酸化脱水素反応によるイソブレンの製造^{*1,*2}

(昭和44年5月16日受理)

西川英一郎・植木 徹・森 吾一・森田義郎^{*3}

イソペンテンからイソブレンへの酸化脱水素反応における最適触媒の選択、反応条件および生成物の反応阻害作用について検討を行なった。反応は通常の固定床流通式反応装置を用いた。

19種の2成分系触媒を用いて本反応に対する活性を比較したところ、U-Sb触媒が最適であることがわかった。そこでU-Sb触媒を用いて反応条件を検討し、最適条件では約60%のイソブレン単流収率が得られることがわかった。なお、本触媒上ではイソペンテンの2重結合の異性化は少なかった。

本反応は生成イソブレンにより阻害されることが認められたが、その程度は用いる触媒および反応温度により著しく異なった。400°CにおいてBi-Mo触媒を用いるとイソブレンにより著しい反応阻害をうけるが、U-SbやSn-Sb触媒では比較的阻害作用が小さかった。この阻害作用は反応温度が高くなるにつれて減少した。

1 緒 言

イソブレンが天然ゴムの構成分子であることは古くから知られていたが、はじめて天然ゴムに近いポリイソブレン合成ゴムの製造法が確立されたのは1953年のことである。しかも、その重合原料であるイソブレンモノマーの工業的製造法についてはいまだ確立されるにいたらず、各種方法が試験研究されている段階である。

一方、オレフィンよりジオレフィンの製造法として数々の利点を持つ酸化脱水素反応¹⁾は、従来主にブテンを原料として研究が行なわれており、高収率、高選択率でブタジエンを得ることに成功している²⁾。しかしイソペンテンの酸化脱水素については選択性が悪く、過去の報告では満足な結果が得られていない^{2,*3)}。

本研究はイソペンテンの酸化脱水素反応の特質を調べ、本法がイソブレンを得る方法として可能であるかどうかを検討することを目的とし、本報告ではまず最初に種々の2成分酸化物触媒を比較検討することによりイソブレン製造に適する触媒系を見出そうと試み、次に反応条件の検討および代表触媒上での反応特性を検討した。

2 実験方法

2.1 原料イソペンテン

市販の特級イソアミルアルコールを γ -アルミナを用いて400~450°Cで脱水し、得られた粗イソペンテンを三田村化学製の蒸留装置を用いて蒸留し20~23°Cの沸点部分を採取して原料とした。得られたイソペンテンの組成は3-メチル-1-ブテン約83%および他のイソペンテン異性体(2-メチル-1-ブテンと2-メチル-2-ブテンほぼ等量)からなっている。

2.2 反応装置および実験方法

反応は既報⁴⁾とほぼ同様の常圧固定床流通式装置を用いた。触

媒使用量は通常7gとし水沢化学製ネオビード(1100°C焼成)で希釈して触媒層高2cmとした。ただし初速度を求める実験では内径1cmのパイレックスガラス製反応管を用い、粉末状の触媒を同じく粉末状パイレックスガラスで触媒層高1cmになるように希釈して行なった。原料イソペンテン、酸素および窒素は原料ガス留めで混合し、気相にて反応管に送入した(3-メチル-1-ブテンの20°Cにおける飽和蒸気圧はほぼ760mmHg、2-メチル-2-ブテンでは約400mmHgであり、本実験条件の原料組成では気相で混合し送入するのに支障はなかった)。

2.3 分析法

原料ガス中のオレフィン量は溶剤吸収法を用いて分析した。他はすべてガスクロマトグラフィーによった。分析条件は表1に示す。なお触媒および反応条件によっては含酸素化合物の生成も相当量認められたが、本報告においては主としてイソブレンの製造に着目したためそれらの検討は対象外とした。

表1 ガスクロマトグラフィー分析条件

	炭化水素, CO ₂	H ₂ , O ₂ , N ₂ , CO
キャリアーガス	水 素	アルゴン
流 量	130 ml/min	50 ml/min
カラム充填剤	DMS/セライト	モレキュラーシーブ
カラム温度	室 温	室 温

本報告に用いた変化率、選択率、収率の意味は既報⁴⁾と同様である。

2.4 触媒調製法

本報告においてはまず有効な2成分酸化物触媒系を見出すことを目的としたため、簡単な調製法を用いた。一般には、原子比で1対1になるように各金属塩を秤量し、水を加えて混和機で1時間混合した後蒸発乾固し、成型し、電気炉で500°C、4時間焼成した。ただしU-Sb触媒はU/Sb=1/2、900°C、12時間焼成したものをを用いた。また、クロミヤ・アルミナ触媒は日揮化学製の工業触媒N402をそのまま使用した。触媒の出発物質は入手しやすく、溶解しやすいものを選んだ。これらは表2に一括して示した。

なお3.2節以後に用いたU-Sb、Sn-Sb、Bi-Moの3種の触媒はそれぞれ最適調製法に近いと思われる次の方法で調製した。

(1) U-Sb触媒：酢酸ウラニルと粉末状金属アンチモンを出

4) 森田、西川、石油誌、11、98 (1968)。

*1 本報告を「炭化水素の接触酸化脱水素反応(第3報)」とする。

*2 前報(第2報)、西川、木口、森田、工化、72、1278(1969)。

*3 Eiichiro NISHIKAWA, Toru UEKI, Goichi MORI, Yoshiro MORITA 早稲田大学理工学部応用化学科：東京都新宿区西大久保。

1) 森田、西川、石油誌、8、935 (1965)。

2) G. W. Hearne, K. E. Furman, U. S. P., 2991320 など。

3) C. R. Adams, J. Catalysis, 11, 96 (1968)。

表 2 使用金属塩

金属原子	金属塩
As	ヒソ砒酸 $H_4As_2O_7$
Bi	硝酸ビスマス $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$
Cr	硝酸クロム ^{a)} $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
Mn	酢酸マンガン $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$
Mo	モリブデン酸アンモン $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$
P	リン酸 ^{b)} H_3PO_4
Sb	アンチモン金属粉 ^{c)} Sb
Se	二酸化セレン SeO_2
Sn	酢酸第1スズ $Sn(CH_3COO)_2$
U	酢酸ウラニル $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$
W	タングステン酸アンモン $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$

a) 重量分析により薬品中のクロム含量を決定。

b) 容量分析により薬品中のリン酸濃度を決定。

c) 金属粉末に濃硝酸を加えて酸化し Sb_2O_4 として用いた。

発物質として既報⁵⁾に示したような沈着法で調製。900°C, 12 時間焼成したもので U : Sb=1 : 2 (原子比) である。

(2) Sn-Sb 触媒：金属アンチモンを所定量採取し、濃硝酸で酸化して Sb_2O_4 としたものに、酢酸第1スズの所定量を希硝酸に溶解したものを加え、混和機で1時間混合後蒸発乾固し成型後 800°C, 4 時間焼成したもので、Sn : Sb=1 : 1.3 (原子比) である。

(3) Bi-Mo 触媒：硝酸ビスマスとモリブデン酸アンモンを Bi : Mo=1 : 1 になるような割合で採取し、前者を 1.5N 硝酸で溶解して 0.2 mol 溶液とし、後者を純水に溶解して 0.1 mol 溶液とする。硝酸ビスマス溶液をかきまぜながらモリブデン酸アンモン溶液を滴下し、滴下終了後、3N アンモニア水で pH 6.0 に調節する。得られた沈殿を一昼夜放置した後、ろ過、水洗し乾燥後 500°C, 4 時間焼成した。

3 実験結果および考察

3.1 各種触媒の活性比較

1 成分系触媒ではプロピレンよりアクロレインへの酸化において銅以外には有効なものは見出されず⁶⁾、またブテンの酸化脱水素反応においても著者らの研究⁷⁾によれば鉄にやや高い活性が見られるくらいであり、イソペンテンの酸化脱水素反応においても結局多成分系触媒の中から適当なものを選択することが必要となろう。そこで、一般の酸化脱水素用触媒に多くみられる周期律の V 族, VI 族の組合せ⁸⁾を中心として各種 2 成分触媒を調製し、反応温度 400 および 500°C, イソペンテン分圧 0.17 atm, 酸素分圧 0.13 atm, 窒素分圧 0.7 atm, 時間因子 $W/F=8700$ 触媒 g/イソペンテン mol/min の条件で反応を行なった結果を表 3 に示した。

2 成分系触媒の場合そのどちらの成分が主触媒であるかは簡単に論ずることはできず、不明な点が多いが、便宜上 VI 族原子 Cr, Mo, W および V 族の Sn を中心として分類し簡単に特徴を記してみる。

Cr 系触媒 (No. 1~3) の特徴は燃焼性が大きい点であり、特に相手酸化物が As, Sb, Bi と高周期になるほどイソブレン選択率が低くなっている。Cr-Bi 触媒が 500°C において比較的高いイソブレン収率を示したので、触媒組成や焼成温度を変えて検討したが、いずれも燃焼性が大きく、好結果は得られなかった。

Mo 系触媒 (No. 4~8) の中ではプロピレンの酸化やブテンの

表 3 各触媒の活性比較

イソペンテン分圧 0.17 atm, 酸素分圧 0.13 atm, 窒素分圧 0.7 atm,
 $W/F=8700$ g·cat/イソペンテン mol/min

触媒番号	触媒	反応温度 (°C)	イソペンテン変化率 (%)	イソブレン		CO ₂ 収率 (%)	酸素変化率 (%)
				選択率 (%)	収率 (%)		
1	Cr-As	{ 400 500	{ 12.5 29.3	{ 51.5 50.9	{ 6.2 14.9	{ 2.0 7.5	{ 32.8 94.2
2	Cr-Sb	{ 400 500	{ 16.6 31.2	{ 33.0 44.5	{ 5.4 13.9	{ 1.4 5.1	{ 11.6 87.0
3	Cr-Bi	{ 400 500	{ 18.8 53.5	{ 21.4 38.6	{ 4.0 20.7	{ 9.3 13.9	{ 100.0 100.0
4	Mo-As	{ 400 500	{ 7.5 24.7	{ 30.9 36.0	{ 2.3 8.9	{ 0.3 1.0	{ 3.4 34.5
5	Mo-Sb	{ 400 500	{ 21.9 37.5	{ 46.0 47.9	{ 10.0 18.0	{ 2.8 3.2	{ 41.6 83.1
6	Mo-Bi	{ 400 500	{ 23.0 46.0	{ 59.0 56.8	{ 13.6 26.1	{ 2.2 4.7	{ 44.2 97.6
6 ^{a)}	Mo-Bi (共沈法)	{ 400 500	{ 36.9 46.4	{ 64.9 55.5	{ 23.9 25.8	{ 4.3 6.4	{ 100 100
7	Mo-Se	{ 400 500	{ 36.8 54.1	{ 16.5 14.3	{ 6.1 7.8	{ 3.9 6.2	{ 95.3 100
8	Mo-U	{ 400 500	{ 21.6 38.1	{ 25.5 30.4	{ 5.5 11.6	{ 3.3 7.4	{ 70.8 100
9	W-As	{ 400 500	{ 10.0 25.9	{ 46.0 47.7	{ 4.6 12.4	{ 1.0 4.3	{ 16.9 62.7
10	W-Sb	{ 400 500	{ 8.3 27.5	{ 18.0 41.2	{ 1.5 11.3	{ 0.2 2.0	{ 6.7 43.8
11	W-Bi	{ 400 500	{ 19.5 26.4	{ 38.4 24.4	{ 7.5 6.4	{ 8.8 7.2	{ 28.6 49.3
12	Sn-Sb	{ 400 500	{ 41.7 38.3	{ 68.1 46.0	{ 28.4 17.6	{ 3.0 3.1	{ 86.2 100
13	Sn-Bi	{ 400 500	{ 31.5 49.3	{ 44.2 28.7	{ 13.9 14.2	{ 6.1 6.2	{ 92.5 100
14	Sn-Cr	{ 400 500	{ 25.0 26.9	{ 57.8 63.2	{ 14.5 17.0	{ 5.5 6.4	{ 100 100
15	Sn-Mo	{ 400 500	{ 13.0 35.5	{ 61.1 47.9	{ 7.9 17.0	{ 5.3 6.0	{ 100 100
16	Sn-W	{ 400 500	{ 13.6 25.1	{ 75.5 72.7	{ 10.3 18.2	{ 1.3 5.4	{ 36.7 95.7
17	Mn-P	{ 400 500	{ 10.0 25.9	{ 46.0 47.7	{ 4.6 12.4	{ 1.0 4.3	{ 26.4 100
18	U-Sb	{ 400 500	{ 45.1 54.9	{ 79.2 61.3	{ 35.7 33.7	{ 1.0 3.8	{ 43.8 100
19	クロミヤ・アルミナ	{ 400 500	{ 21.2 15.4	{ 25.4 49.8	{ 5.4 7.7	{ 5.2 7.0	{ 96.5 100

a) 本文に示した方法と同様の製法による。

酸化脱水素反応用触媒として有効な Bi-Mo 触媒が比較的高いイソブレン収率を示し、特に混合法よりも共沈法により調製したものの方が高い活性を示している。その他では Mo-Sb がやや高い活性を示すが、Mo-Se, Mo-U のような VI 族同志の組合せは酸素変化率は高いがイソブレンへの選択率は低いものであった。

W 系触媒 (No. 9~11) はいずれもイソペンテン変化率が低く、選択率も Mo 系触媒に比較してやや低い値を示した。

Sn 系触媒 (No. 12~16) は一般にイソブレン選択率が高く、Sn-Sb, Sn-W などが比較的好結果を示している。

U 系触媒については U-As, U-Bi などが U-Sb 触媒に比較して相当低いブテンの酸化脱水素活性を示すことを確認したので、ここでは U-Sb 触媒のみを用いて実験を行なった。この場合他の触媒と調製法が違うので直接比較することはできないが、Bi-Mo 触媒のほぼ最適調製法と思われる共沈法の結果と比較してもより高いイソブレン収率を示し、有望な触媒であることがわかった。

比較のために通常の脱水素用触媒として著名なクロミヤ・アルミナ触媒を用いて反応を行なったが、他のクロム系触媒 (No. 1~3) と同様燃焼反応が多くイソブレン収率は低かった。また酸素なしで同じ触媒を用いて実験を行なうと、500°C 以下ではイソブレン単流収率は 5% 以下であり、酸素の存在する場合より低い値を示した。

3.2 反応条件変化の影響

イソペンテンの酸化脱水素反応の詳細な報告がないので、次にこの反応の様子を調べるために反応条件の検討を行なった。触媒

5) 西川, 木口, 森田, 工化, 72, 1278 (1969).

6) 石川, 神尾, 工化, 67, 1015 (1964).

7) 森田, 西川, 木口, 早理工研報, 41, 84 (1968).

は前節の結果より本反応に最適と思われる U-Sb 触媒を用いた。

3・2・1 反応温度の影響 時間因子 W/F (触媒 g/イソペンテン mol/min) を一定として反応温度の影響を調べた結果を図 1 に示す。反応温度が高くなるとイソペンテン変化率は増加するが、イソプレン収率は 400~450°C の範囲ではほぼ一定値をとっている。

図 1 反応温度の影響

(U-Sb 触媒, $P_{C_5H_{10}}=0.10$ atm, $P_{O_2}=0.16$ atm, $W/F=3400$ g-cat/mol/min)

1: イソペンテン変化率, 2: イソプレン収率, 3: 二酸化炭素収率

3・2・2 W/F の影響 反応温度 400°C における W/F に対するイソペンテンの酸化脱水素反応の生成物分布を図 2 に示す。 $W/F=0$ のオレフィン組成は原料の組成を表わしている。図 2 より原料中の 3 種のイソペンテン異性体のうち、最も多く含まれている 3-メチル-1-ブテンが選択的に反応して、その濃度は W/F に対して急激に減少していくことがわかる。また 2-メチル-2-ブテンは W/F が大きくなってほとんど変化していない。ところで本実験条件である反応温度 400°C においては異性体の平衡組成はおよそ 3-メチル-1-ブテン 5%, 2-メチル-1-ブテン 40%, 2-メチル-2-ブテン 55% であり、図 2 の各 W/F における原料組成は異性化平衡にほど近い値を示していることから、U-Sb 触媒上での原料の異性化速度は遅いものと考えられる。このことは Bi-Mo 触媒や Sn-Sb 触媒についても同様であった。

図 2 流速変化に対する生成物分布

(U-Sb 触媒, 反応温度 400°C, $P_{C_5H_{10}}=0.10$ atm, $P_{O_2}=0.16$ atm)

1: 3-メチル-1-ブテン, 2: 2-メチル-1-ブテン, 3: 2-メチル-2-ブテン, 4: イソプレン, 5: 二酸化炭素, 6: 酸素

主生成物はイソプレンであり, W/F 約 8000 (g-cat/mol/min) において約 60% の単流収率が得られている。

3・2・3 酸素分圧の影響 酸素分圧の影響を図 3 に示す。反応は反応温度 400°C, イソペンテン分圧 0.1 atm, $W/F=5140$ g-cat/mol/min 一定の条件で行なった。図よりイソペンテン変化率は酸素分圧の増加とともにやや上昇する傾向を示しているが、イソプレン収率は逆に減少している。イソプレン収率の酸素分圧依存性を詳しく見るために、図 4 に酸素分圧をパラメーターとして W/F に対するイソプレン収率の関係をプロットした。 W/F が小さい時にはイソプレン収率に対する酸素分圧の影響は少ないが、 W/F が大きくなるにつれて、高酸素分圧の方から順に収率増加の傾向が鈍ってくる。このようにイソプレン生成に対しては酸素分圧の低い方が有利となる。しかし酸素分圧があまり低すぎる場合にはイソプレンの単流収率を一定以上に上げることは不可能となる。たとえば、酸素分圧 0.05 atm の場合、イソペンテン変化率が 62% の時原料中の酸素がすべて消費されてしまい、それ以上酸化脱水素反応が進行しないことになる (図 5)。

図 3 酸素分圧の影響

(U-Sb 触媒, $P_{C_5H_{10}}=0.10$ atm, 反応温度 400°C, $W/F=5140$ g-cat/mol/min)

1: イソペンテン変化率, 2: イソプレン収率, 3: CO₂ 収率

図 4 各酸素分圧における W/F とイソプレン収率の関係

(U-Sb 触媒, 反応温度 400°C, $P_{C_5H_{10}}=0.10$ atm)

1: $P_{O_2}=0.05$ atm, 2: $P_{O_2}=0.16$ atm, 3: $P_{O_2}=0.26$ atm, 4: $P_{O_2}=0.30$ atm

図 5 イソペンテン変化率と反応管出口酸素組成の関係

(U-Sb 触媒, 反応温度 400°C, $P_{C_5H_{10}}=0.10$ atm)1: $P_{O_2}=0.30$ atm, 2: $P_{O_2}=0.20$ atm, 3: $P_{O_2}=0.10$ atm,
4: $P_{O_2}=0.05$ atm

3.3 各種触媒上でのイソペンテンの反応性

イソペンテンの酸化脱水素反応の特徴をとらえ, また触媒間の活性の相違を調べるために, 3.1 の結果で比較的高い活性を示した U-Sb, Bi-Mo および Sn-Sb の 3 種の 2 成分酸化物触媒を用いてイソペンテンの反応性を n -ブテンのそれと比較検討した。前節の結果をもとに反応温度は 400°C とし, 酸素分圧はやや過剰側 ($P_{O_2}=0.16$ atm) を選んだ。なお, n -ブテンの製法は既報⁸⁾ によった。

3 種の触媒上で, n -ブテンとイソペンテンを等モル混合した混合原料を用いて反応性の比較を行なった結果を図 6 に示す。触媒によって反応性は異なるが, いずれの触媒上でもイソペンテンの方が n -ブテンより反応性が高い。図 6 より各触媒についてブテンとイソペンテンの反応の初速度 (r_{OC_4} , r_{OC_5}) を求めた結果を表 4 に示す。

触媒の活性順序は U-Sb > Bi-Mo > Sn-Sb の順であるが, イソペンテンと n -ブテンの初速度の比 r_{OC_5}/r_{OC_4} は各触媒とも 3.6 ~ 3.8 ではば一定値を示し, イソペンテンの方が反応性が大であることを示している。このことは Bi-Mo 触媒を用いた Adams ら⁸⁾ の研究などにおいて示されるように, オレフィンの酸化脱水素反

図 6a 混合原料による n -ブテンとイソペンテンの反応性比較 (U-Sb 触媒)反応条件: 400°C, $P_{C_4H_8}=P_{C_5H_{10}}=0.05$ atm, $P_{O_2}=0.16$ atm
1: イソペンテン, 2: n -ブテン 図 6b 混合原料による n -ブテンとイソペンテンの反応性比較 (Bi-Mo 触媒)

(反応条件は a と同じ)

1: イソペンテン, 2: n -ブテン 図 6c 混合原料による n -ブテンとイソペンテンの反応性比較 (Sn-Sb 触媒)

(反応条件は a と同じ)

1: イソペンテン, 2: n -ブテン表 4 n -ブテンとイソペンテンの反応性比較 (混合原料)反応条件: 400°C, $P_{C_4}=0.05$ atm, $P_{C_5}=0.05$ atm, $P_{O_2}=0.16$ atm

	r_{OC_5} (mol·atm/ min·g-cat)	r_{OC_4} (mol·atm/ min·g-cat)	r_{OC_5}/r_{OC_4}
U-Sb 触媒	2.9×10^{-5}	0.80×10^{-5}	3.6
Bi-Mo 触媒	1.4×10^{-5}	0.38×10^{-5}	3.6
Sn-Sb 触媒	0.50×10^{-5}	0.14×10^{-5}	3.8

応の律速段階が原料オレフィンのアリル位の水素が引抜かれる段階であるという説明で理解できる⁴⁾。そして各触媒について初速度の比が同じ値を示すことは, Bi-Mo 触媒だけでなく, 他の 2 種の触媒についても同様の機構, 律速段階で反応が進行することを支持するものと考えられる。

次にイソペンテンと n -ブテンをそれぞれ単独で反応を行ない比較した結果を図 7 に示す。W/F を大きく変化させて広い範囲にわたってオレフィン変化率をプロットすると, 図より明らかに触媒により大きな違いが見られる。U-Sb 触媒上では, W/F が小さい範囲ではイソペンテンの方が高い変化率を示すが, W/F が大きくなると逆転して n -ブテンの方が高い変化率を示すようになる (図 7a)。Bi-Mo 触媒では実験範囲内で n -ブテンの方が反応

*4 1-ブテンのアリル位の水素が 2 級であるのに対し, 3-メチル-1-ブテンのそれは 3 級である。

8) C. R. Adams, *Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis*, Amsterdam (1964) Vol. I, p. 240; H. H. Voge, C. R. Adams, "Advances in Catalysis", Vol. 17, p. 151 (1967) Academic Press.

性が高い (図 7b)。Sn-Sb 触媒では実験範囲内でイソペンテンの方が反応性が良いが、混合原料の場合に比較して、イソペンテ

図 7a 単独原料による n -ブテンとイソペンテンの反応性比較 (U-Sb 触媒)

反応条件: 400°C , $P_{\text{olefin}}=0.10\text{ atm}$, $P_{\text{O}_2}=0.16\text{ atm}$
1: イソペンテン, 2: n -ブテン

図 7b 単独原料による n -ブテンとイソペンテンの反応性比較 (Bi-Mo 触媒)

(反応条件は a と同じ)

1: イソペンテン, 2: n -ブテン

図 7c 単独原料による n -ブテンとイソペンテンの反応性比較 (Sn-Sb 触媒)

(反応条件は a と同じ)

1: イソペンテン, 2: n -ブテン

ンと n -ブテンの反応性の差がかなり小さくなっている (図 7c)。

Adams ら⁸⁾は Bi-Mo 触媒によるブテンの酸化脱水素反応では生成物の阻害作用は認められないが、1-ペンテンなどを原料とした場合は生成物が反応を阻害することを報告しており、本実験においてもイソペンテンを原料とした場合、触媒によって程度の差はあれ生成物の反応阻害作用があるため、このような結果が得られたものと考えられる。

3.4 イソブレンの反応阻害作用

前節の結果からイソペンテンを原料とした場合には生成物が反応を阻害することが推定されたので、それを確かめるためにイソブレンの反応阻害作用について検討した。取り扱いを簡単にするために n -ブテンを原料として、これにイソブレンを少量ずつ分圧を変えて添加していき、 n -ブテンの反応初速度を調べる方法をとった。反応温度は同節と同様 400°C とした。

図 8 に示すように n -ブテンの反応速度はイソブレンを添加した場合も未添加の場合も低反応率の範囲では一次速度式で近似できることを確認したのでこれにより初速度を求めた。

図 9 に前記 3 種の触媒を用いてイソブレン添加分圧に対して (イソブレン添加時の初速度/イソブレン無添加時の初速度) をプロットした結果を示す。いずれの触媒上においてもイソブレンが添加されると、 n -ブテンの反応初速度は減少していくが、その程度は触媒により著しく差があることがわかる。すなわち Bi-Mo

図 8 ブテンの酸化脱水素反応の一次プロット

反応条件: 400°C , $P_{\text{C}_4\text{H}_8}=0.10\text{ atm}$, $P_{\text{O}_2}=0.16\text{ atm}$

1: イソブレン無添加, 2: イソブレン添加分圧 0.02 atm

a: Bi-Mo 触媒, b: U-Sb 触媒

図 9 各触媒におけるイソブレン阻害作用

反応条件: 400°C , $P_{\text{C}_4\text{H}_8}=0.10\text{ atm}$, $P_{\text{O}_2}=0.16\text{ atm}$

1: U-Sb 触媒, 2: Bi-Mo 触媒, 3: Sn-Sb 触媒

r_0 : イソブレン無添加時のブテン初速度, r_1 : イソブレン添加時のブテン初速度

触媒はイソプレンの阻害作用を強くうけ、わずか 0.003 atm のイソプレンが添加されただけで反応初速は 1/2 に減少している。U-Sb 触媒は 3 種の触媒の中では最も阻害を受けにくい、それでも 0.02 atm のイソプレン添加で反応速度が 1/2 に減少することがわかる。

次にこのような現象が触媒のどのような性質に基づくものかを Adams らの実験結果をもとに説明しようと試みた。Adams ら⁹⁾は主として 1-ペンテンを原料とした詳細な実験の結果、オレフィンの酸化脱水素反応の速度式の一般式として次式を提出している。

$$r = k P_{\text{olefin}} \left\{ \frac{K_1^{1/2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{1 + K_1^{1/2} P_{\text{O}_2}^{1/2} + K_2 P_{\text{diene}}} \right\} \quad (1)$$

ここで $K_1^{1/2}$ および K_2 は、それぞれ酸素およびジエンの吸着平衡定数を表す。この速度式は気相または物理吸着したオレフィンと触媒表面に解離吸着した酸素との表面反応が律速であり、ジエンは酸素原子と吸着席を奪いあっていると解釈される⁹⁾。ブテンを原料とした場合、反応速度は通常条件でブテン分圧に対し 1 次であり、酸素分圧に対してゼロ次となることが知られており⁹⁾、これは (1) 式において $K_1^{1/2} P_{\text{O}_2}^{1/2} \gg 1 + K_2 P_{\text{diene}}$ の場合に相当するものと解釈される¹⁰⁾。このような考え方にしたがえば、本実験のようにブテンにイソプレンを添加した場合の速度式は次のように表わすことができよう。

$$r = k P_{\text{butene}} \left\{ \frac{K_1^{1/2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{K_1^{1/2} P_{\text{O}_2}^{1/2} + K_2 P_{\text{isoprene}}} \right\} \quad (2)$$

ここで K_2 はイソプレンの吸着平衡定数を表す。(2)式の逆数をとると

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k P_{\text{butene}}} + \frac{K_2}{K_1^{1/2} P_{\text{O}_2}^{1/2} k P_{\text{butene}}} \cdot P_{\text{isoprene}} \quad (3)$$

となる。したがって酸素分圧およびブテン分圧を一定とした実験で、イソプレン分圧に対して $1/r$ をプロットすれば直線関係が得られるはずである。図 9 におけるデータをもとに 3 種の触媒についてイソプレン添加分圧に対するブテンの反応初速度の逆数をプロットすると図 10 のように良い直線が得られ、このような取

図 10 各触媒におけるイソプレン添加分圧とブテンの初速度 (r) の逆数の関係

反応条件: 400°C, $P_{\text{C}_4\text{H}_8} = 0.10$ atm, $P_{\text{O}_2} = 0.16$ atm
1: U-Sb 触媒, 2: Bi-Mo 触媒, 3: Sn-Sb 触媒

9) C. R. Adams, H. H. Voge, C. Z. Morgan, W. E. Armstrong, *J. Catalysis*, 3, 374 (1964).

10) Ph. A. Batist, B. C. Lippens, G. C. Achuit, *J. Catalysis*, 5, 55 (1966).

表 5 触媒による $K_1^{1/2}/K_2$ 値の相違 (400°C)

	Bi-Mo 触媒	Sn-Sb 触媒	U-Sb 触媒
$K_1^{1/2}/K_2$ (atm ^{1/2})	0.57×10^{-2}	4.2×10^{-2}	5.2×10^{-2}

り扱い方の妥当性を暗示している。図 10 における直線の x 軸との交点は (3) 式からわかるように $-K_1^{1/2} P_{\text{O}_2}^{1/2}/K_2$ を示し、 $P_{\text{O}_2}^{1/2}$ は一定であるからこの値より各触媒に対する酸素とイソプレンの吸着平衡定数の比 $K_1^{1/2}/K_2$ を求めることができる。その結果を表 5 に示す。

阻害作用を強く受ける Bi-Mo 触媒は 400°C においてイソプレンの吸着平衡定数 K_2 が酸素の吸着平衡定数 $K_1^{1/2}$ の約 180 倍という大きな値をとり、最も阻害を受けにくい U-Sb 触媒では約 19 倍程度であることがわかった。

次に、最も強い阻害作用を受ける Bi-Mo 触媒について反応温度の影響を同様の方法で調べた。結果を図 11 に示す。反応温度が 375°C の場合と 400°C の場合はイソプレンの添加分圧に対する初速度の減少割合は同程度であるが、それ以上の高温になると急激にイソプレンの阻害作用をうけにくくなるがわかる。反応温度 450°C では U-Sb 触媒による 400°C の時よりも阻害の程

図 11 各温度におけるイソプレン阻害作用

Bi-Mo 触媒, $P_{\text{C}_4\text{H}_8} = 0.10$ atm, $P_{\text{O}_2} = 0.16$ atm

1: 450°C, 2: 425°C, 3: 400°C, 4: 375°C

r_0 : イソプレン無添加時のブテンの初速度

r_1 : イソプレン添加時のブテンの初速度

図 12 各反応温度におけるイソプレン添加分圧とブテン初速度 (r) の逆数の関係

Bi-Mo 触媒, $P_{\text{C}_4\text{H}_8} = 0.10$ atm, $P_{\text{O}_2} = 0.16$ atm

1: 375°C, 2: 400°C, 3: 425°C, 4: 450°C

度が少なくなっている。また、図 10 と同様にイソブレン添加分圧に対して初速度の逆数をプロットすると図 12 のようにほぼ直線関係が得られた。

以上のように、イソブレンの阻害作用の程度は用いる触媒によ

っても、反応温度によっても著しく異なり、またその作用は Adams らの示した説にしたがい、イソブレンが酸素と吸着席を奪い合うものとして説明できた。

塩化銅(II)によるスチレンの液相塩素化反応の速度論的研究

(昭和 44 年 5 月 23 日 受理)

植 村 栄^{*1}・高 垣 好 宏^{*2}・市 川 克 彦^{*2}

有機溶媒中における塩化銅(II)によるオレフィンの液相塩素化反応の機構をスチレンを試料として初速度法により速度論的に詳しく検討した。その結果、塩化リチウムを含むアセトニトリル溶媒中で、速度 $v = k_0[\text{CuCl}_2][\text{Styrene}] + k_1[\text{LiCl}][\text{CuCl}_2][\text{Styrene}]$ で進行し、水、塩酸および塩化銅(I)により反応が抑制され、過塩素酸イオンにより促進されることを明らかにした。1-プロピルアルコール溶媒中では、 $v = k_0[\text{CuCl}_2]^{1.8}[\text{Styrene}]$ なる速度式で進行した。この速度実験の結果および合成実験の結果をもとにして反応機構を推定した。

1 緒 言

いろいろな有機溶媒中で塩化銅(II)によりオレフィンが塩素化され、ジクロルパラフィンを生ずることをさきに報告した¹⁾。その際スチレンに関する予備的な速度実験の結果を報告し、アセトニトリル中では銅塩(II)およびスチレンに関し、それぞれ1次の反応であることを示した。本報では水、塩化銅(I)、酸などの添加剤や温度の影響などについて詳細な検討した結果について述べる。また合成実験の場合に、アセトニトリルについて副反応の少なかった1-プロピルアルコール溶媒についても速度実験を行った。

2 実 験

2.1 試 料

スチレンおよびアセトニトリルは市販品(おのおの1級および特級)を蒸留直後に使用した。1-プロピルアルコールは市販品(特級)を生石灰上で5時間還流後、1~2日放置した後蒸留して使用した。塩化銅(II)は市販品(特級、二含水塩)を100°Cで1時間乾燥後粉碎し2~3日減圧乾燥した後、ヨウ素法²⁾により2価の銅を定量し、純度を決定した後使用した。塩化銅(I)は市販品(1級、ヨウ素法により2価の銅を定量したがほとんど認められなかった)を100°Cで5~10時間乾燥した後、セリウム法³⁾により1価の銅を定量し、純度を決定した後使用した。塩化リチウム、過塩素酸ナトリウムは市販品(1級)を100°Cで5時間乾

燥した後使用した。酸は市販品をそのまま使用した。

2.2 実験方法

塩化銅(II)を所定の温度で溶媒に溶かし1 mol/l になるように調整した後、ヨウ素法²⁾で正確にその濃度を決定した。この塩化銅(II)の溶液、適当な濃度に調整したスチレンの溶液、他の添加剤の溶液および溶媒(アセトニトリルまたは1-プロピルアルコール)を所定の濃度になるよう一定温度($\pm 0.1^\circ\text{C}$)に保った恒温槽中で混合して反応させた。一定時間後混合液の1~10 ml をビベットで採取し、これを1 mol/l の硫酸[第二]鉄アンモニウムの硫酸溶液(3 mol) 2 ml を含む10~20 ml の3 mol/l 硫酸溶液に注下し、指示薬としてフェロイン溶液を2滴加えた後、0.01 N 硫酸[第二]セリウムアンモニウム溶液で滴定し、反応により生成した1価の銅を定量した³⁾。1回の実験に10~20回試料を採取した。

3 結果と考察

式(1)により生成する塩化銅(I)をセリウム法³⁾により定量し反応を追跡したが、積分法による1次、2次および3次の各速度式はいずれも不適当であること、また反応時間が長くなるとスチレンの重合反応が起こること、さらに塩化銅(I)の存在によって反応が抑制されるなど反応が相当複雑であるため、Walling ら⁴⁾によるアルデヒドの塩素化反応の報告にも見られるように初速度法により解析した。

3.1 アセトニトリル溶媒での反応

表1において、スチレンの濃度以外がほぼ同一条件にある実験3, 6, 7 から、反応がスチレンに関して1次で進行することがわかる。初速度 $v = k[\text{CuCl}_2]^n[\text{Styrene}]$ として、スチレンの濃度が一定である実験1~5 で n を求めるため、両辺の対数を点綴したが直線性を示さず、塩化リチウム、水その他の影響があると思

4) A. Lorenzini, C. Walling, *J. Org. Chem.*, 32, 4008 (1967).

*1 Sakae UEMURA 京都大学工学部石油化学教室：京都市左京区吉田本町、現在京都大学化学研究所：京都府宇治市五ヶ庄。

*2 Yoshihiro TAKAGAKI, Katsuhiko ICHIKAWA 京都大学工学部石油化学教室：京都市左京区吉田本町。

1) 市川克彦, 植村 栄, 平本 哲郎, 高垣 好宏, 工 化, 71, 1657 (1968)。

2) I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", The MacMillan Company, New York (1961) p. 582.

3) I. M. Kolthoff, R. Belcher, "Volumetric Analysis, Vol. III", Interscience, New York (1957) p. 121,