

パラ・サイメンの気相熱分解 (第2報)*

田 窪 健 次 郎⁽¹⁾

村 山 敏 博⁽²⁾

緒 言

さきに、粗製竹炭を石英管に填充し、サイメンの減圧下における気相流動法による熱分解をおこなつた結果を報告した。そのさいに 600°C 付近を境として分解反応の機作が変ることを認めた。すなわち、約 580°C 以下においては側鎖のイソプロピル基の水素脱離反応が主として生起するが、600°C から温度上昇につれてこの分解が次第にメチル基の開裂、すなわち炭素—炭素結合の開裂反応に移行し、700°C 以上にあつてはメチル基開裂が支配的となることを認めた。これらの反応動力学機作については別に報告する予定であるが、今回は第1報に続いて種々の填充材の影響について予備実験を実施した。まず前回に用いた粗製竹炭を、炭素系填充材の基準品とするため鉍酸、アルカリ等によつて処理したものならびにこれを各種の金属酸化物をもつて賦活したものを填充して、簡単な比較実験を行つた。また、別に金属状填充材として純アルミニウム、純シリコン、フェロシリコン等を使用した結果について報告する。

実 験 方 法

1. 反 応 装 置

第1報に図示したと同じ傾斜式分解炉を用いた。18—8 不銹鋼製反応管は内径 3.3 cm のものを用いた。

2. 反 応 管 填 充 材

a. 炭素系填充材

第1報記載の粗製竹炭をそれぞれ濃塩酸、10%硝酸および30%苛性ソーダ液と煮沸して灰分を抽出し処理液が陰性を呈するまで充分洗滌のち乾燥した。白金賦活竹炭はこの塩酸抽出処理をした竹炭に、白金黒 0.75%の重量比となるように常法にしたがつて塩化白金酸液よりホルムアルデヒド還元法により吸着製造した。比較のために $\text{TiO}_2(\text{PO}_4)_2$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , AlCl_3 の5%溶液または懸濁液を同じく塩酸処理竹炭と加熱処理し、クロム塩、マンガン塩の場合は CrO_3 , MnO_2 が析出沈着後充分洗滌し、いずれも 250°C において乾燥した。 AlCl_3 のみは吸着後そのまま乾燥した。

b. 金属線填充材

Ni-Cr 線は日本金属製の市販スパイラル線を用いた。Ni 線は 40 番純ニッケル線をスパイラルとして使用した。金属シリコンは純度 99%の粗塊を砕き粒度約 5 mm として填充した。Si-Kaolin はカオリンを 5 mm 粒度に整形したものと前記金属シリコンとをシリコン：カオリン比 3：1 に混合して用いた。純アルミニウム線は日本軽金属製の純度 99.9%アルミニウム板を線状に切斷（断面 2×2 mm）して用

*林業試験場報告，78号，85頁，サルファイト・ターペンの利用（第1報）パラ・サイメンの気相熱分解を改題す。

(1) 林産化学部部長 (2) 林産化学部木材化学科材質第一研究室員

い、また Al-O と略記したものは、上記純アルミニウム板を酸化皮膜処理したものを線状に切断したものである。また、Al-3S は日本軽金属製 3-S 板を線状に切断したものである。

結果と考察

1. 竹炭および金属塩類の影響

粗竹炭、処理竹炭および 2, 3 金属酸化物、塩類をもつて賦活した填充材を反応管（石英）中に 30 cm の長さで充填し、L. H. S. V（以下 S. V とす）0.33 の速度をもつて試料 50 g、水蒸気量 60 %（対試料）とし 600°C において分解した結果は Table 1 のとおりである。

Table 1. 填充触媒と反応生産物の関係
Variation of reaction products with catalysts

| 触媒および担体 Catalyst and carrier | 変化率 Con- version % | 1 回 通過収率 (スチレン) Yield per one pass (styrene) % | 最終収率 (スチレン) Ultimate yield (styrene) % | 収率 (タール) Yield of tar % | 分解油中の スチレン含有率 Percent in cracked oil (styrenes) | |
|--|-----------------------------|--|---|-------------------------------------|---|------|
| | | | | | mono- | di- |
| Bamboo-charcoal | 49.9 | 17.8 | 36.0 | 3 | — | — |
| 〃 | 52.8 | 19.8 | 37.0 | 4 | — | — |
| Bamboo-charcoal (treated conc. HCl) | 46.3 | 20.0 | 44.0 | 2 | — | — |
| Bamboo-charcoal (treated 10% HNO ₃) | 50.0 | 24.8 | 47.7 | 3 | — | — |
| Bamboo-charcoal (treated 30% NaOH) | 51.7 | 21.6 | 42.0 | 2 | 21.9 | 9 |
| TiO ₂ (PO ₄) _x + Bamboo-charcoal | 48.0 | 39.0 | 81.0 | 3 | — | — |
| 〃 | 53.0 | 37.1 | 70.0 | 4 | — | — |
| Cr ₂ O ₃ + Bamboo-charcoal | 46.6 | 30.4 | 65.0 | 4 | — | — |
| MnO ₂ + Bamboo-charcoal | 48.6 | 42.6 | 87.0 | 10 | 26.7 | 30.0 |
| AlCl ₃ + Bamboo-charcoal | 75.9 | 37.4 | 49.2 | 16 | 16.3 | 44.9 |
| Pt(O) _x + Bamboo-charcoal | 61.6 | 50.0 | 81.0 | 9 | 8.8 | 51.5 |

これらの結果からみて、粗竹炭と処理竹炭はともに熱分解促進の効果は認められないことが知られる。すなわち、填充材をのぞいた中空の反応管（石英）中における純熱的分解とほとんど同じ成績が得られるので、一応器壁および填充材の表面効果を無視して簡単にこれを反応の基準とみなすことができる。

つぎに金属酸化物または塩類をもつて賦活処理した竹炭のうち、MnO₂ および AlCl₃ の 2 つはやや収率の向上がみとめられるが 2 次反応生産物のタールが増加し、粗竹炭の場合に比して MnO₂ は 2.5 倍、AlCl₃ の場合 4 倍となつた。塩化アルミニウムの全変化率は非常に高く 75 % となるが、このタールおよび生成スチレンの性質からみて適当でない。白金賦活竹炭は顕著な脱水素反応を促進する結果が得られた。TiO₂(PO₄)_x 系の賦活効果は Ultimate yield およびタール量からみてかなりよい成績を示した。

つぎに代表的な前記白金賦活触媒の耐用度に関するおおよその知識をうるために同一条件において、毎回の試料を 50 g ずつ通過しそのつどの分解油中のスチレン含有率を測定した結果が Fig. 1 である。この結果によると 250 g（4 回目）ころから活性度が低下しはじめる。300 g ころからは粗竹炭とほぼ同じ分解率に低下する。したがって、今 200 g までをこの触媒の実用活性限界とみなせば白金賦活竹炭 1 cm³ 当り試料 20 g が耐用限界とみなされる。触媒の再生処理についてはここでは述べない。

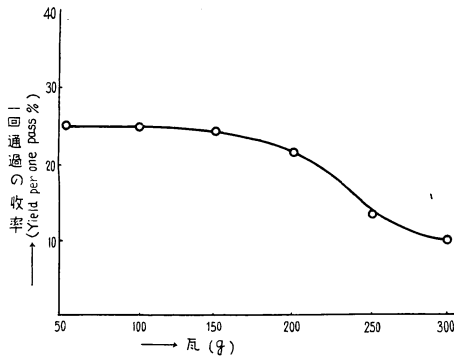


Fig. 1 白金賦活竹炭の耐用度
Duration of catalytic activity
(Pt-bamboo charcoal)

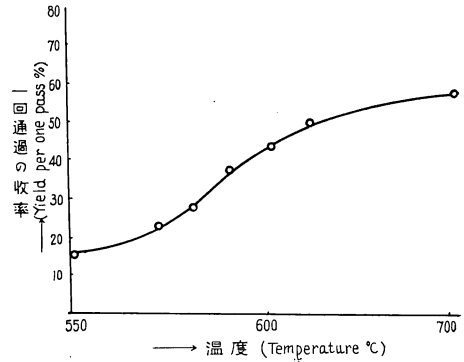


Fig. 2 一回通過収率と温度の関係
(白金賦活竹炭)
The variation of yields per one pass
with temperature (Pt-bamboo charcoal)

Fig. 2 には S. V. 0.3, 白金賦活竹炭填充における一回通過収率と温度の関係を示した。

2. 金属填充材の影響

二, 三の金属線または粒を石英反応管に 30~35 cm 層長につめて S. V. 0.33, 試料 50 g, 水蒸気率 (対試料) 60 % として 600°C における熱分解の結果は Table 2 のとおりである。

Table 2. 金属填充材と分解生産物の関係
The variation of reaction products with metallic packing

| 触媒 Catalysts | 変化率 Conversion % | 一回通過の収率 (スチレン) Yield per one pass (styrene) % | 最終収率 (スチレン) Ultimate yield (styrene) % | 収率 (タール) Yield of tar % | 分解油中のスチレン含有率 Percent in cracked oil (styrene) % | |
|-----------------|------------------------|--|---|-------------------------------------|---|------|
| | | | | | mono- | di- |
| Ni-Cr alloy | 56.7 | 46.7 | 82 | 8 | 20.4 | 31.5 |
| Ni | 56.8 | 44.7 | 78 | 7 | 25.5 | 25.9 |
| Si (99%) | 62.1 | 52.1 | 84 | 10 | 22.1 | 35.9 |
| Si+Kaolin(3:1) | 58.6 | 46.2 | 86 | 8 | 26.2 | 24.5 |
| Al (99.9%) | 55.1 | 48.0 | 87 | 11 | 18.4 | 33.3 |
| Al-C | 56.2 | 49.2 | 87 | 9 | 22.6 | 30.3 |
| Al-(3S) | 61.2 | 48.9 | 85.3 | 9 | 21.6 | 31.0 |

填充材として特殊処理をしない金属を使用したときにも若干の表面効果のみとめられる。この種の効果は金属結晶構造とその表面活性点に関する複雑な問題を包含し、論議のあるところであるから、今はこれについてはふれない。さて、この種金属の接触効果は使用時間 (あるいは表面を通過する試料の量) とともに金属表面に析出する炭素のために効果が急速に低下する。この分解率低下は分解生成油中のスチレン含有率の分析値からみても明らかである。この種の表面効果向上ならびに再生等については今回はふれない。

3. アルミニウムおよびシリコン填充の影響

Al (99.9 %) および Si (99 %) を 40 cm 填充し、不銹鋼製反応管により、試料 1 モルに対し水蒸気 5 モルを用いた分解成績と、填充材を用いない分解成績とを一括して Table 3 に記載する。Al と Si と

Table 3. Al および Si 金属
The variation of reaction products

| 反応管 Tube | 温度 Temp. °C | 触媒 Catalyst | 稀釈ガス Diluent gas | 流速 S. V. | 変化率 Conversion % | 1回通過の収率 (スチレン) Yield per one pass styrene % |
|-----------------|----------------|----------------|---------------------|-------------|---------------------|---|
| Stainless steel | 540 | Al (99.9%) | Steam (5mol) | 0.24 | 6.3 | 3.3 |
| " | 550 | " | " | " | 4.8 | 11.8 |
| " | 560 | " | " | " | 18.3 | 15.3 |
| " | 570 | " | " | " | 53.0 | 42.1 |
| " | 580 | " | " | " | 49.2 | 37.2 |
| " | 590 | " | " | " | 61.2 | 43.2 |
| " | 600 | " | " | " | 73.1 | 53.2 |
| " | 650 | " | " | " | 68.1 | 42.1 |
| " | 700 | " | " | " | 74.0 | 53.0 |
| " | 540 | Si (99%) | " | " | 7.1 | 3.0 |
| " | 550 | " | " | " | 7.3 | 10.5 |
| " | 560 | " | " | " | 17.3 | 11.7 |
| " | 570 | " | " | " | 41.1 | 22.5 |
| " | 580 | " | " | " | 45.6 | 27.5 |
| " | 590 | " | " | " | 59.3 | 39.8 |
| " | 600 | " | " | " | 62.2 | 52.2 |
| " | 650 | " | " | " | 68.5 | 51.9 |
| " | 700 | " | " | " | 70.3 | 48.5 |
| " | 600 | non | non | 0.5 | 35.0 | 24.4 |
| " | 600 | " | " | 0.3 | 35.8 | 25.6 |
| Silica | 600 | " | " | 0.5 | 37.1 | 27.6 |

の間には収率の点では顕著な差は認められないが、分解油中のスチレン組成には若干質的差異が認められる。

Fig. 3 には Al, および Si 金属を填充した反応における変化率—温度関係を示したが対照のため填充材を除いた場合の数値を付記した。Al は Si よりもやや大きい変化率を示しているが曲線の傾斜は

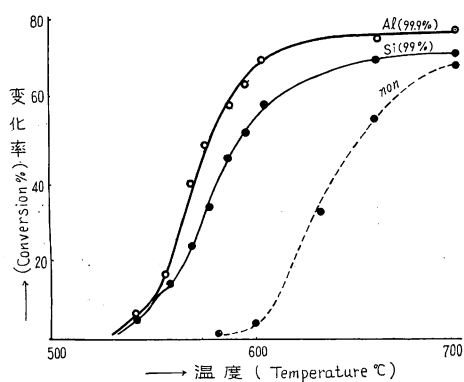


Fig. 3 変化率—温度関係 (填充材 Al, Si)
The variation of conversion with temperature (Al, Si packing)

ほとんど同じである。填充材なしでは明らかに前2例よりも変化率は低い。650°C 以上になると填充材の有無にかかわらず温度効果だけの反応が進んでいるとみとめられる。

Fig. 4 には副反応生成物と考えられるタール物の生成比率と温度の関係を示したものである。630°C 付近において Al と Si のタール生成が交叉してくる。また、意外とするところは填充材のない場合にタール生成が高くなり、しかも低温域において生成比率の差が大きいことである。

填充材がない場合には反応管の器壁の効果が

填充材の影響
with Al and Si packings.

| 最終収率 (スチレン) Ultimate yield of styrene % | 収率(タール) Yield of tar % | | 分解油中のスチレン含有率 Per cent in cracked oil (stylenes) % | | ジメチル・ スチレン / メチル・ スチレン |
|---|------------------------------|--|--|------|---|
| | | | mono- | di- | Dimethyl styrene / Monomethyl styrene |
| 52.0 | 1.0 | | 1.18 | 2.2 | 1.85 |
| 24.0 | 1.0 | | 3.6 | 8.5 | 2.30 |
| 83.0 | 1.0 | | 4.9 | 10.9 | 2.30 |
| 80.0 | 4.0 | | 22.1 | 24.6 | 1.10 |
| 75.0 | 5.0 | | 23.6 | 18.6 | 0.80 |
| 71.0 | 6.0 | | 23.7 | 29.1 | 1.25 |
| 73.0 | 9.0 | | 34.6 | 23.8 | 0.68 |
| 62.0 | 15.0 | | 42.6 | 15.1 | 0.35 |
| 71.5 | 19.0 | | 59.0 | 18.0 | 0.30 |
| 51.5 | 1.1 | | 1.1 | 2.5 | 1.50 |
| 66.3 | 1.5 | | 3.8 | 8.9 | 2.30 |
| 75.6 | 4.0 | | 5.3 | 11.4 | 2.10 |
| 77.4 | 5.0 | | 10.4 | 18.5 | 1.80 |
| 63.5 | 7.5 | | 13.4 | 21.3 | 1.60 |
| 78.9 | 8.6 | | 17.5 | 28.5 | 1.60 |
| 84.0 | 10.0 | | 22.1 | 35.9 | 1.60 |
| 75.3 | 15.1 | | 38.6 | 20.5 | 0.53 |
| 70.5 | 18.5 | | 49.5 | 15.5 | 0.30 |
| 77.1 | 9.6 | | 15.0 | 12.0 | 1.25 |
| 76.8 | 11.6 | | 14.5 | 14.0 | 1.03 |
| 59.0 | 9.5 | | 30.1 | 4.9 | 6.15 |

大きくきいてくることが、考えられるのであるが、これについては Table 2 に記したように金属表面に炭素析出の後には接触表面は消失すると考えられる。したがって 630°C 以下における填充材のある場合とない場合の差異はかなり顕著に現われている。

Fig. 5 には分解油中の Dimethyl styrene/Monomethyl styrene (D./M.) 組成比を温度変化に対し点綴したものである。Al の場合は温度上昇にしたがつてほとんど直線的に D./M. 比が低下する。すなわち、脱メチル反応の速度が増すことがうかがえる。これに反し Si 填充の効果は 570~600°C の領域においてこの比率が一定となつてくる。これは、その部分において脱水素反応が低下しないとかあるいは脱水素、脱メチル反応の速度が平衡すると考えられる。この D./M. 組成比は熱的分解機作の解析についての複雑な問題を包含するので今後の問題にゆずりたい。

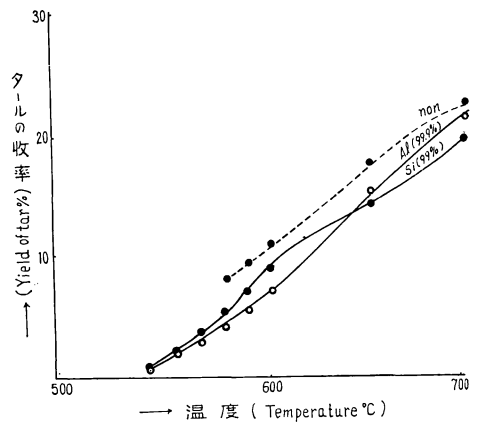


Fig. 4 タール生成と温度関係 (填充材 Al, Si)
The variation of tar formation with temperature (Al, Si packing)

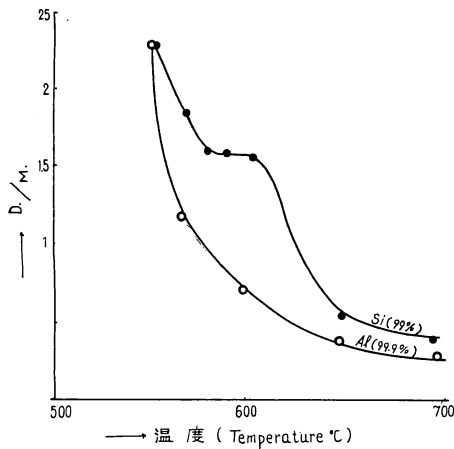


Fig. 5 填充金属 (Al, Si) とジメチル・スチレン/モノメチル・スチレン関係
The variation of Dimethyl styrene/Monomethyl styrene (D./M.) ratio with packing metals

(99.9%) にはそれぞれある種の接触的効果が認められた。金属シリコンは比較的低温域において脱水素反応を促進するが、アルミニウムの場合にはほとんど直線的に脱メチル反応が増大し、その傾向は純熱的反応と類似している (Fig. 5)。

5. 650~700°C に温度が上昇すると填充材の効果ははだいに減少消失して、無触媒反応と同じ結果となる。

総 括

気相流動法によりサイメンを熱分解し反応管および種々の填充材の影響について実験した。

1. 不銹鋼製の反応管によつて分解する場合数回の分解操作をくり返すことによつて石英管による分解結果と大差ない状態となつた。これは反応にともなう炭素析出被覆のためであると考察される。

2. 粗竹炭および脱灰処理した竹炭の両者ともに反応に対する接触効果は認められず。非填充の反応結果とほとんど同じ結果であつた。

3. 白金黒 (0.75%) によつて賦活した竹炭はすぐれた脱水素効果が認められた。

4. 金属シリコン (99%) および純アルミニウム

Vapour Phase Pyrolysis of p-Cymene (II)

Kenjiro TAKUBO and Toshihiro MURAYAMA

(Résumé)

The pyrolysis of p-cymene has been carried out in the vapour phase flow system using quartz tube and several packing materials. Experimental results led to the following:

1. Surface effect of stainless reaction tube became equal to that of the quartz tube after a few experiments, because of the effect of carbon deposition on the metallic surface.

2. Compared to the reaction with no packing, bamboo charcoal, whether it be crude or treated practically to ashfree, may be worth nothing to the catalyst.

3. Bamboo charcoal activated with platin black (0.75%) exerted a profound influence upon the dehydrogenation.

4. Packig of metallic pieces such as silicon (99%) and aluminium (99.9%) have a somewhat simillar surface effect on the decomposition. As the results showed in Fig. 5, silicon stimulated the dehydrogenation appreciably at relatively low temperatures, but in the case of aluminium the decomposition showed almost similarly to that of the pure thermal effect, in which the Dimethyl styrene/Monomethyl styrene ratio depends linearly on temperature.

5. At elevated temperatures ranging from 650 to 700°C., the effect of the catalyst or packing decreased, and the reaction that took place was almost similar to the case of the non-catalyst.