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).

応からなるとする見解は、現在でも一般に支持されているものである。しかし個々の反応がいかなる機構で進行するかについては、現在までまったく定説がない。たとえば、Küchler³⁾は上の両反応の速度論的評価をはじめて試み、反応(1)をエチレンおよびプロピレンによって加速される自触媒機構として説明し、また反応(2)については、その第1段の脱水素過程が律速となる単分子分解反応であると報告している。これに対して Walters ら⁴⁾は、エチレン、プロピレンなどの不飽和炭化水素の添加によって反応(2)も加速されることを認め、これもまた単純な単分子的分解反応でないことを暗示している。

著者らは、炭化水素の熱分解に対する添加物質による誘導効果の研究の一環として、シクロペンタンの熱分解における n-セタン添加の影響について、特に反応初期の生成物分布および上記2種の反応速度を観測し、反応機構を推測するための重要な知見を得たのでここに報告する。

2 実 験

2.1 実験装置および操作法

反応は通常の流通式装置によって行なわれた⁴⁾。反応容器は透明石英製の内径 20 mm、長さ 210 mm の円筒形のもので、その内部には 4~8 メッシュの石英片が充填されてある。反応容器の空げき率は 50.2%，単位長さ当りの容積は 1.29 ml/cm であった。平均反応器温度 T_{av} 、相当反応器容積 V_r および滞留時間 t は、それぞれ次式によって算出された。

$$T_{av}(^{\circ}\text{K}) = \frac{-E}{R} \ln \left[\int_0^Z \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) \frac{dZ}{Z} \right]$$

$$V_r(\text{ml}) = v \int_0^Z \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_{av}} - \frac{1}{T} \right) \right] dZ$$

$$t(\text{sec}) = \frac{V_r TP}{760 FT_{av}}$$

反応は、平均温度 661~722°C、滞留時間 0.49~8.25 秒の範囲で、常圧下、炭化水素に対する水素のモル比を約 3.0 として行なわれた。未反応物質を含む反応生成物は、反応器出口部でメタノール・ドライアイス浴によって冷却され、凝縮成分と非凝縮成分とに分けてそれぞれ分析に供された。

2.2 分 析

二、三の物質の定性に紫外部および赤外部の吸収を用いたほかは、すべてガスクロマトグラフ法によった。

2.3 試 薬

シクロペンタンは市販 1 級品を精密蒸留してその 49~50°C 留分を用いた。このもののガスクロマトグラフによる純度は 99% 以上であった。水素は東北大学金属材料研究所製の電解水素を脱酸素脱水して用いたが、このものの質量分析による純度は 99.9% 以上であった。n-セタンは市販特級品を精密蒸留して 286°C 以上の留分を試料とした。このもののガスクロマトグラフによる純度は 99.9% 以上であった。

3 結果および考察

3.1 反応生成物

4) D. W. Vanas, N. M. Lodge, W. D. Walters, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 451 (1952).

*4 装置および操作法の詳細は A. Amano, M. Uchiyama, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1242 (1963) を参照。

図1 シクロペンタンの転化率と反応生成物組成

反応温度 661°C, 水素モル比 3
○: メタン, -●-: エチレン, -○-: エチレン, ●: プロピレン, ①: プロ
パン, ②: シクロペンテン, ③: シクロペンタジエン, ⊕: 水素

反応温度 661°C、水素モル比 3 におけるシクロペンタン単独の場合の、おもな熱分解生成物の組成と、シクロペンタンの転化率との関係を図 1 に示した。図の各曲線を転化率零のところまで延長することによって、反応初期の生成物分布をほぼ次のように推定することができる。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)。ここで (水素) = (シクロペンテン) + (シクロペンタジエン) であるが、Küchler³⁾などの報告ともよく一致し、反応(2)の関係が支持される。しかしながら、エチレンとプロピレンの生成量は明らかに異なっており、従来の報告³⁾でそれらの生成比が 1~1.3 とされていることは、必ずしも一致しないので、本実験の条件下での反応(1)については検討の余地があろう。プロピレンの生成量がエチレンのそれよりもかなり少ないことは、反応(1)で生成されるプロピレンの 2 次的な水素化分解によるものとも考えられよう。しかし Amano らの報告⁵⁾によれば水素化分解には 660°C において約 1 秒の誘導期間が認められ、また反応速度も比較的小さいことが知られている。また実際にメタンの発生量も少ないから本実験のように特に滞留時間の短い場合には、2 次的なプロピレンの消費だけに理由を求めることには無理がある。のちに触れるように、プロピレンはアリル基によるシクロペンタンからの水素引き抜きによって生成されるものと推定されるのであるが、アリル基はそれ以外の反応によっても消費され、そのためにプロピレンの生成が反応(1)に示される理論量に達しないものとするのが妥当であろう。アリル基は遊離基としてはきわめて安定で、反応系内に蓄積されやすく、しばしばそれ自身あるいはほかの物質と重合して高沸点物質を生成しやすいことがよく知られている⁶⁾。上の推論を仮に正しいものとするならば、反応(1)および反応(2)の進行の指標として、それぞれエチレンおよび

*5 660°C における反応(1)によるシクロペンタンの半減期が約 20 秒であるのに対し、水素化脱メチル基反応によるプロピレンの半減期は約 43 秒と推定される。A. Amano, M. Uchiyama, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1242 (1963) を参照。

*6 たとえば 文献 7) を参照。

シクロペンテン+シクロペンタジエンを選ぶことができる。これより、シクロペンタンの分解は、その反応初期においてはほぼ 65.5 : 34.5 の比率で反応 (1) および反応 (2) に分配されていることになる。

転化率はほぼ 30% の反応中期における反応 (1) と反応 (2) との比率は、図 1 からほぼ 71 : 29 と推定され、見かけ上は反応 (2) の寄与が低下している。これは、反応の進行にともなう $C_3H_6 + H_2 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$, $x \text{ (シクロペンタン)} \rightarrow (x \text{ (シクロペンタジエン)})$ などの 2 次的反応のためと考えられる。したがって、1 次的な反応だけに限れば、本質的には反応 (1) と反応 (2) との比率は変化しないとするのが妥当であろう。

図 1 のシクロペンテンとシクロペンタジエンに関する曲線は、明らかにこれらの物質がシクロペンタンからの逐次的脱水素反応によって生成することを示しているが、両曲線の相関についてはさらに検討を要する*7。

上述の実験とまったく同一の条件 (温度 661°C, 水素モル比 3) で、*n*-セタン 3 mol% を加えた場合についての生成物分布を図 2 に示す。図から前と同様にして反応初期の生成物分布を推定する

図 2 シクロペンタンの転化率と反応生成物組成 (*n*-セタンを添加した場合)

反応温度 661°C, 水素モル比 3, *n*-セタン/シクロペンタン 0.03

○: メタン, ●: エタン, □: エチレン, ●: プロピレン, ○: プロパン, ○: シクロペンテン, ●: シクロペンタジエン, ○: 水素

ことができ、これから反応 (1) および反応 (2) への分配の比率が、*n*-セタンを添加しない場合と有意差のないことが知れる。このことは、シクロペンタンの分解が *n*-セタンの添加の有無によらず、共通の経路で進行することを示すものと考えられる。しかし、反応中期にはその比率が 79 : 21 となり、反応 (2) の寄与の低下が著しい。ただし、このような数値は見かけ上の *n*-セタンの影響を示すにすぎず、*n*-セタンからの分解生成物を考慮すれば、反応 (1) の優越性の根拠とすることはできない。

3.2 *n*-セタンの熱分解反応

シクロペンタンの反応条件における *n*-セタンの熱分解の挙動を究明することは、上記両物質の共存する場合の反応を理解する

*7 これらは 2 つの速度定数を用いて定量的に説明されるべきものであり、詳細は続報する。

表 1 *n*-セタンの熱分解反応

No.	21	Greensfelder
反応温度 (°C)	661	500
水素/ <i>n</i> -セタン (mol 比)	8.4	—
滞留時間 (sec)	3.11	150
転化率 (%)	100	31.5
生成物 mol/100mol 分解した <i>n</i> -セタン		
C ₁	125	53
C ₂	278	130
C ₃	74	60
C ₄	14	23
C ₅	7	9
C ₆	5	24
C ₇	2	16
C ₈	—	13
C ₉	—	10
C ₁₀	—	11
C ₁₁	—	9
C ₁₂	—	7
C ₁₃	—	8
C ₁₄	—	5
C ₁₅	—	—
炭化水素合計	508	373
H ₂	20	17

ために重要である。この意味で、温度 661°C, 滞留時間 3.11 秒, 水素モル比 8.4 なる条件を選んで、*n*-セタンの熱分解反応を同一の装置で行なわせた。その生成物分布に関する結果を表 1 に掲げる。高転化率における主生成物はメタン、エチレンおよびプロピレンであり、これらを含む C₁~C₄ 留分が全生成物のほぼ 93% を占めていた。図 3 には水素共存系の特性を示すために、本実験の結果と同様の条件下で、ただし水素を混入させずに、*n*-セタンを分解した場合について Greensfelder ら⁵⁾によって得られた結果とを比較した。両実験の反応温度が異なるために、必ずしも厳密な比較はできないが、エチレンに分布の極大が存在することに定性的な一致点がみいだされる。また、水素の存在下では、生成物のエチレンへの集約がきわめて顕著であるが、このことは揮発油留分の熱分解⁶⁾でみられる添加水素の効果とよく一致している。一般に高級な脂肪族炭化水素を熱分解するときは、究極的にはエチレン、メタン、水素ならびにアリル型遊離基を与え、このうち、アリル型遊離基が低温度では種々の高沸点炭化水素の成因をなすと考えられている⁷⁾。しかるに、水素の存在下では、アリル基の蓄積が妨げられ、かえって水素化分解によってエチレンへと変換されるものと推定される。

Greensfelder ら⁵⁾の実験によれば、*n*-セタンの分解はきわめて

図 3 *n*-セタンの熱分解反応における生成物分布

○: Greensfelder, 反応温度 500°C, 転化率 31.5%, ●: 本実験, 反応温度 661°C, 転化率 100%, 水素 mol 比 8.4

- 5) B. S. Greensfelder, H. H. Voge, G. M. Good, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 2573 (1949).
- 6) 天野 晃, 学位論文, 東北大学 (1962).
- 7) A. Amano, M. Uchiyama, *J. Phys. Chem.*, 68, 1133 (1964).

容易で、500°C における 1 次速度定数は $5 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ と報告されている。したがって、同温度でのシクロペンタンの分解よりも約 30 倍速いことになり、n-セタンとシクロペンタンが共存する場合に、n-セタンの分解によるなんらかの影響がシクロペンタンの分解にあらわれることが期待されるのである。

3.3 シクロペンタンの転化率に対する n-セタン添加の影響

反応温度 661°C，水素モル比 3，n-セタンの添加率 0 および 3 mol% として、滞留時間を 1.10～8.25 秒に変化させた場合のシクロペンタンの転化率

の変化を図 4 に示した。すなわち滞留時間 2 秒以下では n-セタン添加によってシクロペンタンの転化率に有意差は認められなかったが、滞留時間が増加するにしたがって、転化率の差は増大し、8 秒では 10% の差が認められた。図に描いてないが、n-セタン 6 mol% の場合、温度 661°C，滞留時間 2.7 秒において、すでに 10% の差が認められた。これらの実験では、つねに水素が共存しており、n-セタンから発生する水素によって、シクロペンタンの転化率が上昇するとは考えられない。水素モル比のわずかな変動によって、シクロペンタンの反応速度が影響を受けないということは、すでに Küchler³⁾ および Walters⁴⁾ によって実験的にも裏付けられているところである。したがって、n-セタンがシクロペンタンの

反応速度に関係していることは明らかである。

反応温度 661，692 および 722°C において、n-セタンの初期濃度を変化させた場合のシクロペンタン分解の速度定数をプロットし図 5 に示した。すなわち、温度の上昇および n-セタンの初期濃度の増加によって、シクロペンタン分解の速度定数が增大することが示された。すでに触れたように、上の反応条件において、n-セタンはシクロペンタンより速やかに分解するから、シクロペンタンの反応を加速させる因子は、n-セタンの分解生

図 4 シクロペンタンの熱分解反応における滞留時間と転化率

反応温度 661°C，水素モル比 3

○：シクロペンタン単独，●：シクロペンタン + n-セタン 3 mol%

図 5 各温度における n-セタンの初期濃度の変化とシクロペンタンの速度定数

○：n-セタン 0 mol%，●：n-セタン 3 mol%，○：n-セタン 6 mol%

—：661°C，---：692°C，····：722°C

成物または分解過程において系内に存在する中間体であろうと考えられる。

3.4 脱水素反応に対する n-セタン添加の影響

すでに 3.1 において反応初期の生成物分布を、また 3.3 において n-セタン添加により、シクロペンタンの反応が加速される事実を報告した。ただし、添加された n-セタンが反応 (1) あるいは反応 (2) のいずれに対して促進作用を有するかについては触れなかった。反応 (1) によって生成するメタン、エチレンおよびプロピレンも、また反応 (2) によって生成する水素も、n-セタンからの生成物と重複するから、n-セタンによる促進作用を解明するための手がかりとしては不適当である。したがって、ここではシクロペンタンのみに由来するシクロペンテンおよびシクロペンタジエンに着目して考察する。種々の反応条件におけるシクロペンテンおよびシクロペンタジエンの濃度、および速度定数を表 2 に要約した。表 2 において、n-セタンを 3 mol% 添加した

表 2 シクロペンタンの脱水素反応

No.	n-セタン (mol%)	反応温度 (°C)	滞留時間 (sec)	分解した シクロペン タン (10^{-3} mol[A])	生成したシ クロペンテ ン+シクロ ペンタジエ ン (10^{-4} mol[B])	[B] [A] ×100 (%)	k_1 (10^{-2} sec $^{-1}$)
1	0	661	1.10	2.40	4.66	19.4	1.54
2	0	661	1.66	3.34	6.87	20.6	1.51
6	3	661	1.15	2.62	5.48	20.9	1.73
7	3	661	2.00	4.07	8.79	21.6	1.77
16	0	692	0.92	5.22	10.72	20.5	3.87
17	3	692	1.01	6.08	11.91	19.6	4.59
18	0	722	0.49	5.78	9.34	16.2	8.50
19	3	722	0.53	6.65	9.75	14.7	9.62

場合の脱水素定数は、つねに n-セタンの存在しないときのそれより大きく、反応 (2) が加速されていることは明らかである。またさらに分解したシクロペンタン [A] と、生成したシクロペンテン+シクロペンタジエン [B] の比をとってみると、各温度において、n-セタン添加のいかんにかかわらず、ほぼ一定の値を示していることが知られる。このことは、反応 (1) および反応 (2) が n-セタンの添加によってほぼ同等に加速されることを示すものであり、さらにこれらの両反応がある共通の素反応から発していることをも示すものと考えられる。ただし 722°C において、[B]/[A] の値が低下していることから、温度が上昇するにしたがって上に推定された共通の素反応に引き続いて起こる 2 種の反応のうち、環開裂反応の割合が増大するものと考えられる。

反応 (2) について Arrhenius の式にしたがい、 $\log k_1$ と $1/T$ の関係を求めると、良好な直線がえられ、反応 (2) は見かけ上 1 次であることが示された。ただし k_1 はシクロペンタンからシクロペンテンへの脱水素反応の速度定数である。これから活性化エネルギー 56.5 kcal/mol，A-因子 $2.27 \times 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ が求められた。これらの値は Küchler³⁾ の報告にほぼ一致する。

3.5 シクロペンテンの 2 次的脱水素反応に対する n-セタン添加の影響

シクロペンテンの 2 次的脱水素反応についてはすでに 3.1 において簡単に触れたが、この反応に対する n-セタン添加の影響を明らかにするために、生成物のシクロペンテンとシクロペンタジエンの比率 ($\text{シクロペンテン} / \text{シクロペンタジエン}$) と、シクロペンタジエンの転化率との関係を求め図 6 に示した。この図から、シクロペンタジエンの転化率の上昇にしたがって、シクロペンテンの 2 次的脱水素が急激

図6 シクロペンタンの転化率とシクロペンタンの2次的脱水素反応

反応温度 661°C, 水素モル比 3

○: シクロペンタン単独, ●: シクロペンタン+n-セタン 3 mol%

に進行すること, およびシクロペンタンの脱水素速度は *n*-セタンの分解生成物, または中間体の存在の有無にかかわらずまったく影響されないことが知られる。このことは, シクロペンタンの脱水素と, シクロペンタンの脱水素が異なる機構で進行し, 後者の反応が Walters ら⁸⁾ の提唱する単分子分解によることを示すものと考えられる。

3.6 反応次数および反応速度

シクロペンタンの転化率と滞留時間の関係から, シクロペンタンの反応を全体として1次とみなしうることが知れた。Walters ら⁴⁾ は, 555°C において誘導期間の存在を認めたが, 本実験において 661~722°C の範囲では誘導期間は観測されなかった。これは温度上昇によって誘導期間が著しく短縮されることに基づくものと考えられる。Arrhenius の式にしたがって, $\log k_0$ (総括速度定数) と $1/T$ の関係を求めたところ, ふたたび良好な直線性を示した。これから最小自乗法を用いて, 表3に示す活性化エネルギーおよび *A*-因子の値を算出した。

表3 シクロペンタン分解における活性化エネルギーおよび *A*-因子

<i>n</i> -セタン (mol%)	活性化エネルギー (kcal/mol)	<i>A</i> -因子 (sec ⁻¹)
0	62.3	2.64×10^{13}
3	64.5	1.04×10^{14}

図4にみられるように, *n*-セタンの添加量が変化すれば, 相当するシクロペンタンの分解速度定数 (k_{00}) の値が変動することはいうまでもない。したがって, 通常の分解温度範囲では $k_0 < k_{00}$ であり, *n*-セタン添加による促進効果を認めることができる。

3.7 反応機構

これまでに述べた種々の観測結果の考察を総合すると, シクロペンタンの熱分解の主反応は, 図7の経路によって進行するものと推定される。シクロペンタンは, まず反応(a)のように遊離基によって水素原子を引抜かれて, シクロペンチル基に変化する。この場合の遊離基としては, 次の段階で発生する水素原子および

図7 シクロペンタンの熱分解反応経路図

アリル基のほか, 種々の副反応にもなって発生する不安定物質も考慮しなければならない。

シクロペンチル基は, 次に反応(b)および反応(e), すなわち環開裂反応と脱水素反応とを併発し, 一方ではエチレンおよびアリル基となり, 他方ではシクロペンテンおよび水素原子を生成する。シクロペンチル基の熱分解反応については, 最近 Lossing ら⁹⁾ の報告があり, それによれば, 全反応中の反応(b)と反応(e)との比率はほぼ 66:34 とされ, すでに 3.1 で述べた結果とよく一致している。

反応(b)によって生成するアリル基は, 系内に多量存在する水素, またはシクロペンタンから水素を引抜いて, プロピレンになるか, または系内のオレフィンと重合して高沸点物質を与える。このうち後者の反応はいうまでもなく, アリル基の反応性にとほしいことに基づくものであり, これによって, 生成物中のプロピレンがつねにエチレンよりも少ないことをよく説明できる。

一方, 反応(e)によって生成する水素原子は, 連鎖担体として反応(a)に関与する。したがって, 反応(a)は反応(b)および反応(e)のいずれとも閉じた連鎖経路を形成することになる。このような考え方に従えば, 3.6 で求められた全反応の活性化エネルギー 62.3 kcal/mol が, シクロペンタンの C-C 結合解離エネルギー 82 kcal/mol¹⁰⁾ よりも著しく小さいことをよく説明しう。また, *n*-セタンによる促進効果は, *n*-セタン自身の分解過程で生成される遊離基が反応(a)に関与するためと考えることによって説明される。反応(a)は反応(b)および反応(e)に共通の段階であるから, 促進効果が平等にあらわれるのは当然である。また, 促進率がきわめて大きくないという事実は, 上の連鎖の長さがある程度長いことを示すものであろう。

シクロペンテンへの脱水素が単分子的なものではなく, 反応(a)と反応(e)からなる連鎖によることはすでに述べた。これと対比して, ほとんど同形の反応(f)が単分子的脱水素であろうと考えられることは興味あることである。現在のところ, 上の推定は, 反応(f)が *n*-セタン添加の影響を受けないという事実に基づくものであるが, 今後さらに検討を要するものとする。

4 結 語

本報では, シクロペンタンの熱分解における *n*-セタンの促進

8) D. W. Vanas, W. D. Walters, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 4035 (1948).

9) T. F. Palmer, F. P. Lossing, *Can. J. Chem.*, **43**, 565 (1965).

10) F. H. Seubolt, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1616 (1953).

効果について述べたが、これによって、いわゆる誘導熱分解^{*8}の一般の原理の一部が明らかにされたものと考ええる。誘導熱分解のそのほかの要因についても、同種の研究によって明らかにされつ

^{*8} Aの熱分解が、Aよりも容易に熱分解するBの添加によって促進されることを、BによるAの誘導熱分解と称している。

つある。

本研究の発表にあたり、研究の全期間を通じ御討論をいただいた内山正夫助手、実験に御協力を下さった佐々木 勝および佐々木 晋の諸氏に感謝する。また本論文の一部の発表を許可された八幡化学工業株式会社吉田 尚副社長に感謝する。

シクロヘキセンの熱分解反応におけるブタジエンの2次的反応^{*1}

(昭和40年7月16日受理)

内山 正夫・天野 泉^{*2}

シクロヘキセンの熱分解反応 $C_6H_{10} \rightleftharpoons C_2H_4 + C_4H_6$ が2次的な反応 $2 C_4H_6 \rightleftharpoons C_8H_{12}$ をともなうものとして、種々の反応条件における生成物分布を電子計算機を用いて算出し、既報の実験結果と比較した。

計算の結果、エチレンとブタジエンの生成量の差は、反応温度が低いほど、シクロヘキセンの初圧が高いほど、またシクロヘキセンの転化率が大きいほど顕著になることがみいだされた。

実験結果はその傾向において上の計算に一致するが、実際に観測されるエチレンとブタジエンの生成量の差はきわめて大きい。したがってシクロヘキセンの熱分解においてブタジエンの生成量が少ないことは、ブタジエンの2量化反応だけでは説明できない。

1 緒 言

シクロヘキセンの熱分解反応が、ふつう炭化水素が熱分解されるような400~850°Cの温度範囲では、単純な単分子分解であり、主としてエチレンおよびブタジエンを生成することはよく知られている¹⁾。ただしこの反応の速度論的諸定数については、従来の文献値の間に実験誤差をはるかに越える不一致がみられた。著者らは前報²⁾において、425~640°Cの範囲での速度定数として $\log k(\text{sec}^{-1}) = 15.16 - 66,200/4.575 T$ を求め、これが逆反応に与えられている速度定数³⁾ $\log k(I \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}) = 7.19 - 27,500/4.575 T$ および関係する諸物質の熱力学的数値と矛盾しないことを明らかにした。その後 Tsang⁴⁾ は単一パルス衝撃波管を用いる比較法によって、627~877°Cの範囲での速度定数として $\log k(\text{sec}^{-1}) = 15.02 - 66,700/4.575 T$ を求め、前述の著者らの数値を支持するとともに、シクロヘキセンの熱分解反応の速度論的諸定数はまったく確立されたものと述べている。

しかしながら、Tsangの報告⁴⁾がブタジエンの生成量を基準としているのに対して、著者らの速度定数がエチレンの生成量を基準として計算されたものである点に注意しなければならない。なぜならば、静置法によると流通法によるとを問わずいずれの報告においても^{1,2)}、程度の差はあってもブタジエンの生成量はエチレンのそれに比較してつねに小さくなっているからである。この点を明らかにすることが、シクロヘキセンの熱分解反応において残された課題と考えられる。

ブタジエンの生成量がエチレンのそれよりもつねに小さい理由として、前記の単分子分解反応のほかに、エチレンの発生もしくはブタジエンの消費をともなう副反応を考えなければならないことはいうまでもない。このような副反応は複雑多岐であるから、前報²⁾ではとりあえず比較的明らかにされているブタジエンの二量化反応^{3,5)}をとりあげて簡単に考察し、Smithら^{1e)}によって報告されているブタジエンの不足量を二量化反応だけでは説明し得ないことを報告した。

本報告は、前報の結論をさらに明確にするために、同様の計算を種々の条件について行ない、実験結果との比較を試みたものである。

2 計 算 方 法

反応系内では、前報と同じく、次の2組のDiels-Alder型反応のみが起こるものと仮定する。

ここでシクロヘキセン濃度を(A)、またブタジエンの濃度を(B)とすれば、シクロヘキセンおよびブタジエンの変化量は、

5) G. B. Kistiakowsky, W. W. Ransom, *J. Chem. Phys.*, 7, 725 (1939).

^{*1} 本報を M. Uchiyama, T. Tomioka, A. Amano, *J. Phys. Chem.*, 68, 1878 (1964) の続報とする。

^{*2} Masao UCHIYAMA, Akira AMANO 東北大学工学部応用化学科：仙台市桜小路。

- 1) (a) N. D. Zelinskiĭ, D. M. Mikhaĭlov, Yu. A. Arbuzov, *J. Gen. Chem. USSR*, 4, 856 (1934); (b) F. O. Rice, P. M. Ruoff, E. L. Rodowskas, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 955 (1938); (c) L. Küchler, *Trans. Faraday Soc.*, 35, 874 (1939); (d) M. Kraus, M. Vavruška, V. Bazant, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 22, 484 (1957); (e) S. R. Smith, A. S. Gordon, *J. Phys. Chem.*, 65, 1124 (1961).
- 2) M. Uchiyama, T. Tomioka, A. Amano, *J. Phys. Chem.*, 68, 1878 (1964).
- 3) D. Rowley, H. Steiner, *Discussions Faraday Soc.*, 10, 198 (1951).
- 4) W. Tsang, *J. Chem. Phys.*, 42, 1805 (1965).