6 結 言

常圧以下での気液平衡関係の相関方法として、圧力をパラメータに選り、 $\log \alpha_{12}$ vs. x_1 をプロットすると各等圧曲線は平行な曲線で相関できる。

この相関関係を導びくにあたって仮定する条件は経験的に十分に容認される場合が多く、この相関関係を用いると常圧での気液平衡関係が既知であれば、比較的少数の減圧下での気液平衡の測

定によって、その圧力下での気液平衡関係を推定できる。

本相関関係の妥当性を立証するため酢酸エチル-水系、酢酸エチル-酢酸系での 150 mmHg における気液平衡を測定し、実測値と若干の文献値を用い $\log \alpha_{12}$ vs. x_1 をプロットし、本相関関係の妥当性を実験的に立証し得た。

気液平衡測定に協力を頂いた日本パーカライズ株式会社飯塚正通君にここで付記して謝意を表します。

有機酸の陰イオン交換および分子吸着平衡

(昭和 43 年 11 月 18 日 受理)

笹倉 寿介・大井 信一^{*1}

有機酸の陰イオン交換平衡と、共存する非解離有機酸の分子吸着平衡とを同時にしらべるために、強塩基性陰イオン交換樹脂 Dowex 21 K と、1 価の低級脂肪酸（ギ酸、酢酸、プロピオン酸、*n*-酪酸およびモノクロル酢酸）とそのナトリウム塩の混合溶液との間の平衡を検討した。すなわち、各有機酸とそのナトリウム塩の混合割合および全濃度をいろいろに変えた混合溶液を用い、樹脂量を変えて $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ において回分法で測定をおこない、乾燥樹脂による水分吸収および有機酸の解離平衡を考慮して、液相組成の変化量を求め、イオン交換および分子吸着量を測定し、別個に Bieber 等の式を適用して各有機酸系について吸着等温線を求めた。

その結果、イオン交換平衡は塩の混合割合および全濃度に関係なく、強電解質である各有機酸塩単独溶液における交換平衡と一致し、分子吸着平衡はほぼ Freundlich の吸着式を適用して整理できることがわかった。

1 緒 言

有機酸とイオン交換樹脂との間の平衡に関しては多数の研究がなされている。それらの多くは有機酸の陰イオン交換平衡¹⁾と非電解質吸着平衡^{2,3,4)}に関するものである。本質的に異なるこの二つの平衡は同時に存在するはずであるが、有機酸相互の分離などを目的とする実際面においては、樹脂の種類や平衡条件を選択していずれか一方を優先せしめていると思われる。とくに有機酸の陰イオン交換を考える場合には、イオン交換と同時に非解離有機酸の分子吸着が起こり、有機酸と樹脂との間の総括的な平衡は両平衡に基づくものと考えられる。したがって、これらを区別して考察する必要があるが、これに関する研究例は少ない。

本報では、1 価の低級脂肪酸と強塩基性塩素型陰イオン交換樹脂との間の平衡を取り扱い、両平衡の存在を明らかにするため有機酸とそのナトリウム塩との混合溶液を用い、その混合割合をいろいろに変えて検討した。その結果、イオン交換平衡と分子吸着平衡に対しそれぞれ別個にイオン交換平衡式および Freundlich の吸着式を適用して整理できることがわかったので報告する。

2 基礎的考察

2.1 樹脂相および液相の各濃度変化

有機酸 HA とそのナトリウム塩 NaA のはじめの濃度をそれぞれ $[HA]_0$ および $[NaA]_0$ で示すと、混合溶液の全濃度 C_S および混合割合（当量分率） β は次式で示される。

$$[HA]_0 + [NaA]_0 = C_S \quad (1)$$

$$\frac{[NaA]_0}{C_S} = \beta \quad (2)$$

この混合溶液と塩素型樹脂とを接触させるとイオン交換とともに、非解離有機酸の分子吸着が起こる。

ここで、(3)式は当量交換であるので、液相の塩素イオン濃度を測定することによって、交換量を求めることができる。

一方、液相には弱酸である有機酸 HA を含み、 $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ の解離平衡の結果、非解離有機酸と水素イオン濃度の和、すなわち、全酸濃度の測定により (4) 式における有機酸の吸着量が求められる。したがって、(3)、(4) 式による交換量と吸着量の和は液相組成の変化量として次式で示される。

$$V_0 C_S - V(C_A + C_{HA}) = VC_{Cl^-} + \{V_0 C_S(1-\beta) - VC_{TA}\} \quad (5)$$

ここで、 C_A 、 C_{Cl^-} および C_{HA} はそれぞれ液相の有機酸イオン、塩素イオンおよび解離しない有機酸分子の濃度、 C_{TA} は全酸濃度 (meq/ml) である。また V_0 および V はそれぞれ初期および平衡到達時の液相の容積 (ml) である。すなわち、樹脂による水分吸収量が使用樹脂量によって無視できない場合⁵⁾ には平衡到

*1 Toshisuke SASAKURA, Nobuichi OHI 富山大学工学部：高岡市中川園町。

- 1) R. M. Wheaton, W. C. Bauman, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1088 (1951).
- 2) C. W. Davies, G. G. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 2624 (1951).
- 3) 森田, 垣花, 吉野編, 本田, 水田, “イオン交換樹脂”, 広川書店 (1955) p. 267.
- 4) R. M. Wheaton, W. C. Bauman, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 228 (1953).

達時の液相容積 V は、後述する検討の結果より、塩素型樹脂単位質量当りの水分吸収量 W と使用樹脂量 m とから次式により近似的に求めることができる。

$$V = V_0 - W \cdot m \quad (6)$$

ただし、ここでいう水分の吸収は交換、吸着に伴う樹脂、液両相の組成変化により変わらないものとする。

さて、(5)式の右辺第1項はイオン交換量を、第2項は非解離有機酸の吸着量を示す。したがって、イオン交換および分子吸着平衡に基づく樹脂相の有機酸イオン濃度 q_A と有機酸分子の濃度 q_{HA} は、それぞれ液相の塩素イオンおよび全酸濃度の測定から次式によって求められる。

$$q_A = \frac{VC_{Cl^-}}{m} = \frac{V_0 C_S \beta - V(C_{A^-} + C_{HA} - C_{TA})}{m} \quad (7)$$

$$q_{HA} = \frac{V_0 C_S (1 - \beta) - VC_{TA}}{m} \quad (\text{meq/g}) \quad (8)$$

次に平衡時の液相濃度を求める。(5)式を(9)式のように書きかえる。

$$C_{A^-} + C_{HA} = \frac{\{V_0 C_S \beta + V(C_{TA} - C_{Cl^-})\}}{V} \quad (9)$$

ここで、もちろん水分吸収が無視できる場合には、 $V = V_0$ であるから

$$C_{A^-} + C_{HA} = C_S \beta + (C_{TA} - C_{Cl^-}) \quad (10)$$

また、非解離有機酸の分子吸着も起こらない場合には、 $C_{TA} = [HA]_0 = C_S (1 - \beta)$ であるから、(10)式は通常のイオン交換平衡のみに基づく(11)式になる。

$$C_{A^-} + C_{HA} = C_S - C_{Cl^-} \quad (11)$$

ところで、イオン交換と分子吸着の両平衡を調べるためには、(9)式の左辺における C_{A^-} と C_{HA} とを分けて求める必要がある。

溶液の電気的中性原理から、全陰イオン濃度 C_0' は全陽イオン濃度に等しい。ただし、水の解離は無視する。

$$C_0' = C_{A^-} + C_{Cl^-} = C_{H^+} + C_{Na^+} \quad (12)$$

ここで C_{H^+} 、 C_{Na^+} はそれぞれ水素イオン濃度およびナトリウムイオン濃度を示す。有機酸のナトリウム塩は完全解離すると考え、かつ Na^+ は交換、吸着に無関係であるとする C_{Na^+} は(2)式の液相の容積変化から

$$C_{Na^+} = C_S \beta (V_0/V) \quad (13)$$

で示される。(13)を(12)式に代入すると

$$C_{H^+} = C_{A^-} + C_{Cl^-} - C_S \beta (V_0/V) \quad (14)$$

一方、有機酸の解離平衡から C_{HA} は次式で示される。

$$C_{HA} = C_{TA} - C_{H^+} = \frac{C_{A^-} \cdot C_{H^+}}{K_d} \quad (15)$$

ここで K_d は有機酸の解離定数である。(14)と(15)式から C_{H^+} を消去して、 C_{A^-} について解けば

$$C_{A^-} = \frac{C_S \beta (V_0/V) - K_d - C_{Cl^-}}{2 + \sqrt{\{C_S \beta (V_0/V) - C_{Cl^-} + K_d\}^2 + 4K_d \cdot C_{TA}}} \quad (16)$$

(16)と(9)式から C_{A^-} と C_{HA} を求めることができる。したがって、全陰イオン濃度 C_0' は次式によって与えられる。

$$C_0' = C_{A^-} + C_{Cl^-} = \frac{C_S \beta (V_0/V) - K_d + C_{Cl^-}}{2 + \sqrt{\{C_S \beta (V_0/V) - C_{Cl^-} + K_d\}^2 + 4K_d \cdot C_{TA}}} \quad (17)$$

5) O. D. Bonner, W. J. Argersinger, Jr., A. W. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1044 (1952).

また、平衡液の全濃度 C_{eq} は任意の平衡条件における組成から次のようにして求められる。

$$C_{eq} = C_{A^-} + C_{HA} + C_{Cl^-} \quad (11)'$$

なお、 C_S と C_{eq} は分子吸着および水分吸収によって一般に等しくない。

2.2 平衡式の適用

同時に起こるイオン交換、分子吸着の両平衡が相互に無関係であるとすれば、それぞれ別個に平衡式を適用して整理することができる。交換平衡に対しては Bieber ら^{6,7,8)}によって提出された吸着式を適用する。

$$\frac{C_A}{C_0} = \frac{q_A/q_0}{K - (K-1)q_A/q_0} \quad (18)$$

ここで C_A 、 C_0 はそれぞれ液相の A イオンおよび全イオン濃度を、 q_A 、 q_0 はそれぞれ樹脂相の A イオン濃度および交換容量を示し、 K は選択係数である。

C_A/C_0 と q_A/q_0 をプロットして(18)式を適用する方法は実験結果をよく表現することができる。松田ら⁹⁾は強酸塩および弱酸塩混合液の陽イオン交換平衡において、弱酸の解離平衡を考慮し(18)式中の C_0 を全陽イオン濃度に置きかえて適用している。

著者らも同様に(18)式を用いるにあたり、有機酸の解離平衡を考慮して、式中の C_0 を(17)式から求められる全陰イオン濃度 C_0' で置きかえてイオン交換平衡に適用する。

一方、分子吸着平衡に対しては、同一系においてイオン交換と同時に調べることでできる非解離有機酸の分子吸着を次式で示される Freundlich の吸着式によって整理する。

$$q_{HA} = \frac{V_0 C_S (1 - \beta) - VC_{TA}}{m} = K_m \cdot C_{HA}^{1/n} \quad (19)$$

ここで K_m 、 n は定数である。

3 実験

3.1 試薬および樹脂

3.1.1 有機酸およびそのナトリウム塩溶液 酢酸、酢酸、プロピオン酸、*n*-酪酸およびモノクロル酢酸の市販特級品の一定量を秤取し、水に溶解して所定濃度の溶液を調製した。同様に、それらのナトリウム塩溶液を別に調製し、両者の一定量を混合して、その濃度が 0.0125~0.2 N、混合割合 β が 0~1 の範囲にある所望の各有機酸とそのナトリウム塩混合溶液を調製した。

3.1.2 イオン交換樹脂 市販分析用の強塩基性陰イオン交換樹脂 Dowex 21 K (塩素型、50~100 メッシュ、架橋度 6~7%) を用い、1 N 塩酸溶液中に一昼夜浸漬した後、カラムに充填し、0.2 N 硫酸ナトリウム溶液と 1 N 塩化ナトリウム溶液とで交互に、水洗操作をはさんで 3 回反復交換して調整し、最後に十分水洗した樹脂を 45°C で乾燥しデシケータ中に保存した。調整後の樹脂の交換容量は、0.1 N 硝酸カリウム溶液を用いて常法により測定した結果 3.8 meq/g であった。

3.1.3 その他 0.1 N 硝酸銀および 0.05 N 水酸化ナトリウム標準溶液は常法により検定した。

6) H. Bieber, F. E. Steidler, W. A. Selke, *Chem. Eng. Prog. Symp. Series*, No. 14, 50, 17 (1954).

7) J. Dranoff, L. Lapidus, *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1297 (1957).

8) 松田俊彦, 岡崎 稔, 化学工学, **25**, 99 (1961)

3.2 実験方法

3.2.1 吸着量測定 吸着量測定はすべて回分法で行なった。すなわち、所定の濃度および混合割合に調製した有機酸およびそのナトリウム塩の各混合溶液 50 ml を共栓付三角フラスコに採取し、イオン交換樹脂を 0.1~4 g の範囲に変えて添加し、 $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ の恒温水槽内で

時々ふりまぜながら 40 時間放置し平衡に到達させる。その後、ただちに樹脂と溶液を分離し、溶液中の塩素イオンは銀滴定により、全酸濃度はフェノールフタレンを指示薬として中和滴定によってそれぞれ平衡濃度を測定し、(7)、(8)式により樹脂相濃度を(9)、(16)式から液相濃度を算出した。

3.2.2 樹脂による水分吸収量の測定 調整した塩素型樹脂の一定量を秤り $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ の恒温水槽内で純水に浸漬して、40 時間放置した後、樹脂を分離し、口紙で表面水をよくふきとった後秤量し、その重量増加をもって水分吸収量とした。その結果、1.4 ml/g の値を得た。

4 実験結果および考察

4.1 容積変化および各吸着量

実験方法にしたがい、平衡液中の塩素イオンおよび全酸濃度を測定し、樹脂、液相濃度を算出する場合に、各式(基本的には(5)式)中の平衡到達時の容積 V は樹脂による水分吸収量が無視できない場合に(6)式によって近似的に求められるとした。このことの妥当性を実験的に確かめるとともに、本実験における使用樹脂量範囲にわたって、実際に、水分吸収による容積変化、イオン交換および分子吸着の各量がどの程度であるかを調べるために、実験方法にしたがい、酢酸系 ($\beta=0\sim 1$) とモノクロル酢酸系 ($\beta=1$) について検討した結果を図1および、表1に示した。

図1に示した各点は塩素イオンおよび全酸濃度のほかに、後述する方法にしたがって、 $(C_A + C_{HA})$ を直接実験によって測定し、(5)式中の V を逆算して求め、容積変化率 $\{(V_0 - V)/V_0 = \Delta V/V_0\}$ であらわし、樹脂量に対してプロットしたものである。

3.2.2 の方法によって求めた水分吸収量 W を基準とし(6)式を用いて求めた容積変化率と樹脂量との直線関係と実験誤差範囲内で一致するので以後の実験において、(6)式を用いて V の値を算出してもさしつかえないものとする。

図1 容積変化

$C_S: 0.05\text{ N}$, $V_0: 50\text{ ml}$
酢酸 ○: $\beta=1$, □: 0.75, △: 0.5, ×: 0.25,
モノクロル酢酸 ●: $\beta=1$, —: (6)式

表1 容積変化と各吸着量

樹脂量 (g)	$\Delta V/V_0$	モノクロル酢酸 (1) 交換	酢酸									
			(1) 交換		(0.75) 交換 吸着		(0.5) 交換 吸着		(0.25) 交換 吸着		(0) 交換 吸着	
			(1) 交換	(0.75) 交換	(0.75) 吸着	(0.5) 交換	(0.5) 吸着	(0.25) 交換	(0.25) 吸着	(0) 交換	(0) 吸着	(0) 吸着
0.2	0.0056	0.200	0.165	0.138	0.005	0.132	0.007	0.086	0.008	0.022	0.012	
0.5	0.014	0.375	0.305	0.255	0.009	0.197	0.014	0.135	0.018	0.037	0.025	
1	0.028	0.540	0.403	0.342	0.016	0.271	0.026	0.176	0.035	0.049	0.046	
2	0.056	0.680	0.550	0.447	0.029	0.336	0.049	0.200	0.069	0.061	0.088	
4	0.112	0.812	0.692	0.561	0.054	0.397	0.093	0.222	0.132	0.070	0.162	

() 内の数字…混合割合 β , 交換: $C_{Cl} - V/C_S V_0$, 吸着: $\{V_0 C_S (1 - \beta) - V C_{TA}\}/C_S V_0$

以上の実験結果を(5)式中のイオン交換、分子吸着の各項に分けてそれぞれ $C_0 V_0$ に対する比率であらわし、計算による容積変化率とともに表1に示した。樹脂量が大きくなるほど容積変化率は大きく、1 g 以上では1%以上に達し、容積変化は無視できなくなる。また、イオン交換および分子吸着の各量は測定系および混合割合によって変わるの当然であるが、混合割合が小さく、樹脂量が大きくなるにしたがって分子吸着量が大きくなり、イオン交換と分子吸着の両平衡を同時に検討できることがわかる。

なお、平衡時の $(C_A + C_{HA})$ の測定は、酢酸系については試料溶液を中和後、塩酸標準溶液による酸置換滴定を電気伝導度法によって行なった。モノクロル酢酸ナトリウム単独の場合はその平衡溶液を再び陽イオン交換して、酸に置きかえ、アルカリ滴定によって総塩濃度を求め、別に求めた塩素イオンの測定値との差からモノクロル酢酸イオン濃度を算出した。

4.2 イオン交換平衡

酢酸系において、混合割合 β を 0~1 の範囲に変えた場合には全濃度 C_S を 0.05 N に一定とし樹脂量を変え、また混合割合 β が 0.5 および 0.75 の場合には樹脂量を一定にして全濃度をいろいろに変えて、それぞれ測定して得たイオン交換平衡曲線をまとめて図2に示す。

全濃度のいかんにかかわらず、混合割合 β によって液相の組成が決まるから、 $(C_A + C_{HA})$ が等しい場合でも β が違えば C_A と C_{HA} の割合が違い、当然イオン交換、分子吸着の両者に影響を与える。そこでイオン交換におよぼす β の影響を明らかにするために、総塩濃度すなわち C_A と C_{HA} の和の、平衡液の全濃度に対する当量分率 $(C_A + C_{HA})/C_{eq}$ に対して q_A/q_0 を β をパラメータとしてプロットしたのが図の破線である。 β が小になるにつ

図2 イオン交換平衡 (酢酸系)

$C_S: 0.05\text{ N}$, 樹脂: 0.1~4 g
○: $\beta=1$, □: 0.75, △: 0.5, ×: 0.25, ◇: 0
■: $\beta=0.75$, 樹脂: 2 g, $C_S: 0.025\sim 0.1\text{ N}$
▲: $\beta=0.5$, 樹脂: 2 g, $C_S: 0.0125\sim 0.2\text{ N}$

れて q_A/q_0 は減少していることがわかる。

塩素イオン濃度に着目すれば (11)' 式より当量分率は $(C_{eq} - C_{Cl-})/C_{eq} = (C_A - C_{HA})/C_{eq}$ で示される。ここで $\beta=1$ のときは、 $C_A/(C_A + C_{Cl-}) = C_A/C_0'$ であるから図に示した実線であらわされる。もちろん C_{HA} は直接イオン交換には無関係であるから、(18)式を適用するにあたり、 β と有機酸の解離定数 K_d を用いて (16) 式から C_{A-} を算出し、 q_A/q_0 を陰イオン当量分率 C_{A-}/C_0' に対してプロットすれば、すべて $\beta=1$ の場合の実線に一致する。すなわち酢酸ナトリウム単独溶液の平衡曲線であらわすことができる。

さらに、解離定数の異なる他の有機酸、すなわち、ギ酸、プロピオン酸、*n*-酪酸およびモノクロル酢酸の各系について、 $\beta=1$ の場合は全濃度を 0.05 N に一定として樹脂量を変え、 β が 0 および 0.5 の場合には樹脂量を一定にして全濃度を 0.0125~0.2 N の範囲に変え、吸着測定を行ない、酢酸系におけると同様に整理して得られた結果を図 3~6 に示した。

いずれの有機酸系においても、混合割合、全濃度に関係なく有機酸塩単独溶液の平衡曲線に一致していることがわかる。なお、各有機酸系について (18) 式の K を、それぞれの系の $\beta=1$ の平衡曲線から求め、解離定数 K_d と対比して表 2 に示した。ほぼ解

図 3 イオン交換平衡 (酢酸系)

○: $C_S=0.05$ N, $\beta=1$, 樹脂: 0.2~2 g, △: $\beta=0.5$, 樹脂: 2 g, C_S : 0.0125~0.2 N, ◇: $\beta=0$, 樹脂: 2 g, C_S : 0.0125~0.2 N

図 4 イオン交換平衡 (プロピオン酸系)

○: $C_S=0.05$ N, $\beta=1$, 樹脂: 0.3~2 g, △: $\beta=0.5$, 樹脂: 2 g, C_S : 0.0125~0.2 N, ◇: $\beta=0$, 樹脂: 2 g, C_S : 0.0125~0.2 N

図 5 イオン交換平衡 (*n*-酪酸系)

○: $C_S=0.05$ N, $\beta=1$, 樹脂: 0.2~4 g, △: $\beta=0.5$, 樹脂: 2 g, C_S : 0.0125~0.2 N, ◇: $\beta=0$, 樹脂: 2 g, C_S : 0.0125~0.2 N

図 6 イオン交換平衡 (モノクロル酢酸系)

○: $C_S=0.05$ N, $\beta=1$, 樹脂: 0.2~4 g, △: $\beta=0.5$, 樹脂: 2 g, C_S : 0.0125~0.2 N, ◇: $\beta=0$, 樹脂: 2 g, C_S : 0.0125~0.2 N

表 2 各有機酸系における K と K_d (25°C)

	プロピオン酸	<i>n</i> -酪酸	酢酸	ギ酸	モノクロル酢酸
$K_d^{(9)}$	1.34×10^{-5}	1.518×10^{-5}	1.75×10^{-5}	1.77×10^{-4}	1.40×10^{-3}
K	0.26	0.225	0.26	0.335	0.63

離定数の順に K が小さくなる傾向を示した。

4.3 分子吸着平衡

前述のイオン交換平衡の存在している範囲内で、全酸濃度の変化から得られる分子吸着量を、非解離有機酸濃度 C_{HA} に対してプロットした結果を図 7, 8 に示した。

酢酸単独、すなわち混合割合 β が 0 の場合に樹脂量を一定にして全濃度を 0.0125~0.2 N の範囲に変えた。一方、酢酸系において β を 0~0.75 の範囲に変えた場合は全濃度を 0.05 N に一定として樹脂量を変えた。それらの結果を整理して図 7 にまとめた。

前者は (19) 式を満足する直線を示した。前者に比べ、かなりのイオン交換を伴う後者の場合でもそれぞれ混合割合に相当して直線上に、ほぼあつまることわかる。

図 8 は各有機酸系において混合割合 β が 0 および 0.5 の場合について樹脂量を一定にして全濃度を変化させた場合である。

図 7 分子吸着平衡 (酢酸系)

●: $\beta=0$, 樹脂: 2g, $C_S: 0.0125 \sim 0.2$ N
 $C_S: 0.05$ N, 樹脂: 0.1~4g
 ×: $\beta=0$, △: 0.25, ○: 0.5, □: 0.75

これらの結果から交換平衡の存在している場合にも、全濃度、混合割合の変化にかかわらず、各有機酸系において、ほぼ一定の K_m が得られ、Freundlich の吸着式を適用して整理できることがわかる。なお、吸着式における定数 n は、いずれの有機酸系でも、ほぼ 1 であった。直線の傾斜から求めた K_m の値を表 3 に示した。これらの結果は活性炭¹⁰⁾ やイオン交換樹脂⁹⁾ に対する既

図 8 分子吸着平衡

1: モノクロル酢酸, 2: *n*-酪酸, 3: プロピオン酸, 4: 酢酸, 5: 辛酸
 $C_0: 0.0125 \sim 0.2$ N, 樹脂: 2g, 白: $\beta=0$, 黒: $\beta=0.5$

表 3 K_m の比較 (25°C) (ml/g)

ギ酸	酢酸	プロピオン酸	<i>n</i> -酪酸	モノクロル酢酸
2.2	2.5	3.0	4.9	5.6

知の吸着順列と同じ傾向を示した。

10) 日本化学会編, “化学便覧基礎編 II”, 丸善 (1966) p. 545.

酸化ニッケル触媒によるシクロヘキセンの酸化

(昭和 43 年 12 月 3 日 受理)

青沼 孝正・中田 泰雄^{*1}

酸化ニッケル触媒によるシクロヘキセンの酸化をガスクロマトグラフを用いた二分方式のパルス法で行なった。反応温度 250~350°C で、シクロヘキセン単独パルスあるいは、シクロヘキセンと空気の混合物パルス (シクロヘキセン対酸素モル比 1:1.7) 注入により、生成物としてベンゼン、炭酸ガスおよび水が流出した。ベンゼンについても単独パルスあるいは、空気の混合物パルス注入により、生成物として炭酸ガスおよび水が流出した。注入原料と流出生成物との炭素の物質収支に不足分が生じた。この不足分は触媒上に不可逆吸着した分であり、昇温または酸素を注入することによって、炭酸ガスと水として除去されることがわかった。

パルス注入回数の影響、不可逆吸着分の酸素による除去、パルス成分の注入順序を変えた場合の影響を調べた結果を総合してシクロヘキセン酸化の反応経路を決定し、活性点について考察した。すなわち、初めてシクロヘキセンが触媒と接触する場合には直接炭酸ガスを生成する能力をもつ酸素が存在するが、シクロヘキセンと空気の混合物の注入を繰返した場合には 1 回ないし 2 回の注入でこの酸素はなくなり、シクロヘキセンが酸化脱水素してベンゼンを生成する経路と不可逆吸着する経路だけになる。不可逆吸着物は気相からの酸素で除去されて炭酸ガスを生成する。また酸化脱水素は酸化還元機構で起こり、不可逆吸着はシクロヘキセンと酸素共存の条件下で起こる不可逆吸着が主であり、酸化脱水素とこの不可逆吸着は別々の活性点で起こると考えられる。

1 緒 言

ガスクロマトグラフィーの開発とともに、特殊試料導入法として分離カラムの前に装置をつけ注入試料を処理する技法が行われてきたが、この装置を触媒反応管にし、触媒反応の研究に利用したのは Kokes, Tobin, Emmett¹⁾ である。この “microcatalytic-chromatographic technique” と呼ばれた触媒活性テストの簡便

法はその後さまざまな変形や工夫がなされ、いくつかの新研究手法が生れたことは文献^{2,3)} に要約されている。

これらの研究中、パルス法 (最初 one shot microcatalytic method と呼ばれた) と称される方法に対する検討の結果、通常の流通法の代用となるためには 1 次反応に限られること^{4,5)}、原料

2) H. W. Habgood, “The Solid-Gas Interface”, Vol. II, ed. by E. A. Flood, Dekker (1967) p. 611.

3) 村上雄一, 工化, 68, 31 (1965).

4) D. W. Bassett, H. W. Hagood, *J. Phys. Chem.*, 64, 769 (1960).

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

*1 Takamasa AONUMA, Yasuo NAKADA 東京工業大学工学部: 東京都目黒区大岡山.

1) R. J. Kokes, H. Tobin, P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 5860 (1955).