HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	オキソ合成に関する研究 : 第1報. オクテンのオキソ化における原料ガス組成の影響
Author(s)	松原, 睦哉; 小川, 褆之; 青村, 和夫; 大塚, 博
Citation	北海道大學工學部研究報告, 40, 139-148
Issue Date	1966-03-30
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/40783
Type	bulletin (article)
File Information	40_139-148.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

オキソ合成に関する研究

第1報　オクテンのオキソ化における原料ガス組成の影響

松原睦哉　小川禔之
青村和夫　大塚　博

Studies on Oxo Synthesis

I The effect of the synthesis gas composition in the Oxonation of Octene.

Mutsuya MATSUBARA, Masayuki OGAWA, Kazuo AOMURA, and Hiroshi OHTSUKA

Abstract

The Oxonation of Octene was studied. The aim of this work was to observe the influence of H_2 : CO ratio in the oxonation gas on the conversion rate of olefins and on the composition of the reaction products.

Octene was prepared from commercial 2-ethylhexanol-1 by catalytic dehydration using pelleted bentonite as the catalyst.

The reaction apparatus was an autoclave of 500 cc capacity with a rocking apparatus.

The experiments were conducted under the following reaction conditions.

Reaction temperature : 160°C, 200°C

Initial pressure of synthesis gas at room temperature : 130 atm gauge

Duration of each run : The reaction mixture was maintained at reaction temperatures of 160°C or 200°C, until the pressure drop of the synthesis gas was no longer observed.

The amount of sample olefin used for each run : 50 g

The amount of the catalyst used for each run : 2 wt% cobalt metal of the sample amount

Synthesis gas composition : $H_2 : CO = 0.28 \sim 1.84$ ($H_2 + CO = 95\%$)

The experimental results were summarized as follows :

1. At the reaction temperature of 160°C, the conversion rate of octene and the composition of the reaction products were practically independent of the H_2 : CO ratio (0.29 ~1.80) synthesis gas. The reaction products consisted of ca. 60% of C_9-aldehydes and ca. 10% each of alcohols, fatty acids and esters.

2. However, at the reaction temperature of 200°C, the H_2 : CO ratio showed appreciable effects. The conversion maximum was observed in the neighborhood of H_2 : CO ratio of 0.47.

The total amount of oxygenated compounds in the reaction products showed its maximum value (90.4%) in the neighborhood of H_2 : CO ratio of 0.47 and its minimum value (39.8%) in the neighborhood of the H_2 : CO ratio of 1.84.

1. 緒　　言

さきに当研究室において，沈殿鉄触媒による一酸化炭素と水素を原料とする高級アルコールの合成に関する研究を行ない，そのさい相当量のオレフィンが副生されることを認めた[1]。本研究はこれらのオレフィンをさらにオキソ反応および水素添加反応によって高級アルコールに変換することを目的としている。

沈殿鉄触媒を使用する Fischer-Tropsch 法によって生成するオレフィン類の沸点範囲は主としてガソリン留分であるが，本研究においてはまず予備実験として反応条件の検討を目的としているため，原料オレフィンとして 2-エチルヘキサノール-1 の脱水によって得られる近似沸点範囲を有するオクテンを使用した。

2. 実 験 方 法

2.1 原料，合成ガスおよび触媒の調製

(1) 原料ガスの調製　内径 80 mm の磁製管に粉砕木炭を充填し，1000～1100°C に加熱しつつ，100～150 ℓ/hr の流速により市販の炭酸ガスの還元を行ない，生成した粗一酸化炭素を 30% 苛性カリ水溶液で洗浄し，未還元の炭酸ガスを除去して得た一酸化炭素に市販の電解水素を所定の割合に混合することによって合成ガスを調製した。

(2) 触媒の調製　硝酸コルバト 30% 水溶液と炭酸ソーダ 10% 水溶液をそれぞれ 60～70°C に加熱する。硝酸コバルト水溶液に金属コバルトの 2 倍量に相当するケイソウ土（北海道虻田郡真狩産）を加え，これに炭酸ソーダ水溶液を滴下して生成する沈殿をケイソウ土に付着させた。この時生成する沈殿は炭酸コバルトおよび水酸化コバルトの混合物である。なお，炭酸ソーダ水溶液は理論量より 10% 過剰に加えた。このようにして生成した沈殿をさらに 60～70°C で 2 時間加温した後，沪別し，pH＝6.8～7.0 となるまで蒸留水で数回洗浄した。洗浄後，100～110°C で充分乾燥後，100～200 メッシュに粉砕した。触媒中のコバルト含有率は電解法によって測定した。すなわち，試料を灼熱灰化することによりコバルトを酸化コバルトとし，これを濃硫酸に溶かし，アンモニアで中和後沪過し，沪液を強アンモニア性として電解（条件 2 volt，0.5 amp.）し，析出するコバルト量から含有率を求めた。触媒中のコバルト金属の含有率は 26.9% であった。

(3) 原料オレフィンの調製　市販の 2-エチルヘキサノール-1 の脱水によって得られるオクテンを原料オレフィンとした。2-エチルヘキサノール-1 の脱水は成型ベントナイトを触媒として内径 86 mm，触媒充填層高さ 1100 mm，触媒充填容量 4.0 ℓ の外熱式反応塔により，触媒層温度 250°C，原料アルコールの液空間速度 0.25 ℓ/hr・ℓ・cat の条件で行なった。脱水生成物を水と分離した後，115～123°C 留分について単蒸留を繰り返し，実験用原料を得た。原料オクテンの沃素価測定による純度は 99.1% であった。

2-エチルヘキサノール-1 の脱水反応の場合，同時に異性化反応も生起するため，生成するオクテンは種々の異性体の混合物と考えられる。 Fig. 1 に原料オクテンの赤外線吸収スペクトルを示した。

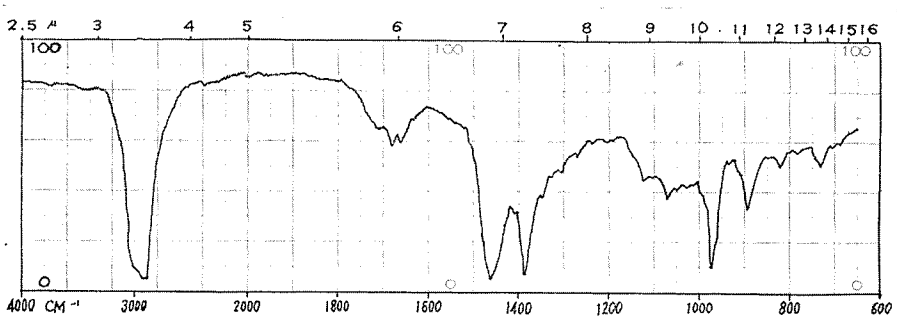


Fig. 1. Infrared absorption spectra of octene.

820 cm^{-1}	$CR_1R_2 = CHR_3$	CH 面外変角振動
960～970 cm^{-1}	$R_1CH = CHR_2$ (trans)	CH 面外変角振動
690 cm^{-1}	$R_1CH = CHR_2$ (cis)	CH 面外変角振動
1670～1680 cm^{-1}	$CR_1R_2 = CHR_3$	$C = C$ 伸縮振動
905～915 cm^{-1}	$RCH = CH_2$	CH 面外変角振動
885～895 cm^{-1}	$CR_1R_2 = CH_2$	CH 面外変角振動
1785 cm^{-1}	$CR_1R_2 = CH_2$	上の倍音

などの特性吸収スペクトルの吸収強度よりみると原料オクテン中の 2-エチルヘキセン-1 含有率は少なく，大部分は内部オレフィンの混合物と推定される。 文献[2] による 2-エチルヘキセン-1 の物理恒数と著者らの原料としたオクテンの測定値とを次に示す。

2-エチルヘキセン-1 の物理恒数 (文献値)

沸　点　°C	屈折率　n_D^{20}	比　重　d_4^{20}	分　子　量	沃　素　価
120	1.4207	0.7274	112	226

原料オクテンの物理恒数 (著者測定)

沸　点　°C	屈折率　n_D^{20}	比　重　d_4^{20}	分　子　量	沃　素　価
115～123	1.4160	0.7276	112.4	217

2.2　実験方法

オキソ反応の実験には，内容積 500 cc の振とう式オートクレーブを使用した。

(1)　**触媒の還元**　原料オクテンに対して金属コバルトとして 2.0 wt% となるように触媒

を採取し，400°C で4時間水素気流中（流速 70 ℓ/hr）で還元した。放冷後，原料オクテンの一部に油浸して貯え，使用前の酸化を防いだ。

(2) **触媒，オレフィン，合成ガスの充填** この実験では，原料オクテンは前記触媒の油浸に用いた部分を加えて，合計 50 g 使用した。合成ガスは一酸化炭素と水素とをそれぞれ蓄圧器より 500 cc オートクレーブ（空間容積 0.476 ℓ）に圧入することにより種々の組成に変化させたものを使用した。オートクレーブに各ガスを圧入後，一定時間静置し，ガス分析により組成を決定した。(ガス分析はすべてヘンペル法によった)

(3) **オキソ反応** 原料オレフィン，還元コバルト触媒および原料ガスをそれぞれ充填後，オートクレーブを電気炉中で振とうしながら加熱し，所定の温度に保ちつつ，ガス吸収のなくなるまで，合成ガスを補給せず，反応を継続した。なお，この実験では種々の組成（H_2/CO = 0.28～1.84）の合成ガスを初圧 128 atm とし，反応温度は 160°C, 200°C の2点をとり，各反応温度に達するまでの加熱速度を各実験を通じて一定となるように調節した。反応終了後は室温まで放冷し，反応後のガス分析を行ない，各ガス成分の増減を求めた。水素および一酸化炭素吸収率はこのオキソ反応におけるそれぞれの化学量論的吸収量に対する実際の吸収量の百分比であらわした。

(4) **オキソ生成物の分析および物理恒数の測定** オレフィンの定量は臭化ピリジン法による沃素価の測定，アルコールの定量は無水酢酸ピリジン法によるヒドロキシル価の測定，脂肪酸およびエステルはそれぞれ試料の酸価，エステル価の測定により行ない，測定値と理論値との比から各成分の含有率を算出した。アルデヒドは，塩酸ヒドロキシルアミン法によって，カルボニル価の測定から定量する方法があるが，試料中に酸があると誤差を生じる。後に述べるように，この実験では生成したアルデヒドが時間の経過とともに有機酸に変化することを認めたので，試料中のオレフィン，アルコール，酸およびエステルの分析値の合計を 100 より差し引いた値をもってアルデヒドの含有率とした。しかし副生するパラフィンの定量を行なっていないので，この量もアルデヒドとして算出された値のなかに含まれている。

オキソ生成物は第3表に示されるように，アルコール，アルデヒド，エステル，脂肪酸などの含酸素化合物および未反応オレフィン，副生パラフィンなど広範囲の成分を含む混合物である。このうち，とくに高級アルデヒドは，Ni, Co などの酸化物あるいは有機酸塩の存在下で，これが接触的に作用して容易に空気酸化される。それゆえ，オートクレーブより取り出された生成物は時間の経過とともに組成が変化する。第1表中 (B) は (A) より 12 日後，(C) は (A) より 15 日後，(B) よりは3日後の同一試料についての酸価の測定値である。とくに (C) は常温で試料を振とうし，酸化を促進させた後測定した値である。

以上の実験結果から明らかなように，生成物中のアルデヒドの一部が脂肪酸となり，同時に存在するアルコールとエステルを生成する反応が進んでいるものと考えられる。したがってオキソ化生成物の分析はオートクレーブより取り出した後，直ちに行なうことが望ましい。と

第1表　オキソ生成物の酸価，エステル価の経時変化

試料 No.	酸価 (A)	平均分子量	脂肪酸含有率 (wt %)	酸価 (B)	酸価 (C)
1	15.1	174	4.23	49.9	81.4
2	34.7	187	9.77	72.2	96.1
3	29.8	218	8.40	130.0	139.0
4	25.3	187	7.13	124.0	185.0
5	37.6	165	10.60	56.1	53.1
6	46.5	196	13.10	73.6	76.7
7	14.0	143	3.94	21.5	24.2
8	2.5	138	0.71	48.6	55.1

試料 No.	エステル価 (A)	平均分子量	エステル含有率 (wt %)	エステル価 (B)	エステル価 (C)
1	21.8	174	11.1	—	38.2
2	21.4	187	10.9	—	30.0
3	29.1	218	14.8	—	34.1
4	30.4	187	15.4	—	53.8
5	19.2	165	9.7	—	33.8
6	22.6	196	11.5	—	24.3
7	11.7	143	5.9	—	18.2
8	8.8	138	4.5	—	10.6

くに酸価，エステル価の測定を直ちに行なっておくと，後日の他成分の分析結果を補正することができる。すなわち，酸価の増加はカルボニル価の減少として，またエステル価の増加はヒドロキシル価とカルボニル価の減少となってあらわれるからである。

第2表

実験番号	1	2	3	4	5	6	7	8
反応温度 (°C)	160	〃	〃	〃	200	〃	〃	〃
反応初圧 (atm)	128	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
原料オクテン (g)	50	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
触媒濃度 (wt%)	金属コバルトとして原料オクテンに対して 2.0							
合成ガス組成 (H_2/CO)	0.29	0.51	1.02	1.80	0.28	0.47	1.07	1.84
CO 吸収量 (NTP) (ℓ)	8.8	6.1	8.1	4.1	24.9	10.4	8.9	12.6
H_2 吸収量 〃	9.3	13.2	16.5	21.5	13.7	13.8	17.1	21.7
CH_4 生成量 (NTP) (ℓ)	0.5	0.8	0.5	0.4	0	2.7	5.5	6.4
CO_2 生成量 〃	0	0.1	0.1	0	8.7	1.7	2.8	1.2
オキソ反応理論ガス吸収量 (NTP) (ℓ)	CO: 9.6　H_2: 9.6							
H_2 吸収率 (%)	96.8	137	172	215	137	144	178	226
CO 吸収率 (%)	91.7	63.6	84.2	42.7	259	108	88	131

3. 実験結果

実験結果を一括して，反応による各ガス成分の容積変化，吸収率などを第2表にまた反応生成物収量および組成分析結果，生成物の物理恒数測定値を第3表に示した。

第3表

実験番号	1	2	3	4	5	6	7	8
生成油量 (g)	56.8	57.7	60.2	60.8	60.8	56.4	54.1	51.6
オキソ生成物物理恒数								
屈折率 (n_D^{20})	1.4319	1.4349	1.4370	1.4372	1.4287	1.4308	1.4265	1.4210
比重 ($d_4^{20°C}$)	0.8328	0.8453	0.8758	0.8647	0.8333	0.8369	0.7984	0.7583
平均分子量	174	187	218	187	165	196	143	138
オキソ生成物組成 (wt%)								
アルコール	5.24	5.05	9.76	10.12	43.30	25.60	10.06	21.35
脂肪酸	4.23	9.77	8.40	7.13	10.60	13.10	3.94	0.71
エステル	15.40	10.86	14.80	15.40	9.75	11.48	5.94	4.46
アルデヒド，副生パラフィン	61.42	66.47	64.80	65.18	15.58	40.17	45.96	13.30
オレフィン	13.70	7.87	2.24	2.17	20.80	9.65	34.10	59.40
オレフィン反応率 (wt%)	84.1	90.8	97.3	97.4	76.0	88.8	62.2	37.5

なお，この表中に示すオレフィン反応率は次式によって求めた。

$$\text{オレフィン反応率} = \left(1-\frac{a_2\times d_2}{a_1\times d_1}\right)\times 100$$

ただし，a_1 = 原料中のオレフィン wt%

a_2 = オキソ生成物中のオレフィン wt%

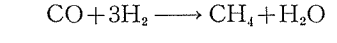
d_1 = 原料オレフィンの比重

d_2 = オキソ生成物の比重

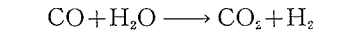
4. 実験結果に対する考察

4.1 反応の進行にともなうガス組成の変化

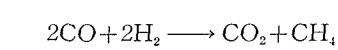
反応の進行にともなうガス主成分の容積変化を第2表に示したが，反応ガス中のメタンの含有率を比較するとFig. 2に示されるようにオキソ反応温度160°Cの場合，メタン生成に対する原料合成ガス組成の影響は認められない。しかし，反応温度200°Cの場合は原料ガス中の水素分圧が増すにしたがって，メタンの含有率が増加している。一方，炭酸ガスの生成も認められるゆえ，反応温度が上昇するにしたがい，



$$CO+3H_2 \longrightarrow CH_4+H_2O$$



$$CO+H_2O \longrightarrow CO_2+H_2$$



$$2CO+2H_2 \longrightarrow CO_2+CH_4$$

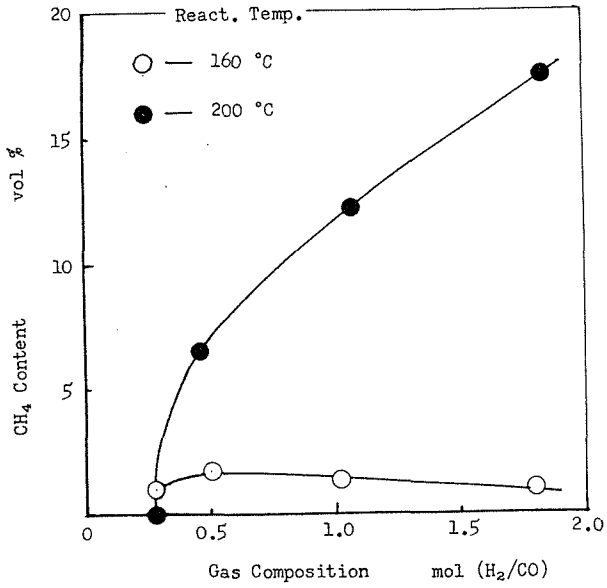


Fig. 2. Relation between CH_4 content in the unreacted gas after oxonation and the synthesis gas composition (H_2/CO).

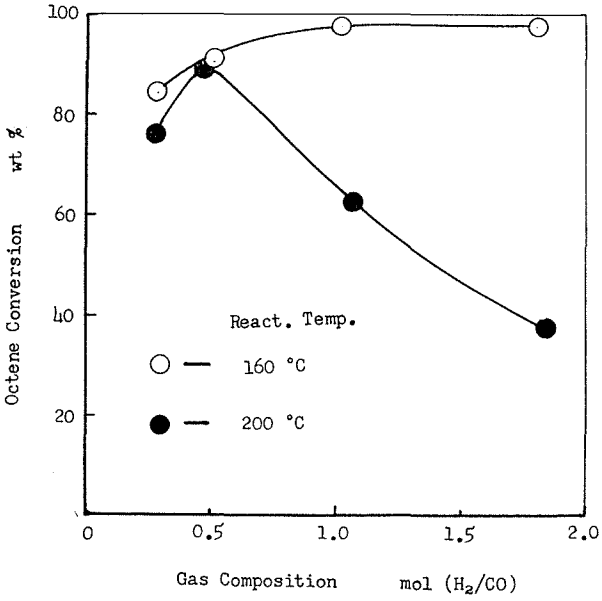


Fig. 3. Relation between the octene conversion and the synthesis gas composition (H_2/CO).

などの副反応が生起しているものと考えられる。また，これらの副反応によっても一酸化炭素および水素が消費されるため，反応温度 200°C の場合オレフィン反応率が小さいにもかかわらず，合成ガスの減少率が大きくなっている。

4.2 原料ガス組成とオレフィン反応率との関係

種々の組成の原料ガスを使用した場合の，オレフィン反応率を Fig. 3 に示す。反応温度 160°C ではオレフィン反応率は原料ガス中の水素分圧の増加にしたがって増加している。しかし，200°C の場合は $H_2/CO = 0.47$ のガス組成の付近でオレフィン反応率が最大となり，これより水素分圧が増加するとかえって反応率は減少する傾向を示している。これはオキソ反応および前述のメタン生成などの副反応の進行によって合成ガスの圧力が低下し，オキソ化の条件としては，200°C の反応温度では，触媒のジコバルトオクタカルボニル ($Co_2(CO)_8$) あるいはコバルトヒドロカルボニル ($HCo(CO)_4$) が安定に存在するために必要な一酸化炭素圧以下となり，触媒がある濃度以上安定することができず，このためオキソ反応の進行が抑制されると考えられる。また，コバルトカボニルの分解によって生成する金属コバルトによる原料オクテンの水素添加反応も，Wender[3] らが指摘するように一酸化炭素の共存のため進行が阻害される。

4.3 原料ガス組成のオキソ化生成物組成およびガス吸収速度に及ぼす影響

反応温度 160°C および 200°C におけるオキソ反応の原料ガス組成が生成物組成に及ぼす影響については，第 2 表および第 3 表に示される実験結果から明らかである。

(1) 反応温度 160°C の場合 オキソ反応生成物中の含酸素化合物の量は原料ガス組成が変化しても大きな変化はない。表中に示される生成物組成のなかで，アルデヒド（副生パラフィンを含む）とオキソ化条件下で 2 次的に生成したアルコールとの和は 66.7～75.3% で原料合成ガス比 (H_2/CO) の増加とともにわずか増している。脂肪酸は 5～10%，エステルは 10～15% アルコールは 5～10% で原料ガス組成の影響は少ない。これは反応温度 160°C（初圧 128 atm）では，合成ガス組成 (H_2/CO)＝0.29～1.80 の範囲ではコバルトカルボニルは触媒として安定に存在するためと考えられる。

合成ガスの吸収はいずれの場合も温度 150～155°C の間で開始され，金属コバルトのカルボニル化につづいてオクテンのオキソ化が進行する。この場合，発熱反応のため反応の進行による温度上昇が認められ，また，オキソ反応の速度は水素分圧に比例し，一酸化炭素分圧に逆比例する関係のあることが認められた。

反応温度 160°C における生成物中の主成分はアルデヒドであり，合成ガスの組成が (H_2/CO)＝0.29～1.80 の範囲内ではほぼ一定で，約 60%（副生パラフィンを含む）であった。したがって，このオキソ化条件のもとでは，コバルトカルボニル触媒によるアルデヒドの均一水添反応はほとんど進行しないと考えられる。

(2) 反応温度 200°C の場合 オキソ反応によって得られる含酸素化合物は，この反応温度では合成ガスの組成の変化により大きな差がみられる。生成物中の含酸素化合物の合計は，H_2

/CO＝0.47 付近のガス組成の場合が最大で 90.4%，H_2/CO＝1.84 の場合が最小で 39.8% であった。生成物の各成分中，合成ガス組成の影響を大きくうけるのは，アルデヒド（副生パラフィンを含む）とアルコールであり，この実験の範囲内では，H_2/CO＝1.07 の付近でアルデヒド（副生パラフィンを含む）は最大値 46.0% を，一方アルコールは最小値 10.1% を示した。しかし，生成物中のアルデヒド（副生パラフィンを含む）と 2 次的に生成したアルコールとの和は，H_2/CO＝0.47 の付近で最大であった。したがって，合成ガス組成の変化だけに着目するならば，反応温度の高い場合，オクテンのオキソ化最適条件は一酸化炭素分圧の大きいほうへ移動する。また，一酸化炭素分圧の大きい範囲（H_2/CO＝0.28～0.47）でアルコールが増加していることは，200°C という高温でもコバルトカルボニルが安定に存在し，オキソ反応が進行し，生成するアルデヒドのアルコールへの均一系接触水添反応も 2 次的に起こるためと考えられ，この点は Wender ら[3] の研究結果と一致している。

一方，H_2/CO≒1 より大きい範囲では，温度が高く，一酸化炭素圧が小さいため，コバルトカルボニルが不安定となり，反応の初期はコバルトカルボニルによるオキソ化は進行するが進行とともに一酸化炭素圧は小さくなり，オキソ反応はほとんど起こらなくなる。なお，反応初期に生成したアルデヒドはコバルトカルボニルの存在する反応初期で，水素分圧が大きく，反応温度も高いため相当速くアルコールに還元される。

以上の実験結果から，2-エチルヘキサノール-1 の脱水によって得られたオクテン異性体混合物の還元金属コバルト触媒によるオキソ化条件としては，反応温度 160°C，原料合成ガス組成は H_2/CO≒1 付近が適当である。

5. 総　　括

2-エチルヘキサノール-1 の脱水によって得たオクテン異性体混合物のケイソウ土を担体とする還元金属コバルト触媒によるオキソ反応について，合成ガス組成がオクテン反応率および反応生成物の組成におよぼす影響について検討した。その結果，

(1) 反応温度 160°C ではオキソ反応による合成ガス吸収速度は水素分圧の増加とともに増加するが，反応生成物の組成は原料合成ガス中の水素，一酸化炭素のモル比に大きな影響はうけなかった。したがって，このガス組成の範囲ではコバルトカルボニルはオキソ反応の触媒として安定に存在するものと考えた。

(2) 反応温度 200°C では原料合成ガス組成の影響が著しく，オクテン反応率はガス組成 H_2/CO＝0.47 の付近で最大であるが，水素分圧の大きい範囲ではコバルトカルボニルが分解するためオキソ反応が停止するものと考えた。また，反応温度 200°C ではオキソ化により生成したアルデヒドがコバルトカルボニル触媒による均一系水素添加反応により，相当量アルコールに還元されることが認められた。

(本報告の一部は昭和37年7月，化学3学会連合・北海道地方大会で発表した)

参考文献

1) 大塚・飯尾・富田・西山：北大工研究報告, No. **18** 151 (1958).
2) Egloff, G.: "Physical Constants of Hydrocarbons" vol. 1 (1940), Reinhold pub. Co.
3) Wender, I., Orchin, M. and Storch, H. H.: J. Am. Chem. Soc., **72**, 4842 1950.