

パラ・サイメンの気相熱分解 (第3報)

田 窪 健 次 郎⁽¹⁾

村 山 敏 博⁽²⁾

結 言

第2報においては、アルミニウムおよびシリコン等の純金属がかなり異なる填充効果をあらわすことを知つたので今回はフェロシリコン (Fe—Si) およびアルミノシリコン合金 (Al—Si) 等の効果を検討した。また、別に水蒸気以外の稀釈剤としてヘキサン (n-hexane), ベンゼン, メタノール等の有機溶剤を使用してその影響を検討した。ベンゼンは例外であるが、これらの有機溶剤はそれ自体実験温度においてかなり急速に熱的分解を受けるものであり、分解の結果生ずるいわゆる遊離ラジカルの影響がかなり大きいことが予想されるので本紙では簡単にその傾向を知るにとどめ詳細は追つて報告したい。

実 験 方 法

1. 反応装置

第1報と同じ傾斜式分解炉を用い反応管は 18-8 不銹鋼製内径 3.3 cm および石英反応管は内径 2.8 cm のものを用いた。

2. 反応管填充剤

a) フェロシリコン (Fe—Si) (Si; 79% および 52%)

粗塊を砕いて平均 5 mm 粒度にして填充した。

b) アルミノ・シリコン (Al—Si) (Al : Si : 30 : 20)

前報に使用した 99.9% アルミニウムと 99% シリコンを電気炉にて熔融し合金となし、同じく 5 mm 粒度として填充した。

3. 稀 釋 剤

市販品を数回蒸溜して下記の恒数を示す純度となして使用した。

	屈折率	沸 点 °C	比 重	純 度 %
n-Hexane	n_D^{20} 1.375	69.0	0.656	99.5
Benzene	n_D^{15} 1.504	81.0	0.879	99.0
Methanol	n_D^{20} 1.328	64.8	0.792	99.5

稀釈剤は使用に際して所定の割合に混和して滴下する。S. V. 値はすべて試料サイメンについての滴下量を基準にして算定した。

(1) 林産化学部長

(2) 林産化学部木材化学科材質第一研究室員

4. 分解油の分溜

Concentric column (theoretical plate 50) によつて減圧分溜に付した。

5. 分 析 法

分解油中の Monomethyl styrene (p-Methyl styrene) および Dimethyl styrene (p- α -Dimethyl styrene) の定量は第1報の方法によつた。

結 果 と 考 察

1. シリコン系合金填充の影響

Fe—Si (79%) および Al—Si 合金を不銹鋼製反応管に填充し層長 30 cm とする。試料 50 g, 水蒸気(対試料) 5 モルの比率とし 540~700°C の温度範囲において分解を実施した結果は Table 1 のとおりである。

合金填充材 Al—Si および Fe—Si について温度—変化率の関係を求めたものが Fig. 1 である。また、同じ填充材について温度変化と1回通過収率ならびにタール分生成率の関係を求めたものが Fig. 2 である。この結果からうかがえることは低温域では Fe—Si に比べて Al—Si は約 1.5 倍の変化率を示しているが 560~600°C 領域になると両者の差は減じている。しかし、概観してその曲線傾向はほとんど同型とみなされる。1回通過収率については Fe—Si が 600°C 以上で収率が増している。タール分の副生は二者の間にほとんど差異はみとめられない。

Table 1. Al—Si および Fe—Si
The pyrolytic results of cymene

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 %
Stainless steal	550	Al : Si(30 : 20)	Steam (5 mol)	0.24	35.1
"	560	"	"	"	35.1
"	570	"	"	"	50.4
"	580	"	"	"	60.1
"	590	"	"	"	61.0
"	600	"	"	"	71.8
"	650	"	"	"	78.6
"	700	"	"	"	83.2
"	540	Fe—Si (79%)	"	0.24	20.5
"	550	"	"	"	20.5
"	560	"	"	"	39.1
"	570	"	"	"	50.2
"	580	"	"	"	56.0
"	590	"	"	"	55.8
"	600	"	"	"	64.8
"	650	"	"	"	74.8
"	700	"	"	"	83.7

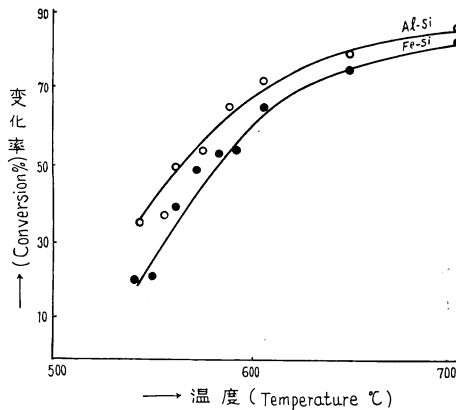


Fig. 1 温度—変換率関係 (Al—Si, Fe—Si)
The variation of conversion with temperature (Al—Si, Fe—Si)

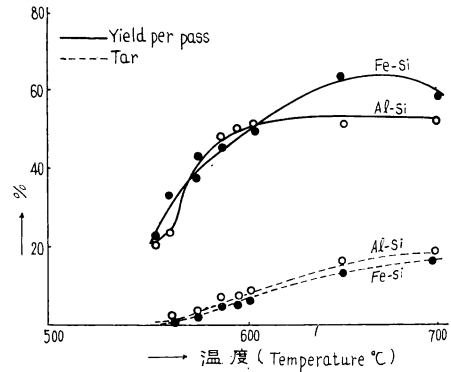


Fig. 2 一回通過収率およびタール生成率—温度関係 (Al—Si, Fe—Si)
The variation of yield per one pass and of tar with temperature

上記の合金類の結果と第2報に報告した純金属アルミニウム (99.9%) およびシリコン (99%) 等と比較すると低温部においての効果がみとめられる。しかし、570~600°C 範囲においてはほとんど大差ない結果となつた。第1¹, 2報においても論じたようにサイメンの熱分解をすすめる場合には一回通過の収率, すなわちスチレン類の総収率の数値よりも問題はむしろ2つのスチレンの比率が重要である。そこで、いまこれらの簡単な合金填充材がどのように影響を及ぼすかを検討すると Fig. 3 のようになる。

触媒による熱分解の結果
with catalysts, Al—Si and Fe—Si

1 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 Per cent in cracked oil (styrenes)		ジメチル・スチレン/ モノメチル・スチレン Dimethyl styrene/ Monomethyl styrene
			mono-	di-	
32.1	91	1	17.1	15.9	1.1
29.0	83	2	15.9	14.8	1.1
45.4	90	4	28.5	19.3	1.5
47.1	78	5	36.1	18.5	2.0
46.0	75	6	33.9	20.2	1.7
51.6	72	9	42.2	21.8	1.9
51.2	66	15	51.1	19.5	2.6
51.2	62	20	40.2	35.1	1.2
	95	0.4			
19.5	95	1	7.3	12.8	0.6
33.1	85	1	24.2	11.0	2.2
40.2	80	4	29.1	17.1	1.6
46.0	82	4	30.1	21.0	1.4
45.8	82	4	29.0	21.9	1.3
48.8	75	8	42.6	16.8	1.5
64.0	85	14	49.5	36.9	1.3
53.7	64	18	57.8	18.8	3.0

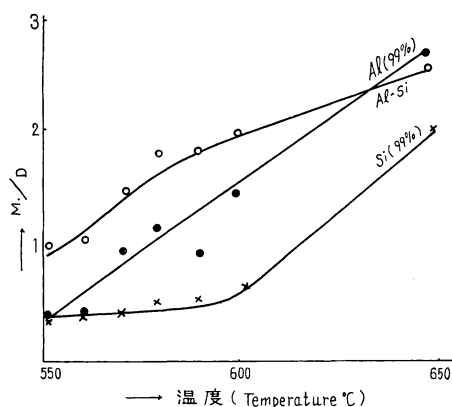


Fig. 3 温度と M./D. 比
(Al, Si および Al-Si)

The variation of the ratio M./D. with temperature (Al, Si, and Al-Si)

すなわち、2つのスチレンの比 M./D. を縦軸にとつてみると Al-Si 合金はシリコンの性質からは遠ざかり純アルミニウムよりも一層強く脱メチル反応を促進した結果を示している。これははなはだ興味ある結果であるが、なお今後検討する必要がある。

2. 稀釈剤の影響

ヘキサン、ベンゼン、メタノールを用いた結果を Table 2 に示した。各表の最下段の M./D. 比は試料1モル当りのモル比を算出してある。

これらの結果からみてヘキサンの使用モル比の影響は小さく、1:3の比の場合に1回通過の収率がやや高率を示している。Fig. 4 には稀釈剤の効果の意味で M./D. 比と温度関係を示した。ベンゼンは 600°C

Table 2. 2, 3の稀釈剤の分解に及ぼす影響 (ベンゼン、ヘキサンおよびメタノール)
Influence of several diluents on the decomposition
(benzene, n-hexane and methanol)

ベンゼン Benzene (1:2); ステンレス管 Stainless tube; Fe-Si (79%) 30 cm; S. V. 0.85

Temperature	°C	450	500	550	570	580	590	600	650
Conversion	%	21.5	27.5	43.1	53.0	57.1	58.2	55.1	68.9
Yield per pass	%	3.0	9.0	18.5	28.0	34.0	37.8	41.8	49.8
Ultimate yield	%	12.0	33.0	43.0	87.0	85.0	86.0	76.0	72.5
Yield of tar	%	0	0.5	1.5	3.0	4.0	4.0	4.5	7.0
Monomethyl styrene	%	0.2	1.1	3.0	5.6	8.5	10.8	20.8	30.5
Dimethyl styrene	%	2.8	8.0	15.5	22.4	25.5	27.0	21.0	19.3
M./D.		0.07	0.14	0.2	0.2	0.3	0.34	1.0	1.58

ヘキサン n-Hexane (1:3); ステンレス管 Stainless tube; Fe-Si (79%) 30 cm; S. V. 0.24

Temperature	°C	560	570	580	590	600	650	670	700
Conversion	%	50.2	54.5	59.5	57.0	59.5	71.1	75.8	80.0
Yield per pass	%	32.0	38.0	32.0	39.0	40.5	50.0	48.5	39.8
Ultimate yield	%	64.0	71.0	54.0	67.5	71.5	70.0	64.0	50.0
Yield of tar	%	2	3	4	5	6	9	10	19
Monomethyl styrene	%	18.1	20.4	19.5	26.9	29.6	46.0	43.6	44.8
Dimethyl styrene	%	16.8	23.6	27.2	18.0	15.6	16.6	23.0	10.0
M./D.		1.06	0.88	0.92	1.49	1.9	2.76	1.89	4.49

ヘキサン n-Hexane (1:1); ステンレス管 Stainless tube; Fe-Si (79%) 30 cm; S. V. 0.24

Temperature	°C	560	570	580	590	600	630	650	670	700
Conversion	%	52.2	58.5	52.1	52.9	52.9	60.2	70.1	74.3	78.5
Yield per pass	%	30.5	33.1	31.8	36.5	38.9	43.5	50.1	51.3	40.5
Ultimate yield	%	84.0	73.0	81.0	73.5	71.0	72.0	71.0	69.0	60.0
Yield of tar	%	2	3	4	5	6	7.8	9	10	19
Monomethyl styrene	%	10.1	18.5	19.5	21.9	29.6	36.3	46.0	43.6	48.8
Dimethyl styrene	%	16.8	20.2	21.0	18.0	15.6	16.5	16.6	23.0	10.0
M./D.		0.6	0.9	0.93	1.2	1.9	2.2	2.8	1.9	4.5

メタノール Methanol (1:27); ステンレス管 Stainless tube; Fe-Si (50%) 30 cm; S. V. 0.27

Temperature	°C	450	470	500	530	550	570	600	630	650
Conversion	%	23.6	27.0	33.0	44.8	49.7	59.8	64.6	68.3	76.0
Yield per pass	%	6.7	8.6	11.4	18.4	18.4	27.7	24.4	28.3	30.0
Ultimate yield	%	28.0	31.8	38.1	41.3	37.0	46.0	38.1	44.5	38.0
Yield of tar	%	0.8	1.8	2.5	4.5	6.0	8.5	9.7	10.8	15.3
Monomethyl styrene	%	0.3	1.0	3.0	8.0	4.0	14.5	14.0	22.0	31.0
Dimethyl styrene	%	6.5	8.0	10.0	15.0	20.8	26.0	26.0	25.0	24.5
M./D.		0.05	0.12	0.3	0.5	0.2	0.58	0.54	0.9	1.7

付近までは脱水素傾向が支配的であり、ヘキサンはこの比が 570°C 付近ではほぼ 1 : 1 となるが、高温になるにしたがつて脱メチル傾向が支配的になる。メタノールの影響もほぼ同様であるが 530~600°C の領域で組成比がほぼ一定となる。希釈剤の影響がこのように顕著にあらわれることは、はなはだ興味多いことであつて、これについては高熱時に生成する遊離ラジカルに基因する素反応の複雑な組合せが考えられる²⁾。しかし、ベンゼンのごとく熱的に安定なものの影響がメタノールおよびヘキサンよりも大きく、しかも低温部にあらわれることは、にわかにはその説明ができない。SZWARC 氏らの Toluene calyer gas 法³⁾の根拠となるところのベンジル・ラジカル機構に似た、素反応の影響が考えられないではない。たとえばフェニル・ラジカルと水素原子⁴⁾の生成と再結合等が全反応に大きく寄与することは想像に難くはないが、著者らの今の段階ではジフェニルの確認は行っていない。それはこの反応の作用質がサイメンであり、これがベンゼンまたはトルエンよりもはるかにラジカル攻撃を受けやすく、したがってサイメン自体は連鎖反応の停止剤ともみなされるのであるから、ベンゼンからジフェニル生成機構の寄与は小さいと考える。第1報において述べたように反応温度の上昇とともにタール分の増加が著しいことからして、作用質の分解中間体および生成物スチレン類の分解中間体からラジカル 2 量体の生成する機構は低温においてもある程度考えられるが、これについては今後検討する。

Fig. 5 は一回通過収率と温度関係をあらわしたが 550°C 付近ではヘキサンにおいて高く、ベンゼンは 560°C 以上から急上昇し 590~600°C 付近でヘキサン以上の値となり、三者中もつともすぐれた成績である。メタノールの成績が悪いのは填充材の表面に析出する炭素が著しく多いためであろう。酸素を含む化合物の熱分解はかなり反応系が異なることはいうまでもない。

3. 流速の影響

前項にのべたようにメタノール希釈剤は、中間温度範囲においてスチレン組成比の一定な領域があるので Fe—Si (79%) を 30 cm 填充し 600°C において S. V. 0.25~2.0 に変化した実験結果を Table 3 に示す。

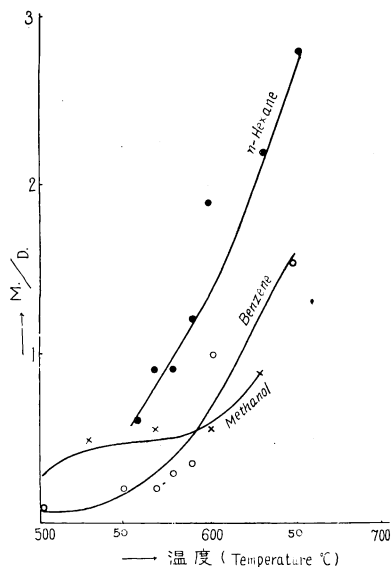


Fig. 4 希釈剤の M./D. 比に及ぼす影響
 Influence of diluents on M./D. ratio

流速が増せば変化率が低下することは既報のとおりである。しかし、一層こまかくみると脱メチル反応は流速の変化によりかなり大きく左右されるが、脱水素反応速度は比

Table 3. 流速と収率の関係
 Influence of space velocity on yield

	1/S. V.	0.5	1.0	2.0	4.0
変化率 Conversion	%	28.8	44.1	50.3	60.5
1 回通過収率 Yield per pass	%	18.2	24.1	27.1	30.7
最終収率 Ultimate yield	%	63	55	54	50
タール収率 Yield of tar	%	4.3	7.5	9.1	9.5
モノメチルスチレン Monomethyl styrene	%	4.0	7.1	10.7	14.2
ジメチルスチレン Dimethyl styrene	%	18.5	24.5	25.5	26.8
Monomethyl styrene/Dimethyl styrene		0.220	0.290	0.430	0.54

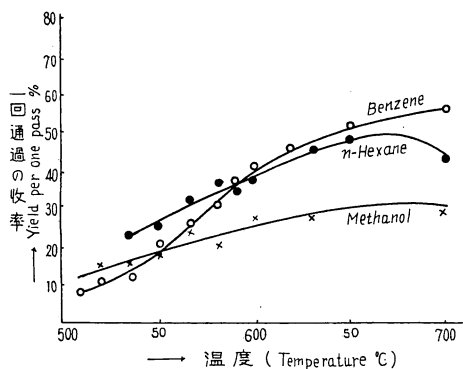


Fig. 5 稀釈剤とスチレン収率の関係
Influence of diluents on the yield of styrene

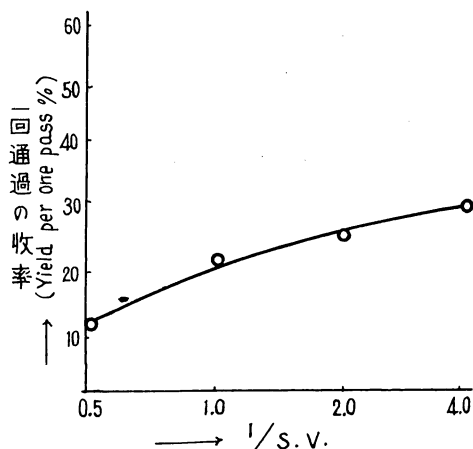


Fig. 6 流速と収率の関係

The variation of yield with space velocity 較的影響されない結果をみた。Fig. 6 には変化率と S.V. の関係を示し、Fig. 7 には流速とスチレン組成比 M./D. を示した。

4. 分解油の分別蒸溜

Table 2 のうちベンゼン稀釈剤、温度 600°C の分解によつて得た油分を注意深く減圧下にベンゼン溜分を除去した生成油は、次の分析恒数値を示す。Br-V. 54.18, total styrene 41.8%, p-methyl styrene 20.8%, p- α -dimethyl styrene 21.0%。

Concentric column(理論プレート 50) によつてこの生成油 36cc を精溜に付した結果を Fig. 8 の分溜曲線に示した。

第 1 報¹⁾ にも述べたようにサイメンと混在するメチルおよびジメチルスチレンの割合によつてはこの種の優秀な分溜管によつても精密な分離は困難であつた。

総 括

第 1, 2 報に引き続いて気相流動法によるサイメンの熱分解を実施した。今回はシリコン合金を触媒として用い、また、2, 3 の稀釈剤を使用してその影響を検討した。これら触媒および稀釈剤の問題は複雑であつて、このような小数のデー

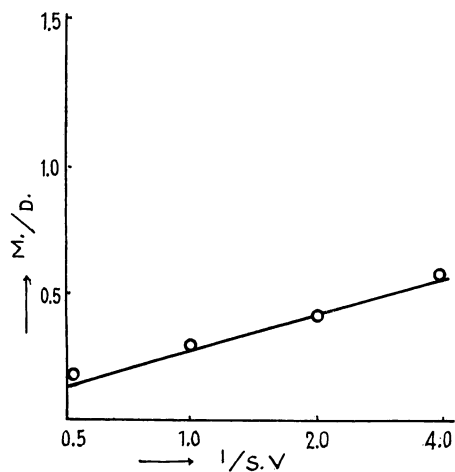


Fig. 7 流速と M./D. の関係
The variation of M./D. ratio with space velocity

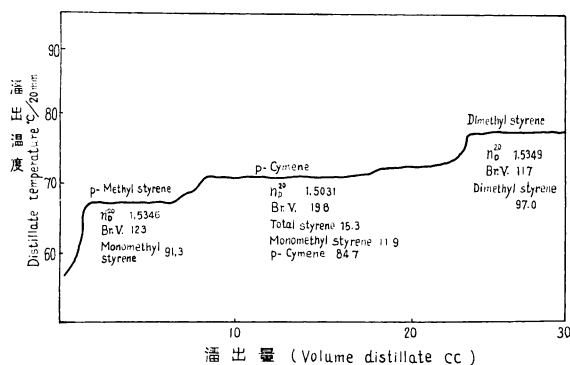


Fig. 8 生成油の精溜および分析値
Data of fractional distillation of cracked oil

タから確実な結論を求めることは困難であるが、現在までのところ要約して次のような傾向が認められた。なお、詳細については引き続いて検討報告する。

1. 前報にのべた金属シリコン (99%) およびアルミニウム (99.9%) と比較するとアルミノ・シリコン合金 (20:30 比率) において低温部における変化率が比較的よいことが知られた。
2. 鉄—シリコン合金の場合 600~630°C の範囲において最高収率が得られた。
3. アルミノ・シリコン合金はアルミニウムおよびシリコン金属と比較すると脱メチル反応を促進する傾向が認められた。
4. 熱分解においては作用質の分圧をさげる目的で炭酸ガス、水あるいは水素等の希釈剤がしばしば用いられるが、今回は二、三の希釈剤について若干の検討を加えた。希釈剤の影響として生成スチレンの組成に多少の変化が認められた (Fig. 4) のは興味深いことである。620°C 以下についていえばベンゼンでは脱水素、ヘキサンでは脱メチル反応を促進する結果を認めた。
5. メタノール希釈剤の場合には流速の変化と Dimethyl styrene/Monomethyl styrene 比の間にやや直線関係が認められた。

文 献

- 1) 田窪健次郎・村山敏博：林試報告, 78, p. 85.
- 2) RICE, F. O. and JOHNSTON, W. R.: J. Amer. Chem. Soc., 61, (1934) p. 214.
RICE, F. O. and HELZFELD, K. F.: J. Amer. Chem. Soc., 56, (1934) p. 284.
RICE, F. O. and HELZFELD, K. F.: J. chem. Phys., 7, (1939) p. 671.
- 3) SZWARC, M.: J. Chem. Phys., 16, (1948) p. 128.
SZWARC, M.: ibid, 17, (1949) p. 431.
- 4) STEACIE, E. W. R. and BROWN, E. A.: J. Chem. Phys., 8, (1940) p. 734.

Vapour Phase Pyrolysis of p-Cymen (III)

Kenjiro TAKUBO and Toshihiro MURAYAMA

(Résumé)

In this paper the thermal decomposition of p-cymene has been extended in the gaseous flow system, using the silicon alloys as catalyst. The present paper also deals with the influence of kind of diluents. The number of cases studied is as yet too small to permit of valid conclusions, but a detailed discussion of the significance of our results will be presented in subsequent papers. In the present work the results are summarized as follows.

1. In contrast with the effects of metallic silicon (99%) and aluminium (99.9%), the alumino-silicon alloy (20 : 30) indicated relatively high conversion in the range of low temperatures.

2. Ferro-silicon alloy gave the highest yield in the range from 600 to 630°C.

3. Comparing with the silicon- and aluminium metal, the alumino-silicon alloy has been recognized to have relatively high selective power for the demethylation.

4. In order to drop the partial pressure of pyrolytic reactants, it is usual to use some diluents such as CO₂, H₂O, H₂ etc. In the present work the effects of diluents on yield of styrene homologs were investigated. Some of the results showed that the diluents can have an appreciable effect on the styrene components (Fig. 4). Under the temperature of 620°C., benzene stimulates the dehydrogenation and n-hexane does the demethylation.

5. Especially in the case of diluent methanol, there existed a linear relation between the Dimethyl styrene/Monomethyl styrene ratio and the space velocity.