とした場合 110 g, 天然ガスを原料とした場合 87 g であることを考えると, 今回の実験における最高値 7.4 g/kWh を十数倍に高め, さらに規模を数千 kW 以上まで拡大することができれば, プラズマのエネルギーを利用し, 石炭から直接アセチレンを製造

することが可能となるであろう。

(昭和 40 年 10 月 19 日, 日本化学会他 2 学協会共催東海支部大会講演)

メタクリロニトリルよりメタクリル酸エステルの合成^{*1}

(昭和 39 年 12 月 21 日 受理)

中 島 和 久^{*2}

硫酸-水-メタノール系におけるメタクリロニトリルの加水分解エステル化反応によって, メタクリル酸メチルを合成する方法を検討し, 好適反応条件の選択によって, 仕込みメタクリロニトリルに対して 85% の好収率が得られた。また, アンモオキシデーションの副生物であるアセトニトリルおよびメタクロレインが共存する場合にも同様の好収率が得られること, したがって, アンモオキシデーション時に深冷捕集^{*3}される粗メタクリロニトリルが, そのままメタクリル酸エステルへの加水分解エステル化に使用しえることがわかった。なお, 反応液からのメタクリル酸エステルの分離精製および副生する硫酸水素アンモニウムの硫酸アンモニウムとしての回収について検討し, それぞれ高純度品として単離または回収することができた。

1 緒 言

不飽和ニトリルの加水分解によって, 対応する不飽和カルボン酸またはさらにそのエステルを合成することは, 古くから研究されており, アクリロニトリルとアルコールとから濃硫酸の存在下でアクリル酸エステルを得る特許¹⁾や, アクリロニトリルと濃硫酸とからのアクリル酸の合成例²⁾も発表されている。

しかし, メタクリロニトリルの加水分解エステル化によるメタクリル酸エステルの合成については, 具体例はほとんど発表されておらず, 香川³⁾がアセトシアンヒドリンよりメタクリル酸メチルの合成過程の一つとして, メタクリロニトリルの加水分解を検討した報告があるのみである。

著者はイソブチレンを出発物質としてメタクリロニトリルを経由するメタクリル酸エステルを合成する一連のプロセスの最終の反応工程として, アンモオキシデーションで生成したメタクリロニトリルを単離せずにそのまま加水分解エステル化して, メタクリル酸エステルを合成する目的から, 以下に述べるような加水分解エステル化の反応方式, 反応条件および生成エステルの分離法, ならびに副生する硫酸水素アンモニウムの硫酸アンモニウムとしての回収法等について, 一連の検討を行なった。

メタクリロニトリルを加水分解エステル化して, メタクリル酸エステルを得る方式としては, 反応の中間過程から, つぎの二つのルートが考えられる。

(i) 中間体として, メタクリル酸アミド硫酸塩を経由する方

^{*1} 本報告を「イソブチレンよりメタクリロニトリルおよびメタクリル酸エステルの合成研究 (第 6 報)」とする。

^{*2} Kazuhisa NAKAJIMA 日本合成化学工業株式会社中央研究所: 尼崎市上食満。

^{*3} 深冷メタノールに吸収させて捕集する方法。メタクリロニトリルはメタノール溶液として得られる。〔前報参照, 中島, 北原: 工化, 68, 1815 (1965)〕

1) 例えば C. E. Brockway (Goodrich Chem. Co.), U. S. P. 2666782 (1954)。

2) F. J. Kaszuba, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1227 (1945)。

3) 香川, 土平, 工化, 53, 69 (1950)。

法。(表 1 の方式①)

この方式は, 硫酸水和物にメタクリロニトリルを反応させて, まず酸アミド硫酸塩とし, 分離することなく続いてアルコールを作用させてエステルとするものである。

(ii) 中間体としてメタクリル酸アミドのモノアルキル硫酸塩を経由する方法。(表 1 の方式②)

まず, モノアルキル硫酸を作り, これにメタクリロニトリルを反応させて, 酸アミドのモノアルキル硫酸塩とし, さらに水を加えて, モノアルキル硫酸塩を分解しつつアルコールを再生させて, エステル化を行なう方法である。

(i) および (ii) の方法は, いずれも反応上はアミド化を経由する 2 段階法であるが, 操作上からは 1 工程で行ない得て, 量論的には, つぎの (7) 式で表現できる。

表1 原料仕込み順序による反応方式の区分

そこで、これら (i), (ii) の反応方式について検討するとともに、アンモオキシデーションの反応捕集液⁸⁾をそのまま加水分解エステル化工程に移行させることができれば、きわめて好都合であるので、メタクリロニトリルとアルコールの混合溶液に、直接、硫酸を滴下、反応させる方式 (表1の方式 (3)) を方式 (2) の変形として検討した。

2 実 験

2.1 原 料

メタクリロニトリルは Kern らの方法⁴⁾に従って、アセトンシアンヒドリンの脱水反応により合成し、bp 88~90°C、純度 96.5~97.5% のものを用いた。

また、共存物質の影響を検討するために用いたアセトニトリルは、試薬 1 級品 (純度 98.8%) を、また、メタクロレインはプロピオンアルデヒドとホルムアルデヒドとからマンニッヒ縮合により合成⁵⁾したもの (純度 93.5%) を使用した。

2.2 反 応 方 法

カキマゼ機、温度計、滴下漏斗および還流冷却器を備えたフラスコ中で、所定条件でかきまぜながら加熱し、メタクリロニトリルの加水分解を行なった後、還流冷却器を脱して、メタノールまたはメタノールと水の混合液を滴下しながら、生成エステルを系外に留出してエステル化を行なった。留出液は合せてガスクロマトグラフ分析にかけて、メタクリル酸メチルの生成量およびメタクリロニトリルの残存量を求めた。

反応の仕込み方法としては、表1の三つの方法を行ない、比較検討した。なお、反応留出液からのメタクリル酸メチルの分離は、抽出および減圧精留によった。

2.3 分 析

ガスクロマトグラフィーによった。

メタクリル酸メチルおよびメタクリロニトリルは、フタル酸ジオクチル (DOP)-担体シマライト (担持比 1:3) の 2m カラム

により、また、メタノールおよび水はポリエチレングリコール (PEG) 400-担体シマライト (担持比 1:3) の 2m カラムで、それぞれ水素をキャリアガスとして分析した。

図1 反応留出液のガスクロマトグラム (1)

カラム: PEG-400-担体シマライト (1:3), 2m 長
条件: 100°C, H_2 60 ml/min

ピーク成分:

1: 空気 ($\times 1/16$), 2: 酢酸メチル ($\times 1/8$), 3: メタノール ($\times 1/16$), 4: メタクリロニトリル-メタクリル酸メチル ($\times 1/16$)
5: トルエン ($\times 1/16$), 6: 水 (1/4), x: 不明成分 (1/4)

図2 反応留出液のガスクロマトグラム (2)

カラム: DOP-担体シマライト (1:3), 2m 長
条件: 100°C, H_2 50 ml/min

ピーク成分:

1: 空気 (1/16), 2: メタノール-水 (1/64), 3: 酢酸メチル, 4: メタクリロニトリル (1/4), 5: メタクリル酸メチル (1/16), 6: トルエン (1/4), 7: β -メトキシイソ酢酸メチル (1/4), x: 不明成分

図3 主要成分のガスクロマトグラフ検量線

メタクリロニトリル ○, メタノール ◐
メタクリル酸メチル ●

4) W. Kern, H. Fernow, *Rubber Chem. and Technol.*, 18, 267 (1945).

5) Celanese Chem. Corp., U. S. P. 284899 (1958).

表2 メタクリロニトリルよりメタクリル酸メチルの合成実験結果

実験番号	1	2	7	4	5	6	8	9	10	11	12	13	14
反応方式の種類	①	②	③	②	〃	③	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
加水分解	MAN (mol)	1.0	1.0	1.0	0.5	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	H ₂ SO ₄ (〃)	1.1	1.4	1.4	0.6	1.2	0.7	0.7	0.7	0.84	0.84	0.7	0.7
	CH ₃ OH (〃)	—	1.0	1.0	0.5	1.0	0.5	0.5	0.5	0.6	0.6	0.5	0.5
	H ₂ O (〃)	1.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	AcN (〃)	—	—	—	—	—	—	0.125	0.125	0.125	0.10	—	—
	MA (〃)	—	—	—	—	—	0.05	—	—	—	—	—	—
	アントラセン (% 対 MAN)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	条件	滴下 (℃×min)	a×90	a×90	c×30	a×60	a×90	c×30	c×30	c×60	c×40	c×30	c×30
	反応 (℃×min)	a×70	a×90	a×120	a×90	a×90	a×120	a×120	a×240	a×150	a×150	a×120	〃
	仕込み	CH ₃ OH (mol)	4.0	2.0	2.0	0.5	2.0	1.0	1.0	1.0	1.2	1.0	1.0
エステル化	仕込み	H ₂ O (〃)	1.5	4.0	4.0	2.0	4.0	2.0	2.0	2.0	2.4	2.0	2.0
	反応条件 ^{a)}	(℃×min)	a×90	a×60	a×60	a×120	a×90	a×85	a×60	b×120	a×90	a×90	a×60
	全留出液量 (g) ^{b)}	214.6	196.8	195.7	82.2	203.8	101.6	101.4	98.8	114.6	111.8	98.0	96.3
	MMA (mol)	0.843	0.805	0.848	0.326	0.655	0.392	0.342	0.403	0.386	0.394	0.413	0.428
	MAN (〃)	0.078	0.095	0.014	0.048	0.172	0.017	0.054	0.025	0.008	0.015	0.010	0.008
	CH ₃ OH (〃)	2.77	1.73	1.806	0.0483	1.998	0.948	0.993	0.929	1.236	1.235	—	—
	MAN 反応率 (%)	92.2	90.5	98.6	90.4	82.8	96.6	89.3	95.0	98.4	97.0	97.9	98.3
	MMA 生成率 (%)	84.3	80.5	84.8	65.2	65.5	78.3	68.3	80.7	77.3	78.8	82.8	85.6
	MMA 収率 (%)	91.4	89.0	86.0	72.1	79.0	81.0	76.5	84.9	78.6	81.2	84.3	87.1
	MAN 収率 (%)	91.4	89.0	86.0	72.1	79.0	81.0	76.5	84.9	78.6	81.2	84.3	87.1

a) 反応条件の中、温度条件の略号: a: 90℃, b: 100℃, c: 15℃ 以下

b) 常圧下 114℃ までの留出重量

反応留出液のガスクロマトグラムを図 1, 2 に示した。
各成分の定量は、トルエンを内部標準物質として行なった。
図 3 にこれらの成分の検量線を示す。

3 実験結果と考察

3.1 加水分解エステル化の反応条件

反応条件とメタクリル酸メチルの収量の関係を表 2 に一括して示した。

つぎに個々の検討結果について述べる。

3.1.1 反応の方式 前述の表 1 の方式 (1), (2), (3) について実験し、メタクリル酸メチルの収率を比較した。

その結果、表 2 の実験番号 1, 2 および 7 のように、いずれの方式についてもほとんど差異はなく、メタクリロニトリルの変化率 90% 以上、メタクリル酸メチルの生成率 80~85%, 収率 86~91% が得られた^{*4}。

方式 (3) の場合、メタクリロニトリル変化率は 98% で、他の方式の場合と比べてかなり大きくなっている。

このことは、メタクリル酸メチルの精留工程で分離のわるいメタクリロニトリルの共存を減少させ、精製負荷を軽減する点で都合である。

また、メタクリロニトリルのメタノール溶液に濃硫酸を滴下する方式 (3) は、前報^{6,7)} のアンモオキシデーションの深冷メタノールトラップ捕集液が、そのまま加水分解原料として用いられる点でもっとも好適と考えられる。なお、方式 (3) による成績の再現性について、実験番号 7, 12 および 13 に示すように、生成率 82~85% とほぼ安定した結果が得られた。

3.1.2 硫酸使用量 メタクリロニトリルに対して当モルの硫酸が理論量であるが、やや過剰に用いて、1.2 および 1.4 倍 mol の場合を比較した結果、生成率は、1.2 倍 mol では 65% 前後 (実験番号 4, 5) で、1.4 倍 mol の場合の 80~85% (実験番号 2 および 7) に比べて、大きく低下した。

3.1.3 メタクロレインおよびアセトニトリルの共存の影響

4 生成率は仕込みのメタクリロニトリルに対するメタクリレート^{}の収量 mol % で、また収率は消費したメタクリロニトリルに対する収量 mol % である。

気相アンモオキシデーションによるメタクリロニトリルの合成において、深冷トラップでの捕集液中には主成分であるメタクリロニトリルの他に、少量のメタクロレインおよびアセトニトリルが常に混在する。その量的割合はアンモオキシデーションの条件によっても異なるが、通常、メタクリロニトリル 1 mol に対して、メタクロレイン 0.1 mol 以下、アセトニトリル 0.2 mol 以下である。したがって、この深冷捕集液をそのまま加水分解の原料とするときには、これら共存成分の挙動およびメタクリル酸エステルの収量への影響が問題となる。

そこで、メタクリロニトリルにこれらの成分を添加して反応を行ない、無添加の場合と収率を比較した。

その結果は次のように、メタクロレインおよびアセトニトリルの共存の影響はわずかで、実際のアンモオキシデーション捕集液をそのまま用い得るものと認められた。

実験番号	共存物 (対 MAN モル比)	メタクリル酸メチル	
		生成率 (%)	収率 (%)
7	なし	84.8	86.0
6	メタクロレイン (0.1)	78.3	81.0
9	アセトニトリル (0.25)	80.7	84.9

なお、アセトニトリル共存の場合は加水分解時間、エステル化温度および時間をやや増大した方が収率が向上した。(実験番号 9, 10, 11)

3.1.4 反応副生物 加水分解エステル化の反応副生物をガスクロマトグラフィーによって検索した結果、エステル化後の反応留出液中に、β-メトキシイソ酪酸メチルの微量副生を検出し、マーカー法により同定した。標品は Rehberg らの方法⁶⁾ によりメタクリル酸メチルとナトリウムメチラートとの反応で合成したものをを用いた(図 2 参照)。このものの副生経路は、反応系内で生成したメタクリル酸メチルが大過剰に存在するメタノールと反応し、二重結合への付加が起こったものと考えられる。

また、図 1, 2 に示すように微量の不明成分 4 種を検出した。

なお、メタクロレイン、アセトニトリル共存系では、メタクロレインは反応中に樹脂化して蒸留残渣中に残留し、アセトニトリ

6) C. E. Rehberg, M. B. Dixon, C. H. Fisher, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 544 (1946).

ルはメタクリロニトリルと同時に加水分解エステル化をうけて酢酸メチルに転化した。

3・1・5 重合禁止剤 本実験にはヒドロキノンはもちろん禁止剤として有効であるが、より廉価なアントラセンをもっぱら用いた。アントラセンの添加量は通常、仕込みのメタクリロニトリルに対して 2% (重量) としたが、0.2% に低減しても、十分、重合禁止能を有し、メタクリル酸メチル収量には影響しないことを認めた。(実験番号 14)

3・1・5 反応条件のまとめ 以上の諸結果より反応の最適条件はつぎのようになる。

(1) 加水分解反応 メタクリロニトリル 1 mol, メタノール 1 mol, およびアントラセン 0.2% (対メタクリロニトリル重量) の混合物を 15°C 以下に冷却し、かきまぜながら濃硫酸 1.4 mol を約 30 分を要して滴下する。滴下終了後、昇温して 90°C で 2 時間 (アセトニトリル共存時は 4 時間) 反応させて、ニトリルを加水分解する。

(2) エステル化反応 上記 (1) の反応液を 90°C に保ちつつ、メタノール 2 mol, 水 4 mol をそれぞれ 1 時間要して滴下する。(アセトニトリル共存時は 100°C で 2 時間とする。) その間、還流冷却器ははずして自然留出液を集める。滴下後、さらに 114°C まで昇温し、残存エステルを追い出し蒸留により留出させる。両方の抽出液を合せて、分析を行なうとともに、メタクリル酸メチルの分離精製処理に移す。また、追い出し蒸留の残分は後述のように硫酸アンモニウム回収処理にかける。

3・2 反応液の分離精製

エステル化後の反応留出液の大略の組成 (重量 %) は、メタクリル酸メチル 40, メタノール 30~40, 水 10~20 およびその他 10 (未反応メタクリロニトリル, 酢酸メチル^{*5} 等) よりなっており、多量のメタノールを含有している。

しかも、メタクリル酸メチルはメタノール、水とそれぞれ共沸混合物^{*6}をつくるので、そのままの蒸留では分離困難である。

そこで、メタノールを除去するために抽出を行ない、つぎに減圧精留して、メタクリル酸メチルを分離精製する方法を検討した。

3・2・1 抽出 エステル化後の反応留出液からメタノールを除くために、10% 食塩水による抽出を行ない、各含有成分の上、

表 3 反応液の食塩水抽出による各成分の分配状況

抽出剤: 10 wt % NaCl 水溶液 200 g 抽出温度: 10°C					
液区分	原液 166.5 g	抽出上層液 79.3 g		抽出下層液 287.3 g	
成分	(wt. %)	(wt. %)	(分配率 %)	(wt. %)	(分配率 %)
MMA	37.9	72.4	91.0	2.0	9.1
MAN	2.2	3.7	80.4	0.2	19.5
CH ₃ OH	29.9	3.4	5.4	16.4	94.6
H ₂ O	21.7	2.2	0.8	74.6	--
CH ₃ OAc	5.5	6.8	59.0	1.3	41.1
その他	2.8	11.5		5.5	

^{*5} 原料メタクリロニトリル中にアセトニトリルが共存する場合。

^{*6} メタクリル酸メチル-水 2 成分系の共沸温度 83°C, 共沸液中の水 14 wt %, メタクリル酸メチル-メタノール 2 成分系の共沸温度 64.2°C, 共沸液中のメタノール 84.5%。

表 4 反応抽出液の減圧精留結果

区 分	仕込原液	留分-1	-2	-3	-4	-5	トラップ捕集液
重 量 (g)	300	62.6	36.3	22.7	41.5	93.6	15.2
留 出 条 件 C/mmHg	—	~29.0/81	29.0/81 ~39/82	39/82 ~41/83	41/83~ 41.2/81	41.2/81	—
組 成							
MMA	80.7	36.0	73.9	95.1	95.3	97.5	78.1
MAN	2.1	5.2	2.5	3.5	1.4	0.3	2.4
CH ₃ OAc	7.1	29.1	7.2	0.4	0.1	0.0	2.5
CH ₃ OH	4.7	19.7	16.4	0.0	0.0	0.0	17.0
H ₂ O	2.3	6.0		0.7	0.3	0.2	
その他	3.1	—	—	0.3	2.9	1.9	
還 流 比	—	20	20	20	5	5	—

精 留 塔: 東大式ヘリパック充填塔 25 mmφ×1200 mm 長
 捕集温度: 受器 -20°C, トラップ-1 -20°C, トラップ-2 -40°C
 蒸留残量 7.1 g, ホールドアップ分を含む重量損失量 22.5 g

下層への分配状況を調べた。

表 3 は反応留出液 (表 2 の実験番号 7, 8 の混合液) 166.5 g を 10% 食塩水 200 g で抽出した結果である。

メタクリル酸メチルは、原液濃度 37.9% から抽出上層液中での濃 72.4% と濃縮され (分配率 91%), 一方、メタノール濃度は原液中の 29.9% から上層液中で 3.4% と大きく低下し (水層へのメタノール抽出率 94.6%), つぎの工程である蒸留負荷を著しく軽減し得ることを認めた。

3・2・2 減圧精留 3・2・1 で得られた上層液に重合禁止剤としてヒドロキノン 0.5% を加えて、窒素気流中でヘリパック充填の東大式低温精留塔を用いて減圧下に分留を行なった。表 4 にその結果を示した。

メタクリル酸メチルの留出率は 88.3% (罐残およびホールドアップ分を除いて)、純度 95% 以上の留分の製品率 63%, 主留分の純度 97.5% の結果を得た。

これらの結果より、一回の精留で純度 97.5% 程度に精製し得ること、および窒素雰囲気による蒸留中の重合損失の大部分を抑制し得ることが判った。なお、主留分のメタクリル酸メチルの純度は還流比の増加によりさらに向上させ得るものと考えられる。また、精留時の初留分および抽出時の下層液は合わせて再蒸留することにより、メタクリル酸メチルおよびメタノールを回収することができる。

3・3 未反応原料および副生物の回収

本実験では回収を要する大量成分はメタノールと副生する硫酸水素アンモニウムである。

メタノールについては、抽出下層液の再蒸留により容易に回収され、リサイクル使用が可能である。再蒸留残液は水、食塩が大部分であり、脱メタノールの抽出剤としての再使用が可能であろう。

一方、副生する硫酸水素アンモニウムは、反応液の追い出し蒸留残分中に若干の遊離硫酸および樹脂状物とともに濃縮されて、黒色を呈して残存している。本実験では硫酸使用量がニトリルに対して当 mol 以上を要するので副生する硫酸水素アンモニウムの量も大きい。

そこで、蒸留残分をアンモニア水で処理して、過剰の硫酸分と硫酸水素アンモニウムを、硫酸アンモニウムとして回収する方法を検討した。

回収方法は、追い出し蒸留残分に 10~20% アンモニア水を理論量^{*7}よりやや過剰に加えて遊離の残存硫酸と硫酸水素アンモニウムを硫酸アンモニウムに変換した後別する。固形分は主として

^{*7} 回収理論量 (mol) = (生成エステルの mol 数) + (過剰硫酸 mol 数)

表5 硫酸アンモニウム回収実験の一例

a) 硫酸アンモニウムの純度分析は JIS-K-8960 によった

樹脂状物と禁止剤として加えたアントラセンである。口液を蒸発乾固すれば粗硫酸アンモニウムを得る。さらに粗結晶をメタノールで洗浄し、ついで乾燥すれば容易に純白の精製硫酸アンモニウムとなる。

回収実験の一例を表5に示した。

硫酸アンモニウムは純白の結晶として、回収率 90% 以上の好

結果で回収された。

4 総括

イソブチレンまたはメタクロレインのアンモオキシデーションによって生成する粗メタクリロニトリルを分離精製することなく、直接、メタクリル酸メチルを製造する目的で、メタクリロニトリルの硫酸-メタノール-水系での加水分解エステル化法を検討した。その結果、

(1) 反応方式として、硫酸-水系と硫酸-メタノール系での加水分解反応を比較し、いずれの場合にもメタクリル酸メチルの生成率 80~85% の好結果を得た。また、アンモオキシデーション副生物であるアセトニトリルおよびメタクロレインの共存する場合もほぼ同様の結果を得た。

(2) 加水分解エステル化の好適条件を決定した。エステル収率には硫酸量の影響が大きい。

(3) 反応液からのメタクリル酸メチルの分離精製法として、食塩水抽出-減圧精留によって純度 97% 以上の目的物が得られた。

(4) 副生する硫酸水素アンモニウムは容易に硫酸アンモニウムとして効率よく回収することができた。

本研究に対し種々御教示を賜るとともに原稿を御校閲下さった京都大学工学部宍戸圭一教授に深く感謝いたします。

また発表を許可せられた当社井手新太郎社長ならびに御鞭達を戴いた吉岡節夫中央研究所長、伊藤潤三研究部長に厚く御礼申し上げます。さらに終始、実験に協力せられた木村昭仁氏に深謝します。

n -セタン添加によるメチルシクロヘキサンの熱分解反応^{*1}

(昭和40年12月17日受理)

丹治 日出夫^{*2}・内山 正夫^{*3}・徳久 寛^{*3}

メチルシクロヘキサン単独ならびに n -セタンを 5 mol % 添加した場合のメチルシクロヘキサンの熱分解反応を反応温度 583~663°C、滞留時間 0.83~10.24 秒の範囲で、メチルシクロヘキサンに対する水素の混合モル比を 3 とし、常圧下において流通法をもちいて研究した。 n -セタンを添加しないときの反応初期の生成物分布から、メチルシクロヘキサンの分解はシクロヘキセンを生成する脱メチル基反応、メチルシクロヘキセン類および水素を生成する脱水素反応および脂環 C-C 結合の開裂反応を含む複雑な反応であることが知れた。総括反応は 1 次であり、誘導期間が存在し、その活性化エネルギーおよび A-因子はそれぞれ 54.9 kcal/mol および $1.45 \times 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ と観測された。上の反応は n -セタンの添加によって加速され、メチルシクロヘキサンが n -セタンによって誘導熱分解されることが認められた。ただしこのような誘導効果は脱メチル基反応および脱水素反応に対してはほぼ同程度であった。これらの実験事実は、メチルシクロヘキサンの熱分解反応が単純な単分子的な分解によらないことを示すものと考えられる。

1 緒言

前報¹⁾において、シクロペンタンの熱分解に対する n -セタンの誘導効果について明らかにした。本報ではメチルシクロヘキサンの誘導熱分解についてのべる。

*1 本報を「炭化水素の誘導熱分解 (第2報)」とする。

*2 Hideo TANJI 八幡化学工業株式会社：北九州市戸畑区大字中原。

*3 Masao UCHIYAMA, Hiroshi TOKUHISA 東北大学工学部：仙台市桜小路。

1) 丹治, 天野, 徳久, 工化, 69, 66 (1966)。

メチルシクロヘキサンの均一気相中の高温反応については古く Johnes²⁾の研究があり、これによれば 500~510°C で分解がはじまり、水素、メタン、エタン、エチレンおよびベンゼンを生成するものと報告されている。Schultze ら³⁾は 510~677°C において誘導期間をとまなう分解反応を観測し、反応にともなう圧力上昇からその 1 次速度定数として $\log k(\text{sec}^{-1}) = 12.55 - 57.900/4.575T$

2) D. T. Johnes, *J. Chem. Soc.*, 107, 1583 (1915)。

3) G. R. Schultze, G. W. Wassermann, *Z. Elektrochem.*, 47, 774 (1941)。

4) 内山, 徳久, 日化, 東北・北海道地方大会 (函館) にて講演, (1962)。