HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	オキソ合成に関する研究（第2報）：ナフテン酸コバルト触媒によるオクテンのオキソ化における反応温度と触媒量の影響
Author(s)	松原, 睦哉; 土井, 康布; 富田, 宣; 青村, 和夫; 大塚, 博
Citation	北海道大學工學部研究報告, 44, 157-165
Issue Date	1967-09-05
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/40834
Type	bulletin (article)
File Information	44_157-166.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2報)

—— ナフテン酸コバルト触媒によるオクテンのオキソ化における反応温度と触媒量の影響 ——

松原睦哉[***] 土井康布[*] 富田 宣[*]
青村和夫[**] 大塚 博[*]

(昭和42年2月1日受理)

Studies on the Oxo Synthesis (II)

—The Influences of the Reaction Temperature and the Amount of the Catalyst in the Oxonation of Octenes with Cobalt Naphthenate Catalyst—

Mutsuya MATSUBARA, Yasunobu DOI, Nobu TOMITA,
Kazuo AOMURA and Hiroshi OHTSUKA

(Received February 1, 1967)

Abstract

The influences of the reaction temperature and the amount of the catalyst on the conversion rate and the product compositions in the oxonation of octenes with cobalt naphthenate catalyst were observed and discussed.

The sample octene was prepared by the same procedure as shown in the previous report.

The reaction apparatus was a rotary autoclave of 2 liters capacity.

The experiments were conducted under the following reaction conditions.

Sample octenes used: 145 g for each run.

Pressure of synthesis gas at the reaction temperature: 200 atm gauge.

Synthesis gas composition: H_2: CO=50:50.

Reaction time: The reaction mixture was maintained at the reaction temperature for one hour.

Reaction temperature: 120~220°C (the catalyst amount: 2 wt.% to the sample as cobalt metal).

Catalyst amount: 0.1~2 wt.% to the sample as cobalt metal (the reaction temperature: 160°C).

The oxonation products were hydrogenated at 300°C and under a hydrogen pressure of 200 atm in the presence of the cobalt catalyst.

* 応用化学科第三講座
** 工業分析第二講座
*** 北海道工業試験場

The experimental results were summarized as follows:

1. In the oxonation reaction, the overall conversion rate of octenes was about 90% below the reaction temperature of 160°C, 97～98% between 160～190°C and about 75% over 190°C. While the conversion rate to alcohol was around 35%, 60%, and 40% respectively.

2. The overall conversion rate was about 85% with 0.1 wt.% of catalyst, about 92% with 0.5 wt.% of catalyst and about 97% with 2 wt.% of catalyst. While the conversion rate to alcohol was almost negligible with 0.1 wt.% of catalyst, and it increased with the increase of the catalyst amount up to 50% and over.

The oxonation products always contained an appreciable amount of aldehydes (25～30%).

It was found that, when cobalt naphthenate was used as the catalyst for the oxonation, the cobalt catalyst derived from the naphthenate was quite inactive to the hydrogenation of the oxonation products.

1. 緒　　言

一般にオキソ反応の触媒として用いられる有機酸のコバルト塩は有機溶媒に可溶であるから，反応系におけるコバルト濃度を均一に保つことができ，反応操作が容易であり，その種類によっては，カルボニル化されやすいなどの利点がある。しかし，一方，反応条件によっては長い誘導期が必要であったり，触媒の回収および変換操作が複雑化するなどの不利な点もある。

前報に引きつづき，本報においてはナフテン酸コバルトを触媒とし，触媒量および反応温度がオクテンのオキソ反応に及ぼす影響，およびオキソ反応生成物の水添反応について検討した結果について報告する。

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　第1報[1]に示した方法により調製した。合成ガス中の水素と一酸化炭素との容量比 (H_2/CO) は 0.9～1.1 であった。

(2) 触媒の調製　使用するナフテン酸の酸価から調製に必要な水酸化ナトリウムおよび硝酸コバルトの量が求められる。この実験で使用したナフテン酸の酸価は 240 であった。ナフテン酸 445 g を 95～100°C に加熱攪拌しながら水酸化ナトリウム 80 g を含む 30% 水溶液を滴下し，これに硝酸コバルト 150 g を含む 30% 水溶液を泡の生じなくなるまで加えた。生成したナフテン酸コバルト沈殿を数回水洗した後，95～100°C で5時間，さらに 150°C で3時間加熱してできるだけ水分を除去した。このナフテン酸コバルト中の金属コバルト含有率を電解法により測定した結果，8.9wt.% であった。また，このとき使用したナフテン酸および得られたナフテン酸コバルト中の全イオウ含有率を燃焼管式分析法によって測定した結果，ナフテン酸については 0.35 wt.%，ナフテン酸コバルトについては 0.1 wt.% であった。

ジコバルトオクタカルボニルの調製は次のようにして行なった。すなわち30% 硝酸コバルト水溶液に10% 炭酸ナトリウム水溶液を20% 過剰に加え，炭酸コバルトと水酸化コバルトの沈殿を生成させ，水洗，濾過した後，乾燥，粉砕した。この 40 g をベンゼン 150 mℓ に懸濁させ，オートクレーブ中，150～160°C，合成ガス 200 atm の加圧下で反応させた。反応によって圧力が減少した場合には一酸化炭素を補い，250 atm 一定となるようにした。反応終了後35°C 位まで冷却し，内容物を速かにとり出し，未反応物をデカンテーションによって分離後，コバルトカルボニルを含むベンゼン溶液を 0°C 下に一昼夜放置，析出するオレンジ色のジコバルトオクタカルボニルの結晶を，濾紙上で室温のもとに，乾燥した。ジコバルトオクタカルボニル結晶の収率は約 95% であった。

(3) **原料オレフィン** 第1報に示した方法により調製した。得られた原料オクテンは種々の異性体混合物である。この異性体のおおよその組成を求めるため，半定量的方法であるが，赤外線吸収スペクトルについて，得られる特性吸収からオクテンを5グループに分類し，base-line 法によりグループタイプ分析を行なった。ただし，$R_1R_2C=CR_3R_4$ 型の異性体については特性吸収があらわれないため，これを除いた相対的な成分組成を求めた[2]。その結果，trans $R_1CH=CHR_2$ および $R_1R_2C=CHR_3$ などの内部オレフィンが多く，$R_1R_2C=CH_2$ および $RCH=CH_2$ などの末端に二重結合をもつオレフィンの存在は少ないことが認められた。また，原料の 3.4 wt.% は濃硫酸・無水リン酸混液に吸収されないので飽和炭化水素分と推定される。

2·2 実験方法

オキソおよび水添反応の実験には，内容積約 2 ℓ の回転式オートクレーブを，また一部の実験には 300 mℓ 上下攪拌式オートクレーブを使用した。

(1) **オキソ反応** オクテン 145 g と触媒所定量をオートクレーブにそう入後，合成ガスの初圧を所定反応温度において 200 atm となるようにし，反応温度まで加熱した。反応の進行にともなうガス吸収により，圧降下があるゆえ，合成ガスを補充して 200 atm 一定に保ちながら反応を行なった。所定反応温度に達した後，約 60 分でほぼガス吸収が認められなくなるゆえ，反応時間を 60 分とした。

(2) **水素添加反応** オキソ反応終了後，反応ガスをパージし，水素圧 20 atm，反応温度120°C，反応時間2時間の反応条件でコバルトカルボニルを分解した。その後さらにオートクレーブ内を水素で置換し，反応温度 300°C，反応圧 200 atm で1時間水添反応を行なった。

(3) **反応生成物の分析**[3] 反応生成物中にはコバルトカルボニルの分解によって析出した金属コバルトを含むため，これを濾過分離した後，その成分組成を第1報で述べた分析法により測定した。さらに，アルデヒドは塩酸ヒドロキシルアミン法によるカルボニル価（試料中に共存する酸による誤差を試料の酸価から補正した）の測定，パラフィンは濃硫酸・無水リン酸混合液による吸収法から求めた。触媒として用いたナフテン酸コバルトのうち，水添反応後，

金属コバルトとして除去された残りの成分はオクテンのオキソ反応生成物と混合あるいは結合して生成物中に共存しているが，これを分離せずに分析した。エステルおよびその他の成分については100から他の成分百分率の和をひいた値で示した。

3. 実験結果および考察

3·1 反応温度の影響

前述の反応条件下で，ナフテン酸コバルトを原料オクテンに対し，金属コバルトとして2 wt.% 用い，オキソ反応温度を 120～220°C の範囲で変化させた。このときの水添反応後の生成物の組成を Table II-1 に示す。また，この組成から原料オクテンの C_9 アルコール，C_9 アルデヒドおよび C_8 飽和炭化水素への転換率 (mol%) が算出される。

Table II-1. Composition of the products after oxonation and hydrogenation

Reaction temperature (°C)	Composition of the products (wt.%)					
	Alcohol	Aldehyde	Carboxylic acid	Paraffin	Olefin	Ester and others
120	35.0	28.7	2.6	0	6.4	27.3
140	38.6	30.8	2.7	0	2.6	25.3
160	65.1	30.2	2.2	0	1.0	1.5
170	64.8	27.0	3.8	2.4	0.6	1.4
180	63.9	24.4	2.5	3.1	1.2	4.9
190	66.8	25.4	1.2	4.0	1.3	1.3
220	45.6	20.6	2.2	11.1	12.8	7.7

反応温度 160～190°C の範囲で原料オクテンのアルコールへの転換率は大きく，約 65% である。アルコールまで還元されないアルデヒド 20～25% を加えると約 85～90% のオクテンがオキソ化されている。また，反応温度 120°C においてもアルコールおよびアルデヒドへの転換率が約 60% である。この温度においてもオキソ反応がある程度進行しているのは，誘導期間は大きくなるであろうが油溶性有機酸コバルト触媒のカルボニル化はほかの金属コバルトあるいは無機酸のコバルト塩と比較し相当低温でも進行するためと考えられる。また，190°C 以上ではアルコール，アルデヒドへの転換率は減少し，未反応オクテンおよびオクテンの水添反応により生成したと考えられるパラフィン含有率が増加している。これは，この反応温度までの昇温過程でオキソ反応が進行し，190°C 以上の反応温度では触媒であるコバルトのカルボニル化合物が安定に存在しえず，反応が阻害され，また同時に高温のためオクテンの均一系水添反応も進むためと考えられる。

水添反応で水素の吸収がほとんど認められなかったこと，および水添反応後の生成物中に 20～30% のアルデヒドが含まれていることから，生成アルコールの大部分はオキソ反応において生成したものと考えられる。Wender ら[4),5)] によるとオキソ反応の触媒であるジコバルトオ

クタカルボニルあるいはコバルトヒドロカルボニルはアルデヒドの還元触媒としても活性を示すといわれている。

3·2 触媒量の影響

合成ガス初圧を 20 atm (反応温度に達した後 200 atm とする), 反応温度 160°C とするほかは, 2·2(1) で述べた反応条件と同じで, 原料オクテンに対し触媒量を変化させた場合の生成物の組成と触媒量との関係を Table II-2 に示す。この表では触媒量を, 原料オクテン量に対し使用した触媒中の金属コバルト量の百分率で示した。

Table II-2. Composition of the products after oxonation and hydrogenation

Amount of Catalyst (wt.%)	Composition of the products (wt.%)					
	Alcohol	Aldehyde	Carboxylic acid	Paraffin	Olefin	Ester and others
0.1	0	37.5	5.8	3.8	14.1	38.8
0.2	9.9	30.5	4.4	4.9	7.5	42.8
0.2	6.8	34.5	3.2	1.2	3.2	51.1
0.3	23.0	23.3	4.0	4.5	5.3	39.9
0.5	43.3	29.4	2.4	3.3	2.8	18.8
0.7	44.7	26.1	4.2	4.4	4.2	16.4
0.7	46.7	21.2	2.8	5.5	1.8	22.0
1.0	39.2	24.9	3.9	1.9	2.0	28.1
2.0	41.9	20.1	7.3	1.7	0.7	28.3

触媒量が 0.1～0.5 wt.% の範囲では, アルコールへの転換率は触媒量の増加とともに増加する傾向を示している。しかし, 0.5 wt.% 以上の触媒量では転換率はほぼ一定である。したがって, 0.5 wt.% 以下の触媒量ではこの実験の反応時間で反応は完結しないが, 0.5 wt.% 以上の触媒量では反応はほぼ平衡に達すると考えられる。3·1 の場合と同様に, この反応生成物中にもアルデヒドは触媒量に関係なく, 20～35% 含有している。

3·3 ジコバルトオクタカルボニル触媒によるオキソ反応およびアドキンス触媒による水添反応

(1) アドキンス触媒による水添反応 水添反応後の生成物中にアルデヒドが常に 20～35% 存在し, また水添反応で水素の吸収がほとんどみられないことから, 水添反応は進行していないと考えられる。生成物を 40% 重亜硫酸ナトリウム溶液で抽出した成分の赤外線吸収スペクトルから, この残留アルデヒドは鎖状構造であり, オクテンのオキソ化によって生成した成分であると考えられる。それゆえ, コバルトカルボニルの分解によって生成した金属コバルトを除去し, 粒状アドキンス触媒を添加して水添反応を行ない, 比較した。

オキソ反応はオクテン 145 g, 触媒量 2.0 wt.%, 反応温度 160°C, 反応圧力 200 atm で 60 分間行なった。また水添反応の条件をつぎに示す。水素初圧はすべて 100 atm である。

実験　3　反応温度 300°C，反応圧力 200 atm

実験 21　反応温度 180°C，反応圧力 160 atm

実験　8　水添反応を行なわず，オキソ反応後，生成物を分析した。

実験 16　反応温度 180°C，反応圧力 160 atm，アドキンス水添用触媒 7.3 g（原料オクテンに対し 5 wt.%）をオキソ反応後生成物に加え，水添反応を行なった。

実験 22　水素初圧 100 atm，反応温度 180°C でコバルトカルボニルを分解し，アドキンス触媒 7.3 g 加えて水添反応を行なった。反応条件は実験 16 と同じである。

以上の実験結果を Table II-3 に示す。

Table II-3. Composition of the oxo-products after hydrogenation with Adkins catalyst

Experiment No.	Composition of the products (wt.%)					
	Alcohol	Aldehyde	Carboxilic acid	Paraffin	Olefin	Ester and others
3	65.1	30.2	2.2	0	1.0	1.5
21	44.7	21.2	4.5	1.7	1.8	26.1
8	52.7	27.6	2.0	15.1	1.8	0.8
16	48.6	24.3	4.8	0.7	2.3	19.3
22	71.9	20.3	4.3	0.3	1.5	1.7

実験 16, 22 より，水添反応でアドキンス銅クロマイト系触媒を使用しても，コバルトカルボニルを分解しないとほとんど触媒効果を示さず，また分解してもアルデヒドのアルコールへの還元はわずか進むのみで，大部分のアルデヒドは還元されない。この理由として，オキソ反応生成物中のコバルトカルボニルが脱カルボニル反応で完全に分解せず，水添反応において，残っているコバルトカルボニルの分解により，一酸化炭素が生成混入するため，あるいはナフテン酸コバルト触媒中に微量存在するイオウ化合物により水添反応が阻害されるためと考えられる。このことは，ケイソウ土を担体とする金属コバルト触媒によるオキソ反応の場合と著しく異なる。

この理由を明らかにするため，つぎのようにジコバルトオクタカルボニル $Co_2(CO)_8$ を触媒としていろいろの条件で反応を行ない検討した。

(2)　ジコバルトオクタカルボニル触媒によるオキソ，水添反応　反応条件を Table II-4 に示す。反応は内容積約 300 mℓ の電磁上下攪拌式オートクレーブを使用し，原料オクテンはすべて 80 g 用いた。

実験 30 は比較のためナフテン酸コバルト触媒を用い，オキソ反応だけ行なった。実験 23 はジコバルトオクタカルボニル結晶を触媒とし，実験 24 はさらに触媒調製時に使用したナフテン酸を添加してオキソ反応を行ない，ともに反応後，水素圧 20 atm，温度 100～120°C でコバルトカルボニルを分解し，水添反応を行なった。実験 29 はオキソ反応，水添反応ともに

$H_2/CO=0.5$ の合成ガスを用い，液相均一水添反応を試みた。このときのコバルトカルボニルの分解は水添反応ののち行なった。実験34はオキソ反応後コバルトカルボニルを分解し，ナフテン酸を添加した後，水添反応を行なった。実験35はオキソ反応後，ナフテン酸コバルト

Table II-4. Reaction conditions of oxonation

Experiment No.	30*	23	24	29	34**	35***
Catalyst	Cobalt naphthenate	$Co_2(CO)_8$	$Co_2(CO)_8$	$Co_2(CO)_8$	$Co_2(CO)_8$	$Co_2(CO)_8$
Amount of Catalyst Co (wt.%)	0.5	1.5	1.5	0.75	1.0	1.0
Additive and its amount	—	—	naphthenic acid 12.6 g	—	naphthenic acid 15 g	Cobalt 12.6g naphthenate
Oxonation						
Initial pressure (atm)	138	150	146	220	150	150
Gas composition H_2/CO	1.1	1.1	1.1	0.5	1.1	1.1
Reaction temperature (°C)	175	165	140	160	125	155
Reaction pressure (atm)	200	200	200	200	200	200
Reaction time (min)	60	60	75	80	125	100
Hydrogenation						
Initial pressure (atm)		132	125	188	140	123
Gas composition		H_2	H_2	$H_2/CO=0.5$	H_2	H_2
Reaction temperature (°C)		200	200	200	200	200
Reaction pressure (atm)		205	210	250	190	200
Raection time (min)		100	100	120	70	70

* This experiment is the oxonation only.
** After the decarbonylation of $Co_2(CO)_8$, 15 g of naphthenic acid was added.
*** Before the decarbonylation of $Co_2(CO)_8$, 12.6 g of cobalt naphthenate was added.

Table II-5. Composition of the oxo-products under various reaction conditions

Experiment No.	Composition of the products (wt.%)					
	Alcohol	Aldehyde	Carboxylic acid	Paraffin	Olefin	Ester and others
30	51.7	22.7	2.8	15.8	2.1	4.9
23	80.0	2.2	0.1	16.3	1.4	—
24	41.8	13.2	4.0	9.3	6.7	25.0
29	67.4	5.3	0.8	15.4	1.2	9.9
34 (1)	2.8	33.8	26.6	2.0	5.4	29.4
(2)	28.7	2.2	9.0	8.0	3.1	49.0
35 (1)	0	33.0	26.1	1.0	4.9	35.0
(2)	31.0	22.8	5.9	1.6	2.1	36.6

を加え，コバルトカルボニル分解を行ない，水添反応を行なった。以上の反応から得られた各生成物の組成を Table II-5 に示す。なお，表中の実験 34, 35 の (1) はオキソ反応後の生成物，(2) は水添反応後の生成物について示した。

実験 30 は実験 8 と同じようにナフテン酸コバルトを触媒とし，触媒使用量 0.5 wt.% でオキソ反応のみ行なったが，このときの生成物中のアルデヒド含有率は 22.7% であり，またアルコールとパラフィンはそれぞれ 51.7%, 15.8% であった。すなわち，オキソ反応後の生成物と水添反応後の生成物の組成が，ほぼ同じである。したがって，反応温度が高いためオキソ反応条件下で，生成するアルデヒドが二次的に均一水素添加をうけアルコールとなると同時にオクテンの水添反応も進むことが観察された。実験 23 のジコバルトオクタカルボニルを触媒とした場合，オキソ反応は 120～125°C 付近で急速に進行し，コバルトカルボニル分解後の水添反応においても水素の吸収が認められ，生成物中のアルコール含有率は約 80%，アルデヒドは約 2% であった。また，そのほかの成分は大部分が飽和炭化水素であった。

ナフテン酸中に含まれる 0.3 wt.% のイオウのオキソ，水添反応におよぼす影響を観察するため実験 24 を行なったが水添反応生成物中にアルデヒドが 13.2% 残った。また，これと比較のため実験 34 に示すようにオキソ反応，脱カルボニル反応後，ナフテン酸を添加して水添反応を行なった。この結果，水添反応生成物中のアルデヒド含有率は約 2% であった。したがって，ナフテン酸中の微量のイオウは C_9-アルデヒドの金属コバルトによる不均一系接触水添に大きな影響を与えないと考えられる。実験 35 はオキソ反応後，脱カルボニル反応前に，金属コバルトとして原料オクテンに対し 1.0 wt.% に相当するナフテン酸コバルトを添加し，脱カルボニルおよび水添反応を行なった。この生成物中のアルデヒド含有率は約 23% であった。以上の結果から，ナフテン酸塩などがオキソ反応後のコバルトカルボニルの分解を妨害するため，水添反応が進まないと考えられるが明確でない。

また，生成物中のエステルその他の成分の含有率が担当大きいのは，種々の副反応生成物を含むであろうが一部は添加したナフテン酸が C_9-アルコールを生成し，あるいは脱カルボニルによって分離した金属コバルトと結合し生成する金属セッケンを含むと考えられる。このコバルトセッケンの生成は水添反応に対する金属コバルト触媒の不活性化をもたらすと考えられる。

4. 総　　括

ナフテン酸コバルトを触媒としてオクテンのオキソ，水添反応を行ない，反応温度と触媒使用量の影響について観察した。

触媒量 2.0 wt.% で反応温度を 120～220°C の範囲で変化させたとき，160～190°C の範囲でアルコールへの転換率は大きく，約 60 mol% であった。アルコールまで還元されず生成物中に残るアルデヒドを加えると，オキソ反応による転換率は 90 mol% に達することが認められ

た。120°C においてオキソ反応が進行することからナフテン酸コバルトのカルボニル化反応は低温においてもかなり優勢に進行すると考えられ，触媒活性の大きいことが認められた。

反応温度 160°C で触媒量を 0.1～2.0 wt.% の範囲で変化させたとき， 0.1～0.5 wt.% まではアルコールへの転換率は触媒量の増加とともに増すが，0.5 wt.% 以上では転換率はほぼ一定であり，反応時間 60 分以内で平衡に達すると考えられる。

以上述べたいずれの反応についても， 生成物中に常にアルデヒドが 20～30 wt.% 残っていることが認められ，水添反応で水素の吸収がないゆえ，アルコールはオキソ反応中に生成したものである。この理由を検討するためいろいろの条件で反応を行なったが明確な結論は得られなかった。

参 考 文 献

1) 松原・小川・青村・大塚： 北大工研究報告, No. 40, 139 (1966).
2) 堤： 化学の領域, 増刊 21 (1956), 南江堂.
3) Siggia, S. (桑田勉・訳)： 官能基による有機定量分析 (1957), 丸善.
4) Wender, I., Orchin, M. and Storch, H. H.： J. Am. Chem. Soc., **72**, 4842 (1950).
5) Wender, I., Levine, R.: and Orchia, M.,： J. Am. Chem. Soc., **72**, 4375 (1950).