800°C 以上で活性が一定してくることや NiAl_2O_4 の $\text{H}_2 + \text{CO}$ による還元が 800°C 以上 (セタン-水蒸気反応の接触温度は 800~900°C) で起こることなどから、 NiAl_2O_4 スピネルに還元され易いものと、され難いものの 2 種類が存在するためではないか。(3) ある最適条件の量の NiAl_2O_4 を含む触媒ではスピネルそれ自体活性を示すのではないか、などの諸因によると推量される。しかし、これらの諸点は現在の段階では明確なことはえず、今後さらに検討を加える予定である。

触媒成形後の処理条件の苛酷なものは急激な活性低下を示したが、これは 3・1・2 で述べたように、処理条件のひどいものほど NiAl_2O_4 の回折線強度が大で、スピネルを生成し易いことや触媒の半融現象などに起因するものと考えられる。

5 結 論

以上の結果を総括して結論を述べる。

(1) $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系触媒では担体アルミナの焼成温度と調製触媒の構造およびセタン-水蒸気反応に対する触媒活性の間に明瞭な相関関係が存在する。

(2) 担体アルミナの焼成温度が高くなるにつれ、調製触媒中

の NiAl_2O_4 スピネルの回折線強度は減少し、 NiO の回折線強度は増大する。また塩酸に溶出してくる NiO 量および水素気流による還元後の金属ニッケルの回折線強度も、これに比例関係にある。これらのことから触媒中には NiO と NiAl_2O_4 が存在し、スピネルは担体アルミナの焼成温度の低いもの、すなわち不安定な形態のアルミナを使用した場合ほど生成し易いことがわかる。

(3) 浸漬法触媒では NiO の量が非常に大になって、 NiO の回折線が認められるようになった。同一焼成温度の担体アルミナを用いた場合、触媒調製後の処理条件が苛酷なほど NiAl_2O_4 を生成しやすく、回折線強度は大である。

(4) セタン-水蒸気反応に対する活性試験では、担体アルミナの焼成温度が高くなるにつれ、すなわち NiAl_2O_4 の回折線強度が低くなるにつれて活性は増加し、有効変成率や生成ガス量なども大になる。そして担体焼成温度が 800°C 以上になると活性は大体一定になる傾向が認められた。

本実験にあたり X 線回折について種々御教示いただきました応用化学科加藤忠蔵助教授および実験に協力された山口 博、清宮 豊、小川晃男の 3 君に厚く感謝いたします。

γ 線照射による含フッ素オレフィンとアルデヒドとのラジカル付加反応

(昭和 37 年 7 月 25 日 受理)

村 松 広 重・犬 飼 鑑*

3 種の含フッ素オレフィン、 $\text{CFCl}=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CFCl}=\text{CFCl}$ および $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$ とアルデヒドとのラジカル付加反応を γ 線照射下室温で行ない、それぞれ $\text{CHCl}_2\text{CFClCOR}$ 、 CHFClCFClCOR および $\text{CHCl}_2\text{CF}_2\text{COR}$ ($\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , n - および i - C_8H_7) の一般式で表わされるケトンを得た。比較のため $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ についても付加反応を行ない、オレフィン、アルデヒドの反応性について考察した。また過酸化ベンゾイル存在下のラジカル付加反応と比較検討した。

1 緒 言

Kharasch ら¹⁾ がオレフィンとアルデヒドとのラジカル付加反応によりケトンを合成して以来、多数の不飽和化合物とアルデヒドとのラジカル付加反応が報告²⁾ されている。しかし含フッ素オレフィンについてはあまり研究されておらず、ペルフルオルプロペンやペルフルオルブテンとアルデヒドとの付加の報告³⁾ があるのみである。

著者⁴⁾ は、さきに過酸化ベンゾイルを開始剤として、ジフルオルジクロルエチレンにアルデヒド類を付加させて一連の含フッ素ケトンを合成した。しかしながら、この場合にはオレフィンまたは生成物の熱分解により少量のフッ化水素および塩化水素が生成し、これらの作用によって、原料アルデヒドの縮合が起こり、このため含フッ素ケトンの収率が低下することがわかった。また

イソブチルアルデヒドを付加させる場合には、かなりの脱カルボニル化が起こり、目的とするケトンは少量しか得られなかった。このような点を避けるため、室温下 γ 線照射による 1-フルオル-1,2,2-トリクロルエチレン (I)、1,2-ジフルオル-1,2-ジクロルエチレン (II) および 1,1-ジフルオル-2,2-ジクロルエチレン (III) とアルデヒドとの付加反応を試みた。なお、オレフィンの反応性を比較するため、テトラクロルエチレン (IV) についても同様な付加を行なった。

2 実験 および 結果

2-1 試 料

実験に使用した 3 種の含フッ素オレフィンは、Henne ら⁵⁾ の方法に準じて合成し、付加反応前に精留して用いた。

1-フルオル-1,2,2-トリクロルエチレン (I) : — ヘキサクロルエタンを少量の塩化アンチモン (V) の存在下でフッ化アンチモン (III) と 130~150°C で反応させ、モノフルオルペンタクロルエタンを得た。ついで n -ブタノール中で亜鉛末により脱塩素を行ない、合成した。bp 71~72°C。

5) E. G. Locke, W. R. Brode, A. L. Henne, *J. Am. Chem. Soc.* 56, 1726 (1934); A. L. Henne, E. C. Ladd, *ibid.* 58, 402 (1936).

* 名古屋工業技術試験所：名古屋市北区平手町。

1) M. S. Kharasch, W. H. Urry, B. M. Kuderna, *J. Org. Chem.* 14, 248 (1949).

2) たとえば C. Walling, "Free Radicals in Solution" p. 274 (1957) J. Wiley & Sons, Inc.

3) J. D. LaZerte, R. J. Koshar, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 910 (1955).

4) H. Muramatsu, K. Inukai, *J. Org. Chem.* 27, 1572 (1962).

1,2-ジフルオール-1,2-ジクロロエチレン (II)：— 前記と同様にしてフッ化アンチモン (III), 塩化アンチモン (V) の量をふやして反応させ、得られた 1,2-ジフルオールテトラクロロエタンをエタノール中で亜鉛末により脱塩素して得た。bp 21~22°C。

1,1-ジフルオール-2,2-ジクロロエチレン (III)：— ペンタクロロエタンをフッ化アンチモン (III), 塩化アンチモン (V) でフッ素化して 1,1-ジフルオール-1,2,2-トリクロロエタンを得、これを紫外線照射下で塩素化して、1,1-ジフルオールテトラクロロエタンとした。ついでエタノール中で亜鉛末による脱塩素を行ない合成した。bp 18~19°C。

テトラクロロエチレン (IV), アルデヒド類は市販品をさらに精留して使用した。

2.2 γ 線照射による付加反応

含フッ素オレフィン, アルデヒドをそれぞれ約 1 mol ずつ, 常法により洗浄した内容積約 300 ml (20×5 cm) の硬質ガラスアンプル中に封入し, 常温で 3kc の ⁶⁰Co の γ 線を約 2 週間照射した。線量率は約 0.7~0.8×10⁵ r/hr であり, 全線量は表 1 のようである。

i-ブチルアルデヒドの場合は反応管内部の圧が上昇するおそれがあるため, 内容積 200 ml のステンレス製オートクレーブを用いて γ 線の照射を行なった。

2.3 付加生成物の分離・精製

反応時間の経過とともに, 反応液の上部には次第に水層が分離してきた。これは前報⁴⁾の場合と同様, γ 線照射により分解生成した塩化水素およびフッ化水素のため原料アルデヒドがアルドール縮合, ついで脱水してクロトンアルデヒド同族体と水を副生するためである^{※1}。これらクロトンアルデヒド同族体の沸点は対応する含フッ素ケトン (1:1 付加物) のそれと近似し, 蒸留で完全に分離することは困難であった。このため, 過マンガン酸カリウム水溶液を加えて酸化, 除去した。

すなわち, 反応後内容物を取り出し, 水層を分離したのち, 未反応のアルデヒドおよびオレフィンを留去した。残留液に約 100 ml のエーテルを加え, 炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し, 乾燥した。エーテル留去後, 減圧分留により目的物の留分を得たが, これには赤外吸収スペクトル^{※2}により, なお少量のクロトンアルデヒド同族体を含有していることがわかった。このため, 氷水で冷却しながら過マンガン酸カリウム水溶液を加えて酸化した⁴⁾。生成した二酸化マンガンをこしわけ, 有機層を分離, 乾燥後さらに減圧分留して含フッ素ケトンを得た。反応条件を表 1 に, また含フッ素ケトンの物理的性質を表 2 に示した。

※1 たとえばプロピオンアルデヒドを用いた場合は

となる。

※2 目的とする含フッ素ケトンは 5.7~5.75 μ に ν_{C=O} があらわれるのに対し, クロトンアルデヒド同族体は 5.9 μ 付近に ν_{C=O} が, 6.1 μ 付近に ν_{C=C} があらわれる。

表 1 γ 線照射付加反応の条件

RCHO (R)	アルデヒド/オレフィンのモル比	照射時間 (hr)	全線量 (γ)	1:1 付加物の収率 (%) [*]
CFCl ₂ -CCl ₂				
CH ₃	1.69	353	2.7×10 ⁷	25
C ₂ H ₅	1.18	335	2.6 "	41
n-C ₃ H ₇	1.09	333	2.6 "	51
i-C ₃ H ₇ **	1.13	446	3.4 "	22
CFCI ₂ -CFCI				
CH ₃	1.43	329	2.5×10 ⁷	5
C ₂ H ₅	1.23	296	2.3 "	23
n-C ₃ H ₇	1.01	296	2.3 "	32
i-C ₃ H ₇ **	1.00	428	3.3 "	17
CF ₂ -CCl ₂				
CH ₃	1.22	332	2.6×10 ⁷	2
C ₂ H ₅	1.21	328	2.6 "	31
n-C ₃ H ₇	1.11	345	2.7 "	28
i-C ₃ H ₇ **	1.00	425	3.2 "	19

* オレフィンより計算した値 ** ステンレス製オートクレーブ使用

表 2 含フッ素ケトン

R	沸 点 (°C/mmHg)	屈折率 n_D^{20}	比 重 d_4^{20}	分子屈折 MR_D		フ ッ 素 (%)		塩 素 (%)	
				計算値*	実験値	計算値	実験値	計算値	実験値
CHCl ₂ CCl ₂ COR									
<i>n</i> -C ₃ H ₇	99~101/15	1.4840	1.373	49.39	49.58			59.60	57.85
CHCl ₂ CFCICOR									
CH ₃	93~94/100	1.4451	1.435	35.36	35.88	9.82	9.69	54.99	53.44
C ₂ H ₅	109~110/100	1.4483	1.380	39.98	40.27	9.16	9.49	51.27	51.15
<i>n</i> -C ₃ H ₇	115~116/70	1.4491	1.323	44.60	44.91	8.58	8.82	48.02	48.30
<i>i</i> -C ₃ H ₇	106~108/70	1.4458	1.316	44.60	44.86	8.58	8.60	48.02	47.76
CHFCICFCICOR ⁴⁾									
CH ₃	95~96/300	1.4062	1.417	30.58	30.69	21.47	21.57	40.07	39.99
C ₂ H ₅	100~101/200	1.4122	1.340	35.20	35.48	19.89	19.79	37.13	37.18
<i>n</i> -C ₃ H ₇	100~102/100	1.4159	1.264	39.81	40.07	18.53	18.47	34.59	33.18
<i>i</i> -C ₃ H ₇	85~87/100	1.4108	1.263	39.81	40.29	18.53	19.15	34.59	35.12
CHCl ₂ CF ₂ COR ⁴⁾									
CH ₃	96~97/300	1.4028	1.415	30.58	30.51	21.47	21.51	40.07	40.06
C ₂ H ₅	101~102/200	1.4088	1.345	35.20	35.10	19.89	20.23	37.13	37.25
<i>n</i> -C ₃ H ₇	100~101/100	1.4136	1.282	39.81	39.93	18.53	18.61	34.59	34.69
<i>i</i> -C ₃ H ₇	91~92/100	1.4087	1.274	39.81	39.76	18.53	18.62	34.59	34.61

* フッ素の原子屈折値として 1.18 を用いた。

テトラクロロエチレン (IV) の場合には 1:1 付加物の収率はきわめてわるく, 数 % にすぎなかった。たとえば, (IV) 169 g (1.02 mol), n-ブチルアルデヒド 75 g (1.03 mol) に線量率 0.76×10⁵ r/hr で 330 時間 γ 線を照射 (全線量 2.5×10⁷ r) 反応後, 前記と同様に処理して, 1,1,2,2-テトラクロロエチルブチルケトンと推定される bp 99~101°C/15 mmHg の留分 7 g を得た。しかし, 分析値が一致せず, なお不純物が混入しているため, ガスクロマトグラフ^{※3}によりほぼ純粋なテトラクロロエチルブチルケトン 4.5 g, 収率 2% を得た。その物理的性質を表 2 に示した。

2.4 付加生成物の構造確認

さきに過酸化ベンゾイル存在下で II および III にアルデヒドをラジカル付加させると, それぞれ CHFCICFCICOR, および CHCl₂CF₂COR (R=CH₃, C₂H₅, n- および i-C₃H₇) の構造をもつケトンが得られることを報告⁴⁾した。γ 線照射により前記のオレフィンにアルデヒドを付加させた場合も, 得られた含フッ素ケトンは, その赤外吸収スペクトルからまったく同一の構造をもつケトンであることを確認した。

I を用いた場合に, 生成したケトンが CHCl₂CFCICOR の構造をもつことを次式の反応により決定した。

※3 柳本 GCS-1003 分取ガスクロマトグラフを用い, 150 mA, He 流速 1 l/min, PEG 6000 カラム 2 m, 155°C で分離を行なった。

すなわち、アセトアルデヒドとの付加物、フルオルトリクロルエチルメチルケトン 17 g (0.09 mol), 過マンガン酸カリウム 25 g (0.16 mol) を 50 ml のアセトン中で、5 時間加熱し、酸化した。反応混合物を水で希釈し、析出した二酸化マンガンをしわけ、こしわた液より約 10 g の油状未反応ケトンを回収した。

ついで水溶液を濃硫酸で酸性とし、エーテル抽出し、エーテル留去後、水酸化ナトリウムで中和、蒸発乾固してフルオルトリクロルプロピオン酸ナトリウム 5 g (0.02 mol) を得た。これを約 250°C に加熱して熱分解すると、1 g (0.01 mol) のオレフィンが得られた。赤外吸収スペクトルから、これは 1-フルオル-1,2-ジクロルエチレンであった。もし、アシル基が $=\text{CCl}_2$ 側に付加していれば、熱分解により 1-フルオル-2,2-ジクロルエチレンが生成するはずであり、1-フルオル-1,2-ジクロルエチレンが得られたことから、アシル基はオレフィンの $=\text{CFCl}$ 側に付加していることが明らかとなった。

2.5 付加生成物の 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン

常法⁶⁾により含フッ素ケトンのアルコール溶液と 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン試薬溶液とを混合し、室温で放置すれば、ヒドラゾンが得られた。これらは黄色～橙色の針状、または板状の結晶でエタノールから再結晶した。これらの物理的性質を表 3 に示した。表中に示していないケトンは、そのヒドラゾンが油状になって析出し、結晶化することができなかった。

表 3 含フッ素ケトンの 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン

R	融点 (°C)	窒素 (%)	
		計算値	実験値
CHCl ₂ CFCICOR			
CH ₃	114~115	15.00	15.08
C ₂ H ₅	81~82	14.45	14.32
n-C ₃ H ₇	90~91	13.95	13.88
CHFClCFCICOR ^{*)}			
CH ₃	116~118	15.69	15.63
C ₂ H ₅	104~106	15.09	15.02
CHCl ₂ CF ₂ COR ^{*)}			
CH ₃	125~126	15.69	15.55
C ₂ H ₅	103~105	15.09	15.08
n-C ₃ H ₇	69~70	14.55	14.46
i-C ₃ H ₇	98~100	14.55	14.52

さきに、1,1-ジフルオル-2,2-ジクロルエチルアルキルケトンは、2,4-ジニトロフェニルヒドラジンと硫酸存在下で加熱しても、対応するケトンのヒドラゾンを与えるだけであるが、1,2-ジフルオル-1,2-ジクロルエチルアルキルケトンの場合には、ビスヒドラゾンが生成することを報告⁴⁾した。

1-フルオル-1,2,2-トリクロルエチル *n*-プロピルケトン、テトラクロルエチル *n*-プロピルケトンも、それぞれ硫酸の存在下で 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンと加熱反応させれば、前記と同

6) R. L. Shriner, R. C. Fuson, D. Y. Curtin, "The Systematic Identification of Organic Compounds" p. 219 (1956) J. Wiley & Sons, Inc.

様にビス-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンを生じ、これらは同一物質であることを認めた。

すなわち、1-フルオル-1,2,2-トリクロルエチル *n*-プロピルケトン 1 g, 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン 1 g, 濃硫酸 4 ml, 水 6 ml, およびエタノール 20 ml を約 90°C で加熱すると、約 10 分で赤色の結晶が析出した。1 時間還流後、ただちにこしわけ、エタノールで数回洗浄し、0.2 g の赤色針状結晶を得た。mp 201~203°C, 窒素分析: $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_8$ として計算値 20.63%, 実験値 20.97%; 塩素: 計算値 13.06%, 実験値 12.94%。

同様に、テトラクロルエチル *n*-プロピルケトン 0.5 g から赤色針状結晶 0.1 g を得た。両者の赤外吸収スペクトルは同一であり、混融試験により融点降下を示さなかった。したがって両者は同一物質であることを確認した。このことは、アシル基が I の $=\text{CFCl}$ 側に付加していることの一つの証明ともなる。

3 考 察

3.1 含フッ素オレフィン、アルデヒドの反応性

1,1-ジフルオル-2,2-ジクロルエチレンの場合、分離、精製はしなかったが、テロマーと思われるものが 1:1 付加物以外にも少量得られた。表 1 の結果とあわせ考えれば、オレフィンの反応性はほぼ $\text{CFCl}=\text{CCl}_2 > \text{CF}_2=\text{CCl}_2 > \text{CFCl}=\text{CFCl}$ の順であった。これはアシルラジカルがオレフィンに付加してできる中間のラジカル⁴⁾において、塩素のついている場合の方がフッ素のついている場合よりも共鳴安定度が大きい⁷⁾と推定される。しかし、テトラクロルエチレンの場合も、同様な共鳴安定化が考えられるにもかかわらず、収率が非常に低かった。この原因は他のオレフィンに比べ γ 線によりオレフィン中の塩素が引き抜かれ易く⁸⁾、その結果生成した塩化水素がアルデヒドの縮合をおこしてしまうことと、フッ素に比べ塩素はかなり原子半径が大きい⁹⁾ため、立体的な障害が顕著になってくることにあると思われる。後者の影響はアルコールを含フッ素オレフィンに γ 線照射下で付加させる場合⁹⁾にも観察された。

一方、アルデヒドの反応性を比べると、 RCHO において R が $n\text{-C}_3\text{H}_7 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3$ の順に反応性が減少した。前にも述べたように、反応中アルデヒドがアルドール縮合をおこすため、この縮合の容易さなどの影響も加わってきて、上述の反応性の順序の原因は明らかでない。

3.2 過酸化開始剤使用の場合との比較

過酸化ベンゾイルを開始剤として付加反応を行なわせた場合⁴⁾と同様、 γ 線照射による付加でも副反応として、かなりのアルドール縮合がおこった。これは γ 線により塩素やフッ素が解離して塩化水素やフッ化水素が生成し、これがアルドール縮合を促進するためであろう。フッ素に比べ、塩素は特に引き抜かれ易く、たとえば II へのアルデヒド付加の際、生成した塩化水素とフッ化水素を定量したところ、前者は後者の約 5~6 倍量が生成してい

7) J. D. Park, F. E. Rogers, J. R. Lacher, *J. Org. Chem.* 26, 2089 (1961).

8) W. Miller, W. H. Stafford, W. H. Taylor, D. Leaver, A. H. McQuillan, *J. Chem. Soc.* 4485 (1961).

9) H. Muramatsu, *J. Org. Chem.* 27, 2325 (1962).

た。このため、 γ 線照射により含フッ素ケトンの収率を特に改良することはできなかった。

しかしながら、イソブチルアルデヒドの付加反応では、過酸化ベンゾイル使用の場合、生成物の大部分が含フッ素炭化水素で、目的とするケトンはずかであったが、 γ 線照射ではほとんど含フッ素ケトンのみが得られた。過酸化ベンゾイルを開始剤にした場合は、反応を 100~110°C で行なったのに対し、 γ 線照射は室温で行ないうするため、途中に生成するアシルラジカルの脱カルボニル反応がほとんどおこらなかったためであろう。

3.3 非対称オレフィンへのアシル基付加の方向

非対称なオレフィン (I), (III) へのアシルラジカルの付加は、ともにフッ素を含む側におこった。同様なオレフィンに、アルコールをラジカル付加した時も、 α -ヒドロキシルアルキルラジカルはフッ素を含んだ側から付加することが見出されている⁹⁾。アシルラジカルの付加によって、生成する中間ラジカルの安定性の相違や、塩素による立体障害などの要因が付加の方向をきめていると思われる。

(昭和 37 年 4 月、日化第 15 年会講演)

2-メチル-5-ビニルピリジンの合成法研究

——マグネシア系触媒による減圧スチーム希釈脱水素反応——

(昭和 37 年 6 月 25 日 受理)

吉 岡 節 夫・大 前 勲・長谷川 登*

2-メチル-5-ビニルピリジンの工業的に実用可能な合成法を開発した。すなわち、2-メチル-5-エチルピリジンの過熱スチーム希釈下の高温気相接触の脱水素反応において、触媒としてマグネシア-酸化鉄-酸化銅-カセイカリウム系触媒を用い減圧下に反応させることにより、極めて高変化率かつ良収率で 2-メチル-5-ビニルピリジンが得られることを見出した。圧力 150~400 mmHg, スチーム希釈率 30 mol 倍 (対 MEP), が適当であり 600~650°C の反応温度で 80% 以上の収率水準で 70~90% の高変化率を得、かつ触媒の寿命も著しく延び 150 時間以上触媒再賦活スチームングを必要としなかった。この顕著な効果はこの酸化マグネシウム系触媒の常圧反応、無希釈下減圧反応、窒素希釈下の常圧、減圧反応等において見られなかったばかりか、その他の酸化亜鉛系、リン酸ニッケルカルシウム系の各触媒については認められないことも確めた。

更に、この場合の総括反応速度は MEP 濃度に対して 2 次でありその見掛け活性化エネルギーは 37 kcal (常圧)~72 kcal (減圧) であることも見出した。

これらの結果にもとづき、反応機構および減圧とスチーム希釈の協同効果を考察した。

1 緒 言

ビニルピリジン類の中でももっとも需要量(したがって生産量)が多くかつ原料的にも製造工程的にも工業生産に適した、2-メチル-5-ビニルピリジン (以下 MVP と略称) は、スチレン製造に準ずる高温脱水素反応により 2-メチル-5-エチルピリジン (以下 MEP と略称; 別名アルデヒドコリジン) から合成精製されている。

MVP の製造上の大きな障害は、MVP と原料 MEP との沸点差が僅か 1°C/760 mmHg~7°C/15 mmHg と極めて接近しており、しかも比較的熱重合し易く、かつポブコーン重合により塔閉塞を起し易いので、精留による分離だけでは不完全、かつ困難なことにある。これの解決は、まず精製法の研究開発自体の課題であるが、それとともに精製を容易にするために、高濃度の MVP を含む粗生成液を与える高率反応が、脱水素反応工程にも要求される。

従来、この MEP の脱水素には触媒として酸化鉄系^{1,4)}, 酸化亜鉛系^{2,4)}, マグネシア系^{3,4)}, 酸化クロム-アルミナ系⁵⁾等の触媒が用いられているが、このうち MVP の仕込み MEP に対する

収率 (以下単流収率と呼称) が 40% に達しているのは、特許文献面に現れている酸化鉄系触媒と、酸化亜鉛系の二例だけで、他は 30~20% の低率である。精製工程の負荷を軽減させるには、この程度の反応率では未だ十分でなく、さらに高率の反応が望まれる。そこで著者らは従来以上の高率反応を達成するため、まず高活性触媒を探索し、つぎにこの触媒の特徴を生かし、欠点を補う最適反応方式を検討した。

また、従来の文献にほとんど現われていない反応工学的知見をこの触媒の反応により得たので、反応特性、反応速度等を解析した。

2 実 験 方 法

2.1 反応装置

脱水素反応装置として図 1, 図 2 に示すものを用いた。図 1 は 18 mm ϕ ×1 m の堅型反応管に 50~90 ml の触媒を充填した実験室規模の装置を示し、図 2 は 40 mm×80 mm×1.8 m の矩形断面の角型反応管に 1500~2500 ml の触媒を充填する大型装置のフローシートである。いずれも原料 MEP は気化器において瞬間的に蒸発させる。MEP 蒸気は混合器の所で 600°C 以上の過熱スチームと混合してから、反応管上部から入り、固定触媒層を垂直に貫流し、反応管下部の出口から二重管式冷却器で急冷され、凝縮して分液タンクに到る。全系出口の真空ポンプにより 50 mmHg 程度の低圧反応が可能である。この減圧反応時の角型反応管変形閉塞を防ぐために、補強枠を必要とする。材質は MEP の蒸気が

* 日本合成化学工業 (株) 中央研究所：尼崎市上食満土手。

1) U. S. P. 2,769,811 (1956); 2,866,790 (1958).

2) 内田, 市川, 日化第 9 年会 14124 (1956), 特公昭 34-7729.

3) 秋吉, 松田, 日化第 12 年会 11014 (1959).

4) 磯島, 西岡ら, 日化第 13 年会 6 B-71 (1960).

5) U. S. P. 2,611,769 (1952).