エチレンの熱反応に関する速度論的研究

(昭和42年11月17日受理)

功刀泰碩・酒井朝也・相馬和彦・佐々木洋一^{*1}

エチレンの熱反応を速度論的に研究した。実験は石英製流通式反応管を用い、反応条件範囲は温度 703~854°C、滞留時間 0.15~2.4 秒、窒素対エチレンモル比 0~3、圧力は常圧である。反応生成物の詳細な分析により、1 次的反応生成物は水素、エタン、アセチレン、プロピレン、ブテン-1、ブタジエンであり、メタン、シクロペンテン、シクロペンタジエン、シクロヘキセン、ベンゼン等は逐次的に生成した 2 次的反応物であることがわかった。いったん生成したブテン、ブタジエンはエチレンの低転化率領域においてさへ激しい消耗反応を示した。エタン、プロピレンも高転化率、高温度領域では同様な傾向を示すが、その程度は前二者よりかなり小さい。メタンはエチレン転化率の増大にともない著しく増加する。またエチレンの分圧は生成物分布に影響し、低分圧領域では水素、アセチレン、ブタジエンへの脱水素反応が、高分圧領域ではメタン、エタン、プロピレンへの水素化反応が重要となる。3/2 次式を仮定してエチレンの消失速度定数 $k_{C_2H_4} = 10^{11.73} \times \exp(-49600/RT) \text{ ml}^{1/2}/\text{mol}^{1/2} \cdot \text{sec}$ を得た。素反応の考察より反応機構を提出したが、前記の 1 次反応生成物すべての生成機作を説明することができた。

1 緒 言

エチレンの熱反応に関する研究は、古くから広範な温度および圧力範囲にわたって報告されている。それらの報文中で反応速度および反応機構を論じている代表的なものに、Burk, Baldwin, および Whitacre¹⁾, Kinney および Crowley²⁾, Dahlgren, Jr., および Douglas³⁾ などがあり、1937 年までの結果は Burk らによってまとめられている。

Burk らはそれまでの報文とアセチレン、ブテン-1、ブタジエン共存下での生成物分布の相違より分子反応機構を提案し、またエチレンの消失速度式の次数が 1 次と 2 次の中間であると決定した。Kinney らは分子反応とラジカル反応が併発的に起こると考え、特に芳香族生成反応に対してはビニルラジカルを中間体と仮定した。Dahlgren らは C_6 までの生成物の分析結果より、エタン、プロピレン、ブテン-1、ブタジエンは 1 次反応生成物であること、酸素、一酸化窒素および硫化水素の存在下では生成物分布が著しく変わることでラジカルを中間体とする反応機構を提出した。またこの反応には短い誘導期が存在すること、反応次数は 2 次がもっともよく実験値と一致し、その時の活性化エネルギーは 41.1 kcal/mol であることも併せて報告している。

ところでこれらの研究はいずれも実験条件あるいは生成物分析が制限されているため、1 次生成物と 2 次生成物の区別が不明確であるばかりでなく、主要な生成物の生成機構に対してもきわめて不十分な説明しか与えることができない。本研究では通常のエチレン製造法の反応条件に近い条件、すなわち温度 703~854°C、常圧でエチレンの熱反応を行ない、重合物まで含めた生成物の詳細な分析を試みてこの反応の様相を明らかにするとともに、反応機構についても若干の考察を試みた。

2 実験方法

2.1 実験装置

実験は通常の常圧流通式反応装置を用いた。反応管は透明石英製で、外管の内径 15.2 mm、内管の外径 7.7 mm の環状断面を有し、原料ガスはこの環状部分を通れる。反応管は電気炉によって外熱された銅製ブロック中にそう入され、反応管内管にそう入されたアルメル-クロメル熱電対によって反応管軸方向の温度分布を測定した。エチレン熱反応の活性化エネルギーを 50 kcal/mol とし、Hougen および Watson の方法⁴⁾により反応温度および有効反応器容積を算出した。

2.2 試 薬

エチレンの純度はガスクロマトグラフ分析によれば 99.92 mol % で、不純物として約 0.01 mol % のメタン、0.07 mol % のエタンを含有するが、これをそのまま使用した。窒素は市販のものを約 400°C に加熱した還元銅網上を通して脱酸素して用いた。酸化銅網は同一温度で水素を通し再生して繰り返し使用した。

2.3 分析法

気体および液体生成物の分析はすべてガスクロマトグラフ法によった。分析条件は以下のとおりである。検出器には主として熱伝導型を使用した。* 印を付したものは水素炎キャピラリー型、** 印は水素炎カラム型ガスクロマトグラフィーを使用した。

分析対象	カラム	温度	キャリヤーガス
水素	モレキュラーシーブ 5A, 1m	常温	窒素
$C_1 \sim C_3$ 炭化水素	シリカゲル, 2m	70°C	ヘリウム
C_4 炭化水素	活性アルミナ+2% スクワラン, 2m	85°C	ヘリウム
C_4 異性体*	ジノルマルブチルマレート, 30m	0°C	窒素
$C_5 \sim C_8$ 炭化水素	トリクレジルホスフェート, 2m	70°C	ヘリウム
トルエンとビニルシクロヘキセンの分離*	ジノルマルプロピルテトラコロールマレート, 30m	70°C	窒素
C_9 以上の炭化水素**	シリコングリース (SE-30), 2m	昇温 (40~240°C)	窒素

*1 Taiseiki KUNUGI, Tomoya SAKAI, Kazuhiko SOMA, Yōichi SASAKI 東京大学工学部合成化学科：東京都文京区本郷。

- 1) R. E. Burk, B. G. Baldwin, C. H. Whitacre, *Ind. Eng. Chem.*, 29, 326 (1937).
- 2) R. E. Kinney, D. J. Crowley, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 258 (1954).
- 3) G. Dahlgren, Jr., J. E. Douglas, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 5108 (1958).

4) O. A. Hougen, K. M. Watson, "Chemical Process Principles", John Wiley & Sons, New York (1943) p. 884.

2.4 実験条件

反応温度は 703~854°C, 反応圧は常圧, 滞留時間は 0.15~2.4 秒の範囲とした。分圧の影響を調べるときのみ 0.33~3 モル倍の窒素により希釈した。

3 実験結果

3.1 主要な反応生成物

本実験の範囲における主要な反応生成物は水素, メタン, エタン, プロピレン, ブテン-1, ブタジエンであり, ついでアセチレン, シクロペンテン, シクロペンタジエン, シクロヘキセン, ベンゼン, トルエンおよび多数の多環芳香族である。多環芳香族では 2 環のものが多く個々の定量は行なわなかった。他に少量のシスおよびトランスブテン-2, シクロペンタン, シクロヘキサジエン, キシレン異性体およびスチレン等が認められた。反応生成物の組成および収率の数例を示すと表 1 のとおりである。ただしエチレンの希釈は行なわなかった。炭素状固体生成物はきわめて微量であり, 燃焼分析によると転化したエチレンの 0.04 wt% 以下であったので無視した。

表 1 反応生成物の組成と収率の例 (希釈せず)

反応温度 (℃)	703		753		804		854	
滞留時間(sec)	2.4		0.77		0.25		0.15	
転化率 (%)	5.7		5.1		6.4		5.9	
組成と収率	生成物組成 (mol%)	収 率 (wt%)	生成物組成 (mol%)	収 率 (wt%)	生成物組成 (mol%)	収 率 (wt%)	生成物組成 (mol%)	収 率 (wt%)
生成物								
H ₂	10.3	0.03	12.9	0.04	20.1	0.08	30.5	0.12
CH ₄	8.0	0.19	9.9	0.22	9.4	0.29	7.6	0.24
C ₂ H ₆	26.4	1.17	23.6	0.97	19.9	1.14	15.0	0.89
C ₂ H ₂	—	—	—	—	3.2	0.16	4.2	0.22
C ₃ H ₆	24.7	1.53	18.1	1.03	14.1	1.13	10.0	0.86
C ₄ H ₈ -1	7.2	0.59	5.3	0.40	2.4	0.26	1.8	0.20
C ₄ H ₆ -1,3	13.5	1.08	20.2	1.49	22.1	2.28	25.0	2.66
シクロペンテン	3.3	0.33	2.9	0.27	1.8	0.23	0.9	0.12
シクロペンタジ エン	3.2	0.31	3.8	0.34	2.9	0.37	1.8	0.23
シクロヘキセン	1.7	0.20	1.6	0.18	1.2	0.18	0.7	0.12
ベンゼン	1.5	0.17	1.7	0.18	2.4	0.35	1.7	0.27
C ₆ 以上*	—	—	—	—	0.02	0.09	0.02	0.09

* モル表示のときはナフタリン換算値。

図 1 生成物の選択率, I. メタン

—○—: 703°C, —●—: 753°C, —◐—: 804°C, —●—: 854°C

図 2 生成物の選択率, II. ブテン-1

—○—: 703°C, —●—: 753°C, —◐—: 804°C, —●—: 854°C

3.2 分解反応の様式

3.2.1 エチレンを希釈しない場合 図 1~12 に希釈ガスを含まない場合におけるエチレンの転化率と各生成物のモル選択率と

の関係を示した。縦軸は転化エチレン 100 mol 当りの各生成物モル数を, 横軸はエチレンの転化率を表わしている。これらの結果から転化率が大きくなると主要な生成物のうち特にメタン(図 1), ブテン-1 (図 2), ブタジエン (図 3) の選択率が大幅に変わることがわかる。すなわち, ブテン-1 およびブタジエンは急激に減少し, メタンは逆に著しく増加する。水素(図 4)は転化率の増大とともに選択率がゆるやかに増加し, これは高転化率領域での脱水素反応に対応していると考えられる。

生成物の選択率に対する温度の影響については, 高温程水素(図 4), アセチレン(図 5), ブタジエン(図 3)がまし, 低温程エタン(図 6), プロピレン(図 7), ブテン-1 (図 2) がそれぞれ増加する。メタンの選択率(図 1)に対する温度の影響ははっきりとは認められない。エタン, プロピレンは低温, 低転化率領域では増加するが,

図 3 生成物の選択率, III. ブタジエン-1,3

—○—: 703°C, —●—: 753°C, —◐—: 804°C, —●—: 854°C

図 4 生成物の選択率, IV. 水素

—○—: 703°C, —●—: 753°C, —○—: 804°C, —●—: 854°C

図 5 生成物の選択率, V. アセチレン

—●—: 753°C, —○—: 804°C, —●—: 854°C

図 6 生成物の選択率, VI. エタン

—○—: 703°C, —●—: 753°C, —○—: 804°C, —●—: 854°C

高温および高転化率領域では逆に減少する。

これらの結果は、いったん生成したエタン、プロピレン、ブテン、ブタジエンが反応のごく初期においてさえさらに逐次的な2次反応によって消費されていくこと、またメタンは主として1次反応生成物の2次的な分解によって生成していることを示しており、エチレンの熱反応がきわめて複雑な反応群によって構成され

図 7 生成物の選択率, VII. プロピレン

—○—: 703°C, —●—: 753°C, —○—: 804°C, —●—: 854°C

ていることを示唆している。

環状化合物の生成割合をシクロペンテンについては図8に、シクロペンタジエンについては図9に、シクロヘキセンについては図10に示した。前二者は反応の初期にすでに最高3mol%まで生成し、シクロペンテンは低温で生成割合が多い。またこれらはいずれも逐次反応で消失していくことがわかる。ベンゼンおよび

図 8 生成物の選択率, VIII. シクロペンテン

—○—: 703°C, —●—: 753°C, —○—: 804°C, —●—: 854°C

図 9 生成物の選択率, IX. シクロペンタジエン

—○—: 703°C, —●—: 753°C, —○—: 804°C, —●—: 854°C

図 10 生成物の選択率, X. シクロヘキセン

—○—: 703°C, —●—: 753°C, —○—: 804°C, —●—: 854°C

図 11 生成物の選択率, XI. ベンゼンおよび多環芳香族 (ナフタリン換算)

ベンゼン: —○—: 703°C, —●—: 753°C, —○—: 804°C, —○—: 854°C
多環芳香族: —◆—: 753°C, —●—: 804°C, —●—: 854°C

図 12 生成物の選択率, XII. トルエン

—○—: 703°C, —●—: 753°C, —○—: 804°C, —○—: 854°C

多環芳香族類の生成状況については図 11 に、トルエンについては図 12 に示した。多環芳香族としては 2 環, 3 環および 4 環のものが認められ主生成物はナフタリンであったので、図には多環芳香族類をナフタリンに換算して示した。ベンゼンは反応初期においては 1~2 mol% を占めるにすぎないが、エチレン転化率の増大に伴って急激に増加し、また多環芳香族は高温、高転化率領域でかなり生成する。これらは水素 (図 1) の高転化率領域での増加に対応している。

図 1~12 において各生成物の選択率曲線をエチレン転化率 0 に外そうすることにより、1 次反応生成物は水素、エタン、アセチレン、プロピレン、ブテン-1 およびブタジエンであり、メタンと 5 員環, 6 員環および多環芳香族化合物が 2 次反応生成物であることは明らかである。

以上の結果より 700~850°C の範囲におけるエチレンの熱反応は本質的には重合反応であって、アセチレンが少ないことから水素はブタジエン、あるいはそれ以上の重合物の生成にともなって生成されること、生成物の 2 次的反応が反応初期から重要であり、メタンは主としてこの 2 次反応で生成することが結論される。これはプロピレン⁵⁾, ブテン⁶⁾ 等の熱反応が主として分解反応によって構成されていることと比較すると、エチレンの大きな特徴であるといえる。

本実験条件下での反応による体積変化は、低温領域ではわずかに減少し高温ではわずかに増加するが、その幅は最大で 4% にす

ぎず、分解によるモル数増加と重合によるモル数減少がほぼ同程度起こっていることは興味深い。

3.2.2 窒素で希釈した場合 反応温度 854°C, 滞留時間 0.25~0.29 秒の条件で、エチレンを 0.33~3 モル倍の窒素で希釈し、エチレン分圧と生成物選択率の関係を調べたのが図 13~15 である。図 13 および 15 で明らかとなり、エチレン分圧の増加に伴いメタン、エタン、プロピレン、シクロペンタジエン、ベンゼン、トルエンはいずれも増加するが、メタンのみは極大値を有する。

また生成割合が少ないので図示してはいるが、シクロペンテン、シクロヘキセン、スチレン、多環芳香族等の重合物はいずれも同様の傾向を示す。ブテン-1 はほとんど変化しない。図 14 で明らかとなり水素、アセチレン、ブタジエンはいずれもエチレン分圧の増大に伴って減少し、水素のみは極小値を有する。

エチレン分圧の影響を主要な生成物についてみると、メタン、エタン、プロピレン等 C/H 比が原料エチレンと同一かより小さい生成物はエチレン分圧の増大により増加するが、ブタジエン、アセチレン等 C/H 比がエチレンより大きいものおよび水素は逆にエチレン分圧の増加で減少する。すなわち低分圧領域ではエチレンの脱水素反応が、高分圧領域では水素化反応が優先して起こることがわかる。

3.3 エチレンの熱反応速度

エチレン熱反応の反応次数に関して、Burk ら¹⁾ は 625°C, 全圧 1 atm, 滞留時間 12.2~13.4 秒で窒素希釈によるエチレン転化率の変化を調べ、1 次と 2 次の中間であることを示した。Dahlgren ら²⁾ は 513~582°C, 圧力 0.9~13.7 mmHg における滞留時間

図 13 エチレン分圧の生成物選択率への影響

I. メタン, エタン, プロピレン, ブテン-I
(全圧 1 atm. abs., 854°C, 滞留時間 0.25~0.29 秒)
—○—: メタン, —●—: エタン, —○—: プロピレン, —●—: ブテン-1

図 14 エチレン分圧の生成物選択率への影響

II. 水素, アセチレン, ブタジエン
(全圧 1 atm. abs., 854°C, 滞留時間 0.25~0.29 秒)

—○—: 水素, —○—: アセチレン, —●—: ブタジエン

5) A. Amano, M. Uchiyama, *J. Phys. Chem.*, 68, 1133 (1964).

6) 功刀泰碩, 富永博夫, 安孫子寿朗, 上原勝也, 大野利治, 工化, 70, 1477 (1967).

と転化率のプロットより、2次式がもっとも良く実験値を説明すると報告している。

ここでは反応次数の決定のために図13~15の実験、すなわち温度 854°C、滞留時間 0.25~0.29 秒、窒素希釈比 0~3 の実験からエチレン消失反応の次数を求めた。図16には、次数が1次、3/2次、2次のときの速度定数を縦軸に、エチレン分圧を横軸にとってある。図より次数は1次と2次の間で3/2次よりやや小さいことがわかるが、これは Burk らの報告と一致する。

本論文ではエチレンの消失速度の次数を3/2次と仮定し、図17に転化率と滞留時間の関係をプロットした。3/2次式は各温度に

図15 エチレン分圧の生成物選択率への影響

III. シクロペンタジエン、ベンゼン、トルエン
(全圧 1 atm. abs., 854°C, 滞留時間 0.25~0.29 秒)
●: シクロペンタジエン, ○: ベンゼン, ◐: トルエン

図16 反応次数の推定 (全圧 1 atm. abs., 854°C, 滞留時間 0.25~0.29 秒, 窒素対エチレンモル比 0~3)

—○— 1次: $k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x}$ (sec⁻¹)
—●— 3/2次: $k_{3/2} = \frac{1}{t} \sqrt{\frac{1}{P_{C_2H_4}}} \frac{1-\sqrt{1-x}}{\sqrt{1-x}}$ (sec⁻¹·atm^{-1/2})
—◐— 2次: $k_2 = \frac{1}{t} \frac{1}{P_{C_2H_4}} \frac{x}{1-x}$ (sec⁻¹·atm⁻¹)
(ここで t は滞留時間, $P_{C_2H_4}$ はエチレン分圧, x はエチレン転化率)

図17 3/2次式のプロット

x : エチレン転化率 (%)

—○—: 703°C, —●—: 753°C, —◐—: 804°C, —○—: 854°C

図18 アレニウスプロット

おいて実験値とよく一致する。ここで各温度において直線は原点を通らずに横軸と交るが、これは誘導期の存在を示していると思われる。図17より求めたこの誘導期は、703, 753, 804, 854°Cの各温度でそれぞれ 0.70, 0.22, 0.06, 0.04 秒で、高温ほど短い。以下速度定数の算出にあたってはこの誘導期を考慮した。図17とアレニウスプロット (図18) より、エチレン消失反応の速度定数として次式が得られた。

$$k_{C_2H_4} = 10^{11.73} \exp\left(-\frac{49600}{RT}\right) \text{ ml}^{1/2}/\text{mol}^{1/2} \cdot \text{sec}$$

4 考 察

以上の実験から前述の実験条件下でのエチレンの熱反応の様相はほぼ明らかとなったので、ここで反応機構につき若干の考察を行なう。考察の対象とする反応条件は温度 1100°K, 全圧 1 atm. abs., エチレン転化率 5% (低転化率領域) および 30% (高転化率領域) とする。

4.1 開始反応

エチレン分子の解離反応 (1) は活性化エネルギーが約 104

kcal/mol であるが、エチレン分子の不均化反応 (2) は約 65

kcal/mol であるから、考察対象の反応条件下では反応 (1) は反応 (2) に比べてはるかに遅く、開始反応に重要な寄与をすることは考えられない。

生成物であるエタンの分解反応 (3) は活性化エネルギーが 84

kcal/mol であるが、A 因子がその逆反応から計算して $10^{17.9} \text{ sec}^{-1}$ と異常に大きく、転化率 5% 領域で反応 (3) は反応 (2) の 10^2 倍、30% で 10^8 倍早く、重要な開始反応となる。その他の生成物の寄与する可能性のある開始反応の速度を試算した結果、考察対象の反応条件下での開始反応はエタンの分解反応 (3) に限定しても不都合でないとの結論を得た。

4.2 伝ば反応

4.2.1 エチレン転化率の小さい場合 エチレン転化率の小さい領域では、生成する各種のラジカルと生成物との反応はほとんど重要でなく、もっぱらエチレンとの反応が主要な素反応となる。

反応 (3) で生成したメチルラジカルの反応は次の (4), (5)

が重要である。ここで生成したビニルラジカルとプロピルラジカ

ルは、さらに (6), (7), (8), (9), (10) の反応を行なう。こ

こに反応 (7) は生成物である水素との反応であり、反応 (8) は考察対象の反応条件下ではこの反応が 2 分子反応となることを示している。反応 (9) は反応 (5) の逆反応であるが、プロピルラジカルの反応では分解反応が有利となり、付加および交換反応はおそい。

水素原子の反応は (11), (12), (13) が有利であり、エチルラジ

カルの反応では以下の (14), (15), (16) が重要となる。

反応 (6), (13), (14) で生成した C_4 ラジカルの反応としては、分解反応 (17), (17'), (18), (19), (19') がもっとも早い。

4.2.2 エチレン転化率の大きい場合 エチレン転化率の大きな領域では、前記の素反応以外に生成物の関与する素反応群が重要となる。すなわち、

この領域での反応がきわめて複雑となることが示唆される。

4.3 停止反応

伝ば反応に含まれる素反応の速度の大小を比較することにより、エチレン転化率の小さい領域では各種ラジカル濃度の間につきの関係が成立する*2。すなわち、

$\text{C}_4\text{H}_7\cdot (\text{アリルタイプ}) \gg \text{C}_2\text{H}_5\cdot \geq \text{CH}_2=\text{CH}\cdot \geq \text{CH}_3\cdot > \text{H}\cdot \gg \text{C}_3\text{H}_7\cdot$ したがって、主要な停止反応はつぎのいずれかであると推定される。

ここで反応 (30) と (31) の逆反応速度を比較する。反応のエンタルピー変化より両者の活性化エネルギーは約 40 kcal/mol と推定されるので、単分子分解反応である反応 (30) の逆反応がより早く、したがって反応 (31) がより有効な停止反応になると推定される。

以上で相対的に重要と推定された素反応群を組み立てることにより、この反応が遊離基連鎖機構で説明でき、また反応初期における主要な生成物をすべて説明できることがわかった。

5 総 括

以上によりエチレン熱反応の反応様式がほぼ明らかとなった。すなわち、この反応は主として重合反応により構成されていること、1 次反応生成物は水素、エタン、アセチレン、プロピレン、ブテン-1、ブタジエンであること、メタン、5 員環および 6 員環化合物、芳香族等は 2 次生成物であること、ブテン-1 およびブタジエンは反応初期においてさえ 2 次的な消耗反応が著しいこと、生成物分布はエチレン分圧により影響されること、総括のエチレン消失速度はほぼ 3/2 次で、A 因子は $10^{11.73} \text{ ml}^{1/2}/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{sec}$ 、活性化エネルギーは 49.6 kcal/mol であることが知られた。

また素反応に関する若干の考察により、提出された連鎖反応機構は主要な反応生成物をすべて説明できることが知られた。素反応に関する詳細な考察、提出された反応機構と実験結果との比較、およびエチレンの高転化率領域で重要となる芳香族生成反応機構については、続報で報告する予定である。

(1967 年 10 月 18 日、第 8 回有機ラジカル反応討論会発表)

*2 前述の実験結果より、考察条件下ではエタンの生成量はプロピレン生成量の約 1.4 倍である。したがって反応 (15) の速度は反応 (10) の約 1.4 倍と考えられるので、 $k_{15}\cdot [\text{C}_2\text{H}_5\cdot][\text{C}_2\text{H}_4] \approx 1.4 k_{10}[\text{C}_3\text{H}_7\cdot]$ 、 $10^{4.8}[\text{C}_2\text{H}_5\cdot] \approx 10^{6.9}[\text{C}_3\text{H}_7\cdot]$ 、したがって $[\text{C}_2\text{H}_5\cdot] \approx 10^{2.1}[\text{C}_3\text{H}_7\cdot]$ 。他も同様に推定した。