長鎖モノオレフィンの二重結合分布の 理論的計算方法

丸 錢 詔 司

旭電化工業株式会社食品油脂研究所 (東京都荒川区東尾久 7-1)

Theoretical Calculation of The Double Bond Distribution of Long Chain Monoolefins

Shouji MARUZENI

Food, Oil & Fat Laboratories, Asahi Denka Co., Ltd.
(7-1, Higashiogu, Arakawa-ku, Tokyo)

Theoretical double bond distribution in the positional isomerization of higher straight chain monoolefins (carbon number $n+1$) has been investigated by considering the formation of j ($=1, 2, \dots, n$)-isomer of which double bond being located between j -th and $j+1$ -th carbon to be in conformity with a stochastic process. The molar fraction of j -isomer at reaction time t can be considered as a probability $x(j|t)$ having parameter t (≥ 0). The probability mass function $x(j|t)$ is basically expressed as follows;

$$x(j|t) = \sum_{k=0}^{\infty} v(j|k) \cdot u(k|t)$$

of which initial conditions to be given by

$$x(j|0) = \begin{cases} >0 & (j=\nu, \xi, \dots, \rho) \\ 0 & (j \neq \nu, \xi, \dots, \rho) \end{cases}$$

where $u(k|t)$ is a probability of being positionally isomerized k ($=0, 1, \dots, \infty$) times for the reaction time t and $v(j|k)$ is a probability of the formation of j -isomer after being positionally isomerized k times. The $u(k|t)$ is given by the probability of Poisson process of which parameter is λ . The $v(j|k)$ depends upon the mechanism of positional isomerization, and it is given by the probability of binomial distribution in case of the mechanism *via* half-hydrogenated state as well as *via* π -allylic state. The probability mass function $x(j|t)$ is finally deduced to

$$x(j|t) = x(\nu|0) \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{1}{2}\right)^{2k} \binom{2k}{k+\nu-j} \frac{(\lambda t)^k}{k!} e^{-\lambda t} + x(\xi|0) \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{1}{2}\right)^{2k} \binom{2k}{k+\xi-j} \frac{(\lambda t)^k}{k!} e^{-\lambda t} + \dots \\ \dots + x(\rho|0) \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{1}{2}\right)^{2k} \binom{2k}{k+\rho-j} \frac{(\lambda t)^k}{k!} e^{-\lambda t}$$

The function shows that the stochastic process of the double bond distribution is one of the compound Poisson processes. The mean of j at reaction time t : $\langle j \rangle_t$ is equal to that at reaction time 0: $\langle j \rangle_0$;

$$\langle j \rangle_t = \nu x(\nu|0) + \xi x(\xi|0) + \dots + \rho x(\rho|0) = \langle j \rangle_0$$

and the variance of j at reaction time t : σ_{jt}^2 is given by

$$\sigma_{jt}^2 = -\frac{1}{2} - \lambda t + \sigma_{j0}^2$$

$$\sigma_{j0}^2 = (\nu - \langle j \rangle_0)^2 x(\nu|0) + (\xi - \langle j \rangle_0)^2 x(\xi|0) + \dots + (\rho - \langle j \rangle_0)^2 x(\rho|0),$$

where σ_{j0}^2 is the variance of j at reaction time 0. Hence using the experimental data of σ_{jt}^2 and σ_{j0}^2 , the parameter λ which is considered to be a first order reaction rate constant of the double bond distribution is determined by the following equation;

$$\lambda = \frac{2(\sigma_{jt}^2 - \sigma_{j0}^2)}{t}$$

Theoretical results of the double bond distribution were in good agreement with experimental data presented by Shiina⁸⁾, Subbaram⁹⁾, and Knegtel¹¹⁾.

1 緒 言

オレフィンの二重結合の位置異性化により、二重結合の位置異性体分布、つまり、二重結合分布がもたらされる。この二重結合分布は、オレフィンの接触還元反応あるいは酸化反応に伴う、ごく一般的反応のひとつである^{1)~3)}。オレフィンの二重結合分布を含む異性化に関する反応速度論的研究は、多々報告されているが、大部分、短鎖オレフィンの場合にかぎられている。長鎖オレフィンの二重結合分布の時間的变化は、特に油脂化学の分野における異性化反応、あるいは水素化反応でしばしば問題にされる。しかし、より複雑な系となる長鎖オレフィンの二重結合分布を、一般的な反応速度論で取り扱うのは非常に困難で、妥当な近似に基づく簡明な手法が望まれる。

Kubota⁴⁾ は、 π -アリル錯体経由による位置異性化機構、及び、(0), 1, 2, ... 回位置異性化された分子の一樣分布を仮定することにより、非常に簡明な長鎖モノオレフィンの二重結合分布の近似計算方法を示し、オレイン酸等の位置異性化反応に適用した。しかし、これらの仮定は、ある特定の反応時間に対して、ごく近似的に成立するにすぎない。

本報では、長鎖モノオレフィンの二重結合分布に関する、反応時間をパラメータにもつ確率関数、つまり反応速度式を導入し、さらに、その適応性について検討した。また、得られた確率関数によって導かれる、平衡二重結合分布についても若干の言及を行った。

2 理論と考察

2.1 二重結合分布の確率関数

2.1.1 一般的確率関数

炭素数が $n+1$ で、 j -位置に二重結合をもつ直鎖モノオレフィンを出発物質としたときの位置異性化反応系について考える。いま、反応時間 t において、 j ($j=1, 2, \dots, n$) 位置に二重結合をもつモノオレフィンのモル分率を $x(j|t)$ にする。 $x(j|t)$ は、反応時間 t において j -位置に二重結合が存在する事象の確率と考える。つまり、 t をパラメータにもつ位置 j を確率変数とする確率関数と考える。初期条件は

$$x(j|0) = \begin{cases} 1 & (j=\nu) \\ 0 & (j \neq \nu) \end{cases} \quad (1)$$

となり、規格化条件

$$\sum_{j=1}^n x(j|t) = 1 \quad (2)$$

を満たさねばならぬ。

いま、反応時間 t までに k 回位置異性化をうける確率を $u(k|t)$ ($k=0, 1, 2, \dots, \infty$) とする。

$$u(k|0) = \begin{cases} 1 & (k=0) \\ 0 & (k>0) \end{cases} \quad (3)$$

$$\sum_{k=0}^{\infty} u(k|t) = 1 \quad (4)$$

また、 k 回位置異性化をうけたとき j -位置に二重結合が存在する確率を $v(j|k)$ とする。

$$v(j|0) = \begin{cases} 1 & (j=\nu) \\ 0 & (j \neq \nu) \end{cases} (=x(j|0)) \quad (5)$$

$$\sum_{j=1}^n v(j|k) = 1 \quad (6)$$

$t \rightarrow \infty$ とき、 $k \rightarrow \infty$ となり、 $v(j|\infty) \rightarrow x(j|\infty)$ と考えてよい。ここで、反応時間 t までに k 回位置異性化をうける事象、及び、 k 回位置異性化をうけたとき j -位置に二重結合が存在する事象を、それぞれ互いに独立であると仮定する。そうすると、これらの積事象の確率、つまり、反応時間 t までに k 回位置異性化をうけ、かつ、 j -位置に二重結合が存在する確率は、 $v(j|k) \cdot u(k|t)$ となる。ところで、反応時間 t において、 j -位置に二重結合が存在する事象は、この積事象の位置異性化回数に関する和事象に対応する。この積事象は、位置異性化回数に関して相互に排反であるから、次式を得る。

$$x(j|t) = \sum_{k=0}^{\infty} v(j|k) \cdot u(k|t) \quad (7)$$

$u(k|t)$ 及び $v(j|k)$ が、それぞれ、式 (3) (4) 及び式 (5) (6) を満たすならば、式 (7) で表される $x(j|t)$ は、式 (1) (2) を満たす。

2.1.2 $u(k|t)$

$u(k|t)$ は、反応時間 t までに k 回位置異性化をうける確率である。いま、任意の反応時間 t と $t+dt$ との dt の間に、 dt を充分小さくすることにより、2 回以上位置異性化される確率を無視しうものとし、さらに、 dt の間に 1 回位置異性化される確率が、 λdt で表せるものとする。ただし、 λ は定数とする。そうすると、 $u(k|t)$ は、Poisson 過程における確率関数

$$u(k|t) = \frac{(\lambda t)^k}{k!} e^{-\lambda t} \quad (8)$$

となる⁵⁾。式 (8) は、反応速度論によっても導くことができる。いま、 k 回位置異性化をうけた分子を M_k とすると、逆過程を考慮しない反応過程

を考えることができる。これらの反応が、一次反応速度式に従い、かつ、各反応の速度定数 λ_k がすべて等しいものと仮定する。

$$\lambda_0 = \lambda_1 = \dots = \lambda_k = \dots (= \lambda) \quad (10)$$

そうすると、反応時間 t における M_k のモル分率 $u(k|t)$ に対する微分反応速度式は

$$\frac{d}{dt} u(k|t) = \begin{cases} -\lambda u(k|t) & (k=0) \\ \lambda u(k-1|t) - \lambda u(k|t) & (k>0) \end{cases} \quad (11)$$

となり、初期条件 (3) のもとで解くと、式 (8) が得られる。したがって、式 (8) における λ は、式 (9) の反応過程で、すべての速度定数が等しいと仮定したときの、一次反応速度定数としての意味をもつ。また、反応時間 t における、平均位置異性化回数 $\langle k \rangle$ は、

$$\langle k \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} k u(k|t) = \sum_{k=0}^{\infty} k \frac{(\lambda t)^k}{k!} e^{-\lambda t} = \lambda t \quad (12)$$

となり、 $\lambda (= \langle k \rangle / t)$ は、単時間当たりの平均位置異性化回数とも言える。また、位置異性化回数の分散 $\langle (k - \langle k \rangle)^2 \rangle$ は、次式のようになる。

$$\langle (k - \langle k \rangle)^2 \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} (k - \langle k \rangle)^2 u(k|t) = \lambda t \quad (13)$$

2.1.3 $v(j|k)$

$v(j|k)$ は、 k 回位置異性化をうけたとき j -位置に二重結合が存在する確率である。いま、 $k-1$ 回位置異性化をうけ i -位置に二重結合が存在している状態から、さらに 1 回位置異性化をうけ、 j -位置に二重結合が存在する状態に変化する過程を考える。この過程における状態変化は、過去の履歴、つまり、位置異性化回数が 0, 1, ..., $k-2$ 回のときどの状態にあったかには関係ない。このような過程は、Markov 連鎖とよばれ、状態 i から状態 j への推移確率を p_{ji} とすると

$$\sum_{j=1}^n p_{ji} = 1 \quad (14)$$

となり、また、式 (15) が得られる^{6), 7)}。

$$v(j|k) = \sum_{i=1}^n p_{ji} v(i|k-1) \quad (15)$$

p_{ji} は、位置異性化の反応機構に依存する。**Fig.-1** には、 i -位置の二重結合の位置異性化を、半水素化状態機構、及び、 π -アリル錯体機構により示した。カルボニウムイオン機構、あるいは、カルバニオン機構によっても同様の生成物分布が説明できる。**Fig.-1** において、各段階の分枝が同様に確からしい確率で起こると仮定すれば、 p_{ji} は、 $2 \leq i \leq n-1$ の範囲で、次式のようになる。

$$p_{ji} = \begin{cases} 2/4 & (j=i) \\ 1/4 & (j=i-1, i+1) \\ 0 & (j \leq i-2, j \geq i+2) \end{cases} \quad (16)$$

$i=1, n$ の場合、**Fig.-1** と同様操作をすることにより、次式が得られる。

$$p_{j1} = \begin{cases} 2/4 & (j=1, 2) \\ 0 & (j \geq 3) \end{cases} \quad (17)$$

$$p_{jn} = \begin{cases} 2/4 & (j=n-1, n) \\ 0 & (j \leq n-2) \end{cases} \quad (18)$$

式 (15) (16) (17) (18) より、次の漸化式が得られる。

$$v(j|k) = \begin{cases} \frac{2}{4} v(j|k-1) + \frac{1}{4} v(j+1|k-1) & (j=1) \\ \frac{2}{4} v(j-1|k-1) + \frac{2}{4} v(j|k-1) + \frac{1}{4} v(j+1|k-1) & (j=2) \\ \frac{1}{4} v(j-1|k-1) + \frac{2}{4} v(j|k-1) + \frac{1}{4} v(j+1|k-1) & (3 \leq j \leq n-2) \\ \frac{1}{4} v(j-1|k-1) + \frac{2}{4} v(j|k-1) + \frac{2}{4} v(j+1|k-1) & (j=n-1) \\ \frac{1}{4} v(j-1|k-1) + \frac{2}{4} v(j|k-1) & (j=n) \end{cases} \quad (19)$$

式 (5) (19) より、任意の k に対する $v(j|k)$ がも定められる。ただし、式 (20) ($\min \{ \}$ は $\{ \}$ のなかの最小値)

$$k \leq \min \{ \nu-1, n-\nu \} \quad (20)$$

の範囲の k については、式 (19) の第三式のみを考慮すればよく、 $v(j|k)$ は、二項分布の確率関数となる。

$$v(j|k) = \left(\frac{1}{2} \right)^{2k} \binom{2k}{k+\nu-j} \quad (21)$$

さらに、式 (22)

$$\min \{ \nu-1, n-\nu \} \rightarrow \infty \quad (22)$$

を満足する、仮想的なモノオレフィンの場合については、 k のすべての範囲で、式 (21) が成立する。ただし、

$$\min \{ \nu-1, n-\nu \} \gg 1 \quad (23)$$

Fig.-1 Schematic mechanism of positional isomerization *via* half-hydrogenated state and π -allylic state. Mechanism of that *via* carbonium ion state and carbanion state gives similar results.

のような系においても、二重結合の末端への分布が無視しうるほど少ない、つまり、反応時間が比較的短い場合には、式 (21) が適応しうる。

2.1.4 $x(j|t)$

前節により、 $u(k|t)$ (式 (8)), 及び、 $v(j|k)$ (式 (19) あるいは式 (21)) の具体的な確率関数をもとめた。したがって、式 (7) により、 $x(j|t)$ の確率関数をもとめられる。式 (21) が適応しうる系については、式 (7) (8) (21) より、 $x(j|t)$ は、次式のようになる。

$$x(j|t) = \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{1}{2}\right)^{2k} \binom{2k}{k+\nu-j} \frac{(\lambda t)^k}{k!} e^{-\lambda t} \quad (24)$$

式(24)は複合 Poisson 過程に対する確率関数である⁵⁾。式 (24) が成立する場合、反応時間 t における j の平均値 $\langle j \rangle_t$ は、反応時間 0 におけるそれ $\langle j \rangle_0$ と等しくなる。

$$\langle j \rangle_t = \sum_{j=1}^n j x(j|t) = \nu = \langle j \rangle_0 \quad (25)$$

また、反応時間 t における j の分散 σ_{jt}^2 は、

$$\sigma_{jt}^2 = \sum_{j=1}^n (j - \langle j \rangle_t)^2 x(j|t) = \frac{1}{2} \langle k \rangle = \frac{1}{2} \lambda t \quad (26)$$

となる。反応時間 0 における j の分散 σ_{j0}^2 は 0 である。式 (26) より、次式が得られる。

$$\lambda = 2 \frac{\sigma_{jt}^2}{t} \quad (27)$$

ここで、より一般的な、炭素数 $n+1$ で、 $\nu, \xi, \dots$, ρ -位置にそれぞれ二重結合をもつ直鎖モノオレフィン混合物を出発物質としたときの系の確率関数 $x(j|t)$ について言及する。初期条件は、

$$x(j|0) = v(j|0) = \begin{cases} > 0 & (j = \nu, \xi, \dots, \rho) \\ 0 & (j \neq \nu, \xi, \dots, \rho) \end{cases} \quad (28)$$

となり、式 (19) (28) により、任意の k に対する $v(j|k)$ がもとめられる。したがって、式 (7) (8) により $x(j|t)$ がもとまる。ただし、次式

$$\min\{\nu-1, \xi-1, \dots, \rho-1, n-\nu, n-\xi, \dots, n-\rho\} \rightarrow \infty \quad (29)$$

を満足する仮想的な系、あるいは、次式

$$\min\{\nu-1, \xi-1, \dots, \rho-1, n-\nu, n-\xi, \dots, n-\rho\} \gg 1 \quad (30)$$

のような系で、二重結合の末端への分布が無視しうるほど少ない、つまり、反応時間が比較的短い場合には、次式の確率関数を得る。

$$\begin{aligned} x(j|t) = & x(\nu|0) \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{1}{2}\right)^{2k} \binom{2k}{k+\nu-j} \frac{(\lambda t)^k}{k!} e^{-\lambda t} \\ & + x(\xi|0) \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{1}{2}\right)^{2k} \binom{2k}{k+\xi-j} \frac{(\lambda t)^k}{k!} e^{-\lambda t} + \dots \\ & \dots + x(\rho|0) \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{1}{2}\right)^{2k} \binom{2k}{k+\rho-j} \frac{(\lambda t)^k}{k!} e^{-\lambda t} \end{aligned} \quad (31)$$

式 (31) において、反応時間 t における j の平均値は、

$$\langle j \rangle_t = \nu x(\nu|0) + \xi x(\xi|0) + \dots + \rho x(\rho|0) = \langle j \rangle_0 \quad (32)$$

となり、反応時間 t における j の分散は、

$$\sigma_{jt}^2 = \frac{1}{2} \langle k \rangle + \sigma_{j0}^2 = \frac{1}{2} \lambda t + \sigma_{j0}^2 \quad (33)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{j0}^2 = & (\nu - \langle j \rangle_0)^2 x(\nu|0) + (\xi - \langle j \rangle_0)^2 x(\xi|0) + \dots \\ & \dots + (\rho - \langle j \rangle_0)^2 x(\rho|0) \end{aligned} \quad (34)$$

となる。したがって、次式が得られる。

$$\langle k \rangle = 2(\sigma_{jt}^2 - \sigma_{j0}^2) \quad (35)$$

$$\lambda = \frac{2(\sigma_{jt}^2 - \sigma_{j0}^2)}{t} \quad (36)$$

Table-1、及び Fig.-2 には、式 (24) により計算した二重結合分布 $x(j|t)$ の値を示した。

2.1.5 平衡二重結合分布

反応平衡時点、つまり、 $t \rightarrow \infty$ のとき、 $\langle k \rangle \rightarrow \infty$ となり、非常に大きい k についてののみ考慮すればよい。このような場合、 k の増加による $v(j|k)$ の変化は無視しうるほど小さい。したがって、 $v(j|k-1) = v(j|k) = v(j|k+1) = \dots$ となる。したがって、式 (7) より、 $x(j|t) = v(j|k)$ 、つまり、 $x(j|\infty) = v(j|\infty)$ となる。漸化式 (19) において、 $v(j|k-1) = v(j|k) = x(j|\infty)$ とおけば、式 (37) が明らかである。

$$x(j|\infty) = \begin{cases} \frac{1}{2(n-1)} & (j=1, n) \\ \frac{1}{n-1} & (2 \leq j \leq n-1) \end{cases} \quad (37)$$

Fig.-2 Double bond distribution $x(j|t)$ by equation (24).

Table-1 Double bond distribution $x(j|t)$ by equation (24).

$\langle k \rangle (= \lambda t)$	$ j-\nu $	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0.0		1.00000								
0.1		0.95182	0.02378	0.00029						
0.2		0.90710	0.04529	0.00113	0.00001					
0.3		0.86556	0.06473	0.00242	0.00006					
0.4		0.82694	0.08228	0.00410	0.00013					
0.5		0.79102	0.09811	0.00611	0.00025					
0.6		0.75758	0.11238	0.00839	0.00041	0.00001				
0.7		0.72643	0.12522	0.01090	0.00063	0.00002				
0.8		0.69740	0.13676	0.01358	0.00090	0.00004				
0.9		0.67032	0.14713	0.01641	0.00122	0.00006				
1.0		0.64504	0.15642	0.01935	0.00160	0.00009				
1.2		0.59933	0.17216	0.02544	0.00252	0.00018	0.00001			
1.4		0.55931	0.18467	0.03167	0.00365	0.00031	0.00002			
1.6		0.52415	0.19450	0.03790	0.00498	0.00049	0.00003			
1.8		0.49316	0.20212	0.04401	0.00649	0.00072	0.00006			
2.0		0.46576	0.20791	0.04993	0.00815	0.00100	0.00009			
2.2		0.44144	0.21220	0.05561	0.00994	0.00134	0.00014	0.00001		
2.4		0.41978	0.21526	0.06102	0.01185	0.00174	0.00020	0.00002		
2.6		0.40042	0.21730	0.06612	0.01384	0.00220	0.00028	0.00003		
2.8		0.38306	0.21851	0.07090	0.01591	0.00271	0.00037	0.00004		
3.0		0.36743	0.21904	0.07538	0.01802	0.00328	0.00048	0.00005		
3.2		0.35331	0.21902	0.07954	0.02016	0.00391	0.00061	0.00008		
3.4		0.34052	0.21855	0.08339	0.02233	0.00458	0.00076	0.00010	0.00001	
3.6		0.32887	0.21773	0.08695	0.02449	0.00530	0.00092	0.00013	0.00001	
3.8		0.31824	0.21661	0.09023	0.02665	0.00606	0.00111	0.00017	0.00002	
4.0		0.30851	0.21527	0.09323	0.02879	0.00686	0.00132	0.00021	0.00003	
4.2		0.29956	0.21375	0.09599	0.03090	0.00770	0.00156	0.00026	0.00003	
4.4		0.29132	0.21209	0.09851	0.03297	0.00857	0.00181	0.00032	0.00004	
4.6		0.28369	0.21032	0.10080	0.03501	0.00946	0.00208	0.00038	0.00006	
4.8		0.27662	0.20848	0.10289	0.03700	0.01038	0.00238	0.00046	0.00007	0.00001
5.0		0.27005	0.20658	0.10478	0.03893	0.01132	0.00269	0.00054	0.00009	0.00001

2.2 実測値の適応

椎名ら⁹⁾は、塩化チオニルを触媒とする異性化反応に関する研究で、オレイン酸メチル ($\nu=9$) の二重結合分布を測定している。Table-2 に、実測された位置異性体のモル分率を、 $x(j|t)_{\text{obs}}$ として示した。 $x(j|t)_{\text{obs}}$ より、 $(j-\nu)^2 x(j|t)_{\text{obs}}$ をもとめ、それらの総和を σ_{jt}^2 として、これにより、 $\langle k \rangle (=2\sigma_{jt}^2)$ 及び $\lambda (= \langle k \rangle / t)$ をもとめ、Table-2 に示した。Table-2 の $x(j|t)_{\text{calc}}$ は、この λ を式 (24) に代入して得た位置異性体のモル分率である。

Subbaram ら⁹⁾は、ペトロセリン酸メチル ($\nu=6$)、オレイン酸メチル ($\nu=9$)、及び、エルカ酸メチル ($\nu=13$) の水素添加反応における二重結合分布を測定している (Table-3)。反応時間 0 における $x(j|t)_{\text{obs}}$ より、 $\langle j \rangle_0 = 0.005(\nu-1) + 0.995\nu \approx \nu$ となる。 $(j-\nu)^2 x(j|t)_{\text{obs}}$ の総和を σ_{jt}^2 とし、 $\sigma_{jt}^2 - \sigma_{j0}^2$, $\langle k \rangle$, λ をもとめ、Table-3 に示した。Table-3 の $x(j|t)_{\text{calc}}$ は、この λ を式

(24) に代入して得た位置異性体のモル分率である。実測値と計算値はよい一致を示している。 λ は、触媒量に比例していないが、反応系内に触媒毒が存在するときこのような結果が得られる¹⁰⁾。

Knegtel ら¹¹⁾による、オレイン酸メチルの水素添加反応における二重結合分布の測定結果についても同様の検討を行い、Table-4 に示した。反応時間 0 における $x(j|t)_{\text{obs}}$ より、 $\langle j \rangle_0 = 0.03 \times 8 + 0.97 \times 9 \approx 9.0$ となる。 σ_{jt}^2 , $\sigma_{jt}^2 - \sigma_{j0}^2$, $\langle k \rangle$, λ をもとめ、Table-4 に示した。Table-4 の $x(j|t)_{\text{calc}}$ は、式 (31)、つまり、次式によりもとめた。

$$\begin{aligned}
 x(j|t)_{\text{calc}} = & 0.03 \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{1}{2} \right)^{2k} \binom{2k}{k+8-j} \frac{(\lambda t)^k}{k!} e^{-\lambda t} \\
 & + 0.97 \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{1}{2} \right)^{2k} \binom{2k}{k+9-j} \frac{(\lambda t)^k}{k!} e^{-\lambda t}
 \end{aligned}
 \quad (38)$$

実測値と計算値は非常によい一致を示している。また、 λ もほぼ一定の値になっている。

平衡二重結合分布について若干言及しておく。**Table-5** に、各種直鎖オレフィンの平衡二重結合分布の実測値¹²⁾、及び、式 (37) による計算値を示した。実測値によれば、 $x(1|\infty)=x(n|\infty)<x(2|\infty)=\dots=x(n-1|\infty)$ と

なり、式 (37) も確かにこれを満足する。しかし、実測値は、式 (37) が示す $x(1|\infty)=(1/2)x(2|\infty)$ 等の関係にはなっていない。この結果によれば、前節でもとめた確率関数 $x(j|t)$ が、たとえ $v(j|k)$ として、漸化式 (19) を用いたとしても、末端への二重結合分布が無視しえないほど大のときには、適応しえないことを示して

Table-2 Double bond distribution in the isomerization of methyl oleate with 1% SOCl_2 at different temperatures for 120 min by Shiina and Hashimoto⁹⁾.

React. temp. (°C)	j $(j-\nu)^2$	6 9	7 4	8 1	9 0	10 1	11 4	12 9	σ_{jt}^2 (—)	$\langle k \rangle$ (—)	λ (min ⁻¹)
180	$x(j t)_{\text{obs}}$ $(j-\nu)^2 \cdot x(j t)_{\text{obs}}$		0.01 0.04	0.04 0.04	0.94 0.00	0.01 0.01			0.09	0.18	0.0015
	$x(j t)_{\text{calc}}$			0.04	0.92	0.04					
200	$x(j t)_{\text{obs}}$ $(j-\nu)^2 \cdot x(j t)_{\text{obs}}$	0.01 0.09	0.02 0.08	0.04 0.04	0.90 0.00	0.02 0.02	0.01 0.04		0.27	0.54	0.0045
	$x(j t)_{\text{calc}}$		0.01	0.10	0.78	0.10	0.01				
220	$x(j t)_{\text{obs}}$ $(j-\nu)^2 \cdot x(j t)_{\text{obs}}$	0.01 0.09	0.05 0.20	0.08 0.08	0.76 0.00	0.07 0.07	0.02 0.08	0.01 0.09	0.61	1.22	0.0102
	$x(j t)_{\text{calc}}$		0.03	0.17	0.60	0.17	0.03				
250	$x(j t)_{\text{obs}}$ $(j-\nu)^2 \cdot x(j t)_{\text{obs}}$	0.01 0.09	0.04 0.16	0.11 0.11	0.65 0.00	0.12 0.12	0.06 0.24	0.01 0.09	0.81	1.62	0.0135
	$x(j t)_{\text{calc}}$	0.01	0.04	0.19	0.52	0.19	0.04	0.01			

Table-3 Double bond distribution in the hydrogenation of mono-ethenoid methyl esters with commercial Rufert nickel catalyst at 190°C under 20 psig by Subbaram and Youngs⁹⁾.

Methyl ester	Cat. (%)	t (min)	j $(j-\nu)^2$	$\nu-4$ 16	$\nu-3$ 9	$\nu-2$ 4	$\nu-1$ 1	ν 0	$\nu+1$ 1	$\nu+2$ 4	$\nu+3$ 9	$\nu+4$ 16	$\langle j \rangle_0$ (—)	σ_{jt}^2 (—)	σ_{jo}^2 (—)	$\langle k \rangle$ (—)	λ (min ⁻¹)
Petroselinic acid ($\nu=6$)		0	$x(j t)_{\text{obs}}$ $(j-\nu)^2 \cdot x(j t)_{\text{obs}}$				0.005 0.005	0.995 0.000					6.0	0.005			
	0.075	30	$x(j t)_{\text{obs}}$ $(j-\nu)^2 \cdot x(j t)_{\text{obs}}$			0.039 0.156	0.189 0.189	0.543 0.000	0.189 0.189	0.039 0.156				0.690	0.685	1.370	0.046
			$x(j t)_{\text{calc}}$			0.031	0.183	0.565	0.183	0.031							
Oleic acid ($\nu=9$)		0	$x(j t)_{\text{obs}}$ $(j-\nu)^2 \cdot x(j t)_{\text{obs}}$				0.005 0.005	0.995 0.000					9.0	0.005			
	0.200	30	$x(j t)_{\text{obs}}$ $(j-\nu)^2 \cdot x(j t)_{\text{obs}}$				0.082 0.082	0.787 0.000	0.095 0.095	0.036 0.144				0.321	0.316	0.632	0.021
			$x(j t)_{\text{calc}}$			0.009	0.117	0.747	0.117	0.009							
	0.400	30	$x(j t)_{\text{obs}}$ $(j-\nu)^2 \cdot x(j t)_{\text{obs}}$			0.051 0.204	0.148 0.148	0.590 0.000	0.145 0.145	0.052 0.208	0.014 0.126			0.831	0.826	1.652	0.055
			$x(j t)_{\text{calc}}$		0.005	0.040	0.197	0.516	0.197	0.040	0.005						
Erucic acid ($\nu=13$)		0	$x(j t)_{\text{obs}}$ $(j-\nu)^2 \cdot x(j t)_{\text{obs}}$				0.005 0.005	0.995 0.000					13.0	0.005			
	0.200	30	$x(j t)_{\text{obs}}$ $(j-\nu)^2 \cdot x(j t)_{\text{obs}}$			0.029 0.116	0.137 0.137	0.693 0.000	0.120 0.120	0.021 0.084				0.457	0.452	0.904	0.030
			$x(j t)_{\text{calc}}$			0.017	0.148	0.669	0.148	0.017							
	0.400	30	$x(j t)_{\text{obs}}$ $(j-\nu)^2 \cdot x(j t)_{\text{obs}}$		0.021 0.189	0.068 0.272	0.188 0.188	0.427 0.000	0.193 0.193	0.071 0.284	0.021 0.189	0.010 0.160		1.475	1.470	2.940	0.098
			$x(j t)_{\text{calc}}$	0.003	0.018	0.074	0.219	0.372	0.219	0.074	0.018	0.003					

Table-4 Double bond distribution in the hydrogenation of methyl oleate with 3% nickel on kieselguhr catalyst (nickel content 20%) at 180°C under the stream of hydrogen by Knegt, Boelhouwer, Tels and Waterman¹¹⁾.

t (min)	j $(j-\nu)^2$	5 16	6 9	7 4	8 1	9 0	10 1	11 4	12 9	13 16	σ_{jt}^2 (—)	$\sigma_{jt}^2 - \sigma_{jo}^2$ (—)	$\langle k \rangle$ (—)	λ (min ⁻¹)
0	$x(j t)_{\text{obs}}$ $(j-\nu)^2 \cdot x(j t)_{\text{obs}}$				0.03 0.03	0.97 0.00					0.03	0.00		
5	$x(j t)_{\text{obs}}$ $(j-\nu)^2 \cdot x(j t)_{\text{obs}}$				0.14 0.14	0.73 0.00	0.11 0.11	0.02 0.08			0.33	0.30	0.60	0.12
	$x(j t)_{\text{calc}}$			0.01	0.13	0.74	0.11	0.01						
10	$x(j t)_{\text{obs}}$ $(j-\nu)^2 \cdot x(j t)_{\text{obs}}$			0.03 0.12	0.18 0.18	0.58 0.00	0.17 0.17	0.04 0.16			0.63	0.60	1.20	0.12
	$x(j t)_{\text{calc}}$			0.03	0.19	0.59	0.17	0.02						
15	$x(j t)_{\text{obs}}$ $(j-\nu)^2 \cdot x(j t)_{\text{obs}}$		0.02 0.18	0.07 0.28	0.23 0.23	0.39 0.00	0.19 0.19	0.07 0.28	0.03 0.27		1.43	1.40	2.80	0.19
	$x(j t)_{\text{calc}}$		0.02	0.08	0.22	0.38	0.21	0.07	0.02					
25	$x(j t)_{\text{obs}}$ $(j-\nu)^2 \cdot x(j t)_{\text{obs}}$		0.04 0.36	0.08 0.32	0.24 0.24	0.27 0.00	0.23 0.23	0.09 0.36	0.05 0.45		1.96	1.93	3.86	0.15
	$x(j t)_{\text{calc}}$		0.03	0.10	0.23	0.31	0.21	0.09	0.03					
35	$x(j t)_{\text{obs}}$ $(j-\nu)^2 \cdot x(j t)_{\text{obs}}$		0.05 0.45	0.10 0.40	0.20 0.20	0.29 0.00	0.20 0.20	0.10 0.40	0.06 0.54		2.19	2.16	4.32	0.12
	$x(j t)_{\text{calc}}$	0.01	0.03	0.10	0.22	0.29	0.21	0.10	0.03	0.01				

Table-5 Equilibrium double bond distribution of various n -olefins observed¹²⁾ and that calculated by equation (37).

n -Olefins	$n+1$	Temp. (°C)	$x(1 \infty), x(n \infty)$		$x(2 \infty), \dots, x(n-1 \infty)$	
			obs ¹²⁾	calc	obs ¹²⁾	calc
Butene	4	190	0.055	0.250	0.890	0.500
Butene	4	350	0.107	0.250	0.786	0.500
Butene	4	630	0.174	0.250	0.652	0.500
Pentene	5	190	0.030	0.167	0.470	0.333
Hexene	6	190	0.020	0.125	0.320	0.250
Heptene	7	190	0.015	0.100	0.243	0.200
Octene	8	190	0.013	0.083	0.195	0.167
Nonene	9	190	0.010	0.071	0.164	0.143

いる。

東京工業試験所（現化学技術研究所）天然有機化学部椎名久子先生には、文献 8) の詳細について御教示いただいた。

（昭和 54 年 6 月 9 日受理）

文 献

- 1) F. Asinger, "Mono-Olefins, Chemistry and Technology", Pergamon Press, Oxford (1968) chapter 12
- 2) 三井生喜雄, "接触還元反応 (上)", 東京化学同人(1970) p. 10
- 3) 斯波忠夫, 慶伊富長, 尾崎 萃, "触媒化学概論", 共立出版 (1968) p. 126
- 4) Y. Kubota, *Fette, Seifen, Anstrichm.*, **78**, 118 (1976)
- 5) 依田 浩, 尾崎俊治, 中川覃夫, "応用確率論", 朝倉書店 (1977) p. 23, 50
- 6) D.V. Lindley, "確率統計入門 (1) 確率", 培風館 (1968) p. 202
- 7) 依田 浩, 尾崎俊治, 中川覃夫, "応用確率論", 朝倉書店 (1977) p. 56
- 8) 椎名久子, 橋本哲太郎, 油化学, **19**, 153 (1970)
- 9) M.R. Subbaram, C.G. Youngs, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **41**, 150 (1964)
- 10) 丸銭詔司, 油化学, **22**, 720 (1973)
- 11) J.T. Knegt, C. Boelhouwer, M. Tels, H.I. Waterman, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **34**, 336 (1957)
- 12) 文献 1, p. 1024, 1025