コバルト-アルミナ触媒によるシクロヘキサンおよび メチルシクロペンタンの水素化分解

(1986 年 1 月 13 日 受理)

大場 昌明*・三木 康朗・山田谷正子・杉本 義一

シクロヘキサンおよびメチルシクロペンタンの水素化開環反応に対するコバルト-アルミナ触媒の選択性を研究した。反応は、水素圧力 10 kg/cm², 温度 230~300°C の条件下で、流通式装置を用いて行なった。メチルシクロペンタンはシクロヘキサンよりもほぼ 30°C 低い温度で反応した。シクロヘキサンからの主生成物はメタンであり、そのほかに C₂~C₆ の直鎖および分枝パラフィン類, メチルシクロヘキサンおよびベンゼンが生成した。ヘキサン類では 2-メチルペンタンが多く, 3-メチルペンタンは非常に少なかった。メチルシクロペンタンの反応では、低温ではメタンとヘキサン類が多く生成し、高温になるにつれてメタンへの選択率が增大した。ヘキサン類では、2-メチルペンタンと 3-メチルペンタンがほぼ等量生成した。

シクロヘキサンの反応で生成した 2-メチルペンタンおよび 3-メチルペンタンは、シクロヘキサンの異性化によるメチルシクロペンタンの開環生成物と考えられるが、2-メチルペンタン/3-メチルペンタン比の値がシクロヘキサンの反応とメチルシクロペンタンの反応で大きく異なったことから、気相から直接吸着したメチルシクロペンタンの活性化吸着種と、シクロヘキサンの異性化によって生成したメチルシクロペンタンの活性化吸着種とは構造が異なると考え、そのモデルについて考察した。

1 緒 言

C-C 結合の接触の切断は酸性的あるいはラジカル的に進行する。後者の代表的反応として、パラフィンの末端メチル基の脱離がよく知られている¹⁾²⁾が、飽和環状炭化水素に対しては選択的な開環を促進する^{3)~6)}。この反応に対して、ニッケル、コバルト、鉄などの 8 族の金属が高い活性を有していることは古くから知られているが、金属種によって反応の選択性が若干異なる。すなわち、コバルトおよび鉄触媒はニッケル触媒にくらべて、一般にメタン生成の選択率が高く²⁾⁷⁾⁸⁾、このことから、これらの触媒上の水素化分解の律速段階は分解生成物の脱離過程であるといわれている⁸⁾。

近年、世界的に原油が重質化する傾向にあり、また石油代替資

源としてオイルシェール、タールサンド、石炭液化油などが注目されるようになり、重質成分の水素化分解による軽質化が重要になってきた。この場合、多くの反応は主として触媒の酸点によって促進されるが、飽和環状化合物の開環はラジカル的に起こりやすい⁹⁾¹⁰⁾。ここでは、コバルト-アルミナ触媒によるメチルシクロペンタンの水素化開環反応について得られた、この触媒の特徴的な選択性について報告する。

2 実 験

2.1 試料および触媒

メチルシクロペンタンは試薬特級品をさらに精密蒸留して用いた。蒸留後の純度は、ガスクロマトグラフィーによれば 99.98% であった。シクロヘキサン (純度 100.0%) は試薬特級品をそのまま用いた。

触媒は Ketjen の高純度アルミナ (比表面積 227 m²/g) に硝酸コバルトの水溶液を加えて調製した。コバルト担持量は、CoO に換算して 30 wt% であった。触媒は乾燥後空気気流中で 450°C, 24 時間焼成し、さらに反応にさきだって、水素で常圧下、450°C で 12 時間還元処理した。

2.2 活性測定法

反応は、既報¹¹⁾に報告した流通式装置を用いて行なった。内径 14 mm, 長さ 600 mm のステンレス鋼製反応管のほぼ中央部に、

- 化学技術研究所, 305 茨城県筑波郡谷田部町
- 1) J. H. Sinfelt, *Catal. Rev.*, **3**, 173(1970); *Advan. Catal.*, **23**, 91(1973).
 - 2) V. Haensel, V. N. Ipatieff, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 345(1946); *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 853(1949).
 - 3) K. Kochloeff, V. Bazant, *J. Catal.*, **10**, 230(1968).
 - 4) Y. Miki, S. Yamadaya, M. Oba, *ibid.*, **49**, 278(1977).
 - 5) G. Maire, G. Plouidy, J. C. Prudhomme, F. G. Gault, *ibid.*, **4**, 556(1965).
 - 6) A. L. Liberman, O. V. Bragin, G. K. Gur'yanova, B. A. Kazansky, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1963**, 1737.
 - 7) E. Kikuchi, M. Tsurumi, Y. Morita, *J. Catal.*, **22**, 226(1971).
 - 8) H. Matsumoto, Y. Saito, Y. Yoneda, *ibid.*, **22**, 182(1971).

- 9) 三木康朗, 山田谷正子, 大場昌明, 石油誌, **23**, 287(1980).
- 10) 三木康朗, 山田谷正子, 大場昌明, 石油誌, **23**, 291(1980).
- 11) 三木康朗, 山田谷正子, 大場昌明, 日化, **1976**, 232; **1976**, 1822.

20~50 メッシュの触媒 5 ml を充填し、触媒層の上下部にはステンレス鋼粒子を充填した。炭化水素は、注射器形の高圧注入器（内容積；200 ml）によって導入された。反応は水素圧 10 kg/cm²、温度；230~300°C、LHSV；1.2 h⁻¹、水素供給速度；1.80 mol/h で行なった。

2.3 生成物分析法

生成物の分析精度を高めるために、反応管の出口から反応系内の全成分（高温常圧下）を一定量採取して、ガスクロマトグラフで同時に分析した。分析カラムには、スクアラン-アルミナ充填カラム（10 m×2 mm）を用いた。分析精度は 0.01 mol% 以上であった。

3 結果および考察

コバルト-アルミナ触媒上におけるシクロヘキサンとメチルシクロペンタンの反応性を、これらの化合物の転化率で比較すると、図 1 に示すように、メチルシクロペンタンの方がおよそ 30°C 低い温度で反応した。

3.1 シクロヘキサンの反応の選択性

シクロヘキサンの反応における生成物の分布を表 1 に示す。主生成物はメタンであったが、そのほかに C₂~C₆ パラフィン類、メチルシクロペンタンおよびベンゼンが生成した。反応温度が高くなるにつれて、メタンの生成率が増大し、C₆ パラフィン類およびメチルシクロペンタンの生成率が減少した。C₆ パラフィン類の組成をみると、2-メチルペンタンがもっとも多く、ついでヘキサンで、3-メチルペンタンは非常に少なかった。この C₆ パラフィン類の組成は、反応温度に比較的依存しなかった。

シクロヘキサンの反応で生成するこれら 3 種類の C₆ パラフィン類を、それぞれ単独に反応させた結果を表 2 に示す。3 種類のパラフィン類は、ほぼ等しい反応性を示した。また、直鎖ヘキサンを原料としたときは、分枝パラフィンの生成は認められなかった。これらの結果は、シクロヘキサンの反応生成物中の分枝パラフィン類は、生成した直鎖パラフィン類の二次的な反応によるものではないこと、および 3 種類のヘキサン類の二次的な分解が起こっても、この三者の比はそう大きな影響を受けないことを示唆している。

3.2 メチルシクロペンタンの反応の選択性

メチルシクロペンタンの反応における生成物の分布を表 3 に示す。反応温度が低い場合には、メタンと 3 種類の C₆ パラフィン類が主として生成した。反応温度が高くなるにつれて、メタンの

Fig. 1 Comparison of reactivities of cyclohexane and methylcyclopentane for hydrogenolysis over a cobalt-alumina catalyst

○ : Cyclohexane, △ : Methylcyclopentane

Table 1 Product distribution in hydrogenolysis of cyclohexane over a cobalt-alumina catalyst

Temperature (°C)	276.3	286.8	294.4
Total conversion (%)	8.33	21.91	33.81
Product distribution (mol%)			
Methane	72.97	79.33	82.50
Ethane	4.25	4.57	4.82
Propane	2.78	2.53	2.32
Isobutane	0.87	0.55	0.51
Butane	2.61	2.17	2.13
Isopentane	1.19	0.75	0.65
Pentane	2.94	2.43	2.11
C ₆ Paraffins	9.72	5.68	3.80
MCP	2.66	1.29	0.72
Benzene	—	0.68	0.44
Hexane composition (mol%)			
Hexane	21.2	20.1	22.9
2-Methylpentane	71.1	71.3	65.3
3-Methylpentane	7.7	8.6	11.8

生成率が増大し、C₆ パラフィン類の生成率が減少し、開環反応よりも脱メチル反応が起こりやすくなることが示された。表 1 のシクロヘキサンの反応結果と比較して、分枝パラフィン類の生成率が高く、C₆ パラフィン類の組成も大きく異なった。すなわち、

Table 2 Product distribution in hydrogenolysis of hexane, 2-methylpentane and 3-methylpentane

Reactant	Hexane		2-Methylpentane		3-Methylpentane	
	260.7	280.5	260.7	279.5	260.0	280.1
Temperature (°C)	260.7	280.5	260.7	279.5	260.0	280.1
Conversion (%)	4.78	24.63	4.82	25.61	5.13	28.29
Percentage products						
Methane	76.28	79.55	63.30	70.91	67.22	74.72
Ethane	5.86	5.72	4.57	4.10	3.28	4.18
Propane	4.92	3.99	2.77	3.63	2.63	2.04
Isobutane	—	—	9.96	7.13	2.07	1.50
Butane	4.93	3.57	2.25	2.21	5.41	4.71
Isopentane	—	—	9.29	4.97	16.61	9.96
Pentane	8.02	6.27	7.87	7.05	2.78	2.89

Table 3 Product distribution in hydrogenolysis of methylcyclopentane over a cobalt-alumina catalyst

Temperature (°C)	232.2	244.1	261.5	266.6	282.0
Total conversion (%)	4.11	9.28	20.85	45.42	96.32
Product distribution (mol%)					
Methane	33.13	45.27	57.09	60.95	72.27
Ethane	4.95	3.25	3.10	3.25	4.62
Propane	4.05	2.45	2.11	2.10	2.59
Isobutane	7.36	6.27	5.60	5.44	4.17
Butane	4.50	3.36	3.04	3.06	3.20
Isopentane	14.84	14.54	11.27	10.22	5.62
Pentane	3.30	2.34	1.64	1.50	1.68
C ₆ Paraffins	29.38	22.52	16.15	13.48	5.85
Hexane composition (mol%)					
Hexane	16.3	9.6	6.1	5.3	5.1
2-Methylpentane	44.9	50.6	52.4	53.0	50.6
3-Methylpentane	38.8	39.7	41.5	41.7	44.3

表3に示した温度の範囲内では、2-メチルペンタンと3-メチルペンタンはほぼ1:1の割合で生成し、両者に対するヘキサンの生成比は低く、その値は反応温度が高くなるほど減少した。

このメチルシクロペンタンの開環反応の選択性は、著者らが前に報告したニッケル-アルミナ触媒上での結果⁴⁾とよく一致する。すなわち、3種類のC₆パラフィン類の中で、ヘキサンは少なく、2-メチルペンタンと3-メチルペンタンがほぼ等量生成し、シクロペンタン環内のCH₂-CH₂結合が選択的に開裂することが示された。その理由については既報⁴⁾で詳しく考察したのでここではふれないが、コバルト-アルミナ触媒についても同様の選択性を有することが示された。

一方、シクロヘキサンの開環反応の選択性は、ニッケル-アルミナ触媒上での結果⁴⁾といちじるしく異なった。本報では、この点を中心にして、コバルト-アルミナ触媒の特徴を考察する。

3.3 シクロヘキサンの開環反応経路

表3に示したように、シクロヘキサンの反応生成物の70%以上(mol%)はメタンであるので、C₆パラフィン類の組成から直接シクロヘキサンの開環経路を論ずるのは困難である。しかしながら、このときの生成物にはメチルシクロペンタンおよび多量の分枝パラフィンが含まれていること、直鎖パラフィンの反応では分枝パラフィンは生成しないこと、また、メチルシクロペンタンはシクロヘキサンよりも分解しやすいこと、などを考え合わせると、シクロヘキサンの直接開環のほか、メチルシクロペンタンへ異性化してから開環する経路も存在すると考えられる。この場合のシクロヘキサンからメチルシクロペンタンへの異性化は、触媒の酸点によって促進される反応ではなく、ニッケル触媒の場合⁴⁾と同様に、シクロヘキサンが触媒上に強く吸着し、それが切断したヘキサン形吸着種が、脱離前に再環化することによると考えられる。ただし、ニッケル触媒の場合と異なって、メタンの生成率が高いため、シクロヘキサンの直接開環と、メチルシクロペンタン経由の開環との間の、量的な関係については明らかでない。

2-メチルペンタンおよび3-メチルペンタンが、メチルシクロペンタン経由で生成すると考えると、この両者の生成比は、メチルシクロペンタンを単独で反応させた結果と等しいことが期待される。事実、ニッケル触媒上での反応⁴⁾では、この比の値はいず

れの反応でもほぼ1であった。しかし、ここに述べるコバルト触媒上での反応では、3-メチルペンタン/2-メチルペンタン(3 MP/2 MP)の値は、シクロヘキサンの反応では0.1~0.2であり、メチルシクロペンタンの反応では温度に関係なくほぼ1で、両反応でいちじるしく異なった。これは、コバルト触媒上では、気相から直接吸着したメチルシクロペンタンの活性化吸着種と、シクロヘキサンの異性化で生成したメチルシクロペンタン形の活性化吸着種とではその吸着形が異なり、その結果開環反応の選択性が異なることを示唆している。両者の吸着形について次節で考察する。

3.4 シクロヘキサンの開環反応機構

既報¹¹⁾に述べたように、ニッケルあるいはコバルトなどの卑金属触媒上でC-C結合がラジカル的に分解するためには、二つ以上の隣り合った炭素原子が触媒表面に吸着することが必要であり、さらに、反応に有効な吸着種は、吸着に関与する各炭素原子がそれぞれ1個の水素原子を放出した吸着種ではなく、2個以上の水素原子を放出した吸着種であると考えられた。このような吸着を、ここでは活性化吸着と名付ける。

シクロヘキサンにはいす形と舟形の構造があるが、前者の方が約5.6 kcal/molだけ安定である¹²⁾。そこでいす形について活性化吸着のモデルを検討し、図2に示す。ここで*は活性化吸着点を示す。

既報⁴⁾に述べたように、いす形構造のシクロヘキサンは、まず環に垂直で同一面上に結合している3個の水素原子を放出して、一つおきの炭素原子(たとえば図2の2, 4, 6の位置の炭素原子)が吸着した形の吸着種が生成し、その中間の1の位置の炭素原子がさらに吸着し、脱水素が進んで活性化吸着種になったモデルが(A)である。ここで、C₍₁₎-C₍₂₎間の結合が切断すると(B)になり、(B)の水素化脱離によるヘキサンの生成、再環化および分解によるメタンの生成が競争的に起こると考えた。再環化は、すでに活性化吸着している炭素原子の間、すなわちC₍₁₎とC₍₂₎あるいはC₍₁₎とC₍₆₎の間で起こりやすいと考えられる。前者ではもとのシクロヘキサン形の吸着種(A)に戻り、後者ではメチルシクロペンタン形の吸着種(C)になる。

12) C. W. Beckett, K. S. Pitzer, R. Spitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2488(1947).

Fig. 2 A model for activated species in ring opening of cyclohexane over a cobalt-alumina catalyst

(C) から 2-メチルペンタンの生成に有効な活性化吸着種 (D) へ移行するためには、新たに炭素原子 $C_{(3)}$ の活性化吸着を必要とし、3-メチルペンタンの生成に有効な吸着種 (E) へ移行するためには、2 個の炭素原子 $C_{(3)}$ と $C_{(4)}$ の活性化吸着を必要とする。ここで、新しい炭素原子が活性化吸着する速度が遅いと考え、シクロヘキサンの開環反応で、2-メチルペンタンの生成率が 3-メチルペンタンの生成率よりもいちじるしく高かったことが説明できる。シクロヘキサンの異性化で生成したメチルシクロペンタン形の吸着種が、特定の位置の炭素原子がすでに活性化吸着しているのに対して、気相のメチルシクロペンタンが吸着する場合には、いずれの結合の切断にも、隣り合った 2 個の炭素原子の新しい活性化吸着が必要となるので、両者で反応の選択性が異なると考えた。

これまでいす形構造のシクロヘキサンについて考えてきたが、舟形構造のシクロヘキサンでは、 $C_{(2)}$ 、 $C_{(3)}$ 、 $C_{(5)}$ 、 $C_{(6)}$ で代表される 4 個の炭素原子で活性化吸着した吸着種が生成しやすいである

う。この場合には隣り合った 2 点で活性化吸着しているので、開環によってヘキサンが生成しやすいと考えられる。シクロヘキサンは常温ではほとんどがいす形構造であるが、温度が高くなるにつれて舟形構造の割合が増大してくる。一方、本実験では、反応温度が高くなるにつれて、シクロヘキサンの開環で生成したヘキサン類中のヘキサンの割合が、メチルシクロペンタンの反応では顕著に減少したにもかかわらず、やや増大する結果が得られた。反応温度が高くなるにつれて、舟形構造のシクロヘキサンが関与する割合が増大することも一因と考えられる。

以上の結果から、コバルト触媒によるシクロヘキサンの水素化開環において、律速段階は隣接した炭素原子がともに活性化吸着する過程であると考えた。活性化吸着後、C-C 結合の切断、水素化脱離、再結合、新しい活性化吸着などが競争的に起こり、その相対的な大きさによって、反応の選択性がきまると考えられる。この機構の概略を図 3 に示す。図中で $\Rightarrow$ 印は、分解反応がさらに進むことを示す。また、いずれの反応についても逆反応が考えられるが、ここでは省略した。

著者らは既報¹¹⁾に、ニッケル-アルミナ触媒上におけるパラフィン類の水素化分解では、(1) 末端メチル基の逐次的な脱離反応、(2) 中間部の C-C 結合の切断および (3) 反応の中間体が気相に脱離せずにメタンにまで分解する反応、の三つの反応が併発的に起こることを示した。ここで、(1) の反応は主として原料パラフィンよりも炭素数が 1 および 2 少ないパラフィンを生成するところで終わり、明らかに (3) の反応とは異なることが示された。両反応では活性点が異なると思われる。

本研究によるコバルト触媒上では、メタンの生成率が非常に高かった。おそらく、ニッケル触媒上よりも (3) の反応が起こりやすいのだと思われる。コバルト触媒上におけるパラフィン類の水素化分解において、メタンの生成率が高いことはよく知られており⁷⁾⁸⁾、一般に、反応の律速段階は生成物の脱離にあるといわれている⁹⁾。これは (3) の反応の律速段階に相当すると思われるが、そのほかの反応についての知見は少ない。本研究の結果、シクロヘキサンの水素化開環の律速段階は、活性化吸着種の生成過程にあると考えられた。これは (1) および (2) の反応に相当

Fig. 3 Reaction mechanism for ring opening of cyclohexane over a cobalt-alumina catalyst

するのであろう。活性化吸着後 C-C 結合が切断し、その後、さらに隣接する炭素原子が活性化吸着してふたたび C-C 結合の切断が起こる反応と、活性化吸着種が水素化脱離する反応とが、競争的に起こると考えられる。

本実験は水素加圧下で行なわれたため、水素化脱離反応は脱水素吸着反応にくらべて起こりやすい。常圧下あるいは減圧下の反応では、律速段階が生成物の脱離過程に移行することも考えられる。

Hydrocracking of Cyclohexane and Methylcyclopentane over a Cobalt-Alumina Catalyst

Masaaki OBA*, Yasuo MIKI, Shoko YAMADAYA and Yoshikazu SUGIMOTO

*National Chemical Laboratory for Industry; Yatabemachi, Tsukuba-gun,
Ibaraki 305 Japan*

Ring opening of cyclohexane and methylcyclopentane (MCP) catalyzed by a cobalt-alumina catalyst was investigated at a hydrogen pressure of 10 kg/cm², in the temperature range from 230 to 300°C. MCP can react at a temperature by 30°C lower than cyclohexane (Fig. 1). The major product from cyclohexane was methane with relatively small amount of C₂-C₆ normal and branched paraffins, MCP and benzene (Table 1). At lower temperature, the major products from MCP were methane and hexane isomers which consisted of hexane, 2-methylpentane (2-MP) and 3-methylpentane (3-MP). As the temperature increased, the selectivity for methane production increased (Table 3). The ratio of 3-MP with 2-MP in product was from 0.1 to 0.2 for cyclohexane reaction and 0.8 to 0.9 for MCP reaction (Tables 1, 3). The difference in the values between cyclohexane and MCP has been discussed in terms of the specific modes of their activated adsorption on the catalyst (Fig. 2). It is suggested that the rate-determining step of hydrogenolysis of cyclohexane is dehydrogenation process to form activated adsorption species, and a reaction scheme for ring opening of cyclohexane is proposed (Fig. 3).