

一酸化炭素と水素より高圧下に於ける 高級アルコールの合成に就て

小 野 禮 一

此の種の研究は最近非常に廣く研究されてゐるが、そのうち極く最近のものは、殆んど伊太利、蘇聯邦の雜誌に限られてゐるので、此等を読む事が出来ず、且つ之を短時間の間にまとめる必要があつたために、廣汎にわたる特許文献を充分に調べる暇が無かつたのは残念である。

緒 言

一酸化炭素と水素とからメタノールを合成するのは、一酸化炭素の水素による還元であるが、その還元には、次の二様式が考へられる。

- (1) CO の O が離脱して、還元される場合。
- (2) CO の O が離脱しないで、その儘で還元される場合。

(1)の様式では、種々の飽和、不飽和の炭化水素を生じ、(2)の様式では種々の有機酸、アルデヒド、ケトン、アルコール、エステルが生成される。故に一酸化炭素と水素の反応には、多種多様の副生成物が生成される可能性がある。従つて觸媒、温度、壓力等の條件により非常に支配され、種々異つた生成物が得られる。此の點を利用して、高級アルコール類を合成しようとするのである。

[I] 觸 媒 に 就 て

今日水素添加用觸媒として知られてゐるものは、週期律表の第八族元素……ニッケル、コバルト、鐵、白金、パラジウムに次で第一族の銅、第二族の亜鉛である。このうち第八族元素は水素添加力強く、一酸化炭素の酸素を離脱して還元するが、銅、亜鉛は水素添加力弱く、450°C 以下では一酸化炭素をその儘で還元する。メタノール合成には、上述 (2) の様式に依るので、觸媒には第(八)族元素は用ひられず、銅、亜鉛が通常用ひられ、その他クローム、マンガンをうひられる。

之等の金屬酸化物を觸媒として、普通 200 氣壓、300°C 乃至 350°C で、一酸化炭素と水素を反應せしむると、殆んどメタノールのみが生成されるが、更に温度を上げて 450°C 乃至 500°C にすると、メタノールの生成量が減少して、他の高級アルコール、炭化水素の生成量が増加する事は既に知られてゐるが、メタノール合成用觸媒にアルカリを加へて、多量の高級アルコールを得る事が、Morgan, Hardey, Proctor 等により述べられてゐる。^{3) 5) 2)}

又コバルト化合物を同じくメタノール用觸媒に加へて多量の高級アルコールを得る事が、Morgan, Taylor, Hedley 等により述べられてゐる。⁹⁾

今それらの各觸媒に就ての研究を概説してみると、

(A) アルカリ觸媒

G. T. Morgan, V. N. Hardy, R. A. Proctor のアルカリ觸媒に就ての研究によると、³⁾ 夫々の nitrate の燃焼によつて作つた Cr-Mn oxide (分子量比) を觸媒とした時と、苛性加里液で Cr-Mn oxide (分子量比) を沈澱せしめたものを觸媒とした時と、その結果に於て後者は非常にメタノールの生成量が減少して、高級アルコールの生成量が増加する。

今、分子量比に含む Cr-Mn oxide に夫々 Li, Na, K, Rb, Cs のアルカリを加へて、それを觸媒として標準條件 (大體 400°C, 200 氣壓, ガスの流速毎時 53 立, ガス成分比水素 2 容-酸化炭素 1 容) で行つた實驗結果の比較を次の第一表に示す。

(第一表の第一列, 第一行目の none は分子量比の Cr-Mn oxide のみの觸媒である)

第 一 表

1	2	3	4	5	6	7
Impregnating alkali expressed as combined metal	% by Wt. impregnating metal	Yield of product gr/hour	Density of product	Carbon content of crude product	Methanol in product %	Carbon present as compound other than Methanol
none	—	62	0.825	24.7	80.5	13.0
Li	3.4	47	0.826	36.8	76.9	21.7
	6.7	45	0.843	34.7	73.7	20.3
	10.1	40	0.834	35.8	71.7	24.9
Na	2.8	43	0.855	35.7	63.9	32.9
	6.3	21	0.863	33.2	55.0	37.9
	9.8	17	0.893	31.0	50.1	39.4
K	1.5	47	0.817	36.7	81.8	16.4
	3.9	39	0.850	37.0	60.8	38.4
	4.9	33	0.877	37.0	50.7	48.6
	5.7	29	0.881	34.8	53.0	42.9
	8.4	24	0.898	34.6	52.2	43.4
	11.9	27	0.908	34.2	49.0	46.3
Rb	2.3	61	0.832	36.8	75.5	23.1
	4.4	62	0.847	37.7	67.2	33.1
	9.8	33	0.881	34.5	49.7	46.0
Cs	1.8	62	0.825	35.3	79.5	16.2
	3.8	53	0.818	37.9	82.1	18.8
	8.9	58	0.849	38.2	63.7	37.5

即ち觸媒にアルカリ量の増加するに従つて (第(2)列), メタノールの生成量が減少して行き (第(6)列), 同時にメタノール以外の生成物が増加して行く (第(7)列)。

此の第(7)列のメタノール以外の生成物の増加をもつて直ちに高級アルコールの増加とは斷定出来ないが、今一例として Rb (15%) を含む觸媒に就て (之は第一表には出てゐないが), そ

の生成物の分析結果(生成物中の炭素分布)を示すと次の様である。

メ	タ	ノ	ー	ル	42%	他	の	ア	ル	コ	ー	ル	類	38%	
ア	ル	デ	ヒ	ー	ド	、	ア	セ	タ	ー	ル	15%	酸	類	 1%以下
メ	タ	ン	 2%	炭	酸	ガ	ス	 2%							

此の表を見るに大部分は高級アルコールであり、従つて前表第(7)列の数字の増減は、高級アルコール生成量の増減になる。即ち觸媒(分子量比の Cr-Mn oxide)にアルカリ量の増加するに従つて、高級アルコールの生成量が増す事が分る。

又表の第(3)列に見る如く、Li, Na, K の hydroxide の量の増加するにつれて、生成量が減少する傾向があるが、Rb, Cs では餘り影響がない。その上第(7)列に見る如く、Rb, Cs では、殊に Rb では、高級アルコールの生成量が非常に多い。故にアルカリ中でも、Rb, Cs のアルカリは生成物の量を減少せしめず、而も高級アルコールの量を増加せしむるので、最も有利な高級アルコール用觸媒である。

この第一表によると、Rb (9.8%)が最も秀れてゐるが、Rb (9.8%)の觸媒はその活性の命が短かいが、先に述べた Rb (15%)はその活性の減衰が非常に遅い。故に Rb 15%を含む觸媒が最も秀れた高級アルコール觸媒である。

此の觸媒の生成物は、前に述べた通りであるが、茲にメタンの生成量の少いのはCr-Mn-alkali觸媒の特徴である。

而して96%の炭素が液状生成物に、僅に4%がガス状生成物になり、そのうち高級アルコールは38%、メタノールは42%で、此の場合得られたアルコール、アルデヒドの種類は夫々下記の如くである。

アルコール類

methyl alcohol, ethyl alcohol (極少量), propyl alcohol, isobutyl alcohol, β -methylbutyl alcohol, β -methylpentanol, β - δ -dimethylpentanol

アルデヒド類

formaldehyde, hydroxy-aldehydes, propaldehyde, unsaturated-aldehydes

このエチルアルコールの極少量しか生じないのは、後述のコバルト觸媒に於てメタノールよりもエチルアルコールが多量に生ずる場合と較べて極めて對蹠的である。

更に上述の觸媒では、メタン等のガスの生成量が、後述の觸媒に比して非常に少いが、一酸化炭素と水素の混合ガスが生成物に變ずる割合も又後述の觸媒に比して比較的少い。

次に鐵、鋼鐵は普通メタノール觸媒として用ひられないが、此等にアルカリを加へたものが觸媒として用ひられる。其の一例は次の様である。²⁹⁾

(1) cast iron-KOH

(2) 0.83% carbon steel-KOH-alumina

(3) メタノール觸媒, iron-KOH-alumina の併用。

(4) 12% chromiumsteel-KOH [12% chromiumsteel 95.5%, KOH (potassiumoxide 4.5%)].

以上(1), (2), (3), (4)の觸媒を用ひて其の maximum condition での生成量を示すと、第二表の如くである。

第 二 表

No. of catalyser	CO in entering gas %	gas flow Liters/hour	Temp. (C°)	press. (atm.)	entering CO converted to		
					aqueous layer %	oily layer %	gaseous layer %
(1)	20.8	26.8	400	283	12.5	trace	71.8
(2)	25.8	118.0	411	207	45.0	5.5	40.8
(3)	21.6	30.5	414	204	22.0	8.0	61.2
(4)	24.7	49.6	334	204	3.4	13.4	56.7

茲に(3)の場合は優秀なるメタノール觸媒を働かした後に、iron-KOH-alumina 觸媒を働かして生成したものである。

此の表より明なる様に、(4)の觸媒に於て 300—330°C (即ち普通のメタノール合成温度) の如き低温に於て多量の高級アルコールを生成する事は興味ある事である。

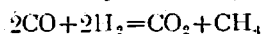
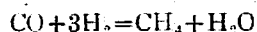
此の表の生成物中の oily layer, aqueous layer に就て、一例をもつて分析結果を示すと第三表の様になる。

第 三 表

成 分 ア ル コ ー ル	oily layer % (volume)	aqueous layer % (volume)
methyl alcohol	11.4	6.4
ethyl alcohol	trace	2.3
propyl alcohols	23.9	9.5
butyl alcohols	2.5	—
amyl alcohols	9.0	—
more higher alcohols	small amount	—
water	13.8	21.8

此の表により、大體 oily layer 中には高級アルコールが含まれ、aqueous layer 中には低級アルコールが含まれてゐる事が分る。従つて oily layer の量の多少は、高級アルコールの生成量の多少を示す事になる。故に第二表により、觸媒(1)は殆んど高級アルコールを生じないが、觸媒(4)は著しい低温で然も多量の高級アルコールを生ずる事が分る。然し一般に鐵-アルカリ觸媒は、前述の Cr-Mn-アルカリ觸媒に比して、使用ガスが生成物に變化する割合が大きいが、又 waste product たるメタン等の生成量も大きい缺點がある。

此の點に就ては一般に高級アルコール生成の際には、副反應が起り易く、一酸化炭素の多くを失ふが、之は反應温度が高温であるために、次の様な反應が起るからである。

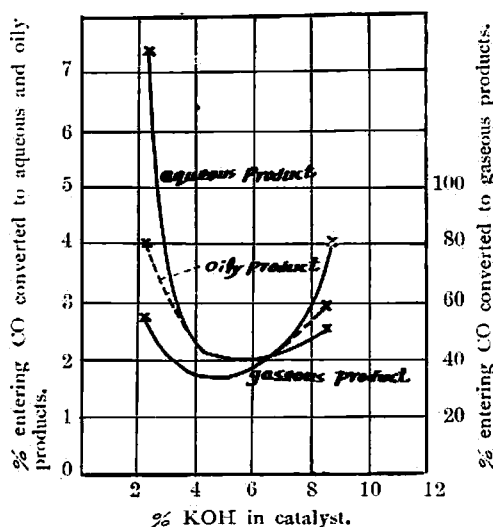


Fischer は高級アルコール生成の際の温度の限界を次の様に云つてゐる。即ち一般に 380°C 以下では反應速度が非常に遅く、又 460°C 以上では遊離炭素の附着が起る。380°C 乃至 460°C の間では、380°C に近い温度の範圍では低級のアルコールが多く生じ、460°C に近い温度の範圍では、高級アルコールを多く生じる。

此の380°C 乃至460°C の温度範圍は、普通金屬酸化物を觸媒とするメタノール合成の温度範圍300°C 乃至350°C に較べて比較的高温である。

次に第二表(4)の觸媒に就て、KOH の量の變化と生成物との關係に就ては、次の第一圖に示されてゐる。

第一圖



此の圖を見ると KOH の量は 2.2% 位が最もよい事が分る。

更に第二表 (4) の觸媒に就て、クローム量の變化と生成物との關係に就て、下記の觸媒、即ち

- (1) powdered metallic chromium 65.5%
KOH (potassium oxide4.5%)
- (2) powdered metallic chromium 88.4%
electrolytic iron 7.1%
KOH (potassium oxide4.5%)
- (3) 2.8% chromium-iron alloy
(no carbon) 95.5%
KOH (potassium oxide4.5%)
- (4) Ferrochrome (65—70% Cr,
6.0% C) 95.5%

KOH (potassium oxide4.5%)

- (5) Chromium metal (95.9% Cr, 0.47% C) 95.5%
KOH (potassium oxide4.5%)
- (6) Ferrochrome (annealed) (65—70 Cr, 0.3% C) 95.5%
KOH (potassium oxide4.5%)
- (7) Chromium steel (2.75% Cr, 0.3% C) 95.5%
KOH (as potassium oxide4.5%)
- (8) 12% chromium steel 95.5%
KOH (as potassium oxide4.5%)

に就て、大體 204 氣壓、300°C 乃至 450°C、瓦斯の流の速度 50 Liters/hour、混合ガス比 (CO 25%, H₂ 75%) の條件で實驗を行ふと、(1), (2), (3), (4), (5), (6) のクローム量の多い觸媒は殆んど inactive であるか、それに近い結果を與へてゐる。然しクローム量の少い觸媒、(7) はかなりの量の高級アルコールを生成する、(8) は第二表 (4) の觸媒 (chromium steel-KOH 觸媒中最も優秀なるもの) に相當するが、今 (7) と (8) の觸媒を比較すると第四表の如くである。

第四表

No. of catalyst	CO in entering gas %	Exit gas flow Liters/hour	Temp. (C°)	press. (atm.)	entering CO converted to		
					aqueous product %	oily product %	gaseous product %
(7)	30.6	42.5	337	204	2.2	13.0	38.5
(8)	24.7	49.6	334	204	3.4	13.4	56.7

この表によると、クローム量は約 12% で最大量のアルコール類を得て、12% 以下でも餘り變らないが、勿論クローム量が非常に多いといけない。

又 steel 中の炭素の量の影響に就ては, 炭素の量が多いと gaseous product の量を減少せしむる事が分つてゐる。

尚その他の鉄觸媒に就て, 酸化鉄-KOH 觸媒は inactive である。Ni-steel 觸媒は, 作用がかなり激しいが遊離炭素の附着が甚しくて, 高級アルコールを生成しない。

(B) コバルト觸媒

Fischer, Tropsch 等はコバルトを含む酸化亜鉛觸媒により,¹²⁾ 一酸化炭素と水素とから炭化水素の合成を行つて, コバルトは炭素原子の連鎖をつくる性質がある事を述べてゐるが, Morgan, Taylor, Hedley 等¹⁾ はコバルトを含むクロム酸亜鉛觸媒により高級アルコールの合成を行つてゐる。

今其の實驗結果を第五表に示す。

第 五 表

	觸 媒	温 度 C°	生 成 物		
			メタノール %	高級アルコール %	水 %
I	Basic Zn chromate+10%Co chromate	400	82	9.0	8.0
II	Basic Zn chromate+10%Co chromate	450	90	1.6	8.4
III	Basic Zn chromate+5%Co chromate	400	88.5	5.0	6.5

(壓力は200氣壓附近)

コバルト觸媒は前述の鉄-アルカリ觸媒同様, waste product としてメタンの生成量が非常に多く炭素分布より見ると40%乃至50%に達する。第五表(I)の觸媒 Basic Zinc chromate+10% cobalt chromate を用ひた生成物の分析結果は,

メタノール 82%, 高級アルコール 9%, 水 8%

此の高級アルコール中では n-propanol, isobutanol が合せて80%, このうち isobutanol の方が僅に多い。その他は沸點115°C 乃至116°C のアルコールである。

この第五表の觸媒はアルカリ觸媒に比して, 高級アルコール用觸媒として劣つてゐるが, 最近他のコバルト觸媒により, Raymond, Taylor²⁰⁾ が一酸化炭素と水素とから, エチルアルコールの合成を目的として行つた實驗興味がある。之はコバルトの量, コバルト化合物の種類によりその生成物が非常な影響を受ける事を利用したものである。

即ち 1gr 當量の Cu oxide, Mn oxide に 0.1gr 當量の, cobalt phosphate, cobalt borate, cobalt sulphide, cobalt selenide を夫々加へて標準條件で (大體200氣壓, 400°C) 行つた實驗結果の表が第六表である。この時もメタンの生成量は依然多いけれど, メタノールよりもエチルアルコールを多く生成する事の出来るのは面白い事である。

第 六 表

	メタノール	エタノール	高級アルコール
cobalt sulphide	16%	21%	11%
cobalt phosphate	16%	13%	4%
cobalt borate	18%	15%	15%
cobalt selenide	—	—	—

此の表にて明かなる様に cobalt selenide は殆んど不活性である。cobalt sulphide は最もエチルアルコール生成によい觸媒であると同時に、又高級アルコール用觸媒としても有利である。

cobalt sulphide の量の變化により、エチルアルコールを最も多量に得る場合を求めると、前に述べた 1gr 當量 Mn oxide, Cu oxide+0.1gr 當量 cobalt sulphide が最もよい。この觸媒に就て、温度、壓力を變へて調べると、maximum condition は 400°C 200 氣壓である。この maximum condition に於ける炭素の分布は、

メタノール.....17%	エチルアルコール.....22%
高級アルコール.....11%	メタン.....47%

此の高級アルコールの分析結果は、

n-propanol, n-butanol, n-amyl alcohol, n-hexyl alcohol, n-heptyl alcohol, iso-butyl alcohol, β -methyl-butyl alcohol

で90%まで straight chain のアルコールである。

(C) 各觸媒と生成アルコールの種類

今(イ)アルカリのみを含む觸媒、(ロ)アルカリ、コバルトを共に含む觸媒、(ハ)コバルトのみを含む觸媒について、その生成アルコールを比較すると次の様である。²⁹⁾

- 觸媒 (イ) manganese-chromium-rubidium oxide
 (ロ) Zinc-manganese-K-cobalt oxide
 (ハ) copper-manganese oxide-cobalt sulphide

第 七 表

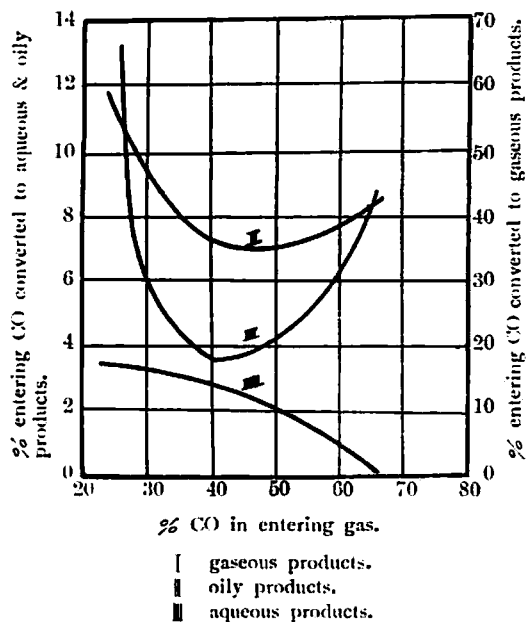
生成せるアルコール	生 成 量		
	(イ)	(ロ)	(ハ)
methyl alcohol	420gr	198gr	220gr
ethyl alcohol	12	86	200
n-propyl alcohol	43	17	50
iso-butyl alcohol	69	11	3
n-butyl alcohol	—	4	16
β -methyl butyl alcohol	.8	1.5	2
n-amyl alcohol	—	1	6
β -methyl amyl alcohol	6.5	—	—
n-hexyl alcohol	—	—	2
n-heptyl alcohol	—	—	<1
residue	8.9	1.5	1

此の表を見ると興味ある事實が発見される。即ち(イ)の如くアルカリのみを含む觸媒では、大體 branched chain のアルコールが多く、straight chain のアルコールが少く、(ハ)の如くコバルトのみを含む觸媒では、大體 straight chain のアルコールが多く(ロ)の如くアルカリ、コバルトを共に含む觸媒では branched chain のアルコールも straight chain のアルコールも同時に生成する事が分る。

(D) condition の影響

(1) 一酸化炭素、水素の混合比の影響²⁰⁾ (鐵-アルカリ觸媒に就て)

第 二 圖



第二圖に於て之等の曲線より高級アルコール合成には一酸化炭素25%, 水素75%位が最もよい。(メタノール合成の時は一酸化炭素一容量對水素二容量が最もよいとされてゐる.)

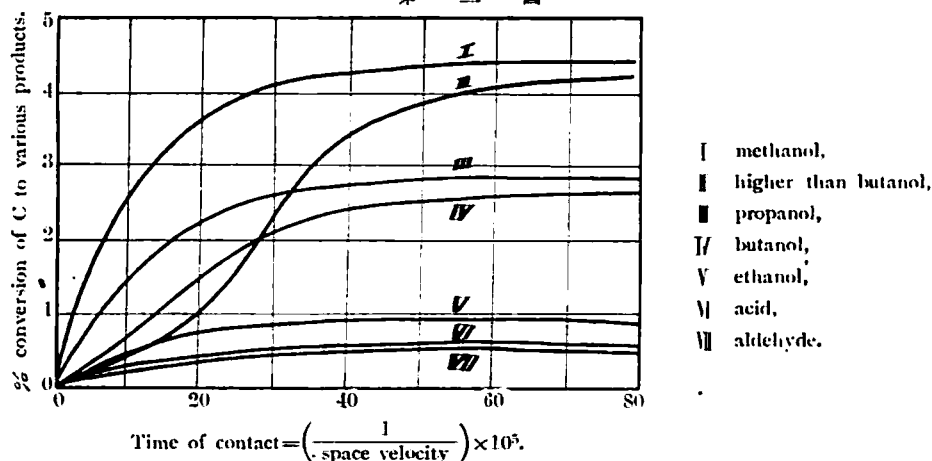
一酸化炭素が60%乃至70%の時 II の曲線は再び上昇して、高級アルコールの生成量が多くなるが、遊離炭素が大となり、又高級アルコールの生成量も一酸化炭素25%附近の時に及ばない。

(2) 觸媒還元時間の影響²¹⁾ (鐵-アルカリ觸媒に就て)

他の條件を同一にして、觸媒還元時間のみを變へる時、今例へば $1\frac{3}{4}$ 時間の時と $3\frac{1}{2}$ 時間の時とでは、その生成物にかなりの影響がある。即ち觸媒還元時間の長い方が、メタノールの生成量が減じて高級アルコールの生成量が増加する。

(3) space velocity の影響

第 三 圖



第三圖より space velocity の小さい方が、高級アルコールの生成により事が分る。

温度の影響については、前に述べたので省略するが、温度の調節は觸媒の選擇と同様最も重要である。

〔II〕 高級アルコールの種類と分別

一般に、合成される高級アルコールの種類に就ては大體觸媒の項で述べたが、何れの觸媒に

よつても、大體 C 7 個のアルコールが、生成物中見出される最も高級のアルコールであるが Mittasch, Tropsch²⁾ の實驗に依ればの methanol, ethanol, n-propanol, iso-butanol, pentand (沸點 128°C), hexanol (沸點 148°C), heptanol (沸點 160—165°C), octanol (沸點 180°C), 即ち C 8 個までのアルコールが生成し、そのうち最も多いのは $\text{CHRR}'\text{-CH}_2\text{OH}$ の形のアルコールである。

それ以上の高級アルコールに就ては、現在の分別蒸溜による方法では、確認する事が困難である。

他のアルコール分類名稱によれば、一價アルコールの第一次、第二次のものが主で、第三次のものは確かでない。

尚ほ生成せるアルコールを分類するには、分別蒸溜が行はれてゐるが、この時先づ酸を固定するために酸化マグネシウムを加へて reflux する。蒸溜は低級アルコールの fraction として 85°C までと、高級アルコールの fraction として 85°C 以上の二種に大別する。

85°C までの fraction はアルデヒドを除くために 30% の苛性加里液を加へて reflux して、次に稀硫酸及び充分な量の 2:4-dinitrophenyl-hydrazine を加へて、尚ほ残存せるアセタールの形のアルデヒドを除くために reflux する。その後低級アルコールの fraction として分別蒸溜する。

85°C 以上の fraction は稀硫酸を加へて reflux して、その後 phenyl-hydrazine-p-sulphonic acid を蒸氣が濁らなくなるまで加へて、2:4-dinitrophenyl-hydrazine hydrochloric acid を少量加へて、蒸溜して 85°C までの fraction に屬する低級アルコールの残れるものを除く。

残液は苛性曹達液でアルカリ性にして、その後高級アルコールをエーテルで抽出する。

この時過剰の phenyl-hydrazine-p-sulphonic acid とアルデヒドによつて生じた hydrazone はアルカリ性溶液中に残る。エーテルで抽出した高級アルコールは、エーテルを追ひ出した後高級アルコールの fraction として分別蒸溜する。

Morgan, Hardy, Proctor³⁾ によれば分子量比の Cr-Mn oxide に RbOH (Rb として 15%) を加へた觸媒に就ての實驗(觸媒の項(a)に述べてある)によると次の結果が得られてゐる。

沸點 85°C まで.....67% (重量) 沸點 85°C 以上.....23% (重量)

此の沸點 85°C 以上の fraction に就てアルデヒド等を除いて分別蒸溜すると、

沸點 80 —103°C.....5.8%	沸點 142—145°C 1.9%
103 —112.59.0	145—150 1.4
112.5—122.51.4	72— 88 (40mm)...10.2
122.5—1271.3	88— 93 (40mm)... 8.7
127 —1310.9	80—105 (10mm)...10.5
131 —1332.1	105—114 (10mm)... 9.5
133 —1360.4	114—122 (10mm)... 3.2
136 —1422.8	residue30.9

又 Du Pond Ammonia Corporation の Belle plant²⁵⁾ によると 85°C 以上の fraction の分別蒸溜の結果は、次の様である。

沸 點	
85—129°C 3.5% (wt)	162—165°C0.3% (wt)
129—132.....25.1	165—170.....1.0

132—138.....	18.7	170—175.....	1.0
138—142.....	11.1	175—180.....	1.4
142—147.....	20.1	180—185.....	0.3
147—152.....	5.9	185—191.....	1.0
152—158.....	3.1	191—196.....	0.3
158—162.....	5.9	residue.....	0.2

而して一次アルコールはベンゼン溶液中で無水フタル酸でエステル化して分離する。分離した一次アルコールの monophthalate は苛性曹達液で鹼化して一次アルコールを遊離して分別蒸溜する。

今 amyl alcohol 以上の一次アルコールの分析結果を示すと第8表の様である。

第 八 表

Substance	B. P. °C		neutralization equivalent of 3-nitrophthalate		M. P. of 3-nitro phthalate °C		wt %
	Found	Literature	Found	Literature	of substance	of known material	
2-methyl 1-butanol	128.3	129.5	296	295	156	157	17.3
2-methyl 1-pentanol	145.7	146.5	300	295	141	145	16.6
2:4-dimethyl 1-pentanol	153.8	159—161	310	309	152—3	154—5	2.3
4-methyl 1-hexanol	162—4	165	312	309	140	144	3.3
2:4-dimethyl 1-hexanol	173—5	175—180	321	323	132	—	1.0
4 or 5-methyl 1-heptanol	180—3	182.7	327	323	133	—	0.3

茲に無水フタル酸でエステル化されなかつた二次アルコールを分別蒸溜すると

沸點 120°C以下	5.3%	153—160°C	0.6%
120—134°C	3.0%	160—161.....	0.5%
134—139.....	35.3%	161—165.....	0.9%
139—144.....	3.0%	165—169.....	1.1%
144—153.....	0.8%	169—174.....	0.5%

134—139°C の fraction は非常に多量にあるが、之は 2:4-dimethyl-3-pentanol である。その他 iso-propanol, 2-methyl-2-butanol, 3-methyl-2-butanol, 2-methyl-3-pentanol 等が夫々の fraction から見出される。

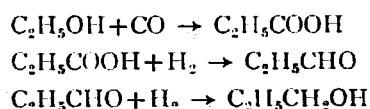
[III] 機構に就て

現在大體三つの説がある。

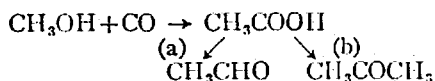
(1) Intermediate acid theory

是は一酸化炭素と水素とから高級アルコール生成の機構に關する最初の説で、Fischer は²⁷⁾ アルコールに一酸化炭素が添加して酸になり、それが H_2 で還元されて aldehyde になり、aldehyde は更に H_2 で還元されて C の一つ多い高級のアルコールになると考へた。

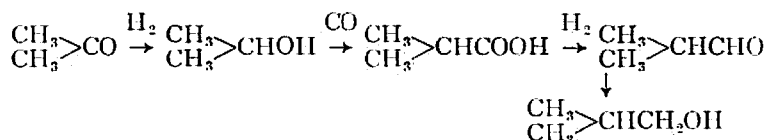
一例を舉げると、



併しこの mechanism は normal の primary alcohol の生成の機構のみしか説明出来ない。
但し此の場合に



CH_3COOH から (a) の如く還元される時のほかに (b) の如く分解して ketone 生すると假定すると、次の様に、

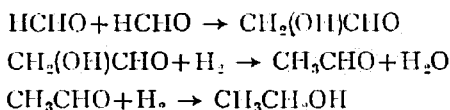


branched chain のアルコールも生成され得る。

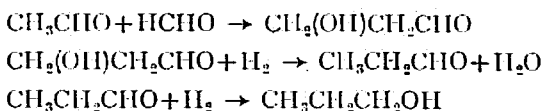
(II) Aldol theory

此の説は一酸化炭素と水素とからメタノールを生成する際の中間生成物である HCHO から出発し、aldol condensation により高級アルコールを段々生成すると云ふ説である。¹⁰⁾

一例を挙げると、



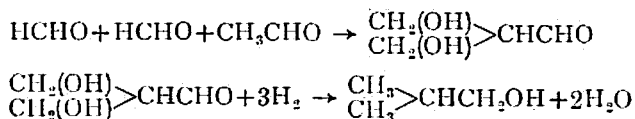
或は



以下同様にして順次高級のアルコールを作ると云ふのである。

この説では straight chain のアルコールの生成は説明出来るが、branched chain のアルコールの生成は説明出来ない。併し branched chain のアルコールは、一例として、2分子の HCHO と1分子の CH_3CHO の condensation より説明する事が出来る。

例へば、



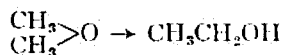
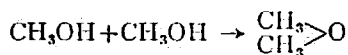
此のアルドール説は色々の実験的事実と一致し、現在 G. Taylor, Hardey, Proctor 等により支持され、又一般にも信ぜられてゐる。

このアルドール説の唯一の缺點は生成物中に発見されない hydroxyaldehydes, unsaturated aldehydes が中間生成物として出来る事を假定する點であつたが、現在では既に之等は生成物中に見出されてゐる。

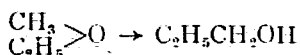
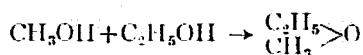
(III) Direct coupling theory^{24) 16) 17) 18) 19) 20) 21)}

Frolich 等¹³⁾ はアルコールが二つ集り、脱水されてエーテルになり、エーテルが分子内轉位をして一つ高級のアルコールになると述べてゐる。

例へば、次の様である。



或は

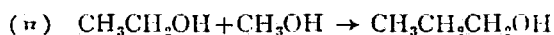
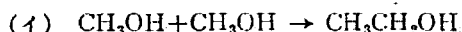


この説は Du Pond Ammonia Corporation の表によるとエーテルが見出されないので疑問と考へられるが、茲に單にエーテルが見出されない事實のみを以つてこの説を否定する事は出来ない。

一方に於て Grave は次の様に述べてゐる。²³⁾

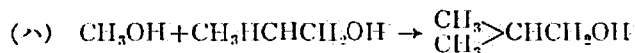
(1) 高級の primary alcohol は2ケの低級のアルコールの intermolecular dehydration により起る。

(2) intermolecular dehydration は次の(イ)、(ロ)の様にメチルアルコールの炭素原子に附いてゐる水素にも起るが、

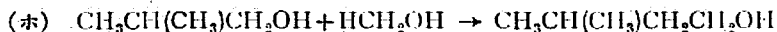


之等は β -carbon atom につく水素よりも dehydration の傾向は遙に弱い。

例へば



の反應は速に起るが、



の反應は起り難い。

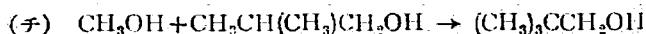
(3) 又メチルアルコールの CH_3 基につく水素に、dehydration の起りにくいと同様メチルアルコール以外のメチル基につく水素の dehydration も又起り難い。

例へば



の反應は起り難い。

又次の如く CH group の H にも dehydration が起り難い。



従つて多くの高級アルコールは CH_2 group の H の dehydration により起る。之を更に擴張して OH group をもつ C atom につく H の dehydration を考へに入れると secondary alcohol の生成も考へられる。

現在一般に之等の諸説のうちアルドール説が信ぜられてゐる。

文 献

- 1) Morgan, G. T. & Taylor, R. & Hedley, T., *J. Soc. Chem. Indust.*, **47**, 117T (1928).
- 2) Frolich, P. K., *J. Soc. Chem. Indust.*, **47**, 173T (1928).
- 3) Morgan, G. T. Hardy, V. N. & Proctor, R. A., *J. Soc. Chem. Indust.*, **51**, 1T (1932).
- 4) Nash & Howes, "The principles of mortar fuel preparation and application". I.
- 5) Mittasch, A., *U. S. P.*, 1569775 (1926).
- 6) Patart, *Bull. Soc. d'encour.*, **137**, 141 (1925).
- 7) Fischer u. Tropsch, *Brenn. Chem.*, **5**, 201 (1924).
- 8) Mittasch, A. & Tropsch, H., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **59**, 832 (1926).
- 9) Morgan, G. T., Taylor, R. & Hedley, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 129 (1929).
- 10) Morgan, G. T., *Proc. Roy. Soc. [A]*, **127**, 246 (1930).
- 11) Mittasch, A., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **59**, 13 (1926).
- 12) Fischer, u. Tropsch, *D. R. P.*, 531004, (1925); *A. P.*, 6746464, (1930).
- 13) Frolich, P. K., *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 111 (1931).
- 14) Brown, R. L. & Galloway, A. E., *Ind. Eng. Chem.*, **22**, 175 (1930).
- 15) Brown, R. L. & Galloway, A. E., *Ind. Eng. Chem.*, **21**, 310 (1929).
- 16) Adkins, H., Kinsay, M. H. & Folkers, K., *Ind. Eng. Chem.*, **22**, 1046 (1930).
- 17) Gerbet, *Compt. rend.*, **128**, 511, 1220 (1901).
- 18) Gerbet, *Compt. rend.*, **132**, 207, 685 (1901).
- 19) Gerbet, *Compt. rend.*, **133**, 300, 1220 (1901).
- 20) Gerbet, *Compt. rend.*, **135**, 171 (1902).
- 21) Gerbet, *Ann. Chim.*, **27**, 67 (1902).
- 22) Fischer u. Tropsch, H., „Die Umwandlung der Kohle in Oel.“ **2**, 246.
- 23) Patart, *French patent*, 398, 447 (1925).
- 24) Weizmann, C. & Garrard, S. F., *J. Chem. Soc.*, **117**, 324 (1930).
- 25) Grave, G. D., *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 1381 (1931).
- 26) Raymond & Taylor, *J. Chem. Soc.*, 1429 (1934).
- 27) Fischer, *Ind. Eng. Chem.*, **17**, 576 (1925).
- 28) Cooper, *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 420 (1928).
- 29) Frolich, K. & Lewis, W. K., *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 354 (1928).
- 30) Klyukvin, N. A. & Klyukvina, S. S. *Natural Gases*, (*U. R. S. S.*) **8**, 52 (1934).
- 31) Bocharova, E. M. & Dolgov, B. N., *Compt. rend. acad. Sci.*, (*U. R. S. S.*) **3**, 115 (1934).
- 32) Bocharova, E. M., Dolgov, B. N. & Petrova, N., *J. Chem. Indust.*, (*Moscow*) **12**, 1249 (1935).
- 33) Bocharova, E. M. Dolgov, B. N. & Prokhorova, Z. M., *Khim. Tverdogo Topliva*, **6**, 665 (1935).
- 34) Natta, G., *Österr. Chim.-Ztg.*, **40**, 162 (1937).