検討した結果、水酸基とメチル基が隣接している場合には、後者は前者の4.2~4.6倍、隣接していない場合には4.9~5.2倍となることを認めた。

つぎにアニリンを内部標準物質とする定量法を検討し、アニリンに対する各成分の面積比が重量比に比例し、かつほぼ等しいことを認め、この方法によってベンゼン類とフェノール類の混合物の確認、定量分析が可能であることを認めた。

第2章、第1節においては、まず活性アルミナを触媒として、反応温度550°C、反応時間60分でo-クレゾールを脱アルキル化して、生成油の組成を検討した。生成油中に、未反応のo-クレゾールとともに、ベンゼン、トルエン、キシレン、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、アントラセンを認め、o-クレゾールの脱アルキル化反応とともに、還元反応、異性化反応、不均化反応などが生起していることを認めた。

つぎに、調製した19種類の触媒を用い、反応時間30分、反応温度450°または500°C、クレゾールの含水率0または33モル%でo-クレゾールを脱アルキル化した。触媒としてコバルト-シリカ、活性アルミナなどが有効であり、一般に反応温度500°C、含水率0モル%で良好な結果が得られることを認め、同時に各触媒の反応特性について検討を加えた。

第2節においては、触媒として活性アルミナ、活性白土、酸化モリブデン-酸化コバルト-アルミナを用い、反応温度500°~550°Cでo-クレゾールを脱アルキル化して、反応時間、水素とクレゾールとのモル比などのフェノール収率に及ぼす影響を検討した。その結果、触媒として活性アルミナ、活性白土が有効であること、フェノールの究極収率に対して反応温度、反応時間および水素とクレゾールとのモル比などは顕著な影響を及ぼさないことを認めた。

第2章においては、クレゾール異性体の反応性を比較検討するため、m-クレゾール、p-クレゾールを脱アルキル化した。先に試みたo-クレゾールの結果と比較検討した結果、反応条件下においてm-クレゾールは比較的安定であって、o-クレゾール、p-クレゾールよりも脱アルキル化し難いことを認めた。

第3編においては、コールタールおよび石炭の水添分解生成油中に多量に存在するアルキルピリジンの脱アルキル化反応によって、ピリジンを製造する方法の基礎的研究として、 $\alpha$ -ピコリンの脱アルキル化反

応を検討した。

第1章においては、活性アルミナを触媒として $\alpha$ -ピコリンを脱アルキル化した。反応温度、液容空間速度、水素とピコリンとのモル比などの反応条件のピリジン収率に及ぼす影響を検討した結果、反応温度550°C、液容空間速度0.21(ml/hr/ml)、水素とピコリンとのモル比1.2~3.6 (mole/mole) が最適条件であろうと推定された。

第2章においては、酸化ニッケル-アルミナ、酸化モリブデン-アルミナ、酸化クロム-酸化バナジウム-アルミナを触媒として、反応温度450~650°C、水素とピコリンとのモル比 2.5~4.5 (mole/mole)、液容空間速度0.12~0.36 (ml/hr/ml) で $\alpha$ -ピコリンを脱アルキル化した。

その結果、ピリジンの単通収率は反応温度の上昇とともに増加するが、ピリジンの究極収率の最大となる反応温度は触媒によって異なり、酸化ニッケル-アルミナおよび酸化モリブデン-アルミナ触媒 においては550°C、酸化クロム-酸化バナジウム-アルミナ触媒においては 650°C において、ピリジンの究極収率が最大となることを認めた。また触媒としては酸化ニッケル-アルミナが有効であることを認めた。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は「脱アルキル化反応に関する研究」の成果をまとめたものであって、緒論、本文3編、結論からなっている。

緒論においては、本研究の意義およびその目的について述べている。近年の有機合成化学工業の進展とともに、芳香族炭化水素の莫大な需要が生じるに至った。このため、従来から芳香族炭化水素の供給源であった石炭乾留工業からの供給量だけでは、その需要を満し得なくなり、新しい供給源の開拓が望まれている。著者は、この問題の解決法として脱アルキル化反応をとり上げ、同時に未利用資源の有効利用をはかる見地から、コールタールあるいは石炭の水添分解生成油などに多量に存在するメチルナフタリン、クレゾールおよびピフリンの脱アルキル化反応の基礎的研究を行った。

第1編においては、連続式高圧反応装置を用い、活性アルミナを触媒としてコールタール中のメチルナフタリン留分を脱アルキル化する事によって、工業的に極めて有用なナフタリンを製造する方法に関する研究の成果を述べている。

第1章において連続式高圧反応装置の試運転をかねた予備実験を行った結果、反応温度、反応圧力が生成油のナフタリン濃度に大きく影響し、反応温度は575°C以上、反応圧力は30 kg/cm<sup>2</sup> 以上が望ましいことを認めた。

第2章においては、まず触媒の寿命を検討した。その結果、実験初期において触媒の活性度が低下するが、その後はほぼ一定の活性度を保持し、24時間を経過しても変化がない事を認めた。つぎに滞留時間、反応温度、反応圧力のナフタリン収率その他の特性値に及ぼす影響について検討した。その結果、反応温度600~650°C、反応圧力30~50 kg/cm<sup>2</sup>、試料油供給速度0.5~1.0l/hr、水素供給速度0.5~1.0 m<sup>3</sup>/hr の条件範囲内では、反応温度、反応圧力が高いほどナフタリン収率が向上することを認めた。また、メタン収率などについて検討して、反応温度が高くなるとともに試料油ならびにナフタリンの分解反応が顕著に生起することを指摘して、650°C以上の反応温度を採用することは有利でないことを明らかにした。

第2編においては、コールタールおよび石炭の水添分解生成油中に存在するクレゾールの脱アルキル化反応によるフェノールの製造に関する基礎的研究の成果を述べている。

第1章においては、フェノール類のガスクロマトグラフィーに関する研究の成果を述べている。従来から高価な試薬を必要とし、かつ分析操作が複雑であったフェノール類の分析にガスクロマトグラフィーを応用するため、まずベンゼン類とフェノール類の保持時間比を検討した。その結果、保持時間比と沸点ならびにその構造との間に、今まで知られていなかった一定の関係が成立することを見出した。また、アニリンを内部標準物質とする定量法を検討して、面積比が重量比に比例し、かつほぼ等しいことを認め、この方法によってベンゼン類とフェノール類の混合物の迅速な定性分析、定量分析が可能であることを明白にした。

第2章においては、クレゾールの脱アルキル化反応に関する研究の成果を述べている。まず調製した19種類の触媒を用い、反応時間30分反応温度450°または500°C、クレゾールの含水率0または33モル%でo-クレゾールを脱アルキル化した結果、コバルト-シリカ、活性アルミナなどが有効な触媒であることを見出し、一般に反応温度500°C含水率0モル%で良好な結果が得られることを認め、同時に各触媒の反応特性を比較検討している。さらに反応時間、水素とクレゾールとのモル比などのフェノール収率に及ぼす影響を検討した結果、フェノール収率に対して反応時間、および水素とクレゾールとのモル比は顕著な影響を及ぼさないことを認めた。また、クレゾール異性体の反応性の差異を検討するため、m-クレゾール、p-クレゾールを脱アルキル化して、先に試みたo-クレゾールの結果と比較した。その結果、反応条件下においてm-クレゾールは比較的安定であって、o-クレゾール、p-クレゾールよりも脱アルキル化し難いことを認めた。

第3編においては、コールタールおよび石炭の水添分解生成油中に存在する $\alpha$ -ピコリンの脱アルキル化反応によるピリジンの製造に関する研究の成果を述べている。

第1章においては、活性アルミナを触媒として $\alpha$ -ピコリンを脱アルキル化した。反応温度、液容空間速度、水素とピコリンとのモル比などの反応条件のピリジン収率に及ぼす影響を検討して、反応温度550°C、液容空間速度0.21 (ml/hr/ml)、水素とピコリンとのモル比1.2~3.6(モル/モル)が最適条件であると推定している。

第2章においては、酸化ニッケル-アルミナ、酸化モリブデン-アルミナ、酸化クロム-酸化バナジウム-アルミナを触媒として、 $\alpha$ -ピコリンの脱アルキル化反応を検討している。その結果、ピリジンの単通収率は反応温度の上昇とともに増加するが、ピリジンの究極収率が最大となる温度は触媒によって異なり酸化ニッケル-アルミナ、および酸化モリブデン-アルミナ触媒にあつては550°C、酸化クロム-酸化バナジウム-アルミナ触媒にあつては650°Cにおいてピリジンの究極収率が最大となることを認め、また、触媒としては酸化ニッケル-アルミナが有効であることを認めた。

以上要するに、本論文は従来から充分に解明されていなかったメチルナフタリン、クレゾールおよび $\alpha$ -ピコリンの脱アルキル化反応を詳細に検討して、多くの新しい事実を発見すると共に、各種反応条件の及ぼす影響を明白にし、かつその最適反応条件を示している。従つて本論文は、芳香族炭化水素の新しい供給源を開拓し、かつ未利用資源の有効利用への道を開いたものであつて、石炭化学ならびに石油化学上の今後の発展にも大いに寄与するものと考えられる。よつて、本論文は博士論文として価値あるものと認める。