また、精製トリフルオルクロルエチレンは、保存中に充填容器の材質には無関係に、また重合禁止剤が存在しても液状のトリフルオルクロルエチレンが存在するときには、20°C 以上では、ある時間経過すると、環化二量体である 1,2-ジクロルヘキサフルオルシクロブタン (bp 59.87°C)⁹⁾ が生成することが判明した。

4 総 括

粒状亜鉛の充填塔方式による、トリフルオルクロルエチレンガスの連続製造法について検討し、次の結果を得た。

1) フレオン-113 とアルコールを、粒状亜鉛充填塔に 向流で供給する場合は、トリフルオルクロルエチレンの収率は 50% 程度であるが、併流で供給する場合は、ほぼ 100% に達する。

2) 併流で、塔頂より供給する場合は、長時間運転で、つまりの現象を起こすが、塔底から供給する場合は、生成塩化亜鉛が塔

9) A. L. Henne, R. P. Ruh, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 279 (1947).

頂から連続的に除去され、常に粒状亜鉛の活性が保たれて長期にわたる安定した連続製造が可能である。

3) アルコールとフレオン-113 の供給速度の容積比と収率は、直線関係にあり、容積比が大きいほど高い収率が得られ、また絶対流量が増加するほど収率が低下する。

4) メタノールを使用した場合は、反応塔内の温度が高いほど収率が低下する。また、気液分離温度が高いほど、気相のメタノールの割合の増加が、未反応フレオン-113 のそれより大きく、冷却分離器での精製を考慮すると高温の方が有利である。

5) 本反応で生ずる不純物は、大部分 1,1,2-トリフルオル-1,2-ジクロルエタンであり、その生成機構は塩化亜鉛と水の反応で生じた塩化水素が、トリフルオルクロルエチレンに付加することにより生ずるものと推定される。

終りに、本研究に関し御指導を戴き、また発表の機会を与えられた、昭和電工(株)中央研究所、取締役所長、高橋 彰博士、ならびに技術研究所所長、平山 達博士に深甚なる謝意を表する。

水 蒸 気 に よ る メ チ ル フ ェ ノ ー ル の 脱 メ チ ル 反 応^{*1}

(昭和 44 年 2 月 20 日 受理)

小 谷 川 毅・山 本 光 義^{*2}

メチルフェノールとして、*o*-, *p*-クレゾールおよび 2,4-キシレノールを用い、常圧下、窒素気流中で酸化亜鉛-酸化鉄触媒上で水蒸気との反応をおこなった。

その結果、水蒸気添加量を増すにつれて、メチルフェノールの反応率および脱メチル反応の選択率は著しく上昇した。*o*-クレゾールの場合、反応温度 480°C で反応率 63.5 mol%, 脱メチル反応の選択率 79.2% を得た。2,4-キシレノールの場合はそれぞれ 42.1 mol%, 76.9% を得、反応生成物中の *p*-クレゾール収率は *o*-クレゾール収率の 50 倍にもなる良好な選択性を示した。

加えて、反応生成物からメチルフェノールと水蒸気との反応式を推定し、物質収支計算をおこなったところほぼ良好な結果が得られた。これより水蒸気により脱メチル反応の起こることを確かめた。

さらに、触媒組成と反応の選択性との関係をみると、酸化亜鉛過剰の触媒では不均化反応が先行するが、酸化鉄含有量が増すにつれて脱メチル反応が先行することが判った。

1 緒 言

アルキルフェノール類の脱アルキル反応に関する研究は数多くみられるが、大部分はタール酸類を原料とするものである。最近、純粋なアルキルフェノールの脱アルキル反応に関する研究も数多くみられるようになった。藤井¹⁾ はクロム系触媒を用い高圧水素下でクレゾールからフェノールを得ることを試み、Bažant ら²⁾ は 19 種のアルキルフェノールの脱アルキル反応について詳細な検討を行なっている。しかし、これらの研究はいずれも水素雰囲気中で、その大部分が約 70 atm の高圧反応であるため工業的には必ずしも有利な条件だとは思われない。

Balandin ら³⁾ は常圧下で Ni/r-Al₂O₃ 触媒を用い、水蒸気との反応によりクレゾールからフェノールを得ることに成功している。さらに、Slovochotova らは水蒸気による脱メチル反応の熱力学的考察⁴⁾ を試み、触媒の赤外吸収スペクトルに検討⁵⁾ を加えている。これらの反応は従来の水素化脱アルキル反応に比して極めて有利な反応であると思われる。

著者らはメチルフェノールとして、*o*-, *p*-クレゾールおよび 2,4-キシレノールを用いて水蒸気との反応を検討したところ、常圧下、窒素気流中で酸化亜鉛-酸化鉄触媒が水蒸気との反応によって著しく脱メチル反応を促進することを見出した。同時に、不均化反応、脱ヒドロキシル反応も起こるところから、これらの反応におよぼす触媒組成の影響、さらに、原料供給速度、窒素ガス導入速度の影響について検討し、若干の考察を加えた。

*1 この報文を「水蒸気による芳香族炭化水素の脱アルキル反応に関する研究 (第 1 報)」とする。

*2 Takeshi KOTANIGAWA, Mitsuyoshi YAMAMOTO 工業技術院北海道工業開発試験所：札幌市東月寒。

1) 藤井修治, 工化, 66, 1218 (1963)。

2) J. Kadlec, F. Jošt, V. Bažant, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 26, 818, 1201, 1636, 3020 (1961); *ibid.*, 27, 9 (1962); *ibid.*, 28, 1877 (1963); *ibid.*, 29, 239, 1626, 1883 (1964)。

3) A. A. Balandin, T. A. Slovochotova, *Dokl. Akad. Nauk.*, 141, 839 (1961)。

4) T. A. Slovochotova, A. A. Balandin, *Khim. Prom.*, 1963, 513。

5) L. A. Ignatiba, T. A. Slovochotova, *Kinetika i Kataliz*, 5, 1069 (1964)。

2 実験方法

2.1 試料

o-, *p*-クレゾールおよび 2,4-キシレノールはキシダ化学製試薬特級を用い、熱伝導型ガスクロマトグラフで不純物の共存しないことを確かめた。

2.2 触媒の製造法

キシダ化学製試薬特級、硝酸亜鉛および硝酸第二鉄を ZnO および Fe₂O₃ に換算して所定のモル比になるように秤量し、15% 水溶液とする。この水溶液を室温でかきまぜつつ 14% アンモニア水を加えて共沈させ、pH 6.4 に調節して沈殿を完結させる。その後、pH の変動がなくなるまで、約 5~7 時間、かきまぜを続け、一夜静置後、ろ過、水洗をくり返し、湿った沈殿をナトリウムプレスで線状に成型して 200°C でいったん乾燥し、長さ 1~2 mm に切断する。その後、空气中、490~495°C の温度で 3 時間焼成して調製した。

2.3 実験装置および操作

通常の常圧流通法を採用した。その概略図を図 1 に示す。すなわち、内径 20 mm、長さ 500 mm の透明石英反応管に触媒を充填し、これを電気炉で加熱した。原料のメチルフェノールは柴田製マイクロポンプにて、水は三田村製メカニカルピュレットにて予熱室に注入し、キャリアガスとして導入した窒素ガスによる気化同伴方式により反応管に供給した。窒素ガスの流速は圧力計つき微量調節コックにより調節し、セッケン膜流量計により測定した。予熱層温度は予熱管中央部で 290±5°C であった。

図 1 常圧気相反応装置略図

(1): 窒素ガス入口ガスメーター, (2): 予熱層, (3): メカニカルピュレット, (4): マイクロポンプ, (5): 電気炉, (6): 熱電対, (7): コールドトラップ, (8): 排気ガスサンプラー, (9): 出口ガスメーター

反応生成物を定量するために反応ガスをリービッヒ冷却管により先ず冷却したのち、氷-食塩冷却トラップ 2 個に液状生成物を捕集するとともに、残りの気体生成物を反応管前後に付した湿式ガスメーターで計量した。

2.4 分析方法

2.4.1 気体生成物の分析 図 1 に示した気体試料採取口より 15 分ごと (反応時間は 1 時間) に反応ガスを 4 回採取しそのガスクロマトグラムを記録し、標準ガスとの保持容量の一致により成分ガスを同定し、定量には検量線による方法を用いた。ただし、炭酸ガスは 30 分経過時にヘンベル法より定量する方法をとった。

使用したガスクロマトグラフは柳本製 GCG-2 型であり、測定

条件は次のようである。

カラム ステンレス製 0.45 cm×200 cm

充填剤 モレキュラーシーブ 13X, 30~40 メッシュ

温度 室温

キャリアーガス アルゴンガス 25 ml/min

2.4.2 液体生成物の分析 液体生成物の確認定量⁶⁾ にはガスクロマトグラフと赤外分光分析法を併用した。すなわち、まず液状流出物のガスクロマトグラムを求め、その各ピークの相対保持量を標準品のと比較するとともに (表 1 参照)、分取によって得た各ピーク成分の赤外吸収スペクトルを測定することにより生成物を確認した。その上でガスクロマトグラムから求めた各ピークの面積とあらかじめ求めた f_1 値 (ベンゼンを基準とする各炭化水素の相対モル感度の逆数) から生成物をモルパーセントとして求めた (表 1 参照)。

この中で *p*-クレゾール中に少量の *m*-クレゾールの存在することが赤外吸収スペクトルで確かめられたが、以後の分析では両者を区別せず *p*-クレゾールとして定量した。

表 1 ガスクロマトグラフ分析における相対モル感度と相対保持比

測定条件: カラム 0.3×300 cm, カラム温度 175°C, キャリヤーガス He (20 ml/min) 検出器, 熱伝導型 30% シリコーン DC 550/Celite 545 (80~100 メッシュ)

	相対保持比	相対モル感度	f_1^*
ベンゼン	1.00	100	1.00
トルエン	1.39	114	0.88
<i>m</i> -キシレン	1.80	129	0.78
フェノール	3.07	97	1.03
<i>o</i> -クレゾール	4.28	135	0.74
<i>p</i> -クレゾール	4.65	117	0.85
2,6-キシレノール	5.72	118	0.85
2,4-キシレノール	6.88	125	0.80
2,4,6-トリメチルフェノール	8.77	137	0.70

* 成分 i の $\text{mol}\% = (f_1 A_i / \sum f_1 A_i) \times 100$, A_i : i 成分のピーク面積

3 結果および考察

3.1 水蒸気添加の影響

酸化亜鉛-酸化鉄触媒上でのメチルフェノールの脱メチル反応におよぼす水蒸気添加効果を表 2 に示す。

用いたメチルフェノールは *o*-, *p*-クレゾールおよび 2,4-キシレノールである。これら 3 者のうち、*p*-クレゾールの反応率は本実験に用いた条件では 2~3% 以下であり、ガス発生量も極めて少なく、水素ガスのみが微量含まれていたにすぎなかったため表 2 には記載しなかった。

表 2 から、水蒸気を添加した場合には添加しなかった場合に比して反応率、選択率に著しい差異のあることが認められる。すなわち、水蒸気の添加量が増すにつれてメチルフェノールの反応率が増加するとともに、2,4-キシレノールから *p*-クレゾールへ、また、*o*-クレゾールからフェノールへの脱メチル反応の選択率が著しく増加し、逆に、2,4-キシレノールからトリメチルフェノールへ、*o*-クレゾールからキシレノールへの不均化反応の選択率は減少している。加えて、2,4-キシレノールの脱メチル反応はほとんどオルト位に起こり、反応生成物中の *p*-クレゾール収率は *o*-クレゾールの約 50 倍にも達した。このことは前述の *o*-クレゾールの反応率と *p*-クレゾールの反応率に著しい差異のあること

6) 池川信夫, 舟坂 渡, “最新ガスクロマトグラフィー”, 広川書店 (1965) p.310.

表 2 酸化亜鉛-酸化鉄触媒上でのメチルフェノールの脱メチル反応におよぼす水蒸気添加効果^{*1}

実験番号	165	163	166	239	236	238
メチルフェノール	2,4-キシレノール		o-クレゾール			
H ₂ O/ROH (mol/mol)	0	4.8	23.9	0.7 ^{*2}	4.7	16.3
LHSV (g/h/g-触媒)	0.7	0.7	0.7	0.75	0.75	0.75
液取率 (wt%)	97.1	83.3	90.8	96.0	84.5	88.8
ガス発生量 (l/h)	0.05	0.65	0.77	0.55	1.05	1.30
反応率 (mol%) ^{*3}	11.7	51.3	52.8	42.7	66.1	64.4
ガス組成 (mol%)	反応率 (%)					
	水	77.8	67.5	66.9	71.6	65.0
	炭酸ガス	22.2	32.5	33.1	28.4	35.0
	メタン	—	—	—	—	—
	一酸化炭素	—	—	—	—	—
	ベンゼン	—	—	—	14.1	21.1
	トルエン	11.5	20.3	7.8	8.9	7.3
	m-キシレン	14.8	6.9	5.3	—	—
	フェノール	—	3.0	1.7	57.7	64.6
	o-クレゾール	—	—	—	—	—
選択率 ^{*4} (mol%)	p-クレゾール	48.4	68.0	76.7	—	—
	2,6-キシレノール	—	—	—	18.1	6.9
	2,4-キシレノール	—	—	—	1.1	—
	メシトール	25.3	1.9	8.5	—	—
	—	—	—	—	—	—

^{*1} ZnO/Fe₂O₃ (モル比 4) 触媒 4g 用い, N₂ 20 ml/min, 反応温度 480°C

^{*2} o-クレゾールの凝固点を下げるため 10 wt% の水を加えた。

^{*3} i 成分反応率 = $\frac{\text{供給 ROH (mol)} - \text{回収可能な未反応 ROH (mol)}}{\text{供給 ROH (mol)}} \times 100$

^{*4} i 成分選択率 = $\frac{\text{生成した } i \text{ 成分 (mol)}}{\text{液体生成成分 (mol)} - \text{回収可能な未反応 ROH (mol)}} \times 100$

と良く対応している。

表 2 に示すようにガス生成物は大部分水素ガスと炭酸ガスとからなり、水蒸気の添加量が増すにつれてガス発生量も増す傾向を示した。

ガス組成は水蒸気の共存する系では、水素ガス/炭酸ガスのモル比は約 2 であるが、水蒸気の共存しない系でのモル比は約 3 である。この結果は双方の系で起こった反応が異質のものであることを示している。このことをさらに明確にするために、両者の反応前後の触媒(酸化亜鉛 50 mol%/酸化鉄 50 mol%)の X 線回折図を調べたところ図 2 に示すように、水蒸気の共存する場合には反応前後の触媒に変化はなく、ともに ZnFe₂O₄ による回折線を示したが、水蒸気の共存しない場合には、反応前には ZnFe₂O₄ であった触媒が反応後には ZnO と Fe₃O₄ による 2 種類の回折線を示した。このことは酸化鉄の原料ガスによる還元によるものであ

図 2 反応前後の触媒の X 線回折図

No. 1: 反応前の触媒 (ZnFe₂O₄)

No. 2: 水蒸気の共存しない系での反応後の触媒
(×印は試薬と比較した Fe₃O₄ による回折線)

No. 3: 水蒸気の共存する系での反応後の触媒 (ZnFe₂O₄)

り、水蒸気の共存する場合は明らかに異なるものである。

以上の事実より、酸化亜鉛-酸化鉄が触媒として作用し水蒸気によるメチルフェノールの脱メチル反応を選択的に促進することがわかる。

3.2 反応温度の影響

反応温度のおよぼす影響を図 3 に示した。

反応温度が上昇するとメチルフェノールの反応率は増加するが、選択率はあまり変わらない。ガス発生量も水素ガス/炭酸ガスのモル比は約 2 を保ちつつ増加する。しかし、反応温度 480°C を最大としてそれ以上の温度では反応率は次第に低下する。ガス発生量もこれに対応して減少する。したがって高温における反応率の低下は原料および生成物のガス化に基づくものではなく、反応それ自身が進行していないことを示している。

図 3 反応温度の影響

触媒: ZnO/Fe₂O₃, モル比 4, LHSV (hr⁻¹) 1.4, ROH: 2,4-キシレノール

—○—: H₂O/ROH, モル比 2.5

—●—: " " " 9.5

本反応は後述のように平衡

論的には高温ほど有利であるにもかかわらず、反応率が低下した原因は触媒の焼成温度が 490~495°C であることから考えて触媒の半融による失活と考えられるがさらに検討したい。

3.3 原料供給速度の影響

原料供給速度の影響を図 4 に示す。

原料供給速度が小さい場合ほど p-クレゾールの生成量は増加するが、水蒸気の共存しない系ではその変化はあまり大きくない。しかし、水蒸気の共存する系ではその変化は著しく大きい。また、2,4-キシレノールに対して 0~10 倍モルの間で水蒸気添加量を変化させたところ、水蒸気添加量が増すにつれて p-クレゾールの生成量は増加した。このことから水蒸気が直接脱メチル反応

図 4 2,4-キシレノール供給速度と p-クレゾール生成量との関係

触媒: ZnO/Fe₂O₃, モル比 4, 反応温度 480°C

2,4-キシレノール/水 モル比

—○— 0.0, —○— 2.0, —●— 4.0, —○— 6.0, —●— 10.0

に關与していることがわかる。

3.4 窒素ガス導入速度の影響

窒素ガス導入速度の影響を表3に示す。

表 3 窒素ガス導入速度の影響

反応温度 480°C, LHSV (2,4-キシレノール) (hr^{-1}) 1.45,
H₂O/ROH モル比 2.4

N ₂ (ml/min)	2,4-キシレノール反応率(mol%)	p-クレゾール収率(mol%)	p-クレゾール選択率(mol%)
20	24.0	14.8	61.6
40	15.5	9.5	61.3
80	12.3	8.5	69.1

窒素ガス導入速度を大きくすると、2,4-キシレノールの反応率および p-クレゾールの生成量はかなり減少する。窒素ガス導入速度 20 ml/min は供給原料ガスが逆流しないための最小の導入速度である。

3.5 水蒸気とメチルフェノールとの反応における物質収支

表2に示した反応生成物およびその収率に基づいて表4に示すような水蒸気と2,4-キシレノールの反応を推定し、次のような物質収支式をたてた。表4は2,4-キシレノールを原料とした場合であるが、原料が o-クレゾールの場合も同様に考えることができる。

表 4 2,4-キシレノールと水蒸気との反応式

$$D = D_1 + D_2 + D_3 + D_4 + D_5 + \bar{D} + L \quad (1)$$

$$\left. \begin{array}{ll} D_1 = C_1 & D_3 = Ph \\ D_2 = C_2 + M & D_4 = T \\ C_2 = M & D_5 = X \\ C = C_1 + C_2 \end{array} \right\} \quad (2)$$

$$D = C + M + Ph + T + X + \bar{D} + L \quad (3)$$

$$V_{\text{CO}_2}/22.4 = T + C_1 + 2Ph \quad (4)$$

$$V_{\text{H}_2}/22.4 = 3C_1 + 2T + 6Ph - X \quad (5)$$

ただし

D: 通過した全 2,4-キシレノール (mol)

D_n: 反応 (n) により消費された 2,4-キシレノール (mol)

$\bar{D}$: 未反応 2,4-キシレノール (mol)

L: 損失 (mol)

C_n: 反応 (n) により生成した p-クレゾール (mol)

C: p-クレゾール生成量 (mol)

Ph: フェノール生成量 (mol)

M: トリメチルフェノール生成量 (mol)

T: トルエン生成量 (mol)

X: キシレン生成量 (mol)

V_{CO₂}: 式 (4) より求めた炭酸ガス量 (l)

V_{H₂}: 式 (5) より求めた水素ガス量 (l)

V_{CO₂}': 実測した炭酸ガス生成量 (l)

V_{H₂}': 実測した水素ガス生成量 (l)

表5にこれらの計算結果を示したが、V_{CO₂} と V_{CO₂}' および V_{H₂} と V_{H₂}' の一致は測定誤差を考慮すればほぼ良好である。

表 5 物質収支計算結果

No.	165	163	166	239	236	238
V _{CO₂} /V' _{CO₂}	0.6/0.5	8.2/9.4	7.3/11.4	6.6/6.9	12.8/16.3	14.9/31.9
V _{H₂} /V' _{H₂}	1.5/1.7	23.8/19.7	21.2/23.0	19.5/17.5	34.4/30.4	42.5/38.3
L (mol%)	2.3	8.9	4.9	8.9	11.1	3.2

もし炭酸ガスおよび水素ガスについての計算値と実測値の多少の不一致を次式のガス化反応

に基づくものとして計算しても実測値とはまったく一致しない結果になるのでこのガス化反応は無視した。

また、これらの反応をガス組成から考えてみると、主反応である脱メチル反応 (反応1) は水素ガス/炭酸ガスのモル比は3であるが実測値は約2である。これは反応1以外にその比が3以下の別の反応が起こっていることを示している。すなわち、反応2, 4 および5がこれに相当するものである。

実際の反応経路は以上の物質収支からは推定できないが、Balandin ら^{3,4)}は速度論的な考察から Ni/Al₂O₃ 触媒によるクレゾールと水蒸気との反応によるフェノールの生成反応は次の逐次反応

により進行するものと考えている。著者らの場合はガス生成物中に一酸化炭素は痕跡程度しか認められない。この点で一酸化炭素が炭酸ガスよりむしろ多量に生成している彼らの結果と異なっている。しかし、これは一般に酸化亜鉛、特に、酸化鉄系の触媒が反応6の水性ガスの転化反応を促進することを考慮すれば、本触媒が反応7を効果的に促進したことによるものとして理解できる。

3.6 水蒸気とメチルフェノールとの反応の熱力学的考察

表4に示した反応方程式のうち、反応生成物の大部分を占める反応1, 2, 4の平衡定数および標準自由エネルギー変化を求めた。一般に与反応の T°K における標準自由エネルギー変化、圧平衡定数をそれぞれ ΔF_T° , K_p とすれば

$$\Delta F_T^0 = -RT \ln K_P = -4.575 T \log K_P \quad (8)$$

ただし $R = 1.986 \text{ cal/K/mol}$

が成立する。

また、平衡定数の温度変化は次の式⁷⁾で示される。

$$\log K_P = -\frac{\Delta H_0}{4.575 T} + \frac{\Delta a}{1.987} \log T + \frac{\Delta b}{9.15} T + \frac{\Delta c}{27.45} T^2 - \frac{I}{4.575} \quad (9)$$

$$\Delta H_0 = \Delta H_T^0 - \Delta a T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{3} T^3 \quad (10)$$

式(9)、(10)および表6の熱力学データを用いて表4に示された反応の標準自由エネルギー変化および平衡定数を求めた結果を示せば図5のとおりである。

以上の結果から、水蒸気とメチルフェノールとの反応は温度の上昇とともに容易に進行し得ることがわかる。

表 6-1 各種化合物の ΔF_{298}^0 と ΔH_{298}^0

	ΔF_{298}^0 (kcal/mol)	文 献	ΔH_{298}^0 (kcal/mol)	文 献
炭 酸 ガ ス	-94.26	8)	-94.05	8)
水 蒸 気	-54.64	8)	-57.10	8)
ト ル エ ン	29.23	4)	11.95	4)
p-クレゾール	-7.67	10)	-29.97	9)
2,4-キシレノール	-9.03	11)	-38.95	9)
2,4,6-トリメチルフェノール	-9.25	11)	-41.80	11)

表 6-2 化合物の比熱温度式の定数

	比熱温度式の定数*			文 献
	a	b × 10 ³	c × 10 ⁶	
水 素 ガ ス	6.95	-0.20	0.48	8)
炭 酸 ガ ス	10.55	2.15		8)
水	7.20	2.70		8)
ト ル エ ン	-9.2	137.2	-63.0	12)
p-クレゾール	-7.4	153.9	-76.7	12)
2,4-キシレノール	-9.9	156.6	-72.5	12)
2,4,6-トリメチルフェノール	-9.3	178.7	-80.9	12)

* $c_p = a + bT + cT^2$

図 5 標準自由エネルギー変化の温度変化

—○—: 反応 1, —●—: 反応 2, —◐—: 反応 4

- 7) W. J. Moore, “物理化学(上)”, 東京化学同人 (1962) p. 91.
- 8) 化学工学協会編, “物性定数表第 3 集”, 丸善 (1965) p. 128.
- 9) R. J. L. Andon, et. al., *J. Chem. Soc.*, 1960, 5246.
- 10) J. H. S. Green, *Chem. Ind.*, 1962, 1575.
- 11) J. L. Franklin, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1070 (1949).
- 12) C. J. Dobratz, *ibid.*, 33, 759 (1941).

3.7 触媒組成と反応の選択性

酸化亜鉛-酸化鉄の組成が変わると反応の選択性がどのように変わるかを調べようとした。そのためには表 4 に示した反応 1 および 2 の二つの反応により生ずる p-クレゾールを区別しなければならないが、これは式 (2) $C_2 = M$, $C = C_1 + C_2$ の関係を用いて区別することができる。したがって反応 1~5 を反応別に触媒組成の影響を検討することが可能である。これらのうち、主反応である反応 1, 2 および 4 についての結果を図 6 に示す。

図 6 には 2,4-キシレノールおよび o-クレゾールを用いたときの各反応と触媒組成との関係を示した。

図 6-1 2,4-キシレノールを用いた場合の触媒組成と反応の選択率との関係

反応温度 480℃, H_2O/ROH モル比 4.6, $LHSV (hr^{-1})$ 1.45
—○—: 反応 1, —●—: 反応 2, —◐—: 反応 4

図 6-2 o-クレゾールを用いた場合の触媒組成と反応の選択率との関係

反応温度 480℃, H_2O/ROH モル比 3.0, $LHSV (hr^{-1})$ 1.45
—○—: 反応 1, —●—: 反応 2, —◐—: 反応 4

この結果、酸化亜鉛含有量の多い場合は不均化反応の選択率が高いが、酸化鉄含有量が増すにつれて次第に脱メチル反応の選択率が上昇し、両者の等モル組成では脱メチル反応の選択率が最大を示し、逆に、不均化反応の選択率は最小を示した。さらに酸化鉄含有量を増すと両者の選択率は再び逆転する。また、酸化亜鉛 65 mol% 触媒を最大にして脱ヒドロキシル反応の選択率が上昇し、酸化亜鉛 30 mol% ではこの反応は完全に消失した。

次いで触媒の活性についての結果を図 7 に示す。本触媒の活性は酸化亜鉛 80~90 mol% 組成のとき最も強く、酸化鉄含有量が

図 7 触媒の活性変化

反応温度 480℃, $\text{H}_2\text{O}/\text{ROH}$ モル比 2.4, LHSV (2,4-キシレンール) (hr^{-1}) 1.45

—●—: 新しい触媒, —○—: 再生触媒

増すにつれて次第に低下し、酸化亜鉛 50 mol% 以下ではさらに急激に低下する。この傾向は空气中、反応温度で焼成して再生した触媒に明確に現われている。

このことについては 3・2 に述べたように触媒の半融による失活と考えられる。

4 ま と め

1) 酸化亜鉛-酸化鉄触媒上での水蒸気とメチルフェノールとの反応において、メチルフェノールのオルト位が選択的に脱メチルすることを確認した。

2) 酸化亜鉛が過剰の場合、酸化鉄が過剰の場合ともに不均化反応が先行するが、両者の等モル組成触媒では脱メチル反応が先行するようになる。

3) 反応温度は必ずしも高い場合に反応率が高くならず、480℃で最大を示した。

4) 気体生成物中、一酸化炭素に比して炭酸ガス生成量が著しく多い。この結果は Balandin らの結果とは異なるもので、本触媒が反応 7 を効果的に促進したものとして考えることができる。

本研究を進めるにあたり終始ご懇切なご指導ならびに御討論を賜った当試験所佐藤俊夫博士に対し、心から感謝します。

1,1-ジフェニルエタンの接触分解^{*1}

(昭和 43 年 12 月 19 日 受理)

山崎 康男・増田 昭夫・滝川 進一朗^{*2}

1,1-ジフェニルエタン (DPE) をシリカ-アルミナ触媒上で種々の条件で接触分解した。その結果主生成物としてベンゼン、スチレン、およびエチルベンゼンが生成した。高温になるにしたがい、1,1-ジフェニルエチレン (DPL) の副生が多くなった。600℃においては、このほかにジフェニルメタン (DPM) およびトルエンが副生した。DPE の熱分解 (600~700℃) における主生成物は DPL および DPM で、スチレンの生成は少なかった。触媒酸性度が高くなると分解率およびスチレン生成率が増大した。これらのことから DPE の接触分解はイオン反応により進行し、中間にカルボニウムイオンが生成することが暗示された。1-フェニル-1-アリールエタン (PAE) を接触分解すれば、フェニル基およびアリール基のプロトン親和性の相違により、分解挙動はいずれか一方が優先的に進行するはずである。そこで PAE を接触分解させ、生成物中のベンゼンおよび置換ベンゼンの生成比を調べて分解挙動を検討した。その結果、生成するベンゼンおよび置換ベンゼンの生成比の対数と Hammett の置換基定数の間には直線関係が認められ、予期のように分解挙動は PAE のフェニル基とアリール基の電子密度の比によって規定されることがわかった。

1 緒 言

1,1-ジアリールエタン (DAE) を接触分解するとビニル化合物が生成する。これはスチレン誘導体の製造法として知られている^{1,2)}。Dixon ら³⁾は DAE の接触分解はイオン反応により進行し、中間にカルボニウムイオンが生成することを推定している。また福井ら⁴⁾は一連の DAE の相対分解速度とそれらの相対塩基

度との相関から、分解は DAE とプロトンとの σ -錯体の形成を経て進行することを推論している。

著者らは 1,1-ジフェニルエタン (DPE) の接触分解を触媒酸性度および反応温度を変化させて行ない、分解率およびスチレン生成率に対してプロトンが関与していることを明らかにし、さらに 1-フェニル-1-アリールエタン (PAE) の分解挙動と Hammett の σ 定数の間に関連があることを見出した。

2 実 験

2・1 試 薬

ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、クメン、*t*-ブチルベンゼン、クロルベンゼン、アニソール (以上いずれも市販 1 級品)、およびキシレン類 (いずれも市販特級品) を硫酸処理、希水酸化ナトリウム溶液洗浄、水洗、塩化カルシウム乾燥後蒸留して使用した。スチレンは市販 1 級品に *t*-ブチルカテコール (重合禁止剤) を加えて蒸留した。フェノールは市販 1 級品をそのまま蒸留

*1 前報, 山崎康男, 増田昭夫, 清水節夫, 工化, 72, 1323 (1969)。

*2 Yasuo YAMAZAKI, Akio MASUDA, Shinichiro TAKI-GAWA 東京都立大学工学部工業化学教室: 東京都世田谷区深沢。

1) J. K. Dixon, et al., *Ind. Eng. Chem.*, 46, 652 (1954)。

2) D. S. Hoffenberg, et al., *Ind. Eng. Chem. Product Research & Development*, 3, No. 1, 16 (1964)。

3) D. R. May, K. W. Saunders, E. L. Kropa, J. K. Dixon, *Discussions Faraday Soc.*, No. 8, 290 (1950)。

4) 福井, 高岡, 石井, 平井, 高橋, 工化, 69, 82 (1966)。