



Title	テトラヒドロフルフリルアルコールの気相脱水反応に関する研究
Author(s)	石塚, 一郎
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/30034">https://hdl.handle.net/11094/30034</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	いし 石	つか 塚	いち 一	ろう 郎
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	1851	号	
学位授与の日付	昭和44年12月10日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
学位論文題目	テトラヒドロフルフリルアルコールの気相脱水反応に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授	大竹 伝雄		
	(副査) 教授	松田 住雄	教授 三川 礼	教授 戸倉仁一郎
	教授	田村 英雄	教授 田中 敏夫	

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文はテトラヒドロフルフリルアルコールの気相接触脱水反応に関する研究をまとめたもので、4章からなっている。

第1章では、積分反応器を用いておこなった合成  $\gamma$ -アルミナ触媒によるテトラヒドロフルフリルアルコールの気相接触脱水反応の結果について述べ、この反応系は触媒の活性が時々刻々に変化してゆく非定常の反応系であると結論した。また副反応の生成物についても述べた。

第2章では、代表的な脱水触媒および各種の金属酸化物触媒について、微分反応器を用いてテトラヒドロフルフリルアルコールの脱水反応をおこない、反応速度を活性度比較の基準とし、さらに劣化の速さについての知見をあわせて、触媒の評価とその分類をおこない、この反応においては、合成の  $\gamma$ -アルミナが最もすぐれた触媒であると結論した。

第3章では、合成の  $\gamma$ -アルミナを触媒としたときのテトラヒドロフルフリルアルコールの脱水反応速度について述べた。すなわち、触媒の活性は反応中に著しく低下し、かつ一定の活性度を保持する期間はみられないので、反応初期の未劣化の触媒による反応速度に着目し、反応次数が零次、活性化エネルギーが 25 Kcal/mole であることを明らかにした。さらに零次反応の場合の球形多孔質触媒の触媒有効係数を細孔内の拡散を考慮して理論的に導き、これによって触媒の粒径による脱水反応速度の変化がよく説明されることを述べた。

第4章では、テトラヒドロフルフリルアルコールの脱水反応における合成  $\gamma$ -アルミナ触媒の劣化について述べた。すなわち触媒劣化の主な原因となるコークは、テトラヒドロフルフリルアルコールおよびこれに不純物としてしばしば含まれるフルフリルアルコールから一次反応で生成し、その活性化エネルギーはそれぞれ 6.7 Kcal/mole, 9.3 Kcal/mole であることを述べた。さらに球形多孔質触媒 1 コの比活性度因子を主反応零次、コーク生成反応一次の場合について理論

的に導き、これによって、触媒の粒径をかえたときの触媒の劣化速度の変化が、よく説明されることを示した。

### 論文の審査結果の要旨

本論文はテトラヒドロフルフリルアルコールの気相接触脱水反応について反応工学的に研究をおこなったもので、次のような新知見を得ている。

- (i) 反応速度の値を評価の基準とし、合成  $\gamma$ - アルミナが最もすぐれた触媒であることを示している。
- (ii) この反応における合成  $\gamma$ - アルミナ触媒の活性は、反応中に漸次低下し、一定値を保持しないが、このことはテトラヒドロフルフリルアルコールおよび不純物として含まれるフルフリルアルコールから一次反応で生成するコークが活性点を覆うことによっておこることを明らかにしている。また反応初期における未劣化の触媒による反応速度を詳細に求めている。
- (iii) テトラヒドロフルフリルアルコールに関して、零次反応の場合における球形多孔質触媒の触媒有効係数ならびに主反応が零次でコーク生成反応が一次の場合における触媒 1 コの比活性度因子を理論的に導くことにより、触媒の粒径による脱水反応速度および触媒劣化速度の変化を定量的に説明し、触媒劣化の機構を明らかにしている。

以上の研究成果はテトラヒドロフルフリルアルコールの脱水反応の工業化、さらには触媒劣化を伴う異相系触媒反応の研究に重要な貢献をするものである。