論文

残油の水素化脱硫反応*

—硫黄, バナジウム, ニッケル及び窒素の除去反応に 及ぼす触媒担持金属組成の影響—

櫛山 暁**, 肥沼 豊**, 相沢 玲司**, 小林 悟**
西方宏之***, 井上 敬一**, 清水 吉一**, 江木 弘三**

Hydrodesulfurization of Residual Oil*

—The Effect of Chemical Composition of Catalyst on the Removal of Sulfur, Vanadium, Nickel and Nitrogen—

by Satoshi Kushiya**, Yutaka Koinuma**, Reiji Aizawa**, Satoru Kobayashi**,
Hiroyuki Nishikata***, Keiichi Inoue**, Yoshikazu Shimizu** and Kozo Egi**

Summary : To study the effect of chemical composition of Co-Mo-Al₂O₃ catalyst on the activity of sulfur, vanadium, nickel and nitrogen removal, the hydrodesulfurization of Khafji residual oil was carried out by the flow reactors at temperature of 370~420°C, pressure of 100 kg/cm², liquid hourly space velocity (LHSV) of 1.0 hr⁻¹ and H₂/oil ratio of 1,000 vol/vol. Catalysts were prepared by the impregnation method. The concentration of Mo was maintained constant at 4.3, 6.4 and 7.5 wt% and the Co/Mo atomic ratio was varied in the range from 0 to 1.3.

The following results were obtained.

- (1) The sulfur removal increased with increasing the Mo concentration and, at the constant Mo concentration of 4.3 and 6.4 wt%, it increased with increasing the Co/Mo atomic ratio. A peak desulfurization activity was observed at the Co/Mo ratio in the range from 0.5 to 0.6, irrespective of the Mo concentration.
- (2) Both the vanadium and nickel removal also increased with increasing the Mo concentration. The nickel removal was slightly increased by the addition of Co to the Mo-Al₂O₃ catalyst, but in the case of vanadium removal no effect of Co addition was observed.
- (3) The kinematic viscosity of product oil was closely related with the vanadium removal. Because most of the vanadium in the residual oil is concentrated in the asphaltene fraction and the kinematic viscosity of heavy oil is largely affected by its asphaltene content, the reaction of the removal of vanadium and asphaltene is considered to occur almost simultaneously.
- (4) Nitrogen was very difficult to remove. Even when the sulfur removal was over 80~90%, the nitrogen removal was only 30~40%.

1 結 言

残油の直接水素化脱硫反応においては、主反応としての脱硫反応以外に種々の複雑な副反応が進行する。これらの副反応のうち、アスファルテンなど極めて重質な留分の分解反応やバナジウム、ニッケルの除去反応は触媒活性劣化との関連で重要と考えられ、また重油燃焼に伴うばいじんの排出など大気汚染の点からも注目すべき反応である。また、残油中の窒素については、近年の窒素酸化物による大気汚染との関連で問題視されて

いる。

ところで、これら残油水素化脱硫反応において進行する諸反応のうち主反応である脱硫反応に関しては、これまで触媒組成や担体物性などの影響あるいは反応速度の諸点について数多くの研究が行われており、かなりの知見が得られている。これに対し、副次的に起こるバナジウム、ニッケル、アスファルテンなどの除去反応については反応条件や担体の細孔構造の影響などについて検討されている例があるが^{1)~3)}、いまだ研究例は少ない。もとより、残油の組成や構造は極めて複雑であり、油種によってもそれらが異なるため、反応の細部にまで立ち入って検討することは困難であるが、脱硫反応と同時に上記の副反応についても検討を加え、これらの反応相互間の関連性を調べることによって、水素化脱硫反応の内容をより詳しく理解し、ま

* 昭和51年6月11日受理

** 工業技術院公害資源研究所 (332 埼玉県川口市川口 3-1-1)
National Research Institute for Pollution and Resources
(3-1-1, Kawaguchi, Kawaguchi, Saitama 332)

*** 日本油化工業 (株) (Nippon Yuka Kogyo K.K.)

た触媒活性劣化など直接水素化脱硫反応において問題となっている諸点についても多少の知見を得ることができると考えられる。

以上のことから、我々はコバルト-モリブデン-アルミナ系触媒によるカフジ残油の水素化脱硫反応を行い、アスファルテン分解反応、バナジウム、ニッケル及び窒素の除去反応など、脱硫反応以外の副反応にも注目し、これら諸反応相互の関連性や反応温度、担持金属組成、担体細孔径などの影響について検討した。さらに、これらの諸点をより詳細に調べるため、脱硫油を各種の分離手段によって数成分に分け、各成分の挙動や反応性を検討した。

ここでは、これらの一連の研究のうち、脱硫反応、脱金属反応、脱窒素反応と担持金属組成との関連性について得た結果を報告する。

2 実験

2.1 原料油

原料油としては、カフジ残油を用いた。その主な性状を Table 1 に示す。

2.2 触媒

触媒担体には球形 γ -アルミナ (粒径 0.59~1.41 mm, 平均粒径 0.95 mm, 焼成温度 600°C) を用い、浸せき法により、モリブデンとコバルトを担持させた。蒸留水にモリブデン酸アンモニウムと硝酸コバルトを溶解し、ここに所定量の担体を投入して半日放置した後、ろ過、乾燥して空气中 550°C で 2 時間焼成した。浸せき液中のモリブデン酸アンモニウムと硝酸コバルトの濃度を变化させることにより、モリブデン担持量として 4.3 ± 0.3 , 6.4 ± 0.3 , 7.5 ± 0.3 wt%, Co/Mo 原子比として 0

~1.3 の範囲の触媒を調製した。

これらの触媒を用いて担持金属組成と触媒活性との関係を検討するに当っては、担持金属組成以外の触媒性状がほぼ近似していることが前提となる。この点を検討するため、調製したすべての触媒について主な物性を比較した。その結果、触媒の単位重量当りの表面積、細孔容積は、担持金属量が増すにつれて減少するが、単位容積当りのそれはすべての触媒においてそれぞれ $150 \sim 165 \text{ m}^2/\text{ml}$, $0.37 \sim 0.40 \text{ ml/ml}$ の範囲にあり、大きな差はなかった^{脚注 1)}。また、細孔分布もすべて Fig. 1 のようなパターンを有しており、細孔径 80~90 Å のものが全細孔容積の約 40%, 50~100 Å のものが約 90% を占めていた。これらのことから、上記で調製した多数の触媒の活性を比較するに当っては、触媒物性の影響を無視しうるものと判断した。

2.3 実験装置

実験は同一形式の固定床式流通反応装置を 3 基用いて行った。Fig. 2 に反応装置の概略を示した。反応管は長さ 3 m の二重管となっており、外管と内管の空洞部分の 3 点で温度調節を行った。内管の内径は 8 mm であり、この中に触媒を充てんした。

2.4 反応

触媒の活性試験は次のようにして行った。反応管に触媒を 100 ml 充てんし、まず圧力 100 kg/cm², 流量 100 l/hr, 温度 370°C の条件下で 1 時間、触媒を水素によって還元した後、予備硫化は行わず直ちに原料油の送を開始し、370°C で 30 時間、400°C で 10 時間、420°C で 10 時間の順で計 50 時間の反応を行った。この間、全圧力 100 kg/cm², LHSV 1.0 hr⁻¹, 水素対原料油比 1,000 vol/vol の条件は一定とした。反応開始後約 20 時間で活性がほぼ定常となるので、それ以後 2 時間ごとに脱硫油を採取し、20~30 hr, 32~40 hr, 42~50 hr に

Table 1 The Properties of Khafji Residual Oil

Specific Gravity (25/25°C)	0.9631
Kinematic Viscosity (cSt at 50°C)	428
Sulfur Content (wt%)	4.11
Nitrogen Content (wt%)	0.23
Asphaltene Content (wt%)	13.5
Vanadium Content (ppm)	86
Nickel Content (ppm)	24

Fig. 1 Pore Size Distribution of Fresh Catalyst

Fig. 2 Flow Sheet of Apparatus

脚注 1) 表面積、細孔容積は一般に触媒単位重量当りで表されるが、我々の実験では触媒容積一定 (担体アルミナ量一定) の条件下で活性比較を行ったので、触媒間の表面積、細孔容積の比較は単位容積当りの量で行うのが妥当である。

おける反応率の平均値を求めて個々の触媒の活性比較を行った。

2.5 分析法

脱硫油中の硫黄の分析は RI 法 (東芝 AGK-77108 型硫黄分析装置) で行い、ポンプ法で補正した。バナジウム及びニッケルの分析は、それぞれ JPI-5 T-1-59 T 及び JPI-5 S-10-73 の方法に従い比色法によって行った。窒素は Perkin-Elmer 社製の自動元素分析装置により分析した。アスファルテンは、脱硫油を減圧蒸留した後の残さに 20 倍量の *n*-ペンタンを加えて分離し、式 (1) によりアスファルテン分解率を求めた。

$$f = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

f : アスファルテン分解率

A_0 : 原料油中のアスファルテン含量 (wt %)

A : 脱硫油中のアスファルテン含量 (wt %)

触媒成分のコバルト、モリブデン、アルミニウムの分析は、触媒を炭酸ナトリウムとほう酸の混合物と共に白金ルツボ中で溶融した後、水溶液にして原子吸光法で行った。

触媒の表面積測定は、簡易 BET 法 (柴田迅速表面積測定装置) で行った。細孔容積及び細孔分布は、Aminco 社製 6 万 lb 水銀圧入式ポロシメーターにより測定した。

3 結果と考察

実験に用いた触媒の担持金属組成並びにこれらの触媒による硫黄、バナジウム、ニッケルの除去率を Table 2 にまとめて示した。

3.1 脱硫反応

Fig. 3 は、コバルト担持量をパラメーターとして、反応温度 370°C における脱硫率とモリブデン担持量との関係を示したものである。この図から、モリブデン担持量が増すにつれて脱硫率は次第に増加していくことがわかる。一方、コバルトの添加効果についてみると、コバルト担持量 0~1 wt% の範囲ではコバルト量の増加とともに脱硫率が著しく増大する (○, □, △) が、コバルト担持量がそれ以上になると、コバルト担持量が増しても脱硫率の増加はほとんど認められなくなる (●, ■, ▲)。

Fig. 4 に、モリブデン担持量をそれぞれ 4.3, 6.4, 7.5 wt% の付近ではほぼ一定とした場合について、各反応温度における脱硫率と Co/Mo 比との関係を示した。反応温度の影響は著しく、420°C では大部分の触媒が脱硫率 90% 以上の活性を示している。Co/Mo 比の影響を、まずモリブデン担持量 4.3 wt% の場合についてみると、Co/Mo 比の増加につれて脱硫率は逐次増大し、Co/Mo 比 0.5 付近に極大点が存在する。しかし、最高脱硫率を与える Co/Mo 比は 1.0 あるいはそれ以上と推定される。モリブデン担持量が 6.4 wt% の場合も同様の傾向を示しているが、Co/Mo 比 0.55 付近に極大点があり、この点における脱硫率がこの系の最

Table 2 Chemical Composition of Catalyst and the Removal of Sulfur, Vanadium and Nickel

Reaction Temp: 370°C, Pressure: 100 kg/cm²
LHSV: 1.0 hr⁻¹, H₂/Oil ratio: 1,000 vol/vol

Exp No.	Composition of Catalyst			Removal of S, V, Ni (%)		
	Mo (wt%)	Co (wt%)	Co/Mo	S	V	Ni
91	4.30	1.29	0.49	63	49	35
92	4.49	1.97	0.71	60	45	32
93	4.36	2.61	0.97	67	47	37
94	4.74	3.17	1.09	64	49	36
95	4.42	1.69	0.62	60	47	33
96	3.89	0.72	0.30	55	45	33
106	4.17	0.31	0.12	51	49	—
107	4.35	1.52	0.57	58	47	—
108	4.36	2.39	0.89	62	49	—
82	6.16	0.72	0.19	64	49	34
83	6.34	1.43	0.37	65	49	35
84	6.72	2.34	0.57	73	52	37
85	6.71	1.97	0.48	68	50	40
86	6.43	2.86	0.72	66	47	36
87	6.34	3.30	0.85	69	49	39
88	6.12	4.56	1.21	71	58	42
90	6.27	2.36	0.61	68	51	41
97	7.72	2.69	0.56	72	55	43
98	7.62	3.68	0.79	69	50	39
99	7.99	0.88	0.18	70	52	40
100	7.32	2.27	0.51	70	53	41
101	7.10	2.75	0.63	70	51	41
102	7.24	5.75	1.29	67	51	40
103	6.97	0.34	0.08	63	51	—
105	7.39	4.47	0.98	70	49	—
118	6.15	0	0	36	50	29
127	4.42	0	0	33	45	24
128	0	1.04	—	4	18	7
129	0	3.12	—	2	15	2

高である。モリブデン担持量 7.5 wt% の場合は前二者と異なり、Co/Mo 比 0.55 付近を境としてこれ以上 Co/Mo 比が増すと脱硫率はむしろ減少する傾向がみられる。これは藤堂ら⁴⁾が指摘しているように、担持金属量が一定以上になると、その分散性が次第に悪くなり、有効な活性点が減少すると考えることによって説明できよう。また、モリブデン担持量が 7.5 wt%

Fig. 3 Relation between Sulfur Removal and Mo Concentration

Fig. 4 Relation between Sulfur Removal and Co/Mo Atomic Ratio

の場合の最高脱硫率は、6.4 wt% の場合と比較してほとんど差がない。従って高脱硫活性を得るために必要なモリブデン担持量としては我々の用いた担体の場合、6~7 wt% 程度で十分であると考えることができる。なお、モリブデンを担持させないコバルト-アルミナ系触媒では反応温度 420°C においても脱硫率は 20% 程度であり、活性は極めて低かった。

以上が脱硫反応に関して得た結果であるが、残油水素化脱硫反応に用いられるコバルト-モリブデン-アルミナ触媒の担持金属組成の影響についてはすでに多くの報告がある。藤堂ら⁹⁾は、最適 Co/Mo 比はモリブデン担持量が増すにつれて減少し、モリブデン担持量が約 4.5, 6.0, 8.0 wt% の場合の最適 Co/Mo 比は、それぞれ 0.7 以上, 0.8, 0.5 の付近にあったと報告している。栗田ら¹⁰⁾は、モリブデン担持量 7 wt% の場合の最適 Co/Mo 比として 0.5~0.8 の値を得ている。また、モリブデン担持量がある一定量に達するまでは、その増加とともに脱硫率が増加することは両者ともに指摘しているところである。

我々の得た結果をこれらの報告と比較すると、全体の傾向についてはほぼ近似しているが、我々の場合モリブデン担持量の大小にかかわらず Co/Mo 比 0.5~0.6 の狭い範囲に極大点の認められた点が特徴的である。この原因を調べるため、脱硫反応前後の触媒物性の変化並びに脱硫反応後の触媒上のたい積カーボン量について検討を加えてみた。しかし、反応後の触媒の表面積、細孔容積、細孔分布、並びにたい積カーボン量のいずれをとっても、上記の現象を説明できるような結果は見出されなかった。しかし、上記の現象は、Co/Mo 比 0.5~0.6 の触媒において、他の触媒とは異なる何らかの高活性な触媒種が生成していたことを示すものと思われる。Richardson ら¹¹⁾は、コバルト-モリブデン-アルミナ触媒の磁気的研究から、活性なコバルト (Co*) と担持モリブデン量との比 (Co*/Mo) が 0.18 の場合に触媒固有活性が最大になることを示して、適当な初期 Co/Mo 比のもとでは、コバルトとモリブデンによって形成される高活性な触媒種が生成することを示唆しており、我々の用いた触媒調製条件下では、Co/Mo 比 0.5~0.6 の付近で、こうした高活性な触媒種が生成しているとも考えられる。しかし、触媒の構造と脱硫活性との関係については不明な部分が多いのが現状であるので、これらについては、数多くの研究成果を総合的に検討することによってしだいに解明されていくものと思われる。

我々の実験で得られたのと同様な結果は、以前にも Beuther ら¹²⁾が二段浸せき法で調製した触媒による接触分解軽油の脱硫

反応において見出している。ただし、Beuther らの場合には、極大点を与える Co/Mo 比が 0.3 付近にあり、我々の場合より小さい値を示している。この差が何に原因するのかは明らかではないが、触媒調製法の相違や原料油の相違などもその一因と考えられる。触媒調製を浸せき法で行う場合、モリブデンとコバルトはアルミナ上のテトラヘドラルサイトへ競争的に配位すると考えられている¹⁰⁾。また、上田ら¹³⁾はモリブデン (VI) が脱硫触媒作用の中心になっていると考えており、モリブデンとコバルトの担持順序を変化させると触媒上の常磁性種の生成量に大きな変化が生じ、その結果脱硫活性に影響があることを示唆している。これらのことは、コバルトとモリブデンを同時浸せきで担持させるか、二段浸せき法で担持させるかによって触媒の活性種の量や質に変化を与え、従って、脱硫率の極大点を示す Co/Mo 比にも差を生じさせることを示していると

Fig. 5 Relation between Vanadium Removal and Mo Concentration

Fig. 6 Relation between Vanadium Removal and Sulfur Removal

Fig. 7 Relation between Kinematic Viscosity and Vanadium Removal

Fig. 8 Relation between Kinematic Viscosity and Sulfur Removal

言えよう。一方、原料油が異なれば、その中に含まれる硫黄化合物の構造あるいは被毒成分などの共存物質の相違により、最適 Co/Mo 比が異なってくる可能性もあると考えられる。触媒調製法や原料油などの相違が、脱硫率の極大値を与える Co/Mo 比にどのように影響するかという問題は、実用的な見地からも興味のあるところであり、今後の検討が必要である。

3.2 脱バナジウム反応

脱バナジウム率とモリブデン担持量との関係を、コバルト担持量をパラメーターとして Fig. 5 に示した。各点はかなりのばらつきを示しているが、全体の傾向としてはモリブデン担持量が増すにつれて脱バナジウム率も増加している。一方、脱硫反応の場合と異なり、コバルトの添加効果はほとんど認められない。これらのことから、脱バナジウム反応においては、モリブデンが活性の主体になっていると考えることができよう。

脱硫反応と脱バナジウム反応におけるこの相違は Fig. 6 から明らかである。この図は、脱硫率と脱バナジウム率との関係を表したものであるが、両者の関係は担持金属種が異なるとそれぞれ全く独立している。すなわち、コバルト-モリブデン-アルミナ触媒では脱硫率の方が脱バナジウム率より上まわっているが、コバルト-アルミナ触媒では脱バナジウム率の方が脱硫率よりも圧倒的にすぐれており、また、モリブデン-アルミナ触媒ではそれらの中間的な傾向を示している。

以上の結果から、脱バナジウム反応の機構は脱硫反応のそれとはかなり異なったものであると考えられる。

脱バナジウム反応の内容を理解する上で一つの示唆を与えるものとして Fig. 7 に示す結果を得た。この図は、脱硫油の粘度と脱バナジウム率との関係を示したものであるが、我々の行った実験条件の範囲内では触媒の種類に関係なく、両者が良い相関を示している。これに対して、脱硫率と粘度は Fig. 8 に示したように、触媒の担持金属種が異なると明らかに別々の対応をなしている。粘度は分解反応の一つの指標と考えられることから、脱バナジウム反応が残油の分解と密接に関係していることが予想される。しかし、残油中のバナジウム濃度は硫黄濃度に比べると極端に小さく、単にバナジウムが除去される

Fig. 9 Relation between Vanadium Removal and Asphaltene Removal

Fig. 10 Relation between Nickel Removal and Mo Concentration

だけで粘度が大幅に低下することは考え難い。従って Fig. 7 の結果は、脱バナジウム反応に関連する別の反応が同時に起きていることを示すものとして理解するのが妥当である。バナジウムは残油中のアスファルテンに集中して存在する¹²⁾ことから、その反応としてはアスファルテンの分解反応を考えることができる。重質油の粘度がアスファルテン含量によって極めて大きな影響を受ける¹³⁾ことは上記の考え方を支持するものである。事実、Fig. 9 に示したように、脱バナジウム率とアスファルテン分解率とは、触媒の担持金属種にはあまり影響されことなく比較的良い相関を示している。従って、我々の用いた実験条件下においては、脱バナジウム反応と n -ペンタン不溶アスファルテンの分解反応とは、相互に密接な関連性をもって起こる反応であると考えることができる。

3.3 脱ニッケル反応

Fig. 10 に脱ニッケル率とモリブデン担持量の関係を示した。反応温度が 370°C の場合には、モリブデン担持量の増加に伴って脱ニッケル率が増す傾向があるが、反応温度が 420°C になるとモリブデン担持量の影響はほとんど認められない。コバルトの添加効果については反応温度が低い場合に若干認められるものの、脱硫反応の場合ほど顕著ではない。全体として、脱ニッケル反応と担持金属組成との関係は、脱硫反応及び脱バナジウム反応の中間的な様相を呈している。

Fig. 11 に脱ニッケル率と脱バナジウム率の関係を示した。脱ニッケル反応は脱バナジウム反応よりも起こり難いことがわかる。

3.4 脱窒素反応

脱窒素反応については、窒素の分析精度が十分なものではなかったため、詳しい検討は行わなかったが、代表的な試料につい

Fig. 11 Relation between Nickel Removal and Vanadium Removal

Table 3 Nitrogen Concentration in Product Oil (wt%)

	Co-Mo-Al ₂ O ₃ ^{a)}	Mo-Al ₂ O ₃ ^{b)}	Co-Al ₂ O ₃ ^{c)}
370°C	0.23 (63)	0.21 (33)	0.23 (2)
400°C	0.16 (84)	0.18 (66)	0.21 (8)
420°C	0.13 (93)	0.15 (83)	0.21 (15)

a) Mo 4.30 wt%, Co 1.29 wt%

b) Mo 4.42 wt%

c) Co 3.12 wt%

Figures in Parentheses are percentage sulfur removal.

て繰り返し測定を行い、Table 3 に示したような結果を得た。脱硫反応と異なり、脱窒素反応では担持金属組成よりも反応温度の効果の方が顕著に現れている。いずれの触媒系においても脱窒素反応は極めて起こり難く、脱硫率が 80~90% 以上に達する場合でも脱窒素率は 30~40% 程度にすぎなかった。コバルト-モリブデン-アルミナ触媒による直接水素化脱硫反応により、窒素も同時に高度除去することはかなり困難であると考えられる。

4 結 論

固定床式流通反応装置を用いて、反応温度 370~420°C, LHSV 1.0 hr⁻¹, 水素対原料油比 1,000 vol/vol, 全圧力 100 kg/cm² の条件下でカフジ残油の水素化脱硫反応を行い、浸せき法で調製したコバルト-モリブデン-アルミナ触媒について、担持金属組成が硫黄、バナジウム、ニッケル及び窒素の除去反応に与える影響を検討し、以下の結果を得た。

- 1) 脱硫率は少量のコバルトの添加によって著しく増大するが、コバルト担持量が多くなるにつれてその効果は小さくなる。モリブデン担持量が増すと脱硫率は増加するが、一定量以上になるとその効果はなくなる。モリブデン担持量を一定とした場合、Co/Mo 比 0.5~0.6 の狭い範囲に特異な極大点が存在した。
- 2) 脱バナジウム率はモリブデン担持量が増すと増大するが、コバルトの添加効果は認められなかった。脱バナジウム反

応は、脱硫反応とは独立して進行すると考えられる。脱バナジウム率とアスファルテン分解率の間には良い相関が認められたことから、脱バナジウム反応とアスファルテン分解反応とは密接に関連していると考えられる。

3) 脱ニッケル反応に対する担持金属組成の影響は、脱硫反応及び脱バナジウム反応の場合の中間的様相を示す。

4) 脱窒素反応は非常に起こり難く、脱窒素率は脱硫率の 1/2~1/3 程度であった。

引 用 文 献

- 1) Beuther, H., Schmid, B.K., 6th World Petrol. Congr., Section III, Paper 20, PD 7 (1963).
- 2) Ohtsuka, T., Hasegawa, Y., Takanari, N., *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **10**, 14 (1968).
- 3) Ohtsuka, T., Hasegawa, Y., Ono, T., *ibid.*, **11**, 3 (1969).
- 4) Inoguchi, M. et al., *ibid.*, **13**, 3, 11, 153 (1971).
- 5) 武松敏式ほか, 日化, **1974**, 2384.
- 6) Todo, N. et al., *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **14**, 89 (1972).
- 7) 栗田 学, 渡辺 孝, 高山直樹, 工化, **74**, 2264 (1971).
- 8) Richardson, J.T., *Ind. Eng. Chem., Fundamental*, **3**, 154 (1964).
- 9) Beuther, H., Flinn, R.A., McKinley, J.B., *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 1349 (1959).
- 10) Ashley, J.H., Mitchell, P.C.H., *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 2730.
- 11) 上田 壽, 藤田勝久, 藤堂尚之, 日本化学会第 30 春季年会, 3C 06 (1974).
- 12) 肥沼 豊ほか, 第 15 回石油学会研究発表会要旨集, 21 (1972).
- 13) Reerink, H., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **12**, 82 (1973).

1 月 号 予 告

巻 頭 言	桜井 俊男
座 談 会	石油精製の将来を語る..... { 生田 豊明, 遠藤 成蹊, 渋谷 芳雄, 斎藤 孟 津村 光信, 中川 進, 山口 隆章 }
総 説	北海の油田—その経済的側面—..... 神原 達 酵素によるセルロースの資源化..... 山中 淑雄 炭素質物質の接触的水添ガス化反応..... 富田 彰
論 文	アスファルトの加硫処理を特徴とする活性炭の製造 (第 1 報) 粒状活性炭の製造井尻 隆三, 花村 智明, 村川 喬, 安村 均, 小田 勝, 早川 敏夫, 田 仲 同 上 (第 2 報) ビーズ状活性炭の製造井尻 隆三, 花村 智明, 村川 喬, 安村 均, 小田 勝, 早川 敏夫, 田 仲 減圧残油の熱処理による石油ピッチの製造に関する研究 (第 1 報) ピッチの分別成分組成と 粘結性との関連性.....細井 提吉, 向田平八郎, 牧田 尚, 西村 淳, 福井 正行 同上 (第 2 報) 溶剤不溶分の生成速度.....細井 提吉, 向田平八郎, 牧田 尚, 西村 淳, 福井 正行 重質油の炭化に関する磁気化学的研究 (第 1 報) 重質油中のバナジル化合物の熱的 挙動とアルカリ金属の添加効果.....山田 能生, 真田 雄三 資 料 オイルタンカーの荷役自動化システムの現状と将来.....奥村 好問 講 座 プロセス経済評価 (第 3 回) —研究開発におけるプロセス評価—.....石川 八朗, 広田 哲也 解 説 スチームアイアン法について.....中口 省三 ステンレス鋼の応力腐食割れに対する環境側条件.....遅沢浩一郎 文 献 紹 介 資源.....加藤 正和, 田中彰一, 久米 羊一