式(4)および式(15)を用いて化学反応定数を決定する場合の誤差についてつぎのような吟味をした。

式(2)および式(9)は熱面のそれぞれの場所で成り立ち、表面反応速度 w_s で関係づけられる。熱面について平均して議論する場合には平均熱伝達率および平均物質伝達率を適用すれば、式(4)および式(15)が成り立ち、それぞれ平均表面反応速度 $\bar{w}_s$ で関係づけられる。なお、熱拡散による影響は小さいので省略できる。

表面反応速度の算出において、反応式を仮定しなければならない。この研究では反応管出口において二酸化炭素より一酸化炭素が多いけれども、反応式を式(16)と式(17)のいずれかに決められない。これらの反応式を想定した場合の反応次数から誤差を算出すると 3% になる。

式(15)を算出する過程で平均熱伝達率に熱面のまわりの混合気における反応がない場合の式(12)を適用した。熱面温度が非常に高ければ気相における発熱反応が進み、表面での温度勾配は反応がない場合よりも小さくなって、熱面からまわりの混合気への熱移動が妨げられる。その結果、熱伝達率は式(12)と異なり誤差が大きくなる。とくに着火温度における条件は $\alpha=0$ で表わされることが多いので誤差は最も大きく、表面反応速度は式(12)で算出される値より約 20% 小さくなる。しかしながら、気相反応による影響は着火温度よりわずかに低い温度で急に現われ¹⁾、活性化エネルギー および 反応次数を算出した 600~1000°K の範囲ではガス分析結果によっても気相反応はほとんど起こっていないと思われる。

ブ テ ン の 酸 化 脱 水 素 反 応^{*1}

(昭和 43 年 10 月 19 日 受理)

越後谷 悦郎・渡 辺 徹・中 村 隆 一^{*2}

モリブデンと Vb 族の元素とを組合せた触媒で、ブテンの酸化脱水素反応を流通法とパルス法で行なった。ブタジエン収率は Bi-Mo 触媒が最も良く、以下 As-Mo 触媒、P-Mo 触媒、Mo 触媒の順であった。異性化活性の順は酸化脱水素活性の順と逆になり、流通法とパルス法の結果は良く一致した。

触媒の作用機構として π 化合物を中間体とする二元触媒の働きが考えられ、ブタジエン収率と金属酸化物の酸素の結合エネルギーとの間に相関関係を見出した。

1 緒 言

パラフィンおよびオレフィンの脱水素反応はよく知られた反応で数多くの研究があり、すでにその工程は工業化に至っている。酸素を使用した脱水素反応、すなわちオレフィンから水として水素を取り除く酸化脱水素反応は、脱水素反応に比較して平衡論的にはるかに有利であり、また発熱反応であるので熱的にも工程上すぐれており、最近とくに注目されている反応である。

この研究に関し、Adams¹⁾ のビスマス-モリブデン系触媒(以下 Bi-Mo 触媒)上での各種オレフィンの酸化反応とその選択性についての研究があるが、従来主としてブテンよりブタジエンを製造する反応に関するものが大部分であり、その製造用触媒については多くの特許²⁾が見られる。なかでも Bi-Mo 触媒により良い成績が得られている。酸化脱水素反応の触媒作用に関する研究としては、プロピレンの酸化によるアクロレイン生成反応に準ずる考え方をしたものが多い。例えば Adams, Vogt³⁾らの速度論的研究、Lippens, Schuit⁴⁾らのブテンの酸化脱水素反応などで

ある。彼らは Bi-Mo 触媒の組成と活性の関係を調べ、反応機構を提出している。

著者らは周期律表 Vb 族の元素 P, As, Sb, Bi を Mo と組合せた触媒を取り上げ、流通法およびパルス法によりブテンの酸化脱水素反応を行なって、各二元触媒の活性、選択性の特性と、その反応内容を明らかにしようとした。

2 実 験

2.1 原 料

流通法の実験においては、日本石油化学(株)より提供された B-B 留分を使用した。ガスクロマトグラフにより分析した結果、組成を表 1 に示す。

表 1 原料の組成

パルス法の実験には、高千穂	iso-Butane	8.4%
商事製の 1-ブテン(純度 99%)	n-Butane	24.5
	1-Butene	37.9
以上)をそのまま使用した。	t-2-Butene	19.9
	c-2-Butene	9.3

2.2 触 媒

触媒はすべて α - Al_2O_3 に担持させたものを使用した。担体の α - Al_2O_3 はアルミン酸ナトリウム溶液より沈殿した水酸化アルミニウムを水で良く洗浄し、100°C で乾燥後、電気炉中で 1100~1200°C にて 6 時間焼成したものを使用した。X 線回折にて α - Al_2O_3 であることが確認された。

酸化モリブデン (MoO_3) はパラモリブデン酸アンモン(試薬特級)の、酸化ビスマス (Bi_2O_3) は硝酸ビスマス(試薬特級)の、酸化砒素 (As_2O_3) は三酸化砒素(試薬特級)の、 P_2O_5 は 85 重量%リン酸(試薬特級)の、それぞれの水溶液を、また酸化アン

*1 この報文を「炭化水素の酸化脱水素反応に関する研究(第 1 報)」とする。

*2 Etsuro ECHIGOYA, Tōru WATANABE, Ryūichi NAKAMURA 東京工業大学工学部: 東京都目黒区大岡山。

1) C. R. Adams, 3rd International Congress on Catalysis, Amsterdam, 1964.

2) Brit. P., 821999 (1959) など。

3) C. R. Adams, H. H. Vogt, *J. Catalysis*, 3, 379 (1964).

4) B. C. Lippens, G. C. A. Schuit, *J. Catalysis*, 5, 55 (1966); 7, 33 (1967).

チモン (Sb_2O_3) は 95% 純度の三酸化アンチモンを酒石酸の水溶液に溶かし、不溶物をろ過により除去したものを、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に一段で含浸法により担持させ、いずれも 100°C にて乾燥し、粒径 16~32 メッシュに篩別した後 550°C で 2 時間空气中で焼成して調製した。

触媒組成は一部を除き 担体 84 重量%，各成分 16 重量% とした。

2.3 実験装置と実験方法

反応は通常の常圧固定床流通法反応装置およびパルス法反応装置を使用した。

流通法の実験には内径 13 mmφ のパイレックスガラス製反応管を用い、触媒は毎回 5.0 ml を 20~30 メッシュの石英砂で 3 倍に希釈して使用した。原料の B-B 留分は水酸化カリウム管で少量含まれている炭酸ガスを除いて用い、酸素源としては空気を利用した。反応条件として (プテン) : (酸素) = 1 : 1 (mol/mol) を選び、通常は窒素ガスで約 3 倍に希釈、全体の流量を 300 ml/min (GHSV=3600) とした。

パルス法反応では、流通法に用いた同種の触媒 0.1 g を石英砂で約 10 倍に希釈して内径 4 mmφ のパイレックスガラス製反応管に充填し、流動浴中で所要温度に保った。キャリアーガスにはヘリウムを 50 ml/min の流量で使用、1-プテン 0.2 ml または 1.0 ml をパルスとして注射器で送り込み、触媒を還元して行なった。触媒の再酸化反応には空気あるいは酸素をパルスで注入した。また窒素ガスキャリアーにて、水素による触媒の還元反応と 1-プテンによる還元反応をも合わせて行なった。

2.4 分析

生成ガスの分析は主としてガスクロマトグラフィーで行なった。流通法における分析では、プロピレンカーボネート-C 22 (8 m) + DOP-セライト (1.5 m) のカラムで各炭化水素類と炭酸ガスを、モレキュラーシーブ 13 X (2 m) のカラムで酸素、窒素、一酸化炭素を分離、定量した。有機酸類は水洗トラップで捕集、水酸化カリウム溶液による滴定法で定量したが、本実験範囲内ではその生成量は少なかった。

反応の転化率と選択率は原料中の (プタン) と (プテン) の合計を基準として次の式で定義した。

$$\text{転化率}(C) = \left\{ 1 - \frac{\text{生成物中の}(\text{プタン})_{\text{mol}} + (\text{プテン})_{\text{mol}}}{\text{原料中の}(\text{プタン})_{\text{mol}} + (\text{プテン})_{\text{mol}}} \right\} \times 100(\%)$$

$$\text{ブタジエンへの選択率}(S) = \frac{(\text{生成ブタジエン})_{\text{mol}}}{(\text{消失したプテン})_{\text{mol}}} \times 100(\%)$$

なお原料中のプタンはまったく反応しない。

$$\text{ブタジエン収率}(Y) = (C) \times (S) \times \frac{1}{100}(\%)$$

3 実験結果と考察

3.1 流通法による触媒活性の検討

初めに酸化モリブデン (MoO_3) と Vb 族の金属酸化物の原子比を変化させてその効果を調べた。この反応のみ希釈用の窒素は使用せず、SV=3600、流動浴温度 490°C で行なった (図 1)。モリブデンに対する他の金属の原子比を 1/2 としたときに、その金属酸化物の特性が大きく表われているので、以後の実験は原子比 (X/Mo) が 1/2 の触媒を使用した。

担体 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に MoO_3 のみ含浸させた触媒にて、 MoO_3 混合

図 1 触媒の混合割合と活性変化

の割合を 5~16 wt% の範囲で変化させた結果、 490°C ではブタジエン収率に大きな変化は認められなかった。また担体 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の活性は無視できることがわかった。

X/Mo=1/2 なる各触媒について、活性と選択性の温度変化を図 2 に示す。Bi-Mo 触媒の低温活性が大なることがわかる。As-Mo 系触媒は高選択性を有するが、触媒寿命が短かく活性はしだいに低下する。Sb-Mo 系触媒が良好な成績を示すためには高温を必要とする。これらいずれの触媒を使用した場合にも原料中のプタンはまったく反応せず、プテンのみが反応に参与している。

プテンの反応として

の 3 種の反応が同時に起こっていると考えられ、これらの反応の

図 2 各触媒の活性の温度変化

図 3 反応生成物中のオレフィン分布
○: 1-ブテン, △: *t*-2-ブテン ▽: *c*-2-ブテン, ●: ブタジエン

図 4 水の添加の効果
反応温度 490°C

選択性は触媒の種類により大きく左右される。P-Mo 触媒と Bi-Mo 触媒に関して反応生成物の分布を図3で比較した。両触媒とも低温範囲では 2-ブテンの量を増加させていることから、1-ブテンより 2-ブテンへの異性化反応がかなり進行していることがわかる。この量は P-Mo 触媒が Bi-Mo 触媒より多い。また 2-ブテンのブタジエン生成反応は 1-ブテンに比べて非常に遅い。

反応系に水を添加したところ、ブタジエンの生成反応を抑制し異性化反応を促進することがわかった (図4)。

3.2 パルス法による触媒作用の検討

各触媒の特性と反応内容をより詳細に検討する目的で、パルス反応装置を用い 1-ブテンによる触媒の還元反応を行なった。反応温度は 490°C を選んだ。パルスサイズ 0.2 ml で行なったときの生成物の収率を、P-Mo 触媒と Bi-Mo 触媒について図5に示した。P-Mo 触媒では異性化反応による 2-ブテンの生成が顕著

図 5 P-Mo 触媒と Bi-Mo 触媒の 1-ブテンによる還元反応
—: ブタジエン,: 2-ブテン

図 6 各触媒の 1-ブテンによる還元反応
—: ブタジエン,: 2-ブテン

であり、Bi-Mo 触媒ではブタジエンが特に初期において多量に生成する。触媒の還元度を大きく変えるためパルスサイズを 1.0 ml にした実験結果を図6に示した。還元初期の活性を各触媒について比較すると、ブタジエン生成量は (Bi-Mo) > (As-Mo) > (P-Mo) ≈ (Mo) の順となり、流通法の結果と一致している。一方、異性化反応による 2-ブテンの生成量は逆に (Mo) > (P-Mo) > (As-Mo) > (Bi-Mo) の順になっている。Sb-Mo 触媒のパルス法による結果では、その活性は非常に小さく、また流通法においても同様に小さく先の周期律表の順序からはずれていた。この点に関しては、Sb-Mo 触媒の調製法が異なっていることに問題があると思われる。

1.0 ml のパルスサイズで 10 回反応を行ない触媒を還元させた後、酸素をパルスとして注入し再酸化させたところ、酸化速度は非常に速く、2~3 回の注入で触媒は初期の状態までもどった。再び 1-ブテンにより還元反応を行なうと、初期の転化率はやや大きく、触媒上の酸素が取れ易くなったことを示すが、その後は前回の還元曲線と良く一致してくる。

図6においてMo触媒ではブタジエン生成量がパルス回数によらず一定である。26回目のパルスでも同収率を得た。したがってブタジエン生成機構として、触媒上の酸素濃度によらない脱水素反応の存在を考えざるをえない。すなわち生成ブタジエンがすべて酸化脱水素反応により生成したと考えた場合には、パルス回数20回で触媒の MoO_3 はすべて MoO_2 にまで還元されるはずである。 MoO_2 はさらにそれ以上には還元されにくい。そこでキャリアガスを窒素に変えて、同じ1-ブテンによる還元反応を行ない、生成する水素を定量した(図7)。Mo触媒、P-Mo触媒ではパルス回数に比例して水素生成量が増加してくるが、Bi-Mo触媒では少ない。この結果より、初期には各触媒とも酸素を放し易く、酸化脱水素反応によりブタジエンを生成するが、触媒の還元が進むにつれて少なくなる。しかしP-Mo触媒、Mo触媒では脱水素反応によるブタジエン生成が見られると推察した。Mo触媒の20回目のパルスで生成する水素量は注入原料に対して4%に相当するが、これから生成ブタジエンの約1/2は脱水素反応によるものと考えられる。

図8には水素の酸化反応(パルス法)の結果を示す。Bi-Mo触媒の水素酸化活性が低いことは、この触媒による反応が脱水素反応と水素の酸化反応との2段階反応ではなく、触媒上で水素が水として取り除かれる、いわゆる酸化脱水素反応であることを示して

図7 パルス反応のさいの水素生成量

図8 水素の酸化反応

●: Bi-Mo 触媒, ○: Bi 触媒

いる。

以上の結果からパルス回数の初期における水素生成量(パルス回数1回目と2回目の平均値)をもって、触媒上の酸素のとれ難さ、あるいは水酸基の濃度の尺度とみなし、このときの酸化脱水素反応によるブタジエン収率(脱水素反応による生成量を補正した値)との関係をプロットすると図9のように、良い相関関係を得ることができる。また各金属酸化物の生成エンタルピーとの間にも同様な関係が成立する。

図9 ブタジエン収率と水素生成量および ΔH_0 との関係

図9におけるP-Mo触媒の結果、2-ブテンの生成量が一度減少した後再び上昇してくるが、これはブタジエンの収量の減少と対応するから、生成した水による触媒上の H^+ の増加に伴うカルボニウムイオン機構による異性化反応が生じているためと考えている。流通法での反応でも原料系に水を添加した場合、ブタジエンの生成が抑えられて、異性化反応による2-ブテンの生成を増加した(図4)。

3.3 反応機構(図10)

Lippens らの提出した反応機構を本触媒上での反応に応用してみる。触媒上の酸素を O^{2-} と仮定し、ブテンは anion vacancy

図10 反応機構

□ (Mo に依存すると考えられる) の電子引き抜きにより O^{2-} へ H^+ を放出して π -化合物を作る (2)。このときの α -位置の水素の取れ易さが 1-ブテンと 2-ブテンの反応性の違いとなって表われてくる。また (2)→(1) の逆反応の際異性化反応が生ずる。2 段目の水素引き抜き反応により生成した π -化合物はブタジエンとして脱離するが、触媒上に残された $2OH^-$ は、触媒上から水として取り除かれる場合と水素として取り除かれる場合とが考えられ、Mo と組合せた金属の性質によりこの選択率が異なる。すなわち (Metal)-O-H 間の結合の強弱に関係していると思われる。水の脱離により生じた anion vacancy には O^{2-} が拡散してくる。また Mo^{4+} は電子を放出して Mo^{3+} にもどるが、触媒の還元が進むとしたいに Mo^{4+} が多くなり活性を失う。

4 結 論

4.1 モリブデンと Vb 族の元素とを組合せた触媒で B-B 留分の酸化脱水素反応を流通法で行なった。ブタジエン生成に関し

て Bi-Mo 触媒が最も良い結果を示した。なおこの際ブタンはまったく反応しなかった。

4.2 パルス法で各触媒の 1-ブテンによる還元反応を行ない、初期におけるブタジエン収率を比較すると、(Bi-Mo) > (As-Mo) > (P-Mo) $\approx$ (Mo) の順となり、流通法の反応結果と良く一致した。

4.3 パルス法による 2-ブテンへの異性化反応は (Mo) $\approx$ (P-Mo) > (As-Mo) > (Bi-Mo) とまったく逆の順序になっている。触媒の還元が進んだ状態では脱水素反応によるブタジエン生成反応や、 π -allyl 基を中間体としない異性化反応も生じてくると考えられるが、還元初期では酸化脱水素反応が支配的である。

4.4 触媒の作用機構として、オレフィンを引きつけて π 化合物を作る Mo と、水素引き抜きに関与する他の金属とによる二元触媒としての働きを推定し、金属酸化物の酸素の結合エネルギーの強さが酸化脱水素反応でのブタジエン収率に関係してくると考えられる。

酢酸中における塩化銅(II)とブタジエンの反応

—ジ ア セ ト キ シ プ テ ン の 合 成—

(昭和 43 年 9 月 30 日 受理)

植 村 栄^{*1}・平 本 哲 郎^{*2}・市 川 克 彦^{*1}

酢酸ナトリウムをふくむ酢酸中で、塩化銅(II)とブタジエンを 150°C で 5 時間反応させ、3,4-ジアセトキシ-1-ブテンと 1,4-ジアセトキシ-2-ブテンを 50% の収率で得た。この反応系にいろいろなパラジウム触媒を添加すると、収率が 58~64% に増大し、同時に 1,4-異性体の生成量が多くなった。これは 3,4-異性体が 1,4-異性体に転位した結果であることを明らかにした。酢酸ナトリウムの代わりに酢酸カリウムを用いてもほぼ同じ収率でジアセトキシブテンを得たが、酢酸リチウムではその収率は低くなり樹脂状物質が多く生成した。酢酸パラジウムとブタジエンの反応からもジアセトキシブテンの両異性体が生成した。

1 緒 言

ジアセトキシブテンの合成方法については従来から多くの研究が行なわれている¹⁾。それらの方法にはおのおの若干の差異があるにしても、まずジハロゲン化ブテンを合成し、単離したのち酢酸ナトリウムあるいは酢酸カリウムをふくむ酢酸溶媒中で加酢分解してジアセトキシブテンを得る点では共通している。著者らは酢酸ナトリウムをふくむ酢酸溶媒中で塩化銅(II)によりオレフィンがジ塩素化されることを見出し先に報告した²⁾。同様の反応をブタジエンを用いて行なうとジ塩素化物はほとんど得られず、ジアセトキシブテン類が生成物であり、これについても簡単に報告した²⁾。この反応は酢酸ナトリウムを共存させないと樹脂状物質が

生成するだけであり、一段でジアセトキシブテンを合成する反応として特徴的である。これは一度生成したジクロロブテンが反応系中でただちに加酢分解をうけるものと考えられる。このさい主な生成物は 3,4-ジアセトキシ-1-ブテン (以後 3,4-DAB と略記する) と 1,4-ジアセトキシ-2-ブテン (以後 1,4-DAB と略記する) であるが、この両者の生成比 (1,4-DAB/3,4-DAB) と収率は反応条件によって異なる。1,4-DAB は工業用原料として有用な 1,4-ブタンジオールの原料となり、3,4-DAB は新しい重合用モノマーあるいはその他の工業原料となり得る可能性があるもので、これらを簡便に収率よく合成することは工業的に有用なことであると思われる。それゆえ著者らは、この両異性体の収率と 3,4-DAB にたいする 1,4-DAB の生成比におよぼす反応条件の影響、特に温度、時間、触媒などの因子についてさらに詳しい検討を行なった。

2 実 験

内容積 100 ml のステンレススチール製のオートクレーブ中に、蒸留した氷酢酸 50 ml と無水塩化銅(II) 0.1 mol (13.4 g) および酢酸ナトリウム 0.1 mol (8.2 g) を入れ、0.05~0.06 mol (2.7~3.2 g) のブタジエンを圧入した後、かきまぜながら加熱して

*1 Sakae UEMURA, 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。

*2 Tetsuo HIRAMOTO 住友化学工業株式会社軽金属事業部菊本製造所：愛媛県新居浜市菊本町。

1) たとえば, Brit. P., 865916; Ital. P., 568324; A. N. Pudovik, Zh. Obshch. Khim. (J. Gen. Chem.), 19, 1179 (1949); N. G. V'yunova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 467 (1964).

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