Catalytic decomposition of p-cymene by activated clay.

By Masafumi Maki

(formerly of Meguro Institute of Chemical Research of Mitsui Chem. Ind. Co., Ltd.)

SYNOPSIS: Reaction mechanism of catalytic decomposition of p-Cymene by activated clay was studied and decomposition degree with the change of reaction temperature and space velocity was measured. Beside the main dealkylation reaction, dehydrogenation and demethanation reaction were occurred as side reaction. Changes of amount of toluol and propylene obtained by dealkylation of p-cymene were nearly parallel with temperature change and space velocity change, and the dealkylation ability of catalyst could be compare by the quantity of propylene approximately.

U. D. C. 66.097 : 547.536.21-023

シリカーアルミナ型触媒によるp-Cymeneの接触分解反応

—昭和28年4月17日受理—

元三井化学目黒研究所 牧 正 文

要旨 調製法を異にするシリカーアルミナ触媒を用い p-cymene を高温において接触分解してその分解機構を検討し、かつ各触媒の脱アルキル分解能を比較した。また周期律表第2, 3, 4属元素の酸化物を組合せた二成分触媒についても同じ実験を試みた。 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ が脱アルキル分解能の高いことを認めた。

また概略的ではあるが、これらの触媒中、シリカと上記周期律表中の酸化物を組合せた触媒はその酸化物の金属元素の原子半径の増大とともに脱アルキル分解によつて生成するプロピレン生成量が減少することが認められる。

前報において活性白土による p-cymene の分解機構について述べたが、本報においては調製法を異にするシリカーアルミナ触媒およびシリカあるいはアルミナに周期律表第2, 3, 4属元素の酸化物を組合せたシリカーアルミナ型二成分触媒による p-cymene の接触分解をおこない、分解機構を検討しあわせて分解能の比較をおこなつた。

各触媒のX線廻折結果をあわせて報告する。

(I) シリカーアルミナ触媒

酸による精製度の高い活性白土が p-cymene の脱アルキル分解能が高いことは、構造の似た合成シリカーアルミナ触媒の分解能の高いであろうことを示唆するものである。合成法を変えてつくつた種々のシリカーアルミナ触媒を用いて p-cymene を高温で分解した結果を第1表に示す。(括弧内の数字は原料 p-cymene 100g 使用のさいの各数量、プロピレンはこの場合gで示す) 実験法は前報の活性白土の場合と全く同様である。

脱アルキル分解能の比較は生成トルオールをもつてするのが正しいが前報でのべたとおり大凡はプロピレン発生量で比較できるので、本報ではプロピレン量で比較した。

結果に対する考察

1) 脱アルキル分解能の高い $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-2}$ の場合などは活性白土の場合と全く同様な分解機構を示しており、主反応は脱アルキル反応で脱水素、脱メタン反応などは僅少である。

2) プロピレン発生量のもつとも多い触媒は珪酸ソ

第1表 シリカーアルミナ型触媒による p-cymene の接触分解反応

No	触媒	反応温度 ℃	予熱温度 ℃	p-cy-mene 滴下速度 l/lcat/hr	同使用量 g	生成油分				
						全量 g	各成分g			
							トルオール	Methyl Styrene	未反応p-cymene	高沸点部
102	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -1	550	180	0.607	29.4 (100)	28.2 (96.0)	—	6.2 (20.9)	—	—
103	同上	620	180	0.593	43.3 (100)	32.8 (76.0)	—	16.2 (37.6)	—	—
401	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -2	470	180	2.64	68.4 (100)	49.3 (72.2)	33.6 (49.2)	2.2 (3.3)	2.5 (3.7)	6.9
402	同上	510	180	0.662	44.2 (100)	30.7 (69.5)	24.5 (55.5)	1.3 (2.9)	2.4 (5.4)	1.6
502	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -3	450	180	0.560	24.4 (100)	16.6 (68.0)	—	—	—	—
501	同上	510	—	—	63.35 (100)	44.3 (70.0)	—	—	—	—
701	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -4	510	180	0.496	30.6 (100)	21.2 (69.3)	—	1.7 (5.4)	—	—
1301	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -5	510	180	0.532	27.9 (100)	18.7 (67.1)	—	—	—	—
2001	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -6	510	220	0.484	32.0 (100)	20.5 (64.1)	—	—	—	—
2002	同上	420	200	0.514	38.8 (100)	28.3 (73.0)	—	—	—	—
2003	同上	370	180	—	32.9 (100)	25.2 (76.7)	—	—	—	—

No	触媒	粗油炭素 臭素価	生成量 g	全量 l	生成ガス							
					CO ₂	O ₂	CO	成分%				H ₂
								プロピレン	エチレン	パラフィン 平均炭素数		
102	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -1	29.4	—	0.55 (1.87)	0.4	2.5	0.0	7.6 (0.26)	0.0	1.35	9.4	12.6
103	同上	67.0	—	9.80 (22.6)	0.2	4.7	2.1	6.5 (2.77)	4.5	1.02	19.2	40.2
104	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -2	6.1	0.26 (0.38)	7.57 (11.0)	1.5	0.8	0.0	88.2 (18.30)	0.0	1.67	1.2	1.2
402	同上	5.7	—	5.28 (11.9)	4.8	1.0	0.0	82.0 (18.35)	0.2	2.1	1.5	1.5
502	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -3	—	—	2.26 (9.28)	0.8	1.6	0.0	48.6 (8.40)	2.3	2.23	17.8	6.7
501	同上	—	—	7.98 (12.6)	0.6	2.5	—	51.2 (12.12)	10.0	1.64	11.2	10.0
701	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -4	10.6	—	3.62 (11.8)	0.4	1.2	0.0	56.3 (12.5)	3.3	2.12	14.0	9.8
1301	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -5	—	—	3.25 (11.7)	0.6	1.3	—	65.2 (14.25)	1.9	1.54	4.5	6.2
2001	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -6	—	—	3.99 (12.5)	0.8	2.3	—	40.3 (9.42)	3.3	1.68	13.9	16.5
2002	同上	—	0.50 (1.29)	2.92 (7.54)	0.8	1.9	—	58.5 (8.30)	2.5	2.4	7.3	6.1
2003	同上	—	—	1.67 (5.08)	1.2	0.0	2.9	55.2 (5.25)	0.8	2.24	9.4	3.7

ーダとアルミ明ばんとの共洗法で調製した $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-2}$ で、水素、パラフィン発生量も少く脱アルキル以外の副反応の少ないことを示している。2番目としてはシリカゾルを用いた $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5}$ で前述のものより多少水素、パラフィン量が増加する。つぎにはシリカゲルを用いた $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-3}$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-4}$ がほとんど似た結果を示している。後者は触媒調製途中水酸化アルミニウムをつくるのに加水分解を用いており、前者はアンモニアで沈澱させている。ただし $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-3}$ はエチレン発生量がかなり多い。シリカゾルとアルミナゾルとを混合してつくった $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-6}$ はさらにプロピレン発生量が少く、水素、パラフィン発生量がかなり増加している。以上各触媒を通観するとプロピレン発生量が順次減少しているにもかかわらず全発生ガス量に大差がないのは注目すべきことである。珪酸ソーダと硫酸アルミニウムから共洗法でつくられた $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-1}$ がガス発生量、プロピレン発生量ともにきわめて少ないのは意外で、本触媒調製のさい

焙焼後非常に収縮してきわめてかたい触媒になつたが、これが吸着面積を減少させた一原因であつたかもしれない。

触 媒 調 製 法

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-1}$ 珪酸ソーダ 250cc (SiO_2 1.65mol, Na_2O 0.513mol 含有) を水 150cc で希釈し、これを $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 80.7g を水 350cc に溶解した溶液に攪拌しながら加える。沈澱を濾過、洗滌、乾燥、粉末化、錠剤とする。

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-2}$ 珪酸ソーダ 400cc (SiO_2 0.64mol, Na_2O 0.20 mol 含有) を $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 80g を水 150cc に溶解した溶液に 45°C で加え沈澱を濾過水洗、乾燥、錠剤とする。

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-3}$ シリカゲルを硝酸アルミニウム溶液に漬けておき硝酸アルミニウムのしみこんだゲルをとりだしてアンモニア水の中に入れ、ゲルの内部に水酸化アルミニウムの沈澱をつくり、乾燥して用いる。

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-4}$ 80°C で乾燥させたりシリカゲル200

第2表 シリカーアルミナ型触媒による p-cymene の接触分解反応

No.	触 媒	反応 温度 $^\circ\text{C}$	予熱 温度 $^\circ\text{C}$	p-cy- mene 滴下速度 l/lcat/hr	同 使用量 g	生 成 油 分				
						全 量 g	各 成 分 %			
							トル オール	Methyl Styrene	未反応 p-cymene	高沸点 部 分
801	$\text{SiO}_2\text{-MgO-1}$	510	180	0.608	33.4 (100)	23.15 (69.3)	—	—	—	—
901	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-1}$	510	180	0.614	26.3 (100)	18.1 (68.8)	—	—	—	—
902	同 上	510	180	0.976	21.1 (100)	18.0 (85.3)	—	—	—	—
5001	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-2}$	510	180	1.08	21.0 (100)	18.7 (89.2)	—	—	—	—
3001	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-1}$	510	180	0.628	28.9 (100)	19.1 (66.2)	—	—	—	—
1001	$\text{TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$	510	180	—	7.95 (100)	6.0cc	—	—	—	—
1601	$\text{SiO}_2\text{-CaO-1}$	510	180	—	11.7 (100)	12.0cc	—	—	—	—
1801	$\text{SiO}_2\text{-CaO-3}$	510	180	0.457	22.9 (100)	23.0cc	—	—	—	—
1901	$\text{SiO}_2\text{-CaO-4}$	510	180	0.578	31.9 (100)	35.0cc	—	—	—	—
1501	$\text{SiO}_2\text{-SrO-1}$	510	180	0.637	6.05 (100)	4.8cc	—	—	—	—
1401	$\text{SiO}_2\text{-ZnO-1}$	510	180	0.660	29.8 (100)	25.2 (84.7)	—	—	—	—
1402	$\text{SiO}_2\text{-ZnO-2}$	510	180	0.590	32.9 (100)	29.9 (91.0)	—	—	—	—
1101	$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$	510	180	0.957	22.4 (100)	18.3 (81.7)	—	—	—	—
4001	$\text{SiO}_2\text{-PbO-1}$	500	220	0.658	3.8 (100)	2.0cc	—	—	—	—

No.	触 媒	粗 油 炭 素		生 成 ガ ス								
		臭素価	生成量	全 量 <i>l</i>	成 分 %							
					CO ₂	O ₂	CO	プ ロ ビ レ ン	エ チ レ ン	パラフィン		H ₂
										平均炭素数	%	
801	SiO ₂ -MgO-1	9.6	0.114 (0.34)	3.98 (11.9)	0.6	0.8	0.0	8.13 (18.3)	0.8	1.38	3.4	2.3
901	Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -1	—	—	4.24 (16.2)	0.7	2.7	—	42.3 (12.8)	2.9	1.36	9.0	25.2
902	同 上	—	—	1.49 (7.1)	0.0	—	—	52.3 (6.93)	—	—	—	—
5001	Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -2	—	—	0.57 (2.70)	—	—	—	10.35 (0.53)	—	—	—	—
3001	Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -1	—	—	3.92 (13.5)	0.6	0.2	1.2	58.0 (14.73)	1.2	1.37	11.4	14.7
1001	TiO ₂ -B ₂ O ₃	—	—	0.25 (3.15)	—	—	—	—	—	—	—	—
1601	SiO ₂ -CaO-1	—	—	0.15 (1.28)	—	—	—	—	—	—	—	—
1801	SiO ₂ -CaO-3	—	—	0.50 (2.18)	—	—	—	—	—	—	—	—
1901	SiO ₂ -CaO-4	—	—	0.29 (0.91)	—	—	—	14.7 (0.25)	—	—	—	—
1501	SiO ₂ -SrO-1	—	—	0.18 (3.00)	—	—	—	3.0 (0.17)	—	—	—	—
1401	SiO ₂ -ZnO-1	—	—	2.41 (8.10)	0.6	0.2	2.1	33.7 (5.10)	0.8	1.50	5.4	30.4
1402	SiO ₂ -ZnO-2	—	—	1.25 (3.80)	—	—	—	15.4 (1.10)	—	—	—	—
1101	SiO ₂ ZrO ₂	—	—	1.49 (6.65)	0.6	1.4	0.0	62.1 (7.80)	0.5	1.67	2.4	4.7
4001	SiO ₂ -PbO-1	—	—	0.1 (2.64)	—	—	—	20.2 (1.0)	—	—	—	—

g を AlCl₃・6H₂O 48g を水 500cc に溶解した液に漬
け 100°C で 1hr 沸騰させる。さらに蒸発皿で水分が
ほとんどなくなるまで煮つめ、洗滌、乾燥して用いる。
SiO₂-Al₂O₃-5 シリカゾル 235g (SiO₂ 0.80mol 含有)
を Al (NO₃)₃・9H₂O 17.6g の水溶液に少し加熱して
攪拌しながら混合し、これに 18.64% NH₄OH 100cc
を加える。沈殿を濾過、水洗、乾燥、錠剤とする。
SiO₂-Al₂O₃-6 シリカゾルとアルミナゾルとをボール
ミル中で練りあわせてつくつたものである。

以上の各触媒はいづれも使用前 200°C, 500°C の 2
段で加熱処理して用いる。

(II) シリカーアルミナ以外の成分触媒

周期律表第 2, 3, 4 層元素の酸化物を 2 つ組合せた二成
分系触媒を合成し p-cymene の接触分解をおこない、
分解機構を研究し、あわせて脱アルキル分解能を比較
した。実験法は前と同じである。結果は第 2 表に示す
とおりである。(括弧内の数字は第 1 表と同じ)

結果に対する考察

1) SiO₂-MgO-1, Al₂O₃-B₂O₃ 等は脱アルキル分
解能高くその分解機構はほぼ活性白土と同様である。

2) シリカ含有触媒について：珪酸ソーダと各金属
塩を共沈させてつくつた触媒について、そのプロビレ
ン発生量の順序に各触媒を並べるとつぎの如くなる。

(ただし SiO₂-ZrO₂ 触媒のみシリカゾルを使用。ま
た SiO₂-CaO-1 については生成ガス総量のみしか測
定しなかつたので、この場合に限りガス量で順位づけ
た。)

SiO₂-Al₂O₃-2 > SiO₂-MgO-1 > SiO₂-ZrO₂ > SiO₂-
ZnO-1 > SiO₂-ZnO-2 > SiO₂-PbO-1 > SiO₂-CaO-
1 > SiO₂-CaO-4 > SiO₂-SrO-1

一方 SiO₂ に対して組合せられた各酸化物中の金属元
素の原子半径をしめすとつぎのとおりである。(Gold-
schmidt による値で配位数 12 のときの値。単位 Å)

Al 1.43, Mg 1.60, Zr 1.60, Zn 1.37, Pb 1.74,
Ca 1.97, Sr 2.16 これをみると触媒のプロビレン発
生量順位と SiO₂ に対して組合せられた酸化物の金属元

素の原子半径の増大順位とは Zn の場合を例外として一致している。(ただし元素の配位数に対して考慮していない)。

ここに注意すべきことは、前のシリカーアルミナ触媒の場合と異つてプロピレンの発生量が減少するとともに一、二の例外はあるがガス発生量も減少していることである。すなわちこの場合上述の金属元素の原子半径増大とともにその触媒を用いた場合、ガス発生量、生成ガス中のプロピレン含有率はともに減少し、したがつて発生プロピレン量も減少することである。これは上述の原子半径増大とともに、吸着面積を減少させる作用と脱アルキル分解を減少させる作用とが重つて起つているように想像される。

3) アルミナ含有触媒について：この触媒については比較実験例も少く触媒調製法も異なるので比較は困難であるが、原子半径の小さい硼素を含む $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-1}$ 触媒がかなりプロピレン発生量が多いことは注目すべきことと考える。

触 媒 調 製 法

$\text{SiO}_2\text{-MgO-1}$ 比重 1.39 珪酸ソーダ 167.3g を水 2l で希釈した溶液中に $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 162g を水 500cc に溶解した溶液を加える、沈澱を濾過水洗、110°C で乾燥する。

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-1}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 100g, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 7.8g, conc HCl 9.5cc, H_2O 20cc の溶液中に NaOH 20.1g, Na_2CO_3 26.5g, H_2O 112g の溶液を攪拌しながら加えるとしばらくして急に大量の沈澱ができる。これに NaOH 溶液を少し加えて弱アルカリ性として濾過、水洗、乾燥、錠剤とする。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-2}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 100g, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 7.8g, conc HCl 9.5cc, 水 300g 中に conc NH_4OH 95cc を加え、沈澱を濾過、水洗、乾燥、錠剤とする。

$\text{TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 35g を硼酸 6.43g を溶解した水溶液中に混じり蒸発皿中で加熱攪拌して濃縮し乾燥錠剤とする。

$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ シリカゾル 66g (SiO_2 0.226mol 含有) に $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 7.1g の水溶液を加え、さらに Na_2CO_3 2.12g, NaOH 1.16g を含む水溶液を加えてきた沈澱を水洗、乾燥し、錠剤とする。

$\text{SiO}_2\text{-ZnO-1}$ ZnCl_2 109g を 300cc の水に溶解し、これを比重 1.39 の珪酸ソーダ 167.3g を水 2l で希釈した液に攪拌しながら加えて沈澱をつくり、 Cl^- が認められなくなるまで水洗し 110~115°C で乾燥、錠剤とする。

$\text{SiO}_2\text{-SrO-1}$ 上記 $\text{SiO}_2\text{-ZnO-1}$ 調製法において Zn

Cl_2 のかわりに $\text{SrCl}_2\cdot \text{SrCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 106.7g を用いる他は同じである。

$\text{SiO}_2\text{-CaO-1}$ 同じく ZnCl_2 のかわりに $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 160.1g を用いる他は同じである。

$\text{SiO}_2\text{-CaO-3}$ CaO 45.3g を水 500cc で練り、シリカゾル 235g (SiO_2 0.80mol 含有) を水 100cc で希釈した液に攪拌しながら加える。沈澱を濾過、水洗、乾燥、錠剤とする。

$\text{SiO}_2\text{-CaO-4}$ 比重 1.39 の珪酸ソーダ 167.3g を水 120cc で希釈した液を $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 49.4g を水 1,500cc に溶解した液に攪拌下に徐々に加えて、沈澱を濾過、水洗、乾燥、錠剤とする。

$\text{SiO}_2\text{-ZnO-2}$ 比重 1.39 の珪酸ソーダ 167.3g を水 120cc で希釈した液を ZnCl_2 33.7g を 1l の水に溶解した液に攪拌下に滴下し、沈澱を洗滌、濾過、乾燥、錠剤とする。

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-1}$ $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 150g に 12N の NH_4OH 50cc を加え $\text{Al}(\text{OH})_3$ の沈澱をつくり。濾過、水洗しこれを H_3BO_3 38.4g を含む水溶液 1l に加え、湯浴上で約 20hr 攪拌練合せ、濾過、水洗、乾燥、錠剤とする。

$\text{SiO}_2\text{-PbO-1}$ $\text{SiO}_2\text{-ZnO-1}$ の調製法において ZnCl_2 のかわりに $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 264.8g を用いる他は同じである。

以上の各触媒は使用前 200°C, 500°C で二段に加熱処理する。

(Ⅲ) 触媒の X線解析

1. 前報で述べた活性白土、上掲のシリカーアルミナ触媒、またそれ以外のシリカーアルミナ型二成分系触媒も脱アルキル分解能が著しく異なるものがある。その差異を知る一助として触媒の組成を分析し、またデバイ・シェーラー粉末法で触媒の X線廻折写真をとつた結果を触媒のプロピレン発生量の順に第 3 表に、また第 4 表に参考として Al_2O_3 およびシリカゲルのみ (加熱処理はシリカーアルミナ触媒の場合と同じ) の X線廻折結果をあげる。

結果に対する考察

触媒組成の分析は X線廻折に対する参考資料および組成変化の触媒の分解能に対する参考のためにおこなつたが、シリカーアルミナ触媒に対するものを比較例としてみても組成変化は分解能に対して余り大きな影響を有しないようである。

X線廻折の結果は SiO_2 を含む触媒ではシリゲル単独の場合と、また Al_2O_3 を含む触媒では Al_2O_3 単独の場合と同じような廻折線が得られている。すなわち

第3表 シリカ・アルミナ型触媒による

p-cymene の接触分解反応

No.	触媒	触媒分析値 (モル比)		触媒のX線廻折 強度 d(Å)	
1	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -2	SiO ₂ 10.45	Al ₂ O ₃ 1	Sb	4.12
2	SiO ₂ -MgO-1	SiO ₂ 3.08	MgO 1	Sb W	4.37 2.57
3	活性白土 1	SiO ₂ 9.82	Al ₂ O ₃ 1		
4	活性白土 2	SiO ₂ 12.07	Al ₂ O ₃ 1	S W	4.18 2.54
5	Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -1	Al ₂ O ₃ 6.26	B ₂ O ₃ 1	Sb W	4.37 1.444
6	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -5				
7	Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -1	Al ₂ O ₃ 5.18	ZrO ₂ 1	Sb W	4.20 1.400
8	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -6	SiO ₂ 8.31	Al ₂ O ₃ 1	Sb	4.27
9	SiO ₂ -ZrO ₂				
10	SiO ₂ -ZnO-1				
11	SiO ₂ -ZnO-2	SiO ₂ 3.27	ZnO 1	Sb	4.27
12	Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -2				
13	TiO ₂ -B ₂ O ₃				
14	SiO ₂ -PbO-1				
15	SiO ₂ -CaO-3				
16	SiO ₂ -CaO-1	SiO ₂ 3.16	CaO 1		
17	SiO ₂ -CaO-4	SiO ₂ 3.51	CaO 1	Sb	4.30
18	SiO ₂ -SrO-1	SiO ₂ 2.66	SrO 1		

第4表 γ -Al₂O₃, シリカゲルのX線廻折

γ -Al ₂ O ₃		シリカゲル	
強度	d(Å)	強度	d(Å)
S	4.28	S	4.07
VW	2.00	W	2.52
W	1.51		
M	1.42		

添加した他の酸化物の影響があらわれていない。ただしシリカゲル, アルミナ単独の場合に比して幾分格子間隔がひろかつたような恰好になっているから, その程度と分解能との間には関係が認められない(Al₂O₃-ZrO₂のみわずかに上と反対に狭まっている)廻折線の数も少く, X線結果からだけでは分解能との間に確かな推論もでき難いから, 概してX線廻折の点からは差異が認められないようである。第1図に廻折の参考として触媒粒子の大きさを知るために撮影した SiO₂-Al₂O₃-2 の電子顕微鏡写真をあげる。

第1図 SiO₂-Al₂O₃-2 の電子顕微鏡写真
× 20,000

本研究に際し御指導をいただいた三井化学目黒研究所長安田三郎氏, ならびに発表に際し種々御伝宜を与えられた副社長榎本好文氏, 参与岩崎高雄氏, 所長鳥居保治氏に深謝致します。なお実験に熱心に従事された広瀬敏男君に厚く感謝致します。

Catalytic decomposition of p-Cymene by Silica-Alumina type catalysts

By Masafumi Maki

(Formerly of Meguro Institute of Chemical Research of Mitsui Chem. Ind. Co., Ltd.)

SYNOPSIS:-Mechanism of catalytic decomposition of p-Cymene by Silica-Alumina catalysts which prepared with various methods was studied and dealkylation ability of individual catalyst was estimated. Same experiment was tried with other 'Silica-Alumina type catalysts consisted of two oxides and the element of which belongs to the Periodic System II, III, IV. Among which, $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ catalysts have been admitted to have high dealkylation ability. Generally speaking, in the case of catalyst which consisted of Silica and oxide, the metal element of oxide belongs to Periodic System II, III, IV, the larger the atomic radius of its element, the smaller the amount of Propylene which produced by catalytic dealkylation of p-Cymene with this catalyst.

待望の「燃料便覧」発売！

現場で役立つ生きた燃料技術データ

本会々員に限り特価提供

クロース製	定 価 1,200円	丸善特価 (7月末日まで) 1,100円	本会特価 (7月15日まで) 1,000円
総 革 製	1,600円	1,500円	1,350円

前回本誌(312号)会告覧の丸善特価1,000円となつておりましたのは誤りにつき1,100円と訂正致します。

東京都中央区横町3の1

社団法人 燃 料 協 会