[一般論文]

アニリン誘導体の水素化脱窒素反応 (第1報)

アニリン誘導体の化学構造と反応性

三木 康朗*, 杉本 義一

物質工学工業技術研究所機能表面化学部触媒反応研究室, 305-8565 茨城県つくば市東 1-1

(平成9年4月8日受理)

2-プロピルアニリン (2-PA), *N*-プロピルアニリン (*N*-PA) および γ -フェニルプロピルアミン (γ -PPA) の反応をバッチ式小型オートクレーブを用い, 硫化 Ni-Mo/Al₂O₃ 触媒上, 温度 300~350℃, 水素初圧 12 MPa, 反応時間 15~120 min で行い, 含窒素化合物の構造と反応性の関係を調べた。生成物の組成は, (1) 分解を伴わない水素化物, (2) 脱窒素生成物, (3) 脱窒素中間体が共存する含窒素化合物に付加した付加生成物, および (4) 脱窒素生成物の再分解生成物の4化合物タイプに大別された。

(1) として, 2-PA から 2-プロピルシクロヘキサノアミンが, *N*-PA から *N*-プロピルシクロヘキサノアミンが生成し, γ -PPA の水素化物は認められなかった。(2) として, 2-PA からプロピルシクロヘキサノアミンが, *N*-PA からプロパンとシクロヘキサノアミンが, γ -PPA からプロピルベンゼンが主として生成した。(3) として, 2-PA から分子量 259 の化合物が, *N*-PA から分子量 175, 177 および 181 の化合物が, γ -PPA から分子量 253 の化合物が主として生成した。付加化合物の生成量は γ -PPA の反応で非常に高く, その再分解は γ -PPA の脱窒素に比べて困難であった。(4) はいずれの反応においてもわずかであった。反応全体に対するネットワークを提案した。

1. 緒 言

石油留分には酸素, 窒素, 硫黄などを有するヘテロ化合物が含まれているが, 含窒素化合物および含硫黄化合物は, 貯蔵安定性の向上や燃焼の際の環境保全の面から, 水素化精製の対象にされてきた。特に含窒素化合物については, 近年の世界的規模での環境汚染の進行が重要視される中で, 燃焼に伴う窒素酸化物排出の低減化および脱硫反応等の水素化精製用触媒の活性低下抑止の観点から, その低減化が要求される状況になってきており, 従来以上に高度な脱窒素率の達成が求められている。脱窒素反応では, 分解生成物のアルキル化により, 初期の含窒素化合物よりも反応性の低い化合物が生成することがあり^{1)~7)}, また燃料油中には種々の脱窒素反応性の異なる化合物が含まれている。したがって, 高い脱窒素率を得るためには, 燃料油中の脱窒素反応性の低い化合物および反応中間体の脱窒素反応にも有効な触媒が要求される。

触媒の脱窒素活性を測定するためのテスト反応としてはキノリン^{5)~14)}, ピリジン^{2)~4),15),16)} およびインドール^{6),17)} 等が広く用いられており, 反応経路等についても詳細に研究されているが, 高い脱窒素率と関係する難脱窒素反応性の反応中間体の挙動については十分には解明されていない。ここでは, 含窒素化合物の構造と反応性の関係を明らかにする目的で, 窒素原子とプロピル基がベンゼン環に並列に結合した 2-プロピルアニリン, プロピル基とベンゼン環の間に窒素原子が存在する *N*-プロピルアニリン, および窒素原子とベンゼン環の間にプロピル基が存在する γ -フェニルプロピルアミンの3種類の含窒素化合物について, 水素化, 水素化脱窒素, 付加化合物の生成等に対す

る反応性を研究した。

2. 実 験

2.1. 試料

反応用試料油として, ヘキサデカンに 2-プロピルアニリン, *N*-プロピルアニリンおよび γ -フェニルプロピルアミンをそれぞれ単独で 10 wt% 加え, さらに分析のための内部標準としてオクタンを 2 wt% 加えた3種類の混合液を調製した。

触媒は, 3% NiO-15% MoO₃/Al₂O₃ (Ketjen-153) のタブレットを粉砕し, 10~20 メッシュ粒分をふるい分けした後, 20 wt% の元素硫黄粉末と 12 MPa の水素を加え, オートクレーブ中, 450℃ で予備硫化処理した。さらに反応に先立って, 予備硫化後の触媒 0.5 g と元素硫黄粉末 0.025 g を細長い石英ガラス管に詰め, 容器ごとオートクレーブに挿入し, 水素圧 12 MPa, 温度 450℃ で再度硫化処理した。

2.2. 反応装置および操作法

反応には内容積 40 ml の振とう式ステンレス鋼製マイクロオートクレーブを用い, 反応用試料 10 ml および上記ガラス容器中の触媒 0.5 g を加え, 水素初圧 12 MPa, 温度 300, 325 および 350℃, 反応時間 15, 30, 60 および 120 min で反応させた。

2.3. 生成物の分析

反応生成液は OV-1 溶融シリカ毛管カラムを備えたガスクロマトグラフ-水素炎検出器 (GC-FID), ガスクロマトグラフ-質量分析器 (GC-MS) およびガスクロマトグラフ-窒素検出器 (GC-NPD) を用いて分析した。詳細については前に報告した¹⁸⁾。

* 連絡先

○: 300℃, ●: 325℃, △: 350℃.

Fig. 1 Comparison of Conversions among Reactions of 2-Propylaniline, *N*-Propylaniline, and γ -Phenylpropylamine

3. 結果および考察

3.1. 相対的反応性および生成物分布

2-プロピルアニリン、*N*-プロピルアニリンおよび γ -フェニルプロピルアミンの相対的反応性をそれらの減少率の値で比較し、Fig. 1に示す。3化合物の中では γ -フェニルプロピルアミンが最も反応性が高く、*N*-プロピルアニリンは2-プロピルアニリンよりもわずかに反応性が高かった。

生成物の組成は後述するように、分解を伴わない水素化物、脱窒素生成物、脱窒素中間体が共存する含窒素化合物に付加した付加生成物および脱窒素生成物の再分解生成物の4化合物タイプに大別された。

3.2. 分解を伴わない水素化物

原料含窒素化合物の水素化物としては、2-プロピルアニリン(2-PA)から *cis*- および *trans*-2-プロピルシクロヘキサミンが、*N*-プロピルアニリン(*N*-PA)から *N*-プロピルシクロヘキサミン(*N*-PCHA)が生成したが、 γ -フェニルプロピルアミンの水素化物は認められなかった。Fig. 2に水素化物が認められた上記2化合物について、水素化物の収率と反応時間の関係を示す。2-PAの300℃における反応では、2-プロピルシクロヘキサミン類(PCHAs)の収率は反応時間60 minの付近で極大となり、この段階でPCHAsの生成速度(2-PAの水素化速度)と脱窒素速度がほぼ等しいことになる。この時の2-PAとPCHAsの濃度はそれぞれ68.4% (Fig. 1) および1.91% (Fig. 2)であり、2-PAの水素化速度およびPCHAsの脱窒素速度はそれぞれ2-PA濃度およびPCHAs濃度に一次で

2-PA ○: 300℃, ●: 325℃.
N-PA △: 300℃, ▲: 325℃, □: 350℃.

Fig. 2 Yields of Hydrogenated N-Containing Compounds with MW of 141

あると仮定すると、両反応の速度定数の比はこの時の濃度比の逆数、すなわちPCHAsの脱窒素速度定数の方が約35倍大きいことになる。

N-PAの300℃における反応では、*N*-PCHAの収率は反応時間30 minの付近で極大となった。この時の*N*-PAと*N*-PCHAの濃度はそれぞれ78.0% (Fig. 1) および1.57% (Fig. 2)であり、2-PAの場合と同様に、*N*-PAの水素化速度(*N*-PCHAの生成速度)および*N*-PCHAの分解速度はそれぞれ*N*-PA濃度および*N*-PCHA濃度に一次であると仮定すると、*N*-PCHAの分解速度定数は*N*-PAの水素化速度定数の約50倍大きいことになる。

3.3. アニリンの生成

N-プロピルアニリンの反応においては、脱プロピルによるアニリンの生成が認められた。したがって、*N*-プロピルアニリンの脱窒素には、上述の*N*-プロピルシクロヘキサミンを経由する経路と、アニリンを経由する経路があることが示唆される。Fig. 3に、各温度について反応時間とアニリン収率の関係を示す。温度300℃および325℃ではアニリン収率は反応時間とともに増大し、アニリンの転換速度が比較的遅いことが示唆された。温度350℃では系内の*N*-プロピルアニリン濃度の減少が著しく(Fig. 1)、反応時間30 min付近でアニリン収率が極大となり、その後はアニリンの生成速度よりも分解速度の方が速くなることが示された。アニリン濃度極大時における*N*-プロピルアミン濃度およびアニリン濃度は、それぞれ39.2% (Fig. 1) および5.63% (Fig. 3)であった。この場合も*N*-プロピルアニリンの分解速度(アニリンの生成速度)およびアニリンの転換速度(水素化および脱窒素)はそれぞれ*N*-プロピルアニリンおよびアニリン濃度に一次であると仮定すると、アニリンの転換速度定数は*N*-プロピルアニリンの分解速度定数の約7倍大きいことになり、上述のアニリンの転換速度が比較的遅いと考えられた結果と一致する。アニリンの水素化物であ

Fig. 3 Yields of Aniline from *N*-Propylaniline

Fig. 4 Yields of Addition Compounds Formed in 2-PA Reaction

るシクロヘキサンアミンの生成は全く認められなかったが、後述するように *N*-プロピルアニリンの脱窒素生成物はシクロヘキサンが主成分で、ベンゼンの収率は非常に低かったことから、アニリンの転換反応は主として水素化反応であり、生成したシクロヘキサンアミンの脱窒素反応は非常に速いと考えられた。

3.4. 脱窒素生成物

2-プロピルアニリンの反応における主脱窒素生成物はプロピルシクロヘキサンで、そのほかにプロピルシクロヘキセンおよびプロピルベンゼンが生成した。さらに、それらの異性体として、ブチルシクロペンタン、イソプロピルベンゼンおよび分子量 124 の 2 種類の化合物の生成が認められた。

N-プロピルアニリンの反応における主脱窒素生成物はプロパ

Fig. 5 Yields of Addition Compounds Formed in *N*-PA Reaction

ンとシクロヘキサンで、そのほかにシクロヘキセンおよびベンゼンの生成が認められた。ベンゼンの収率は反応温度および反応時間が增大するにつれて増大したが、最高でも 1.4 wt% であった。

γ -フェニルプロピルアミンの反応における主脱窒素生成物はプロピルベンゼンで、そのほかに少量のプロピルシクロヘキサン、ブチルシクロペンタン、イソプロピルベンゼン、プロピルシクロヘキセンおよび 2 種類のその異性体が生成した。また、少量（最高でも 1 wt% 以下）のエチルベンゼンおよびトルエンの生成が認められた。エチルベンゼンおよびトルエンは脱窒素で生成したプロピルベンゼンの二次的分解ではなく、 γ -フェニルプロピルアミンの分解で直接生成したと考えている。

3.5. 付加化合物の生成

著者は、チオフェン類の水素化脱硫反応において、脱硫反応中間体が共存する含硫黄化合物に付加する反応が並発的に起こり、その起こりやすさはベンゾチオフェンで大きく、ジベンゾチオフェンでは小さいこと等を示した¹⁹⁾。ここにおける脱窒素反応でも付加化合物の生成が認められたが、その生成率は用いた含窒素化合物の構造に大きく依存した。付加化合物の収率と反応時間の関係を Figs. 4~6 に示す。

Fig. 4 は 2-プロピルアニリンの反応における付加化合物の収率を示す。付加化合物（3 種類）はいずれも 259 の分子量を有しており、脱窒素中間体であるプロピルシクロヘキセンが水素化される前に 2-プロピルアニリンに付加したものと考えられる。質量スペクトルの解析からは、これらの化合物はフェニルプロピル-2-プロピルアニリンと考えられた²¹⁾。付加化合物の合計収率は 300°C では反応時間 30 min で極大となり、325°C では反応時間とともに減少した。付加化合物の収率は最高でも 2.3 wt% と比較的低く、2-プロピルアニリンの反応では付加化合物は比較的生成しにくく、また生成した付加化合物の分解は比較的困難でないことが示唆された。

Fig. 5 は *N*-プロピルアニリンの反応における付加化合物の

□: 300°C, ■: 325°C.

Fig. 6 Yields of Addition Compounds Formed in γ -PPA Reaction

合計収率を示す。付加化合物の分子量は 175, 177 および 181 であった。分子量から判断すると、これらの付加化合物は *N*-プロピルアニリンにプロピレンが付加した化合物、およびアニリンにシクロヘキセンが付加した化合物およびその水素化物と考えられる。著者らが合成した分析用標準化合物²¹⁾との照合(質量スペクトルおよびカラム保持時間)の結果、分子量 175 および 181 の化合物はそれぞれ *N*-シクロヘキシルアニリンおよび *N*-シクロヘキシルシクロヘキサンアミンであり、分子量 177 の化合物は質量スペクトル解析により *N,N'*-ジプロピルアニリンと考えられた²¹⁾。付加化合物の収率は、2-プロピルアニリンの反応に比べて 2 倍ほど高く、温度 325°C では反応時間とともに増大し、温度 325°C では反応時間 60 min で極大となった。このことから、*N*-プロピルアニリンの反応における付加反応は 2-プロピルアニリンの反応における付加反応よりも起こりやすく、また生成した付加化合物と *N*-プロピルアニリンの相対的反応性は、2-プロピルアニリンからの付加生成物と 2-プロピルアニリンの相対的反応性よりも低いことが示された。

Fig. 6 は γ -フェニルプロピルアミンの反応における付加化合物の収率を示す。主成分は分子量 253 の化合物で、分子量 259 の化合物がわずかに生成した。したがって、付加反応は主として γ -フェニルプロピルアミンの脱窒素中間体であるアリルベンゼン、あるいはプロピルシクロヘキセンが共存する γ -フェニルプロピルアミンに付加する反応と考えられ、質量スペクトル解析により分子量 253 および 259 の化合物はそれぞれジフェニルプロピルアミンおよびフェニルプロピル-シクロヘキシルプロピルアミン (Fig. 11 参照) と考えられた²¹⁾。付加化合物の収率は非常に高く、最高 40% 近くに達した。いずれの温度においても、付加化合物の収率は反応時間 30 min で極大となった。したがって、この時の付加化合物の分解は γ -フェニルプロピルアミンの反応(水素化脱窒素)よりはるかに困難であるが、2-プロピルアニリンおよび *N*-プロピルアニリンの反応よりは容易であることが示された。

著者らは前に本研究と同一の触媒および反応装置を用い、類似の反応条件下で行ったキノリンの水素化脱窒素反応について報告した²⁰⁾が、この場合には分子量 257, 259 および 263 の 3 種類の含窒素付加化合物が生成し、この含窒素付加化合物の脱窒素に対応して窒素原子を含まない付加化合物の収率が増大し、含窒素付加化合物は炭素原子に配位した構造であることが示唆された。一方、ここで用いた反応では付加化合物の脱窒素に伴う窒素原子を含まない付加化合物の収率の増大は認められず、含窒素付加化合物は窒素原子に配位した構造であることが示唆された。従来報告されている含窒素付加化合物はいずれも窒素原子に配位した構造をしており^{21-7), 15), 16)}、ここに示す結果と一致し、むしろキノリンが特殊な反応性を有すると考えられる。さらに、キノリンの反応で生成した分子量 259 の含窒素付加化合物は、本研究において 2-プロピルアニリンの反応で生成した分子量 259 の含窒素付加化合物と同様にプロピルシクロヘキセンが 2-プロピルアニリンに付加した構造と考えられたが、両者の質量スペクトルおよびカラム保持時間は全く異なり²⁰⁾、前者は炭素原子に配位、後者は窒素原子に配位していると考えられた。キノリンの脱窒素は一般に 2-プロピルアニリンを経由して進行すると考えられているが、上記結果は、キノリンの反応で生成した分子量 259 の化合物は 2-プロピルアニリンにプロピルシクロヘキセンが付加して生成したのではなく、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリンにプロピルシクロヘキセンが付加し、それが水素化開環した可能性を示唆している。

3.6. 脱窒素生成物の二次的分解反応

脱窒素化合物の二次的分解生成物と考えられる分子量の小さな化合物の生成がわずかに認められた。2-プロピルアニリンの反応ではシクロヘキサンが最高 0.1 wt% の収率で生成した。*N*-プロピルアニリンの反応では、二次的分解生成物と考えられる化合物の生成は認められなかった。 γ -フェニルプロピルアミンの反応ではトルエンおよびエチルベンゼンが最高収率約 1 wt% で生成したが、上述したように、これらは γ -フェニルプロピルアミンから直接生成したと考えている。

3.7. 脱窒素率

これまで述べてきたように、反応生成物は分解を伴わない水素化物、脱窒素生成物、付加生成物および脱窒素生成物の再分解生成物の 4 化合物タイプに大別された。そこで、このように分類した時の各留分の収率をモル% に換算し、その時の付加生成物、脱窒素生成物および二次的分解生成物の収率の和を脱窒素率とし、Fig. 7 および Fig. 8 に各反応における脱窒素率を反応時間の関数として示す。いずれの温度においても γ -フェニルプロピルアミンの脱窒素率が最も高かった。2-プロピルアニリンと *N*-プロピルアニリンでは、温度 300°C では前者の脱窒素率が高く、325°C では後者の脱窒素率が高かった。その理由は明らかではないが、*N*-プロピルアニリンの脱窒素は、水素化による *N*-プロピルシクロヘキシルアミンを経由する経路と、脱プロピル化によるアニリンを経由する経路で進行する。そこで、水素化よりも脱アルキルの活性化エネルギーの方が大きいと考ええると、高温下で 2-プロピルアニリンよりも *N*-プロピルアニリンの脱窒素率が高くなることが説明できる。

3.8. 反応ネットワーク

これまで述べてきた結果をまとめて反応ネットワークとして

Fig. 7 HDN Percentage at 300°C

Fig. 8 HDN Percentage at 325°C

Fig. 9 Reaction Network of 2-PA

Figs. 9~11 に示す。付加化合物には質量スペクトル解析から得られた構造またはその一部を用いた。

2-プロピルアニリンの脱窒素は2-プロピルシクロヘキサミンを経由して進行し、脱窒素生成物はプロピルシクロヘキセ

Fig. 10 Reaction Network of *N*-PA Fig. 11 Reaction Network of γ -PPA

ンの水素化によるプロピルシクロヘキサミンが主であり、またプロピルシクロヘキセンが2-プロピルアニリンの窒素原子に付加して分子量 259 の化合物を生成する。

N-プロピルアニリンの脱窒素は、*N*-プロピルシクロヘキサミンを経由する経路と、脱プロピルによるアニリンを経由する経路で進行し、いずれの経路を経由しても主となる脱窒素生成物はプロピレンおよびシクロヘキセンの水素化によるプロパンおよびシクロヘキサンである。また、プロピレンが *N*-プロピルアニリンの窒素原子に付加して分子量 177 の化合物が生成し、シクロヘキセンがアニリンおよびシクロヘキサミンの窒素原子に付加して、分子量 175 および 181 の化合物を生成する。

γ -フェニルプロピルアミンの脱窒素は芳香環の水素化を伴わずに進行し、脱窒素生成物としてアリルベンゼンの水素化によってプロピルベンゼンが生成し、またアリルベンゼンおよびアリルシクロヘキサミンが γ -フェニルプロピルアミンの窒素原子に付加して分子量 253 および 259 の化合物を生成する。

γ -フェニルプロピルアミンの反応では付加反応が起こりやすく、また生成した付加化合物の再分解は γ -フェニルプロピル

アミンの反応に比べて困難である。

4. 結 論

2-プロピルアニリン (2-PA), *N*-プロピルアニリン (*N*-PA) および γ -フェニルプロピルアミン (γ -PPA) の反応性は、窒素原子が芳香環に隣接している化合物 (NCa; 2-PA および *N*-PA) と隣接していない化合物 (NCs; γ -PPA) とで大きく異なった。

NCs の脱窒素は主として芳香環の水素化を経ずに進行し、NCa の脱窒素は芳香環の水素化を経由して進行すると考えられた。

NCs は NCa に比べて脱窒素反応性が著しく高かった。

NCs は NCa に比べて含窒素付加化合物の収率が著しく高かった。

含窒素付加化合物はいずれも脱窒素反応中間体が共存する含窒素化合物の窒素原子に配位した構造と考えられた。

上記 3 化合物の脱窒素反応に対して、付加化合物の生成を含めた反応ネットワークを提案した。

References

- 1) Hadjiloizou, G. C., Butt, J. B., Dranoff, J. S., *J. Catal.*, **135**, 27 (1992).
- 2) Sonnemans, J., Neyens, W. J., Mars, P., *J. Catal.*, **34**, 230 (1974).
- 3) Anabtawi, J. A., Mann, R. S., Khulbe, K. C., *J. Catal.*, **63**, 456 (1980).
- 4) Gupta, R. K., Mann, R. S., Gupta, A. K., *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **28**, 641 (1978).
- 5) Kafka, Z., Kuras, M., Novac, J., Vodicka, L., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **321**, 475 (1985).
- 6) Flinn, R. A., Larson, O. A., Beuther, H., *Hydrocarbon Process.*, **42**, (9), 129 (1963).
- 7) Satterfield, C. N., Yang, S. H., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **23**, 11 (1984).
- 8) Glola, F., Lee, V., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **25**, 918 (1986).
- 9) Ahmed Kadry Aboul-Gheit, *Can. J. Chem.*, **53**, 2575 (1975).
- 10) Satterfield, C. N., Cocchetto, J. F., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **20**, 53 (1981).
- 11) Shih, S. S., Katzer, J. R., Kwart, H., Stiles, A. B., *ACS Div. Pet. Chem. Prepr.*, **22**, 919 (1977).
- 12) Satterfield, C. N., Gultekln, S., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **20**, 62 (1981).
- 13) Eijssbouys, S., Sudhakar, C., de Beer, V. H. J., Prins, R., *J. Catal.*, **127**, 605 (1991).
- 14) Eijssbouys, S., de Beer, V. H. J., Prins, R., *J. Catal.*, **127**, 619 (1991).
- 15) McIlvried, H. G., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **10**, 125 (1971).
- 16) Sonnemans, J., van den Berg, G. H., Mars, P., *J. Catal.*, **31**, 220 (1973).
- 17) Plive, J.-L., Biyoko, S., Moulinas, C., Geneste, P., *Appl. Catal.*, **19**, 165 (1985).
- 18) Miki, Y., Sugimoto, Y., *Nippon Kagaku Kaishi*, **1983**, 697 (1983).
- 19) Miki, Y., Sugimoto, Y., Yamadaya, S., *Sekiyu Gakkaishi*, **35**, (4), 332 (1992); **36**, (1), 32 (1993); **37**, (4), 386 (1994); **39**, (2), 96 (1996).
- 20) Miki, Y., Sugimoto, Y., *Nippon Kagaku Kaishi*, **1997**, 677 (1997).
- 21) Miki, Y., Sugimoto, Y., *Sekiyu Gakkaishi*, **41**, (2), 92 (1998).

Summary

Hydrodenitrogenation of Aniline Derivatives (Part 1) Chemical Structure of Aniline Derivatives and Their Reactivities

Yasuo MIKI and Yoshikazu SUGIMOTO

Catalyst Design Lab., Dept. of Surface Chemistry, National Institute of Materials and Chemical Research,
1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565

Comparative studies of hydrodenitrogenation of 2-propylaniline (2-PA), *N*-propylaniline (*N*-PA), and γ -phenylpropylamine (γ -PPA) in the presence of a sulfided Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst were made on the following four reactions: hydrodenitrogenation (HDN), hydrogenation without HDN, addition reaction of HDN intermediates to N-containing compounds, and secondary cracking of HDN products by using a batch method at temperatures ranging from 300 to 350°C, at hydrogen pressure of 12 MPa (cold charge), and reaction period of 15-120 min.

γ -PPA showed the highest reactivity for HDN among the above three compounds. 2-PA showed higher reactivity for HDN than that for *N*-PA at 300°C but lower reactivity at 325°C.

Hydrogenated N-containing compounds with *MW* of 141 were formed in the 2-PA and *N*-PA reactions. The rate constant for HDN of *MW* of 141 compounds from 2-PA was estimated to be about 35 times as large as that for hydrogenation of 2-PA, and the rate constant for HDN of *MW* of 141 compounds from *N*-PA was estimated to be about 50 times as large as that for hydrogenation of *N*-PA.

The main products of HDN from 2-PA, *N*-PA, and γ -PPA were propylcyclohexane, cyclohexane, and propylbenzene, respectively.

γ -PPA showed the highest reactivity for production of addition compounds whose activities were lower than the reactivities from γ -PPA. Overall reaction networks of these four reactions were proposed.

Keywords

Nitrogen compound, Hydrodenitrogenation, 2-Propylaniline, *N*-Propylaniline, γ -Phenylpropylaniline, Addition reaction