プロピレン, *n*-ブチレンおよびイソブチレンの 銀触媒による酸化反応*

高橋 洋** 内山 皓司** 桐生 知男**

Oxidation of Propylene, *n*-Butylene and *iso*-Butylene with Spongy Aluminum-silver Catalyst

by Yo Takahashi**, Koji Uchiyama** and Tomoo Kiryu**

Summary : The catalytic vapor-phase oxidation of olefins, i.e. propylene, *n*-butylene, and *iso*-butylene, was conducted by using silver catalyst with air in excess.

According to the following processes,

the theoretical yields of olefin oxide and carbon dioxide based on the initial concentration of olefin and the reaction time for the maximum epoxide production can be obtained as follows;

$$\begin{aligned} \text{Olefin Oxide Yield} &= \{k_{c2}/(k_{c3}-k_{c1}-k_{c2})\} \{e^{-(k_{c1}+k_{c2})(W/F)} - e^{-k_{c3}(W/F)}\} \\ \text{Carbon Dioxide Yield} &= \{k_{c2}/(k_{c3}-k_{c1}-k_{c2})\} \{[e^{-k_{c3}(W/F)} - 1] - \{(k_{c3}-k_{c1})/k_{c2}\} [e^{-(k_{c1}+k_{c2})(W/F)} - 1]\} \\ (W/F)_{\max} &= \{1/k_{c3}-k_{c1}-k_{c2}\} \ln \{k_{c3}/(k_{c1}+k_{c2})\} \end{aligned}$$

where

W : mass of the catalyst (kg)

F : feeding velocity of olefin (mole/hr)

k_{c1}, k_{c2}, k_{c3} : reaction velocity constants (olefin mole/kg catalyst hr)

that is k_{c1} constant in primary oxidation to carbon dioxide

k_{c2} constant in corresponding epoxide formation

k_{c3} constant in secondary oxidation of epoxide to carbon dioxide.

I. 緒 言

低級オレフィンのエポキシド類は可溶剤, 合成樹脂, 合成繊維, 洗剤その他の原料に利用されている。このうちエチレンオキシドの生成についてはきわめて多くの文献が発表されていて, なかでも代表的なものは Twigg¹⁾ と MacCormack²⁾ のものであるが, そのほかのオレフィンについてのエポキシドの中には Beilstein にその特性の記載のないものさえあり, また生成法はわずかに特許にその一部が記されているにすぎず, その詳細をうかがうに足りる一連の実験結果は示されていない。N.C. Robertson³⁾ はプロピレンおよびブチレンの酸化を行なってそれぞれのエポキシド若干が生成されることを認め, また A.F. Millidge⁴⁾ はブチレンの酸化を Mn の naphthenate 触媒を用いて高圧で反応させ, 相当量のブチレンオキシドの生成をみると報告している。また Bretton, Wan および Dodge⁵⁾ は銀触媒を用いて炭素数 4 のオレフィン類の酸化を行なったが, エポキシドの生成をみとめず, その全部が炭酸ガスにまで酸化してしまうことを報告している。

本報はプロピレン, *n*-ブチレンおよびイソブチレンの酸化を過剰空気存在のもとで多孔性アルミニウム担体上に酸化銀を

つけた触媒を用いて, 150~250°C で反応させた結果をとりまとめたものである。

II. 理 論

プロピレンからプロピレンオキシドを作る反応についての標準自由エネルギーの増加は

で, 一方 Kobe⁷⁾ は

を示しておいたので

となり, したがって

$$K_{p500^\circ\text{K}} = 6.31 \times 10^{20} \dots\dots\dots (4)$$

となって, 逆方向の反応は一応考えずにすむ。

ブチレンオキシド生成に関してはデータがないので算出することができなかったが, 一応次の二つの過程で反応が進行し, CO₂, エポキシド生成反応がオレフィンに 1 次, 2 次的にできる CO₂ がエポキシドに 1 次で過剰空気存在のもとで進行すると

* 昭和 34 年 11 月 6 日受理

第 2 回石油学会研究発表会講演 (昭和 34 年 9 月 18 日)

** 東京都立大学 Tokyo Metropolitan University

考えることができる。

k_{c1}, k_{c2}, k_{c3} をそれぞれの反応過程の見かけの 1 次反応速度定数とすると

$$r_{\text{epoxide}} = k_{c2} n_{\text{olefin}} \dots\dots\dots (6)$$

$$[r_{\text{CO}_2}]_{\text{prim}} = k_{c1} n_{\text{olefin}} \dots\dots\dots (7)$$

$$[r_{\text{CO}_2}]_{\text{sec}} = k_{c3} n_{\text{epoxide}} \dots\dots\dots (8)$$

が成立する。ここで $r_{\text{epoxide}}, [r_{\text{CO}_2}]_{\text{prim}}, [r_{\text{CO}_2}]_{\text{sec}}$ はそれぞれオレフィンがエポキシドに変化する, オレフィンが 1 次的に炭酸ガスに変化する, また生成エポキシドから 2 次的に炭酸ガスに変化する反応過程の反応速度, $n_{\text{olefin}}, n_{\text{epoxide}}$ は反応気体単位質量中に含まれるオレフィン, エポキシドのモル数である。

また使用する触媒の kg 数を W で, 単位時間に反応させるオレフィンのモル数を F で示すとき反応が定常状態に達して反応容器中の反応気体の組成が均一と考えれば静置法の反応時間を W/F で表わすことができ次のような取り扱い方ができる。まず反応によって消滅するオレフィンの反応速度は

$$-\frac{dn_{\text{olefin}}}{d(W/F)} = (k_{c1} + k_{c2}) n_{\text{olefin}} \dots\dots\dots (9)$$

であるから (W/F) 時間後反応系にのこるオレフィンのモル数は

$$n_{\text{olefin}} = (n_{\text{olefin}})_0 e^{-(k_{c1} + k_{c2})(W/F)} \dots\dots\dots (10)$$

ここで $(n_{\text{olefin}})_0$ 反応の初期, 反応気体単位質量中のオレフィンのモル濃度である。したがってエポキシドの生成速度は次の式で示される。

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{epoxide}}}{d(W/F)} &= k_{c2} (n_{\text{olefin}})_0 e^{-(k_{c1} + k_{c2})(W/F)} \\ &\quad - k_{c3} n_{\text{epoxide}} \dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

この式から

$$\begin{aligned} \frac{n_{\text{epoxide}}}{(n_{\text{olefin}})_0} &= \frac{k_{c2}}{(k_{c3} - k_{c1} - k_{c2})} \\ &\quad [e^{-(k_{c1} + k_{c2})(W/F)} - e^{-k_{c3}(W/F)}] \\ &\quad (k_1 + k_{c2} \neq k_{c3} \text{ のとき}) \dots\dots\dots (12) \\ &= k_{c2} (W/F) e^{-(k_{c1} + k_{c2})(W/F)} \\ &\quad (k_{c1} + k_{c2} = k_{c3} \text{ のとき}) \dots\dots\dots (12)' \end{aligned}$$

が求められ, 生成炭酸ガスは (7), (8) 両式の和であり

$$\begin{aligned} \frac{n_{\text{CO}_2}}{(n_{\text{olefin}})_0} &= \frac{k_{c2}}{(k_{c3} - k_{c1} - k_{c2})} [e^{-k_{c3}(W/F)} - 1] \\ &\quad - \left(\frac{k_{c3} - k_{c1}}{k_{c2}} \right) \{ e^{-(k_{c1} + k_{c2})(W/F)} - 1 \} \\ &\quad (k_{c1} + k_{c2} \neq k_{c3} \text{ のとき}) \dots\dots\dots (13) \\ &= 1 - \{ k_{c2} (W/F) + 1 \} e^{-(k_{c1} + k_{c2})(W/F)} \\ &\quad (k_{c1} + k_{c2} = k_{c3} \text{ のとき}) \dots\dots\dots (13)' \end{aligned}$$

となる。

(12) または (12)' の式を (W/F) で微分した結果を 0 とおいたものから最高エポキシド収率を得るに必要な $(W/F)_{\text{max}}$ の値が得られ, この値は

$$\begin{aligned} (W/F)_{\text{max}} &= \{ 1 / (k_{c3} - k_{c1} - k_{c2}) \} \ln \{ k_{c3} / (k_{c1} + k_{c2}) \} \\ &\quad (k_{c1} + k_{c2} \neq k_{c3} \text{ のとき}) \dots\dots\dots (14) \\ &= 1 / (k_{c1} + k_{c2}) \quad (k_{c1} + k_{c2} = k_{c3} \text{ のとき}) \\ &\quad \dots\dots\dots (14)' \end{aligned}$$

となる。

また操作条件の一つである反応温度のせまい範囲では $k = Ae^{-E/RT}$ の Arrhenius の式中 A と E とは一定とみなすことができる。ここで k は反応速度定数, A は頻度因子, E は見かけの活性化エネルギー, R はガス定数, T は絶対温度である。したがって (12) 式中の各反応過程の反応速度定数が Arrhenius の式に従って変化するとすれば (12) 式を絶対温度で偏微分した結果を 0 とおいたものと (14) 式とから求められる。

$$\begin{aligned} &\frac{1}{k_{c3}(T) - k_{c1}(T) - k_{c2}(T)} \ln \frac{k_{c3}(T)}{k_{c1}(T) + k_{c2}(T)} \\ &= \frac{(E_1 - E_2)k_{c1}(T) + (E_2 - E_3)k_{c3}(T)}{k_{c3}(T)[(E_1 - E_2)k_{c1}(T) + (E_2 - E_3)k_{c2}(T)]} \\ &\quad \dots\dots\dots (15) \end{aligned}$$

を満足する絶対温度があれば, この一つは最高のエポキシド収率を与える反応温度で, その温度における $(W/F)_{\text{max}}$ はその収率をうるに必要な反応時間となる。ここで E_1, E_2, E_3 はオレフィンから直接炭酸ガスに, オレフィンからエポキシドに, エポキシドから炭酸ガスにゆく反応過程の見かけの活性化エネルギーで $k_{c1}(T), k_{c2}(T), k_{c3}(T)$ は各反応過程の見かけの 1 次反応速度定数で Arrhenius の式に従って変化する絶対温度 T の関数であることを示している。

III. 触媒の作り方, 実験の装置, 分析法

1. 触媒の作り方

担体としての多孔性アルミニウムは, 電気炉中で水素を通じつつアルミニウムを溶解させ, 溶解が完了したとき十分に水素ガスを吸収させたのち, 砂上に展開するが冷却固化する直前, きわめてもろくなるのでこの期にかきまぜ粒化して多孔性アルミ担体をあらかじめ作しておく。つぎに硝酸銀 70 g を 646.6 g の水にとかしたものに, 14.5 g のカセイカリを 131 g の水にとかした約 10 wt % のカセイカリ液を加え沈殿を作る。この沈殿を 25°C の蒸留水で 10 回デカンテーションで洗浄する。洗浄の終わった沈殿は湯浴上にて, 上述方法で作った担体を加えて蒸発乾固して酸化銀を担体上につける。生成触媒は 1 l の触媒に 350 g の銀を含むように作り上げる。このようにして作った触媒を水素 5% 窒素気流中で 170°C で還元, 水の発生のおわるまで還元をつづけたのち, 操作に用いた 2~3% オレフィン空気混合気体で 180°C, 10 hr 処理して安定化した。実験は各反応温度が 2 日にわたっておこなわれるときも常に 1 日ごとに触媒をかえて反応に用いた。1 回に使用された触媒の量は 10~30 g である。

2. 実験の装置

オレフィンガスを作るために丸底のフラスコ中に, プロピレンを作るときにはイソプロピルアルコール, *n*-ブチレンを作るときには *n*-ブチルアルコール, イソブチレンを作るときにはイソブチルアルコールを入れて加熱, 蒸発した蒸気をアルミナ触媒上 300°C で脱水, 冷却器, アルカリ, 塩化カルシウム中間ビンを通して, プロピレン, *n*-ブチレン, イソブチレンを貯槽に作った。

次にオレフィン貯槽中から 500 cc のオレフィンを反応原料貯槽に移し, 空気と混合, オレフィンとして 2~3% にして原料混合ガスを作る。この混合ガスは流速計, 粒状カセイカリ

第1図 反応装置の系統図

管、予熱器を通して反応管におくる。反応終了後、気体はプロピレンのときは MgCl_2 飽和 1/10 N 塩酸溶液、または n -ブチレン、イソブチレンのときは J. Mitchell⁹⁾ に従って作られたジオキサン 1/10 N 塩酸溶液を通じてエポキシドを吸収させたのち、酸性亜硫酸ソーダ飽和 1/10 硫酸溶液でアルデヒドを吸収させたのちオルザットガス分析装置に導いた。装置のフローシートは第1図のとおりである。

3. 分析法

(a) エポキシドの分析、プロピレンオキシドは塩化マグネシウム飽和 1/10 N 塩酸溶液に反応終了ガスを通し、 n -ブチレン、イソブチレンそれぞれのエポキシドはジオキサン 1/10 N 塩酸溶液に反応終了ガスを通じて、前者は 1/10 N カセイカリ液、後者は 1/10 N カセイカリメタノール溶液で空白試験との差からの消費塩酸量からそれぞれのエポキシドの定量をした。

(b) アルデヒドの分析、酸性亜硫酸ソーダ飽和 1/10 N 硫酸溶液中にエポキシド吸収後の反応気体を通して、1/10 N カセイソーダ液で滴定、空白試験の差から生成アルデヒドを定量した。

(c) 炭酸ガスおよび未反応オレフィンの分析は前2項のそれぞれの吸収終了後のガスをオルザット吸収装置に導入してカセイカリ液で生成炭酸ガスを、プロピレンは発煙硫酸、ブチレンは97%濃硫酸で吸収定量した。

(b) 項で行なったアルデヒドの定量は生成の確認ができないほど少ない。また反応により生ずる水は中間受器で液化捕集するので、 x を生成エポキシドの cc 数 (NTP), y を炭酸ガスに変化したオレフィンの cc 数 (NTP), z を未反応オレフィンの cc 数とすると、オルザットにて分析さ

れる炭酸ガスおよび未反応のオレフィンの量は次の式から求められ、逆にそれぞれに反応変化したオレフィンの量が計算から求められる。

$$\text{炭酸ガスの vol\%} = [3y/(a-1.5x-2.5y)] \times 100$$

(プロピレンのとき).....(16)

$$= [4y/(a-1.5x-3y)] \times 100$$

(ブチレンのとき).....(16)'

$$\text{未反応オレフィンの vol\%} = [x/(a-1.5x-2.5y)] \times 100$$

(プロピレンのとき).....(17)

$$= [x/(a-1.5x-3y)] \times 100$$

(ブチレンのとき).....(17)'

ここで a は反応原料混合気体の cc 数 (NTP) である。

4. 原料オレフィンの純度

プロピレンの製造にはイソプロピルアルコール、 n -ブチレンの製造には n -ブチルアルコール、イソブチレンにはイソブチルアルコール(イソプロピルカルビノール)の市販の特級のもので一度蒸留したものを原料として使用し、生成オレフィンの純度は反応させる前にオルザット装置で 96~99% 以内にあることを確かめてから反応に用いた。なお n -ブチレンの組成は約 79%

第1表 実験結果

実験 番号	採取オレ フィン (cc)	反応オレ フィン (cc)	反応温度 (°C)	エポキシ ド収率 (%)	CO ₂ 収率 (%)	(W/F) (kg 触媒) (hr)	(オレフィン mol) (kg 触媒) (hr)		
							k_{c1}	k_{c2}	k_{c3}
ブ ロ ピ レ ン	1	371	474	174	1.06	30.30	0.911		
	2	510	510	175	1.05	46.60	1.321		
	3	370	377	181	1.28	41.40	0.818		
	4	632	627	167	0.43	12.58	0.229	0.585	0.0221
	5	483	485	188	1.03	18.20	0.272		
	6	505	508	176	2.38	71.80	2.350		
イ ソ ブ チ レ ン	7	368	368	214	2.17	97.83	0.644		
	8	370	368	214	1.48	84.30	0.528	4.45	0.195
	9	368	354	214	1.18	78.90	0.310		3.75
	10	453	452	211	1.92	98.08	0.408		
	11	368	367	236	2.31	80.90	0.339		
	12	368	372	237	1.02	80.18	0.197		
n- ブ チ レ ン	13	450	446	225	0.76	99.24	0.277	8.65	0.290
	14	368	361	240	1.84	98.16	0.409		8.97
	15	367	370	229	1.33	98.67	1.312		
	16	368	358	226	1.44	98.56	0.520		
	17	432	424	201	0.85	4.30	0.642		
	18	461	462	199	0.93	7.01	1.730		
イ ソ ブ チ レ ン	19	424	424	195	0.77	4.33	1.426	0.0562	0.0033
	20	434	428	201	0.38	2.43	0.760		0.020
	21	436	442	214	1.83	20.20	1.930		
	22	440	446	218	1.76	9.30	1.310	0.1276	0.0250
	23	432	433	217	1.63	24.10	1.450		0.930
	24	438	439	223	0.82	9.00	0.600		
イ ソ ブ チ レ ン	25	453	457	221	1.00	7.00	0.420		
	26	479	482	223	0.67	4.70	0.278	0.1725	0.055
	27	438	437	225	1.07	4.67	0.262		4.62
	28	501	495	182	0.94	7.00	1.481		
	29	387	394	180	0.58	7.90	0.933	0.0828	0.0086
	30	368	366	184	0.50	3.10	0.389		0.019
イ ソ ブ チ レ ン	31	449	455	197	8.62	21.70	2.660		
	32	388	392	203	7.50	13.00	1.342	0.120	0.077
	33	388	392	197	4.13	9.60	0.613		0.123
	34	386	373	225	4.60	10.40	0.457		
	35	549	546	225	5.68	9.75	0.690	0.233	0.166
	36	380	376	230	4.80	9.73	0.358		1.70
37	489	481	249	9.22	10.02	0.399	—	—	—

の1-ブチレンと16%の *cis*-2-ブチレンと5%の *trans*-2-ブチレンからなっていることをガスクロマトグラフィーで確認しておいた。

IV. 実験の結果

実験の結果は第1表に示したが、実験番号1~16, 17~27, 28~37はそれぞれプロピレン, *n*-ブチレン, イソブチレンの実験結果で反応温度は反応管の触媒充填部の中央においた熱電対の示す温度で、反応速度定数の温度変化をしらべるときは、反応温度の近いものを一つの群として平均の反応温度で比較した。採取オレフィン実験のはじめに空気と混合原料ガス貯槽に採取したオレフィンの量を NTP で cc 数で示した値で、反応オレフィンは III.3(c) 項のべた x, y, z 量の和で示したオレフィンの量で、したがって反応オレフィンのモル数はこの量をもとにして計算されたものである。エポキシド収率と炭酸ガスの収率はそれぞれに変化したオレフィンの原料オレフィンに対する%で示してある。

V. 実験結果から各反応過程の見かけ一次の反応速度定数の計算方法

今回の実験のようにオレフィンが使用空気に対して2~3%のごとく少ないときは、オレフィンに対して酸素が過剰に存在する場合と考えることができ、前述の理論の項で述べた擬1次反応の場合に相当する。したがって(12)または(12)'式を用いてエポキシド収率から求められた見かけの1次反応速度定数 k_{c1}, k_{c2}, k_{c3} を(13)または(13)'式を用いて、理論値と実験値の炭酸ガス収率が一致していれば、理論の合理性を知ることができる。一定反応温度におけるエポキシド収率実験結果から、満足する反応速度定数の組がいくつか求められ、これらの組になった反応速度定数を用いて、そのほかの実験結果の収率と一致する組になった反応速度定数の平均値をこの系の反応速度定数とせよ。

このような方法できめるのが一般の場合であるが、 k_{c2} が k_{c1} にくらべて小さい、すなわちエポキシドの生成が少ないときには(10)式により k_{c1} の値を先に決定しておいて、つぎに k_{c2}, k_{c3} の値を決定してゆく方法もある。

このようにして決定した各反応速度定数を第1表にのせておいた。

VI. 考察

(1) 前項で述べた方法で得た各反応温度における見かけの1次反応速度定数は未反応オレフィンおよびエポキシド生成結果から求めた値であるから、この結果を用いて炭酸ガス生成結果に入れて理論式の合理性を知る必要がある。第2図はこのようにして求めた反応速度定数を使ってエポキシド生成結果の実測値と理論値との比較でプロピレンオキシドに対しては結果の75%が平均誤差27.6%, *n*-ブチレンオキシドに対しては結果の70%が平均誤差18.0%, イソブチレンオキシドに対しては全結果に対して平均誤差23.7%で一致している。一方の炭酸ガス生成結果は第3図に示したように全結果に対してプロピレンでは平均誤差14.3%, *n*-ブチレンでは36.9%, イソブチレンに対しては25.8%で一致している。エポキシド生成量の

第2図 エポキシド生成結果より求められた反応速度定数から計算により得た理論値と実験値の比較

第3図 炭酸ガス生成の理論値と実験値の比較

少ないために滴定のさいの誤差大、発熱反応のため恒温維持の困難、オルザット装置による分析の精度などを考慮するとき、炭酸ガス生成結果がこの程度の一致をみることは擬1次反応条件のもとで仮定した反応過程の妥当性を示すといえる。

(2) 第4, 5, 6図は第1表に示された各見かけの1次反応速

第4図 オレフィンより炭酸ガス1次生成過程の見かけの1次反応速度定数と反応温度との関係

第5図 オレフィンよりエポキシド生成過程の見かけの1次反応速度定数と温度との関係

第6図 エポキシドから炭酸ガス2次生成過程の見かけの1次反応速度定数と温度との関係

度定数と絶対温度の逆数との関係を示したもので、既報¹⁰⁾のエチレンの結果も比較のため示しておいた。

オレフィンから炭酸ガスに1次生成する反応過程では *n*-ブチレン、イソブチレン、エチレン、プロピレンの順に反応しやすくなり、エポキシド生成反応は *n*-ブチレン、イソブチレン、プロピレン、エチレンの順に反応がしやすいことがわかる。すなわちエチレンが一番エポキシドを作りやすいことが次に述べるような生成エポキシドの分解しにくいという点とともに判断できる。生成エポキシドから炭酸ガス2次生成反応は 230°C 付近ではエチレン、イソブチレン、プロピレン、*n*-ブチレンの順で反応しやすく、エチレンオキシドが一番分解しにくいことを

示す。

(3) 前掲第4,5,6図から各反応過程の見かけの反応速度定数と絶対温度との関係から見かけの活性化エネルギーを最小自乗法で求めたのが第2表である。比較のためエチレンの例もあわせておいた。

第2表 オレフィン酸化における各反応過程の見かけの活性化エネルギー

	単位: kcal/mol		
	エポキシド生成 反応過程	オレフィンから1 次的炭酸ガス生成 反応過程	エポキシドから2 次的炭酸ガス生成 反応過程
エチレン	13.2	17.8	16.8
プロピレン	24.6	25.5	49.7
<i>n</i> -ブチレン	58.4	21.6	109.4
iso-ブチレン	29.1	10.5	45.3

この表と第4~6図からプロピレンとイソブチレンはよく似た結果を示している。

(4) 以上の反応過程を仮定して、第4,5,6図の結果にもとづいて計算した理論的最高収率、それに要する $(W/F)_{\max}$ 等と反応温度との関係を各オレフィンについて示したのが第7,8,9図である。プロピレンの酸化によるプロピレンオキシドの生成は温度が低いほど収率の上昇を望むことができるが反応時間を大にする必要があり、160°C では4%の収率しか得られない。*n*-ブチレンは 203°C で最高値 3.20% を示すが(15)式の関係を図中に同時に示しておいたが $(W/F)_{\max}$ と $[(E_1 - E_2)k_{c1} + (E_2 - E_3)k_{c3}] / k_{c3}[(E_1 - E_3)k_{c1} + (E_2 - E_3)k_{c2}]$ の点綴は2点で交わるが他の点に変曲点で同様なことがイソブチレンのときにもある。イソブチレンについては 205°C で最高収率 10.5% を示している。図中の最高選択率は $k_{c2}/(k_{c1} + k_{c2})$ の値を点綴したもので一定温度で最高選択率を示すのは $(W/F) = 0$ のときでそのときの値が $k_{c2}/(k_{c1} + k_{c2})$ で示されるのでこれを温度について点綴しておいた。なお選択率は反応オレフィン中、エポキシドに変化したオレフィンの量である。また $(W/F)_{\max}$ のときのオレフィンの反応率を反応温度について点綴しておいたが、225°C で 60% 反応して、最高収率 9.2% を示すことがこの図からわかる。

第7図 プロピレンオキシド生成反応の最高収率およびそれに要する $(W/F)_{\max}$ と反応温度との関係

第8図 n-ブチレンオキシド生成反応の最高収率 $(W/F)_{max}$ 等と反応温度との関係

第9図 イソブチレンオキシド生成反応の理論的諸結果と反応温度との関係

VII. 結 論

酸素がオレフィンに比べて過剰な条件のもとにおいて多孔性アルミ担体銀触媒を用いて低級オレフィンを酸化し, その結果

を動力学的に考察して次のような結論を得た。

(a) この種の並行反応と逐次反応を伴う反応において, 反応速度定数が Arrhenius の式に従う範囲内で, 1回の流通によって最高収率を得る反応温度およびその温度における反応時間 (W/F) の値を得る式を誘導した。

(b) イソブチレンオキシドの生成は銀触媒で割合に容易であるが, プロピレンオキシドおよび n-ブチレンオキシドの生成は困難であった。

本研究に千代田化工建設株式会社の十川部長, 多畑課員の援助をうけ, また富士機械工業株式会社にも後援していただいたことを感謝する。

引用文献

- 1) G.H. Twigg, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A. 188**, 92,105,123 (1946).
- 2) K.E. MacCormack, *Can. J. Chem.*, **32**, 388,415, 432,443 (1954).
- 3) N.C. Robertson and R.C. Mitchell, *U.S.*, 2,689,253, Sept. 4 (1954).
- 4) A.F. Millidge, *Brit.* 724,207, Feb. 16 (1955).
- 5) A.F. Millidge and W. Webster, *Brit.* 708,913 May 2 (1954).
- 6) F.D. Rossini, others "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties of Hydrocarbon and Related Compounds" A.P.I. Project 44, Carnegie Press, Pittsburgh, (1953).
- 7) K.A. Kobe and H.R. Grawford, *Petrol. Refiner*, **37**, (7), 125 (1958).
- 8) R.H. Bretton, Shen-Wu Wan and B.F. Dodge, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 594 (1952).
- 9) J. Mitchell, I.M. Kolthoff, E.S. Proskauer and A. Weissberger, "Organic Analysis, Vol. 1," 135,263 (1953), Interscience Pub. Inc., New York.
- 10) 桐生, 有機合成化学協会誌, **17**, 564, 昭 34; 工化誌, **63**, 268 (1960).