出る酸素はコック C₁ によりその流速を加減せられ、かつ圧力を減ぜられて乾燥瓶 D, 安全装置 E, 流速計 F をとおつて反応管 I に送られる。またイソプロピルアルコールの供給速度は水銀押出器 G₂ の毛細管の大きさを変えることにより調節せられ、一定流速で反応管中へ送られる。反応管の電気炉への入口および出口の部分は保温材を巻きつけて、光が反応管中に入るのを防止した。反応生成物は寒剤（水—食塩）で冷却せられ、捕集器 O によつて捕集し、未反応酸素と分離した。

C. 反応生成物の分析

捕集器より採取した液状生成物に 2N-塩酸の 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンの飽和溶液を加えるとカルボニル化合物はヒドラゾンとなつて沈殿した。これをアルコールにて再結晶を行つた結果融点 123.5~124°C を示した。

これはアセトンの 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの文献値⁷⁾と一致し、混融試験の結果、融点降下を認めなかつた。従つてカルボニル化合物はアセトンであることを確認した。

つぎに液状生成物に、その 2 倍量（容積）の水を加え、アセトン、未反応イソプロピルアルコールを溜出せしめると、過酸化水溶液が得られた。この過酸化物を確認するため、得た水溶液について、つぎの定性試験を行つた。

(a) 過マンガン酸カリの硫酸酸性溶液を加えると直ちに脱色せられる。

(b) リトマスが漂白せられる。

(c) チタンの硫酸酸性溶液を加えると黄色を呈する。

(d) 三酸化クロムに稀硫酸を加えたものと混ざれば青色を呈し、これにエーテルを加えると青色はエーテル層に移行する。

(e) 0.1mol の硫酸第二セリウム溶液に濃炭酸カリ溶液を過剰に加え最初に生成した炭酸第二セリウムが複塩となつて溶解した透明な液で、過酸化水溶液を処理すると、溶液は黄色より褐色に変化する。

(f) 過酸化水濃縮水溶液（30mmHg で濃縮し、H₂O₂ として 20wt% のものを WO₃ を触媒として 75°C で 4hr アリルアルコールと処理すると、グリセリンを生成した。すなわち二重結合のヒドロキシ化が可能である。

以上 (a)~(f) の結果は、いずれも得た過酸化物が過酸化水素であることを支持するものであり、特に (c) の反応は過酸化水素の最も特異的な反応であるこ

とから、過酸化水素の生成を確認した。

なお、本実験において過酸化水素の定量には沃素法⁸⁾を採用し、アセトンは 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンを生成せしめて定量した。

D. 実験結果および検討

(1) 充填物および反応管

本研究を行うに当たり、充填物および反応管材質の問題はきわめて重要である。M. Hauser⁹⁾ は過酸化水素蒸気が 100~500°C の温度において銅、鉄、硝子、磁器上で少しく分解し、また白金、パラジウム、石棉、軽石、アルミニウム粉は完全に過酸化水素蒸気を分解すると報じている。

このことより反応管として硬質硝子管を用い、充填物として硝子片、硝子綿、石英片、磁器片、木炭、金属酸化物（BaO, MgO）を試験したが、いずれのときも生成物中に過酸化水素の存在を検出し得なかつた。（反応条件：常圧，320°C，イソプロピルアルコール：酸素=2:1 モル比，滞留時間 30sec~5min）。このことは過酸化水素が生成しても充填物面上で直ちに分解せられることを示しており、この酸化反応に対しては充填物の存在は不適当と考えられる。

また反応管材質としては過酸化水素の不安定性より考えて、多孔質のものは避けなければならない。金属製のものは過酸化水素を接触的に分解するので不適当である。反応管として硬質硝子および石英管を用いた結果、前者がよいことがわかつた（第 2 図，第 1 表の ①② と ⑪ とを比較），第 2 図および第 1 表は反応管内面の前処理条件を検討した結果を示すものである。

第 2 図および第 1 表よりわかるように、この酸化反応は反応管壁の状態により著しく左右せられる。①②のように前歴のない新しい反応管を用いたときには最初は過酸化水素の生成量は少いが、長時間反応を続行

第 2 図 反応管処理の影響

反応条件，常圧，320°C，管内滞留時間（8~11min）

IPA : H₂O : O₂ = 2 : 1 : 1

第1表 反応管の前処理条件

No.	処 理 条 件
① ②	新しい硬質硝子管の内面をイソプロピルアルコールおよび水で洗滌後、反応に用いたとき
③～⑧	硬質硝子管の内面を H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , NaOA , Na_2CO_3 , CH_3COOH の各水溶液で洗滌した後水洗して反応管として用いたとき
⑨	硬質硝子管の内面をイソプロピルアルコールと過酸化水素水溶液 (30%) の等容混合物で15日間処理した後反応に用いたとき
⑩	硬質硝子管の内面を⑨と同一溶液の蒸気により 300°C に 6hr 処理した後、反応に使用したとき
⑪	石英管を用い①と同一の処理を行い、反応に用いたとき
⑫	①で用いた反応管の内面を水洗した後、再び反応に用いたとき

すれば徐々に過酸化水素の生成量が増加し 6～8% に達して増加が止まる。この変化過程は異なる反応管については様子が異なり、実験値の再現性はきわめて乏しい。③～⑧にみられるように反応管の内面を酸またはアルカリで洗滌すれば生成物中の過酸化水素の濃度は 0.5% 以下となり、生成量の増加は期待できない。しかるに⑨⑩のときのように反応管の内面を過酸化水素水溶液で前処理したときは、本反応をきわめて有利に進行せしめることができる。従つてこの操作は必須の条件であると思われる。①において有効状態に達した反応管の内面を水洗して再び用いると⑫に示すように反応開始時の状態に戻る。このようなことから考えると有効状態においては反応管の内面にある種の被覆を生成しているものと思われるが、この点についてはさらに検討の余地が残されている。

(2) 反応温度の影響

以上述べたように有効状態に達した反応管を用いて反応温度の影響を検討した結果はつぎのようである。但し変化率および収率はつぎのように算出した。すなわち、反応後の廃ガス中に脱水生成物であるプロピレンが存在しなかつたので、反応したイソプロピルアルコールの量と生成したアセトンの量とは当量関係にあるとして変化率を求めた。

$$\text{変化率}(\%) = \frac{\text{反応したIPAのmol数}(=\text{生成したアセトンのmol数})}{\text{供給したIPAのmol数}} \times 100$$

また過酸化水素の収率は反応した IPA に対する値で示した。

$$\text{適酸化水素収率}(\%) = \frac{\text{生成したH}_2\text{O}_2\text{のmol数}}{\text{反応したIPAのmol数}} \times 100$$

(但し IPA=イソプロピルアルコール)

その結果を第3図に示す。

第3図 反応温度の影響

すなわち、適酸化水素の生成は $195\sim 510^\circ\text{C}$ の温度範囲で認められる。温度が 195°C より上昇するにつれて反応生成物中の過酸化水素の濃度は増加し、 $310\sim 340^\circ\text{C}$ で極大となり、それ以上に温度が上ると変化率は増加するが、過酸化水素の濃度および収率は急減する。このような高温における濃度の減少は一度生成した過酸化水素の分解が一層盛んになつて行くためと思われる。収率は 300°C 付近で極大となり、それより低温における収率の減少は、過酸化水素の濃度が小さいときの方が分解率が大いとして説明でき、これを支持する文献も¹⁰⁾みられるが、本実験のときにこの説明が妥当であるか否かはさらに検討を要するものと思われる。第3図より最適反応温度は $310\sim 320^\circ\text{C}$ であると思われる。

(3) 管内滞留時間の影響

つぎの第4図は管内滞留時間と過酸化水素の生成量、変化率、収率との関係を示したものである。滞留時間を短かくすれば収率は非常によくなるが、逆に変化率は少くなり、過酸化水素の濃度も小となる。滞留時間を増加させて行くと、変化率は増すが、収率は次第に減少する。これは過酸化水素の分解量が滞留時間の増加により多くなることを示す。生成物中の過酸化水素の濃度は滞留時間 5～7min において極大値を示す。このことは 5min 以内で過酸化水素の生成速度の方が分解速度よりも大きいことを示し、5～7min では両方の速度が等しくなり、7min より滞留時間が長くなれば分解速度の方が生成速度より大きくなるこ

第4図 管内滞留時間の影響

反応温度: 320°C

IPA: H₂O: O₂ = 2: 1: 0.85~1.05

とを示すものと考えられる。最適滞留時間は種々の要因より定められなければならないが、第4図より大体4~8minが適当であると考えられる。

(4) イソプロピルアルコール: 酸素 mol 比の影響
実験結果第5図に示す。

第5図 IPA/O₂ (mol)の影響

反応温度: 320°C

滞留時間: 6.58~8.43sec

IPA: H₂O = 2: 1

供給原料中の酸素の含有量を増加せしめると過酸化水素の生成量, 変化率, 収率共に増大する。しかし酸素含有量の増加とともに爆発の危険性が増し, 特に過

酸化物含有量の増加はその危険を一層助長せしめる結果となり, 注意を要するが, 以上の実験では爆発はみられなかった。第5図よりみると, IPA/O₂が1: 2では濃度, 収率, 変化率に余り差は認められないので, 爆発の点より考えて IPA/O₂を2位にするのが適当であると思われる。

(5) 水の影響および空気を用いたとき

供給原料が水を含まないとき, および水の含有量を増加せしめたとき, また酸素の代りに空気を用いたときの結果をつぎの第2表に示す。なお, この表中には比較のために本実験で得られた良結果をも示した。

実験(4~1)は供給原料中に水を含まないときであり, 生成物中の過酸化水素の濃度は本実験を通じて最高の8.1%を示した。実験(4~2)は水の含有量を共沸混合物のときの2倍にしたもので, 水の含有量の増加とともに, 濃度, 変化率, 収率共に減少する。実験(4~3)は酸素の代りに空気を用いたときであり, 空気利用の可能性を示している。

Ⅲ 総 括

(1) イソプロピルアルコールを酸素で気相酸化すれば過酸化水素とアセトンとが得られる。

(2) 本反応では反応管壁の影響が非常に大きく, 反応管の内面を前処理することが必要である。処理法としては過酸化水素水溶液による処理がきわめて有効である。

(3) 過酸化水素の生成は195~510°Cの温度範囲で認められた。最適温度は310~320°Cと考えられる。

(4) 管内の滞留時間は4~8minが適当である。

(5) 供給原料中の酸素の含有量が多くなる程過酸化水素の生成物中の濃度, 変化率, 収率は増大する。しかしこの点に関しては爆発の危険性を考慮しなければならない。

(6) 供給原料中の水の含有量が多い程, 過酸化水素の生成物の濃度, 変化率, 収率は減少する。

(7) 本反応においては空気の使用も可能と思われる。

第2表 水および空気の影響

実験 番号	反応 温度 (°C)	IPA 供 給速度 (mol/h)	水 供 給速度 (mol/h)	酸素または空 気の種類	酸素供給 速度 (mol/h)	原料(全) 供給速度 (mol/h)	IPA/O ₂ (mol/h)	IPA/H ₂ O (mol/h)	管内滞留 時間 (min)	生成物中 の H ₂ O ₂ (wt %)	変化率 (%)	収率 (%)
4~1	320	0.0386	0.0000	酸素	0.0249	0.0633	1.54	水を含まず	9.51	8.10	42.5	41.7
4~2	320	0.0402	0.0402	〃	0.0304	0.1108	1.32	1.0	5.43	2.49	31.0	19.6
4~3	320	0.0278	0.0139	空気	0.0048	0.0667	5.57	2.0	9.00	3.49	27.9	29.8
2~4	320	0.0377	0.0188	酸素	0.0226	0.0791	1.67	2.0	7.61	6.35	38.3	39.4
2~7	320	0.0460	0.0230	〃	0.0225	0.0915	2.04	2.0	6.58	6.20	34.3	43.0
3~4	320	0.0701	0.0351	〃	0.0280	0.1332	2.51	2.0	4.53	5.99	26.8	53.3

文 献

1) 総説として

- Schumb, Satterfield & Wentworth, "Hydrogen Peroxide" (1955); W. Machu, "Das Wasserstoffperoxide und die Perverbindungen" (1937); 柴田雄次, "無機化学全書" II-I-I (酸素族) (1950).
 2) J. H. Waeton & G. W. Filson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 3228 (1932).
 3) *Chem. Eng. Prog.*, **52**, No. 11, 54 (1956).
 4) C. N. Statterfield & R. E. Wilson, *Ind. Eng.*

Chem., **46**, 1001 (1954).

- 5) U. S. P., **2**, 479,111; *Chem. Abst.*, **44**, 1127 (1950).
 6) L. F. Hatch, *Petroleum Refiner*, **35**, 197 (1956).
 7) W. Dirscherl & H. Nahm, *Ber.*, **73**, 448 (1940).
 8) C. D. Wagner, R. H. Smith & E. D. Peters, *Anal. Chem.*, **19**, 976 (1947).
 9) M. Hauser, *Ber.*, **56**, 883 (1923).
 10) 水渡英二, 電気化学, **7**, 156 (1949).

Preparation of Hydrogen Peroxide by the Vapor Phase Oxidation of Isopropylalcohol with Oxygen.

by Shigeru Tsutsumi & Noboru Sonoda

(Department of Applied Chemistry, Osaka University)

SYNOPSIS:—A mixture of isopropylalcohol and oxygen in a mol ratio of 2:1 was reacted at a residential time of about 2-10 min. The formation of hydrogen peroxide began at 195°C and was maximum at 310-320°C and the concentration of hydrogen peroxide in the reaction product was 6-7%.

In this oxidation reaction, the wall effect of reaction tube was remarkable, and the pretreatment of the internal surface of reaction tube (hard glass) by hydrogen peroxide solution at room temperature or at about 300°C was found to be effective and strictly necessary.

As to the effect of residential time at 320°C, 4-8 min was found to be proper and the decrease or increase in the residential time resulted in the decrease of the yield and concentration of hydrogen peroxide.

With the increase in the ratio of oxygen to isopropylalcohol, the yield and concentration of hydrogen peroxide was increased, but seeing from the standpoint of explosion, a ratio of 1:2 was concluded to be preferable.

The addition of water to isopropylalcohol resulted in the decreases in the yield and concentration of hydrogen peroxide.

Air seems to be able to use in place of oxygen as an oxidant.

The maximum yield of hydrogen peroxide for reacted isopropylalcohol reached up to 53.3% in a range of about 30-40% conversion of isopropylalcohol.