

サルファイト・ターペンの利用 (第1報)

バラ・サイメンの気相熱分解

田 窪 健 次 郎⁽¹⁾

村 山 敏 博⁽²⁾

緒 言

針葉樹材からサルファイト・バルブ (以下 S. P. と称す) をつくる蒸煮の過程において、原木に含まれた精油, なかんずく, ピネンおよびジペンテンは加圧下のサルファイト液の作用によつてバラ・サイメン (p-Cymene, 以下サイメン Cymene と称する) に化成する。S. P. 工場に副生するサルファイト・ターペン (Sulfite turpentine) はおおよそ 74~84% のサイメンリを含むところの粗サイメン油であり, 工場における粗サイメン油の得率は原木の種類と設備によつて異なるが, 海外の文献¹⁾によると, バルブ1 珎当たり 1~3 珎 (0.36~1.0 ガロン) または原木1 立米当たり 0.5~1.5 珎と報ぜられている。

松を原料とするわが国の S. P. 工業においては設備を合理化すれば年間 2000 珎内外の生産がみられるわけである。なお, 近頃はサルファイト法バルブ工場が増設される機運にあるが, 針葉樹を原料とするかぎりにおいては, ここにも低品位の硫黄臭あるテルペンが副生するが, これをサイメンに誘導することも可能である²⁾。また, 必要とあれば樟脳油をはじめ未利用の針葉油もこの原料とみなすことができる。したがつて, サイメンの潜在蓄積はかなり豊富なものといえるが, その利用の現況にいたつては甚だ心細い事情にある。古くから, 香料原料またはその混和剤として利用する以外にはみるべき用途がなく, 戦時中は自動車用ガソリン代用として, また現在も工場での洗滌油として多く自家消費しているにすぎない。したがつて, サイメン本来の特性を活かした用途は, 殺菌賦香剤として著名なチモール, カルバクロールの原料として活用されるぐらいのものであり, 海外の事情も程度の差はあれ, この資源利用は今後にあるもののようである。古くは第一次大戦の頃, 爆薬 T. N. T. の原料トルオールが欠乏したため, このサイメンを苛烈な熱分解にかけて充足した由であり, 一時的な用途ではあつたが, これなぞは大量需要の最初のものである。その後, 電気的特性の最も優秀な合成樹脂としてスチレンの工業生産が企てられ, 石炭タールおよび石油化学の結びつきによつてエチル・ベンゼンの合成とその熱分解が大企業のもとで行われ, スチレンは逐年増産されるようになった。このスチレンの製造および利用に関する大きな業績に織りこまれてサイメンおよび類似物の熱分解に関する報文³⁾ が散見せられるようになった。しかし, 近代的な合成樹脂工業としてはサイメンの産額には限度があることと, これの分解機構がエチル・ベンゼンのそれに比して複雑であるという資源と技術の両面からする不利があるために, 本来のスチレン工業から置去りを喫した感があるのもまた止むをえないことである。

しかし, プラスチック工業の将来性は, まことに目覚ましい発展を約束されたものというべく, したがつて, その単量体の品種が多ければ多いほど, その共重合による組合わせは増して, 合成樹脂に要求せられ

(1) 林産化学部木材化学科長

(2) 林産化学部木材化学科材質第一研究室員

る多面的な特性が現出せられる。プラスチック資源の豊富な米英仏諸国にあつても、サイメンの分解に関する研究の歴史はかなり古くから続いているが、近時サイメンの脱水素によつて *p*- α -Dimethylstyrene (以降 Dimethylstyrene または Dim-styrene とする) が本来のスチレン樹脂或いは G.R.S. 系合成ゴムの品質の改良に役立つと注目せられている。これを要するに、わが国において、スチレンの原料として現在直ちに役立つものはサイメンのみであるから、この未利用資源の活用の意味において、著者等は改めてこれの気相熱分解によつてスチレン同族体の製造の基礎実験を行つたのでここにその結果の一部を報告する。

本実験に用いた多量の粗サイメン油は東北パルプ株式会社秋田工場の好意により寄贈をうけたもので感謝する。また、分析において臭素価および塩酸ガス法等によるスチレン類の測定は中山信子技官、瓦斯分析および当初のサイメン精製実験は佐藤俊技官、分析法の検索並びに水素価測定は鈴木節子技官、Concentric Column の試作および操作法等については榊原彰技官をわずらわしたことを記して、ここに厚く感謝の意を表わす次第である。

サイメンの熱分解機構

有機化合物を高熱処理によつて分解すると、すべて熱に対して安定な化学構造をもつ物質に化成する傾向がある。したがつて、この反応系に酸素が存在しなければ炭化水素は最後には炭素と水素に分解する。ごく簡単な化合物の熱分解の機構についてはかなり詳細に知られている。例えば共軛二重結合を有する化合物は一般に熱に対し安定度が高いこと、また不飽和炭素結合の α 位炭素は熱によつて切断され難いが、 β 位の炭素は切断されやすいとされている。ベンゼン核は熱に対し最も強固な部類に属する。このベンゼン核と側鎖ビニル基を共軛するスチレン同族体は、したがつてかなり熱に対し安定であり、エチルベンゼンから比較的副反応が少なく好収率で生成する。

このようにスチレン自体の熱安定性については疑義のないところであるが、サイメンを熱分解する場合、その側鎖のイソプロピル基がどのように分解するかについては必ずしも詳かではない。SCHMIDT⁵⁾の提案する規則に従うとすれば、イソプロピル基の β 位炭素 2 個はともに切断されやすい炭素間結合である。この炭素 2 個が切断されるとパラ・キシレンを生成する。しかし、サイメンの熱反応の場合、極端に苛烈な条件でないかぎりパラ・キシレンの生成は僅少である。イソ・プロピル側鎖の末端炭素 2 個のうち 1 個が離脱した場合には *p*-Methylstyrene (以下 Methylstyrene または M-styrene とする) となり、これはもはや熱に安定な共軛不飽和形であり、これ以上の破壊には一層強い条件を必要とする。熱力学的にみて C—C 結合は C—H 結合に比べると弱く切断されやすい。例えば C—C 結合の強さは 71 キロカロリー、C—H 結合は 93、C=C 結合は 125 である。RICE⁶⁾ は一般的に C—H 結合の分裂のおこる前に、まず C—C 結合の分裂が起るとしてラジカル反応を主張した。サイメンの分解の場合、そのイソ・プロピル基の分裂が水素離脱およびメチル離脱のいずれの型が多くおこるかについては、その条件に左右されるので簡単にはいえないが、いずれにしても分裂によつて生成したメチル・ラジカル ($\text{CH}_3\cdot$) または水素原子は反応系にあるサイメン分子と衝突してそのイソ・プロピル基から水素を奪い、自らはメタン瓦斯および水素分子となり Dimethylstyrene を生ずるはずである。この反応については RICE⁷⁾ の提出する甚だ好都合な仮説がある。

すなわち、第三級水素は第一級、第二級水素に比べてラジカルに対する反応性が 10 ないし 5 倍強いという同氏の提案は、当然このイソ・プロピル側鎖の第三級水素に適応するはずである。事実サイメンの熱

分解に際しては前記 Dimethylstyrene の生成は主要反応の一つとなる。ところでサイメンの場合、このイソ・プロピル基から直接メチル離脱に進むものか、もしくは Dimethylstyrene が生じたのち、二次的にメチル離脱がおこるかは明らかではない。しかし、後者の場合、このメチル基は新生のビニル基について α 位の炭素となるのでおそらくかなり分裂し難いことが推定される。

熱分解は甚だ苛烈な反応であるから、上記2種の反応についてさらに二次、三次の反応が生起することは避け難い。あたかもベンゼンからジフェニルを生ずるごとくスチレン自体もなお一層安定な化合物に変化するらしく、条件が苛烈となるに従い附加重縮合の結果タールが増加し、さらにまた炭素析出に進む。

本報告の目的は Methylstyrene の製造とサイメンの熱分解の基礎条件を把握することであつた。したがつて、触媒については特に選択性には留意しなかつた。むしろ無触媒に近い分解を実施した。したがつて、生産物はこの2種スチレンの相半ばする混合物であるが、この2種同族体の生成の模様はかなり確実に知ることができた。1944年 J. H. ELLIOTT, E. V. COOK⁸⁾ がこの同族体の正確迅速な工業分析法を提出し、分析上多大の便宜が得られた。著者等はこの分析法を適用して二成分の組成を詳細に測定した。実験中途においては K. A. KOBE, R. T. ROMANS⁹⁾ は Universal Oil Products Co. の脱水素触媒を用い Dimethylstyrene の生産を報告した。これについての追試は後報に譲ることとする。

実 験 材 料

1. サルファイト・ターペン (Sulfite turpentine)

東北パルプ株式会社秋田工場産のものを用了。これは工場側で一回、水蒸気蒸溜した製品であり、これを再度実験室において水蒸気蒸溜して混在する硫黄臭の強い不純分を除去し脱水を行つた。サルファイト・ターペンの示す物理化学的性質は第1表のとおりである。

Table 1. サルファイト・ターペンの
物理化学的性質
Properties of Sulfite Turpentine

Specific gravity d_4^{15}	0.9983
Refractive index n_D^{20}	1.4883~1.4888
Specific rotation $[\alpha]_D^{26}$	-3.68
Acid value	0.83
Saponification value	16.91
Bromine value	17~22
N, S, and Aldehyde	none

2. パラ・サイメン (p-Cymene)

上記のサルファイト・ターペンを Organic Solvents (WEISSBERGER 著) に記載する硫酸法 (Bretsher 法) に準じて精製し混在するテルペン類を除去し、脱水、蒸溜して Kp. 174~177.5°C の溜分を使用した。原料ターペンに対する収率は 75~80% (品位 Br-V. 1.0~4.95)。なお、サイメンの標準品は Boedker 法によつて調製し、Br-V. 0.2, n_D^{20} 1.4903~1.4904, Kp. 177.3~177.4°C の純度のものを用了。

3. 反応管充填材 (觸媒)

(a) 根 曲 竹 炭

林業試験場木炭研究室の調製品を使用した。

根曲竹白炭 (A) (Bamboo charcoal (A))....最高炭化温度 800~900°C

根曲竹白炭 (B) (Bamboo charcoal (B))....最高炭化温度 600~700°C

充填用には粒度 5~7 mm に破碎して使用した。

(b) アドソール

旧理化学研究所製のアドソールを粉碎して製型し粒度 5 mm とし、600°C、2 時間熱処理した。

(c) カオリン

市販品は濃塩酸処理して粒度 5 mm に成型し乾燥後 600°C、2 時間熱処理した。

実 験 方 法

1. 気相熱分解装置および実験方法

本実験に使用した減圧気相熱分解の装置を第 1 図に略示した。同図において B₂ に資料サイメンを容れて付属のコックから滴下する。B₁ は本実験においては水を容れて資料と同時に滴下する。不活性稀釈ガ

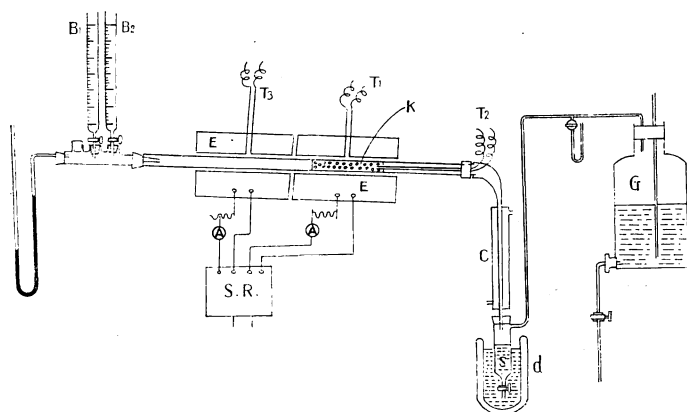


Fig. 1. APPARATUS

スに CO₂, N₂ 等を用いる場合は B₁ を瓦斯用に変更する。E は反応管 P を加熱する管状電気炉を示し、その全長約 70cm とし、この前半、後半を各 35 cm に二分し、前半の温度は 250°C に保ち予熱蒸発部とす。T₁, T₂ は反応管後半部の温度および反応管内部の温度測定用パイロメーターを示し、これは自動電流調節計 S. R. と連絡して

電気炉温度を調節する。

T₃ は電気炉前半の温度計。熱分解反応管は内径 5 cm の石英管を用いた。K は反応管後半部の触媒充填層を示す。分解の際発生する混合ガスは内容 30 立以上のガス貯槽 G に捕集する。M は反応管の内部圧指示に供する水銀圧力計を示し、反応管の内部圧は G から流下する水の落差と試料および稀釈ガスの滴下速度の調節によつて水銀柱圧力差 50~70 mm に保つ。S は分解油溜め、C は冷却器、d は寒剤容器を示す。

熱分解を実施する場合には、まず管状電気炉を所定の温度に上昇せしめ、G の側管を減圧ポンプに連結し、反応管および附属部品に吸着せられたガスを入念に排除し、水銀圧力計の指示に変動がなくなり高真空に達すれば、ポンプを切り稀釈ガスおよび試料の注入を開始し、その落下滴数の調節により内圧を 50~70 mm に保持して反応を進める。S には凝縮水と排出油（分解粗油）が捕集される。分解粗油は水蒸気蒸溜に附してタール分と分離し脱水の後、分解油としてその物理化学恒数を測定し、組成を工業分析的に測定する。G に捕集したガスは水と置換してその容積を測定し、また分析用捕集瓶にとつてガス組成を分析する。

2. 分 析 法

サイメンを気相熱分解してえた褐色の油分を本実験においては分解粗油といい、これを水蒸気蒸溜に附して溜出した淡黄色透明の油分を分解油とする。水蒸気蒸溜の残渣を「タール」とした。試料として純良

なサイメンを使つた場合、分解油の不飽和成分の全量を工業的にスチレン同属体とみなして大過ないので、分解油のブロム価 (Br-V.) を測定し計算によつて全スチレン量 (total styrene) を算出した。Br-V. の比較対照として水素価および重合スチレンの重量測定 (Condensed Products Method) を行つた。

また、分解油中に含有する Methylstyrene と Dimethylstyrene の組成を求めるため、ELLIOTT, COOK⁸⁾ の分析法を用いた。特に多数のサンプルの分析にはその方法の中でも塩化水素ガス法が便利であるから、これを用いて Dimethylstyrene を測定して含有率とし、この数値を total styrene から差引いた数値をもつて Methylstyrene 含有率とした。

(a) 分解油のブロム価測定法¹⁰⁾

操作法: 30 cc 三角フラスコ中に試料 0.1~1.0 瓦を正確に秤取し、直ちにクロロフォルム 10 cc を加えて溶解し、規定のブロム氷醋酸液をマイクロピュレットから滴下し、ブロミンの色が 20 秒間褪色せずに残るときをもつて終点とする。試料が着色して終末点不明瞭のときには、硝子棒で 1 滴をとり、点点盤の凹部に容れた沃度加里澱粉液中に加えて検する。

実 験 結 果

1. 分解油中のスチレン量の測定

試料を気相減圧熱分解処理して得た褐色の分解粗油を常法に従つて水蒸気蒸溜し、タール成分を除去して分解油をとり、これを脱水乾燥した後ブロム価、水素価を測定してその不飽和度から total styrene を算出した。また、別に分解油中のスチレンを触媒を加えて完全に重合させてスチレンの重合物量 (Condensed products) を測定して比較対照した結果は第2表のとおりである。

試料の対照として Kopper 会社製の純粹スチレンを再蒸溜して分析した。分析法3種の測定値は一致するので、本実験においては便宜上ブロム価法を採用した。

Table 2. 全スチレン含量の測定値 (ブロム価法、水素価法および重合物法)
Analyses of Total Styrene by Bromine Value, Hydrogen Value
and Condensed Products Methods.

Sample		Total styrene		
No.	n_D^{20}	Br-V. method %	Hydrogen V. method %	Condensed products method %
A	—	61	60.6, 61.5	—
B	1.5398	73.5	—	69
C ^a	1.5467	96.85, 97.3	—	95.5
D ^b	1.5473	100.2, 99.4, 99.0	99.8, 100.2	99.8, 99.9
E ^c	—	99.4	—	—

a.....Content of dimethyl styrene, 7%

b.....High grade styrene manufactured by Koppers Co. (99.6% min.)

c.....p-Cymene and High grade styrene, mixed (1:1)

2. 熱分解油の分別蒸溜

脱水乾燥した分解油の 160°C (常圧) 以下の溜分多数を集めて分別蒸溜した結果と恒数を第3表に示す。また、多数の分解油から減圧下に低沸点溜分を除いたスチレン溜分を集めて減圧分溜した結果を第4

Table 3. 分解油の低沸点溜分 (160°C 以下)
Light Distillates from Cracked Oil. (to 160°)
Sample 50 g

Fraction	Temp. °C	Weight (g)	n_D^{20}	Br-V.
1	~ 90	5	1.4945	—
2	90~105	8	1.4987	3
3	105~115	12	1.5011	8
4	115~150	15	1.5018	12
5	150~160	8	1.5121	19
6		residue 2		

Table 4. 分解油のスチレン溜分
Styrene Fractions from Cracked Oil.
Sample 30 g

Fraction	Temp. °C/20 mm	Weight (g)	n_D^{20}	Br-V.
1	62~63	11	1.5335	115.2
2	63~64	12	1.5440	125.2
3	64~73	5	1.5484	130.0

Table 5. 分解油の減圧分溜および恒数
Analyses of Distillates from Cracked Oil.

Sample 63 g (Analytical values: n_D^{20} 1.5363, Br-V. 92.91, Styrene 68.8%)

Fraction	Temp. °C/12 mm	Weight (g)	n_D^{20}	Br-V.	Total styrene (%)	Methylstyrene (%)	Dimethylstyrene (%)
1	32~45	5	1.4901	6	4	4	—
2	46~61	8	1.5020	12	9	9	—
3	62~63	43	1.5336	115.3	85.2	83.4	1.6
4	64~69	2	1.5441	125.3	93.5	79.0	14.5
5	70~95	3	1.5482	128.3	98.5	64.3	34.2
		residue 1					

Table 6. サイメンおよびスチレン類の恒数
Properties of p-Cymene and Styrene Homologues

Materials	Br-V.	b. p. °C	n_D^t	sp. g. D_4^t	m. p. of Nitroschloride
p-Cymene	0	177.4	1.4926 (t=20) 1.4917 (t=18)	0.861 (t=20) 0.860~0.863 (t=15)	
p-Methylstyrene	135.2	175.0 59~60/12 mm 65~66/19 mm 77~79/33 mm	1.5447 (t=16.4) 1.5431 (t=20)	0.9003 (t=16.4) 0.898 (t=20)	96~97°C —
p- α -Dimethylstyrene	120.9	186.0	1.5396 (t=20) 1.5344 (t=18.7)	0.9038 (t=15.5)	100~102°C

表に示す。また、反応を強く進めてスチレン含量を高くし、未反応サイメンの含量を低くしたサンプルについて全油を減圧分溜し、その2種スチレン同族体の組成を求めたのが第5表である。

第3表 Fraction 1, 2, 3 はトルエンを主とする溜分であり、これ等は無水クロム酸々化によつて安息香酸を収得して確認した。Fraction 4, 5 はキシレンを含み、Fraction 5 は未反応サイメンを含む。2つの Fraction はクロム酸々化してテレフタル酸とし、そのジメチル・エステル (融点 139~140°C) として確認した。第4表の各 Fraction および第5表の Fraction 3, 4, 5 は皆スチレンに富み、同様の方法で確認した。サ

イメンおよび2種のスチレンの代表的な恒数は第6表に示されている。

次いで著者等は Concentric Column (Theoretical Plate 50) を用いて分解油の分別蒸溜を行った。Fig. 2 は分溜の前に分解油のスチレンを重合法によつて除去し、サイメンを含む高沸点溜分の大部分を除いた分解油の軽沸点溜分を集めたものの分溜曲線である。これによるとトルエンおよびパラ・キシレン溜分が定性的に認められるが、なお多少の不飽和成分が認められる。

Fig. 3 は同じ分溜管を用いた分解油の定量的減圧分溜曲線である。この試料油は分解温度 600~650°C 附近で得られたものであるが、ベンゼン、トルエン溜分はほとんど無視することができる。本実験に用いた Concentric Column は従来この種実験に用いられている分溜管に比してかなり性能の優るものであるが、Fig. 3 に示されたようにサイメン溜分に不飽和化合物が混在している。サイメンの熱分解の場合、ことに分解物が Methylstyrene をかな

り含む場合には、定量的分溜は甚だ不確実な数値を与えることを知つた。故に著者等はスチレンの収率の測定には臭素価測定法に頼ることにした。

3. 充填材および分解温度と収率

反応管充填材にアドソール、カオリン、根曲竹白炭を選び、内径 2.2 cm の石英製反応管の後部に 50

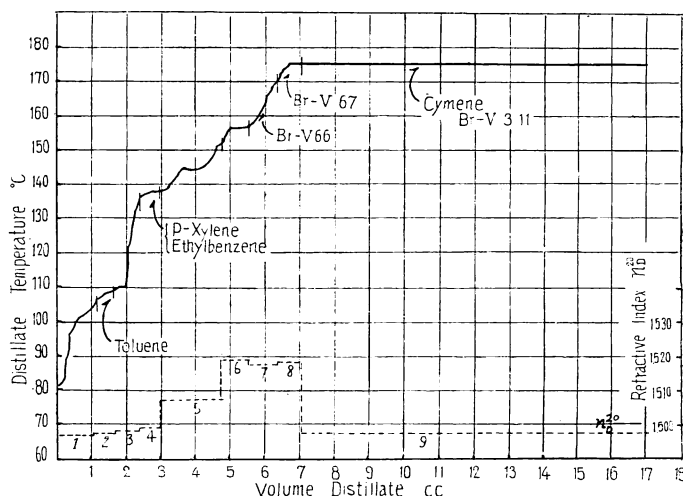


Fig. 2. 分解油の低沸点部の分別蒸溜 (非重合溜分)
Distillation of Light Fraction (freed from Styrene) of
Cracked Oil with Concentric Column.

Charge 21 cc.

Holdup and Residue 4 cc.

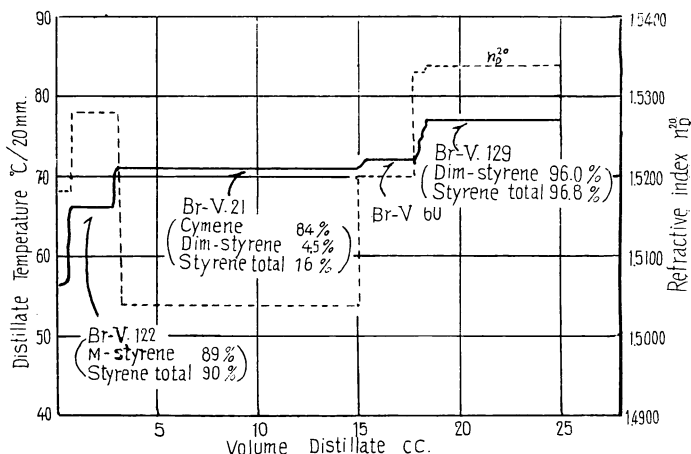


Fig. 3. 分解油の分別蒸溜

Distillation of Cracked Oil with Concentric Column.

Charge 30 cc.* Holdup and Residue 4.5 cc., Loss 0.5 cc.

* Analytical values; n_D^{20} 1.5240, Br-V. 83.53, Cymene 38.22%,
M-styrene 27.41%, Dim-styrene 34.37%,
Styrene total 61.78%

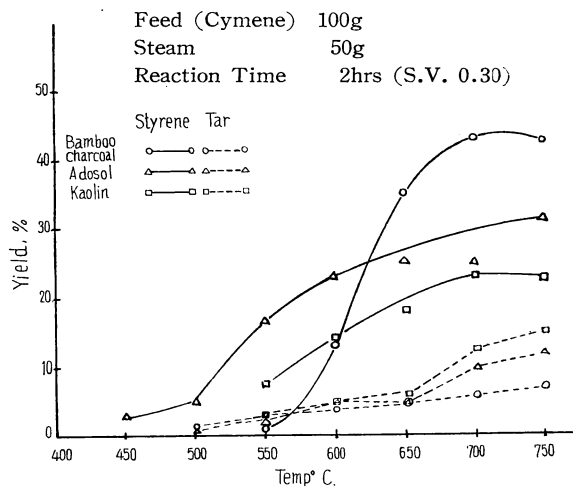


Fig. 4. 分解温度および充填材と収率
Effect of Temperature and Catalyst on Yield.
(Styrene, Tar)

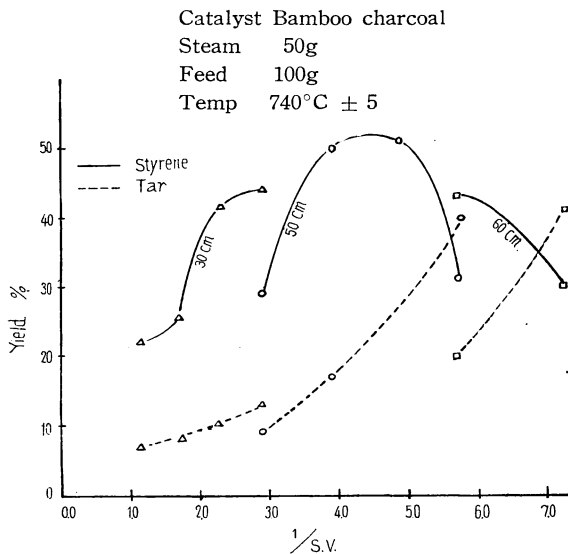


Fig. 5. 流速と収率
Effect of Reaction Velocity on Yield.

り低下する。同時に生成するタールの量が流速の減少、すなわち $1/s.v.$ の増加に従って急速に増加する。したがって、スチレンの収率は逆に急速に低下する。層長 50 cm の場合 $1/s.v.$ 5.5 以上、層長 60 cm の場合 6.8 以上においてタールの量がスチレン量を上回る結果を示した。層長 30 cm の場合はタール増加の傾斜が緩く、二次反応を防ぐためには層長を短くすることが効果的であることを示した。充填層の長さとの流速の関係は触媒の種類その他反応管の状況等によつて大きく左右されるので、なお多くの詳細な実験が必要である。本報告においては層長を 50 cm 以下にして実験を行つた。

一般に気相熱分解に際しては反応を円滑に進め、また二次反応を軽減するために種々の不活性希釈ガスのうち適当なものを選択している。たとえば、エチル・ベンゼンからスチレンを製造する場合にも窒素、

cm 充填し内部温度を 400~750°C に変化してサイメン 80~100 瓦、水蒸気量 50 瓦を 2 時間の間に注入して得たスチレン収率およびタールの量を Fig. 4 に示す。分解油中のスチレン含率および生成タールの量は共に温度の上昇に従い増加した。500°C 以下ではほとんど反応僅少であり、アドソールは 400°C 附近から僅かながら分解がみられた。この条件のもとでは白炭がよく、アドソール、カオリンの順となつた。

スチレン収率の高い充填材の場合はタールの生成少く、タールの析出の多い場合は必ずスチレンの収率が低下する傾向がみられた。

4. 流速と収率

反応管充填材を根曲竹白炭とし、充填層の長さを 30, 50, 60 cm に変化し、各々について、740°C における分解を行つた。試料 100 g サイメン、水蒸気 50 瓦を用いて取得したスチレンおよびタールの得量を第 5 図に示す。縦軸に試料 1 回通過の収率、横軸に Space velocity (s. v.) の逆数をとつた。s. v. とは 1 時間に 1 立方厘の触媒層を通過する試料の容積数 (cc) を意味する。

本実験の範囲において充填層長 50 cm にあつては $1/s.v.$ 4~5 附近にて高収率を与えるが、3, 6 附近では収率がかなり

Table 7. 水蒸気の影響
Effect of Steam on Styrene and Tar Formation.

Temp. 700, 750°C, Catalyst (Adosol) 50 cm., Feed 100 g.

No.	Weight of steam (g)	Space velocity	Total styrene %		Tar %		Tar/Styrene %	
			700°C	750°C	700°C	750°C	700°C	750°C
1	30	0.61	35.5	36.6	4.5	5.0	12.8	13.7
2	40	0.4	36.3	37.7	3.5	2.0	9.6	5.3
3	50	0.3	38.5	41.0	8.0	11.0	20.8	26.8
4	60	0.25	40.5	41.8	3.0	4.0	7.7	9.6
5	70	0.2	42.8	39.6	3.0	8.0	7.0	20.2

炭酸ガス、水蒸気、ベンゼン等が多く用いられる。本実験においては設備の都合と生産物の分析上の便宜のため水蒸気を選んだ。

第7表の実験はアドソール層長 50 cm, 試料 100 瓦, 温度 700 および 750°C において水蒸気を 30~100 瓦に変化し, 流速を s. v. 0.2~0.61 に変化した場合のステレンおよびタールの収率を求めた結果である。

これまでの実験で明らかのように, 一般に s. v. を小さくすればタールの生成および炭素析出が増すが, 水蒸気を増加すればこれをかなり抑制する結果を示した。しかし, 水蒸気の増量は幾分主反応も抑制する傾向がみられる。水蒸気を用いないで試料だけで反応を進めるとしばしばタールの増加は著しく, これが重なつて炭素沈着となり, 触媒と反応管が閉塞して実験続行が不可能となることがある。水蒸気以外の不活性ガスの影響については後に報告する。

6. サイメンの純度と収率

根曲竹白炭 A と B をそれぞれ層長 50 cm 充填し, 温度 740~750°C において種々の純度品質のサイメンを熱分解にかけて得た結果を第8表に示す。本実験の場合流速を s. v. 0.200~0.350 の間をとり, 水蒸気は 50 瓦に一定した。流速の差異による収率の差は前項に述べたと同様な成績を示し, s. v. 0.26 以上において好収率を得ているが, 平均して粗サイメンの場合に比べ純サイメンの方が収率が高い。粗サイメン中の複雑な混合テルペンの分解反応における機作が明らかでないので, この実験だけから早急な決断は引出せないが, かりに粗サイメン中の 80% 内外のサイメンだけがステレンに化成したと仮定すれば, 粗サイメンを試料とした収率を換算してほぼ純サイメンからの収率に近い数値となる。したがって, 粗サイメンの不純物は少なくとも結果的にはステレン生成反応にプラスしていない。粗サイメンの20%の不純分は各種のテルペン類似物の混合とみなされるが, それぞれの組成の経済的な分離法がないが, この副成分の利用法が見出されると精巧な分溜等によつてある程度の分離は可能であるから, 純粋なサイメンを試料とすることが有利となる。特許文献としては単環テルペンをクロム酸化物系触媒をもつて熱分解によりサイメンないしは一部分はステレンに誘導しているもので条件によつてはサイメンの精製を必要としない場合も考えられないことはない。この試料サイメンの精製の程度の問題については今後の報告に譲りたい。

第8表 13~16 は比較のため軽度熱分解処理した分解油 (Br-V. 12) を試料とした結果である。これは純サイメンを試料とする場合と比較して大差ない結果を与えた。なお, これは1回通過と2回以上通過の場合のステレン生成反応の問題を提供するものであり, ステレン濃度がある限界にあれば二次反応との

Table 8. サイメンの純度と収率
Effect of Purity of Cymene on Yield.

Run No.	Materials	Bamboo charcoal	Feed Cymene / Steam (g)	Temp. °C	s. v.	Yield of Cracked Oil (%)	Yield of Tar (%)	% in Cracked Oil			Yield of total styrene
								Total-styrene	Methyl-styrene	Dimethyl-styrene	
1	Pure Cymene	A	85/50	740	0.200	52.9	20	67.8	42.2	25.6	35.9
2	"	A	70/50	740	0.215	70.5	10.5	63.2	50.1	13.1	44
3	"	B	100/50	750	0.263	86.7	—	73.9	67.6	6.3	63.82
4	"	B	100/50	750	0.210	58.1	—	85.0	78.6	6.4	49.55
5	"	B	100/50	750	0.210	58.2	—	85.58	84.48	2.1	50.34
6	"	B	100/50	750	0.350	90.0	—	73.0	—	—	64.97
7	Crude Cymene (b)	B	100/50	750	0.263	72.1	—	60.0	43.10	16.9	43.20
8	Crude Cymene (c)	B	100/50	750	0.210	70.3	—	54.0	44.6	9.4	37.80
9	Crude Cymene (b)	B	100/50	750	0.210	79.8	—	54.4	37.8	11.6	43.45
10	"	A	70/50	740	0.215	62	21.4	54.3	45.0	9.3	33.4
11	"	A	70/50	740	0.215	57	24.7	60.4	41.8	18.6	32.8
12	Crude Cymene (c)	A	70/50	740	0.215	54	21.4	54.8	44.7	10.1	31.1
13	Cracked Oil (a)	B	100/50	750	0.263	87	—	54.1	46.32	7.78	48.47
14	"	B	100/50	750	0.263	88	—	63.50	54.47	9.03	56.32
15	"	B	100/50	750	0.210	85.1	—	62.86	51.8	11.1	52.8
16	"	A	70/50	740	0.215	60	22.8	63.8	51.4	12.4	39

(a) Br-V.: 12 (b) Steam distilled; Br-V.: 17~19 (c) Br-V.: 20~22

ある平衡関係を生ずるらしく、繰り返し通過の方法によつては収率の上昇は望めない結果を与えた。

7. 熱分解生産物と分解条件

根曲竹白炭 40 cm, s. v. 0.17 ないし 0.25, 水蒸気量 (対試料) 40~57% において温度 550 ないし 800°C に変化して熱分解し, タール分, 分解油, 分解ガス量を求め, 分解油および分解ガスの組成を分析した結果を第 9 表に示した。

気相熱分解反応においては使用する分解装置の個性がかなり大きく影響するため, 従来数字の上では同じ条件で行つた実験の結果が甚だしい場合には全く逆の結果を示した報告さえみられる。特に 750°C 以上の高温においては操作上の僅かの差が瓦斯或いはタールに大きく影響するので, 著者等はすべて多数の予備実験を経た後実験を行つた。また, 本実験においては不活性ガスに水蒸気を選んだので炭素の析出は僅少であり, 充填材が炭素系であるため析出炭素の量は測定困難であるが, ほとんど測定誤差範囲にとどまるので無視することにした。本実験においては分解油の収率から全スチレン収率 (total styrene) を差引いたものを回収サイメンの得率とし, 試料と回収サイメンの差の百分率を変化率 (Conversion) とした。したがつて, 750°C 以上の高温分解の場合 Conversion は実際よりも幾分低い値を示す。

第 6 図は温度の変化にともなつて変化する Conversion およびタール分と, このタールのスチレンに対する比率を示す。Tar/styrene の比率にみられるように温度の上昇に従いタールは急激に増して 750°C 以上ではスチレンに対し 60% に達する。これは Conversion の上昇にかかわらずスチレンの収率が上昇しないでタールに変化する結果を示すものである。第 7 図は 1 回通過の収率 (Yield per (one) pass) と,

Table 9. 熱分解産物とその組成
Detailed Results of Thermal Decomposition (especially Dealkylation
and Dehydrogenation)

Catalyst: Bamboo Charcoal 40 cm

Run No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Temp. °C		550	600	600	650	650	700	700	750	750	750	800	800	800
Feed	Cymene (g)	50	50	50	50	50	50	50	85	64	87	85	85	70
	Steam (g)	20	20	20	20	20	20	20	50	50	50	50	50	50
	Space velocity	0.17	0.225	0.225	0.225	0.250	0.225	0.225	0.24	0.245	0.38	0.24	0.24	0.22
Production data	Cracked oil (%)	96	90.2	90.2	76	76	67	67	53	50.7	47.7	47	44.7	70
	Gas (l/100 g)	3	7	7.6	16.8	29	31	36	23	23	25	27	25	27
	Tar (%)	2	4	4	8	11.2	13	20.2	20	33.5	13.6	22.3	19	15
	Yield of total styrene per one pass	6	18.4	18.9	32.6	34.3	34.9	45.6	35.9	35.8	37.7	33.2	35.1	44
Analyses of Liquid Products	Total styrene in cracked oil (%)	6.3	20.4	20.9	42.9	45.1	52.1	70.1	67.8	70.6	68.7	70.7	76.4	63.3
	Methylstyrene in cracked oil (%)	3.2	6.9	5.1	—	21.6	34.2	47.5	42.2	40.3	54.3	—	—	50.2
	Dimethylstyrene in cracked oil (%)	3.1	13.5	15.8	—	23.5	17.9	22.6	25.8	30.3	14.4	—	—	13.1
	Wt. ratio Dimethylstyrene / Methylstyrene	1.0	1.96	3.1	—	1.43	0.51	0.48	0.61	0.75	0.27	—	—	0.26
Analyses of gaseous Products	H ₂	1.1	2.6	1.8	14.7	8.8	9.6	33.6	27.2	34.9	54.2	—	—	—
	CO	10.6	9.6	10.6	13.2	13.6	9.6	12.2	6.4	9.8	—	—	—	—
	CO ₂	2.2	2.0	1.8	1.4	1.2	1.5	3.6	0.9	8.5	—	—	—	—
	CH ₄	61.0	59.8	—	62.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C _m H _n	1.8	3.8	3.0	4.4	3.4	6.2	5.6	11.9	6.4	—	—	—	—
	Total	76.7	77.8	—	96.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—

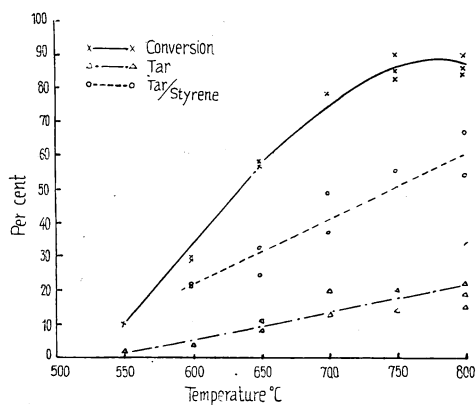


Fig. 6 Conversion およびタールの生産と温度の関係
Effect of Temperature on Conversion and Tar Formation.

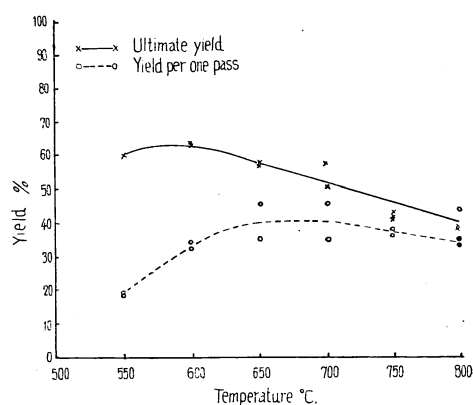


Fig. 7 1回通過の収率およびUltimate Yield.
Yield per Pass and Ultimate Yield.

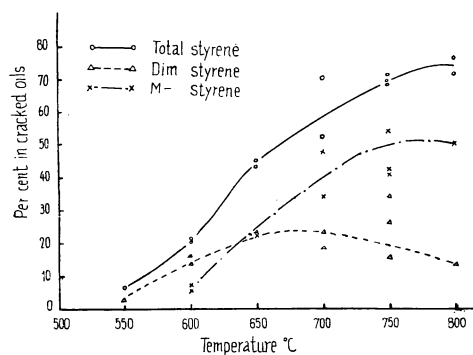


Fig. 8 二種のスチレン同族体の生成
に關与する温度条件

Effect of Operating Temperature
on the Composition of
Styrene Homologues.

Ultimate Yield (Yield per pass/conversion $\times$ 100) を算出したカーブを示す。低温においては分解程度は低く、したがってサイメンの大半は未反応のまま回収せられる。しかし、変化をうけたサイメンに対するスチレンの収率は高い値を示す。すなわち、Ultimate Yield は 600°C 附近において高く、温度上昇とともに次第に低下する。本実験の条件のもとでは 1 回通過の収率は 650°C において頂点を示し、その後はほぼ水平に傾く。すなわち、前記 Conversion の急上昇にかかわらず Ultimate Yield の下降と Yield per pass の不変ということは第 6 図に表わしたタールの増加のためである。このように温度の上昇は

サイメンをタール化する結果に終つて不利である。

次に興味ある問題は分解油中の二種スチレン同族体含有率変化の模様である。第 9 表に示したごとく Dimethylstyrene/Methylstyrene 比が 600°C 附近において 2~3 であるが、温度の上昇とともにこの比が直線的に減少することを知った。これはサイメンの分解の 2 様式、すなわち脱水素、アルキルの反応機作に触れる事実であつて、温度条件に關する重要な問題である。この兩種スチレンの温度に關する変化を図示したものが第 8 表である。すなわち、600°C 附近においては脱水素反応であるが、650°C 以上から脱メチル反応が急激に伸びて 700°C 以上ではこれが支配的となることを知った。著者等の最初の実験目的は Methylstyrene の製造にあつたので、この反応の傾向を利用して主として高温時の分解に重点をおいたが、なお純粋な脱メチル反応は得られなかつた。したがつて、この二種反応の機作の基礎データと触媒の選択が今後に残る問題となるが、とにかくこの低温時の脱水素、高温時の炭素間切断反応の事実は RICE 等の主張する炭化水素の分解理論に合致する結果を与えるものである。

次に分解ガスの分析値は少数例ではあるが、概して低温時においてメタンがその 60% を占めるが、水素は少ない。温度上昇につれ急激に水素が増加した。得られたガス組成からみて炭素触媒から発する水成ガスの影響は少ない。反応はむしろ炭素沈着の方向にあるものと考ええる。

ガスの水素含量からみると、前記の分解油の組成からみた分解機構とは一見相反する結果のごとくである。しかし、著者等の実験においては瞬時ごとのガスを追究していないため貯槽のガスはすべての反応の集積を示す。したがつて、ガス組成は一次反応、すなわちスチレンの生成挙動と必ずしも合致するものではない。このガス分析値は二次反応以降、すなわちタールの生成、縮重合、炭化等にもなるガス発生の全集積を意味するものである。高温においては気相状態のスチレンが環状低分子縮合して trimer, tetramer 等を生じることは既知の事実である。タールはおそらくこのような縮重合反応の成果とみなされるものであり、しかもこのタールは高温ではより一層の水素離脱をおこし次第に H/C 比が減少する反応が一般的熱反応の常識であることからして、ガス組成からする分解機構と油状分解物からみた分解機構上の矛盾は水解する。

総 括

根曲竹白炭, カオリン, アドソール等の触媒を用いて管状電気炉によつてパラ・サイメンの気相熱分解反応を実施し, スチレン同族体の製造と反応の基礎データを求めた。

(1) 上記3触媒には脱メチルおよび脱水素各反応について特に選択性は認められないが, 3触媒中では根曲竹白炭がよい結果を与えた(第4図)。

(2) 本実験は水蒸気共存のもとに行つたので炭素沈着は少なかつたが, 高温(700°C以上)においては著しいタールの増加を認めた(第4, 6図)。

(3) 充填触媒の層長および Space velocity と収率の影響を第5図のごとく求めた。層長 50 cm においては 1/s. v. 4~5 附近で収率の山を示した。Space velocity の減少によつて急速に収率低下をおこし, 同時にタールの生成が急増する。

(4) 本実験の熱分解油はその組成が Methylstyrene が主体をなすので, すべて重合反応に支障はなく, 過酸化触媒法によつて透明の樹脂が得られた。

(5) サルファイト・ターペンに含まれるサイメン以外の物質は熱分解によつてスチレン収率に寄与するとき結果は示さなかつた(第8表)。

(6) 根曲竹白炭触媒の場合, 比較的低い Space velocity (0.17~0.25) の範囲において次の結果が得られた。温度が上昇するに従い明らかに Conversion は増すが, 1回通過の収率は 40% 附近ではほぼ一定した(650~750°C 範囲)。これは高温部でタールの増加のため収率が消費されることを示す。すなわち, 750°C においては タール/スチレン 比が約 50% に達する。600°C 以下ではタールが少ないので Ultimate yield は高いが Conversion が小さいので有利とはいえない(第6, 7図)。

(7) 低温時には脱水素反応が主体をなし, 高温となるに従い脱メチル反応が支配的となる。この結果 600° から 800° までの温度変化に応じ生産する二種のスチレンの組成比, すなわち, Dimethylstyrene/ Methylstyrene がほぼ直線的に 2.5 から 0.2 に変化した(第8図, 第9表)。

文 献

- 1) KLASON, P.: Ber., 33, 2343 (1900).
 SCHORGER, A. W.: J. Amer. Chem. Soc., 39, 2671 (1917).
 SCHORGER, A. W.: Ind. Eng. Chem., 10, 253 (1918).
 WHEELER, A. S. and SMITHY, L. W.: J. Amer. Chem. Soc., 43, 2611 (1921).
 KARVONEN, A.: Ber., 56, 1824 (1923).
 MANN, C. H., MONTONNA, R. E. and LARIAN, M. G.: Ind. Eng. Chem., 28, 598 (1936).
- 2) LINSTED, R. P. MICHAELIS, K. O. A. and THOMAS, S. L. S.: J. Chem. Soc., 1139 (1940).
 KOBE, K. A. and VITTONE, A.: Ind., Eng. Chem., 32, 775 (1940).
 BALANDIN, A. A.: Compt. Rend., 41, 67 (1943).
 DOUMANT, T. F. and KOBE, K. A.: J. Org. Chem., 7, 1 (1942).
 DIXON, J. K.; U. S. P., 2, 376, 308 (1945).
 HULL, W., HEIGHTS, N. and CONN: U. S. P., 2,376,252 (1945).

- HULL, W., HEIGHTS, N. and CONN: U. S. P., 2,387,794 (1945).
- 3) NICHOLS, J. E., WEBB, G. A., HEINZELMAN, W. and CORSON, B. B.: Ind. Eng. Chem., 41, 563 (1949).
- 伊夫枝英一: 日.化. 71, 178 (1950).
- 田中武英, 永野義彰, 中の子勇作: 工.化. 55, 442 (1952).
- OSTROMISLENSKY, I.: U. S. P., 1,552,825 (1925).
- “ : E. P., 232,909 (1924).
- 4) POWERS, P. O.: Ind., Eng. Chem., 38, 837 (1946).
- WEBER, K. H. and POWERS, P. O.: U. S. P., 2,450,028 (1948).
- WALLING, C., BRIGGS, E. R., WOLFSTIRN, K. B. and MAYO, F. R.: J. Amer. Chem. Soc., 70, 1537 (1948).
- 5) SCHMIDT: Chem. Rev., 17, 137 (1935).
- 6) RICE, F. O.: J. Amer. Chem. Soc., 53, 1959 (1931).
- 7) RICE, F. O.: J. Amer. Chem. Soc. 55, 3035 (1933).
- 8) ELLIOTT, J. H. and COOK, E. V.: Ind., Eng. Chem. Anal. Ed., 16, 20 (1944).
- 9) KOBE, K. A. and ROMANS, R. T.: Ind., Eng. Chem., 43, 1755 (1951).
- 10) UHRIG, K. and LEVIN, H.: Ind., Eng. Chem. Anal. Ed., 13, 90 (1941).

Kenjiro TAKUBO and Toshihiro MURAYAMA: Utilization of Sulfite Turpentine (I).
Vapour Phase Pyrolysis of p-Cymene.

Résumé

p-Cymene can be in vapour phase demethylated and dehydrogenated over three different catalysts (Kaolin, Adosol, and Bamboo Charcoal) in the presence of diluent steam.

(1) With respect to selectivity, these catalysts have no effect on demethylation and dehydrogenation. Among these catalysts, Bamboo Charcoal can be made to give acceptable yield of styrene homologues (p-methylstyrene and p- α -dimethylstyrene (Fig. 4).

(2) In the presence of diluent steam the production of coke was negligible, however, at high temperature (from 700 to 750°C) the production of tar increased rapidly (Fig. 4, 6).

(3) A comparison of the effect of space velocity on yield per pass is shown graphically (Fig. 5).

At space velocity 0.17–0.25 the effects of temperature on yield per pass, ultimate yield and conversion are also shown graphically (Fig. 6, 7).

(4) The mixture of the styrene homologues thus produced can be made to colourless glassy resin by benzoylperoxide catalyst method.

(5) As for the purity of cymene, the results obtained under the given conditions showed, that the other ingredients, for instance, mixed turpentine, may have no effect on styrene production (Table 8).

(6) At given space velocity (0.17–0.25), the maximum yield per one pass gave 40% to wide range of temperatures (650–750°C). Raising the temperature, the conversion increased; but, the yield per one pass increased only slightly; accordingly, with regard to ultimate yield, the production decreased. At high temperature, in general, the pyrolytic reaction tends to tar-formation: and at about 750°C., tar/styrene ratio amounted to 50%. At 600°C. ultimate yield was high (62%), however, conversion was not high enough to be commercially feasible (Fig. 6, 7).

(7) The composition of cracked oils varied with temperature: p- α -dimethylstyrene/methylstyrene ratio in cracked oil decreased linearly (from 2.5 to 0.2) with temperature elevation (from 600° to 800°C.) (Table 9). In the presence of steam and within the given space velocity (0.17–0.25), the optimal temperature for production of p- α -dimethylstyrene were 575–610°C., and of p-methylstyrene were 650–750°C (Fig. 8, Table 9).