2-ブテンの熱分解反応*

柴谷 治雄**, 木下 久夫**

Thermal Decomposition of 2-Butene*

by Haruo Shibatani** and Hisao Kinoshita**

Summary : Thermal decomposition of 2-butene was studied in a flow apparatus under an atmospheric pressure, at temperatures ranging from 670 to 793°C, residence times ranging from 0.05 to 1.5 sec, and nitrogen/2-butene mole ratio of 15. The main reaction products were methane, propene and butadiene, each amounting from 40 to 50 moles per 100 moles of 2-butene decomposed. Other products were hydrogen, ethylene, 2-pentene and 3-methyl-1-butene. *Cis-trans* isomerization of 2-butene and isomerization to form 1-butene were also observed.

The rate of decomposition obeys the first order rate equation and the rate constant is evaluated as $\log k$ (sec^{-1}) = $14.8 - 70,000/4.575 T$. Experimentally observed product distributions and reaction rates can be accounted for by the free radical chain process initiated by unimolecular fission of terminal C-H bond of 2-butene.

1 緒 言

2-ブテンの熱分解に関する速度論的研究は極めて少ない。Molera ら¹⁾は静置法により 540~590°C で実験を行い、反応速度が原料に関して一次であることを見だし、活性化エネルギーを 56~57 kcal/mol と求めている。ただし、反応生成物についてはふれていない。酒井ら²⁾は流通法により 640~700°C で *cis-* および *trans*-2-ブテンをそれぞれ反応せしめ、主として *cis-trans* 間の異性化を観測するとともに、総括反応の活性化エネルギーとして Molera らと同様の値を得ている。分解生成物については、酒井らの研究で少量のメタン、プロペンおよびブタジエン、ならびに微量のエチレン、1-ブテンおよび水素が認められているが、くわしい生成物組成および分解速度に関する報告は見当たらない。

著者らは、これまでに 2-ペンテン³⁾、1-ペンテン⁴⁾および 1-ブテン⁵⁾の熱分解について報告し、これらがいずれも対応するアルカンより初期反応領域が広く速度論的解析が容易であることを示し、また主として遊離基連鎖機構に基づいて生成物組成および反応速度が定量的に説明されることを明らかにした。2-ブテンは、分解によってジエンを生ずる点においてこれらのアルケンと共通するものであるが、二重結合に対して β -位に C-C 結合をもたない点ではむしろプロペンに近い。従って、2-ブテンの熱分解は必ずしもこれまでに報告したアルケンと同様に取扱いうるとはいきれない。このため、著者らは 2-ブテンの熱分解を、上に挙げた報告より高温領域において主として分解反応に注目して行い、生成物組成および分解速度を求めるとともに、速度論的解析に基づく考察を加え、いくつかの知見を得たので報告する。

2 実 験

反応は常圧流通式反応装置⁶⁾を用い、窒素気流中で行った。反応管は内容積 2 ml と 8 ml の二つの透明石英管を用いた。反応温度および滞留時間は、小型反応管で 700~793°C、0.05~0.32 sec、大型反応管で 670~728°C、0.22~1.53 sec であり、窒素対 2-ブテンモル比は 15 とした。分析はすべてガスクロマトグラフ法によった。

原料 2-ブテンは、市販の *cis-trans* 混合物 2 種類をそのまま用いた。このもののガスクロマトグラフ分析による 2-ブテン含有率はそれぞれ 98.5% および 99.0% であり、*cis* 対 *trans* 比は 7.3:92.7 および 48.8:51.2 であった。

3 結果および考察

3.1 反応生成物

2-ブテンを窒素気流中にて 670~793°C で反応せしめた場合のおもな結果は Table 1 に示されるとおりであった。これまでに報告したペンテン類あるいは 1-ブテンの熱分解に比して反応は著しく遅く、温度 793°C においても最大転化率は 42% にとどまった。しかし、その間生成物組成の変化は比較的少なく、ほぼ初期生成物組成が保たれているものとみなされた。分析の対象とした全生成物についての H/C 原子比は、原料 2-ブテンの原子比が 2.00 であるのに対し、多くの実験が 1.98~2.02 の範囲にあり、物質収支はほぼ満足されている。また、これまでと同様に数回の実験より H/C 原子比が 2.00 に相当するかあるいはこれに最も近いときの組成を求め、これをもって正しい初期生成物組成とみなし、Table 1 にカッコを付けて示した。また、この値に基づく反応温度と初期生成物組成の関係を Fig. 1 に示した。

おもな分解生成物は、メタン、プロペンおよびブタジエンであり、分解された 2-ブテン 100 mol に対してそれぞれ 40~53 mol を占めた。そのほか 7~11 mol の水素および 2~6 mol のエチレンが生成し、その量は高温ほど増加した。また、それぞ

* 昭和 48 年 6 月 30 日受理

この報文を「アルケンの熱分解反応 (第 5 報)」とする。

** 三菱油化株式会社中央研究所 (300-03 茨城県稲敷郡阿見町)
Central Research Laboratory, Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd. (Ami-machi, Inashiki-gun, Ibaragi 300-03)

Table 1 Decomposition of 2-Butene

Reactant	N ₂ /2-Butene Mole Ratio	Reaction Temp. (°C)	Residence Time (sec)	Conversion (Decomposition) (%)	Product Yield (Moles/100 Moles 2-Butene Decompd.)							H/C Balance	trans-2-Butene Content in Unreacted 2-Butene (%)	Conversion (Isomerization to 1-Butene) (%)
					H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₆	2-C ₄ H ₁₀	3-Methyl-1-butene			
2-Butene Mixture (trans: 92.7%)	15	670	0.74	3.1	7.3	47.8	2.2	45.6	51.9	1.5	1.1	2.00	78.6	0.2
			1.53	6.4	8.3	47.1	3.2	42.6	50.4	1.0	0.7	2.01	69.2	0.5
					(7)	(47)	(2)	(45)	(51)	(1)	(1)			
	15	700	0.19	1.8	8.1	47.7	2.5	44.6	53.4	—	—	2.01	83.6	0.2
			0.32	3.3	9.5	53.5	2.3	45.0	51.5	—	—	2.06	79.4	0.3
					(8)	(48)	(3)	(45)	(53)					
2-Butene Mixture (trans: 51.2%)	15	728	0.22	8.3	13.4	53.9	2.9	42.2	50.0	1.0	0.3	2.08	69.8	0.4
			0.37	13.0	13.7	48.5	3.1	40.0	53.2	0.5	0.2	2.02	57.4	0.7
					(13)	(48)	(3)	(40)	(53)	(1)				
	15	768	0.09	11.7	9.3	40.8	4.0	40.4	54.5	0.7	0.3	1.98	53.9	0.9
			0.20	26.4	9.4	42.1	4.5	41.3	50.0	0.7	0.2	2.01	55.2	1.9
					(9)	(42)	(4)	(40)	(52)	(1)				
	15	793	0.05	12.7	9.0	41.1	5.3	38.8	50.1	0.8	0.3	1.98	53.1	0.8
			0.10	24.6	11.0	42.2	6.4	37.9	49.0	0.7	0.3	1.99	54.8	1.5
			0.20	41.5	12.6	44.4	6.9	37.6	48.0	0.5	0.2	2.02	55.6	2.0
					(11)	(42)	(6)	(39)	(49)	(1)

●: Hydrogen, ○: Methane, ○: Ethylene,
○: Propene, ●: Butadiene

Fig. 1 Product Distribution in the Decomposition of 2-Butene

れ約 1 mol の 2-ペンテンおよび 3-メチル-1-ブテンが認められたが、これらは反応が遊離基連鎖機構によるとすれば、反応系内に存在すると考えられる 2-ブテニル基とメチル基の再結合生成物に相当するものとみなすことができる。これらのほか、それぞれ 1 mol 以下のエタン、trans- および cis-1,3-ペンタジエンならびに C₆ 不飽和炭化水素が認められたが、いずれも少量であるため無視するものとした。

これらの分解反応とともに、原料 2-ブテンの cis-trans 異性化および 1-ブテンへの異性化が観測された。cis-trans 異性化は原料として trans 体が大部分を占める 2-ブテンを用いたときに認められ、分解反応の進行とともに trans 体はすみやかに

cis 体に異性化し、未反応 2-ブテンの cis-trans 組成は平衡値に近づく。このことは、2-ブテンの熱反応においては cis-trans 異性化が分解より速い反応であることを示しており、2-ペンテンの熱分解において異性化が分解より遅い反応であったことと対照的である。アルケンの cis-trans 間の熱異性化については、 $E=63 \text{ kcal/mol}$, $A=10^{13} \text{ sec}^{-1}$ という値が報告されており⁹⁾、これより 700°C における速度定数は 0.45 sec^{-1} と計算される。一方、同じ温度における分解反応の実測された速度定数は、2-ペンテンについて 2.5 sec^{-1} 、2-ブテンについて 0.1 sec^{-1} であった。従って、cis-trans 異性化は主として熱的に起こるものと考えて、上に述べた速度関係を説明することができる。これに対して、2-ブテンから 1-ブテンへの異性化は分解に比して遅い反応であるが、本研究ではその機構を明らかにすることはできなかった。

3.2 遊離基連鎖機構による分解生成物の説明

2-ペンテン、1-ペンテンおよび 1-ブテンの熱分解については、主として遊離基連鎖機構に基づいて反応生成物組成および反応速度を説明することができた。2-ブテンの熱分解に対しても同様の取扱いによって生成物組成の説明を試みる。

2-ブテンの熱分解において主連鎖環を構成する素反応およびその速度パラメーターは、ペンテン類および 1-ブテンの熱分解における同様の考察に基づき、次のように考えることができる。ただし、速度パラメーターの推算に際して考慮した点はカッコ内に示した。

(a) 連鎖開始反応

$A_1=10^{15} \text{ sec}^{-1}$ (類似の反応についての計算値⁷⁾)

(b) 2-ブテンからの水素引抜き反応

R・が水素原子のとき $E_2 \sim 8 \text{ kcal/mol}$, $A_2 \sim 10^{10} \text{ l/mol} \cdot \text{sec}$
(同様の反応についての実測値⁹⁾)

(c) 2-ブテン基の分解

$A_3 = 10^{13.7} \text{ sec}^{-1}$ (エチル基の分解についての値 $10^{14.0} \text{ sec}^{-1}$, 対称性の相違)

(d) 2-ブテンへの遊離基の付加とそれに続くアルキル基の分解

逆反応が優勢なため無視しうる。

(e) 連鎖停止反応

これらの主連鎖環によって構成される反応機構として、

Table 2 に示すモデルを導くことができる。それぞれの素反

Table 2 Reaction Scheme for 2-Butene Decomposition

Reaction	E (kcal/mol)	$\log A$ (sec^{-1} or $\text{l/mol} \cdot \text{sec}$)
1. $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH=CH-}\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{H}\cdot$	85	15.9
2. $\text{H}\cdot + 2\text{-C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{-CH=CH-}\dot{\text{C}}\text{H}_2$	8	10.2
3. $\text{H}\cdot + 2\text{-C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH-CH}_3 + \text{CH}_3\cdot$	4	10.0
4. $\text{CH}_3\cdot + 2\text{-C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{-CH=CH-}\dot{\text{C}}\text{H}_2$	8	8.3
5. $\text{CH}_3\text{-CH=CH-}\dot{\text{C}}\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH-CH=CH}_2 + \text{H}\cdot$	49	13.7
6. $\text{CH}_3\text{-CH=CH-}\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{CH}_3\cdot \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}$	2	9.5

Table 3 Calculation of Product Distribution Based on Proposed Reaction Scheme

Reaction Temperature (°C) N ₂ /2-Butene Mole Ratio	700		800	
	Cald.	Obsd.	Cald.	Obsd.
Product Distribution (Moles/100 Moles 2-Butene Decompd.)				
H ₂	9	8	10	11
CH ₄	45	48	40	42
C ₃ H ₆	46	45	42	39
C ₄ H ₈	54	53	50	49
C ₅ H ₁₀	1	1	2	1
Free Radical Concentration (mol/l)				
H ₂	$10^{-10.69}$		$10^{-9.80}$	
CH ₃ ·	$10^{-9.10}$		$10^{-8.82}$	
CH ₃ -CH=CH-}\dot{\text{C}}\text{H}_2	$10^{-7.82}$		$10^{-6.83}$	
Chain Length	90		45	
1st Order Rate Constant (sec ⁻¹)	0.06	0.1	1.8	2.8

応の速度パラメーターは、上に述べた値およびこれまでに報告したアルケンの熱分解反応モデルに用いた値に矛盾しないように定めたものである。このモデルを用い、定常状態法によって生成物組成および反応速度を計算した。その結果、Table 3 に示されるように反応生成物組成の計算値は実測値とほぼ一致し、本反応も主として遊離基連鎖機構によって説明されることが明らかになった。ただし、エチレンはこのような主連鎖環によっては生成せず、本研究ではその生成機構を説明するにはい

3.3 反応速度

異性化を除いた分解反応の転化率と滞留時間の関係を Fig. 2 に示した。反応は 2-ブテンに関して一次とみなすことができる。一次速度定数の Arrhenius 式に基づく温度依存性は Fig. 3 のとおりであり、これより次式を得ることができる。

$$\log k(\text{sec}^{-1}) = 14.8 - 70,000/4.575 T$$

●: 793°C, ○: 768°C, ◐: 728°C, ●: 700°C
(N₂/2-Butene=15)

Fig. 2 1st Order Plots of 2-Butene Decomposition

Fig. 3 Arrhenius Plots for 2-Butene Decomposition

活性化エネルギーは、これまでに報告されている Molera らおよび酒井らの値に比してかなり大きい。その理由は、Molera らの値は必ずしも厳密な測定に基づくものではなく、また酒井らの値は主として 2-ブテンの *cis-trans* 異性化の速度に関するものであるためと考えられる。

3.2 において導いた反応モデルに基づき定常状態法によって総括反応速度を計算すれば、反応は 2-ブテンに関して一次となり、速度パラメーターは $E=70 \text{ kcal/mol}$, $A=10^{14.8} \text{ sec}^{-1}$ と求められる。この値は実測値とよく一致しており、反応速度についても遊離基連鎖機構によって説明される。

3.4 2-ブテンの熱分解反応の特徴

緒言に述べたように 2-ブテンはジエンを生成する点において 2-ペンテン, 1-ペンテンおよび 1-ブテンと共通するものであるが, 二重結合に対して β -位に C-C 結合をもたない点ではプロペンに近い。3.2 で導いた反応モデルにおいても, 開始反応はプロペンに対して考えられているのと同様末端 C-H 結合の開裂であり, C-C 結合の開裂を開始反応とするペンテン類あるいは 1-ブテンとは著しく異なる。このため分解の総括反応速度はこれらに比してはるかに小さくなり, 相対的に器壁の関与する反応を含めて副反応の寄与が大きくなる。反応生成物のうち一部の少量生成物がこれまでの解析手法によって必ずしも十分説明されなかったのは, このことに基づくものと考えられる。一方, 本報で用いた反応条件下におけるプロペンの熱分解では, 主要な連鎖担体であるアリル基は, アレンに分解するよりむしろ原料プロペンに付加して高沸点化合物を生成し, 引き続いてこれが分解するため, 反応が複雑になるものと考えられている。これに対して, 2-ブテンの熱分解においては, アリル基に対応する 2-ブテニル基はほぼ選択的に ブタジエンと水素原子に分解し, 直接に連鎖環の形成に関与する。このため, 初期反応領域が広く, その速度論的解析が容易になるものと考え

えられる。すなわち, ペンテン類および 1-ブテンの熱分解において観測された特徴は 2-ブテンの熱分解においても認められており, このような特徴は炭素数 4 以上の直鎖部分をもつアルケンの熱分解に共通するものといえよう。

おわりに, 本研究に対して御討論いただいた東北大学工学部天野晃教授に感謝の意を表す。

引用文献

- 1) Molera, M.J., Stubbs, F.J., *J. Chem. Soc.*, **1952**, 381.
- 2) Sakai, T., Soma, K., Sasaki, Y., Tominaga, H., Kunugi, T., "Advances in Chemistry Series 97", *Am. Chem. Soc.*, Washington D.C., 68 (1970).
- 3) 柴谷治雄, 天野 晃, 日化, **1972**, 2119.
- 4) 柴谷治雄, 木下久夫, 日化, **1973**, 336.
- 5) 柴谷治雄, 木下久夫, 日化, **1973**, 1005.
- 6) Rabinovitch, B.S., Michel, K.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5065 (1959).
- 7) Marshall, R.M., Purnell, J.H., Shurlock, B.C., *Can. J. Chem.*, **44**, 2778 (1966).
- 8) Cvetanović, R.J., Irwin, R.S., *J. Chem. Phys.*, **46**, 1694 (1967).
- 9) Lin, M.C., Laidler, K.J., *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 79 (1968).
- 10) Yang, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3795 (1962).