図 12 C_3H_6 反応率 x' と W/F の関係
 $m=1.05$

3.18, 5.36 で x' と W/F の関係を求め図 11 に示す結果を得た。また $m=1.05$ で 550°C , 570°C における測定を行ない、図 12 に示す結果を得た。この結果をエチレンのときと同様の手続きで解析し、 $r \propto P_P P_A^{0.5}$ なる結果を得た。ただし P_P はプロピレン分圧である。この結果からエチレンの場合と動力学的に似ていることがわかるから、速度式として (5), (6) 両式を検討してみた。

$$r = k_5 P_P P_A / (1 + b_5 P_A) \quad (5)$$

$$r = k_6 P_P P_A / (1 + b_6 P_A)^2 \quad (6)$$

両式とも直線のラングミュアプロットを与えたが、(5)式は定数が負の値になるので、不適当であった。したがって、(6)式が実

験結果を表現する速度式であり、この場合もアンモニアにより抑制されていることがわかる。

(6) 式はエチレンの場合の (2) 式と同形式であるから、比較のため両式の 570°C における定数値を次に示す。

エチレン		プロピレン	
k_2	0.056	k_6	0.104 (圧力単位)
b_2	1.82	b_6	2.63 (気圧)

この値からもわかるように、原料分圧を同じにすれば両者の速度には著しい差はない。モル比 1, 全圧 1 atm で、プロピレンは 0.0049, エチレンは 0.0035 (mol/g·cat·hr) の反応速度である。

以上のようにエチレン、プロピレン共通してアンモニアによる抑制を受け、酸触媒反応と考えられるが、エチレンの場合には C-C 結合の切断が起こらずに (高温では起こるが)、アセトニトリルを生ずるのに、プロピレンの場合には対応するニトリルであるプロピオニトリルを生成せず、アセトニトリルになる。これは Plate, Vol'pin²⁾ が酸化モリブデン・アルミナ系触媒による反応機構として提出し、同じ著者のその後の報告でも支持されているアミン中間体を経る機構により容易に理解される。すなわち、プロピレンから生成する中間体アミンは、イソプロピルアミンであり、第一アミンは生成しないから、アミンが脱水素してニトリルになる過程において、炭素原子を離す必要を生ずるものと理解される。本報の場合もアミン中間体を経るものであろう。

(本報告の一部は昭和 36 年 7 月, 第 10 回触媒討論会で報告)

水素化分解による *n*-ドデカンの合成

(昭和 40 年 6 月 29 日受理)

張 金 海・板 橋 国 夫^{*1}

ドデカン酸および関連化合物を各種金属硫化物および酸化物触媒の存在下において 300°C , 350°C で水素化分解し、*n*-ドデカンの収率と開裂の径路を検討した。

硫化モリブデン触媒はもっとも高い水素化活性を示し、*n*-ドデカンの収率はほぼ 90% に達したが、ニッケルやコバルト硫化物触媒では *n*-ウンデカンが主生成物であった。酸化物触媒はほぼその中間の結果を示した。*n*-ウンデカンの生成径路をたしかめるため、ドデカン酸をそれぞれの触媒の存在で窒素加圧下にオートクレーブ中で加熱した結果、 300°C 以上で炭酸ガスとその量に対応して *n*-ウンデカンが生成することがわかった。従って、水素化分解反応において触媒が活性な場合は水素化が優先して *n*-ドデカンを生じ、脱炭酸が優先する場合は *n*-ウンデカンを生ずるものと推定される。

関連化合物の水素化において、一般に含窒素化合物は含酸素化合物に較べてやや水素化され難いが、*n*-ウンデカンの副生率は少なかった。反応性はアルコール>酸>メチルエステル>ニトリル>アミン>アミドの順位であった。

1 緒 言

高級直鎖パラフィンの合成には脂肪酸およびその誘導体の水素化分解による方法がしばしばもちいられている。はじめに Schrauth ら¹⁾ はニッケル触媒をもちいて脂肪酸等を高温、高圧下に水素化分解し同一炭素数のパラフィンを得たとのべたが、Adkins ら²⁾ のラネーニッケル触媒による結果では炭素数の 1 個少ないパ

ラフィンが得られた。麦島³⁾ はこれらの点を検討しニッケル・ケイソウ土触媒で脂肪酸およびエステルを同様水素化分解し、炭素数の 1 個少ないパラフィンを得、Schrauth らの誤りを指摘した。

一方硫化モリブデン触媒による脂肪酸およびエステルの水素化分解ではほとんど対応するパラフィンを生じ^{4,5)}、この方法は純セタンの製法として利用されている^{6,7)}。

このようにニッケル系触媒と硫化モリブデン触媒とでは明らか

*1 King Hai CHANG, Kunio ITABASHI 日本大学理工学部工業化学科：東京都千代田区神田駿河台。

1) W. Schrauth et al., *Ber.*, 64, 1314 (1931); 65, 93 (1932).

2) H. Adkins et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 1092, 1095 (1931); 55, 1293 (1933).

3) 麦島, 工化, 42, 20 (1939).

4) 加藤, 燃料協会誌, 34, 82 (1945).

5) 板橋, 有機合成化学, 17, 287 (1959).

6) 秋田, 日特許, 134, 650 (1939).

7) 加藤, 燃料協会誌, 34, 40 (1945).

な相違があるが、その他の酸化物、硫化物触媒はどちらに近い作用を示すか、あるいは末端炭素の開裂はどのような経路によるのかは明らかにされていない。

著者らはこれらの点を明らかにするためドデカン酸の加圧水素化分解を各種酸化物、硫化物触媒の存在でおこなった。また硫化モリブデン触媒をもちいてドデカン酸誘導体を水素化し、生成するパラフィンの性状について調べた。

2 実 験

2.1 試 料

市販の特級試薬を蒸留、再結晶等により精製し表 1 のような物理定数を有するものを使用した。

表 1 試料の物理定数その他

化 学 名	融 点 (°C)	沸 点 (°C/mmHg)	d_4^{20}	n_D^{20}	酸 価	ケン化価
ウンデカン			0.742	1.4185		
ドデカン			0.751	1.4221		
ドデカン酸	40~42	152~ 154/4			279.8	
ドデカノール	18~22	148~ 149/20	0.8350	1.4459		
ドデシルアミン	24~26	248~ 250/760				
ドデカン酸メチルエステル		148~ 149/18	0.870	1.4319	6.5	263
ドデカン酸アミド	98~100				4.8	
ドデカノニトリル		133~ 134/8	0.829	1.4370		

2.2 触 媒

2.2.1 硫化モリブデン⁸⁾ チオモリブデン酸アンモニウムを希硫酸で分解して三硫化モリブデンを得、これを加圧水素化して二硫化モリブデンとした。

2.2.2 硫化ニッケル⁹⁾ 硝酸ニッケル水溶液に多硫化ナトリウム水溶液を加えて沈殿させた。ほぼ NiS_2 の組成を有する。

2.2.3 硫化コバルト¹⁰⁾ 塩化コバルト水溶液に多硫化ナトリウム水溶液を加えて沈殿させた。ほぼ CoS_3 の組成を有する。

2.2.4 酸化モリブデン モリブデン酸アンモニウムの水溶液に硝酸を加え沈殿する細かい結晶を 450°C で焼成して得た。 MoO_3 の組成である。

2.2.5 モリブデン酸コバルト・アルミナ¹¹⁾ 作友化学活性アルミナ 50 g を 2000 ml の水に懸濁させる。 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 12.3 g (0.01 mol) を水 200 ml にとかした液と $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 8.7 g (0.03 mol) を 200 ml の水にとかした液とをアルミナ懸濁液にはげしくかきまぜながら同時に加える。30 分かきまぜた後沈殿を口別、水洗、乾燥した。ついで燃焼管中で空気を通しながら 500°C で 2 時間焼成し、淡桃灰色の粉末 60 g を得た。この触媒は $3\text{CoO} \cdot 7\text{MoO}_3$ として 20% が含まれる。

2.2.6 酸化ニッケル¹²⁾ 硝酸ニッケルを空気気流中で 350°C で焼成して得た黒色の粉末である。

2.3 反応の装置と方法

たて型、電磁かきまぜ式オートクレーブの内容容 200 ml, 300 ml のものを使用した。材質は SUS 27 鋼である。

2.3.1 水素化分解の方法 反応は試料 0.1 mol, 触媒 0.01 mol をオートクレーブに取り、水素を 100 atm 前後圧入し、かきまぜながら一定速度で加熱、所定温度で反応させ、ゲージ圧の変化がなくなってから約 20 分間反応を続け、最初からの時間を反応時間とした。放冷後の終圧から見掛上の水素吸収量を算出した。

2.3.2 加熱分解の方法 試料ドデカン酸 0.1 mol, 触媒 0.01 mol をオートクレーブに取り、窒素を約 20 atm 圧入し、 350°C で、90 分加熱かきまぜた。

2.4 反応生成物の処理と分析

反応後内容物をエーテルで洗い出し、触媒を口別する。口液はエーテルを留去し、残分を生成物とし酸価、ケン化価、臭素価を測定するとともに生成物を Vigreux 型分留管をもちいて蒸留し bp $68^\circ\text{C}/2\text{mmHg}$ までの留分 (1) と残分 (2) とに分けた。

留分 (1) はドデカンおよびそれ以下のパラフィンであり、ガスクロマトグラフにより同定、定量をおこなった (図 1)。残分 (2) はほとんどが未反応試料であり、赤外吸収スペクトルで成分をしらべ、酸価、ケン化価、再結晶による収量などで定量をおこなった。

一方、反応後の廃ガスはガスクロマトグラフ (図 2) とオルザート式ガス分析装置により確認定量をおこなった。

図 1 標準炭化水素のガスクロマトグラム

1: *n*-デカン, 2: *n*-ウンデカン, 3: *n*-ドデカン
カラム: 4 m × 7 mm, 30% KF 54 シリコンオイル, 担体 30~60 メッシュ, C_{12} 耐火レンガ, 温度 160°C , He 流速 80 ml/min

図 2 実験 25 の生成ガスのガスクロマトグラム

1: 酸素, 2: 窒素, 3: メタンガス, 4: 一酸化炭素
カラム: 2 m × 7 mm, モレキュラーシープ 13 X, 30~60 メッシュ, He 流速 30 ml/min, 30°C

3 結果と考察

3.1 ドデカン酸の水素化分解

ドデカン酸を各種触媒をもちいて 300°C , 350°C で水素化した。結果は表 2 のとおりである。

MoS_3 の場合は 300°C で 90% 近くのドデカンがえられ、少量のデカン、ウンデカンを副生し、未反応試料も残る。 350°C では未反応試料は微量で、ウンデカンが増加した。 MoS_2 はやや反応

8) 庄野, 板橋, 山田, 菊地, 工化, 64, 1357 (1961).

9) M. Pier et al., U. S. P., 2, 127, 382 (1936).

10) M. W. Farlow et al., Ind. Eng. Chem., 42, 2547 (1950).

11) H. Hoog et al., Petro. Refiner, 32, No. 5, 137 (1953).

12) P. Sabatier, M. Senderens, Ann. Chim. Phys., [8], 4, 323 (1905).

表2 ドデカン酸の水素化分解の条件と結果

No.	触媒	温度 (°C)	時間 (min)	見掛け上の H ₂ 吸収 (mol)	生成物			収率 (%)			未反応 試料 (%)
					収量 (g)	<i>n</i> - ドデカン	<i>n</i> - ウン デカン	<i>n</i> - ド デカン	<i>n</i> - ウン デカン	<i>n</i> - ド デカン	
1	MoS ₃	300	65	0.264	16.3	0.7520	1.4262	0.2	3.1	88.1	4.0
2	"	350	70	0.274	16.5	0.7516	1.4218	0.3	7.5	89.0	0.8
3	MoS ₂	300	70	0.200	16.5	0.7540	1.4299	+	15.2	65.5	15.0
4	"	350	65	0.283	16.4	0.7529	1.4249	7.7	12.7	76.7	1.5
5	MoS ₂ + イオウ 0.6 g	300	70	0.273	16.3	0.7523	1.4264	0.3	3.5	87.8	4.2
6	天然 MoS ₂	350	70	0.178	16.3	0.7532	1.4290	3.5	27.0	55.0	11.0
7	NiS ₂	350	70	0.009	17.1	0.7712	1.4295	0.8	70.4	5.0	22.5
8	CoS ₃	"	65	0.041	17.85	0.7960	1.4329	0.9	51.6	19.6	26.0
9	MoO ₃	"	"	0.265	16.6	0.7550	1.4258	2.3	31.4	45.9	17.5
10	CoMoO ₄ ・ Al ₂ O ₃	"	"	0.116	16.5	0.7543	1.4320	1.7	42.3	39.0	15.5
11	NiO*	300	70	0.021	+				+	+	95.5
12	NiO*	350	65	0.095	17.8	0.7731	1.4296	0.9	43.2	28.2	25.0

* 腐触媒は Ni に還元された

しがい反面ウンデカン、デカンが増加する。天然 MoS₂ はこの傾向が更に強い。

硫化モリデン触媒の場合は見掛け上の水素吸収量が 0.2 mol 以上あるのにくらべると Ni, Co の硫化物触媒の場合見掛け上の水素吸収量は僅かで、未反応試料も多い。しかし未反応試料は水素吸収量から考えられるよりは異常に少なく、ウンデカンが主生成物であることから正常の水素化以外の反応が推測された。

MoO₃, CoMoO₄・Al₂O₃, NiO 触媒は前記硫化物触媒の中間の性質を示し、ドデカンおよび低級炭化水素をほぼ同量生成した。

これは三角図表に示すと図3のとおりである。図において未反応試料+操作上の損失(5% 以内)を一頂点とした。

図3 各種触媒による炭化水素の収率

試料：ドデカン酸，○：反応温度 300℃，●：反応温度 350℃
添字は実験番号

未反応試料が残らず反応が円滑に進んだ場合はドデカンの収率は良好で、低級炭化水素も少ないが、未反応試料が多い場合はドデカンの収率は減少し、ウンデカンが増大した。MoS₂ 触媒の場合をのぞいては一般にデカンの生成はわずかにすぎなかった。

3.2 ドデカン酸関連化合物の水素化分解

ドデカン酸アミド、メチルエステル、ニトリル、ドデカノール、ドデシルアミンについて MoS₃ 触媒をもちいて 300℃、

表3 MoS₃ 触媒による水素化分解の条件と結果

No.	試料		反応温度 (°C)	見掛け上の H ₂ 吸収 (mol)	生成物			収率 (%)			未反応 試料 (%)
	名	称 (g)			収量 (g)	<i>n</i> - ドデカン	<i>n</i> - ウン デカン	<i>n</i> - ド デカン	<i>n</i> - ウン デカン	<i>n</i> - ド デカン	
13	ドデカン酸アミド	19.9	300	0.238	16.6	0.7580	1.4292	2.3	4.1	72.3	16.6
14	"	"	350	0.291	16.3	0.7515	1.4240	1.2	4.2	85.1	5.0
15	ドデカン酸メチル	21.4	300	0.312	16.5	0.7593	1.4226	0.9	6.1	84.4	4.7
16	"	"	350	0.317	16.3	0.7518	1.4220	3.5	8.5	81.0	3.3
17	ドデカノール	18.6	300	0.121	16.6	0.7529	1.4232	1.9	2.4	92.1	1.8
18	"	"	350	0.118	16.7	0.7519	1.4223	2.8	6.8	88.7	0.8
19	ドデシルアミン	18.5	300	0.076	16.2	0.7535	1.4295	5.7	4.8	73.2	12.4
20	"	"	350	0.123	16.1	0.7530	1.4282	2.6	6.8	77.9	8.6
21*	"	"	"	0.035	16.7	0.7961	1.4396	5.2	4.3	49.8	37.8
22	ドデカノニトリル	18.1	300	0.298	16.4	0.7536	1.4292	1.5	0.5	83.1	10.8
23	"	"	350	0.286	16.4	0.7527	1.4268	1.0	0.5	86.1	8.3

* NiO 触媒 0.01 mol 使用

350℃ で水素化分解し、これらの反応性とドデカンの収率を比較した。その結果は表3のとおりである。

ドデカノールはもっとも反応しやすく、90% 以上のドデカンがえられ、低級炭化水素は微量にすぎない。350℃ の反応では低級炭化水素がやや増加した。その他の試料もほぼ同様の傾向を示した。

これらの反応性には大差はないが、ドデカノール>ドデカン酸>メチルエステル>ニトリル>ドデシルアミン>アミドの順で、一般に窒素化合物の方が未反応試料を残し、やや反応しがたい傾向を示

した。しかし、いずれの場合も 70% 以上のドデカンを生じ、低級炭化水素は少なかった。これらのドデカンは簡単な精留により高純度のものが分離され、ガスクロマトグラフや赤外吸収スペクトルで認められうる程度のイソパラフィン、オレフィンは生成しなかった。

一方ニトリル、アミド、アミンの窒素化合物の場合は 300℃ と 350℃ とでは低級炭化水素の生成量はほとんど変わらず、デカンの生成量は 350℃ でむしろ減少しており、特にニトリルの場合は低級炭化水素が極めて少ない。これらは水素化分解によって副生したアンモニアが低級炭化水素への分解を防止する傾向があるため

図4 各種試料よりの炭化水素の収率

触媒：MoS₃，○：反応温度 300℃，●：反応温度 350℃
添字は実験番号

であろうか。

3・3 ドデカン酸より低級炭化水素生成の経路

ドデカン酸および関連化合物の水素化において一般に少量の低級炭化水素を副生し、反応温度の上昇と共に増加した。特に Ni 系触媒によるドデカン酸の水素化分解ではウンデカンが主生成物となった。

このような傾向は緒言において述べたとおり既往の文献にもみられるが、これらの生成に関してあまり検討されていない。

ドデカン酸の場合には脱炭酸反応が予想されるので、これらの点について検討した。

反応は窒素初圧 20 atm でかきまぜ、40 分で 350°C に上昇し、同温に 50 分保った。反応の条件と結果は表 4 の通りである。

いずれの場合も 300°C までは温度補正をすればゲージ圧はほとんど変化がないが、300~320°C で圧力の上昇がおり、終圧は常に初圧を上回った。反応後の廃ガス中には CO₂、CO、O₂ と少量の CH₄ がみられ、特に CO₂ が大部分であった。

いずれの反応でも大部分の試料が変化しており、生成物のほとんどが *n*-ウンデカンで、その他の生成物は僅かにすぎなかった。ウンデカン生成量と CO₂、CO との生成量とは大体対応しており、また CO₂ が主体であることからウンデカンの生成はドデカン酸の脱炭酸反応によるものと考えてよい。

なお水素ゲージ圧 10 kg/cm² のもとに同様な加熱処理をおこなう、ほぼ同様な結果をあたえるので、水素雰囲気中での副反応もこの経路をたどるものと考ええる。

また触媒を添加しない場合もガス発生量、ウンデカンへの分解率もほぼ同様であったので、脱炭酸はオートクレープ（器壁）内

表 4 ドデカン酸の熱分解

No.	触媒重量 (g)	反応条件		発生量	生成ガス				生成物			未反応試料 (%)
		初圧 (°C, atm)	終圧 (°C, atm)		CO ₂	CO	CH ₄	O ₂	重量 (g)	ウンデカン (%)	その他 (%)	
24	MoS ₃	1.9	19.3	1588	1360	250	8	20	11.1	53.6	14.6	26.5
25	MoS ₂	1.6	23.7	1293	1000	85	8	200	9.1	50.3	6.0	38.5
26	NiO	1.5	19.8	1550	1233	95	7	230	10.1	63.8	1.0	30.2
27	NiS ₂	2.0	19.1	686	440	50	trace	195	4.8	30.3	0.5	65.2
28*	—	—	18.4	1594	577	1015	trace	trace	11.2	63.2	5.6	26.0

* 300 ml のオートクレープ使用

面が大きな役割を果たしていると推定される。このことは反応後の触媒は単なる口過でほぼ回収され、炭酸塩などとしては存在しないことから器壁の影響が裏付けられた。

一方封管中での加熱は分解ガスがほとんど発生せず、また回収試料の酸価もほとんど変化しなかった。

以上の結果からドデカン酸の水素化分解においては、300°C 以上でオートクレープ内面による脱炭酸反応がおりはじめるが、触媒が活性で水素化がそれより優先する場合は主としてドデカンがえられ、触媒の活性が低い場合には脱炭酸によるウンデカンが増加することが判明した。

3・4 *n*-ドデカンの水素処理

ウンデカン、デカンの生成については試料の脱炭酸、および中間体から炭化水素への脱メチル（末端炭素の開裂）以外に生成ドデカンの変化も考えられるので、MoS₃、NiO、NiS₂ 触媒の存在下、350°C でドデカンの水素処理をおこなった。その結果は発生ガスもなく、痕跡程度の低級炭化水素以外は原試料が回収され、このような条件下では脱メチル、異性化などはおこらないことがわかった。

（昭和 39 年 4 月、日本化学会第 17 年会講演）

本研究をおこなうにあたり、終始ご懇切なご指導を賜った日本大学庄野信司教授に深く感謝致します。

n-セタン添加によるシクロペンタンの熱分解反応*

（昭和 40 年 7 月 6 日受理）

丹治 日出夫^{*2}・天 野 杲^{*3}・徳 久 寛^{*3}

流通法により、反応温度 661~722°C、滞留時間 0.49~8.25 秒、水素対シクロペンタンのモル比 3 の範囲で、常圧下においてシクロペンタン単独ならびに *n*-セタンを 3~6 mol% 添加した場合のシクロペンタンの熱分解反応が研究された。*n*-セタンが存在しないときの反応初期の生成物分布はメタン 2、エチレン 35、プロピレン 21、水素 23、シクロペンテン 16、シクロペンタジエン 3 各 mol であり、これより環開裂反応に 65.5%、脱水素反応に 34.5% 分配されていることが知れた。総括反応および脱水素反応は 1 次であり、総括反応の活性化エネルギーおよび A-因子は 62.3 kcal/mol、2.64×10¹³ sec⁻¹、脱水素反応のそれは 56.5 kcal/mol、2.27×10¹¹ sec⁻¹ と観測された。*n*-セタンの添加によって、シクロペンタンの環開裂反応および脱水素反応がほぼ同程度加速されたが、シクロペンタンの 2 次的な脱水素反応に対する *n*-セタンの促進作用は認められなかった。以上の実験事実から、シクロペンタンの環開裂反応および脱水素反応の機構は、いずれも単分子の分解によらないものと推定される。

1 緒 言

シクロペンタンの 500~700°C の温度範囲における均一気相中の高温反応については、古く Kasansky¹⁾ および Frey²⁾ による研究があり、その主反応はエチレンおよびプロピレンを生成す

る環開裂反応(1), ならびに水素、シクロペンテンおよびシクロペンタジエンを生成する脱水素反応(2)からなるものとされている。

シクロペンタンの熱分解反応が全体として上記の 2 種の併発反

*1 本報を「炭化水素の誘導熱分解（第 1 報）」とする。

*2 Hideo TANJI 東北大学工学部、八幡化学工業(株)より派遣中。

*3 Akira AMANO, Hiroshi TOKUHISA 東北大学工学部：仙台市桜小路、

1) B. A. Kasansky, A. F. Plate, *Ber.*, 67, 1023 (1934).

2) F. E. Frey, *Ind. Eng. Chem.*, 26, 196 (1934).

3) L. Küchler, *Z. phys. Chem.* B 53, 307 (1943).