



Title	三フッ化ホウ素-リン酸系触媒によるオレフィン, 一酸化炭素および水よりの脂肪酸合成
Author(s)	大塚, 博; Ohtsuka, Hiroshi; 青村, 和夫 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 35, 219-229
Issue Date	1964-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40738
Type	departmental bulletin paper
File Information	35_219-230.pdf



三フッ化ホウ素-リン酸系触媒によるオレフィン、 一酸化炭素および水よりの脂肪酸合成

大塚 博 青村 和夫
松原 陸哉 中村 伸

Carboxylation of Olefins with Carbonmonoxide and Water in the Presence of Boron Trifluoride- Phosphoric Acid Catalysts

Hiroshi OHTSHKA, Kazuo AOMURA, Mutsuya MATSUBARA,
Nobiru NAKAMURA

Abstract

Carboxylation of octene to produce C_9 -and higher acids was studied under various reaction conditions in the presence of acid catalysts. The catalysts used were 90% H_3PO_4 - BF_3 complex and solid phosphoric acid (SPA)- BF_3 complex. The BF_3 content was BF_3 1.16 wt/90% H_3PO_4 1 wt in the former and BF_3 0.22 wt/SPA 1 wt in the latter. The SPA was used in the form of small pellets and contained 76.8 wt % acid (calculated as H_3PO_4) after heat treatment.

Octene was prepared by dehydration of 2-ethyl-hexanol-1 in the presence of pelleted bentonite catalyst.

The reaction apparatus was an autoclave of 300 ml capacity with a magnetic stirrer.

The reaction variables were as following :

The amount of octene used for each run : 40 g

The amount of the catalyst used for each run :

{ SPA- BF_3 catalyst	40 g
{ 90% H_3PO_4 - BF_3 catalyst	33 g, 50 g

Reaction time : 3 hours at reaction temperature.

Reaction temperature : 17~250°C

The initial pressure of CO : 50~230 atm at room temperature.

The experimental results were summerized as follows :

1. Generally speaking, the SPA- BF_3 catalyst was less active than the 90% H_3PO_4 - BF_3 catalyst presumably due to its poor BF_3 content. Average yield of fatty acids was around 20% based on sample with the SPA- BF_3 catalyst. The fatty acid yield seemed to increase slightly with the increase of reaction temperature and initial CO pressure. However, the SPA- BF_3 catalyst was less corrosive and easy to recover. And the C_9 -acid content in the product was higher than in the case of the carboxylation with liquid acid.

2. With the 90% H_3PO_4 - BF_3 catalyst, the yield of fatty acids also increased with reac-

tion temperature. However, C₉-acid content decreased with temperature. When 50 g of the catalyst was used, a remarkable increase of the acid yield was observed between 80°C and 100°C. The fatty acid yield was about 80% at the reaction temperature of 100°C. At temperatures over 100°C, the polymerization reaction of octene seemed to become predominant.

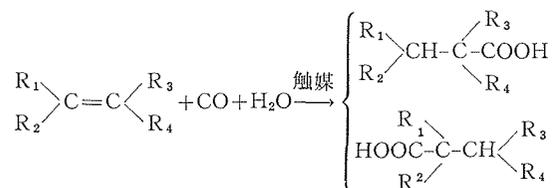
3. When the reaction with the liquid catalyst was conducted in a glass container, inserted in the autoclave, very high yield of fatty acid was obtained. With 50 g of the catalyst, the yield of fatty acid was 91.5% at reaction temperature as low as 23°C.

4. The C₉-acid was identified as α-methyl, α-ethyl caproic acid by chemical analysis, gas chromatography and infrared spectroscopic determination.

1. 緒 言

オレフィンと一酸化炭素および水より脂肪酸を合成する反応については、1931年より Dupont 社が多くの特許¹⁾を発表しているが、これによると触媒はすべて酸性化合物であって、一酸化炭素圧 500~1,000 atm, 温度 100~350°C というか酷な反応条件下であるため装置材料の腐食損耗が大きく、この方法の欠点と考えられる。その後、脂肪酸合成の新しい方法として BASF 社の研究があり、1940年より最近まで一連の特許²⁾があるが、この方法の特徴は触媒としてニッケルカルボニルを用い、一部ハロゲン化ニッケル、とくに沃化ニッケルを用いることである。この反応条件は一酸化炭素圧 100~300 atm, 反応温度 200~300°C である。この反応条件は Dupont 社の方法と比較して温和であるが、触媒としてニッケルカルボニルを用いることはその強い毒性のため危険性が大きい。

Koch らの方法³⁾は、酸性触媒として濃硫酸あるいはリン酸またはこれと三フッ化ホウ素との錯合体を用い、とくに反応の第一段で酸性触媒をできるだけ高い濃度とするため水を加えず、あるいは無水のものを用いることが必要とされている。反応条件は反応温度 0~70°C, 一酸化炭素圧 1~100 atm で、触媒中にオレフィンを徐々に圧入し反応させることにより高収率で脂肪酸を得ることができると報告し、脂肪酸生成の反応式をつぎのように示している。



この式からわかるように生成脂肪酸は側鎖を有する分枝カルボン酸であるが、カルボキシル基の付加は Markownikoff の法則に従うとしても、酸性触媒を用いることによって一方ではオレフィンの異性化、重合などの副反応が進み、反応生成物は単一ではない。

本研究は上に述べた諸方法に付随する短所を解決することを目的とし、触媒としてケイソウ土を担体とする固体リン酸に三フッ化ホウ素を吸収させた錯合体を用い、液状正リン酸三フ

三フッ化ホウ素錯合体との活性および生成物組成についての比較を行なった。

2. 原料および触媒の調製, 実験方法

2.1 原料オレフィン

成型ベントナイトを触媒として 2-エチルヘキサノール-1 の脱水によって得られるオクテンを使用した。脱水生成物を 2 回単蒸留し、沸点範囲 113~125°C の留分を用いた。この時得られるオクテンの構造は単一ではなく、Fig. 1 に示す赤外線吸収スペクトルより、二重結合が α 位置にあるオクテンと β 以下の内部へ移ったオクテン異性体の混合物であると推定された。なお、原料オレフィンの物理恒数の測定値は次のとおりである。

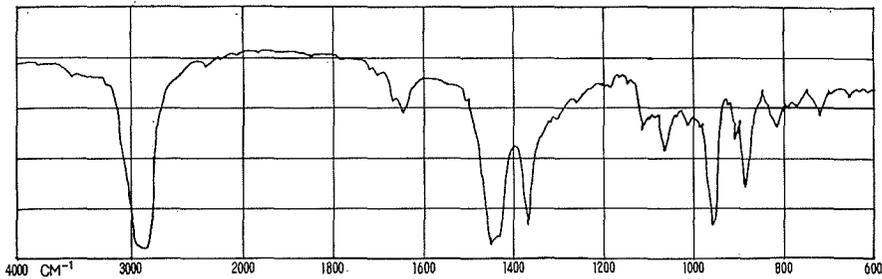


Fig. 1. Infrared Absorption Spectrum of Octene

屈折率 n_D^{20}	平均分子量	沃素値*	沸点 (°C)
1.4206	112	215	113~125

* オクテンの理論沃素値=226

2.2 一酸化炭素

1,050~1,100°C に加熱された炭素層へ炭酸ガスを送り、高温還元して得られる粗一酸化炭素を 35% KOH 水溶液で洗浄して原料一酸化炭素とした。その組成は CO=96.10%, CO₂=1.21%, O₂=0.55%, N₂=2.14% であった。(ガス分析はガスクロマトグラフ法によった)

2.3 触媒の調製法

固体リン酸-三フッ化ホウ素錯合体および 90% 正リン酸-三フッ化ホウ素錯合体の 2 種を調製した。

(1) 固体リン酸の調製

90% 正リン酸 400, 水 300, ケイソウ土 100, 黒鉛 30 の重量比の混合物を成型し、100~110°C で乾燥後、ロータリーキルンにより温度 200°C で 45 分間焼成した。この焼成固体リン酸中のリン酸分は H₃PO₄ として 76.8 wt% であった。

(2) 固体リン酸-三フッ化ホウ素および 90% 正リン酸-三フッ化ホウ素錯合体の調製

市販フルオボロン (BF₃ 含有率=66.9 wt%) に濃硫酸を加え加熱して得られる三フッ化ホウ

素を室温で、固体リン酸あるいは 90% 正リン酸に飽和するまで吸収させた。固体リン酸に対する三フッ化ホウ素の吸収重量は固体リン酸 1:BF₃ 0.22±0.02 であり、90% 正リン酸に対する吸収重量は 90% 正リン酸 1:BF₃ 1.16 であった。

2.4 実験方法

この反応に使用したオートクレーブは SUS 27 製、内容積 300 ml 電磁上下かきまぜ機つきのもので、一部の実験においてはオートクレーブの器壁の影響を観察するためにオートクレーブ内に円筒状ガラス容器をそう入し、これに触媒および原料オレフィンを入れて反応を行なわせた。所定量の原料オクテンおよび触媒をオートクレーブに装入し、一酸化炭素により初圧 100 atm とした。つぎに、反応温度 20~200°C の範囲で所定の温度まで加熱し、所定の温度に達した場合、反応圧力が 200 atm となるよう一酸化炭素を補給して、温度、圧力を一定に保ちながら 3 時間反応を継続した。

また、固体リン酸-三フッ化ホウ素触媒を使用し、反応温度 65°C および 100°C の場合について一酸化炭素初圧を 50~230 atm の範囲で変化させ反応を行なった。

オートクレーブによる反応終了、冷却後、未反応ガスを放出させ、原料オクテン量 (40 g) に対し過剰の水 (100 g) を加え反応を完結させた。すなわち、前述したようにこの反応はオレフィンに一酸化炭素および水をそれぞれ当モル付加させることにより脂肪酸を合成する方法であるから、化学量論的には原料オレフィンと当モルの水が反応の完結に必要である。しかし反応の第一段で触媒の濃度を低下させないようにするため水を加えず、上に述べたようにオートクレーブによる一酸化炭素の付加反応の終了後、水を注加した。

2.5 生成物の分析方法

反応生成物と触媒層を分離後、Fig. 2 の手法によって反応生成物中より粗カルボン酸を抽

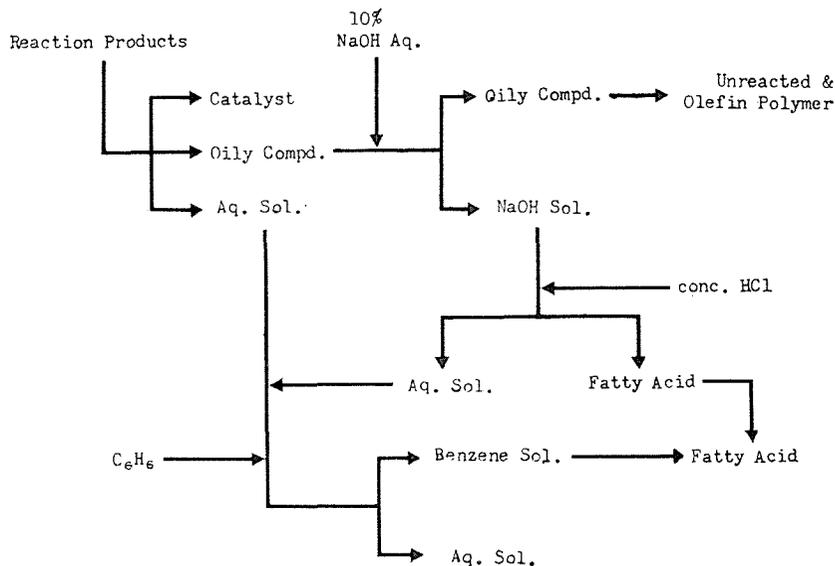


Fig. 2. The Procedure for Treatment of the Reaction Products

出し、無水硫酸ナトリウムで脱水し、分析試料とした。生成脂肪酸の収率(原料オクテン量に対する wt%) およびガスクロマトグラフィーにより生成脂肪酸中の C_9 酸含有率を求め、またこの値から C_9 酸の収率を計算した。ガスクロマトグラフィーによる C_9 酸含有率の分析は、生成物の精留々分のうち、その留出温度、酸価測定値より C_9 酸成分と推定される留分を標準物質とし、操作条件はカラム充填剤としてサクシネートポリエステルを使用し、カラム内径 4 mm、長さ 3 m、温度 200°C で水素をキャリアーガスとし、流速 40 ml/min として行なった。この時 $n-C_9$ 酸すなわちペラルゴン酸を標準とする生成 C_9 酸の相対保持容量は 0.55 であった。

上に述べた 2 種類の触媒を使用して行なった実験中、ある反応条件のもとで得られた生成物を減圧精留し、各留分について酸価および屈折率を測定した。また、ガスクロマトグラム、酸価、屈折率の測定結果から、 C_9 酸と推定される精留々分についての赤外線吸収スペクトルからその構造を推定した。

3. 実験結果および考察

3.1 固体リン酸-三フッ化ホウ素触媒

(1) 反応温度の影響

原料オクテン 40 g に対し、固体リン酸-三フッ化ホウ素触媒 40 g を加え、一酸化炭素初圧 100 atm、反応圧力 200 atm 一定とし、反応温度を $20\sim 200^\circ\text{C}$ の範囲内で変化させた。この場合の反応温度の生成脂肪酸収率に与える影響を Fig. 3 に示した。全体として脂肪酸収率は小さく、また反応温度 100°C 以上でも収率に大きな変化は認められなかった。この温度範囲では、反応温度の上昇とともに脂肪酸収率は若干増加することが認められた。生成脂肪酸中の C_9 酸含有率も反応温度の上昇とともにわずかに増すことが認められ、したがって C_9 酸の原料オレフィンに対する収率も反応温度の上昇とともに増加している。

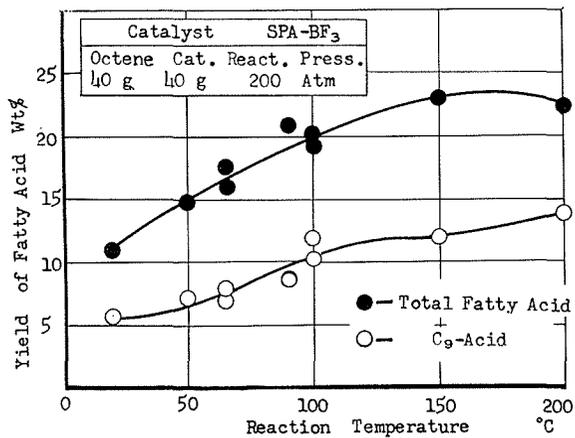


Fig. 3. Relation between the Fatty Acid Yield and Reaction Temperature

反応生成物中に存在する脂肪酸以外の中性成分は、未反応オクテンおよび原料オクテンの不均化、重合などの副反応生成物と考えられ、その沃素価と平均分子量測定値からオレフィン含有率はすべてほぼ 100% であった。たとえば一例を示すと、反応温度 100°C の場合の生成物中の中性成分の沃素価は 139.5、平均分子量は 172 であった。

(2) 一酸化炭素初圧の影響

他の反応条件は前述の(1)の場合と同じで、反応温度 65°C および 100°C の場合について、一酸化炭素初圧を 50~230 atm の範囲で変化させ脂肪酸収率および C₉ 酸含有率に与える影響を観察した。この結果を Fig. 4, Fig. 5 に示した。両者の反応温度でいずれも初圧の上昇とともに脂肪酸収率はわずかに増加の傾向を示している。生成脂肪酸中の C₉ 酸含有率は反応温度 65°C では初圧の変化による影響はほとんどないが、100°C では 65°C の場合と比較して C₉ 酸含有率は大きく、初圧の上昇とともにわずかに増加の傾向を示している。したがって C₉ 酸の収率についても反応温度 100°C の場合、初圧の上昇とともに増加することが認められた。

固体リン酸-三フッ化ホウ素錯合体を触媒として使用した場合、上に示したように脂肪酸の収率は低い。この原因として考えられることは固体リン酸に吸収される BF₃ 量が 90% 正リン酸に比較して少ないことである。すなわち、固体リン酸に対する三フッ化ホウ素の吸収量は

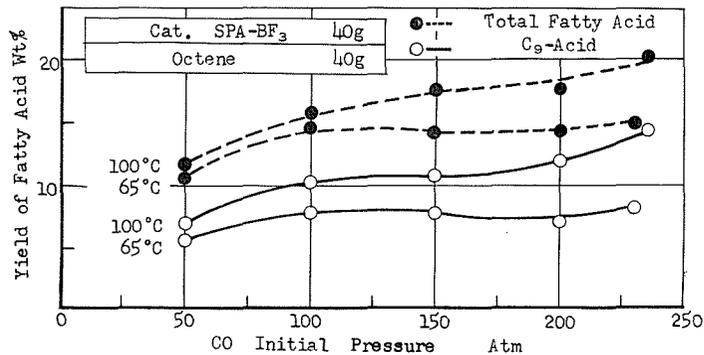


Fig. 4. Relation between the Fatty Acid Yield and CO Initial Pressure

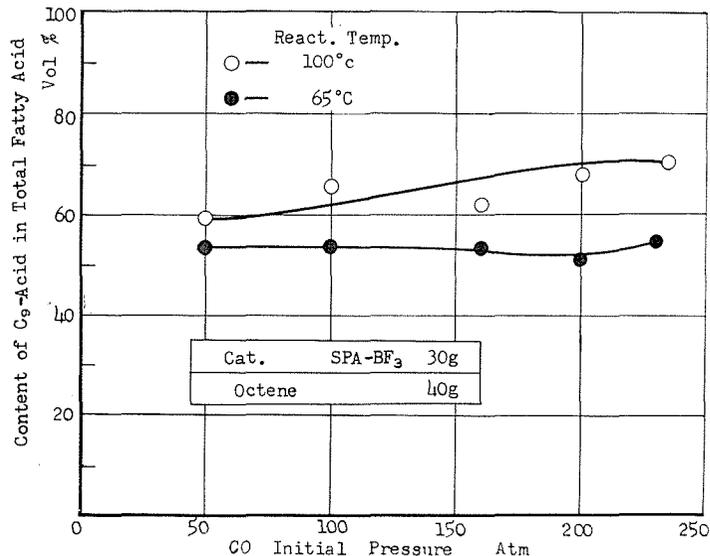


Fig. 5. Relation between the C₉-Acid and CO Initial Pressure

90% 正リン酸の場合の約36%にすぎないため、固体リン酸-三フッ化ホウ素触媒は低温において十分に活性を發揮しえないものと考えられる。しかし、この触媒はつぎのような利点をもっている。1) 反応生成物と触媒との分離が容易である。2) 反応器その他の材料、材質の腐食に与える影響が弱い。3) 触媒の再生使用が容易である。

3.2 90% 正リン酸-三フッ化ホウ素触媒

(1) 反応温度の影響

原料オクテン 40 g に対し、90% 正リン酸-三フッ化ホウ素触媒 33 g あるいは 50 g を使用した。一酸化炭素初圧 100 atm, 反応圧 200 atm 一定として、反応時間 3 時間とし、反応温度を 17~100°C の範囲で変化させた。

反応温度と脂肪酸収率および脂肪酸中の C₉ 酸含有率との関係を Fig. 6, Fig. 7 に示した。

固体リン酸-三フッ化ホウ素触媒 40 g と 90% 正リン酸-三フッ化ホウ素触媒 33 g をそれぞれ使用した場合を比較すると脂肪酸収率に大きな差は認められなかったが、90% 正リン酸-三フッ化ホウ素触媒の使用量を 50 g に増加すると固体触媒を使用した時よりも脂肪酸収率は著しく向上した。とくに反応温度 80°C と 100°C の間で脂肪酸収率は急激な上昇を示した。すなわち、50 g の触媒を用いた場合には温度 80°C 付近よりカルボキシル化反応の速度が急激に大きくなることが認められた。しかし、反応温度 125°C の場合に得られた反応生成物については、前述の脂肪酸分離の方法によって生成脂肪酸を分離することはできなかった。このような高い反応温度では原料オクテンのカルボキシル化よりも重合反応

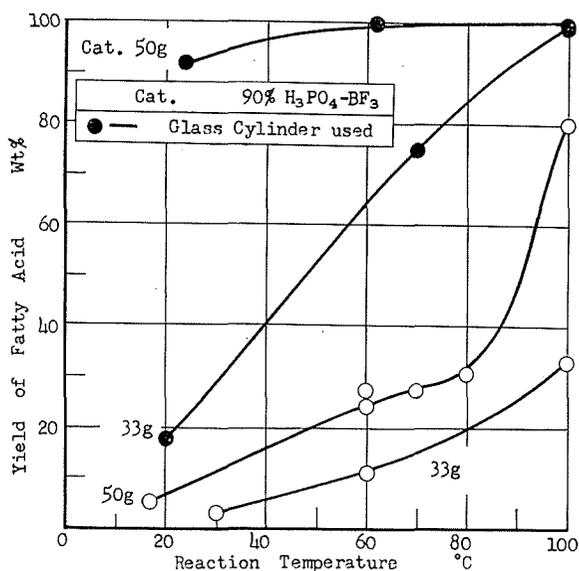


Fig. 6. Relation between the Fatty Acid Yield and Reaction Temperature

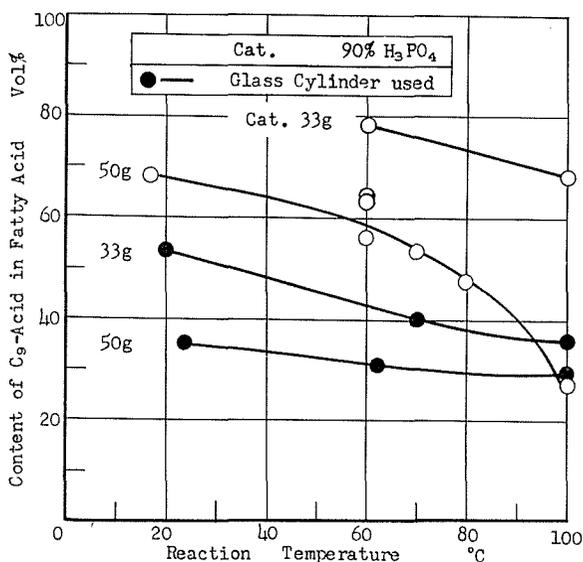


Fig. 7. Relation between the C₉-Acid and Reaction Temperature

のほうが速く進み、オクテン重合物が生成されるものと推定される。

原料オクテン 40 g に対し 90% 正リン酸-三フッ化ホウ素触媒 50 g を使用した場合、温度 80° と 100°C の間で脂肪酸収率が著しく増加したのは、原料オクテンの構造に関係する現象であると考えられる。すなわち、Levering ら⁴⁾によるとこのカルボキシル化反応の反応性は原料オレフィンの炭素数、二重結合の位置および分枝の程度によって異なり、分子が大きくなるほど、二重結合が内部に移るほど、また分枝の多いものほど反応性は小さいと報告されている。

オートクレーブ内にガラス円筒を入れ、このなかにオレフィンおよび触媒を入れて反応を行なわせた場合は脂肪酸の収率が著しく向上することが観察された。またガラス円筒の代わりに、同容器ガラスを細かに破砕したもの約 13 g を反応系中へ入れ、前述の実験と同様に触媒量 50 g、反応圧力 200 atm、反応温度 60°C、反応時間 3.5 時間の条件で反応を行なわせた結果、脂肪酸収率は 64.0 wt% であった。これはガラス容器を使用した場合と使用しない場合とのほぼ中間の値に相当する。このことはガラス中に反応の助触媒作用を呈するものが存在しているためか、あるいは、オートクレーブを構成する物質中に負触媒作用を呈するものが存在し、これがガラス中の物質により消失するためかのいずれかと考えられるが原因は不明である。

また触媒量および反応温度による生成脂肪酸中の C₉ 酸含有率の変化は Fig. 7 に示されるように、ガラス容器を使用する場合も、使用しない場合にも、同一反応条件では触媒量の多い場合 C₉ 酸の含有率は減少し、また反応温度が高いほど C₉ 酸の含有率が減少した。これは触媒量が多い場合、または反応温度が高い場合にはオレフィンの重合反応がカルボキシル化反応に並行して相当の速度で進行し、その結果生成したオレフィン重合体に対するカルボキシル化もかなり行なわれるためと考えられる。

原料オクテンに対する C₉ 酸収率の変化を Fig. 8 に示した。

90% 正リン酸-三フッ化ホウ素触媒を用いると固体リン酸-三フッ化ホウ素触媒の場合より高い脂肪酸収率が得られたが、この原因としては触媒が液状であるため原料オクテンとのかきまぜによる接触が容易かつ有効であり、触媒の単位重量あたりのリン酸-三フッ化ホウ素錯合体重量も大であるなどの点をあげることができよう。

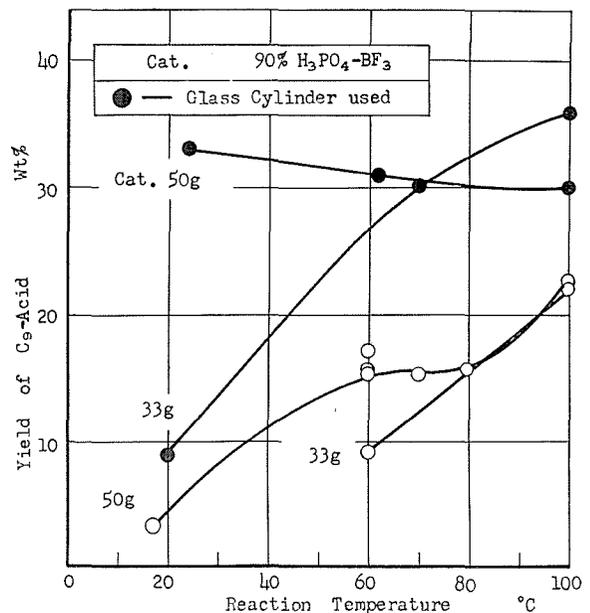


Fig. 8. Relation between the C₉-Acid Yield and Reaction Temperature

3.4 生成脂肪酸の分析

(1) 生成脂肪酸の酸価、屈折率、ガスクロマトグラフ

固体リン酸-三フッ化ホウ素触媒を使用し、反応温度 100°C、反応圧力 200 atm で得られた生成物を減圧精留し、各留分について酸価と屈折率を測定した結果を Fig. 10 に示した。

C₉ 酸成分と考えられる量は図からも推定されるが約 55 vol% である。またエステルの生成も考えられるが低沸点留分中にならずか認められる程度である。正リン酸-三フッ化ホウ素触媒を用い、上と同一反応条件で得られた生成物については C₉ 酸成分と推定される量は約 30 vol% であり、かつエステル価測定によると固体リン酸-三フッ化ホウ素触媒と比較してエステルの生成

量が多く、とくに低沸点留分中に多く存在し、その構造は不明であるがエステル価で 80~130 を示した。Fig. 9 に示すようにガスクロマトグラムにより単一のピークを与える C₉ 酸と推定される留分について測定した屈折率は $n_D^{20}=1.4357$ 、酸価は 353.5 (C₉ 酸の理論酸価=354.5) であった。なお同図に比較のため、ペラルゴン酸のガスクロマトグラムを示した。

(2) 生成物の赤外線吸収スペクトル

生成物の減圧精留によって得られた各留分中、酸価およびガスクロマトグラムにより単一のピークを与える C₉ 酸留分の赤外線吸収スペクトルを Fig. 11 に示した。同図に比較のため、ペラルゴン酸の赤外線吸収スペクトルを点線で示した。

Freeman ら^{5),6)} による分枝状脂肪酸の赤外線吸収スペクトルについての研究報告があるが Fig. 11 のスペクトルより

- | | |
|-------------------------------|--|
| 787 cm ⁻¹ | 第四級炭素にエチル基の付加した場合の特性吸収 |
| 1,235~1,285 cm ⁻¹ | この間に近接する吸収帯のうちの最大吸収率があらわれるのは α, α 置換構造の共通的特性 |
| 1,380 cm ⁻¹ | 末端メチル基の数に比例する特性吸収 |
| 1,408, 1,470 cm ⁻¹ | この両特性吸収の相対的吸収強度は直鎖と分枝とで反対である。 |

以上のようないくつかの特性吸収より、この主反応生成物である C₉ 酸は第三級脂肪酸であると推定される。このカルボキシル化反応ではカルボキシル基の付加位置は Markownikoff の法則にしたがって定まると考えられ、かつ中間体としてカルボニウムイオンを経るとすれば前述のオレフィンの構造から、C₉ 酸のもっとも可能性ある構造としては次のものが考えら

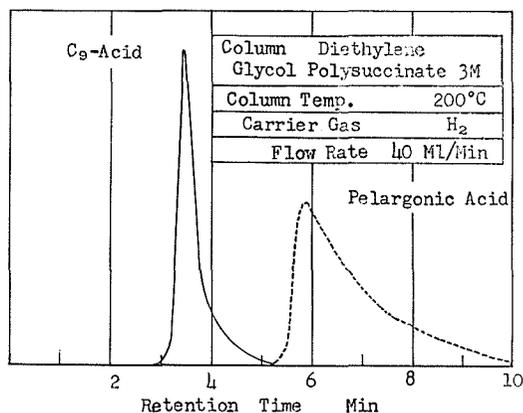


Fig. 9. Gas Chromatograms of the C₉-Acid and Pelargonic Acid

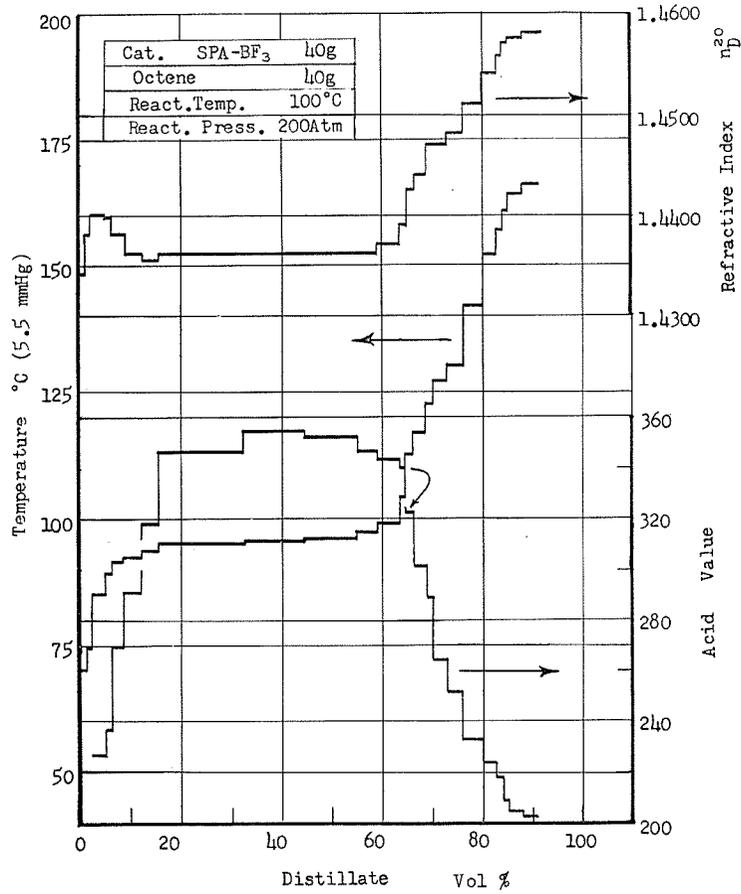
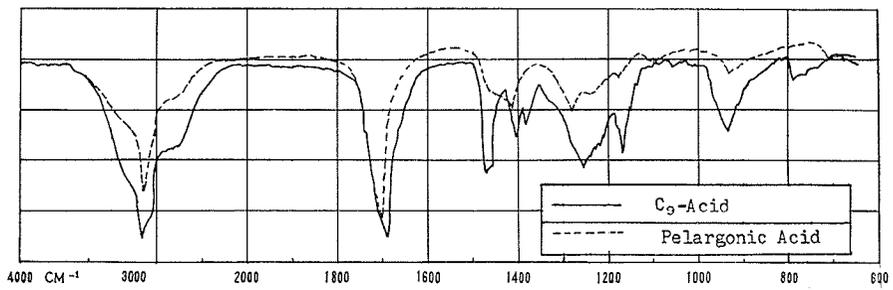
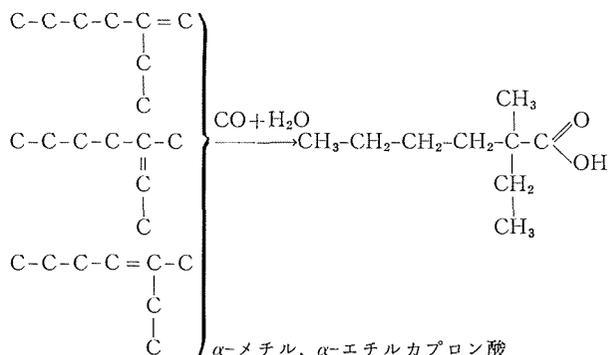


Fig. 10. Rectification Curve of the Reaction Products

Fig. 11. Infrared Absorption Spectra of the C₉-Acid and Pelargonic Acid

れる。



4. 総 括

オレフィン、一酸化炭素および水より脂肪酸を合成する反応において、触媒として 90% 正リン酸-三フッ化ホウ素錯合体およびケイソウ土を担体とする固体リン酸-三フッ化ホウ素錯合体を使用した場合における反応温度、反応圧力、触媒量などの反応条件が生成脂肪酸収率、 C_9 酸収率におよぼす影響などについて観察した。

固体リン酸-三フッ化ホウ素触媒は 90% 正リン酸-三フッ化ホウ素触媒に比較して、触媒活性は小さいが、つぎのような利点を有する。1) 反応生成物と触媒との分離が容易である。2) 反応器その他の材料、材質の腐食に与える影響が弱い。3) 触媒の再生使用が容易である。また生成脂肪酸中の C_9 酸の含有率は高い。固体リン酸-三フッ化ホウ素触媒の活性が低い原因としては、リン酸単位重量あたりの三フッ化ホウ素吸収量が、90% 正リン酸のときの約 1/3 であること、また触媒の形状により攪拌が充分に行なわれずその効果が小さいことなどが考えられる。また C_9 酸含有率の大きい原因としては、カルボキシル化の速度が小さいと同時に原料オクテンの重合反応速度も小さいためと考えられる。

90% 正リン酸-三フッ化ホウ素触媒を用い、オートクレーブ内でガラス容器を用いて反応を行なった場合、脂肪酸の収率は著しく向上し、室温 (23°C) で 91.5% の収率が得られた。しかし触媒量が多く、かつ反応温度が 70°C 以上の高い場合には C_9 酸の収率は減少することが見出された。

引用文献

- 1) E. I. DuPont de Nemours & Co.: USP. 1924762 (1932) その他の特許。
- 2) E. Reppe: Neue Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds (1949) Springer-Verlag.
- 3) H. Koch u. W. Haaf: Liebigs Ann. Chem., **618**, 251 (1958).
H. Koch: Brennstoff-Chemie, **36**, 321 (1955).
H. Koch: Fette, Seifen, Anstrichmittel, **59**, 493 (1957).
- 4) D. R. Levering et al.: J. Org. Chem., **23**, 1836 (1958).
- 5) N. K. Freeman: J. Am. Chem. Soc., **74**, 2523 (1952).
- 6) D. L. Guertin et al: Anal. Chem. **28**, 1194 (1956).