(日本化学会誌, 1978, (7), p. 923~929)

 LaCo_5H_x による 1,3-ブタジエンの水素化反応

(1977 年 10 月 19 日 受理)

曾我 和雄・今村 速夫・池田 朔次*

水素化合金の選択的水素化能を調べる目的で, Co の代表的な合金である LaCo_5H_x を用い, 1,3-ブタジエンの水素化反応を行なった。また, 反応機構を明らかにするため, 1-ブテンの異性化反応も試みた。

まず, $\text{LaCo}_5\text{H}_{2.4}$ を調製し, これを用いて $-65 \sim -40^\circ\text{C}$ の温度域で気相に 1,3-ブタジエンのみを導入して水素化反応を行なった。水素化速度は 1,3-ブタジエン圧にはよらず, 吸蔵水素濃度に比例した。また, その速度は吸蔵水素の真空下での脱離速度にほぼ等しかった。このことから, 本反応の律速段階は原子状吸蔵水素が合金内部から表面へ移行する過程であると結論した。一方, 生成物の組成 [1-ブテン: 65%, *cis*-2-ブテン: 3%, *trans*-2-ブテン: 18% (*cis/trans*=0.17) およびブタン: 14%] は反応温度, および反応時間によらず一定であった。また $\text{LaCo}_5\text{D}_{2.4}$ を用いた 1,3-ブタジエンの水素化反応生成物の NMR 分析から, 1-ブテンおよび 2-ブテンはそれぞれ 1,2-付加および 1,4-付加で生成することがわかった。

つぎに, $\text{LaCo}_5\text{H}_{2.4}$ を $-65, 0$ および 350°C で 1 時間排気したのち, $-65 \sim -40^\circ\text{C}$ の温度域で, 1,3-ブタジエンと水素との混合ガスを導入して, 1,3-ブタジエンの水素化反応を行なった。水素化速度は $\text{LaCo}_5\text{H}_{2.4}$ を用いた上記の系にくらべ非常におそく, 速度式は水素圧に 1 次, 1,3-ブタジエン圧に 0 次であった。さらに, 同様の触媒系を用い, 1-ブテンの反応を気相水素の有無両条件下で検討したところ, 2-ブテンへの異性化速度 (*cis/trans*=15~20) は水素圧によらず, 一方, ブタンの生成速度は水素圧に 1 次, 1-ブテン圧に 0 次であった。以上の結果から, このように排気処理した触媒系での水素化反応は気相水素の吸着過程を律速として進行していると結論した。

1 緒 言

LaNi_5 , LaCo_5 , PrCo_5 などの合金は特殊な活性化処理を経たのち, 低温で水素と接触させると多量の水素を原子状で吸蔵し, その吸蔵水素は昇温により容易に放出される。このような特異的な性質を利用してこれら一連の合金を水素貯蔵剤に応用しようとする研究が最近活発に行なわれている¹⁾。しかし, 吸蔵水素の化学的性質については不詳な点が多い。

Coon ら²⁾ および竹下ら³⁾ は, これら一連の合金を触媒に用いて一酸化炭素の水素化反応およびアンモニア合成反応をそれぞれ行ない, $250 \sim 300^\circ\text{C}$ でメタンが, また $300 \sim 530^\circ\text{C}$ でアンモニアがそれぞれ比較的高収率よく生成することを見いだしている。しかし, これらの反応はいずれも熱力学的に考えて吸蔵水素がほとんど存在しない高温域で行なわれており, 吸蔵水素を利用したと

はいいがたい。すなわち, これらの合金は低温においてはじめて多量の吸蔵水素を保有しているのである。

このような観点から, 著者らはこれら一連の合金をできるかぎり低温で水素化反応に応用することを考えて研究をすすめている。すでに報告したとおり, 著者らはまず研究の緒口として, いくつかの代表的な合金を用いて -100°C 付近の低温域で, 気相水素の有無両条件下で $\text{H}_2\text{-D}_2$ 交換反応⁴⁾ およびエチレンの水素化反応^{5)~7)} を行なってきた。その結果, いずれの反応もこのような低温下ですみやかに進行し, また吸蔵水素が気相の水素にくらべていちじるしく高活性を示すことを見いだした。

本研究においては, これら一連の合金を水素化触媒に応用しようとする研究の一環として, Co の代表的な合金である LaCo_5 を用いて 1,3-ブタジエンの水素化反応を行ない, 反応の選択性を調べるとともに 1-ブテンの異性化反応をも試み, 両者の結果の比較からこれらの反応機構を明らかにすることを目的とした。

- * 東京工業大学資源化学研究所, 227 横浜市緑区長津田町
1) たとえば, R. L. Beck, quoted by E. A. Aitken, in J. H. Westbook (ed.), "Intermetallic Compounds", John Wiley and Sons, Inc., New York (1967) p. 511; F. A. Kuipers, *Philips Res. Repts. Suppl.*, 2(1973).
2) V. T. Coon, T. Takeshita, W. E. Wallace, R. S. Craig, *J. Phys. Chem.*, 80, 1878(1976).
3) T. Takeshita, W. E. Wallace, R. S. Craig, *J. Catal.*, 44, 236(1976).

- 4) 曾我和雄, 今村速夫, 池田朔次, 日化, 1977, 1304.
5) K. Soga, H. Imamura, S. Ikeda, *Chem. Lett.*, 1976, 1387.
6) K. Soga, H. Imamura, S. Ikeda, *J. Phys. Chem.*, 81, 1762(1977).
7) 曾我和雄, 今村速夫, 池田朔次, 日化, 1977, 1299.

2 実 験

2.1 水素化合金の調製

LaCo₃ (Moly 社製) をまずアセトンで十分洗浄したのち、450°C で数時間脱気 (ca. 4×10^{-5} mmHg) し、同温度で 100 atm の水素と接触させ、その後室温まで徐々に冷却した。この昇温・冷却工程を数回くり返すことにより LaCo₃ はすみやかに水素を吸収するようになる。このようにして調製した水素化合金 (表面積約 0.5 m²/g-LaCo₃) は 1 atm の水素雰囲気下で保存した。

2.2 1,3-ブタジエンの水素化、および 1-ブテンの異性化

反応は、直径 2 cm、長さ 17 cm の石英反応管を含む通常の閉鎖循環装置 (全容積: 420 cm³) を用いて行なった。1,3-ブタジエン、および 1-ブテンは東京化成のものをドライアイス-メタノールトラップを通じ、液体窒素トラップに捕集し、これを数回蒸留し精製した。水素は昭和電工のものを通常の方法にしたがって精製した。重水素 (HD: 0.7%) は高千穂化学のものをそのまま使用した。

まず 2.1 で調製した水素化合金 0.40 g を反応管に入れ (シリカウール上に分散)、400°C で 3 時間排気したのち、同温度で約 30 cmHg の水素と 1 時間接触させ、-78°C まで急冷し、同温度で約 2 時間放置した。この間の圧変化から求めた吸蔵水素量は実験誤差範囲内でつねに一定値を示し、このようにして調製した水素化合金の組成は LaCo₃H_{2.4} であることがわかった。なお、このような活性化操作は反応を行なう直前につねに行なった。1,3-ブタジエンの水素化反応は上記の活性化操作を行なったのち、反応温度にすみやかに到達させ、気相に残存する水素を簡単に排気し、所定の 1,3-ブタジエンのみを導入した系、および吸蔵水素をある程度脱気処理した触媒系 (LaCo₃H_n) に 1,3-ブタジエンと水素とからなる混合ガスを導入した系について行なった。また、1-ブテンの異性化反応は上記の触媒系 (LaCo₃H_n) に 1-ブテンを導入して行なった。

反応速度は気相の圧変化を考慮して、ガスクロマトグラフ (VZ-7.7m) から求めた。また、LaCo₃D_{2.4} を用いて 1,3-ブタジエンの水素化反応を行なった場合、生成ブテン中の重水素分布は質量分析および NMR により決定した。

3 結果および考察

3.1 LaCo₃H_{2.4} による 1,3-ブタジエンの水素化

LaCo₃H_{2.4} を用いて気相に 1,3-ブタジエンのみを導入した系、および気相に 1,3-ブタジエンと水素との混合ガスを導入した系の二つの系について -65~-40°C の温度範囲で 1,3-ブタジエンの水素化反応を行なった。著者らは、同様の触媒 (LaNi₃H_n) を用いたエチレンの水素化反応において、水素化活性が初期の吸蔵水素濃度 (LaNi₃H_n と表わした場合の n の値)、すなわち、 n 値の増大にともない増大する傾向を認めた。しかし、このことについては、すでに報告している⁹⁾ ので、ここでは n 値をとくに変化させず一定の n 値 ($n=2.4$) について 1,3-ブタジエンの水素化反応を行なった。

3.1.1 気相に 1,3-ブタジエンのみを導入した系での 1,3-ブタジエンの水素化: LaNi₃H_{2.4}⁹⁾, PrCo₃H_{2.4}¹⁾ を用いてエチレンの水素化反応を行なった場合と同様に、この場合も気相に水素が存在しないにもかかわらず、1,3-ブタジエンの水素化反応は相当の

Fig.1 Time course of the hydrogenation of 1,3-butadiene

Hydrogenation reaction was conducted at -65°C with 0.85 cmHg of 1,3-butadiene over 0.40 g of LaCo₃H_{2.4}.

Fig.2 Composition of butenes formed

Hydrogenation reaction was conducted at -65°C with 0.85 cmHg of 1,3-butadiene over 0.40 g of LaCo₃H_{2.4}.

速さで進行した。まず、-50°C で 0.4 g の LaCo₃H_{2.4} (H₂ に換算して 1.11 mmol を含む) を用い初期の 1,3-ブタジエン圧を 0.85 (0.19 mmol), 2.5 (0.55 mmol) および 5.1 cmHg (1.13 mmol) と変えて水素化反応を行なった。いずれの場合にも、気相の全圧は反応中終始一定値 (初期の 1,3-ブタジエン圧に等しい) を示した。1,3-ブタジエン、ブテンおよびブタンは合金中に吸蔵されないことを別の実験で確かめてあるので、この結果はエチレンの水素化反応の場合と同様に、放出した吸蔵水素がすべて 1,3-ブタジエンの水素化反応によって消費されたことを示している。

代表的な反応の経時変化 (-65°C, 1,3-ブタジエン圧: 0.85 cmHg) を図 1 に、また、生成ブテンの組成を図 2 にそれぞれ示す。

図 2 から生成ブテンの組成は 1,3-ブタジエンがほとんど消費されるまではほぼ一定で、その組成は同温度における平衡組成 (1-ブテン: 1.3%, trans-2-ブテン: 85.7%, cis-2-ブテン: 13.0%) と大きく異なっている。すなわち、このような条件下では、

1,3-ブタジエンは比較的高選択的に 1-ブテンに水素化され、またブテンの異性化反応は進行していない。一方、1,3-ブタジエンではほとんど消費されたのちは、主として 1-ブテンの水素化反応が進行し、同時に生成ブテン間の異性化反応が徐々に進行していることがわかる。

これらの結果は、1,3-ブタジエンの吸着力とブテンの吸着力との差異に基づいて説明できる。すなわち、1,3-ブタジエンの吸着はブテンにくらべて非常に強いために、1,3-ブタジエン共存下では、表面吸着種はほとんど 1,3-ブタジエンで占められ、表面上に生成したブテン種は、ただちに 1,3-ブタジエンと置換され気相に追い出されてしまう。

なお、反応初期からわずかながらブタンが生成するが、これはすでに報告したように吸蔵水素はオレフィンに対して非常に高い活性をもっているため、生成したブテンのごく一部は 1,3-ブタジエンと置換される前にさらに水素化されブタンとなって気相に脱離するためであろう。

さて、前に述べたとおり、この系では、放出した吸蔵水素はすべて水素化反応によって消費されるから、反応系の物質収支は(1)式によって計算できる。

$$\left. \begin{aligned} 2y' + 4y &= C_0 - C_i \\ C_i &= C_0 - (2y' + 4y) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

ここに、 y' および y は反応時間 t までに生成したブテンおよびブタンの量 (mmol/g-LaCo_3) を、また C_0 および C_i は反応初期および反応時間 t における吸蔵水素濃度 (matom-H/g-LaCo_3) を示す。 C_0 の値は既知であり、一方、 y' および y の値は気相の分析から評価できるから、 C_i の値は容易に算出できる。

このようにして求めた C_i の値を反応時間 t に対してプロットしたところエチレンの水素化反応の場合と同様に(2)式の関係が成立することがわかった。

$$\ln C_i = -k_0 t + \ln C_0 \quad (2)$$

したがって、(1)、(2)両式から吸蔵水素の消費速度 r は(3)式で与えられる。

$$r = -\frac{dC_i}{dt} = 2\frac{dy'}{dt} + 4\frac{dy}{dt} = k_0 C_i \quad (3)$$

ここに、 k_0 は 1,3-ブタジエン圧に無関係な定数である。

ついで、一定の初期ブタジエン圧 (0.85 cmHg) を用いて反応温度を -65°C から -40°C まで変化させて 1,3-ブタジエンの水素化反応を行ない、(3)式における k_0 の値を求め、その温度依存性を調べた。図 3 にその結果を示す。これから、 k_0 の活性化エネルギーとして約 6.2 kcal/mol を得た。

さて、著者らはすでに同じ触媒 ($\text{LaCo}_3\text{H}_{2.4}$) を用いて気相にエチレンのみを導入してエチレンの水素化反応を行なうとともに、真空中で $\text{LaCo}_3\text{H}_{2.4}$ からの吸蔵水素の脱離速度を測定し、いずれの速度も(3)式にしたがうことを見いだしている^{9,10)}。表 1 にそれぞれの系で得られた -65°C において速度定数 [(3)式の k_0] と活性化エネルギーを示す。

表 1 から、 k_0 の値および活性化エネルギーは反応基質により若干のばらつきは見られるが、おおよそ一致している。さらに(3)式が、1,3-ブタジエン圧の項を含んでいないことをも考慮すれば、本反応はエチレンの水素化反応と同様、合金内部に残存する吸蔵水素の表面への移行過程を律速として進行していると考え

Fig. 3 Arrhenius plot of k_0

Hydrogenation reactions were conducted at -65 , -55 and -40°C with 0.85 cmHg of 1,3-butadiene over 0.40 g of $\text{LaCo}_3\text{H}_{2.4}$.

Table 1 Rate constants and activation energies

Rate constant ($\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)	Activation energy (kcal/mol)
$k_{\text{BD}} = 2.94 \times 10^{-2}$	$E_{\text{BD}} = 6.2$
$k_{\text{E}} = 5.20 \times 10^{-2}$	$E_{\text{E}} = 5.3$
$k_{\text{D}} = 6.81 \times 10^{-2}$	$E_{\text{D}} = 5.4$

$k_{\text{BD}}, E_{\text{BD}}$: Hydrogenation of 1,3-butadiene.

$k_{\text{E}}, E_{\text{E}}$: Hydrogenation of ethylene.

$k_{\text{D}}, E_{\text{D}}$: Desorption of the absorbed hydrogen atoms.

Both the hydrogenation and desorption rates were measured at $-85 \sim -25^\circ\text{C}$ over 0.40 g of $\text{LaCo}_3\text{H}_{2.4}$.

Table 2 Distribution of deuterium in butenes formed in the hydrogenation of 1,3-butadiene over $\text{LaCo}_3\text{D}_{2.4}$

	d_0	d_1	d_2	d_3	$d > 4$
Butene	2.9	5.0	87.5	4.6	0

Conversion 20% based on 1,3-butadiene.

Hydrogenation reaction was conducted at -65°C with 0.85 cmHg of 1,3-butadiene over 0.40 g of $\text{LaCo}_3\text{D}_{2.4}$.

られる。

ついで、この系における 1,3-ブタジエンの水素化反応の機構を明らかにする目的で、軽水素のかわりに重水素を吸蔵させた $\text{LaCo}_3\text{D}_{2.4}$ を調製し、これを用いて 1,3-ブタジエンの水素化反応を行ない、反応混合物の質量分析および NMR を測定して生成ブテン中の重水素分布を調べた。 $\text{LaCo}_3\text{D}_{2.4}$ は、まず $\text{LaCo}_3\text{H}_{2.4}$ を 450°C で 3 時間排気し吸蔵軽水素を完全に除いたのち、同温度で 30 cmHg の重水素と 1 時間接触させ、 -78°C に急冷することにより調製した。

1,3-ブタジエンの水素化反応は、このようにして調製した $\text{LaCo}_3\text{D}_{2.4}$ を 0.4 g (D_2 に換算して 1.11 mmol 含む) 用い、1,3-ブタジエン圧 0.85 cmHg (0.19 mmol) のもとに -65°C で行なった。

Table 3 Assignment of deuterium distribution in butenes formed in the hydrogenation of 1,3-butadiene over $\text{LaCo}_3\text{D}_{2.4}$

δ (ppm)	$a: 0.99, b: 2.00, c: 5.80, d: 4.90$				$e: 1.60, f: 5.44$	
Assignment	$\text{CH}_2\text{D}-\underset{\text{a}}{\text{CHD}}-\underset{\text{b}}{\text{CH}}=\underset{\text{c}}{\text{CH}}_2$				$\text{CH}_2\text{D}-\underset{\text{e}}{\text{CH}}=\underset{\text{f}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{D}$	
Ratio	$a/b=1.94$		$d/c=2.04$		$e/f=2.06$	

Conversion 32% based on 1,3-butadiene.

Hydrogenation reaction was conducted at -65°C with 0.85 cmHg of 1,3-butadiene over 0.40 g of $\text{LaCo}_3\text{D}_{2.4}$.

質量分析による生成ブテン中の重水素分布の結果(表2)から、生成ブテンはほとんどが d_2 -付加体であることがわかった。したがって、水素化反応中、中間に生成する半水素化状態からの逆反応はほとんど起こっていないと考えられる。このことは、この触媒系において水素化反応がブテンの異性化反応にくらべいちじるしくはやく進行することとよく対応している。つぎに NMR の測定の結果を表3に示す。これから、生成した 1-ブテンおよび 2-ブテンのほとんどが、それぞれ 1-ブテン-1,2- d_2 および 2-ブテン-1,4- d_2 であることがわかる。この結果は、1-ブテンおよび 2-ブテンがそれぞれ 1,3-ブタジエンの 1,2-付加および 1,4-付加で生成していることを示している。

3.1.2 気相に混合ガスを導入した系での 1,3-ブタジエンの水素化:すでに述べたように、1,3-ブタジエンの水素化反応は $\text{LaCo}_3\text{H}_{2.4}$ 中に含まれる吸蔵水素によって非常に速い速度で進行す。したがって、この系に 1,3-ブタジエンと水素との混合ガスを導入しても、吸蔵水素による速い水素化反応が同時に進行するため、気相水素に由来する水素化速度を正確に求めることは困難となる。

このような観点から、 $\text{LaCo}_3\text{H}_{2.4}$ を $-65, 0$ および 350°C で 1 時間排気処理することにより同合金中に含まれる吸蔵水素をある程度脱気した触媒を用いて 1,3-ブタジエンの水素化反応を行なった。以下これらの合金を便宜上、触媒-A(-65°C 排気)、触媒-B(0°C 排気)、および触媒-C(350°C 排気)と呼ぶことにする。

まず、これらの合金を用いて -40°C で気相に 1,3-ブタジエン (3.5 cmHg) のみを導入したところ、いずれの系においても水素化反応はほとんど進行しないことを確かめた。また、すでに報告したように気相にエチレンや 1,3-ブタジエンが存在する場合には、気相水素が合金中に吸蔵されることはない⁹⁾。すなわち、以下の実験においては吸蔵水素による水素化反応は除外しうる。

これら 3 種類の触媒のうち、触媒-B を選び、 -40°C で初期の 1,3-ブタジエン圧および水素圧をそれぞれ変えて水素化反応を行ない、その初期速度から水素化速度(わずかながらブタンが生成するので、複雑さをさけるため水素の消費速度をもって水素化速度とした)の圧依存性を調べた。結果を図4に示す。

図4から、水素化速度 r' は近似的に(4)式で示される。

$$r' = k_2 P_{\text{H}_2}^{1.0} P_{\text{BD}}^0 \quad (4)$$

ここに、 k_2 は 1,3-ブタジエン圧および水素圧に無関係な定数を、また P_{H_2} および P_{BD} は水素および 1,3-ブタジエンの初圧を示す。

ついで、初期の 1,3-ブタジエン圧および水素圧をそれぞれ 0.83 および 17.2 cmHg にたもち、反応温度を -65°C から -40°C まで変化させて 1,3-ブタジエンの水素化反応を行ない、

Fig. 4 Dependences of r' on the pressures of 1,3-butadiene and hydrogen

Hydrogenation reactions were conducted at -40°C over 0.40 g of the catalyst-B.

●: P_{H_2} ($P_{\text{BD}}=0.85$ cmHg)
○: P_{BD} ($P_{\text{H}_2}=10.1$ cmHg)

Fig. 5 Arrhenius plot of k_2

Hydrogenation reactions were conducted at $-65, -55, -45$ and -40°C over 0.40 g of the catalyst-B.

k_2 の温度依存性を調べた。結果を図5に示す。これから、活性化エネルギーとして約 6.4 kcal/mol を得た。

さらに、1,3-ブタジエンの水素化活性に対する $\text{LaCo}_3\text{H}_{2.4}$ の排気温度の影響を調べるために、3種類の触媒系について同一条件下で 1,3-ブタジエンの水素化反応を行なった。

表4に示すように、水素化速度は $\text{LaCo}_3\text{H}_{2.4}$ の排気温度の上昇とともに低下することがわかる。この事実、現象論的には後で述べるように排気温度の上昇につれて気相水素の吸着速度が

Table 4 Effect of the catalyst treatment on the activity and the selectivity of the hydrogenation of 1,3-butadiene

Cat.	Treatment	Reaction temp. (°C)	Activity (mol/min·g)	Selectivity(%)		
				1-C ₄ '	t-C ₄ '	c-C ₄ '
A	Evacuation at -65°C for 1 hr	-65	1.0×10^{-6}	78	16	6
B	Evacuation at 0°C for 1 hr	-65	9.5×10^{-6}	78	18	4
C	Evacuation at 350°C for 1 hr	-50	1.1×10^{-6}	62	31	7

Hydrogenation reactions were conducted with 0.85 cmHg of 1,3-butadiene and 17.2 cmHg of hydrogen over 0.40g of the catalyst.

Table 5 Effect of the evacuation temperature on the amount of remaining hydride

Evacuation temp. (°C)	Remaining hydride (LaCo_5H_n)
-65	21.1 ml, $n=2.0$
0	17.6 ml, $n=1.7$
350	0 ml, $n=0$

Each evacuated alloy was heated at 400°C for 1hr under a reduced pressure and hydrogen evolved in the gas phase was removed with Toepler pump and measured.

低下するためとして解釈できる。

Kuijpers¹⁾らは、 LaCo_5H_n 合金の格子定数を X 線から求め n の増大とともに格子定数が增大することを報告している。そこで、排気処理後にこれらの触媒 (A, B, C) 中に残存する吸蔵水素量を Toepler ポンプを用い、つぎのようにして測定した。すなわち、A, B, C 各触媒を調製したのち、400°C で加熱しながら放出される残存吸蔵水素を水素の放出が認められなくなるまで Toepler ポンプを用いて容積既知の容器に移し、全放出水素量を測定した。表 5 に示す結果から、残存吸蔵水素量は $A > B > C$ の順に減少していることがわかる。すなわち、残存吸蔵水素量は排気温度の上昇とともに減少している。したがって、この系についても Kuijpers らの結果¹⁾が適応されるとすれば、この排気温度による活性変化がそのような格子定数の変化に起因していることも十分考えられるが、現段階ではさだかではない。

なお、生成ブテンの組成はいずれの系においても 1-ブテン $>$ $trans$ -2-ブテン $>$ cis -2-ブテン となっており、吸蔵水素による水素化反応の場合とその結果は大体等しい (触媒-C では組成が若干異なっているが、その理由はいまのところ不明である)。またブテンの組成が同温度における平衡組成といちじるしく異なっていることから、この系においても 1,3-ブタジエン共存下ではブテンの異性化反応は進行しないものと思われる。

ついで、この系における 1,3-ブタジエンの水素化反応の機構をより明確にする目的で、ここで使用した 3 種類の触媒を用いて 1-ブテンの異性化反応ならびに水素化反応を検討した。

3.2 1-ブテンの異性化反応

$\text{LaCo}_5\text{H}_{2.4}$ 系に 1-ブテンを導入すると、エチレンや 1,3-ブタジエンの場合と同様に水素化反応が非常に速い速度で進行し、1-ブテンの異性化速度を観測することはできない。したがって、前章で使用した 3 種類の触媒を用いて 1-ブテンの異性化反応を行った。

まず、気相に 1-ブテンのみを導入した場合の結果について述べる。0.85 cmHg の 1-ブテンを 0.4 g の各種触媒と -40°C で触媒させて反応の経時変化を 1-ブテンの転化率が 40% 程度に達

Fig. 6 Time course of the isomerization and the hydrogenation of 1-butene

Reaction was conducted at -40°C with 0.85 cmHg of 1-butene and 5.2 cmHg of hydrogen over 0.40g of the catalyst-C.

するまで追跡したところ、いずれの触媒系においても 1-ブテンの消費速度は残存 1-ブテン圧に 1 次で示され、また、生成 2-ブテンの $cis/trans$ 比は反応時間とはほぼ無関係な一定値を示した。表 6 には、各触媒系で得られた異性化速度 (便宜上初期速度を採用した)、および生成 2-ブテンの $cis/trans$ 比が示してある。前章の結果と異なり、異性化速度は $\text{LaCo}_5\text{H}_{2.4}$ の排気温度にあまり影響されないことがわかる。このことは、前章に示した 1,3-ブタジエンの水素化速度の排気温度依存性が気相水素の活性化に起因していることを強く示唆している。

一方、これらの触媒系で生成した 2-ブテンの $cis/trans$ 比 (15~20) も、1,3-ブタジエンの水素化反応時に生成した 2-ブテンの $cis/trans$ 比 (0.25) と大きく異なっている。

Bank ら⁸⁾は、種々の触媒を用いて 1-ブテンの異性化反応を詳細に調べ、反応中間体の熱力学的考察から、異性化反応が π -アリル状態を経由して進行する場合、 cis -2-ブテンが優先的に生成することを報告している。

したがって、この系における異性化反応も同様の機構で進行しているものと考えられる。

ついで、気相に 1-ブテンと水素との混合ガスを導入した場合の結果について述べる。図 6 に代表的な反応の経時変化 (触媒-C: 0.4 g, 1-ブテン: 0.85 cmHg, H_2 : 5.2 cmHg, -40°C)

8) S. Bank, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3245(1965); S. Bank, A. Schreisheim, C. A. Rowe, Jr., *ibid.*, **85**, 2115(1963).

Table 6 Effect of the catalyst treatment on the activity and selectivity of the isomerization of 1-butene

Cat.	Treatment	Reaction temp. (°C)	Activity (mol/min·g)	Selectivity <i>cis</i> -2-butene/ <i>trans</i> -2-butene
A	Evacuation at -40°C for 1 hr	-40	1.18×10^{-7}	15.5
B	Evacuation at 0°C for 1 hr	-40	9.91×10^{-8}	17.4
C	Evacuation at 350°C for 1 hr	-40	7.06×10^{-8}	20.8

Isomerization reactions were conducted with 0.85 cmHg of 1-butene over 0.40 g of the catalyst.

を示す。同図から、この系では 1-ブテンの異性化反応と同時に 1-ブテンの水素化反応が進行しており、生成物の組成 (ブタン, *cis*-2-ブテン, および *trans*-2-ブテン) は反応時間とほぼ無関係に一定であることがわかる。

なお、図 6 の系に水素を 2.1 および 12.0 cmHg 導入して同様の実験を試みたところ、1-ブテンの異性化反応の速度は気相水素の有無によらずほぼ一定値を示し、一方、1-ブテンの水素化反応の速度は気相水素圧にほぼ比例して増大することがわかった。

さて、表 7 に触媒-C を用い -50°C で得られた 1,3-ブタジエンの水素化反応、1-ブテンの水素化反応、およびエチレンの水素

Table 7 Rate constants and activation energies

Rate constant (min ⁻¹ ·g ⁻¹)	Activation energy (kcal/mol)
$k_{BD} = 2.08 \times 10^{-5}$	$E_{BD} = 6.4$
$k_{1-B} = 1.19 \times 10^{-5}$	—
$k_E = 3.75 \times 10^{-4}$	$E_E = 6.8$

k_{BD} , E_{BD} : Hydrogenation of 1,3-butadiene.

k_{1-B} : Hydrogenation of 1-butene.

k_E , E_E : Hydrogenation of ethylene.

Hydrogenation reactions were conducted at -65~-40°C over 0.40 g of the catalyst-C.

化反応の速度定数 [いずれの反応も、初期速度は基質圧に 0 次、水素圧に 1 次 ($r_i = k_i P_{H_2}^{1.0}$) で表わされる。したがって表 7 には k_i の値が示してある] と、その活性化エネルギーを示す。

それぞれの値は基質によらずほぼ一定値を示している。すなわち、いずれの反応においてもその速度は基質にはよらず水素圧に 1 次で、しかもその速度定数ならびに活性化エネルギーはともに基質によらずほぼ等しいと見なすことができる。この事実、これらの反応が気相水素の吸着過程を律速として進行していることを強く示唆している。

このことを踏まえて、著者らは 1,3-ブタジエンの水素化反応が左段の式のような機構で進行しているものと考えている。

なお、反応中間体 (C), (D) は、気相の 1,3-ブタジエンがコンホメーションを保持したまま 2-ブテンに水素化されることを単に示したもので、この表現の妥当性については疑問の余地が残されている。

4 結 論

代表的な Co の水素化合金である $LaCo_5H_x$ を用い、-65~-40°C の温度範囲で 1,3-ブタジエンの水素化反応を行なった。 $LaCo_5H_{2.4}$ を用い、気相に 1,3-ブタジエンのみを導入した場合、1,3-ブタジエンの水素化反応は原子状吸蔵水素が合金内部から表面へ移行する過程を律速として進行していると結論した。また、生成物の組成は、反応温度、反応時間にはほぼ無関係に 1-ブテン: 65%, *cis*-2-ブテン: 3%, *trans*-2-ブテン: 18% (*cis/trans*=0.17) およびブタン: 14% であり、1-ブテンおよび 2-ブテンがそれぞれ 1,2-付加および 1,4-付加で生成することを示した。

さらに、 $LaCo_5H_{2.4}$ を -65, 0 および 350°C で 1 時間排気処理したものを触媒に用いて、水素共存下で 1,3-ブタジエンおよび 1-ブテンの水素化反応、ならびに 1-ブテンの異性化反応を行ない、その速度論的解析から、これらの触媒系での水素化反応が気相水素の吸着過程を律速として進行していることを示した。

- 9) この経路を経た場合には、*cis*-2-ブテンの生成割合が増大することになる。すなわち、中間体 (B) は π -アリル状態になる以前に水素化されて 1-ブテンを生成するのであろう。
- 10) Smith ら¹¹⁾ は 1,3-ブタジエンの *cis/trans* 比が室温付近で約 0.08 であると報告している。しかし、本実験条件下のような低温における *cis/trans* 比については正確なデータが見あたらない。著者らはここで得られた生成 2-ブテンの *cis/trans* 比 (約 0.25) がこの温度における 1,3-ブタジエンの *cis/trans* 比をそのまま反映したのと考えている。したがって、このように 1,3-ブタジエンがコンホメーションを保持したまま 2-ブテンに水素化される経路を提案したものであるが、その妥当性については今後さらに詳細な検討を行ないたい。
- 11) L. B. Smith, J. L. Massingil, J. Am. Chem. Soc., 83, 4301 (1961).

Hydrogenation of 1,3-Butadiene over LaCo_5H_n

Kazuo SOGA, Hayao IMAMURA and Sakuji IKEDA

*Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of
Technology; Nagatsuta-cho, Midori-ku,
Yokohama-shi 227 Japan*

The hydrogenation of 1,3-butadiene over LaCo_5H_n was conducted in the temperature range -65°C to -40°C , and a plausible mechanism of the hydrogenation was proposed. The alloy $\text{LaCo}_5\text{H}_{2.4}$ was prepared from LaCo_5 according to an ordinary procedure with repeated heating and cooling in hydrogen atmosphere. The hydrogenation of 1,3-butadiene was conducted in a conventional gas circulation system in a pressure range of 1,3-butadiene 0.85~5.1 cmHg in the absence of hydrogen in gas phase. The hydrogenation rate was measured with gas chromatography. The rate was unaffected by the pressure of 1,3-butadiene and increased in proportion to the concentration of the hydrogen atoms absorbed in $\text{LaCo}_5\text{H}_{2.4}$. The rate was approximately the same as the desorption rate of the absorbed hydrogen atoms from $\text{LaCo}_5\text{H}_{2.4}$ under a reduced pressure. Therefore, it was concluded that the migration process of the absorbed hydrogen atoms from the bulk of the alloy to its surface was rate-determining. The composition of the products [1-butene: 65%, *cis*-2-butene: 3%, *trans*-2-butene: 18%, (*cis/trans*=0.17) and butane: 14%] remained unchanged during the reaction. From the NMR and MS spectrometric analyses of the products of the hydrogenation of 1,3-butadiene over $\text{LaCo}_5\text{D}_{2.4}$, it was also concluded that 1-butene and 2-butene were formed by 1,2- and 1,4-addition, respectively.

Under similar conditions the hydrogenation of 1,3-butadiene mixed with hydrogen was conducted over $\text{LaCo}_5\text{H}_{2.4}$ evacuated at -65°C , 0°C and 350°C for 1 hr under a reduced pressure. This hydrogenation rate, which was much lower than the rate of 1,3-butadiene over $\text{LaCo}_5\text{H}_{2.4}$, was zeroth- and first-order with respect to the pressure of 1,3-butadiene and of hydrogen respectively. The reaction of 1-butene was also examined over the degassed catalysts in the absence or presence of hydrogen in the gas phase. The rate of isomerization of 2-butene (*cis/trans*=15~20) was independent upon the pressure of hydrogen, while the rate of formation of butane was zeroth- and first-order with respect to the pressure of 1-butene and of hydrogen respectively. From these results, it was concluded that the adsorption process of hydrogen in gas phase was rate-determining in the cases of these hydrogenation reactions.

~~~~~