ニッケル触媒による $C_3 \sim C_7$ パラフィン炭化水素の水添メタン化反応^{*1,*2}

(昭和 42 年 5 月 25 日 受理)

菊地 英一・森田 義郎・山本 研一^{*3}

パラフィン炭化水素の水素化分解を常圧流通系、反応温度 300~450°C の範囲でニッケル触媒を用いて行なった。使用したパラフィン——プロパン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサンおよび *n*-ヘプタン——からの主生成物はメタンであった。エタンおよびプロパンのメタンに対する生成比は反応温度の上昇にともなって減少した。メタンはエタンやプロパンを経由せず直接原料炭化水素から生成すると思われる。

低温 (300°C 以下) においては反応は水素によって抑制されるが、この抑制作用は反応温度の上昇で減少する。300°C 以上では水素/炭化水素比が理論水素比の約 1.5 倍以下では反応は水素によつて促進されるが、それ以上では反応速度は水素分圧によらなくなる。

理論水素比下での反応性は次の順位で、炭素数が増加するほど反応性は減少する。

n-ペンタン、*n*-ヘキサンおよび *n*-ヘプタンの水添メタン化反応の見かけの活性化エネルギーはおおの 7.8, 10.0 および 10.2 kcal/mol であった。

1 緒 言

ヘキサンの接触水素化分解反応による都市ガス増熱用メタンの生成にニッケル触媒が 300~500°C で高活性であり、生成物がほとんどメタンのみよりなることを前報^{*2}で報告した。

ニッケル触媒によるパラフィン炭化水素の水素化分解に関しては Morikawa-Taylor¹⁾, Kamball-Taylor²⁾ によって研究されているが、炭化水素としてはエタン、プロパンが用いられ、反応温度も 300°C 以下である。 C_4 以上の炭化水素については Haensel-Ipatieff³⁾ によるトリメチルペンタン類の選択的脱メチル反応に関する報告および Anderson-Baker⁴⁾ によるニッケル蒸着膜上での *n*-ブタン、*i*-ブタン、*neo*-ペンタン、*neo*-ヘキサンの水素化分解 (300°C 以下) に関する報告があるだけである。

既往のエタン、プロパンの研究で明らかにされている点は、本反応は水素化反応であるのかかわらず、水素によって著しく抑制される特性があることである。

本報ではメタン化反応が顕著となる 300~450°C でペンタン ($n\text{-C}_5\text{H}_{12}$), ヘキサン ($n\text{-C}_6\text{H}_{14}$), ヘプタン ($n\text{-C}_7\text{H}_{16}$) の水素化分解を行ない、反応生成物、水素分圧の影響を調べ、各炭化水素の反応性を検討した。またプロパンの水素化分解反応で水素による反応抑制の効果を検討した。

2 実験および方法

2.1 実験装置および方法

反応は常圧で固定触媒床式流通装置を用いて行なった。装置の概要および実験方法は前報^{*2}に述べたものとほぼ同じである。

2.2 試 料

水素は前報^{*2}同様に精製した。プロパンは市販のボンベ詰め“純プロパン”をそのまま用いた。ガスクロマトグラフ分析による結果 C_3H_8 96.48%, CH_4 0.02, C_2H_6 1.93, C_3H_6 1.52, 空気 0.05% を含む。*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンは市販 1 級試薬 (純正化学製) をそのまま使用した。*n*-ペンタンおよび *n*-ヘプタンは純度ほぼ 100% であり、*n*-ヘキサンは前報^{*2}と同じである。

2.3 触 媒

前報^{*2}で述べた沈殿法触媒で、ニッケル含有量は 8.0 wt% である。担体にはシリカゲルを使用した。成型圧 400~500 kg/cm²

図 1 触媒活性の経時変化

触媒 Ni(8)-SiO₂(92) 沈殿法 450°C, 2 hr 焼成, 550°C, 7 hr 還元
反応条件: $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + 5\text{H}_2$, I: 450°C, $W/F = 20.8 \times 10^2$, II: 350°C, $W/F = 20.8 \times 10^2$, III: 450°C, $W/F = 3.43 \times 10^2$, IV: 350°C, $W/F = 3.43 \times 10^2$

*1 この報文を「石油の接触水添ガス化反応 (第 2 報)」とする。

*2 前報 (第 1 報), 森田義郎, 菊地英一, 山本研一, 工化, 70, 670 (1967)。

*3 Eiichi KIKUCHI, Yosiro MORITA, Ken-ichi YAMAMOTO 早稲田大学理工学部応用化学科: 東京都新宿区西大久保

1) K. Morikawa, W. S. Benedict, H. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1795 (1936)。

2) C. Kamball, H. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 345 (1948)。

3) V. Haensel, V. N. Ipatieff, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 853 (1947)。

4) J. R. Anderson, B. G. Baker, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 271, 402 (1963)。

で錠剤 (4 mm ϕ × 4 mm high) にした後, 450°C で 2 時間焼成し使用時に 550°C, 7 時間水素還元した。このように長時間還元を行なった触媒では図 1 に示したように, 触媒活性の安定性が良好であった。

3 実験結果

3.1 反応生成物と実験結果表示法

パラフィン炭化水素の水添メタン化反応は次の量論式で示される。

(1) 式で示される化学量論的水素比を理論水素比とする。理論水素比で n -ペンタン, n -ヘキサン, n -ヘプタンを水素化分解した場合の反応生成物を図 2~4 に示した。反応生成物はいずれの炭化水素の場合もメタンが主成分である。一般に低温ほどエタン, プロパンの生成量が多くなっており, とくに 300°C で n -ヘキサンを水素化分解した時のエタン, プロパンの生成量はメタンの生成量の 10% 近くとなる。ブタン以上の炭化水素の生成はエタン,

プロパンよりも少量であった。

エタン, プロパンの生成量をメタンの生成量に対してみると, 生成比は反応温度によって決まってくる, time factor が小さい場合, すなわち低反応率の領域でも生成比はそれほど大きくならず, メタンに対して 3% 近くのことが多い。したがって, メタン, エタン, プロパンなどの生成は並列的に起こり, 生成するメタンの大部分はエタン, プロパンを中間生成物として経ていないと考えられる。

なお本報ではメタンの生成に着目し, エタン, プロパンなどの生成量がメタンの生成量の 3% 以下となる反応温度での実験について, 実験結果を次式によりメタン生成率で整理した。

$$x_M = \frac{\text{メタン生成量 (mol)}}{\text{炭化水素 (C}_n\text{H}_{2n+2}\text{) 送流量 (mol)} \times (n)} \quad (2)$$

反応速度は (3) 式のように炭化水素がメタンに変化した速度 (mol/min, g·cat) で表わした。

$$r_M = dx_M/d(W/F) \quad (3)$$

ここで W は触媒重量 (g), F は炭化水素送流量 (mol/min) である。

3.2 水素比の影響

図 5 に n -ヘキサンの水添メタン化反応におよぼす水素分圧の影響を示した。窒素ガスを希釈剤にして n -ヘキサンの初期分圧 ($P_{C_6}^0$) を一定とし, 水素初期分圧 ($P_{H_2}^0$) を変化させた。その結果 350~450°C の範囲では, 水素分圧の低い場合では水素分圧の増加にしたがって反応率は増加するが, ある一定分圧以上では水素分圧の影響を受けない。

図 2 n -ペンタンの分解生成物

反応温度 ○: 300°C, ●: 350°C, ●: 400°C

図 3 n -ヘキサンの分解生成物

反応温度 ○: 300°C, ●: 350°C, ●: 400°C

図 4 n -ヘプタンの分解生成物

反応温度 ○: 350°C, ●: 400°C, ●: 450°C

図 5 水素分圧の影響 (I)

反応条件 I: 350°C, $P_{C_6}^0 = 0.072$ atm, $W/F = 21.0 \times 10^2$; II: 450°C, $P_{C_6}^0 = 0.075$ atm, $W/F = 4.92 \times 10^2$; III: 400°C, $P_{C_6}^0 = 0.075$ atm, $W/F = 4.92 \times 10^2$; IV: 350°C, $P_{C_6}^0 = 0.080$ atm, $W/F = 4.92 \times 10^2$

水素分圧の影響を受けなくなる点は水素分圧の大小によるのではなく, 図 6 に示したように水素と炭化水素の比 R_H によって決まってくる。 n -ヘキサンの場合 $P_{C_6}^0 = 0.048$ atm では $P_{H_2}^0 = 0.40$ atm, $P_{C_6}^0 = 0.080$ atm では $P_{H_2}^0 = 0.60$ atm でおおの $R_H = 8.3, 7.5$ で理論水素比の 1.5, 1.7 倍に相当する。また n -ペンタンの場合では理論水素比の 1.5 倍, n -ヘプタンの場合では 1.7 倍である。

図 6 水素分圧の影響 (II)

反応条件: 反応温度 350°C

$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ I: $P_{\text{C}_5}^0 = 0.088 \text{ atm}$, $W/F = 4.35 \times 10^2$
 I': $P_{\text{C}_5}^0 = 0.049 \text{ atm}$, $W/F = 4.35 \times 10^2$
 $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ II: $P_{\text{C}_6}^0 = 0.080 \text{ atm}$, $W/F = 4.92 \times 10^2$
 II': $P_{\text{C}_6}^0 = 0.048 \text{ atm}$, $W/F = 4.92 \times 10^2$
 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ III: $P_{\text{C}_7}^0 = 0.060 \text{ atm}$, $W/F = 5.87 \times 10^2$

3.3 理論水素比でのメタン化速度

n -ペンタンについて 300~450°C, n -ヘキサンと n -ヘプタンについて 350~450°C で理論水素比の場合の反応速度を比較した。反応速度は近似的に n 次反応として (4) 式で整理した。

$$r = k^N \left(1 - \frac{x}{x_0}\right)^n = k^N (1-x)^n \quad (4)$$

ここで k^N ($k^0, k', k'', \dots$) は n 次式の場合の見かけ速度定数, x_0 は平衡転化率であるが, 表 1 に示した平衡定数の値より明らかにように, $x_0 = 1$ とみなしてさしつかえない。

表 1 (1) 式の反応の平衡定数 (K_p)^{a)}

反応温度(°C)	250	350	450
C_3H_8	8.1×10^{13}	7.7×10^{11}	2.4×10^{10}
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	4.6×10^{20}	6.4×10^{22}	9.0×10^{10}
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	8.8×10^{32}	1.4×10^{28}	4.1×10^{21}
$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	4.2×10^{30}	8.7×10^{30}	9.4×10^{20}

a) 熱力学データは文献 5), 6) による。

反応次数 n に 0, 1, 2, ... を代入して実験結果を整理すると n -ペンタンで $n=1$ (図 7), n -ヘキサンと n -ヘプタンで $n=2$ (図 8) で良い直線性がえられた。この直線の勾配より求められる見かけ速度定数は $x_M=0$ における反応速度, すなわち初期反応速度 r_0 である。初期反応速度のアレニウスプロットを図 9 に示した。理論水素比での反応性は n -ペンタン $>$ n -ヘキサン $>$ n -ヘプタンの順で, 炭素数が多いほど反応性は悪くなる。見かけの活性化エネルギーは, n -ペンタン 7.8 kcal/mol, n -ヘキサン 10.0 kcal/mol, n -ヘプタン 10.2 kcal/mol である。

3.4 水素による反応抑制作用

ニッケル触媒上での炭化水素の水素化分解に関して従来えられ

図 7 n -ペンタンのメタン化速度 (擬 1 次)

反応条件: 理論水素比
 ○: 300°C, ●: 350°C, ●: 400°C

図 8 n -ヘキサンおよび n -ヘプタンのメタン化速度 (擬 2 次)

反応条件: 理論水素比
 $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ 反応温度 ○: 450°C, ●: 350°C
 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 反応温度 □: 400°C, ■: 350°C

図 9 メタン化速度のアレニウスプロット

反応条件: 理論水素比
 ○: $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, ●: $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, □: $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$

ている結果は, 前述したように反応が水素によって大きく抑制されるという特性である。しかし 3.2 に述べたように $\text{C}_5 \sim \text{C}_7$ のパラフィン炭化水素ではこのような特性は認められなかった。既往の研究はエタン, プロパンについて 300°C 以下の反応温度でなされているので, このような水素の作用の違いの原因として, 炭化水素あるいは反応温度域の違いが考えられる。そこでプロパンの水素化分解を 250, 300, 350°C で行なって水素分圧の影響を調べた*4。その結果, 図 10 に示すように低温側では明らかに水素によって反応が抑制される。反応温度が高くなるにしたがって抑制作用は小さくなり, 300°C ではほとんど影響なく 350°C では全く, 抑制作用がみられず, 3.2 と同様の結果がえられた。したがって水素の作用はおもに反応温度によって異なってくると考えられる。

5) American Petroleum Institute Research Project 44 (1952).

6) W. C. Edmister, Ind. Eng. Chem., 30, 352 (1938).

*4 使用したプロパンは少量のエタンを含むこと, および $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ までの分析が容易で正確なことから, プロパンの場合にはプロパンの反応率で実験結果を表わした。

図 10 プロパンの水素化分解におよぼす水素分圧の影響

反応条件 ○: 250°C, $P_{C_3}^0=0.063$ atm, $W/F=4.62 \times 10^2$
 ●: 300°C, $P_{C_3}^0=0.058$ atm, $W/F=4.06 \times 10^2$
 ◇: 350°C, $P_{C_3}^0=0.058$ atm, $W/F=4.06 \times 10^2$

3.5 反応次数

初期反応速度におよぼす水素の次数は 3・4 に述べたように反応温度によって異なるが、300°C 以上では n -ペンタン、 n -ヘキサン、 n -ヘプタンともに理論水素比の 1.5~1.7 倍以上の水素比では水素分圧に対して 0 次となる。プロパンについて 250°C で、プロパン初圧 0.063 atm にして低温における水素の反応抑制作用をみると図 11 に示したように水素に対して -1.8 次となる*5。

炭化水素の次数は水素初圧を一定にして、図 12 に示した炭化水素初圧と初期反応速度の関係から求めた。プロパンでは 250°C で 1.0 次となる。また 300, 350°C で水素に対して 0 次となる水素比ではおのおの 1.1, 1.0 次となり、炭化水素の次数は反応温度によって変わらない。

n -ペンタン、 n -ヘキサン、 n -ヘプタンの次数は理論水素比の 1.5 倍以上の水素比で求めた。反応速度は図 13 に示したように擬 1 次式で求められる。図 12 より次数は n -ペンタンに対して 0.7 次 (300, 350°C)、 n -ヘキサンおよび n -ヘプタンに対して 0.5 次 (350°C) である。

図 11 低温における水素の反応抑制作用

反応条件: 反応温度 250°C
 原料: プロパン-水素-窒素, $P_{C_3}^0=0.063$ atm

*5 プロパンの場合初期反応速度 r_0 は反応率 10% 以下の微小反応率の領域で $r_0=(F/W) \cdot x$ より求めた。

図 12 炭化水素分圧の影響

反応条件 C_3H_8 : $P_{H_2}^0=0.74$ atm, ○: 350°C, ●: 300°C
 $P_{H_2}^0=0.84$ atm, ◇: 350°C, ◇: 300°C
 $n-C_6H_{12}$: $P_{H_2}^0=0.90$ atm, ◇: 350°C, ◇: 300°C
 $n-C_6H_{14}$: $P_{H_2}^0=0.88$ atm, □: 350°C
 $n-C_7H_{16}$: $P_{H_2}^0=0.89$ atm, ■: 350°C

図 13 理論水素比の 1.5 倍以上の水素比におけるメタン化速度 (擬 1 次)

反応条件 ○: $n-C_5H_{12}$, 300°C, $P_{C_5}^0=0.10$ atm, $P_{H_2}^0=0.90$ atm
 ●: $n-C_6H_{14}$, 350°C, $P_{C_6}^0=0.091$ atm, $P_{H_2}^0=0.90$ atm
 ◇: $n-C_7H_{16}$, 350°C, $P_{C_7}^0=0.083$ atm, $P_{H_2}^0=0.92$ atm

4 考 察

以上の実験結果より初期反応速度について水素および炭化水素の次数が 0~1 次となることから水素も炭化水素もニッケル上に吸着していることが示唆される。また反応速度はある一定の水素比以上で水素分圧に対して 0 次となる。水素分圧でなく水素比によってこの点が決まってくることから吸着点が水素と炭化水素で異なるとは考えにくい。野崎ら⁷⁾はニッケル上でのエタンの水素化分解の研究で、145°C では水素がエタンよりはるかに強く吸着していることを報告している。水素の抑制作用が水素が強く吸着点を奪うためとすると、温度の上昇によりこの抑制作用がなくな

7) 野崎文男, 森川 清, 尾崎 幸, 触媒, 4, 8 (1962).

ることは炭化水素の吸着がかなり強くなったことを意味する。

ニッケル触媒上でのプロパンの水素化分解では反応は次の様式で進行するといわれている⁸⁾。すなわち次式でプロパンが脱水素

吸着し、これに水素が反応して、C-C 結合の切断が起こり、メタンが生成する。この C-C 結合の切断が律速段階とされている。

- 8) G. C. Bond, "Catalysis by Metal", Academic Press, London and New York (1962) p.398.

表面吸着種 C_3H_6 の濃度が (5) 式の平衡で水素分圧によって抑制されるので、水素による抑制作用があるといわれている。(5) の反応は脱水素反応であり、高温ほど平衡が右に傾いていると思われる。したがって高温で水素による抑制作用がみられなくなることは炭化水素の吸着が水素によって抑制されにくくなることにあるのであろう。

(昭和 42 年 3 月 31 日, 日本化学会第 20 年会講演)

コバルト塩および臭化物を触媒とする *n*-パラフィンの液相空気酸化

(昭和 42 年 5 月 24 日 受理)

峯 英 司^{*1}・神 谷 佳 男^{*2}

n-パラフィンを脂肪酸溶液中でコバルト塩と臭化物を触媒として酸素酸化すると、80°C においても速やかに酸化が進行することを見出した。酸化速度はパラフィンの炭素数が 8 から 12 まではほとんど一定であるが、用いたアルカリ臭化物のアルカリによって著しく変化し、速度の順序は $\text{CoBr}_2 > \text{CaBr}_2 > \text{LiBr} > \text{NaBr} > \text{KBr} > \text{NH}_4\text{Br}$ であった。有効な触媒である臭化コバルトはプロピオン酸および酪酸溶液中で高い活性を保った。*n*-ドデカンの 80°C における酸化速度はコバルト濃度 $5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 以下でコバルトについて 1 次であるが、 10^{-1} mol/l 以上ではコバルト濃度が増加するほど減少した。酪酸中における *n*-ドデカンの酸化の活性化エネルギーは 14.9 kcal/mol であり、通常のパラフィン自動酸化の場合よりもかなり低い値を示した。*n*-ドデカンの初期酸化生成物は主にドデカノンとドデカノールであるが、さらに酸化すると二酸化炭素や酢酸など分解生成物が増加した。

1 緒 言

最近、パラフィン類の有効利用法が注目されているが、液相空気酸化によって種々の脂肪酸、アルコール、ケトン類などを合成することが一つの有力な手段であろう。

工業的には、酢酸を製造する Distillers 法¹⁾と Celanese 法²⁾が著名であり、パラフィンワックスの酸化による高級脂肪酸の製造が大戦中ドイツにおいて実施されたと言う。また、近年ソ連ではパラフィンの酸化について多数の研究^{4,5)}が発表されており、高級アルコール、脂肪酸の製造が工業化されていると伝えられる。

理論的な研究としては Twigg⁶⁾、Benton⁷⁾、Arndt⁸⁾、Emanuel^{4,5)}、Bashkirev ら⁴⁾のほか多数の報文がある。わが国でも工藤⁹⁾、下村¹⁰⁾、太田¹¹⁾、山口¹²⁾の研究が発表されている。

著者らの研究室においては *p*-キシレンの酸化触媒として工業的に著名な臭化コバルトの作用機構について検討を行っており、テトラリン¹³⁾、エチルベンゼン¹⁴⁾、*p*-キシレン¹⁵⁾などについて実験した結果、本触媒は Ravens が述べているような連鎖開始反応に有効な触媒ではなくて、連鎖進行反応に有効なものであることを速度論的に確かめている。

連鎖進行過程に有効な触媒は、通常の触媒が開始反応に有効であるのと異なった特徴を有するので、比較的酸化され難い *n*-パラフィンについて実験することは興味深い。主として *n*-ドデカンについて、コバルト濃度、臭化物の濃度および種類、有機酸溶媒の種類、コバルト塩アニオンの種類などが反応速度におよぼす効果ならびに酸化生成物について検討を行なった。

2 実験方法

2.1 酸化実験法

酸素吸収速度は定圧式酸素吸収装置¹⁷⁾により測定した。反応容器は約 50 ml の長首丸底フラスコを用いた。

触媒はデカン酸コバルト (調製法は後記) または酢酸コバルト (市販特級品) およびアルカリ臭化物を使用した。

- 9) 工藤, 下村, 根岸, 福井, 工化, 65, 52, 1372, 1379(1962)
- 10) 下村, 日化, 84, 16 (1963).
- 11) 太田, 砂岡, 山川, 加賀美, 有機合成化学, 18, 743 (1960).
- 12) 山口ら, 石油学会誌, 12, 822, 885 (1962) その他.
- 13) Y. Kamiya, *Tetrahedron*, 22, 2029 (1966).
- 14) 神谷, 工化, 69, 897 (1966).
- 15) Y. Kamiya, T. Nakajima, K. Sakota, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 2211 (1966).
- 16) D. A. S. Ravens, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1768(1959).
- 17) 神谷, 工化, 68, 1877 (1965).

*1 Eiji MINE 帝国人絹松山工場: 松山市.

*2 Yoshio KAMIYA 東京大学工学部燃料工学科: 東京都文京区本郷.

1) 日特公, 昭 30-4031, 4215.

2) *Petrol. Refiner*, 38, No. 11, 234 (1959); U. S. P., 2659746 (1953).

3) G. Wietzel, *Chem. Eng. Sci. (Special Suppl)*, 3, 17 (1954).

4) N. M. Emanuel, "The Oxidation of Hydrocarbons in the Liquid Phase", Pergamon Press (1965)

5) N. M. Emanuel, E. T. Denisov, *Russ. Chem. Rev.*, 29, 1409 (1960).

6) G. H. Twigg, *Chem. Eng. Sci. (Special suppl)*, 3, 14 (1954).

7) J. L. Benton, *Nature*, 171, 269 (1953).

8) R. R. Arndt, J. B. Barbour, E. J. Engels, D. H. S. Horn, D. A. Sutton, *J. Chem. Soc.*, 1959, 3258.