—研究速報—

アルミナ触媒上でのエチルアルコールの脱水反応機構

(昭和39年11月2日受理)

村上 雄一・服部 忠*

アルミナ触媒上でのアルコール脱水反応機構に関する研究は種々あるが、(1)の逐次並発反応機構と、(2)の共通中間体を経て進行する機構とに大別される。著者らはパルス法および定常流通法による実験結果を比較検討した結果、機構(2)によらなければ実験結果を説明し得ないことを見出した。

実験結果と考察

図1にアルコールおよびエーテルを原料とした場合の実験結果を、生成物中のアルコール、エーテル、エチレンのモル分率によって示した。どちらの場合にもパルス操作におけるエチレンの収率は定常操作にくらべて大きい。

パルス法と定常法の差はつぎのように説明される。各成分の触媒に対する吸着力に相違があれば、触媒層中で各成分の吸着帯は分離する。したがって2分子反応のような場合に、反応の相手分

子が分離すれば、その反応は進行しない¹⁾。

この反応機構においても、エーテルと水の吸着帯が分離すれば、①の逆方向の反応速度は減少し、定常法にくらべてアルコールの収率は低く、エーテルの収率は高くなるはずである。図1の実験結果で、エーテル原料の場合にはパルス法のアルコール収率は定常法より低く、上述の推論と一致するが、アルコール原料の場合のエーテルの収率は上述の推論とは逆に低くなっている。またアルコールと水、アルコールとエーテルが分離したとしても、実験結果を説明しうほど著しい影響が現われるとは考えられず、結局この機構によってパルス法と定常法の実験結果の相違を説明することはできない。

反応機構(2) 村上²⁾により提案された反応機構を簡略化して表わすとつぎようになる。

つまり、アルコール、エーテルは触媒上に吸着した水と素反応①、②により置換して吸着して共通中間体 X(ad)になり、X(ad)は①、②の逆反応により気相中の水と置換してアルコール、エーテルとして脱離するか、あるいは③によって、エチレンを生成する。

定常法では原料が連続的に供給されるので、素反応①、②により気相中に水が常に存在し、X(ad)は①、②の逆反応により容易に水と置換してアルコール、エーテルを生成する。これに対して、パルス法ではアルコール、エーテル水の吸着帯が通過した後では、気相中に水は存在しないので、①、②の逆反応は起こりえず、X(ad)は素反応③によってゆっくり分解してエチレンと吸着した水となる。したがってパルス法ではエチレンの収率が定常法より高くなり、エーテル原料ではアルコールの収率が、アルコール原料ではエーテルの収率が低くなるはずであり、図1の実験結果によく一致している。

このように、共通中間体を考慮した機構(2)によれば、一見奇異に見える実験結果をうまく説明することができる。

2) 村上, 触媒 5, 192 (1963).

図1 アルコール(○, □), エーテル(●, ■)の脱水反応における生成物分布
○, ●: 定常法 □, ■: パルス法

* Yuichi MURAKAMI, Tadashi HATTORI 名古屋大学工学部: 名古屋市千種区不老町。

1) 斎藤, 村上, 服部, 化学工学 (投稿中)。

昭和40年1月5日発行 [定価280円(送料30円)]

発行兼編集人 東京都千代田区神田駿河台1の5 岩城 広吉
印刷人 東京都新宿区市ヶ谷本村町 27 増田 顯邦
印刷所 東京都新宿区市ヶ谷本村町 27 新日本印刷株式会社
発行所 東京都千代田区神田駿河台1丁目5番地
社団法人 日本化学会
振替 貯金口座東京6058番
電話 東京 二九一(291)0637~9
(291)4184~5

© 1965 The Chemical Society of Japan