表 3 重油中のイオウの分析結果

重油	ケイ光X線分析値		化学分析値 (wt%)
	脱ガス処理したものの(wt%)	未処理のもの(wt%)	
1	2.81	{ (1) 2.75 (2) 2.80	2.84
2	2.88	{ (1) 2.77 (2) 2.80	2.90
3	3.00	{ (1) 2.81 (2) 2.98	2.99

注 (1) は試料を装置に入れてから 10 分以内に測定して得られた値, (2) は 30 分後測定して得られた値。

とよく一致している。これに対して脱ガス処理を行なわなかったケイ光X線分析値は試料を装置に入れてからの時間により変化した。これはイオウと塩素を測定するのが同時でないため、発生した気泡の量が異なり、したがってイオウ K_{α} 線と塩素 K_{α} 線の吸収の程度が異なったためと考えられる。したがって内部標準法によっても気泡の影響を補正するのは困難である。なお化学分析

は JIS K 2263「石油製品イオウ分試験法 (ポンプ法)」にしたがって行なった。なおこの結果からも、真空脱気処理により揮発性成分が蒸発しても、短時間 (約 5 分以内) であれば分析結果に影響しないことがわかった。

このように加熱された溶液を、あらかじめ脱ガスした試料セル中に、減圧下で充てんすれば気泡の発生がさけられることがわかった。一方、未処理溶液から気泡が発生するのは、セルの壁面と溶液の間に残存している空気のためと考えられる。この理由として 1) 加熱して溶存空気を追い出した試料を真空中で測定しても気泡が多く発生すること, 2) 試料セルをあらかじめ脱気して減圧下で溶液を充てんした場合だけ気泡が発生しないこと, 3) 気泡がセルの壁面に多くあること, 4) セルがテフロン製で水との濡れが悪いこと, が挙げられる。実際に発生した気泡の影響は空気による吸収, 散乱, 試料面位置の変動などが重なったものであるため、一義的に補正するのは困難であると考えられる。

アセトアルデヒドの液相酸化反応^{*1}

(昭和 44 年 8 月 1 日 受理)

大井 毅・相 衛^{*2}

1 緒言

アセトアルデヒドの液相酸化により過酢酸を得る反応については、以前からかなりの研究がなされている¹⁾。しかし、この反応速度式について、実験で具体的に検討したものはない。そこでここでは、常温、無触媒、ベンゼン溶媒中で、アセトアルデヒドの液相酸化反応を行ない、この反応の速度式についての検討を行なった。

2 実験

実験装置は全ガラス製の閉鎖循環系を用いた。反応器は径 50 mm、高さ約 110 mm のほぼ円筒状 (容積は約 200 ml) で、底部のガラスフィルターを通して反応気体を送りこまれるようにしたもので、この部分だけ循環系 (全容積約 3 l) からとりはずしができる。

まず、窒素を満した反応器に氷冷した所定濃度のアセトアルデヒドのベンゼン溶液 100 ml を静かに注ぎ、すばやく系にとりつけ、恒温水槽に浸し、反応気体を所要の圧力まで系内に導入する。溶液が所要の温度に達したら、ペローズポンプによって系内の気体を循環させる。循環気体は約 2 l/min の速さで、反応器の底か

ら細かい泡となって溶液中を通過する。その後、反応器上部にある冷却管で冷却される。なお、ポンプの作動時を反応開始時とした。反応中、随時酸素を補充し、系内の圧力は ± 2.5 cmHg の範囲で一定に保った。

反応速度は酸素吸収量から求めた。アセトアルデヒドが気相中にかなり存在するため、系内の単なる圧力変化からは酸素吸収量を求めることはできない。そこで系内に量定コックを組みこみ、反応中、随時一定量 (1 ml) の気体をガスクロマトグラフィー (PEG 20 M 6 m カラム, およびモレキュラーシーブ 13X1 m カラム) で分析し、気相の組成を求め、これと酸素補充量から実際の酸素吸収量を求めた。

3 結果

3・1 アセトアルデヒド濃度に対する反応次数

反応温度 20°C, 酸素圧 (絶対圧) 90 cmHg, ベンゼン溶媒中で種々の濃度でのアセトアルデヒドの酸化を行ない、その酸素吸

図 1 アセトアルデヒド濃度の影響

*1 この報文を「アセトアルデヒドによる共酸化反応の研究 (第 1 報)」とする。

*2 Tsuyoshi Ohi, Mamoru Ai 東京工業大学資源化学研究所: 東京都目黒区大岡山。

1) a) J. F. Liebig, *Ann*, 14, 139 (1835); b) G. D. Lubarsky, M. J. Kagan, *J. Phys. Chem.*, 39, 837 (1935); c) B. Phillick, F. C. Frostick, P. S. Stracher, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 5982 (1957); d) P. S. Starcher, B. Phillips, F. C. Frostick, *J. Org. Chem.*, 26(3), 3568 (1961).

収量から、各濃度における初期反応速度を求め、その対数値をアセトアルデヒド濃度の対数の関数として表わすと、図1に示すように、ほぼ 3/2 の勾配の直線が得られた。したがって、この反応速度はアセトアルデヒド濃度に 3/2 次であることがわかる。

3・2 酸素圧力に対する反応次数

反応温度 20°C, 酸素と窒素の圧力の和を 150 cmHg(絶対圧), アセトアルデヒド初濃度を 3 mol/l と一定に保ち、酸素分圧をいろいろに変えて酸化を行なった。前節と同様に、初期反応速度を求めこの対数値を酸素圧の対数値の関数として表わすと、図2に示すように、勾配 1/2 の直線が得られ、この反応が酸素圧力に 1/2 次であることがわかる。

よって常温、無触媒、ベンゼン溶媒におけるアセトアルデヒドの液相酸化反応の速度式は

$$r = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \cdot [\text{O}_2]^{1/2}$$

となり、従来液相酸化反応機構などから示されている式と一致す

図2 酸素圧の影響

ることがわかった。

金属固体触媒によるシクロヘキシルヒドロペルオキシドの分解

(昭和45年1月29日受理)

高光 永明・浜本 俊一・西 太一郎*

1 緒 言

シクロヘキサンの液相空気酸化では、中間体としてシクロヘキシルヒドロペルオキシド(以下 CHP と略す)が生成し、この CHP が分解してシクロヘキサノール(以下アノールと略す)、シクロヘキサノン(以下アノンと略す)、各種カルボン酸および種々の化合物を生成するが、これらの生成物は酸素によりさらに酸化されて高次の酸化生成物ならびに分解生成物を副生することが知られている¹⁾。これらの酸化反応は主として逐次的に進行すると考えられる。したがって、「アノール+アノン」収率(以下収率と略す)を向上するためには反応率を低く抑えることが望ましいが、この場合には、反応生成物中における過酸化物(以下 HPO と略す)濃度が高くなる。この HPO は CHP が主成分とみなされるので^{1,2)}、HPO 高濃度反応液の高次酸化を防ぐ目的で、窒素雰囲気下の分解槽にて、HPO を選択的にアノール、アノンへ分解することはシクロヘキサンの空気酸化反応における収率向上という観点から非常に重要である。そこで、著者らは CHP の分解挙動を知るために、合成 CHP を使用して高収率でアノール、アノンへ分解する反応条件および触媒の探索を行なった。

2 実験と結果

シクロヘキサンと固体触媒(粉状)は市販特級品をそのまま使

用し、CHP は Walling ら³⁾の方法により調製し、純度 98% 以上(ヨードメトリー)のものをを使用した。分解装置はガラスライニングオートクレープで、これに所定量のシクロヘキサンと触媒を入れ、窒素で中の酸素を完全にパージしたのち、かくはんおよび加熱を始め、所定温度にした。次に窒素で溶存酸素をパージしたシクロヘキサンで 1/20 に稀釈した CHP を窒素圧でオートクレープ内に圧入し、反応を開始した。反応開始後、所定時間毎に導管より試料を採取して CHP の分解率をヨードメトリーで求め、CHP が完全に分解するまで反応を続けた。反応終了後、分解液中のアノール、アノンをガスクロマトグラフィーで定量した。

2・1 固体触媒による CHP の分解

8 種の固体触媒による 160°C の結果を表1、図1に示す。

表1 CHP 分解に対する触媒効果

共通反応条件

CHP 純度: 98.5% (ヨウ素法), シクロヘキサン溶媒: 300 ml,

分解温度: 160°C, 雰囲気および圧力: N₂ で 10 kg/cm² (ゲージ), かくはん: 500 rpm, 反応器: グラスライニングオートクレープ, 「アノール+アノン」 収率 (mol%) = $\frac{\text{生成(アノール+アノン)}}{\text{(仕込み CHP)mol}} \times 100$

項 目 No.	分 解 条 件				分 解 結 果	
	CHP 濃度 (mmol/l)	触媒種類	触 媒 量 (g/l)	半減時間 (min)	「アノール+ アノン」 収率 (mol%)	アノール/ アノン (モル比)
1	44	な し	0	65	114.1	3.35
3	88	Co ₂ O ₃	0.5	55	114.1	3.60
8	44	MoS ₂	0.5	<5	125.2	1.46
21	44	CuO	0.5	58	115.5	2.84
22	44	NiO	0.5	33	133.4	2.80
23	44	MnO	0.5	65	130.7	4.23
29	44	CoS	0.5	25	109.6	1.47
30	44	Bi ₂ O ₃	0.5	92	126.9	3.08
31	44	VO-Al ₂ O ₃	0.5	5	124.1	0.80

*1 Nagaaki, TAKAMITSU, Toshikazu HAMAMOTO, Taichiro NISHI 宇部興産株式会社中央研究所: 宇部市小串.

1) I. V. Berezin, E. T. Denisov, N. M. Emanuel, "The Oxidation of Cyclohexane", Pergamon Press, New York (1966) p. 40.

2) A. Farkas, E. Passaglia, J. Amer. Chem. Soc., 72, 3333 (1950).

3) C. Walling, SA. Buckler, J. Amer. Chem. Soc., 77, 6037 (1955).