(日本化学会誌, 1977, (5), p. 629~632)

活性アルミナ上の 3,4-ジクロロ-1-ブテンと ジエチルエーテルとの共熱分解¹⁾²⁾

(1976 年 10 月 29 日 受理)

篠 田 清 徳*

活性アルミナ上のジエチルエーテルとの共熱分解で 3,4-ジクロロ-1-ブテン (3,4-DCB) は *cis*-および *trans*-1,4-ジクロロ-2-ブテン (1,4-DCB) への異性化をともな脱塩化水素され 1-クロロ-1,3-ブタジエン (CB) のほか, 2-クロロ-1,3-ブタジエン (CP) を生成する。

本反応は単なる熱分解や固体酸上の接触熱分解に比較して, 脱離生成した塩化水素が塩化エチルとして固定されるため異性化反応の割合は少なく, 脱塩化水素生成物への転化率は高い。

アルミナの固体塩基濃度が増加したり, (Et₂O/3,4-DCB) のモル比が増加すると CP の選択性は増大したが, 接触時間が長くなると 1,4-DCB への異性化率が大きくなるため, 引きつづいて起こる二次的塩化水素脱離反応生成物である CB が増加し, CP の選択性は低下した。共熱分解での CP 生成の塩化水素脱離反応はエチル基の電子供与性によって電子密度の高まっているジエチルエーテルの酸素原子が, アルミナの塩基性点の接触作用ないしは塩基性点に吸着し活性状態にある, 3,4-DCB の β-位の水素を求核的に攻撃する E2 機構で進行するものと考えられる。

CP および CB への脱塩化水素の反応速度定数はつぎの式で表わすことができた。

$$k = 2.63 \times 10^4 \exp(-14800/RT) \text{ (g-mol/g-hr)}$$

1 緒 言

3,4-ジクロロ-1-ブテン (以下 3,4-DCB と略記する) はアルカリ類による脱塩化水素によって有用な高分子単量体である 2-クロロ-1,3-ブタジエン (以下 CP と略記する) を生成する^{3)~5)}。しかしながら, 塩化水素の回収を目的とする熱分解では 1-クロロ-1,3-ブタジエン (以下 CB と略記する) のみが生成し⁶⁾, 活性アルミナなどの固体酸上での接触分解では CP はほとんど生成せず, CB のほか, *trans*-および *cis*-1,4-ジクロロ-2-ブテン (以下 1,4-DCB と略記する) へ異性化することが報告されている⁷⁾。

活性アルミナ上のアルコール^{8)~11)}やエーテル類¹²⁾¹³⁾を用いる塩化エタンの共熱分解ではアルコールやエーテルの酸素原子が求核的に β-位の水素を攻撃する塩化水素の脱離反応であったこ

とから, 同じ機構で反応が進行すれば 3,4-DCB より CP が生成するはずであると考え, 活性アルミナ上で 3,4-DCB とメタノールとの共熱分解を行なった結果, 予想しなかったメトキシ化合物が生成した¹⁴⁾。本報ではジエチルエーテルとの共熱分解を試み, CP の収率向上を目的とした反応条件を探索し, 合わせてメタノールとの反応性や反応機構の相違についても検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

3,4-DCB はさきに用いた工業薬品¹⁴⁾, ジエチルエーテルは和光純薬の特級試薬を使用した。

2.2 アルミナ

1,1,2-トリクロロエタンとメタノールの共熱分解で比較的 1,1-ジクロロエチレンの生成割合が多かったつぎの市販または試供のアルミナ¹¹⁾を触媒として用いた。

関東化学活性酸化アルミニウム(A), 昭和電工アルミナ(B), 半井化学活性アルミナ (触媒用)(C), 水沢化学ネオビード SA-4 (D) および住友化学の活性アルミナ KHA-24(E), 同 KHD-24 (F), 同 KHO-24(G) の 7 種類で, いずれも 2~4 mm 径の球状粒子である。

2.3 実験装置および方法¹⁴⁾

さきに使用した温度が調節できる堅型電気炉で加熱した内径 25 mm のバイレックスガラス反応管に触媒(F) 20 g を充てんし, 300°C で 4 時間加熱処理し, 反応系内を窒素ガスでバージしたの

14) 篠田清徳, 日化, 1974, 1089.

- 1) この報文を“塩化炭化水素の反応(第 19 報)”とする。
- 2) 前報(第 18 報), K. Shinoda, *Chem. Lett.*, 1976, 1417.
- * 富山工業高等専門学校, 930 富山市本郷町
- 3) W. H. Carothers, U. S. P., 2,038,538(1936).
- 4) G. W. Hearne, D. S. LaFrance, U. S. P., 2,430,016(1947).
- 5) H. P. Crocker, K. H. W. Turck, U. S. P., 2,999,888(1961).
- 6) M. L. Adams, G. W. Hearne, U. S. P., 2,391,827(1945).
- 7) 富永博夫, 中村 忠, 荒井弘通, 功刀泰碩, 工化, 74, 199(1971).
- 8) K. Shinoda, *Chem. Lett.*, 1973, 877.
- 9) K. Shinoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47, 2406(1976).
- 10) 篠田清徳, 安田修三, 日化, 1975, 316.
- 11) 篠田清徳, 安田修三, 日化, 1975, 661.
- 12) 篠田清徳, 安田修三, 日化, 1975, 1637.
- 13) 篠田清徳, 安田修三, 日化, 1976, 560.

Table 1 Co-pyrolysis of 3,4-dichloro-1-butene with diethyl ether on various activated alumina at 230°C ($W/F=429.6 \text{ g}\cdot\text{hr/g}\cdot\text{mol}$)

No.	Base amount ($H_2 \geq 7.2$) (mmol/g)	Product composition (mol%)					Selectivity for CP (%) $\frac{100 \text{ CP}}{\text{CP}+\text{CB}}$
		CP	CB	3,4-DCB	cis-1,4-DCB	trans-1,4-DCB	
cat-A	0.056	6.44	78.16	3.71	1.71	9.98	7.61
cat-B	0.235	8.55	78.16	2.10	1.74	9.45	9.86
cat-C	0.255	8.17	81.33	2.88	0.76	6.86	9.13
cat-D	0.0	3.55	85.62	3.29	1.13	6.41	3.98
cat-E	0.111	6.30	75.07	3.40	1.89	13.34	7.74
cat-F	0.201	8.65	88.64	1.34	0.25	1.12	8.89
cat-G	0.239	8.53	79.46	1.78	1.47	8.76	9.69

Table 2 The effect of the catalyst amount on the product composition at 230°C (cat-F, $W/F=644.4 \text{ g}\cdot\text{hr/g}\cdot\text{mol}$)

Catalyst amount (g)	Product composition (mol%)					Selectivity for CP (%) $\frac{100 \text{ CP}}{\text{CP}+\text{CB}}$
	CP	CB	3,4-DCB	cis-1,4-DCB	trans-1,4-DCB	
60	7.27	91.46	1.27	—	—	7.36
40	9.37	89.19	1.44	—	—	9.51
30	8.51	89.04	1.81	0.13	0.51	8.73
20	8.01	90.61	1.38	—	—	8.12
15	8.22	89.84	1.57	0.05	0.32	8.38
10	7.93	83.15	4.08	0.66	4.18	8.71

ち、一定割合に調製した 3,4-DCB とジエチルエーテルの混合液をマイクロフィダーで 230°C にたもった蒸発器を経由し、反応管に送りこみ、アルミナと接触させた。生成物は水冷浴で捕集し、分析はガスクロマトグラフィー (島津 GC-5A, PEG-6000, カラム温度 100°C) で行なった。

3 実験結果

活性アルミナ上で 3,4-DCB はジエチルエーテルと共熱分解され、その生成物には塩化水素脱離生成物である CP や CB のほか、異性化反応も進行し、1,4-DCB が含まれたが、メタノールとの共熱分解で観察された塩素置換生成物²⁾であるエトキシ化合物はほとんど認められなかった。一方、ジエチルエーテルは脱塩化水素生成物とほぼ当量の塩化エチルに転化した。副生するエタノール量はさきに示した関係式¹³⁾よりいくらか多く、また触媒の焼成温度や時間で変化がみられたが、ここではこれらのジエチルエーテルの誘導体については定量しなかった。

3.1 触媒の劣化

1,1,2-トリクロロエタンの場合は長時間反応を継続しても触媒能の低下はきわめて少なかったのに対し、3,4-DCB の共熱分解ではかなりの劣化が認められたことから触媒寿命について吟味した。

$\text{Et}_2\text{O}/3,4\text{-DCB}$ (以下モル比と略記する) = 5.21, $W/F=644.3 \text{ (g}\cdot\text{hr/g}\cdot\text{mol)}$, 反応温度 230°C で反応を行なった。

反応開始後、1 時間間隔にサンプリングし、生成物を分析した。

反応生成物のうち、とくに塩化水素脱離生成物 (CP+CB) の割合を脱塩化水素反応とし、ジクロロブテンの量的割合関係 (三つの異性体占める 1,4-DCB の百分率) を異性化反応として、それらの経時変化を図 1 に示した。触媒能は 2 時間を経過するといちじるしく低下するが、CP の選択率はほぼ一定の値を示していることがわかる。この結果に基づいて以後の実験は触媒を毎回新

Fig. 1 The variation of catalytic activity with reaction time

- : Dehydrochlorination of 3,4-DCB
- : Isomerization of 3,4-DCB into 1,4-DCB
- : Selectivity for CP

しく取りかえ、劣化の起こらない範囲で各シリーズの反応性が正確に比較できるようアルミナあたりの 3,4-DCB の接触量 ($\text{g}\cdot\text{mol}$) を一定にし、ジエチルエーテルとの共熱分解を行なった。

3.2 触媒の種類

各種活性アルミナ 20g を充てんし、モル比 = 5.21, $W/F=429.6 \text{ (g}\cdot\text{hr/g}\cdot\text{mol)}$, 反応温度 230°C で 1 時間反応した。実験の結果を表 1 に示した。ネオビード SA-4 を用いた実験では CP の生成率は低い。

3.3 触媒量

充てん触媒量に合わせて W/F が $644.3 \text{ (g}\cdot\text{hr/g}\cdot\text{mol)}$ に一定になるようモル比 5.21 に調整した混合液をマイクロフィダーの速度を調節し、反応管に送りこみ、230°C で共熱分解した。

表 2 に示すように、触媒の充てん量は 3,4-DCB の転化率や CP の選択率にあまり影響を与えないことがわかる。この結果は W/F を一定にたもち、線速度を変化させても反応への影響はみられず、境界拡散が反応の律速過程ではないことを意味してい

Table 3 The effect of the mole ratio on the product composition at 230°C (cat-F, $W/F=429.6$ g·hr/g-mol)

Mole ratio ($\text{Et}_2\text{O}/3,4\text{-DCB}$)	Product composition (mol%)					Selectivity for CP (%) $\frac{100 \text{ CP}}{\text{CP}+\text{CB}}$
	CP	CB	3,4-DCB	cis-1,4-DCB	trans-1,4-DCB	
2.08	3.41	94.71	1.03	0.09	0.76	3.48
3.13	6.38	92.30	1.09	0.01	0.22	6.47
5.21	8.65	88.64	1.34	0.25	1.12	8.89
7.30	12.42	83.99	2.05	0.01	1.53	12.88
11.46	11.76	77.46	3.73	0.68	6.37	13.18

Table 4 The effect of the time factor (W/F) on the product composition at 175°C (cat-F, $\text{Et}_2\text{O}/3,4\text{-DCB}=5.21$)

W/F (g·hr/g-mol)	Product composition (mol%)					Selectivity for CP (%) $\frac{100 \text{ CP}}{\text{CP}+\text{CB}}$
	CP	CB	3,4-DCB	cis-1,4-DCB	trans-1,4-DCB	
214.8	7.88	45.51	18.97	3.42	24.22	14.23
322.2	5.43	43.63	20.80	3.94	26.20	11.07
644.4	6.48	74.28	2.09	2.35	14.80	8.02
1288.8	5.00	80.60	1.98	1.65	10.77	5.84

Fig.2 The effect of reaction temperature on the dehydrochlorination rate of 3,4-DCB

Reaction temperature (°C) —

●: 175, ◐: 190, ○: 210, ○: 230

る。

3.4 モル比

W/F を 429.6 (g·hr/g-mol) と一定にたもちながら、マイクロフィダーの速さに合わせてモル比を調製した混合液を 230°C の触媒層に送りこんだ。

表3にみられるように、3,4-DCB の転化率はモル比の増加で減少する傾向は認められるが、CP の選択率は確実に増加した。

3.5 反応温度

マイクロフィダーの速さをいろいろとかえて、モル比 5.21 の混合液を一定温度にたもった触媒層に送入し、3,4-DCB の脱塩化水素反応率、すなわち、 $\text{CP}+\text{CB}$ (%) について検討した。 W/F の小さい実験では CP の収率が高い傾向が認められた。反応温度 175°C での実験結果を一つの例とし表4に示した。反応速度定数を求めるために横軸に W/F 、縦軸に $\log 100/(100-x)$ をプロットして図2に示した。

4 考 察

反応時間の経過につれて脱塩化水素反応および 1,4-DCB への異性化反応は減少し、触媒の活性が低下したのは生成物である CP などの共役二重結合化合物が一部触媒の酸性点上で重合したり、炭化したりして活性点をおおったためであるが、空气中で焼成するとほぼもとの触媒能を回復した。

触媒銘柄の違いによって CP への選択率がいろいろと異なったのはそれぞれの固体酸または塩基濃度と関係していると考えられたので、プロモチモールブルーを指示薬として安息香酸のベンゼン溶液で塩基濃度を定量して¹⁵⁾、表1に併記した。固体塩基濃度が增大すると CP の選択率は増加した。また、 W/F の大きい実験 (表4) では接触時間が長くなるため、3,4-DCB の 1,4-DCB への異性化が増加し、二次的に起こる脱塩化水素反応の結果、CB の生成割合が多くなり、CP の選択率は低下した。

富永⁷⁾は活性アルミナなどによる 3,4-DCB の接触熱分解では CP はほとんど生成しないが、シリカゲル担持水酸化ナトリウム触媒を用いるといくらか生成することを報告している。

しかしながら、本反応に比較して 3,4-DCB の転化率はいちじるしく低いうえに、この試剤の活性は反応の経過とともに低下し、生成物の選択率も酸性触媒型へ移行するとしており、活性アルミナ上のジエチルエーテルとの共熱分解反応での CP の選択率の経時変化がみられない (図1) のときわめて対照的である。また、シリカゲル担持水酸化ナトリウムや水酸化カリウム (固体) を用いる実験の反応継続時間もきわめて短いこと、および焼成しても塩基性点の回復が期待できないことなどから、その一部は反応試剤としても作用しているものとも考えられる。

本反応が異性化反応に比較して脱塩化水素反応の生成割合が富永らの接触熱分解より高いのは脱離した塩化水素が塩化エチルとして固定され、平衡反応系が大きくくずれる結果であると考えられ、熱分解や接触熱分解反応に対してきわめて特徴的である。

メタノールとの共熱分解²⁾ではモル比 ($\text{CH}_3\text{OH}/3,4\text{-DCB}$) が増

15) 田部浩三、竹下常一、“酸塩基触媒”, 産業図書 (1968) p. 177.

Fig. 3 Arrhenius plot for the dehydrochlorination

大すると CP の選択率が減少し、メトキシ誘導体が増加するのに対し、ジエチルエーテルとの共熱分解では塩素置換エトキシ化合物が生成しないことのほか、アルミナの固体塩基濃度が増加したり (表 1), モル比が増大すると (表 3), CP の選択率が増加する。これらのことをさきの 1, 1, 2-トリクロロエタンとジエチル

エーテルの共熱分解¹³⁾が Rideal-Eley 機構 (ジエチルエーテルは化学吸着せず、塩素化エチレンの脱離過程が律速段階) であったことと合わせ考えるとつぎの図式で反応が進むものといえる。すなわちメタノールとの共熱分解ではアルミナの塩基性点に吸着して生成するメトキシドアニオン¹⁴⁾が求核的に β -位の水素を攻撃する E2 または E1cB 機構で脱離反応が進行して CP を生成し、競争的に起こる $S_N 2$ 機構でメトキシ化合物に変化する。ジエチルエーテルの場合はエチル基の電子供与性によって電子密度の高まっているエーテル酸素原子が、アルミナの塩基性点の接触作用ないしはアルミナの塩基性点に吸着し活性化状態にある、3, 4-DCB の β -位の水素を求核的に攻撃する E2 機構で CP が生成するものと考えられる。

図 2 の直線の勾配から反応速度を求め、Arrhenius プロットを行ない、図 3 に示した。脱塩化水素反応の活性化エネルギーとして 14800 cal/mol が得られ、反応速度定数を次式で表わすことができた。

$$k = 2.63 \times 10^4 \exp(-14800/RT) \text{ (g-mol/g} \cdot \text{hr)}$$

終りに、いろいろと御鞭撻下さった富山工業高等専門学校長野路末吉博士に深謝いたします。

(1976 年 8 月, 日本化学会第 35 秋季年会講演)

16) J. R. Jain, C. N. Pallai, *J. Catal.*, 9, 322 (1967).

Co-pyrolysis of 3,4-Dichloro-1-butene with Diethyl Ether on Activated Alumina†

Kiyonori SHINODA

Toyama Technical College; Hongo, Toyama-shi, 930 Japan

3,4-Dichloro-1-butene (3,4-DCB) was co-pyrolyzed with diethyl ether on activated alumina to dehydrochlorinate into 2-chloro-1,3-butadiene (CP) and 1-chloro-1,3-butadiene (CB), accompanied with isomerization into *cis*- and *trans*-1,4-dichloro-2-butenes (1,4-DCB). As hydrogen chloride was converted into ethyl chloride, the dehydrochlorination was more favorable than the isomerization of 3,4-DCB into 1,4-DCB owing to the displacement of the equilibrium from the case of the ordinary cracking.

The co-pyrolysis was carried out under various conditions in order to find the optimum conditions for CP formation and to elucidate the reaction mechanisms. It was suggested that a β -hydrogen of 3,4-DCB was abstracted by the nucleophilic attack of diethyl ether, chlorine being removed at the same time.

The results obtained were summarized as follows.

- (1) As the base amount of activated alumina increased, the selectivity for CP increased (Table 1).
- (2) The yield of CP was increased with increasing the mole ratio ($\text{Et}_2\text{O}/3,4\text{-DCB}$) (Table 3).
- (3) The amount of the CP produced decreased with increasing the time factor (W/F) owing to the isomerization of 3,4-DCB into 1,4-DCB (Table 4).
- (4) The rate constant of the dehydrochlorination was given by the following equation.

$$k = 2.63 \times 10^4 \exp(-14800/RT) \text{ (g-mol/g} \cdot \text{hr)}$$

† Reaction of Chlorohydrocarbons. XIX.