

ベンゼンの分解水素添加

山内 鉄 郎*

ベンゼンの分解水素添加は種々の點より興味のある問題で、多くの研究者達に依つてあらゆる方面に亘つて研究がなされてゐる。ベンゼンは水素添加に關しては極めて不活潑な芳香族炭化水素であつて、觸媒が無ければ 480°C, 250 氣壓に 3 時間保つても水素添加されない。然るに金屬觸媒の使用はベンゼン核の水素添加に可成り一般的可能性を與へ、還元=ツケルが合成有機化學に於て可能ならしめた作用のうちでも最重要のものたる事は疑ひを容れない。ベンゼンの水素添加により生成するシクロヘキサンは、夫々條件によつて、低級なパラフィン又はオレフィンに分解し、或は脱水素反應を受けてベンゼンと水素とに還るか、更に縮合して高級な炭化水素を生成する。

還元=ツケルの存在に於て、ベンゼン核は、比較的低温に於ては生成物の異性化並びに二次反應を生起することなく容易に水素添加されシクロヘキサンとなるが、溫度が 300°C 以上になると分解反應も起り、シクロヘキサンより 3 分子のエチレンを生ずる。これは更にメタンと炭素とに分解するのであるが、斯る水素の存在に於てはエチレンは還元されてエタンとなる。¹⁾

ベンゼンの水素添加の自由エネルギーは次の式によつて示される。²⁾

$$\Delta F^\circ = -53,700 + 96.6T$$

故に 285°C 以下の溫度に於ては自由エネルギーは負である。従つて完全な水素添加を與へる溫度の上限は明かとなる。即ちこの溫度より高くなると逆反應たる脱水素反應が始まる筈である。

水素の高壓はベンゼンの水素添加に有利である。水素の壓力が P 氣壓になつた時の自由エネルギーの變化は次の式で示される。

$$\Delta F = -3RT \ln P$$

従つて水素の壓力が高くなれば高温に於ても水素添加は可能となる。例へば、水素の壓力が 100 氣壓になれば、500°C に於ても自由エネルギーは猶ほ負であつて、熱力學的に水素添加が可能であるといふことになる。

= ツケル存在下に於ける氣態ベンゼンの水素添加は壓力の減少を作ふ、即ち

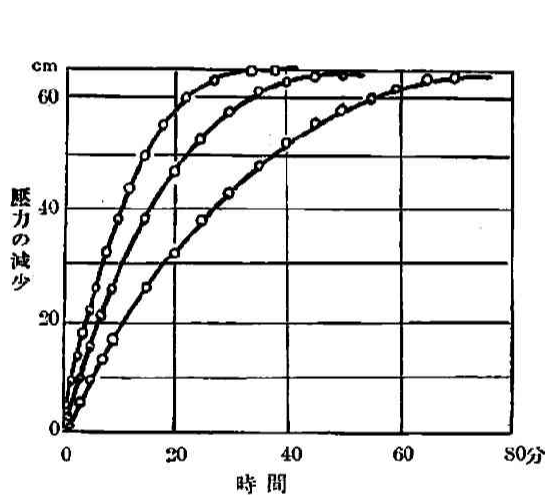


故に反應速度は壓力變化の測定によつて追跡出来る。ベンゼンの水素添加に關する Dougherty 及び Taylor³⁾ の研究によれば、ベンゼンと水素との混合物を 100°C 以下の溫度で行つた實驗結果に於ける顯著な事實は、時間による壓力の減少が最初の間は直線的になることである。而してこの直線的關係は 100°C に於て活性な觸媒を用ふると短いか又は全然表はれないが、比較的の不活性な觸媒を用ふると全壓力變化の約 1/3 に及ぶ(第1圖)。此等の結果は反應機構に關

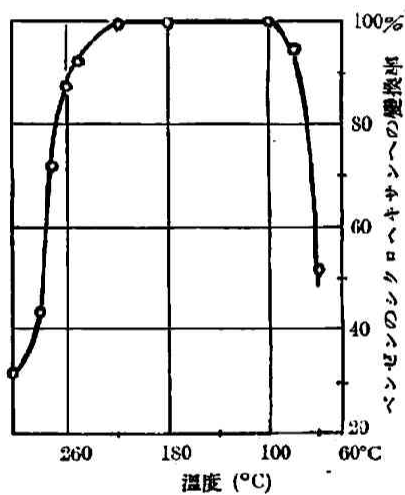
* 京都帝國大學理學部化學教室

する重要な要素を含むものであつて、反応速度が水素の壓力の3乗と氣態ベンゼンの分壓とに比例するといふ、化學量論に根拠を置く反應機構と兩立しないことは明かである。もし水素添加が觸媒の表面で起るとすれば水素の壓力が比較的高い場合、反應速度は初期に於て水素の氣相に於ける壓力に無關係である。又水素の低分壓に於て直線的關係より比較的急に偏るのは、少くとも斯る低壓に於てはニツケル表面に於ける水素の吸着が急速に減少するためである。更にベンゼンの分壓の減少がニツケル表面に於けるベンゼンの吸着の密度を減少する傾向があるため、定性的影響としては反應の進行に伴ひ dp/dt の減少を惹き起す。且又、反應生成物質たるシクロヘキサンは、斯る状態にては著しく吸着される。

即ち結論として、1) 反應は決して化學量論的には起らない。2) 反應が觸媒の表面で起ることを示してゐる。又氣相並びにニツケル表面間に於ける反應物質と生成物との分配の割合に支配され、その分配の割合は擇んだ觸媒に獨特のものである。



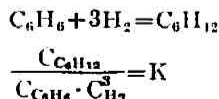
第一圖 (上より 100°, 90°, 80°C)



第二圖

第2圖は水素-ベンゼン (90%-10%) 混合瓦斯が1分間に 30 cc 觸媒上を通過したときの異なる溫度に於けるシクロヘキサンの生成率を示す。溫度 100°乃至 200°C の間に於て水素添加は完全であるが、220°C を越えるとシクロヘキサンの量が急に減じてゐる。之は平衡が $C_6H_6 + 3H_2$ 側にずれるからである。此の減少の割合は 300°C 附近で不規則に變化するが、それは此の點で側反應が起るためであらう。

此の曲線のうち、220°—280°C の溫度範圍では平衡状態の計算が可能である。斯る計算には化學量論式を用ふ。



然し此の式によつては恒数は得られない。之に反して、寧ろ水素の密度に比例する様な平衡式に當嵌めると可成りよい恒数が得られる。

第1表に示すものは溫度 250°C の觸媒上を通じた場合の結果である。

第 1 表

水素の%	ベンゼンの%	K C_{H_2} ヨリ	K C_{H_2} ヨリ
85	15	29.94	15.64
87.8	12.2	23.01	15.23
89.4	10.6	21.41	15.37

而して温度 260°C に於ては第 2 表の様な結果となる。

第 2 表

水素の%	ベンゼルの%	K C_{H_2} ヨリ	K C_{H_2} ヨリ
84.34	15.65	15.36	8.32
87.65	12.35	12.43	8.31
91	9	—	8.29

更に同じ割合の水素とベンゼンとの混合瓦斯を、觸媒上を通ずる速度を變へて行つた一聯の實驗は C_{H_2} に對する恒數として次の様な結果を與へる。

第 3 表

瓦斯流量 cc/min	K, (C_{H_2} ヨリ)
24.94	0.881
29.38	0.873
31.57	0.890

之は反應が瓦斯流過の最高速度に於ても出来るだけ速かに進行し、反應物質を長時間觸媒上に残して置いても何等變化が齎らされなかつたことを示してゐる。

以上此等の結果に於ける誤差は勿論大ではあるが、 C_{H_2} になる様な平衡式を用ひたときには、斯る一致は得られないといふ結論になる。 C_{H_2} に對して得られた恒數には明かな偏差があり、恒數はベンゼンの密度の減少と共に減じてゐることが認められる。又水素の密度に對して零次であると假定すると、之れと反對の方向に僅かに偏ることが示される。茲に引用された實驗結果は果してそれが事實であるか否かを確めるに充分でないが、兎も角氣相に於ける水素密度の 3 乗を含む式に於ける反應速度恒數は實驗結果と一致しない事は顯著な事實である。

平衡は高温を用ふると反對の側にずれる、そして脱水素反應に有利となる。脱水素反應は水素の過剰の存在に於ても起り得る。そして或る場合には水素の過剰の存在は反應を妨げるどころか却つて環狀構造の支持に有利であつて、分子が多くの部分に分裂する傾向を減じて反應を調整する。

Bancroft⁹⁾ によれば、300°C に於てはシクロヘキサンが最初に出て、ニツケル觸媒を用ふることによりメタンに還元される。



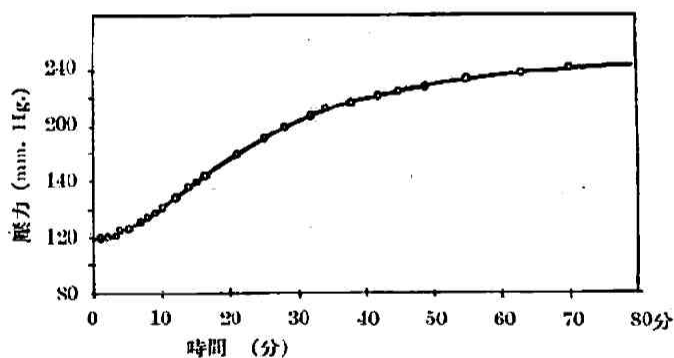
即ち 300°C に於ては反應生成物は 90% のメタンと少量のエタン, 10% の氣態ベンゼンと不飽和炭化水素を含む。 250°C に於ては不飽和炭化水素 25%, メタン 45%, エタン 20%, プロパン 10% となる。即ち 250°C に於ては, より多くの不飽和炭化水素を含み飽和系列のより高級のものを含む。これは 300°C に於ける様に速かに且つ完全には還元が進行しないことを示してゐる。

以上はベンゼンの場合であるが, 白金アスベストを 300°C に熱して置いてシクロヘキサンと水素とを通ずる時も, 結果はベンゼンの場合と同様である。この事實より見れば水素の存在下に於けるベンゼンの脱水素反應に於てはシクロヘキサンが先づ最初に作られ, 次にこれが脱水素されて結局ベンゼンから出發してもシクロヘキサンから出發しても同様の結果を與へることになる。

Pease 及び Purdum⁹⁾ はベンゼンの水素添加に對する銅の觸媒作用を観察して, ベンゼンの密度が十分に小さい場合には反應はベンゼンに對して 1 分子反應なることを認めてゐるが, ベンゼンの分壓が高くなると反應を害すると報告してゐる。

ベンゼンの分解水素添加に就いてはニッケル觸媒の存在に於て 450°C 以上の溫度にてナフテンやパラフィンやオレフィンを生ずる。

シクロヘキサンは高溫に熱すると可成りの量のブタジエンを生じ, 溫度 654°C に於てはシクロヘキサンの分解によつて 20.6% ブタジエンに變換する。⁶⁾



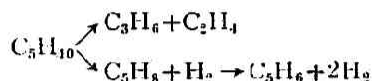
第三圖 (550°C に於て)

Pease 及び Morton⁷⁾ に依れば, シクロヘキサンの分解による壓力變化は誘導期間に於て異常を呈し, 壓力變化が殆んど認められない(第3圖)。これは一般に異性化に基くものと信ぜられてゐる。然らば, 茲に如何なる異性體が出来るかが問題になる。近似的熱力學の計算はヘキシレン又はエチルシクロブタンの如きものよりも, 寧ろメチルシクロペンタンへの異性化に有利である。初期生成物は次に解離して 100% の壓力の増加を與へる(第3圖)。茲にベンゼンへの脱水素が重要な反應となる證據は何等ない。即ち 1 モルのシクロヘキサンの分解に於て約 0.4 モルの水素が発見された。この水素が全てベンゼンの生成のためのものであるとしてもシクロヘキサンの 15% がベンゼンに變化したに過ぎない。假令, 脱水素反應がシクロヘキサンの初期反應に於て起るとしても上述の異性化に比すれば重要でないと思はれる。シクロヘキサン環は決してベンゼン環程の安定度を持たない, それは反應に於て破れ, 多分最初に小さなシクロパラフィン環が生ずる。シクロパラフィンはこれに相當するベンゼン化合物より

りも異性体たるオレフィンに一層似てゐる。

沸つた鹽化アルミニウムの存在に於て、シクロヘキサン又はメチルシクロペンタンは轉位して約22%のメチルシクロペンタンを含む平衡混合物を與へることが認められた。⁸⁾ 又 Glasebrook 及び Lovell⁹⁾ は屈折率の測定によつて、低温に於ける反應に於てはその反應生成物の比較的少量の蒸溜物は大部分シクロヘキサン並びにメチルシクロペンタンの混合物よりなつて居て反應生成物の約5%が異性化を伴ふ副反應に費されたに過ぎぬと報告してゐる。

一方 Frey¹⁰⁾ は環状パラフィンの熱分解の考察に於て、シクロペンタンの分解は、



の如きものであらうとしてゐるが、シクロヘキサンからの生成物は簡單には説明出来ぬとして Pease⁷⁾ 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の説を支持してゐる。更に Zelinsky 等¹¹⁾ のシクロペンタン並びにその誘導體のパラフィンへの轉移の研究に於て、白金炭素並びに過剰の水素の存在の下に 300°—310°C の温度に於てシクロペンタンは環の破開によつて定量的にノルマル・ペンタンに移り、水素の無い場合には斯る水素添加の温度に於て觸媒の存在もシクロペンタン環に何等の變化をも與へないことが確められた。觸媒の表面に於けるシクロペンタン環の破開は水素の過剰の存在に於てのみ明かに行はれる。メチル、エチル、プロピイル・シクロペンタン等は白金炭素の存在に於て 305°—315°C の温度範囲に於て、多くの場合、シクロペンタンよりも一層容易に分解する。此の場合炭化水素の量が少きために、斯るシクロペンタンの分解によつて、如何なる異性體が生じたかを決定することは困難であつたが、然し(特にメチル・シクロペンタンの場合には)イソ型のものを作りノルマル型の異性體を作らない傾向が明かに認められた。

兎も角ベンゼンの觸媒による分解水素添加に於ては先づシクロヘキサンを生成するが、それは一部異性化を受けてメチル・シクロペンタンとなる、シクロヘキサン並びにシクロペンタンは更に水素添加の段階に於て分解し遂に開鎖状のパラフィンを作ると思はれるが、斯る反應の機構は未だ明かではない。

文

献

- | | |
|---|---|
| 1) Sabatier & Senderens; <i>Compt. rend.</i> , 132, 210 (1901). | 6) Frolich; <i>Ind. Eng. Chem.</i> , 22, 240 (1930). |
| 2) Sachanen; "Conversion of Petroleum" 86 (1940). | 7) Pease & Morton; <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 55, 3190 (1933). |
| 3) Taylor & Dougherty; <i>J. Phys. Chem.</i> , 27, 533 (1923). | 8) Neutzesu & Cantuniani; <i>Ber.</i> 66, 1097 (1933). |
| 4) Bancroft; <i>J. Phys. Chem.</i> , 35, 2219 (1931). | 9) Glasebrook & Lovell; <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 61, 1717 (1939). |
| 5) Pease & Purdum; <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 47, 1435 (1925). | 10) Frey; <i>Ind. Eng. Chem.</i> 26, 198 (1934). |
| | 11) Zelinsky; <i>Ber.</i> 68, 1869 (1935). |