

表-1 ブタジェンおよびスチレン製造のための脱水素工程

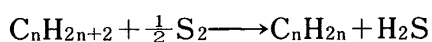
反 応	触 媒	反応条件	備 考 文献No.
n-ブテン →ブタジェン	$\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$	~600℃ 水蒸気	クロミア触媒をはじめて使用。 ほとんど平衡近くまで反応を 進行させている。 2)
同 上	Cr_2O_3 -リン酸 カルシウム Cr_2O_3 -リン酸 ニッケル	600~675℃ 水蒸気 1 kg/cm ²	Dowプロセス ブテン転化率約50% ブタジェン選択率約90% 触媒を15分ごとに再生 3)
同 上 および 2-メチルブタン および 2-メチル-1-ブテン →イソプレン	$\text{FeO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{CO}_3$	~600℃ 水蒸気	Shellプロセス 4)
同 上	Fe_2O_3 -ボーキサイト	~600℃ 水蒸気	Phillipsプロセス 3)
2-メチルブテン →イソプレン エチルベンゼン →スチレン	Fe_2O_3 -マンガン フェライト	500℃ 水蒸気	5)
エチルベンゼン →スチレン	$\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-$ $\text{CaO}-\text{KOH}-\text{Al}_2\text{O}_3$	630℃ 水蒸気 (エチルベンゼン) の2~3倍量)	I.G.プロセス、Shellプロセス エチルベンゼン転化率40% スチレン選択率90%以上 6)
同 上	$\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ - ZnO (または Cu_2O) - Al_2O_3	600℃ 水蒸気 (エチルベンゼン) の1/2量)	エチルベンゼン転化率46% スチレン選択率94~95% 7)
同 上	$\text{FeO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{KOH}$ - NaOH	480~600℃ 水蒸気 (エチルベンゼン) の10~15%量)	スチレン収率~50% 8)
同 上	$\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Cu}_2\text{O}$	600℃ 減 圧 (水蒸気添加せず)	エチルベンゼン転化率 46~51% スチレン選択率 60~63% 9)

上記の接触的脱水素反応において化学平衡の制約を改良するためには、水素受容体を添加することが有効である。ふつう水素受容体としては、ほとんど酸素ガスが使用されるため、水素受容体を用いる脱水素反応を一般に酸化脱水素反

応とよんでいる。したがって酸化脱水素反応には、前記の酸素を水素受容体とする場合のほか硫黄またはハロゲン水素受容体とする脱水素反応もふくまれる。

II. 硫黄およびハロゲンを水素受容体とする酸化脱水素反応

硫黄およびハロゲンを用いる脱水素反応は気相均一反応であり、この場合は触媒を使用しなくても反応は進行するが、触媒を使用することによって脱水素反応が促進され、副反応生成物やタール状物質の生成が抑制される。この脱水素反応では硫黄およびハロゲンが加熱によって活性化され、このとき生成したラジカルによって炭化水素中の水素を引きぬくものと考えられている。



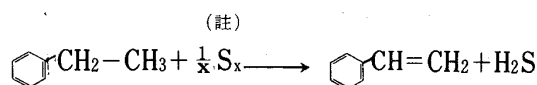
なお、これらの反応において、酸素を添加すると、この反応で副生した H_2S 、 HX が酸化され、硫黄、ハロゲンを再生する。したがって、これらの物質を反応系にリサイクルして使用することが可能になる。

1. 硫黄による脱水素反応¹⁰⁾

一般に単体の硫黄と炭化水素とを混合して加熱すると硫化水素を発生して脱水素反応が進行するが、この場合収率よくオレフィンを得るためには、 $600 \sim 700^\circ\text{C}$ という比較的高温が必要である。このため炭素鎖の長い炭化水素の場合は分解反応が優先的に進行する。したがって脱水素反応が収率良く進行するのは C_4 以下の炭素鎖の短い炭化水素か芳香族炭化水素に限定される。しかし、いずれの場合も硫黄をふくんだ環状化合物（たとえばチオフェンなど）やタール状物質が副生し、単に硫黄のみによる脱水素反応には限界があることが知られている。¹¹⁾ これらの欠点を除去するためCohenら¹²⁾は、硫黄による水素引きぬき反応の場合には硫黄の分圧を不活性ガスの添加によって減少させることが有効であり、しかもこのとき生成するオレフィンまたはジオレフィンの収率が向上することを報告している。この理由は、この反応が次式に示すように生成系の分子のモル数が反応系のそれより増加する反応であるため、減圧か、もし

くは希釈剤を加えて反応成分の分圧を下げるのが平衡転化率を高める上に有効であるためである。

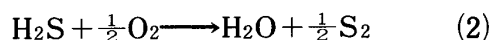
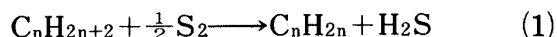
例 エチルベンゼンの硫黄による脱水素



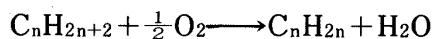
(註) 加熱された硫黄は 115°C で融解して淡黄色の液体となるが、この硫黄は8員環構造 S_8 をもっている。さらに高温に加熱されると、この硫黄は S_2 、 S_4 、 S_6 などのラジカルを形成する。

さらに、Schamanら¹³⁾は、この反応に触媒として Mo 、 V 、 Cr 、 W 、 Co 、 Ni などの硫化物を使用すると、副生物である硫黄化合物やタール状物質等が生成せず、オレフィンまたはジオレフィンの収率が向上することを報告している。

この硫黄による脱水素反応が工業的に実施される場合には硫黄の回収をふくめた次の二工程になる。



この(1)、(2)の反応を合計すると



となり、式の上からは酸素による酸化脱水素反応と同じになる。

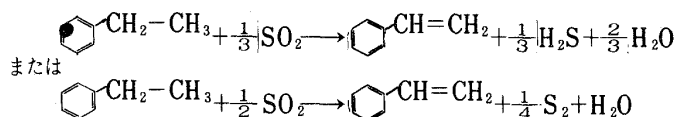
Cortez¹⁴⁾はプロパンの脱水素において、上記の二工程をもつ硫黄による脱水素方式を同一反応系で行なう新しいプロセスを発表した。このプロセスにおけるパイロットプラントの運転成績は表-2のとおりであった。

表-2 硫黄によるプロパンの脱水素

反応条件	硫黄/プロパン(モル比)	1.3
	O_2 /プロパン(モル比)	0.96
	O_2 / H_2S (重量比)	0.50
	反応温度($^\circ\text{C}$)	700~730
	反応圧力(atm.)	17~19
反応成績	プロパン転化率(%)	50.6
	プロピレン選択率(%)	66.0
	オレフィン選択率(%)	77.0

なお、Vadekarら¹⁵⁾は炭化水素の脱水素反応において硫化水素も脱水素促進作用をもつことを報告している。すなわち $CeO_2-Al_2O_3$ 触媒を使用してブテンからブタジエンを製造する際、

硫化水素を添加するとブタジェン収率が30%から52%(H_2S $0.2^{\text{mol}}/\text{mol}$ 添加)に向上することを認めた。このことは硫化水素が酸素で酸化されてSラジカルを生じ、これが水素ひきぬき剤(水素受容体)として作用するためと考えられている。同様に SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , を触媒とした場合、硫化カルボニルを添加すると $\text{COS} \rightarrow \text{CO} + \text{S}$ の反応によりSラジカルが生成して脱水素反応を促進することが明らかにされている。¹⁶⁾ さらに Cr_2O_3 などを触媒とした場合には亜硫酸ガス SO_2 の添加もまた脱水素に効果的であることが報告されている。¹⁷⁾ この理由は通常の O_2 による発熱酸化反応と SO_2 による吸熱酸化反応とが同時に行なわれるために大きな熱源を必要としないことと、このために熱による触媒の活性低下を防止できることなどによると考えられている。とくにエチルベンゼンの脱水素に効果のあることが知られており^{18), 19)}たとえばShell社では、リン酸カルシウム-酸化ニッケル触媒を用いたとき、反応温度 600°C でエチルベンゼンの転化率 97%、スチレンの転化率 98%の結果を得たことを報告している。²⁰⁾ SO_2 を用いた脱水素の反応式は次のように示される。



2. ハロゲンによる脱水素反応²¹⁾

前記の硫黄添加の場合と同様に脱水素反応の際ハロゲンを添加して、この反応を平衡論的に有利に進行させ、不飽和化合物の収率を向上させることが可能である。ハロゲンのうち、とくによう素を使用した方式が最も効果的であり、従来多くの報告が発表されている。²²⁾ 脱水素に使用されるときハロゲン元素の活性順位は次の順であることが明らかにされている。²³⁾

よう素 > 臭素 > 塩素

このことは、Vadekarら²⁴⁾の行なったブテンの脱水素にハロゲン種としてハロゲン化水素 HX を用いた実験からも明らかである。その実験結果を表-3に示す。

表-3 ハロゲン種として HX を加えたときのブテンの脱水素結果

ハロゲン種 (HX として)	ブタジェン		
	転化率%	選択率%	単流収率%
HCl (0.4) *	65.0	44.3	28.8
HBr (0.2) *	78.9	71.2	56.2
HI (0.2) *	76.1	89.3	68.2

*...供給ブテンに対する添加量 mol/mol

このように、よう素は他のハロゲンよりも水素ひきぬきの活性が高いため生成物であるオレフィンまたはジオレフィンの収率が高い。しかし、このよう素添加による脱水素の工業プロセスは現在のところ実施されていない。これは、よう素がハロゲンの中で、もっとも高価であるため複雑な回収装置が必要であるためといわれている。

したがってよう素よりも安価な臭素、塩素を水素受容体として使用し、よう素に匹敵する活性を発揮させるための反応条件や触媒が検討されている。たとえばJohansonら²⁵⁾は、塩素を加える脱水素反応の場合、 $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ フェライト(リン酸3%含有)を触媒とし原料ブテンに酸素とスチームを併用し、塩素を2000ppm加えることによって著るしい活性を示し、ブタジェンの単流収率は57%であったが、この結果はよう素を加えた場合の単流収率53%よりすぐれていることを見出している。その他 MgFe_2O_4 をふくむ触媒を用いて塩素を加えたブテンの脱水素反応が 325°C 以下の低い温度で円滑に進行することが報告されている。²⁶⁾ このように塩素を少量加えたときの酸化鉄・フェライト系触媒による脱水素高活性化の機構は、添加した塩素が水素をひきぬく作用をしているのではなく、触媒に選択性を与える触媒変性剤として作用しているものと推定されている。したがって、この脱水素反応の場合には生成物中に塩素をふくむ副生物がきわめて少なく、装置の腐食性も少ない。このため、この方式は工業用プロセスとして開発できる可能性があり、たとえば触媒として、アルカリ金属・アルカリ土類金属の酸化物および周期表第 IVb・Vb・Vib 族の酸化物を用い塩

素または塩素を発生する物質を加えたプロセスが発表されている。²⁷⁾

なお異種のハロゲンを2種類以上同時に反応系に添加して酸化脱水素を行なった場合、それぞれのハロゲンを単独で加えた場合にくらべて²⁸⁾脱水素活性が向上することが認められている。表-4に例示する。

表-4 2種のハロゲンを添加した場合のブテンの酸化脱水素

ハロゲン添加量 mol/molブテン			ブテン 転化率%	生成ブタジエン	
Cl ₂	Br ₂	I ₂		選択率%	単流収率%
0	0	0	3.0	2.0	6
0.02	0	0	4.4	7.2	3.2
0	0.002	0	5.2	6.4	3.3
0	0	0.002	4.8	6.0	2.9
0.02	0.002	0	9.5	8.8	8.4
0.02	0	0.002	8.1	7.9	6.4

反応条件:

原料比 (モル比) ブテン/スチーム/O₂=1/7.5/1.25

反応温度 625℃

触媒 CeO₂-CaO-MgO

さらに、ブテンの酸化脱水素において、塩化水素と硫化水素を同時に加えると、その相乗効果によって表-5に示すように、おのおの単独の場合より高収率でブタジエンを生成することが報告されている。²⁴⁾

表-5 HCl-H₂S添加によるブテンの酸化脱水素

添加物 mol/molブテン		ブテン 転化率%	生成ブタジエン	
H ₂ S	HCl		選択率%	単流収率%
0	0.4	65.2	44.3	28.9
1.5	0	58.7	61.1	35.9
1.5	0.4	79.6	78.7	62.6

反応条件

原料比 (モル比) ブテン/He+スチーム/O₂=
1/3+10/0.8

反応温度 638℃

触媒 5%CeO₂-Al₂O₃

III. 酸素を水素受容体とする酸化脱水素反応^{29) 30)}

前記の硫黄およびハロゲンを水素受容体とする酸化脱水素方式には次に記す問題点がある。

(1) 水素受容体である硫黄またはハロゲンの単体や化合物は、いずれも高価であるため再生して使用する必要があること。

(2) 硫黄やハロゲンをふくむ化合物は、すべて腐食性が大きく、このため耐食性の高価な材質による装置が必要であること。

したがって、これらの方式は必ずしも好ましい方法とはいえない。中でもブタジエンやスチレンの製造を目的とするような大量生産型プロセスには不適當であり、酸素のみを水素受容体として使用する最も単純な酸化脱水素方式が工業プロセスとして好ましい方式と考えられている。

とくに、この酸素のみを用いる方式においては触媒が重要な役割を占めるため酸化脱水素用としてすぐれた選択性をもつ触媒の検索が従来数多く行なわれている。

1961年Shell社のHearnら³¹⁾によって、BiO₂-MoO₃触媒がこの反応にすぐれた選択性をもつことが見出されて以来、このBiO₂-MoO₃触媒の活性をさらに高めるための助触媒の検討³²⁾が多くの研究者によって行なわれている。一方他の金属酸化物触媒の検索についても巾広く行なわれている。

1. ブテンの酸化脱水素によるブタジエンの製造

現在ブテンの酸化脱水素によるブタジエンの製造はPhillips Petroleum社において、工業プロセスとして実施されている。³³⁾ この工業プロセスでは酸素が空気の形で多量供給されるため発熱反応である水の生成によって発生する熱が吸熱反応である脱水素に必要な熱量をほぼ全量充たしている。このために、ブテンの転化率およびブタジエンの選択率が向上し、さらに触媒寿命も長いことが見出されている。その他BP Chemical社も同じくブテンからブタジエンを製

造する酸化脱水素プロセスのパイロットプラントを実施し、その詳細が報告されている。³⁴⁾

この両社のパイロットプラントの結果を比較して表に示すと表-6のとおりである。

表-6 Phillips社, BP Chemical社のパイロットプラントの比較

	Phillips社	BP Chemical社
反応温度	593℃	400~450℃
ブテン SV hr ⁻¹	351	94~156
供給ガス組成(モル%)	ブテン (2.5) 空気 (12.0) 水蒸気 (85.5)	ブテン (13.0) 空気 (60.0) 水蒸気 (27.0)
ブタジェン		
単流収率(モル%)	70.0	55~70
選択率(モル%)	90.2 ^(註1)	80以上 ^(註2)
触媒	P-Sn-Li-O	Sn-Sb

いずれも、触媒は特許および発表された報告から推定した。

(註1) Phillips社の触媒に関する特許

U.S. 3,732,327(1973); 3,824,195(1974);
3,925,499(1975); 3,907,918(1975)

(註2) BP Chemical社の触媒に関する報告

Trimm.D.L., et al., Trans. Frand. Soc., 67, 2782(1971);
CA., 68, 41854d(1968); Buyanov et al., Neftekhimiya,
7, 530(1967)など

この二つのプロセスをくらべると、Phillips社のプロセスは断熱型反応器と多量の水蒸気(スチーム)を使用していることから酸化脱水素方式本来のスチーム不要型ではなく、むしろ従来のふつうの脱水素方式に近い条件で操作されているのに対し、BP Chemical社のプロセスは従来法よりはるかにスチーム使用量が少ないため、スチームコストが安くなっている。しかし、Phillips社法にくらべて生成物であるブタジェンへの転化率および選択率が低く、このため収率が低いこと、およびスチーム量が少ないため触媒の再生が必要であることが認められている。

かもブテンの酸化脱水素に使用したShell 105触媒³⁵⁾をエチルベンゼンの酸化脱水素に適用した場合の結果は、ブテンを原料とした場合のブタジェンへの転化率が20~30%、選択率70~80%であるのに対し、エチルベンゼンを原料とした場合は、触媒の再生が不必要であるだけでなくスチレンへの転化率が60%以上、選択率84%以上であることが明らかにされており、従来の脱水素法よりはるかに有利であることが判明している。したがって、酸化脱水素反応のためのさらに活性の高い触媒に関する研究が現在も数多く行なわれている。

代表的な研究例を表-7に示す。

2. エチルベンゼンの脱水素によるスチレンの製造

エチルベンゼンからスチレンの製造については、すべて従来の脱水素法で工業化されており、酸化脱水素による製造法は実施されていない。

しかし従来法で多量使用されるスチームを削減できる酸化脱水素法は有利な方法であり、し

表-7 エチルベンゼンの酸化脱水素によるスチレンの製造用触媒

触 媒	反応温度 (°C)	O ₂ / エチルベンゼン (モル比)	エチルベンゼン 転化率 (%)	スチレン 選択率 (%)	文献 No.)
WO ₃ -Nb ₂ O ₅ (またはCr ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅)	675	4.0	56	87	36)
P ₂ O ₅ -SnO ₂ -Al ₂ O ₃	450	0.5	42	91	37)
Cr ₂ O ₃ -NiO-Al ₂ O ₃	450	0.4	40	95	38)
ZnO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	450	1.6	64	77	39)
Bi-U-O-Al ₂ O ₃	650	2.0	52	90	40)
Pd-γAl ₂ O ₃	290	1.0(H ₂ O=10)	46	98.5	41)

なお筆者ら⁴²⁾は酸化用触媒として従来もっともよく使用されるV₂O₅またはMoO₃に0.25~10重量%の金属タリウム Tl を添加した触媒成分をAl₂O₃またはSiO₂に担持した触媒がエチルベ

ンゼンの酸化脱水素にすぐれた効果を示すことを見出した。表-8に Tl を添加した触媒と添加していない触媒との結果を比較して示す。

表-8 Tl添加触媒によるエチルベンゼンの酸化脱水素

触 媒	反応温度 (°C)	O ₂ / エチルベンゼン (モル比)	エチルベンゼン 転化率 (モル%)	スチレン 選択率 (モル%)
1%V ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	450	1.1	36.5	75.0
3%Tl-1%V ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	450	1.0	52.5	84.4
10%MoO ₃ -Al ₂ O ₃	450	1.0	39.0	76.0
3%Tl-10%MoO ₃ -Al ₂ O ₃	450	1.0	51.0	83.0

IV. その他の酸化脱水素反応

酸化脱水素反応の対象としては、前記ブタジエン、スチレンなどの不飽和化合物を製造する反応以外にも多くの反応があるが、これらの反応のうち注目すべき反応として酸化脱水素芳香族化・酸化脱水素二量化反応がある。

1. 酸化脱水素芳香族化反応⁴³⁾

酸化脱水素芳香族化反応には(1) C₃~C₅オレフィンから芳香族を生成する場合と、(2) C₆以上のパラフィン(またはオレフィン)から芳香族を生ずる場合の二種類がある。

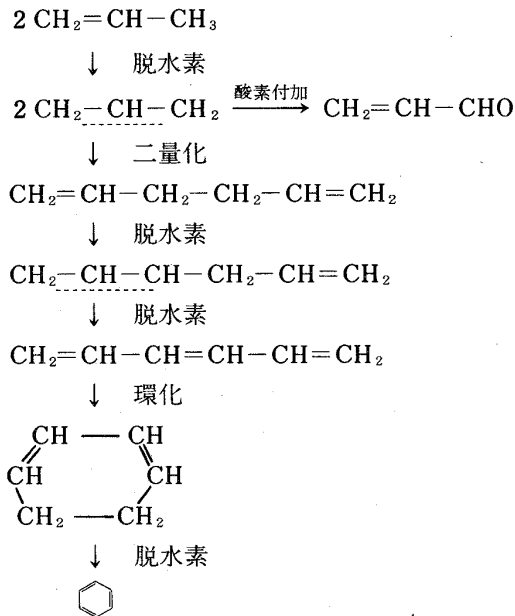
(1) の反応例を表-9に示す。

表-9 C₃~C₄オレフィンを原料とする脱水素芳香族化反応

原 料	プロピレン	イソブテン	1-ブテン	trans-2-ブテン	cis-2-ブテン
酸素/原料オレフィン(モル比)	2.0	0.8	1.5	1.6	1.3
転化率(%)	54.5	48.2	28.6	29.4	21.3
芳香族選択率(%)	37.8	28.2	4.9	2.6	2.6
芳香族化合物組成(%)					
ベンゼン	100	9	28	27	26
トルエン	—	28	31	34	29
O-キシレン	—	6	10	10	11
m-キシレン	—	16	5	4	4
P-キシレン	—	41	11	9	10
エチルベンゼン	—	—	3	3	3
スチレン	—	—	12	13	18

反応条件：触媒 Bi₂O₃-P₂O₅ (Bi/P=2) 温度 550°C、触媒時間 0.4秒/ml

(1) の反応は、原料オレフィンが、まず二量化しその後アリル位の水素の酸化脱水素と環化により芳香族化合物を生成する機構が考えられている。⁴⁴⁾ 例えば、プロピレンの場合は次のように反応が進行すると考えられている。

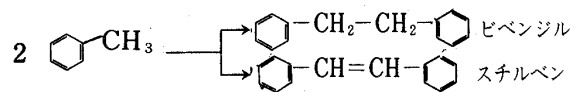


この機構の中の脱水素二量化反応は不飽和アルデヒドまたはジェンを生成する反応との競争反応である。ふつうプロピレンやイソブテンを原料とした場合は二量化が進み、芳香族化するが、脱水素のみで酸化が完了する *n*-ブテン類 (1-ブテン、2-ブテン) を用いた場合は、脱水素によるブタジェンの生成が優先し、二量化が進行しないため芳香族はほとんど生成しない。つぎに(2)の酸化脱水素芳香族化反応とは、炭素数6以上のパラフィン(またはオレフィン)が脱水素環化する反応である。この反応には、ハロゲンまたはSO₂が水素受容体として用いられることが多い。例えば、パラフィンの場合、*n*-ヘキサンにI₂を加えて550~650℃で反応させるとベンゼンを生成する。ただし、この反応ではHIを生成するため、これを酸化により再生させるためにFe₂O₃、ZnO、Cr₂O₃等の触媒が使用される。⁴⁵⁾ またSO₂を水素受容体とする場合は、反応温度450~550℃、触媒としてNi₃(PO₄)₂-Ca₃(PO₄)₂、ZnS、SnO₂等を用いた条件で、*n*-ヘキサンからベンゼン、*n*-オクタンからキシレン、スチレンを得たことが

報告されている。⁴⁶⁾⁴⁷⁾

2. 酸化脱水素二量化反応

前記1.の反応において、C₃~C₅オレフィンを原料とした場合、はじめの段階で二量化反応が進行している。この項では反応系が芳香族化合物どうしである場合の酸化脱水素二量化反応について述べる。例えば、Bi₂O₃-SnO₂触媒を用いてトルエンの酸化を行なうと、かなり好収率でビベンジルおよびスチルベンが得られることが報告されている。⁴⁸⁾



この反応の触媒を使用した場合と使用しなかった場合の研究結果を表-10に示す。

表-10 トルエンの酸化脱水素

原料ガス		N ₂ :O ₂ :トルエン 3:3:4 (モル比)	
反応温度		555℃	
触媒	なし	Bi ₂ O ₃ -SnO ₂ (原子比)	
トルエン転化率%	0.6	18.0	
各生成物選択率 %			
CO ₂	20	40	
ベンゼン	9	19	
ベンツアルデヒド	50	痕跡	
ビフェニル	痕跡	4	
ビベンジル	21	14	
スチルベン	痕跡	23	

この二量化反応を利用したトルエンを原料とするスチレンの2段合成法がMonsanto社から発表されている。⁴⁹⁾ この発表による反応条件および結果は表-11のとおりである。

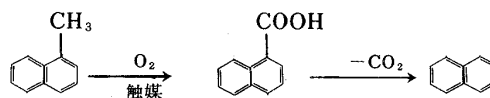
表-11 トルエンからスチレンの2段合成法

第1段階…酸化脱水素反応	
反応条件:	フィードガス スチレン/トルエン=2/1 (モル比)
触媒	PbO-MgAlO ₄
温度	600℃
接触時間	1秒

結果：トルエン転化率…41.2%

生成物選択率

CO ₂	1.4%
ベンゼン	26.8%
ビベンジル	1.8%
スチルベン	67.1%



以上、酸化脱水素反応とこれに関連したいくつかの研究例とこれにまつわる各問題点について記した。従来この酸化脱水素方式による反応は、転化率100%・選択率100%を低温で実現し得る反応方式といわれており、また発熱・吸熱を同時に行なうため、従来の吸熱型脱水素反応にくらべてエネルギーの点で非常にすぐれた方式であることが知られている。したがって、それぞれの酸化脱水素反応に適合した有効な触媒を使用して大型の工業生産に利用できれば、その利点は莫大なものと思われる。

第2段階…スチルベンの不均化反応

原料：第1段階の生成液から分離精製したトランス-スチルベン

反応条件：フィードガストランス-スチルベンガス/エチレン = 1/5 (モル比)

触媒 K₂O-WO₃-SiO₂

反応温度 494℃

接触時間 1秒

結果：スチルベン転化率…73.8%

スチレン選択率…99.1%

この反応はスチルベンの分離精製および第2段階の不均化における触媒K₂O-WO₃-SiO₂の寿命など工業化に至るまでに、まだ問題が残されている。しかし原料のトルエンが従来法の原料であるエチルベンゼンより廉価であること、エチレンが少量しか必要でないことなどのためスチレン製造原価の大巾な低下が見込まれる。したがって将来のスチレン製造法として注目されている。

V. おわりに

その他、酸化脱水素反応以外に、これと類似した反応としてアルキル芳香族炭化水素の気相酸化条件における選択的脱アルキル反応がNorton⁵⁰⁾らによって見出されている。代表的な研究結果は次のとおりである。

原料である1-メチルナフタリンと5~25重量%のO₂をふくむ気体とを、反応温度400~450℃の条件で2~8% CdO-SiO₂触媒上を通過せしめた。その結果1-メチルナフタリンの転化率は20~25±3%であり、脱アルキルして生成したナフタリンの選択率は30~62±5%であることが明らかにされた。この脱アルキルのメカニズムはアルキル芳香族炭化水素のアルキル基が酸化されてカルボキシル基になり、これが脱炭酸したものと考えられている。

(一般教育・自然科学)

文 献

- 1) Kearby, K, 石油炭化水素化学 4, p.258~263 (昭32) 共立出版
- 2) Frey, F.E., et al., Ind. Eng. Chem., 25, 54 (1933) U.S. 2,098,959 (1937)
- 3) Weissermel K., et al., 向山 訳, 工業有機化学—主要原料と中間体— p.104~125 (1981) 東京化学同人
- 4) Hydrocarbon Processing (Nov), 169(1971); 日特開 昭47-5018; Ger.1,418,854; 多羅間 有合化誌30周年記念 116(1972)
- 5) CA70, 57093g(1969); Petro-Tex.Co., U.S. 3,420,912(1969)
- 6) 堤, 現代化学(岩波講座), 石油化学と石炭化学 p.60 (1956) 岩波書店; U.C.C., U.S. 3,326,996 (1967)
- 7) Monsanto, U.S. 3,387,053 (1968), Dow. Chemical., Ger. 1,247,295 (1967)
- 8) U.O.P., U.S., 3,402,212 (1968)
- 9) 堤, 鶴崎, 燃料協会誌 34, 150 (1955)
- 10) 丁野, 石油誌 16, 333 (1973); Esso. Research & Eng. Co., Brit., 1,155,527 (1969)
- 11) Rasmussen, H.E. et al., Ind. Eng. Chem., 38,

炭化水素の酸化脱水素について

- 376 (1946)
- 12) U.S., 3,456,026; Brit., 1,236,622
- 13) U.S., 3,387,054
- 14) Cortez, D.H. et al., Oil Gas J.,70,(23)62(1972)
- 15) Vadekar, M., et al., Chem. Eng. News, 8, 83 (1970)
- 16) Mobil Oil Corp., U.S. 3,399,243 (1968);
秋元, 山上ほか, 触媒25, 344 (1983)
- 17) CA76, 854,696b (1972);
Schaffel, G.S., Oil Gas J., 70(18), 114~15(1972)
- 18) Esso Research & Eng Co., U.S. 3,403,192 (1968)
- 19) Adams, U.S. 3,299,155
- 20) Shell Oil, U.S. 3,294,856 (1966)
- 21) 丁野, 石油誌16, 426~429 (1973)
- 22) 日特公 昭41-13733; 13732; 13734; 昭43-26484
U.S. 3,210,436; 3,308,192; 3,308,196;
3,322,847; 3,392,205
Brit. 992,115など
- 23) 森田ほか, 石油誌11, 424 (1968)
- 24) Vadekar, M., et al., Can. J. Chem. Eng., 48, 216 (1970)
- 25) Johnson, H.B., et al., 日特公 昭46-15923
- 26) Petro-Tex., U.S. 3,308,182 (1967)
- 27) CA67, 11174u(1967); U.S. 3,308,200;
CA67, 11175v(1967); U.S. 3,308,183
- 28) Sullivan, A.D. et al., U.S. 3,207,806
- 29) 秋元, ペトロテック2, 332 (1979)
- 30) 今成, 渡辺, ibid., 2, 339 (1979)
- 31) Schell Co., U.S. 2,991,320 (1961)
- 32) CA69, 51458n (1968);
Belen' kin, M.S., et al., Khim. Prom. 1967, 43 (9)659; CA69, 86232m (1968);
Standard Oil, 日特公 昭43-26842;
森田, 石油誌11, 98 (1968)
- 33) Hunsen, P.C. et al., Oil Gas J., 69, 60 (1971)
- 34) Newman, F.C., Ind. Eng. Chem., 62, 42 (1970)
- 35) Shell Co., 日特開 昭52-53803
- 36) Princeton Chem. Research, Inc.,
Brit. 1,150,760 (1969)
- 37) 出光, 日特公 昭52-29301
- 38) 三菱化成, 日特公 昭50-30061
- 39) 日本化薬, 日特公 昭49-42017
- 40) 日本触媒化学, 日特公 昭52-28782
- 41) 功刀, 日特公 昭52-23027
- 42) 安井, 吉田, 富田, 日特公 昭50-17458
- 43) 清山, 宇田, 石油誌15, 346 (1972)
- 44) 諸岡, ibid., 16, 707 (1973);
Sakamoto, T., et al., J. Catalysis, 16, 407(1970)
- 45) Pezник, A.D., et al., Dopov. Akad. Vkr.RSR, Ser, B 30, 272 (1968)
- 46) Adams, C.R., J. Catalysis, 11, 96 (1968)
- 47) Annerse, L., et al., Chem. Tech, (Berlin)21, 163 (1969)
- 48) Lim, K.H.D., et al., Bull. Japan Petrol. Inst., 18, 45 (1976)
- 49) 高橋, 石油誌20, 751 (1977);
日特開 昭50-96550; U.S. 3,965,206; 3,980,580
- 50) Norton, C.J., et al., Ind & Eng. Chem., Develop. 3, 23 (1964)