



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	オキシ合成に関する研究（第3報）：ケイソウ土担体金属コバルト触媒によるオクテンのオキシ化における触媒量の影響
Author(s)	松原, 睦哉; Matsubara, Mutsuya; 河辺, 由清 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 44, 167-177
Issue Date	1967-09-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40840
Type	departmental bulletin paper
File Information	44_167-178.pdf



オキシ合成に関する研究 (第3報)

— ケイソウ土担体金属コバルト触媒によるオクテンの
オキシ化における触媒量の影響 —

松原 睦哉*** 河辺 由清* 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 (III)

—The Influences of the Amount of the Catalyst
in the Oxonation of Octenes with
Cobalt-kieselguhr Catalyst—

Mutsuya MATSUBARA, Yoshikiyo KAWABE, Nobu TOMITA,
Kazuo AOMURA and Hiroshi OHTSUKA
(Received February 1, 1967)

Abstract

The aim of this work was to observe the influences of the amount of the catalyst on the conversion rate of olefin and on the composition of the reaction products in the oxonation of octenes.

The reaction apparatus was a vertical cylinder of 2.4 liters capacity with a stirrer. The oxonation was carried out in a batch system.

The experiments were conducted under the following reaction conditions.

Oxonation temperature: 180°C.

The pressure of synthesis gas at reaction temperature: 200 atm.

Hydrogenation temperature: 300°C.

The pressure of hydrogen at hydrogenation temperature: 170 atm.

Duration of each run: The reaction mixture was maintained at the reaction temperatures of 180°C in the case of oxonation or 300°C in the case of hydrogenation, until the pressure drop of the synthesis gas or hydrogen was no longer observed.

The amount of the catalyst used for each experiment: 2.0~0.13 wt.% to the sample as cobalt metal.

The experimental results were summarized as follows:

1. The maximum yield of C₉-alcohols (86.3% of the reaction products) was obtained

* 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

with around 0.25 wt.% of the catalyst, and in this case, the amount of saturated hydrocarbons was 7.8% of the reaction products. The amount of saturated hydrocarbons increased with the increase of the catalyst amount.

The C₉-aldehydes in the oxonation products were completely converted to C₉-alcohols in the presence of cobalt metal.

2. The alcohol produced was a mixture of C₉-alcohols derived from branched C₈-olefins.

The higher boiling products were separated from the C₉-alcohol fraction by distillation. According to infrared spectroscopic determination and chemical analysis of these products, these products seemed to contain an appreciable amount of ethers and ether alcohols.

1. 緒 言

前報¹⁾において、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シ反応について、オートクレーブを用い、合成ガス組成がオクテン転換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。

本報においては、内容積約 2.4 ℓ の反応装置により、還元金属コバルト触媒を用いオキシ反応および水添反応における触媒量がガス吸取量、生成物組成およびオクテン反応率におよぼす影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 原料、合成ガスおよび触媒の調製

原料オクテン、合成ガスおよび触媒の調製については第1報および第2報²⁾で述べたとおりで詳細は省略する。また、原料オクテンの組成は第2報に示した。沈殿コバルト触媒中の金属コバルト含有率を α -ニトロソ- β -ナフトールによる重量法³⁾で測定した結果 22.7 wt.%であった。

2.2 反応装置

本実験に用いた反応装置系統図を Fig. 1 に示す。オキシ、水添反応塔は縦型で上、中、下3部分から構成され、中、下部反応塔の中間のフランジに原料オクテンおよび触媒の送入口を設けた。また下部反応塔には原料ガス（オキシ反応時には合成ガス、水添反応時には水素）の送入口、反応生成物取り出し口をそなえ、フランジ中央に熱電対そう入孔をつけた。また、塔の最上部フランジには回転計を付属した電磁式回転搅拌装置、圧力計、ガス排出口および安全弁などがある。なお、下部反応塔にはヒーターを付属して、反応時の加熱用とした。反応塔内容積は 2.41 ℓ、内径 50 mm、全長（内部）1410 mm である。

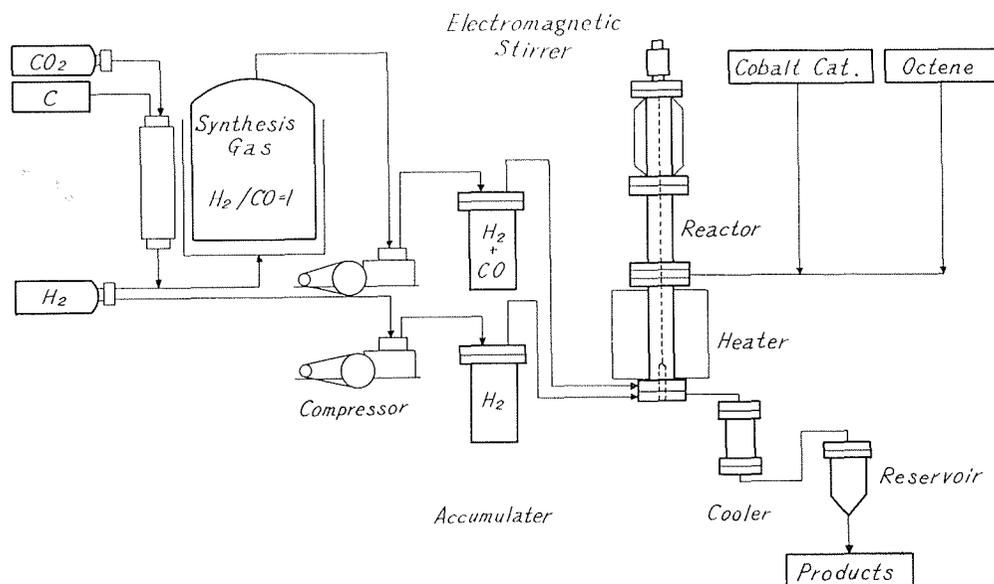


Fig. 1. Flowsheet of the Experiment.

2.3 実験方法

オクテンのオキソ化および生成アルデヒドの水素添加反応は同じ反応塔で行なった。

(1) 触媒の還元 沈殿コバルト触媒を原料オクテン量に対し金属コバルトで所定の濃度になるように秤取し、水素気流 (流速=70 l/h) 中、400°C で4時間還元した。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) オキソ反応 原料オクテン 400 g および触媒所定量を反応塔へ装入し、常温で合成ガスを初圧 145 atm まで充填した。攪拌しながら 180°C まで加熱した。コバルトカルボニルあるいはコバルトヒドロカルボニルの生成およびオキソ反応によるガス吸収のため、圧力が減少した場合は合成ガスを補充し、反応圧力 200 atm 一定となるようにした。反応時間は 180°C, 200 atm の状態でガス吸収による圧力減少が認められなくなるまでとした。なお、この実験では触媒量を原料オクテンに対し、金属コバルトとして 0.13~2.0 wt.% の範囲で変化させた。また、反応温度はコバルトカルボニルの生成およびオキソ反応による反応熱のため急速に上昇することもあったが、できるだけ 180°C 一定となるよう調節した。反応終了後、残留するガスの分析を行なった。

(3) 水素添加反応 オキソ反応時に生成したコバルトカルボニルの分解によって生成する金属コバルトを触媒としてノニルアルデヒドのアルコールへの水素添加を行なった。すなわち、室温において水素を圧入し、オキソ反応後の残留ガスと置換し、初圧 110 atm とした。反応温度 300°C, 反応圧力 170 atm とし、水素の減少が認められなくなるまで反応を継続した。攪拌機の回転数はオキソ、水添反応ともに 300 r.p.m. とした。

反応終了後、生成物を一度高圧受器へ移してからとりだし、2回濾過し、懸濁しているコ

バルト触媒を分離した。

(4) 反応生成物の分析 反応生成物はノニルアルコールを主成分とし、そのほかアルデヒド、脂肪酸およびそのエステル、縮合などによって生成した高沸点成分などの含酸素化合物、未反応オクテン、飽和炭化水素などを含んでいる。生成物中の各成分組成の測定は前報^{1),2)}で述べた方法により行なった。この場合、組成は各生成物について得られたヒドロキシル価、カルボニル価、酸価、エステル価および沃素価の各成分の理論価(アルコール、アルデヒドおよび脂肪酸は C_9 、エステルは C_{18} 、オレフィンに C_8 とした)に対する百分率より算出した。また、生成物の平均分子量、比重、屈折率も測定した。さらに、これらの測定値からオクテンの各成分への転換率も算出される。

3. 実験結果および考察

3-1 オキシ反応および水添反応におけるガス吸収量

さきに示した反応条件で触媒量を変化させた場合のオキシおよび水添反応における合成ガスおよび水素吸収量を Table III-1 に示す。また、この表には触媒量 0.5% のときの攪拌回転数を変化させたときのガス吸収量も記した。

Table III-1. Gas consumptions in the oxonation and hydrogenation.

No.	Oxonation				Hydrogenation		
	Amount of catalyst wt. %	Gas volume (consumed) ℓ (NTP)		Gas consumption ^e %		Gas volume (consumed) ℓ (NTP)	Gas consumption ^e %
		CO	H ₂	CO	H ₂	H ₂	H ₂
1	2.0	191	243	237	302	47.3	58.8
2	1.0	133	213	165	265	29.0	36.0
3	0.5	139	196	173	244	38.2	47.5
4	0.25	156	170	197	211	33.9	38.4
5	0.13	118	128	147	159	45.1	56.1
6	0.5 ^a	161	205	200	255	34.4	42.6
7	0.5 ^b	148	191	184	238	27.5	34.2

a. Number of revolution of the stirrer 500 r.p.m.

b. Number of revolution of the stirrer 100 r.p.m.

c. The stoichiometric absorption volume of the synthesis gas on the oxonation of octene (400 g): CO, H₂=80.5 ℓ (NTP)

The stoichiometric absorption volume of the hydrogen on the hydrogenation of oxo C₉ aldehyde: H₂=80.5 ℓ (NTP)

この触媒を用いた場合のオキシ反応の開始温度は 150~160°C で、反応の初期に合成ガスの急速な減少が認められる。また、コバルトカルボニル化合物の生成する条件をみるため、ケイソウ土担体金属コバルト触媒をベンゼンに懸濁させ、オキシ反応条件下で反応を行なうと 150~160°C で合成ガスの急速な減少が認められる。したがって、この形態の金属コバルト触媒

は 150~160°C で合成ガスにより 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に変化し、ある濃度に達するとオキソ反応に対して触媒作用を示すと考えられる。しかし、この温度はオクテンのオキソ反応自体の条件としては高温であり、オキソ反応が急速に進行し、発生する反応熱により、反応初期の温度が急速に上昇し、この実験で 200°C 付近にまで達したこともあった。オキソ反応におけるガス吸収量が化学量論的理論値より大きい理由は、一つはコバルトカルボニルの生成に合成ガスが消費されるためと考えられるが、また、反応温度の上昇により、一酸化炭素と水素の反応が並行して進むためと考えられる。オキソ反応熱は 25~30 kcal/mole といわれ、反応は低温のほうがよく、また、反応の最適温度範囲が狭いため反応温度を制御するための反応条件の選択たとえば、触媒量、稀釈剤の採用などの制限をうけ、用いるコバルト触媒の種類や助触媒などについても検討されなければならぬ。

反応初期において反応温度が急激に上昇する場合、とくに触媒量の多い場合には、オキソ反応と同時にオクテンの還元、アルデヒドのアルコールへの還元、アルデヒドの重合、縮合など種々の副反応が進みやすいと考えられ、水素と一酸化炭素の吸収量の比 (H_2/CO) が 1.09~1.61 で、水素吸収量のほうが大きい理由の一つはこれらの副反応によるためと考えられる。

また、オキソ反応後の水添反応において、水素の吸収は 200°C 以上で進むことが認められたが、水素吸収量は原料オクテンに由来する C_9 アルデヒドの水添反応に必要な化学量論量より少なく、また、生成物中のアルコールの含有率から推算される量より少ない (Table III-2)。これはオキソ反応の段階でアルデヒドあるいはオクテンの水添反応が一部進んだためと考えられる。

オキソ、水添両反応において、攪拌機のリターン数を変化させた場合、100~500 r.p.m. の範囲ではガス吸収率に大きな変化はなかった。これはオキソ反応が均一系接触反応であり、反応系へ高圧ガスを送入する場合のガス攪拌の効果が大きいためと考えられる。

3.2 反応生成物の組成

触媒量を変化させた場合のオキソ、水添反応生成物の組成および性状を Table III-2 に示す。

これによれば触媒量 0.25% の場合に生成物中のアルコール含有率は最も大きく 86.3% で

Table III-2. Physical properties and composition of the oxo products.

No.	Amount of catalyst wt. %	Physical properties			Composition of the products (wt. %)							
		n_D^{20}	d_4^{20}	Mean molecular weight	Alcohol	Aldehyde	Carboxylic acid	Paraffin	Olefin	Ester	Others	
1	2.0	1.4342	0.824	134	62.6	0	0.9	22.8	1.8	2.7	9.2	
2	1.0	1.4340	0.823	131	67.9	0.3	0.4	21.1	1.9	1.2	7.2	
3	0.5	1.4342	0.824	141	72.7	0	0.4	11.5	1.9	1.8	11.7	
4	0.25	1.4344	0.831	146	86.3	0.4	0.3	7.8	1.4	1.6	2.2	
5	0.13	1.4360	0.830	161	79.0	0.2	1.2	4.4	3.0	4.4	7.8	
6	0.5	1.4349	0.824	159	75.7	0.4	0.2	8.8	3.5	3.0	8.4	
7	0.5	1.4357	0.817	175	64.1	6.3	1.4	6.2	6.1	7.0	8.9	

あった。触媒量の増加とともに生成物中のアルコール含有率は減少し、飽和炭化水素含有率は増加している。アルコール以外の含酸素化合物については触媒量による影響はほとんどなかった。しかし触媒量 0.13% のとき脂肪酸およびエステルの含有率がわずかに増加している理由は明らかでない。また生成物中のオレフィンおよびアルデヒドの含有率が小さいことは当然水添反応が進んでいることを示している。触媒量が大きい場合、コバルトカルボニルの生成およびオキシ反応による反応熱のため、コバルトカルボニルの触媒作用による未反応オクテンの水添反応も同時に進み、アルコールへの転換率が低下し、飽和炭化水素への転換率が増加する。

攪拌機回転数が 100 r.p.m. の場合、生成物中のアルデヒド量がわずかに増しているが、これはオキシ反応が均一系接触反応と考えられ、攪拌の影響が小さいのに対し、水添反応は金属コバルトによる不均一系接触反応で、攪拌の影響が大きいと考えられる。

3.3 生成物の分離および分析

反応生成物のうち、実験 4 (触媒使用量 0.25%) の試料を精留し、各留分についてガスクロマトグラフィー、赤外線吸収スペクトル分析を行なった。

試料はコバルトカルボニルの分解を経ているにもかかわらず、褐色を呈しているため、精留前に 10% 酢酸水溶液で振とうし、コバルトカルボニルを分解後、5% 炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、水洗を繰り返し脱水精製した。精留は、はじめ常圧下で 208.2°C まで、ついで 4.5 mmHg および 3.5 mmHg の低圧下で行なった。このときの精留曲線を Fig. 2 に示す。原試料の組成とこの精留結果から、110~120°C 留分は炭化水素成分、200°C 前後の留分は C₉ アルコ

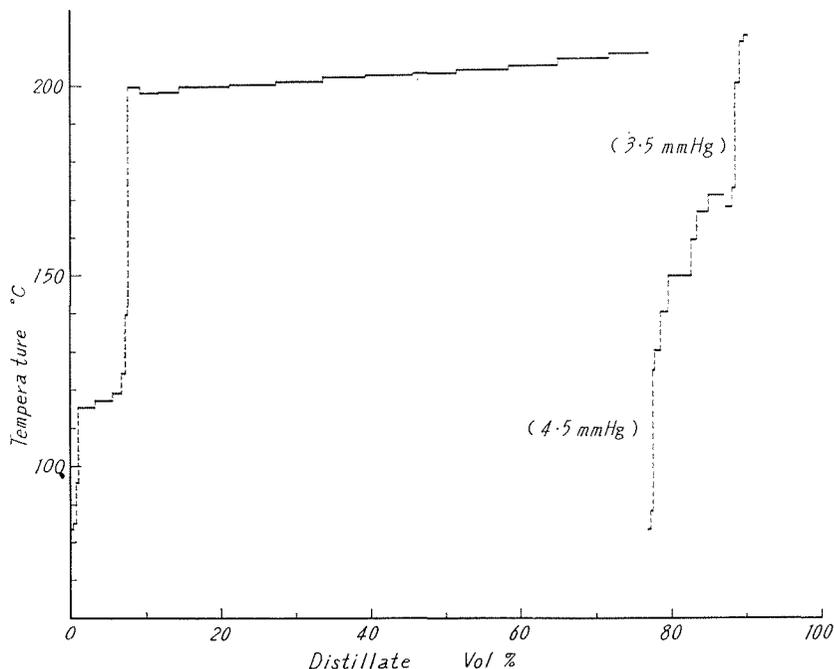


Fig. 2. Rectification curve of the reaction products.

ールの種々の異性体混合物, 4.5~3.5 mmHg の減圧下で留出した高沸点成分はオキソ反応生成物の2次の反応によって生成した含酸素化合物と推定される。これを明らかにするため, それぞれの留分について, ガスクロマトグラフィーによる分離, 官能基による化学分析, 赤外線吸収スペクトル測定を行なった。

ガスクロマトグラフィーによる分析では, Silicon DC 550 3 m のカラムを用い, 189~191 °C, キャリヤーガス He (40 ml/min) の条件で行なった。また, C₉ アルコールの異性体について検討するため, キャピラリーカラム Ucon LB-550 R-45 を用い, 水素炎イオン化検出器型で, 150°C の条件で分析した。

原料オクテンは前に述べたように各型の異性体混合物であるため, 生成したノニルアルコールも各種異性体混合物と推定される。精留結果から 195~208°C の沸点範囲にある留分がノニルアルコール混合物と考えられる。このガスクロマトグラムの一例として, 沸点 204.6~206.3°C の留分について, 熱伝導度型検出器による場合と水素炎イオン化検出器による高感度ガ

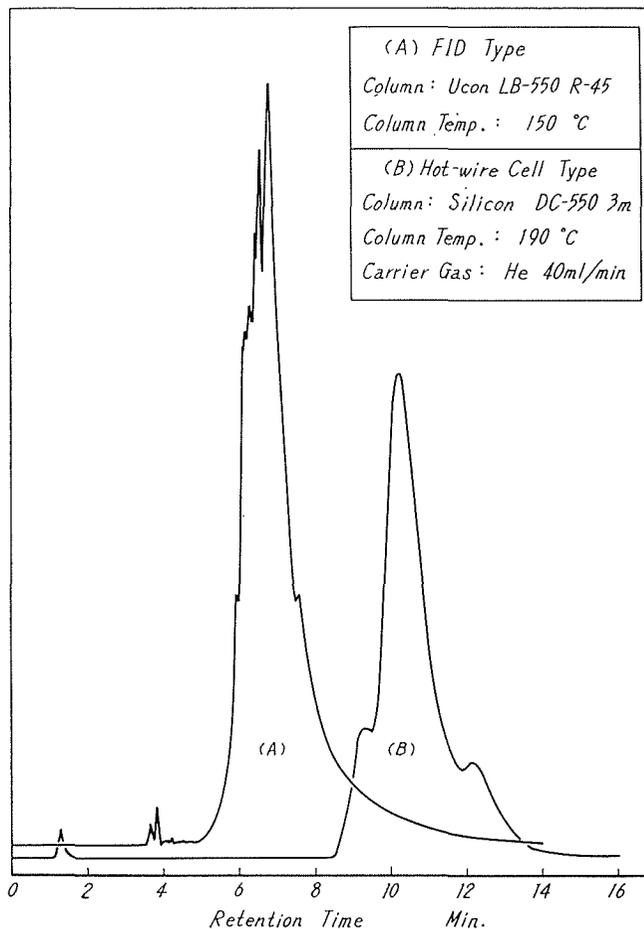


Fig. 3. Gas chromatograms of the oxo C₉ alcohol.
(bp 204.6~206.3°C)

スクロマトグラフィーによる場合とを Fig. 3 に示す。これから、このノニルアルコールは種々の異性体混合物であることが認められる。なお、この留分のヒドロキシル値は 390.0 であった。

赤外線吸収スペクトルについては、沸点 197.5~208.2°C の範囲の各留分は、すべてほぼ一致した吸収スペクトルを示し、とくに 1050 cm^{-1} 付近の第一級アルコールの特性吸収がいずれも強くあらわれている。一例として 204.6~206.3°C 留分の赤外線吸収スペクトルを Fig. 4 に示す。

原料オレフィンの構造とそのオキシ反応生成物の構造との関係についての、Keulemans⁴⁾、Hughes ら⁵⁾の報告によると炭素鎖の末端以外のところに二重結合を有するオレフィンのオキシ反応生成物と、末端に二重結合を有する異性体から得られる生成物とはほとんど同じ組成であるといわれている。たとえば、ジイソブチレンからはただ一種の C_9 アルコール、3, 5, 5 トリメチルヘキシルアルコールが生成する。

Keulemans らの研究によれば通常のオキシ反応条件下では直鎖オレフィンからは直鎖アルデヒドと側鎖のあるアルデヒドが約 50% ずつ生成し、側鎖のあるオレフィンの場合でも第 4 級炭素が生成されるようにアルデヒド基は付加しないと報告されている。

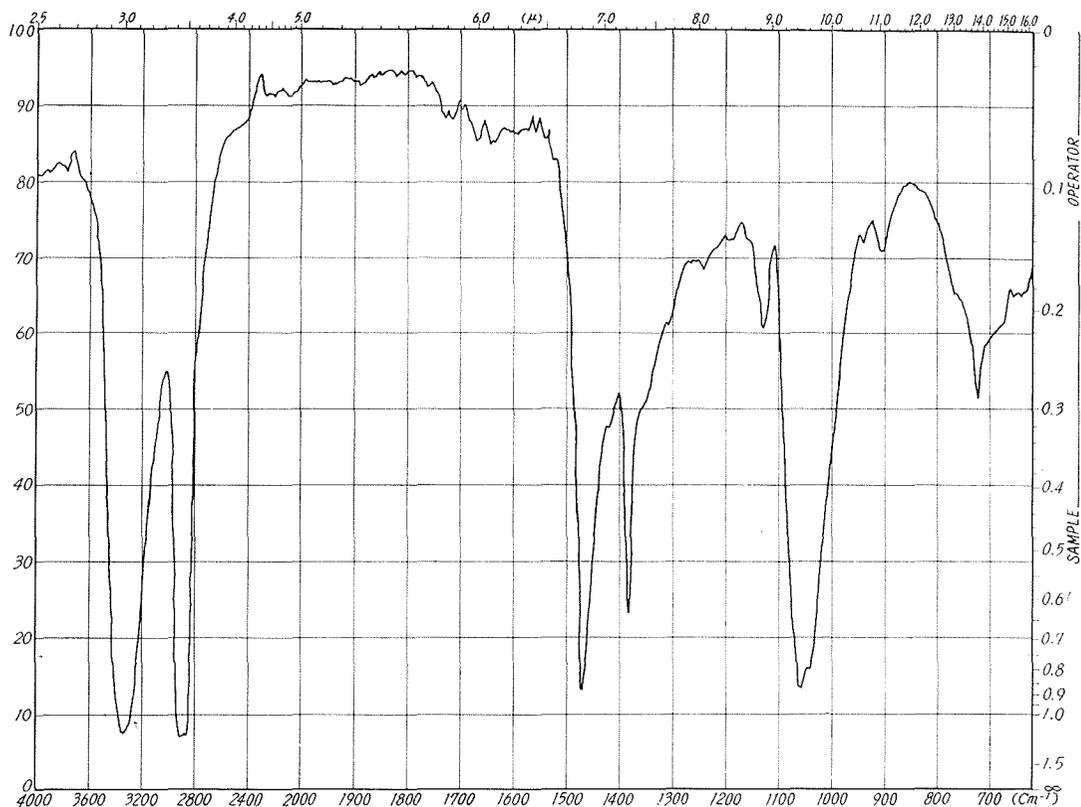
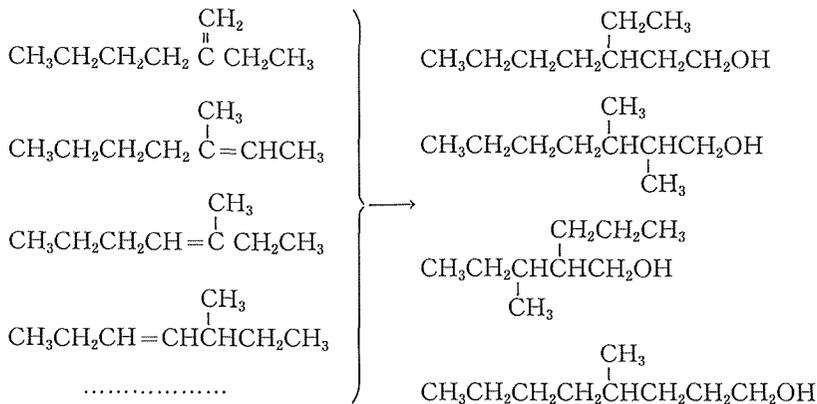


Fig. 4. Infrared absorption spectrum of the oxo C_9 alcohol.
(bp 204.6~206.3°C fraction)

したがって、この実験で得られるノニルアルコールは、メチル、エチルあるいはプロピル基などの分枝を有する第一級アルコールの混合物と推定される。たとえば、



などの C₉ アルコール混合物であろう。

さらに高沸点生成物について、137.5~141.5°C (4.5 mmHg) 留分 (No. 29) と 167.5~172.0°C (4.5 mmHg) 留分 (No. 33) との赤外線吸収スペクトルを Fig. 5 に示し比較した。これによ

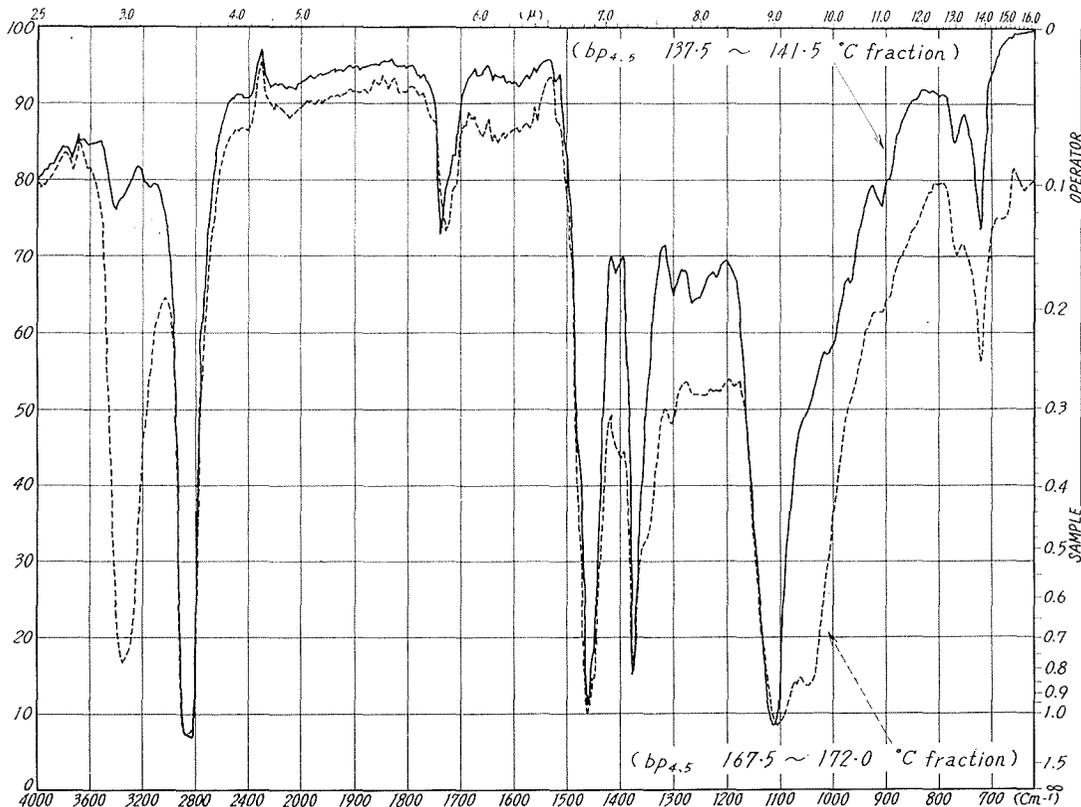
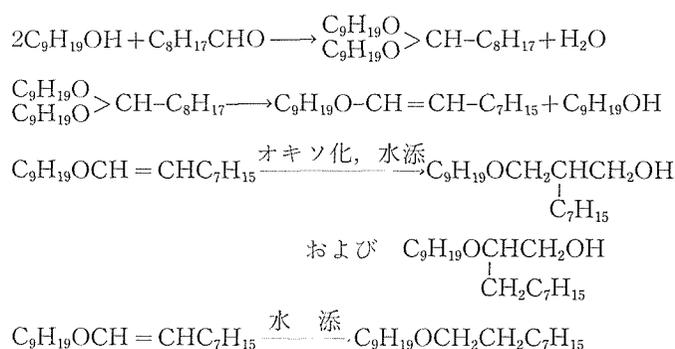


Fig. 5. Infrared absorption spectra of distilled oxo bottoms from C₈ olefin oxonation.

り、両者の留分には、カルボニル基 (1700 cm^{-1}) のわずかの吸収が認められるが、留分 No. 29 にはエーテル基 (1100 cm^{-1}) による吸収が強く、またこのヒドロキシル値は 0 であるのに対し、留分 No. 33 にはエーテル基の吸収とともにヒドロキシル基 (3300 cm^{-1} , 1050 cm^{-1}) の吸収が強く、このヒドロキシル値は 169.1 であった。したがって、これらの留分は、オクテンのオキシ化によって生成した C_9 アルデヒドあるいは C_9 アルコールの二次的重合あるいはオキシ化、水添などの反応により生成したエーテルおよびエーテルアルコール化合物を含むものと推定される。このことは Bartlett らの研究結果⁶⁾ から推定され、つぎのような副反応の結果、生成したと考えられる。



4. 総 括

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オクテンを用い、触媒として沈殿法によるケイソウ土担体の金属コバルトを用い、内容積約 2.4 l の反応塔により回分式でオキシ反応を行ない、 C_9 アルコールを製造する場合の触媒量とガス吸収量、生成物組成およびオレフィン反応率との関係を観察した。

$\text{H}_2/\text{CO}=1.0$ の組成の合成ガスを用い、オキシ反応温度 180°C 、反応圧 200 atm 、水添反応温度 300°C 、反応圧 170 atm とし、触媒使用量を金属コバルトとしてオクテンに対し、 $0.13\sim 2.0\text{ wt.}\%$ の範囲で変化させた場合、いずれもガス吸収は急速で、吸収量は化学量論値以上になった。また種々の触媒量における反応生成物の組成を比較すると、 0.25% の場合、 C_9 アルコール含有率が最も大きく 86.3% であり、パラフィン分は小さく 7.8% であった。触媒量の増加にしたがい、生成物中のアルコール含有率は減少し、パラフィンの含有率は増加した。この理由は触媒量の増加により、初期反応速度が大となり、反応熱による温度上昇のため原料オクテンの水添が一部進むものと考えられる。したがって、オキシ反応の最適温度範囲は割合に狭く、とくに触媒量が多い場合には反応温度の制御がきわめて重要である。

オキシ反応によって生成するアルデヒドはオキシ反応条件下で、さらにコバルトカルボニル触媒により一部アルコールに還元されたが、またコバルトカルボニルの分解によって生成する金属コバルトを触媒として水添され、全体としてほとんど完全にアルコールに還元された。

生成アルコールは分枝状 C₉ アルコールの混合物であり、また同時に副生する高沸点生成物中にはエーテルおよびエーテルアルコールの混在していることが赤外線吸収スペクトルや官能基分析により確認された。

(本報告の一部は昭和 38 年 8 月、日本化学会、日本分析化学会両北海道支部合同旭川大会で発表した)

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) 松原・土井・青村・大塚：本報告 157 頁
- 3) Treadwell, F. P.: "Analytical chemistry" Vol. II (1937), John Wiley & Sons.
- 4) Keulemans, A. I. et al.: Rec. trav. Chim., **67**, 298 (1948).
- 5) Hughes, V. L. et al.: Ind. Eng. Chem., **49**, 1999 (1957).
- 6) Bartlett, J. H. et al.: Ind. Eng. Chem., **51**, 257 (1959).