パルス法と流通法の生成物分布の比較によるアルミナ触媒上での エチルアルコール脱水反応機構の研究

(昭和 42 年 2 月 8 日 受理)

村上 雄一・服部 忠^{*1}

アルミナ上でのエチルアルコールおよびエチルエーテルの脱水反応をパルス法と流通法で行なった。パルス法ではアルコール脱水反応でのエーテル選択率およびエーテル脱水反応でのアルコール選択率がいずれも流通法より低かった。またこの反応についてパルス法の理論的解析を行なった。つぎの反応機構を仮定した場合にのみ理論的解析の結果と実験結果が一致した。アルコール、エーテルは触媒上に吸着して共通の中間体を形成する。中間体は気相のアルコールまたは水と反応してそれぞれエーテルまたはアルコールを生成するか、あるいは分解してエチレンになる。パルス法ではアルコール、エーテル、水が触媒層から流出した後では中間体は脱離せず、すべて分解してエチレンになる。このようにしてパルス法でのエチレンの選択率は流通法より高くなる。

1 緒 言

パルス法は流通法の代用として触媒の活性比較などに用いられているが、両反応法が同じ結果を与えるとはかぎらない。Bassett¹⁾は1次不可逆反応の場合に限り流通反応の理論をパルス反応に適用できることを示し、これは実験的にも認められた²⁾。さらに不可逆反応にかぎらず可逆反応や逐次反応であっても、すべての速度過程の次数が1次であれば、パルス反応と流通反応の結果は一致する³⁾。しかしパルス法では流通法と異なり常時は反応管にキャリアーガスのみが流れ、反応物質のパルスはキャリアーガスに運ばれて触媒層で反応すると同時に各成分が吸着性の相違によって分離する。また反応物質が触媒に不可逆的に吸着し、吸着分子がゆっくり分解して生成物になるような場合もある。このような現象のために一般にはパルス法の結果が流通法の結果と著しく異なる場合が多い。たとえば $A \rightleftharpoons R + S$ なるパルス反応についての Magee⁴⁾の理論的解析によれば、パルス法では平衡以上に反応が進む可能性がある。さらに数種の反応についての著者ら⁵⁾の理論的解析によれば、1次以外の次数の速度過程を含む反応ではパルス法の結果と流通法の結果に差が生じることがある。

このようなパルス法と流通法の結果の不一致やパルス法に見られる特異現象等を追求することにより、流通法では得られない新しい知見が求められるはずである。本報はアルミナ触媒上でのエチルアルコールおよびエーテルの脱水反応を流通法とパルス法で行ない、また考えられる三つの反応機構に基づいてパルス法の理論的解析を行ない、パルス反応と流通反応の生成物分布の相違を比較することにより反応機構の解明を試みたものである。

この反応は古くから多くの研究者によって研究され、その反応機構については Pease⁶⁾はエーテルを経てエチレンを生成す

る逐次的機構(1)を、Adkins⁶⁾はエーテルとエチレンが逆発的に生成する機構(2)を考えている。

またこの二つを合わせたつぎのような機構(3)も考えられている⁷⁾。

そのほかアルコールとエーテルが触媒上に強く吸着した共通の中間体をつくり、これがゆっくり分解してエチレンになるという機構(4)が提出されている⁸⁾。

記 号

C_i	i 成分の気相中濃度	[mol/cm ³ of bed]
k	反応速度定数	
K_i	i 成分の吸着平衡定数	[—]
L	触媒層長さ	[cm]
r_i	i 成分生成速度	[mol/cm ³ of bed·sec]
t_0	パルス幅	[sec]
u	キャリアーガス流速	[cm/sec]
u_i	i 成分移動速度, $u/(1+K_i)$	[cm/sec]
X	転化率	[—]
Y_i	i 成分収率	[—]
θ_i	i 成分吸着濃度	[mol/cm ³ of bed]

2 理論的解析

上述の(1)~(4)の機構のうち(1)と(2)は(3)に含み入るので(3)と(4)の機構について解析した。

2・1 解析方法

2・1・1 反応機構(3) この機構でエーテルからアルコールが

6) H. Adkins, B. N. Nissen, *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 130 (1924).

7) G. V. Isagulyants, A. A. Balandin, E. I. Popov, Yu. I. Derbentsev, *Zh. Fiz. Khim.*, 38, 20 (1964).

8) 村上雄一, 触媒, 5, 192 (1963).

*1 Yuichi MURAKAMI, Tadashi HATTORI 名古屋大学工学部合成化学教室: 名古屋市千種区不老町。

1) D. W. Bassett, H. W. Habgood, *J. Phys. Chem.*, 64, 769 (1959).

2) G. M. Schwab, A. M. Watson, *J. Catalysis*, 4, 570 (1965).

3) 故斎藤弘太郎, 村上雄一, 服部 忠, 化学工学, 29, 585 (1965).

4) E. M. Magee, *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, 2, 32 (1963).

5) R. N. Pease, C. C. Joung, *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 390 (1924).

生成する経路にはつぎの2通りが考えられる。エーテルが(5-3)式に従ってエチレンと水となり、生成した水とエーテルとから(5-1)の逆反応によりアルコールが生成する場合(機構(3-1)とする)と、(6-3)式によりエーテルからアルコールが直接生成する場合(機構(3-2))とである。

機構(3-1)はつぎのようにあらわされる。

また機構(3-2)はつぎのようである。

どちらの場合にも、著者らがさきに示した⁹⁾ つぎの仮定をもとにした解析方法をそのまま使うことが出来る。

仮定 1. 反応による温度、容積変化は無視する。

仮定 2. 気相と触媒表面の間に直線吸着平衡が成立する。

仮定 3. 触媒層内での軸方向拡散および触媒表面への物質移動抵抗は無視する。

以上の仮定をもとにして各成分ごとに物質収支をとると、

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -u_i \frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{r_i}{1+K_i} \quad (7)$$

ここで u_i は成分 i の触媒層内での移動速度で次式のようにあらわれ、吸着の弱い物質ほど触媒層を速く移動することを示している。

$$u_i = \frac{u}{1+K_i} \quad (8)$$

また r_i は成分 i の生成速度で、アルコール(A)、エーテル(E)、エチレン(C)および水(W)について(3-1)機構ではそれぞれつぎのようにあらわされる。

$$r_A = -2k_1K_A^2C_A^2 + 2k_{-1}K_EK_WC_EC_W - k_2K_A C_A \quad (9-1)$$

$$r_E = k_1K_A^2C_A^2 - k_{-1}K_EK_WC_EC_W - k_3K_E C_E \quad (9-2)$$

$$r_C = k_2K_A C_A + 2k_3K_E C_E \quad (9-3)$$

$$r_W = k_1K_A^2C_A^2 - k_{-1}K_EK_WC_EC_W + k_2K_A C_A + k_3K_E C_E \quad (9-4)$$

また機構(3-2)では

$$r_A = -2k_1K_A^2C_A^2 + 2k_{-1}K_EK_WC_EC_W - k_2K_A C_A + k_3K_E C_E \quad (10-1)$$

$$r_E = k_1K_A^2C_A^2 - k_{-1}K_EK_WC_EC_W - k_3K_E C_E \quad (10-2)$$

$$r_C = k_2K_A C_A + k_3K_E C_E \quad (10-3)$$

$$r_W = k_1K_A^2C_A^2 - k_{-1}K_EK_WC_EC_W + k_2K_A C_A \quad (10-4)$$

反応物が濃度 C_i^0 、パルス幅 t_0 の矩形波であるとする、初期条件および境界条件は

$$\begin{aligned} t=0, x>0: C_i &= 0 \\ t_0 \geq t \geq 0, x=0: C_i &= C_i^0 \\ t > t_0, x=0: C_i &= 0 \end{aligned} \quad (11)$$

転化率 X および収率 Y_j は触媒層出口での反応物および成分 j の濃度を積分し、次式により求める。

$$X = 1 - \frac{1}{C_i^0 t_0} \int_0^\infty C_i(t, L) dt \quad (12)$$

$$Y_j = \frac{1}{C_i^0 t_0} \int_0^\infty C_j(t, L) dt \quad (13)$$

以上の式を解析的に解くことはできないので、無次元化し、差分形になおして、前報⁹⁾に述べた方法により、NEAC 2203 型デ

ィジタルコンピューターを使い数値的に解いた。

2・1・2 反応機構(4) パルス法でアルコール、エーテルの脱水反応を行なうと、エチレンのピークは著しいテーリングを示すが、アルコール、エーテルは示さない。またアルコールを注入した後で水を注入するとアルコールのピークが二つあらわれる。以上のことからアルコール、エーテルの吸着分子がゆっくり分解してエチレンになり、また吸着分子に水が作用してアルコールを生成すると考えられる⁸⁾。de Boer⁹⁾はエーテルがアルコール吸着分子間反応と気相(または van der Waals 吸着)分子と吸着分子間反応の二つの経路により生成するが、大部分は後者によっているとしている。また後で述べるようにパルス法の実験は流通反応の直後に行なっており、触媒上に多量の水が吸着していると考えられる。以上のことからこの機構を式で表わすと、

この場合の基礎方程式はつぎのようになる。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -u \frac{\partial C_i}{\partial x} + r_i \quad (15)$$

$$\frac{\partial \theta_X}{\partial t} = -\frac{\partial \theta_W}{\partial t} = r_A + 2r_E - r_C \quad (16)$$

$$\left. \begin{aligned} r_A &= -k_1C_A\theta_W + k_{-1}C_W\theta_X + k_2C_E\theta_W - k_{-2}C_A\theta_X \\ r_E &= -k_2C_EC_W + k_{-2}C_A\theta_X \\ r_C &= k_3\theta_X \\ r_W &= -r_A - 2r_E \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

転化率、収率の計算および初期条件、境界条件は前節の(11)~(13)式を使った。また(15)~(17)式は前節と同様に数値計算により解いた。

流通法に対応する定常状態の解は反応機構(3)、(4)ともに(7)式および(15)、(16)式の左辺を0として求めた。

2・2 解析結果

2・2・1 反応機構(3-1) この反応機構では触媒層内の移動速度 u_i が成分によって異なる場合にパルス法と流通法の結果に差が生じる。アルコール、エーテル、エチレン、水の四成分のうち、エチレンは反応速度に影響を与えないのでエチレンの移動速度の影響は考える必要はない。アルコール、エーテル、水のうち一成分が他の二成分より速く移動する(つまり吸着が弱い)場合について表1に示した10組の速度定数の組み合わせについて解析した。そのうちの後述の実験結果に比較的近い値を与えた解析結果を図1, 2に示した。そのほかの解析例においてもパルス法と流通法のちがいの傾向は変わらなかった。図1はアルコール脱水反応にお

表1 反応機構(3-1)、(3-2)の解析例

番号	$k_{-1}K_EK_W/k_1K_A^2$	$k_2K_A/k_1K_A^2C_A^0$	$k_3K_E/k_1K_A^2C_A^0$
1	1	1	1
2	1	0.5	0.5
3	1	0.25	0.25
4	0.5	0.25	0.25
5	0.375	0.25	0.25
6	0.25	0.25	0.25
7	0.125	0.25	0.25
8	0.375	0.25	0.375
9	0.375	0.25	0.5
10	0.375	0.5	0.25

9) J. H. deBoer, R. B. Fahim, *Kononkl. Ned. Akad. Wetensch. Proc. Ser.*, B 67, 127 (1964).

図 1 アルコール脱水反応の転化率とエーテル選択率の関係 (反応機構 (3-1) による計算結果)

$$k_{-1}K_EK_W/k_1K_A^2=1, k_2K_A/k_1K_A^2C_A^0=k_3K_E/k_1K_A^2C_A^0=0.25$$

- ①: パルス法でアルコールの吸着が弱い場合および流通法
②: パルス法でエーテルまたは水の吸着が弱い場合

図 2 エーテル脱水反応の転化率とアルコール選択率の関係 (反応機構 (3-1) による計算結果)

$$k_{-1}K_EK_W/k_1K_A^2=1, k_2K_A/k_1K_A^2C_A^0=k_3K_E/k_1K_A^2C_A^0=0.25$$

- ①: パルス法でアルコールの吸着が弱い場合および流通法
②: パルス法でエーテルまたは水の吸着が弱い場合

けるエーテル選択率*2とアルコール転化率の関係を示したもので、アルコールの吸着が弱い場合の解析結果は曲線 ① の流通法の結果と一致するが、エーテルまたは水の吸着が弱い場合のエーテル選択率は曲線 ② で示すように流通法より大きくなる。図 2 に示したエーテル脱水反応の解析結果もこれとほぼ同様で、アルコールの吸着が弱い場合には流通法と一致し (曲線 ①)、エーテルあるいは水の吸着が弱い場合のアルコール選択率*3は流通法より低くなる (曲線 ②)。

2・2・2 反応機構 (3-2) パルス法と流通法の結果に差が生じる原因は機構 (3-1) と同様に各成分の移動速度の相違である。エチレンの移動速度の影響を調べる必要がなく、他の三成分の移動速度について調べればよいことは前節に述べたとおりである。前節と同様表 1 に示した 10 組の解析例のうち実験結果に比較的近い値を与えたものを図 3, 4 に示した。その他の場合でもパルス法と流通法のちがいの傾向は変わらなかった。図 3 にはアルコ

図 3 アルコール脱水反応の転化率とエーテル選択率の関係 (反応機構 (3-2) による計算結果)

$$k_{-1}K_EK_W/k_1K_A^2=0.375, k_2K_A/k_1K_A^2C_A^0=0.25, k_3K_E/k_1K_A^2C_A^0=0.5$$

- ①: パルス法でアルコールの吸着が弱い場合および流通法
②: パルス法でエーテルまたは水の吸着が弱い場合

図 4 エーテル脱水反応の転化率とアルコール選択率の関係 (反応機構 (3-2) による計算結果)

$$k_{-1}K_EK_W/k_1K_A^2=0.375, k_2K_A/k_1K_A^2C_A^0=0.25, k_3K_E/k_1K_A^2C_A^0=0.5$$

- ①: パルス法でアルコールの吸着が弱い場合および流通法
②: パルス法でエーテルまたは水の吸着が弱い場合

ール脱水反応の転化率とエーテル選択率の関係を、図 4 にはエーテル脱水反応の転化率とアルコール選択率の関係を示した。機構 (3-1) と同様にアルコールの吸着が弱い場合には流通法の結果と一致し (曲線 ①)、エーテルあるいは水の吸着が弱い場合には曲線 ② で示すように流通法とは異なった結果が得られた。

2・2・3 反応機構 (4) 反応機構 (3) では気相と触媒表面の間に吸着平衡が成立し、各成分がそれぞれ独自で速度で触媒層を移動すると仮定したが、この反応機構ではアルコールは不可逆的に吸着して中間体となり、そのままでは脱離しないので、上述の仮定をすることは出来ず、(15) 式に見られるようにすべての気相成分は吸着分子を後に残してキャリアーガスと同じ速度で移動する。流通法では気相中にアルコールや水が常に存在するため中間体は (14-1), (14-2) の逆反応によりアルコールやエーテルになることが出来るが、パルス法ではアルコール、エーテル、水は中間体を残して触媒層から流出してしまい、残った中間体は (14-3) の反応によってすべてエチレンになって流出する。このようにしてパルス法ではエーテル、アルコールの収率が低くなり、エチレンの収率が高くなるはずである。これを定量的に確かめるために表 2 に示した 10 例について解析したが、すべての場合に上

*2 エーテル選択率 = $2 \times \text{生成エーテル (mol)} / \text{反応アルコール (mol)}$

*3 アルコール選択率 = $1/2 \times \text{生成アルコール (mol)} / \text{反応エーテル (mol)}$

表 2 反応機構 (4) の解析例

番号	k_{-1}/k_1	k_2/k_1	k_{-2}/k_1	$k_3/k_1 C_A^0$
1	1	1	1	1
2	1	1	1	0.5
3	1	1	1	0.3
4	1	1	1	0.2
5	1	1	1	0.1
6	1	0.5	1	1
7	1	0.25	1	1
8	1	1	0.5	1
9	1	0.5	1	0.5
10	1	0.3	1	0.5

図 5 アルコール脱水反応の転化率とエーテル選択率の
関係 (反応機構 (4) による計算結果)

$k_{-1}/k_1 = k_{-2}/k_1 = 1$, $k_2/k_1 = 0.3$, $k_3/k_1 C_A^0 = 0.5$
①: 流通法, ②: パルス法

図 6 エーテル脱水反応の転化率とアルコール選択率の
関係 (反応機構 (4) による計算結果)

$k_{-1}/k_1 = k_{-2}/k_1 = 1$, $k_2/k_1 = 0.3$, $k_3/k_1 C_A^0 = 0.5$
①: 流通法, ②: パルス法

に述べたようなパルス法と流通法のちがいが認められた。10 の解析例のうち実験結果に最もよく一致したものを図 5, 6 に示した。両図はそれぞれアルコールおよびエーテル脱水反応における転化率とエーテルあるいはアルコール選択率の関係を図示したものであるが、どちらの反応においてもパルス法でのエーテルあるいはアルコール選択率 (曲線 ②) は流通法での選択率 (曲線 ①) より低かった。

3 実 験

3.1 実験操作

使用したアルミナ触媒は住友活性アルミナ KAT-6 を 40~80 メッシュに粉碎して使った。装置は図 7 に示したようにガスクロ

図 7 実験装置

実線はパルス法, 破線は流通法の流路

1: 水素ポンプ, 2: 流量計, 3: 圧力計, 4: 注入口, 5: 反応管, 6: サンプリングコック, 7: 分析カラム (PEG 0.5 m, LP 2 m), 8: 熱伝導セル, 9: ソープフィルムメーター, 10, 11, 12: 流量, 圧力調節バルブ, 13: 恒温槽

マトグラフィーと反応管を組み合わせたもので、流通法では破線の流路を、パルス法では実線の流路を使用した。内径 5 mm のパイレックスガラス反応管に所定量の触媒を充填し、水素を流しながら 450°C で約 2 時間触媒を乾燥した。その後所定温度 (310°C) に設定して約 2 時間流通反応を行ない、活性を安定させた後で流通反応の実験を行なった。図 7 の破線の流路に水素を流すさいに反応条件をパルス法とそろえるため ⑩, ⑪ のバルブを使って反応管の圧力を 1.3 kg/cm² に調整した。アルコール、エーテルは ④の注入口から微量定量ポンプを使って分圧がそれぞれ 0.24 および 0.16 になるよう供給した。生成ガスの一部をサンプリングコックを使ってガスクロマトグラフィーへ送り、分離カラムとして LP 1.5 m と PEG 1000 0.5 m を 70°C で使用して分析した。流通法の実験の直後にコックを切り換え、実線で示した流路に水素を流し、注入口からマイクロシリンジを使って 2~40 μ l のアルコールまたはエーテルを瞬間的に注入してパルス法の実験を行なった。

パルス法における反応物の分圧を流通法での分圧と比較するために、注入口からアルコール、エーテルを瞬間的あるいは連続的に供給し、ガスクロマトグラフィーの応答から両実験法における反応物の分圧を測定した。

3.2 実験結果

3.2.1 分圧の比較 ガスクロマトグラフィーの試料注入口と

図 8 アルコールパルスのクロマトグラム
キャリアーガス流量: 200 ml/min, 注入口温度: 100°C
図中の数字はアルコール注入量 (μ l), 破線は流通法

熱伝導度セルを直結して、アルコールをマイクロシリンジで 4~40 μ l 注入した場合のクロマトグラムは図 8 のようであった。図中の数字はアルコール注入量 (μ l) であり、また破線は流通法での分圧である。注入量が 4 μ l の時すでにパルス法での分圧は流通法での分圧にほぼ等しく、注入量を増すにつれて分圧は増加し、注入量 40 μ l ではパルス法での分圧は流通法の倍近くなる。分圧の増加の割合は 10 μ l 以下で著しく 10 μ l 以上ではそれほど大きくない。エーテルを注入した時のクロマトグラム (図 9) もこれと同様の傾向を示しているが、アルコールの場合にくらべて幅が狭く高さが高い。

図 9 エーテルパルスのクロマトグラム

キャリアーガス流量: 200ml/min,
注入温度: 25°C
図中の数字はエーテル注入量, 破線は流通法

3.2.2 生成物分布の比較 3.1節

に述べた方法にしたがって流通法とパルス法の実験を行なった結果を図 10, 11 に示す。この両図に用いたデータは分圧の影響を

図 10 アルコール脱水反応の転化率とエーテル選択率の関係 (実験値と反応機構 (4) による計算値の比較)

曲線 ①: 流通法計算結果, 曲線 ②: パルス法計算結果 (図 5 参照)
○: 流通法実験結果, ●: パルス法実験結果

図 11 エーテル脱水反応の転化率とアルコール選択率の関係 (実験値と反応機構 (4) による計算値の比較)

曲線 ①: 流通法計算結果, 曲線 ②: パルス法計算結果 (図 6 参照)
○: 流通法実験結果, ●: パルス法実験結果

さけるために注入量 10 μ l 以上の実験値を用いた。図 10 はアルコール脱水反応におけるエーテル選択率とアルコール転化率の関係を示したものである。両図からあきらかにパルス法と流通法の結果にはかなりの差があり、パルス法におけるアルコール、エーテルの選択率は流通法での選択率より低い。

図中の曲線は 2.2.3 節で述べた反応機構 (4) の解析結果で、プロットされた実験結果とよく一致している。

4 考 察

パルス法では通常多量のキャリアーガス中に少量の反応物を注入するので反応物の分圧はかなり低い。また試料注入口から触媒層入口までの間で配管の内径が変わる部分があればそこで流れが乱されたり、あるいは触媒層内で吸着によってパルスが広がったりすることによっても反応物の分圧は低下する。1 次以外の次数の反応では分圧が変われば転化率等も変化し、当然パルス法と流通法とは異なる結果が得られるはずであり、パルス法と流通法の結果を比較するさいには分圧の相違を十分に考慮する必要がある。

3.2.1 節に述べたように、この実験ではパルス法でのアルコール、エーテルの分圧は流通法での約 2 倍であり、また注入口から触媒層入口までは内径 5 mm の管で直線的に配管してあるので、この間での流れの乱れは考える必要はない。したがって触媒層内でパルスが広がり多少分圧が低下しても流通法に比べ著しく分圧が低くなるとは考えられず、むしろパルス法の場合の方が分圧が高い可能性がある。

パルス法において観察される最も特異な現象はクロマトグラフ的な分離である。パルス法では触媒層を一定流量で流れるキャリアーガス中に反応物質をパルスとして注入するが、同様の操作を行なうガスクロマトグラフィーの分離カラムから容易に類推できるように、反応物質、生成物質のうち触媒に強く吸着する成分は触媒層をゆっくり移動し、一方、吸着の弱い成分は比較的速く移動する。その結果触媒層内でクロマトグラフ的な分離が起こる。2 分子反応において反応の相手成分が完全に分離してしまえばその反応は起こらなくなる。たとえば、反応機構 (3-1) で水とエーテルが分離すれば (5-1) の逆反応は進行しなくなり、アルコール脱水反応ではエーテルの収率が高くなり、エーテル脱水反応ではアルコールの収率が低くなる。図 1, 2 に示した反応機構 (3-1) の解析結果がこの関係を定量的に示している。反応機構 (3-2) についても同様で、図 3, 4 に示すようにアルコール脱水反応ではパルス法におけるエーテルの収率は流通法より高く、エーテル脱水反応ではアルコールの収率は流通法より低い。もし前に述べたようにパルス法の分圧が流通法の分圧より高かったとすればこの傾向はさらに助長される。

反応機構 (3-1) および (3-2) ではパルス法と流通法の相違はこのようにして生じるが、図 10, 11 に示した実験結果とは一致しない。エーテル脱水反応の実験結果 (図 11) ではパルス法におけるアルコール選択率は流通法より低く、図 2, 4 に示した反応機構 (3-1) と (3-2) の解析結果と同じ傾向である。しかしながら、アルコール脱水反応の実験結果 (図 10) ではパルス法でのエーテル選択率は流通法より低く、図 1, 3 に示した解析結果とは

逆の傾向を持っている。以上のように図 10, 11 の実験結果を反応機構 (3-1) あるいは (3-2) で説明することはできない。

これに対して反応機構 (4) の解析結果は図 10, 11 の実験結果とよく一致した。すなわち、アルコール脱水反応ではパルス法でのエーテル選択率は流通法より低く、またエーテル脱水反応においてもパルス法でのアルコール選択率は流通法より低かった。さらに図 10, 11 において図中の曲線は反応機構 (4) の解析結果であるが、点で示した実験値はこれとよく一致している。この機構によればアルコールはつぎのように反応する。アルコールは触媒上に吸着して中間体を形成する。中間体は気相中のアルコールと反応すればエーテルに、水と反応すればアルコールになる。気相中にこれらの成分が存在しなければ、吸着中間体自身は脱離することなく分解してエチレンになって脱離する。つまり中間体からエーテルやアルコールが生成するためにはアルコールや水が必要であるが、エチレンを生成するには中間体以外のものを必要としない。流通法ではアルコールは連続的に供給されているので触媒層中に常に存在し、したがって生成物の水も常に存在しており、中間体からエチレンの外エーテルやアルコールも常に生成する。一方、パルス法ではアルコールはパルスとして瞬間的に供給されるだけであり、触媒層に気相のアルコールや水が存在する時間は短い。触媒層からアルコールや水が流出した後で触媒層に残された中間体は分解してエチレンになる以外にない。このようにしてパルス法ではエチレンの収率が高く、エーテルの収率が低くなるのである。エーテル脱水反応でもこれと同様の説明がで

る。

5 結 論

アルミナ触媒上でのエチルアルコールおよびエチルエーテルの脱水反応を流通法およびパルス法で行ない、さらにこの反応を今まで提案された反応機構に基づいて理論的に解析した。両反応法の実験結果と理論的解析の結果を比較することによりつぎの結論を得た。

1) アルコール脱水反応ではパルス法でのエーテルの選択率は流通法での選択率より低く、またエーテル脱水反応においてもパルス法でのアルコール選択率は流通法より低い。

2) この両反応法の実験結果の相違は単なる逐次並発機構 (3) では説明できない。

3) 触媒上に吸着した中間体を考慮した機構 (4) により、この結果を矛盾なく説明することが出来る。

アルコール、エーテルは触媒上に吸着し、共通の中間体を形成する。中間体は気相中のアルコール、水と反応してエーテル、アルコールになるか、あるいは分解してエチレンになる。パルス法ではアルコール、エーテル、水は速やかに触媒層から流出し、その後は気相中に存在しないため触媒層に残された中間体はそのままでは脱離せず、すべてエチレンとなって脱離する。このようにしてパルス法ではアルコール、エーテルの選択率が流通法より低くなる。

非イオン性界面活性剤濃厚水溶液の流動複屈折^{*1}

(昭和 42 年 6 月 2 日 受理)

黒岩 茂隆・松田 英臣・北沢 宏造^{*2}

非イオン性界面活性剤濃厚水溶液の構造と、溶液物性に関する知見をうることを目的として、アルキルフェノールエーテル系、ならびにアルキルエーテル系非イオン性界面活性剤数種をとり、それぞれ 10~50% 溶液の各濃度および各温度における流動複屈折度 Δn を測定し、比較検討を行なった。その結果、 Δn ははじめ負の値を示すが、その絶対値は濃度とともに増大し、極大をへて後減少すること、さらに濃度を大にすると、疎水基の種類によって定まるある特定の濃度 (重量%) において Δn は負から正に変わり、しかもその値は濃度とともに著しく増大することがわかった。また、この Δn が負から正に変わる濃度は、測定温度が高いほど、高濃度側に移動することも明らかにされた。そこで、非イオン性界面活性剤溶液の液晶構造には光学的に性質の異なるものが 2 種あるとの考えにもとづき、得られた実験結果の詳細な考察を行なった。

1 緒 言

非イオン性界面活性剤は非イオン性であるというばかりでなく、疎水基に匹敵するか、あるいはより大きいポリオキシエチレン基を親水基とするので、その水溶液はイオン性界面活性剤にはみられない特異な性質を有する。例えば、非イオン性界面活性剤の濃厚水溶液が一般に非常に顕著な粘弾性を示すのもそのひとつである。このことについてはすでに報告^{1,2)}したが、本報ではひきつ

づき、これら非イオン性界面活性剤の濃厚水溶液の構造と溶液物性との関係について、さらに詳細に追究するために、アルキルフェノールエーテル系、ならびにアルキルエーテル系非イオン性界面活性剤数種をえらび、それぞれ 10~50% 水溶液の各濃度および各温度における流動複屈折度を測定し、比較検討を行なった。

2 実験試料

本実験に用いた非イオン性界面活性剤、ならびにその略記号を表 1 に示す。

これらは、ミヨシ油脂株式会社ならびに明成化学工業株式会社研究室において、合成ならびに精製されたものであるが、 C_{16} -10 以外はいずれも二重曇点 (1% 水溶液) を示さなかったで、そ

*1 本報を「繊維助剤の膠質学的研究 (第 16 報)」とする。

*2 Shigetaka KUROIWA, Hideomi MATSUDA, Kozo KITAZAWA 信州大学繊維学部：上田市常入。

1) 黒岩, 工化, 63, 1384, 2065 (1960)。

2) 黒岩, 水野, 井出, 工化, 65, 2032 (1962)。