



Title	酸性觸媒によるオレフィンの異性化に関する研究（第一報）
Author(s)	石丸, 健
Citation	北海道大學工學部彙報, 1, 24-34
Issue Date	1948-12-20
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/40444">http://hdl.handle.net/2115/40444</a>
Type	bulletin (article)
File Information	1_24-34.pdf



[Instructions for use](#)

# 酸性觸媒によるオレフィンの異 性化に関する研究 (第一報)

石 丸 健

(大学院特別研究生)

## Studies on the Isomerization of Gaseous Olefins

Takeshi Ishimaru

### Abstract

Dehydration of *n*-butanol followed by isomerization of resulting butenes was observed over the temperature range between 200–500°C. and at various space velocities in order to investigate the influences of reaction conditions.

From the experimental results the following conclusion was obtained. (1) The percentage of dehydration increased with reaction temperature and with space velocity. (2) The percentage of isomerization increased gradually with reaction temperature up to 400°C. and then decreased. The increase of space velocity increased the isomerization rate over 300°C., but at lower temperatures, its effect was comparatively small.

(Chemical Engineering Laboratory, Faculty of Engineering, Hokkaido University)

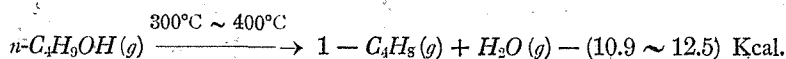
### 目 次

I. 固体磷酸觸媒による正ブタノールの脱水異性化反応	24
1. 緒 言	24
2. 実験装置及び操作	27
3. 分析方法	27
4. 実験結果	28
5. 実験結果の考察	32
II. 各種吸着土類による正ブタノールの脱水異性化反応	33
1. 実験結果	33
2. 実験結果の考察	34

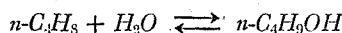
## I. 固体磷酸觸媒による正ブタノールの脱水異性化反応

### 1. 緒 言

ノルマル・ブタノールの次式による脱水反応は約 12 Kcal の吸熱を伴ふ反応であり、もし生成ブチレンがこの温度範囲に於けるノルマル・ブチレン平衡混合物を生ずるとすると約 10 Kcal 程度となる。



Stanley<sup>1)</sup>等によれば,



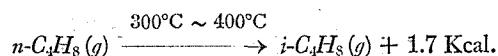
第一表  $K_p = \frac{P_{\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}}}{P_{\text{H}_2\text{O}} \times P_{\text{C}_4\text{H}_8}}$

の反應の平衡恒数は第一表の如くなる。

第一表より分る如く上記の水和反應の平衡恒数は温度の上昇と共に小さくなる。従つて脱水反應には高温程有利なわけで、温度の低下は熱力學的に不利であるばかりでなく反應速度も著しく低下する。併し餘り高温では脱水素反應及び生成物の分解を惹起する故温度の上昇も或程度制限されることになる。

温度 °C	水和反應 よりの値	脱水反應 よりの値	平均
150	$9.6 \times 10^{-3}$	$9.2 \times 10^{-3}$	$9.4 \times 10^{-3}$
175	4.54	4.62	4.58
200	3.30	3.42	3.36
225	1.95	1.98	1.96
250	1.36	1.42	1.39

次にノルマル・ブチレンの異性化反應は次の式の如く僅か發熱を伴ふ反應である。



Serebryakova 及び Frost<sup>2)</sup> は  $n\text{-C}_4\text{H}_8 \rightleftharpoons i\text{-C}_4\text{H}_8$  の反應に關して 265°C より 426°C 迄實驗的測定を行ひ次の式を得た。

$$\log K_p = \frac{304}{T} - 0.528 \pm 0.02$$

又標準状態 (25°C, 1 atm) に於ける entropy 變化  $\Delta S$  と反應熱  $\Delta H$  とが知られておれば  $T^\circ\text{K}$  に於ける自由 energy 變化は次の如く表はされる。

$$\Delta F_T^\circ = \left( \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT \right) - T \left( \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT \right)$$

$\Delta F_T^\circ$  :  $T^\circ\text{K}$  に於ける反應の自由 energy 變化

$\Delta H_T^\circ$  :  $T^\circ\text{K}$  に於ける反應の enthalpy 變化

$\Delta S_T^\circ$  :  $T^\circ\text{K}$  に於ける反應の entropy 變化

$\Delta C_p^\circ$  : 1 モルのガスの反應による比熱の變化

(記號右上の ° 印はすべて理想氣體 1 モル, 1 氣壓の標準状態なることを示す。)

上式に於て  $\Delta C_p^\circ = 0$  と假定すれば

$$\Delta F_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ \text{ となる。}$$

この式を用ひて Rossini 及び Knowlton<sup>3)</sup> の求めた 25°C に於けるガス状オレフィンの生成熱及び Ewell<sup>4)</sup> の entropy の値より自由 energy の變化を求め、次式

- 1) H. M. Stanley, J. E. Youell and J. B. Dymock; J. Soc. Chem. Ind., **53**, 205 (1934).
- 2) Serebryakova and Forst; Refin. r, **20**, 66 (1941).
- 3) Rossini and Knowlton; J. Research. Natl. Bur. Standards., **19**, 339 (1937).
- 4) R. H. Ewell; Ind. Eng. Chem., **32**, 778 (1940).

$$K_T = e^{-\Delta F_T^\circ / RT}$$

$K_T$ : 平衡恒数

$\Delta F_T^\circ$ :  $T^\circ K$  に於ける反応の自由 energy 變化

によつて三戸氏<sup>1)</sup>が計算したブチレンの異性化反応の種々の温度に於ける平衡恒数を第二表に示す。

第二表 ブチレン異性化の平衡恒数

温 度		1-B	Cis-2-B	trans-2-B	1-B	1-B
°K	°C	→ i-B	→ i-B	→ i-B	→ cis-2-B	→ trans-2-B
373	100	3.264	1.871	1.223	1.744	2.670
473	200	2.112	1.480	1.088	1.423	1.941
573	300	1.591	1.271	1.009	1.252	1.578
673	400	1.305	1.145	0.956	1.142	1.364
773	500	1.122	1.055	0.919	1.067	1.224
873	600	1.050	0.999	0.892	1.012	1.126
973	700	0.918	0.945	0.871	0.971	1.054

又 Pitzer の數値よりの計算値を示せば第三表の如くなる。

第三表 ブチレン異性化の平衡恒数

温 度		1-B	Cis-2-B	trans-2-B	1-B	1-B
°K	°C	→ i-B	→ i-B	→ i-B	→ cis-2-B	→ trans-2-B
298	25	53.70	6.580	1.790	8.185	30.01
400	127	11.95	3.227	1.319	3.626	9.040
500	227	4.764	2.044	1.062	2.331	4.487
600	327	2.625	1.696	1.034	1.547	2.566
800	527	1.006	1.231	0.916	1.052	1.414
1000	727	0.800	1.057	0.887	0.755	0.900

以上の二表より見てイツ・ブチレンへの異性化平衡恒数は温度の上昇と共に減少する故、ノルマル・ブチレンの異性化反応は低温程有利なわけであるが、一方反応速度は著るしく低下し、のみならず重合が促進されることになる。それ故實際に異性化率を増す爲にはある程度高温を用ひなければならぬ。400°C 附近に於けるノルマル・ブチレン——イツ・ブチレンの平衡恒数は最低値が大體 1.0 であるから、この温度附近で異性化反応を行へば理論的には最も良い場合にイツ・ブチレンとノルマル・ブチレンとの同容積混合ガスを得るわけである。

以上二反応の考察から實際にノルマル・ブタノールの脱水、異性化を同時に行ひ、イツ・ブチ

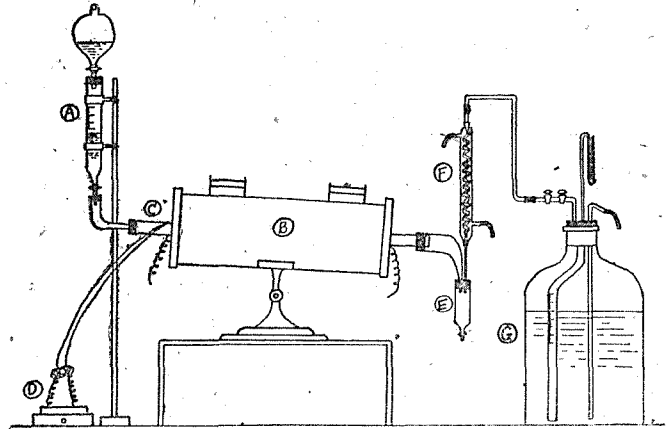
1) 燃研報告, 第 53 號.

レンの収率を上げるには 350°C ~ 400°C の温度が好都合であることが豫想される。

## 2. 実験装置及び操作

本研究に使用した実験装置を第一圖に示す。

原料ノルマル・ブタノールは目盛付漏斗 ① に採取し活栓の開きを加減して所要の流速で反応管 ③ 中に滴下される。反応管は長さ約 1 m, 内径約 2.5 cm の石英管でこの中に毎回約 100 c.c. の觸媒を充填し電気爐により所要の反応温度に保たれる。温度の測定は石英管と電気爐の間に其の尖端が略々爐の中央にある如く挿入された熱電對で行つた。反応管を出た生成ガスは受器 ⑤ 及び冷却管 ⑥ を経て液状生成物を除かれた後、ガス溜 ④ に捕集される。反應終了後滴下ブタノール量、生成ガス量、生成水量及び副生油量を測定し、脱水率・異性化率を理想ガス法則が適用出来るものとして使用ブタノール量をガス状に換算し次式に依り計算した。



第一圖

- |         |       |       |
|---------|-------|-------|
| ① 目盛付漏斗 | ⑤ 温度計 | ⑧ ガス溜 |
| ② 電気爐   | ⑥ 受器  |       |
| ③ 反応管   | ⑦ 冷却管 |       |

$$\text{脱水率} = \frac{\text{生成ブチレンガス量 (l)}}{\text{原料ブタノールガス量 (l)}} \times 100$$

$$\text{異性化率} = \frac{\text{生成イソブチレンガス量 (l)}}{\text{原料ブタノールガス量 (l)}} \times 100$$



第二圖

本實驗に使用した固体磷酸觸媒は眞狩産硅藻土 100 分, 90% 正磷酸 400 分, 黒鉛 30 分を混合乾燥後成型したものを 200°C で 8 時間, 300°C で 12 時間熱處理したものである。尚空間速度は充填觸媒單位容積 (c.c.) 當りの 1 時間の通過原料ブタノール容積 (c.c.) を以て表はす。

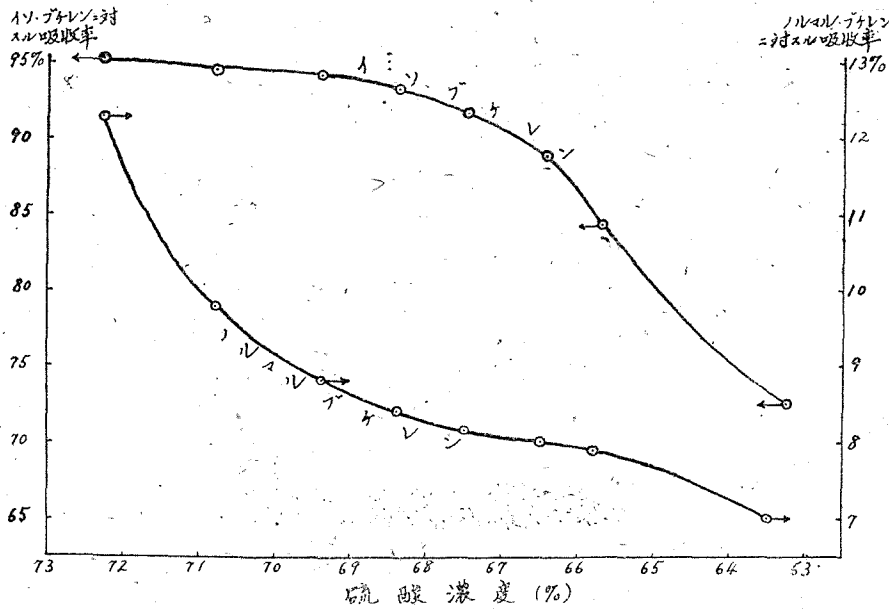
## 3. 分析方法

生成ガス中のイソ・ブチレンとノルマル・ブチンとの和としての全ブチレンガスの分析は普通の Hempel 型ピペットを用ひ 87% 硫酸に吸収せしめて測定した。

イソ・ブチレンの測定には第二圖の如き内容積約 80 c.c., 外径約 3.7 cm の圓筒状硝子容器を用ひこの中に 50 c.c. の試料ガスと 67% 硫酸とを採取し、これを温度 20°C

の恒温槽の中で5分間毎秒1.回轉の定速廻轉を行はしめ、その吸収率より豫め各濃度硫酸に對するノルマル・ブチレン及びイツ・ブチレンの吸収率を測定して作製せる線圖(第三圖)を基にして求めたこの濃度の硫酸(67%)に對するノルマル・ブチレン—イツ・ブチレン混合ガスの組成と吸収率との關係線圖を用ひてイツ・ブチレン含有率(オレフィン基底)を決定した。

尙生成ガス中の他のガスの分析には Hempel 式分析装置を用ひた。實驗結果のガス分析値中に見られる酸素及び窒素は反應管及びその他ガス溜に到る迄の裝置内に存在してゐた空氣の混入したものであつて、此等を除いたものが實際の生成ガスである。



第三圖

4. 實驗結果

以下に各温度 (200°C, 250°C, 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C), 各空間速度 (0.1, 0.2, 0.3, 0.4) に於て行つた實驗結果を示す。

(1) 反應温度 200°C の場合

空間速度	0.1	0.2	0.3	0.4
使用ブタノール量 (c.c.)	40	60	60	60
生成水 (c.c.)	7.4	7.0	11.0	11.0
副生油 (c.c.)	12.6	11.0	14.4	18.4
生成ガス容積 (N.T.P.)	3.36ℓ	5.0ℓ	8.15ℓ	7.61ℓ
全ブチレン %	84.0	94.4	93.0	95.0

ブチレン 容 積 (N.T.P.)		2.82 ℓ	4.72 ℓ	7.58 ℓ	7.23 ℓ
i-ブチレン %		7.6	5.5	11.5	11.9
i-ブチレン 容 積 (N.T.P.)		0.214 ℓ	0.26 ℓ	0.87 ℓ	0.86 ℓ
ブチレン 以外の ガス成分	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> %	1.8	0.2	0.2	0
	O <sub>2</sub> %	2.8	1.8	1.4	1.2
	N <sub>2</sub> %	11.4	3.6	5.4	3.8
	CH <sub>4</sub> %	0	0	0	0
	H <sub>2</sub> %	0	0	0	0
脱 水 率 %		31.5	35.2	56.4	53.8
異 性 化 率 %		2.14	1.93	6.48	6.40

(ロ) 反応温度 250°C の場合

空 間 速 度		0.1	0.2	0.3	0.4
使用ブタノール量 (c.c.)		30	30	30	30
生 成 水 (c.c.)		4.2	6.8	5.8	6.4
副 生 油 (c.c.)		8.0	5.2	4.4	6.1
生成ガス容積 (N.T.P.)		3.34 ℓ	3.87 ℓ	4.54 ℓ	6.60 ℓ
全ブチレン %		80.0	83.2	86.0	91.0
ブチレン 容 積 (N.T.P.)		2.67 ℓ	3.22 ℓ	3.91 ℓ	6.01 ℓ
i-ブチレン %		25.0	22.2	17.5	15.5
i-ブチレン 容 積 (N.T.P.)		0.67 ℓ	0.72 ℓ	0.68 ℓ	0.93 ℓ
ブチレン 以外の ガス成分	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> %	3.4	1.8	1.2	0.8
	O <sub>2</sub> %	2.8	2.4	2.2	1.4
	N <sub>2</sub> %	13.8	12.6	10.6	6.8
	CH <sub>4</sub> %	0	0	0	0
	H <sub>2</sub> %	0	0	0	0
脱 水 率 %		39.8	48.0	58.2	67.1
異 性 化 率 %		9.98	10.7	10.1	10.4

(ハ) 反応温度 300°C の場合

空 間 速 度		0.1	0.2	0.3	0.4
使用ブタノール量 (c.c.)		35	30	30	40
生 成 水 (c.c.)		8.0	6.4	5.5	8.0
副 生 油 (c.c.)		8.8	4.4	3.5	4.6
生成ガス容積 (N.T.P.)		4.36 ℓ	4.69 ℓ	5.18 ℓ	6.79 ℓ
全ブチレン %		97.0	89.0	88.0	91.2

ブチレン 容積 (N.T.P.)		4.23 ℓ	4.18 ℓ	4.56 ℓ	6.69 ℓ
i-ブチレン %		35.0	25.6	27.0	25.7
i-ブチレン 容積 (N.T.P.)		1.48 ℓ	1.07 ℓ	1.23 ℓ	1.59 ℓ
ブチレン 以外の ガス成分	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> %	—	1.8	1.6	1.0
	O <sub>2</sub> %	—	1.8	1.8	1.4
	N <sub>2</sub> %	—	7.4	8.6	6.4
	CH <sub>4</sub> %	—	0	0	0
	H <sub>2</sub> %	—	0	0	0
脱 水 率 %		54.0	62.25	67.8	74.6
異 性 化 率 %		18.85	15.9	18.3	17.93

## (ニ) 反應溫度 350°C の場合

空間速度		0.1	0.2	0.3	0.4
使用ブタノール量 (c.c.)		30	40	30	40
生成水 (c.c.)		6.6	8.4	6.6	8.6
副生油 (c.c.)		6.6	6.2	2.4	3.0
生成ガス容積 (N.T.P.)		3.98 ℓ	6.26 ℓ	5.50 ℓ	7.50 ℓ
全ブチレン %		88.0	98.0	95.0	95.0
ブチレン 容積 (N.T.P.)		3.50 ℓ	6.13 ℓ	5.29 ℓ	7.13 ℓ
i-ブチレン %		35.0	32.0	35.8	30.7
i-ブチレン 容積 (N.T.P.)		1.23 ℓ	1.96 ℓ	1.89 ℓ	2.19 ℓ
ブチレン 以外の ガス成分	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> %	1.8	—	0.4	0.4
	O <sub>2</sub> %	2.2	—	1.6	1.4
	N <sub>2</sub> %	8.0	—	3.0	3.2
	CH <sub>4</sub> %	0	—	0	0
	H <sub>2</sub> %	0	—	0	0
脱 水 率 %		52.1	68.4	78.7	79.5
異 性 化 率 %		18.3	21.9	28.1	24.4

## (ホ) 反應溫度 400°C の場合

空間速度		0.1	0.2	0.3	0.4
使用ブタノール量 (c.c.)		30	40	30	40
生成水 (c.c.)		7.4	7.6	7.0	7.8
副生油 (c.c.)		2.6	2.2	2.0	1.0
生成ガス容積 (N.T.P.)		4.41 ℓ	7.31 ℓ	5.86 ℓ	8.30 ℓ
全ブチレン %		89.8	90.0	88.0	91.0



ブチレン 容積 (N.T.P.)		3.96 ℓ	6.58 ℓ	5.15 ℓ	7.55 ℓ
i-ブチレン %		35.0	38.4	42.8	43.0
i-ブチレン 容積 (N.T.P.)		1.39 ℓ	2.53 ℓ	2.21 ℓ	3.25 ℓ
ブチレン 以外の ガス成分	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> %	1.8	1.8	1.4	1.2
	O <sub>2</sub> %	2.0	1.4	1.8	1.2
	N <sub>2</sub> %	6.4	6.8	8.8	6.6
	CH <sub>4</sub> %	0	0	0	0
	H <sub>2</sub> %	0	0	0	0
脱 水 率 %		59.0	73.4	76.75	84.3
異 性 化 率 %		20.7	28.2	32.90	36.3

(へ) 反応温度 450°C の場合

空間速度		0.1	0.2	0.3	0.4
使用ブタノール量 (cc)		30	30	30	40
生成水 (cc)		7.8	6.0	6.0	8.0
副生油 (cc)		1.2	1.0	0.6	0.4
生成ガス容積 (N.T.P.)		5.83 ℓ	5.96 ℓ	6.19 ℓ	8.51 ℓ
全ブチレン %		78.6	82.4	86.4	90.0
ブチレン容積 (N.T.P.)		4.58 ℓ	4.91 ℓ	5.35 ℓ	7.66 ℓ
i-ブチレン %		38.8	40.0	39.3	36.2
i-ブチレン容積 (N.T.P.)		1.78 ℓ	1.97 ℓ	2.10 ℓ	2.78 ℓ
ブチレン 以外の ガス成分	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> %	4.6	4.4	3.2	1.0
	O <sub>2</sub> %	1.8	1.6	1.6	1.8
	N <sub>2</sub> %	8.6	8.2	8.8	7.2
	CH <sub>4</sub> %	2.4	1.0	0	0
	H <sub>2</sub> %	4.0	2.4	0	0
脱 水 率 %		68.1	73.0	79.6	85.5
異 性 化 率 %		26.5	29.34	31.3	31.0

(ト) 反応温度 500°C の場合

空間速度		0.1	0.2	0.3	0.4
使用ブタノール量 (cc)		30	30	30	30
生成水 (cc)		7.2	8.2	5.8	7.6
副生油 (cc)		2.4	0.8	0.4	0.6
生成ガス容積 (N.T.P.)		5.68 ℓ	6.26 ℓ	6.64 ℓ	7.27 ℓ
全ブチレン %		81.2	81.6	83.0	76.8

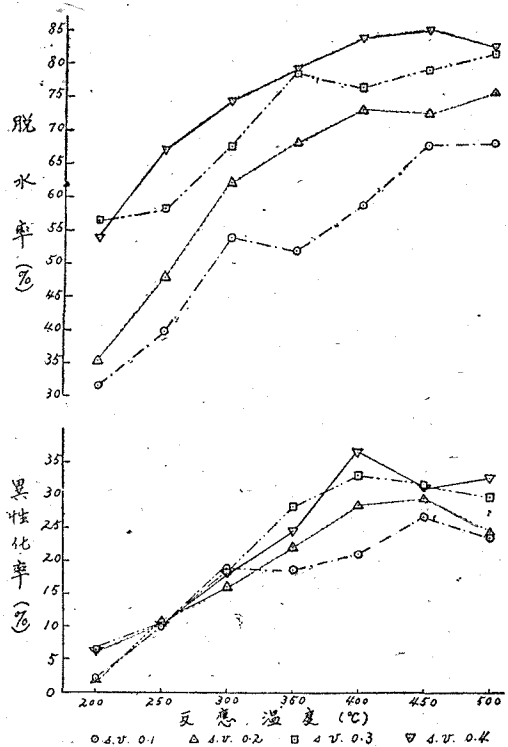
ブチレン 容積 (N.T.P.)		4.61 ℓ	5.12 ℓ	5.51 ℓ	55.8 ℓ
i-ブチレン %		34.0	31.5	36.1	39.0
i-ブチレン 容積 (N.T.P.)		1.57 ℓ	1.61 ℓ	1.99 ℓ	2.18 ℓ
ブチレン 以外の ガス成分	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> %	6.0	5.6	5.2	—
	O <sub>2</sub> %	1.6	1.4	1.4	—
	N <sub>2</sub> %	6.2	6.6	6.2	—
	CH <sub>4</sub> %	2.0	2.0	1.8	—
	H <sub>2</sub> %	3.0	2.8	2.4	—
脱 水 率 %		68.6	76.2	82.0	83.1
異 性 化 率 %		23.4	24.0	29.6	32.4

以上の脱水率・異性化率を圖示すれば第四圖の如くなる。

### 5. 實驗結果の考察

以上の結果より考察すると、先づ脱水率に對する温度の影響は反應温度の上昇につれ脱水率は増加し、生成ブチレンガスの分解が可成り認められる高温(450°C, 500°C)に於ても脱水率はかへつて増加してゐる。これは温度の上昇がこれによる分解の促進よりも脱水作用の促進の方に大きく利用してゐる爲と思はれる。又脱水率に對する空間速度の影響は空間速度の大なる程脱水率は大きい。これは脱水の反應速度が大きく、又空間速度の減少は重合及び分解を促進する爲であると考へられる。

次に異性化率に對しては反應温度 400°C までは漸次増加を見せてゐるが、それ以上の温度では概して減少の傾向にある。これは反應温度の上昇は異性化の反應速度を増加するけれども、この反應の熱力學的平衡はかへつて不利に傾く爲にこの 400°C といふ温度條件に於て最高の異性化率を與へたものと考へられる。又空間速度の變化は 300°C までは異性化率に大した影響を與へぬが、それ以上の温度では空間速度の大なる方が概して良い異性化率を與へてゐる。空間速度の小なる方が異性化反應に對しては有利を豫想されるが、空間速度の大なる方が高い脱水率を與へる爲にこの結果を生じたものと考へられる。



第四圖

尚空間速度は4種變へて行つたが、0.1の空間速度では滴下速度が餘りにも遅く、爲に反應管中のブタノール蒸氣の流れに大きな緩急があることが明かに想像される。

## II. 各種吸着土類による正ブタノールの脱水異性化反應

前の實驗と全く同様の實驗装置・操作及び分析方法に依つて、ベントナイト、カオリン、酸性白土の3種の吸着土類を觸媒として各溫度(200°C, 250°C, 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C)、空間速度0.3に於て正ブタノールの脱水異性化實驗を行つた。

### 1. 實驗結果

#### (イ) ベントナイト

反應溫度	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C
使用ブタノール量(cc)	30	30	30	30	30	30	30
生成水(cc)	0.6	5.4	6.0	6.8	6.0	7.2	5.8
副生油(cc)	1.0	0.6	0.3	0.2	0.1	微量	微量
生成ガス容積(N.T.P.)	0.426 ℓ	4.14 ℓ	5.08 ℓ	5.73 ℓ	5.89 ℓ	5.85 ℓ	6.37 ℓ
全ブチレン %	2.4	92.4	96.0	93.2	94.0	90.0	84.4
ブチレン容積(N.T.P.)	0.0098ℓ	3.82 ℓ	4.88 ℓ	5.34 ℓ	5.53 ℓ	5.27 ℓ	5.375 ℓ
i-ブチレン %	0	3.7	3.2	7.5	7.0	5.9	4.0
i-ブチレン容積(N.T.P.)	0	0.141 ℓ	0.156 ℓ	0.401 ℓ	0.387 ℓ	0.311 ℓ	0.215 ℓ
脱水率 %	0.145	56.9	72.6	79.5	82.3	78.4	80.0
異性化率 %	0	2.1	2.32	5.96	5.76	4.63	3.2

#### (ロ) カオリン

反應溫度	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C
使用ブタノール量(cc)	30	30	30	30	30	30	30
生成水(cc)	0.2	0.1	0.1	2.6	5.4	5.0	5.2
副生油(cc)	0.8	0.6	0.6	0.8	0.4	微量	微量
生成ガス容積(N.T.P.)	0.141 ℓ	0.196 ℓ	0.845 ℓ	3.32 ℓ	5.24 ℓ	6.02 ℓ	6.15 ℓ
全ブチレン %	6.0	4.8	33.4	92.4	92.0	90.0	87.0
ブチレン容積(N.T.P.)	0.00847ℓ	0.00944ℓ	0.282 ℓ	3.06 ℓ	4.825 ℓ	5.42 ℓ	5.36 ℓ
i-ブチレン %	0	0	6.4	4.8	5.0	0.9	5.8
i-ブチレン容積(N.T.P.)	0	0	0.018 ℓ	0.147 ℓ	0.2412ℓ	0.0488ℓ	0.311 ℓ
脱水率 %	0.126	0.14	4.2	45.5	71.75	80.6	79.75
異性化率 %	0	0	0.268	2.19	3.59	0.726	4.625

(ハ) 酸性白土

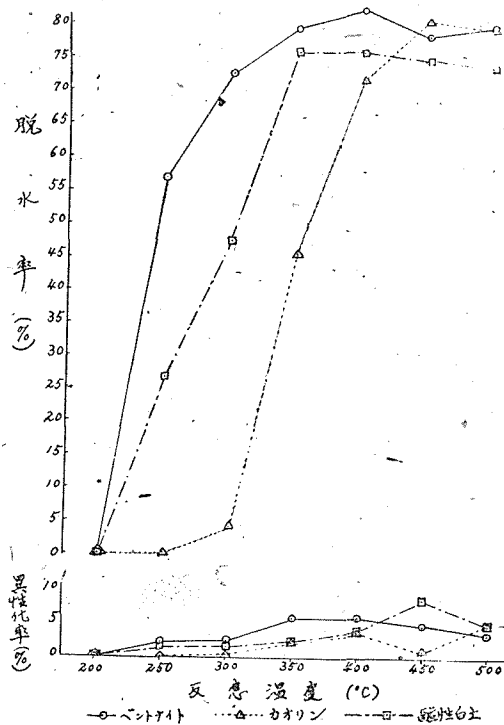
反 應 温 度	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C
使用ブタノール量 (cc.)	30	30	30	30	30	30	30
生 成 水 (cc.)	微量	4.0	4.6	4.6	6.0	5.4	5.4
副 生 油 (cc.)	1.0	2.8	1.0	微量	微量	微量	微量
生成ガス容積 (N.T.P.)	0.143 ℓ	2.36 ℓ	3.71 ℓ	5.48 ℓ	5.80 ℓ	5.81 ℓ	6.02 ℓ
全ブチレン %	4.0	76.0	86.0	92.8	88.0	86.4	82.4
ブチレン容積 (N.T.P.)	0.00572ℓ	1.79 ℓ	3.19 ℓ	5.09 ℓ	5.10 ℓ	5.02 ℓ	4.96 ℓ
i-ブチレン %	0	5.0	3.1	3.2	5.5	11.5	6.6
i-ブチレン容積(N.T.P.)	0	0.0895ℓ	0.0989ℓ	0.163 ℓ	0.281 ℓ	0.577 ℓ	0.327 ℓ
脱 水 率 %	0.0851	26.65	47.5	75.8	75.9	74.7	73.8
異 性 化 率 %	0	1.33	1.47	2.42	4.18	8.59	4.87

以上の結果の脱水率及び異性化率を圖示すれば第五圖の如くなる。

2. 實驗結果の考察

以上の實驗結果より此等3種の吸着土類の活性を比較するに、三者共高温に於ては可成り大きい脱水率を示す。即ち、ベントナイト及び酸性白土は 350°C 以上の温度に於て夫々 80% 前後及び 75% 前後の脱水率を與へ、カオリンは 400°C 以上の温度に於て見るべき脱水率を示す。しかして低温に於ては此等三者の脱水能力の間には著しい差違が認められる。

次に異性化能力に於ては、三者の中で全般的に最高の脱水率を與へたベントナイトが概して最上の異性化率を示してゐるが、何れにしても 10% を遙かに下る僅かな異性化率を示すに過ぎない。



第 五 圖

本研究を行ふに當り、種々御指導を賜はつた大塚教授に謹みて謝意を表はす。