オレフィン酸化における最近の問題点

石 川 敏 夫

東京工業試験所 (東京都渋谷区本町 1)

Problems in the Field of Olefine Oxidation

Toshio ISHIKAWA

Government Chemical Industrial Research Institute Tokyo
(1-Chōme, Hon-machi, Shibuya-ku Tokyo)

1 は し が き

オレフィン系炭化水素の酸化によって得られる含酸素化合物にはオレフィンオキシド、飽和または不飽和のカルボニル化合物やカルボン酸類があって、これらはさらに各方面での重要な合成原料となりうる。近年、製造技術の向上によってオレフィン類が安価に大量に得られるようになってきたこと、またこれらの酸素酸化に関すること 2, 30 年来の成果に刺激されて、本分野に対する関心と期待はますます増大してきているように思える。

しかるに分子状酸素だけによる直接酸化では、まず酸素または被酸化物の活性化という手段を施さなければ反応はほとんど進行せず、単に外部からのエネルギー賦与によるだけでは並列、逐次酸化のため特定の酸化物を得るのに困難をきたし、分離精製が重要になってくる。したがってオレフィン酸化によって選択的に中間酸化生成物を合成する手段として特殊な酸化剤(酸素以外のもの、以下同様)を使用することが多く、しかもこれらによる酸化反応は最近の直接または間接酸素酸化の方法と密接な関係にあると考えられる。

そこで、このような酸化剤による酸化の数例について述べ、酸素(または空気)酸化の問題に触れたい。なお本稿ではエチレン、プロピレンおよび *iso*-ブチレンの酸化だけについて述べる。

2 酸化剤によるオレフィン酸化

一般にイオン化傾向の小さい重金属のイオンは容易に還元されやすく、電子受容の性質を持ち、酸化物や種々の形の塩として穏やかな酸化剤となるもので、それらによるオレフィン酸化では高い選択性が見られる。

塩化白金(II)とエチレンとの錯体はかなり古くから知られており 比較的安定な二量体 $[(C_2H_4)_2PtCl_2]_2$ で

のような構造を持ち、X線回折からオレフィンが白金に π 配位で結合し、白金の第四番目の配位座が炭素-炭素

二結重合の中心によって占められていると考えられる。塩化パラジウム(II)とエチレンの錯体についても最近研究が進み、やはり二量体 $[(C_2H_4)_2PdCl_2]_2$ (A形錯体)で白金錯体と同様な構造であろうとされている。白金錯体でも水の存在で加熱すると内部酸化還元反応によりアセトアルデヒドを遊離するが、それよりも不安定なパラジウム錯体ではさらに容易に行なわれる。また塩化パラジウム水溶液にエチレンを通ずると錯体の生成は認められないで直接にアセトアルデヒドができる^{1), 2)}。

(カルボニル化反応) (1)

Smidt ら³⁾はこれは錯体の分解速度が生成速度よりも大きいからであるとし、さらにこの反応が化学量論的に進行することを認めた。すなわち生成アセトアルデヒド 1 mol に析出する金属パラジウム 1 グラム原子が対応する。また塩化パラジウムは水溶液中では主としてクロル-オキシ錯体として存在するが、カルボニル化反応はまずパラジウムについているこの配位子がエチレンと置換してパラジウム-エチレン錯体が形成されてからこのエチレンが水の存在でパラジウム(II)によってアセトアルデヒドに酸化されるとした。Smidt ら³⁾は錯体の加水分解に対する種々の酸根の影響を調べて上記反応はエチレンが錯体内で部分的陽電荷を持ち、そこに OH^- イオンの求核的攻撃が行なわれ、エチレン分子中での水素転位さらに加水分解がなされることによるとした。

このようにして析出したパラジウムは塩化銅(II) (または塩化鉄)によって酸化される。

したがってさらに微量の酸化パラジウム存在下において Cu^{2+} はエチレンを酸化し、アセトアルデヒドが生成することになり、この反応も化学量論的に行なわれる。この場合塩化パラジウムは触媒と考えられる。

塩化銅の代わりに塩化鉄でもよいが、前者による方がパラジウムの酸化が容易でしかも後述する酸素酸化の場合にも有利である。

酸化水銀(II)は 500°C で分解するが、オレフィン類があるとかかなり低温でも水銀を遊離する。たとえば $200\sim 300^\circ\text{C}$ で担体上の酸化水銀にプロピレンを通ずるとすみやかに水銀が生じ、同時にアクロレインが生成する。水銀(II)によるこのような酸化はすでに前世紀末 Denigse⁴⁾ によって示されており、この場合はプロピレン-硫酸水銀錯体の分解によるアクロレインの生成であるが、石油系炭化水素から初めて不飽和アルデヒドが合成されたこととして注目値する。その後の du Pont 社⁵⁾ によるアクロレイン製造の計画はこのような考え方が基本になっている。すなわちこの方法は $50\sim 60^\circ\text{C}$ の酸性硫酸水銀溶液にプロピレンを通じ(変化率約20%)、高い選択率でアクロレインとするものである。このアクロレインは加熱によって遊離される。

Acrolein Corp. 社⁶⁾ の方法も硫酸水銀の温水溶液をプロピレン気流中に噴霧して生じた中間物 $[(\text{HgSO}_4 \cdot \text{HgO})_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_6]$ を直ちに分解してアクロレインを得ている。

du Pont 社では(4)式の Hg^+ を電気化学的に酸化して Hg^{2+} にもどし、再びプロピレン酸化に使用する。すなわち $\text{Hg}^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^+$ の酸化還元サイクルをアクロレイン合成に応用した。

Riley ら⁷⁾ によると二酸化セレンを用い $220\sim 240^\circ\text{C}$ でエチレンを酸化するとグリオキザールが得られ、 $120\sim 200^\circ\text{C}$ でプロピレンを酸化するとメチルグリオキザールが得られると述べているが、その後の峯川ら⁸⁾ または小南⁹⁾ によるとプロピレン酸化の場合メチルグリオキザールは得られず、反応温度を $200\sim 450^\circ\text{C}$ (特に $250\sim 350^\circ\text{C}$) に上げると高収率でアクロレインができることを示している。たとえば 323°C でリフラックス中の二酸化セレンにメタンで希釈したプロピレンまたは *iso*-ブチレン(10%)を 6 sec の滞留時間で通すと、プロピレンの場合86%がアクロレインに、10%が二酸化炭素に変化し、*iso*-ブチレンの場合80%がメタアクロレインに、11%が二酸化炭素に変化した。上記プロピレンからのアクロレイン生成は90%近くの高選択率である。

図-1 As^{5+} (ピロヒ酸)および $\text{As}^{5+}\text{-Fe}$ (ピロヒ酸鉄)によるプロピレンの酸化 (410°C), C_3H_6 (30%) + N_2 (70%) を 4l/hr で通ずる

著者ら¹⁰⁾ はヒ素(V)の酸化物によって高温でプロピレン、*iso*-ブチレンを酸化して、それぞれに対応する不飽和アルデヒドを得た。その際ある種の金属成分が共存するとこれらアルデヒドの生成速度はきわめて大きくなることを認めた。たとえば、図-1にピロヒ酸およびヒ酸鉄によるプロピレン酸化の比較を示したが、前者に比べて後者ではアクロレイン生成速度はきわめて速い。さらに Fe-As^{5+} 系による酸化を検討したところ、副生物はほとんど二酸化炭素で、反応当初の As^{5+} 高濃度状態ではこれらアクロレインと二酸化炭素の生成が

によって表わされることを推論した。しかもこの場合(5)の反応の割合が約90%($400\sim 470^\circ\text{C}$)で、*iso*-ブチレン酸化でも(5)に相当するメタアクロレイン生成反応の割合は約70%($470\sim 500^\circ\text{C}$)であった。

オレフィン類の硝酸酸化として最近知られているものに Escambia Chem. Corp. 社¹¹⁾ の *iso*-ブチレンの液相酸化法があって、二重結合炭素の酸化によって一挙に *iso*-ブチレンを α -オキシ-*iso*-酪酸にする方法である。中間には複雑な混合物が生成され、 α -ニトラト *iso*-ブチルアルデヒドおよび α -ニトラト-*iso*-酪酸無水物が多量に含まれるが、さらに、これらを加水分解して α -オキシ-*iso*-酪酸への転化を完結させる。直接酸化に関与するものは四二酸化窒素であるともいわれ、本反応は無触媒でも進行するが酸化バナジウムなどの存在下では反応は円滑に進行する。収率は80%以上得られるようになっている。さらに脱水によってメタクリル酸、脱水-エステル化(またはその逆)によってメタクリル酸エステルをつくる。酸化に使用した窒素化合物は90%が NO となり、これは空気酸化で最初の酸化状態にもどして再び使用する。

Escambia 法はオレフィンよりのメタクリル酸モノマー製造法として特色のある方法を用い、目的物への転換

はないかと考えられる。

いずれにしても液相酸素酸化ではこのような複雑な連鎖プロセスが考えられ、プチレン類になるとさらにこの複雑性は大きくなる。したがって自動酸化だけによっては選択的に目的物を得ることは困難となる。

Escambia Chem. Corp. 社¹⁷⁾によるとプロピレンを抗酸化性溶媒、マンガンまたはコバルト塩触媒を用いて加圧下で酸素（空気）酸化してプロピレンオキシドおよびグリコールの合計で比較的高い収率が示されている。一例を示すと、プロピオン酸マンガン触媒、ベンゼン溶媒、160~180°C、50 atm で反応して wt % でオキシド収率 55.2(mol 収率40%)、グリコール 36.1(mol 収率20%) 酸類 41.5、二酸化炭素 55.2、その他 5.2 となっている。この反応には上記複雑なプロセスも含まれて生成物は多様化し、さらに生成オキシドが副生する酸や水などによってグリコールや重合物になって、オキシド選択率は低下しているものと考えられる。

この反応についてナフテン酸マンガン触媒を用いて反応諸条件や添加物（重合抑制剤や酸中和剤）の影響を調べている例もあり¹⁸⁾、エステル使用によってオキシド選択率の向上を試みている例¹⁹⁾もあるが特によい結果は得られていない。

自動酸化によらないで、酸素酸化によってまず同一系内で前述したような過酸化物をつくり、これによる選択的なエポキシ化（式(7)）を利用しているものもある。*iso*-プロピルアルコール（または第二アミルアルコール）-カルボン酸-プロピレン系²⁰⁾やアセトアルデヒド-プロピレン系^{21), 22)}の酸素酸化などがあるが、これらでは同時にアセトンや酢酸などが生成される。また銀系の固体触媒を溶媒中に懸濁させ、これに分子状酸素とオレフィンガスを通じて、自動酸化方式を避けてオキシドを得ようとする方法も行なわれている²³⁾。

以上、オレフィンの液相酸素酸化によってオキシドを合成する試みが多数なされているが、いずれによってもオキシドだけを高い選択率で有利にうる手段は見当たらないようである。しかし Escambia 社の方法など副生物があっても分離精製が可能で、大量生産がコスト的に引き合うならばクロロヒドリン法のように塩素の使用や、したがって装置器材の腐食の問題がない点で有利となり実現の可能性も考えられる。

さて液相におけるオレフィン酸化で最も特筆される最近の進歩は Höchst-Wacker 法として知られる飽和カルボニル化合物、特にアセトアルデヒドおよびアセトンの合成であろう。低級オレフィン類から炭素数の等しい飽和カルボニル化合物を合成するには従来水および脱水素（または酸化）の二段工程の方式が採用されていた。これを一段にしようとする試みはかなり以前からなされていたが Smidt らの研究によって工業的実現をみるに

至った。

本研究の端緒は Smidt らが金属パラジウム-活性炭上にエチレン、酸素および水素の混合ガスを通じた際にこの跡のアセトアルデヒドが生成し、しかも塩酸酸性の塩化パラジウム液から得られたパラジウムでは特によく生成するのを認めたことによるといわれる²⁾。かれらはこの際金属パラジウムが担体上を分散すること、水素がなくてもアセトアルデヒドは生成するが水の存在が必要であること、さらに塩化銅や塩化鉄の存在はこの反応に有利であることを知った。

以上のようなことから Smidt らは金属パラジウムは酸素の存在下で、吸着された少量の酸によって溶解し、つづいてエチレンの作用によって再び金属として析出するものと推論した。

前述したように析出した金属パラジウムは塩化銅(II)によって容易に酸化されて高度の原子価状態になり（式(2)）、しかも塩化銅(I)の酸素酸化はきわめて容易にすみやかに行なわれる。かくして有効な“酸素運伝体”塩化第二銅と塩化パラジウムを用いることによりつぎの反応

は接触過程として説明された。

Smidt らはエチレン以外のオレフィン、さらにほかの多数の不飽和化合物に対する $\text{PdCl}_2 + \text{CuCl}_2 + \text{O}_2$ による酸化法を適用し、その結果を示しているが、表-2 にその中から数種のオレフィン酸化のものをあげた。二重

表-2

原 料	反応時間 (min)	反応温度 (°C)	生 成 物	収率(%)
エチレン	5	20	アセトアルデヒド	85
プロピレン	5	20	アセトン	90
1-ブテン	10	20	メチルエチルケトン	80
1-ペンテン	20	20	n-プロピルメチルケトン	81
1-ヘキセン	30	30	n-ブチルメチルケトン	75
1-ヘプテン	30	50	n-アミルメチルケトン	65
1-オクテン	30	50	n-ヘキシルメチルケトン	42
1-ノネン	45	70	n-ヘプチルメチルケトン	35
1-デセン	60	70	n-オクチルメチルケトン	34
1,3-ブタジエン	30	80	クロトンアルデヒド	34
1,4-ペンタジエン	15	20	2-ペンテン-1-アル	91
シクロペンテン	30	30	シクロペンタノン	61
シクロヘキセン	30	30	シクロヘキサノン	65
インデン	60	50	β-インダノン	66
スチレン	180	50	アセトフェノン	57
アリルベンゼン	30	40	ベンジルメチルケトン	76

結合炭素の両者とも水素原子を有し、錯体形成に際して立体障害を与えない構造のモノオレフィンではエチレン同様に反応は円滑に進行し、生成物はイオン反応で陰イオン付加における Markownikoff の法則に従うとしたときのものと一致する。すなわち前述のアルコールを経る二段合成法の生成物と一致するわけで、エチレン以外ではメチルケトンができる。

実施方式としては気相法、液相一段法（Höchst 法）お

表-3 エチレン酸化によるアセトアルデヒドの製造方式

方 式	気 相 法	液相一段法	液相二段法
カルボニル化と金属酸化反応	気相で同時に行なう	液相で同時に行なう	それぞれ液相で別に行なう
触 媒	$\text{PdCl}_2 + \text{CuCl}_2 + \text{FeCl}_3/\text{担体}$	$\text{PdCl}_2(1\sim 2\text{g}) + \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(100\sim 150\text{g}) + \text{濃HCl}(2\sim 4\text{mL}) + \text{水}(1\text{L})$	左とほぼ同じ
原 料	純エチレン(99%以上) 2~4 酸素(99%) 1 水	純エチレン(99.7%) 2 酸素(99%) 1	パラフィン混在のエチレンでも可 空気
条 件	100°C 以下, 常圧	100°C 前後, 6 kg/cm ²	100°C 前後, 12 kg/cm ²

図-2 反応時における電位差の変化

および液相二段法(Wacker 法)の三つが示されており、表-3 にはこれらを簡単にまとめた。またカルボニル化反応(1)と金属酸化反応(10)の進行に際しての溶液の酸化還元電位(E)の変化を図-2に示したが、カルボニル化反応が進むにつれて E は減少し、逆に金属酸化反応では増加する。溶液の酸化度は、式 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- + e^- \rightleftharpoons [\text{CuCl}_2]^-$ に従って $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ の E として表わすことができる。液相二段(空気)法では触媒液の酸化度は図中Bのように周期的に変化し、液相一段(酸素)法ではカルボニル化と金属酸化の両反応が同時に行なわれ、同一速度になるように操作されるから反応諸条件は適当な一定状態におかれ、Aのように一定酸化度を示す。なお本アセトアルデヒド製造の詳細に関しては江面²⁴⁾による解説ならびにその掲載文献などを参照されたい。

Smidt らの方法およびそれに関連する錯体について東工大斯波教授の解説、検討があり²⁵⁾、さらに同教授と共同研究者によって得られた速度論的な結果^{26), 27)}を用いてエチレンとプロピレンの酸化における機構の差異に触れている。すなわちオレフィン酸化速度で塩素イオンの次数がエチレンでは 1.06、プロピレンでは 2.21 となっている(ほかの PdCl_2 , H^+ やオレフィン圧の次数ではほぼ同じ)。このことからエチレン酸化では $[\text{PdCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons [\text{PdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^- \rightarrow [\text{PdCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4]^-$ となってこれからアセトアルデヒドができる(Smidt らの機構)が、プロピレン酸化では $[\text{PdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$ からさらに $[\text{PdCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] \rightarrow [\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_6]$ のようになり、これからアセトンができるのではないから推論している。この機構から

誘導されるプロピレン酸化の速度式での塩素イオンの次数は -2 となり実験結果のものに近い値となる。

Smidt らの研究は触媒としての錯体利用の実例を示し、有効酸素運伝体の組合せを用いて工業的实施に発展させたもので、高く評価される。これはさらにほかの錯体、触媒化学の分野における今後の進歩を促すものである。

4 オレフィンの気相酸素酸化

気相反応では比較的温度が高いため、ラジカル生成は無触媒でも行なわれるが、適当な酸化触媒や容易にラジカルを発生する臭化物、過酸化物などの存在によって助長される。(8), (9)式のようにしてラジカルが生成し自動酸化による連鎖機構も考えられるが、気相の場合には比較的連鎖長は短い。有効触媒は選択的な活性ラジカル生成および目的酸化物の段階で反応を停止させる役割を果たすものであろう。

無触媒酸化の研究も古くから行なわれ、各種酸化物の生成機構も種々のものが提出されてきた。また原料混合比、温度、圧力などの反応条件の検討によって中間酸化物への選択性を求めている例も見られる^{28)~30)}。しかし生成物の多様性はまぬがれ得ず、このような方法では重要な課題は分離精製の段階に移されるであろう。

ハロゲン化物などを添加して、オレフィンからのラジカル生成を誘発させるものもあるが、これだけでは、それ以降の反応は本質的には上記同様自動連鎖が多分に関与するためやはり生成物は多岐にわたり選択性の向上は望めないと考えられる。

高い選択性をうるための効果的な固体酸化触媒が1930年代よりつぎつぎに見出されてきた。まず Lefort³¹⁾によって、エチレン酸化によるエチレンオキシド合成用銀触媒が発見された。現在エチレンオキシド製造に世界各国でこの反応方式が行なわれ、いずれも銀系触媒が用いられている。

銀触媒上のエチレンの酸素酸化では生成するものはエチレンオキシド、二酸化炭素および水だけである。

これだけのものが、特に銀触媒面上でどのような機構によって生成するかについてはこれまでかなりの研究が種々の角度から行なわれてきている。

これを速度論的に初めて検討したといわれるTwigg³²⁾(ガラス毛担体付銀触媒, 200~350°C)によると、まず気相の酸素分子は触媒面上で解離して銀原子1個に1個の酸素原子が吸着する。この吸着酸素原子2個とエチレン1分子が反応するとホルムアルデヒドができ、これから以下吸着状態で一酸化炭素および水素を経てさらに二酸化炭素と水にまで酸化される。吸着酸素原子1個とエチレ

ン 1 分子の反応によってエチレンオキシドが生成する。

これに対して、Orzechowski ら³³⁾ (Cambron の銀カルシウム合金触媒, 234~275°C) は速度論的考察から、いずれも吸着酸素 1 原子とエチレン 1 分子とが反応する活性化エネルギーの異なった二つの並列反応が起こる。それぞれ中間に錯化合物を経るが、一つは C_2H_4O-Ag となってエチレンオキシドに行くかまたは Y-Ag (Y はアセトアルデヒドの異性体) に移り、ほかのコースは直接 Y-Ag になるもので、Y-Ag からはすみやかに二酸化炭素ができる。二酸化炭素への中間体として Twigg はホルムアルデヒドを考えているのに対し Orzechowski らはアセトアルデヒドを考え、さらにエチレン 1 分子と反応する吸着酸素原子の数にも差異がある。

このエチレン酸化の特徴は銀上だけでエチレンオキシドができ、ほかの金属上ではほとんど二酸化炭素になることである。そこで銀上に吸着された酸素は特殊な状態にあるとして研究した Lyubarskii³⁴⁾ (ガラスフィラメント上の銀膜) によると、触媒の電気伝導度は酸素の吸着によって減少し、少量のエチレンの導入によって急激に増大する 図-3 のような結果が得られた。このことから吸着酸素は $[O_2^-]$ イオンとなり、これがエチレンと反応してエチレンオキシドと $[O^-]$ が生成し、 $[O^-]$ はさらにエチレンと反応して $[HOCHCH_2]$ を経て $2CO_2 + H_2O + e$ となり、この e は再び $[O_2^-]$ 生成反応に関与すると考えられた。

図-3 電気伝導度と反応成績

以上の Lyubarskii と同様、Kurilenko ら³⁵⁾ も半導体の面からこの反応を解釈した。しかし Kurilenko らは帯電した酸素は O^{2-} となって吸着し、これとエチレンからエチレンオキシドと e またはビニルアルコールと e ができる場合を考えている。ビニルアルコールは直ちに酸化されて二酸化炭素と水が生成するとした。

以上は本反応に関する研究の一部であるが、中間体として種々のものが考えられている。また速度式もそれぞれの立場から異なったものが提出され、この点工業反応速度式についても同様である。反応機構と関連させた統一的な速度式を求めることが要望されている³⁶⁾。

銀触媒を用いる本反応の助触媒、完全燃焼抑制剤、操作条件、装置などにきわめて多数の研究が行なわれており、実施方式には代表的なものとして固定床で空気 (Scientific Design 社)、または酸素 (Shell Developm. 社) を用いるものおよび流動床で空気を用いるもの (Atlantic Refining 社) などいずれも循環反応方式のものがあげられている³⁷⁾。

現在ほかの触媒はもちろん、銀触媒上の酸素酸化でもプロピレンからのプロピレンオキシドの合成はなされていなく、オレフィンの気相酸化における一課題となっている。おそらくこれはプロピレン (およびそれにより高級のオレフィン) では脱離しやすい α -水素が存在することおよびこれらオレフィンとエチレンの二重結合にはかなり異なった性格があることのためと考えられる。

プロピレン酸化によるアクロレインの合成は上述のエチレンオキシド合成とともに気相接触酸化における最も進展した分野といえる。この反応に初めて用いられた触媒は亜セレン酸銀で酸化銅が助触媒として加えられた³⁸⁾ が寿命に難があった。Distillers 社³⁹⁾ は酸化銅(II)系の触媒上に空気過剰の混合原料とセレンの微量を導入する方法を開発した。Shell Developm. 社はプロピレンよりアクロレイン製造にアリルクロリド、アリルアルコール (またはジアリルエーテル) を経る方法を用いていたがプロピレン過剰雰囲気中で亜酸化銅系触媒を用いる直接酸化法⁴⁰⁾ の採用に切り換えた。Sohio 社⁴¹⁾ もこれと同様な雰囲気中で Mo-Bi 系触媒を用いる方法を見出した。この Mo-Bi 系触媒はそれによるアクロレイン合成能と生成濃度が高く、さらにアンモオキシデーション触媒⁴²⁾ としても通用する点で工業的価値を有し、また触媒主成分の組合せが特異な点できわめて興味を持たれる。著者ら⁴³⁾ もプロピレン過剰雰囲気中でヒ素系多成分触媒特に Fe-As 系 2 成分、3 成分または Mo-As 系 3 成分触媒がアクロレイン合成能を有することを認めた。そのほか Distillers 社⁴⁴⁾ の Sn-Sb 系触媒、Socony Vacuum Oil 社⁴⁵⁾ の Te-系触媒、京大新宮教授ら⁴⁶⁾ の Cu-Ag 触媒 (いずれもプロピレン過剰) などがある。

上記系統の触媒は一般には *iso*-ブチレンよりのメタクロレイン合成にも通用するが、北原ら⁴⁷⁾ は V-Mo-P-Al スポンジ触媒 (空気過剰) がメタクロレイン合成用に有効であることを示した。

以上のアクロレイン合成法の中で Distillers 社のものだけが空気過剰の混合原料を使用しており、たとえば酸化銅(II)-シリカ上に微量のセレン蒸気を混合した 2% プロピレン-空気混合ガスを通じながら約 320°C で反応する。これによるとプロピレンがほとんど反応して回収する必要がなく、アクロレイン単流収率が高いという長所があるが、生成アクロレイン濃度が低く、これが本法

図-4 プロピレンの空気酸化

の欠点である。

小南⁴⁸⁾は Distillers 社の方法を詳細に検討した。まず本反応での原料混合比の影響について 図-4 の結果を得た。これによると、アクロレイン単流収率は O_2/C_3H_6 の mol 比の増加とともにプロピレン高濃度域では直線的に上昇し、低濃度域では一定であった。この両直線の交点(折点)の位置は原料中のプロピレン濃度ではなく O_2/C_3H_6 の mol 比に依存するとの予想から直接酸素を用いた反応の結果が図の直線上に乗ることを認め、この予想を確かめた。二酸化セレンがプロピレンを酸化してアクロレインとすることはすでに述べたが、さらに小南⁴⁹⁾はこの反応におけるセレンの役割、酸化銅の役割、二酸化セレン濃度の影響などを調べ、機構に関してつぎの結論を得ている。すなわち、供給された微量のセレンは酸化銅(II)表面でこれと反応して二酸化セレンと酸化銅(I)ができる。後者は酸素ガスによって酸化銅(II)にもどされる。二酸化セレンの一部は系外に出るがほかは酸化銅(II)と反応して銅セレンナイトをつくる。プロピレンは触媒面上に化学吸着した二酸化セレンまたは銅セレンナイトと反応してアクロレインとなり、これによって生じたセレンは再び以上の酸化サイクルを繰り返すことによってアクロレイン合成に対して接触的に働らく。

さらに二酸化炭素の生成はおもに酸化銅(II)上で

によって行なわれるとした。低濃度域では(15)、(17)が律速でともにプロピレン分圧に一次、高濃度域では(14)、(16)が律速でともに酸素分圧に一次として反応結果がよく説明される。

アクロレイン合成が触媒面上の二酸化セレンまたは銅セレンナイトによって遂行されることが明らかとなったので、小南は本反応でこれらの濃度を高めるか、または生

記号	使用試薬*	ガス雰囲気	状態	温度(°C)
a	Li-As ³⁺ (1:1)	5% O ₂ +95% N ₂	流通	410
b	Fe-Li-As ³⁺ (1:3:3)	5% O ₂ +95% N ₂	流通	410
b'	Fe-Li-As ³⁺ (1:3:3)	常圧で N ₂ にて置換	静止	410
b''	Fe-Li-As ³⁺ (1:3:3)	減圧で吸着 O ₂ を脱離後 He 置換	静止	410
c	Li-As ³⁺ (1:1)	11.0% iso-C ₄ H ₈ +89.0% 空気	流通	470
d	Fe-Li-As ³⁺ (1:3:3)	11.0% iso-C ₄ H ₈ +89.0% 空気	流通	470

* カッコ () 内は成分原子比を表わす, Fe はすべて Fe³⁺ のもの。

図-5 As³⁺ 成分の酸化による As⁵⁺ の生成

成速度を速めればアクロレイン高濃度合成が可能であるとし、Distillers 法の欠点を改良した。すなわちこのようにして 図-4 の折点をプロピレン高濃度側に移動させることができた。

これまで接触毒と考えられていたセレンについて、これがアクロレイン合成で触媒の主要成分として直接反応の機作に関与することを実証した点に小南らの研究の意義が認められる。

ヒ素(V)の化合物、特にヒ酸鉄によるプロピレン酸化、iso-ブチレン酸化についてはすでに述べたが(式(5)), 著者ら¹⁰⁾はさらにこの際に生成する As³⁺ の As⁵⁺ への酸化について検討した。図-5 はその結果で、A.R. (As⁵⁺/As) は試薬中の全 As 量に対する生成 As⁵⁺ 量の原子比を示す。410°C で 5% O₂+95% N₂ の混合ガスを通じた場合、Fe が共存しないと As³⁺ への酸化はあまり認められないが、Fe が共存するとすみやかに酸化が行なわれる(a と b)。また酸素が存在しなくても Fe³⁺ は As³⁺ を酸化することもわかった(b' と b'')。すなわち Fe 成分は As³⁺ の酸素酸化

を促進する。つまり鉄成分の共存するヒ素系触媒は(5)式と(18)式からなるサイクルによって表わされるオレフィンの気相接触酸化による不飽和アルデヒド合成反応⁴⁹⁾

において接触能を有することになる。

亜酸化銅系触媒の活性についてはかなり検討されている。Popova ら⁵⁰⁾は担体上の Cu はその反応条件によって $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$ の平衡混合物を形成し、その組成が活性を支配するもので、 $\text{Cu}_2\text{O}:\text{CuO}=\text{約}70:30$ のとき最高のアクロレイン合成能が示され、金属 Cu が生成すると選択性は急激に低下すると述べている。Margolis ら⁵¹⁾はアクロレインおよび二酸化炭素の生成速度はともに気相中の酸素圧の一次に比例し、プロピレン圧には無関係であるとしている。さらに Margolis ら⁵²⁾は半導体の面からこの反応の機構を考えた。すなわち種々の反応物が吸着されたときに亜酸化銅の表面は荷電するので、吸着分子の電荷は電子仕事関数の変化から求めることができるとした。その結果、吸着状態で酸素は負に、その他のプロピレン、アクロレイン、水などは正に帯電し、これらのことから本反応でのアクロレイン、二酸化炭素、ホルムアルデヒド、水などの生成経路を説明している。これによるアクロレイン生成機構ではプロピレンが二重結合の切断なしにメチル基で酸素分子イオン上に吸着されてヒドロパーオキシドができて、これが分解してアクロレインと水になるとしている。

以上に対し、Shell Developm. 社の Emeryville 一派^{53), 54)}は同位元素を有するプロピレンを Cu_2O または Mo-Bi 系触媒上で酸化した一連の研究を行なっている。まず $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Celite VIII}$ 触媒を用いた 1-プロピレン-3- ^{13}C 約50%を含むプロピレン酸化で生成したアクロレインのカルボニル基中の ^{13}C 含有率が初めのプロピレン中の ^{13}C 含有率の値に対して50~55%であることを認めた。そこでかれらはつぎの各コースのうち(20)式のものによって最もよく上記事実が説明されるとした (C は ^{13}C を表わす)。

つまり(19)式で反応したものの ^{13}C はすべてアクロレインのカルボニル基にはいり、(21)や(22)式では全然はいらないことによって実験結果を説明できない。メ

表-4 1-プロピレン-3-D の酸化と生成物中の重水素分布

触 媒	原 料 混 合 比				反応温度 (°C)	ア ク ロ レ ン 転 化 率 (%)	生 成 物	生成物中の重 水素含有率%	
	C_3H_6	O_2	NH_3	He				一重水 素化合物	二重水 素化合物
Cu_2O	5	1	0	4	350	12	ア ク ロ レ イ ン	60.8	1.3
Cu_2O	5	1	2.5	4	410	6	ア ク リ ロ ニ ト リ ル	41.2	2.9
Mo-Bi	1	1	0	4	450	39	ア ク ロ レ イ ン	62.5	1.6
Mo-Bi	1	1.8	1.5	3.2	450	38	ア ク リ ロ ニ ト リ ル	43.9	—

チル基における脱水素が行なわれてアリル中間体ができこれが酸素付加が行なわれる前に急速に異性化するコース(20)によってアクロレインが生成するとした。

つぎに Cu_2O 系および Mo-Bi 系触媒を用いて 96% の 1-プロピレン-3-D のものからのアクロレインおよびアクリロニトリル生成反応を行ない両生成物中の重水素分布を調べて 表-4 のように両触媒でほぼ近似した値が得られた。このことから両触媒での酸化の機構は同一のものと考えられ、さらにかれらは前記 ^{13}C のプロピレンの酸化による機構をも含めて反応経路をつぎのように示している。

コースに示した数字は各段における水素引抜きの相対的な確率を意味する。Z は重水素および軽水素引抜きの速度定数の比 k_D/k_H を表わし、第一段と第二段で等しいとした。またアクリロニトリル生成段階では、アクリロニトリルの生成量のいかんにかかわらずアクロレイン中の重水素含有率が実験的に等しいことから、ここでは同位体効果はないものと考えている。以上のことから、Z の値として Cu_2O 触媒に関し、アクロレインおよびニトリルの結果からそれぞれ 0.58 および 0.49、Mo-Bi 触媒に関し、同様にそれぞれ 0.50 および 0.49 が得られた。

このように異なった触媒 Cu_2O 系、Mo-Bi 系で幾多の類似した結果が得られたことは興味深い。

以上は Shell-Emeryville における研究の一部を紹介したのであるが、さらに同様の触媒上での種々のオレフィン類の酸素酸化、異性化、酸化的脱水素などの研究がある^{55), 56)}。同位元素化合物も用いられ、本接触反応の研究の一方を示すものとして今後の成果が注目される。

気相接触酸化において、エチレンのエポキシ化では銀系触媒だけが有効であったが、プロピレン酸化によるア

クロレイン合成では亜酸化銅系の一成分触媒以外にもかなりの多成分有効触媒がわかり、それらについての知見も幾多得られてきた。これら触媒間に共通する性格とアクロレイン合成能との間に存在する普遍的関係を求めることが今後の課題であろう。

不飽和カルボン酸の合成として、不飽和アルデヒドを酸化する方法^{57), 58)} 以外にオレフィンの直接酸化の方法^{59), 60)}も最近見られるようになったが、ほとんどが特許であるためその反応の詳細は明らかでない。その際中間に不飽和アルデヒドが生成するか否かが問題となり、それによって研究の方法も異なってくるものと考えられる。

また C₄-オレフィンよりの無水マレイン酸合成もあるが本稿では省略する。

5 あ と が き

オレフィンの酸化特に接触酸化は近年著しい進展を見せている分野なので記述できなかった面も多いと考えられる。それらの一部は上述のように酸化剤酸化である程度は説明できるが、特に気相接触酸化などでは触媒表面での反応機作が重要な因子であるため、異なった種々の角度からの知見が必要であろう。半導体の面からの研究や同位元素を含むオレフィンの酸化など興味が持たれる。

またこれまでに多く検討されてきた酸素吸着以外に最近オレフィンの直接吸着が問題とされている。これは研究方法にかなりの困難性が考えられるが、オレフィン過剰雰囲気による反応ではこの点の知見が重要と考えられるので、その成果が待たれる。(昭和40年6月8日受理)

文 献

- 1) F.C. Phillips, *Amer. Chem. J.*, **16**, 255 (1894)
- 2) J. Smidt *et al.*, *Angew. Chem.*, **71**, 176 (1959)
- 3) J. Smidt *et al.*, *Angew. Chem.*, **74**, 93 (1962)
- 4) G. Deniges, *Compt. rend.*, **126**, 1147 (1898)
- 5) du Pont, *U.S.*, 2,197,258
- 6) Acrolein Corp., *Brit.*, 531,001 (1940); *U.S.*, 2,334,091 (1944)
- 7) H.L. Riley *et al.*, *J. Chem. Soc.*, **1932**, 2342
- 8) 峯川ら, 特許公告 No. 460, 昭和38年
- 9) 小南, 工化, **65**, 1514 (1962)
- 10) 石川ら, 工化, **67**, 1391 (1964)
- 11) Escambia Chem. Corp., *U.S.*, 2,847,453 (1958); 特許公告 No. 3566, 昭和36年
- 12) 堤, “酸化の化学とその工業”, p. 213-39 (1959) 南江堂
- 13) J. Gordon, “Hydrocarbon Precessing & Petr. Refiner”, **41** (4), 141; (5), 185 (1962)
- 14) Kirk-Othmer, “Encyclopedia of Chem. Tech.”, 1st Supp. p. 634
- 15) 太田, “石油化学プロセス”, **1**, 分解・酸化, p. 169, (1964) 朝倉書店
- 16) 堤, “酸化の化学とその工業”, p. 209, 253 (1959) 南江堂
- 17) Escambia Chem. Corp., *U.S.*, 2,780,634 (1957); 2,784,202 (1957)
- 18) 今村ら, 日本化学会第16年会 (1963)
- 19) Monsanto Chem. Co., 特許公告, No. 17908, 昭和39年
- 20) 森川ら, 特許公告, No. 19427, 昭和39年
- 21) 広木ら, 特許公告, No. 12912, 昭和39年
- 22) 伊香輪ら, 石油学会誌, **6**, 864 (1963)
- 23) 新宮, 特許公告, No. 759, 昭和32年, No. 18662 昭和38年
- 24) 江面, “ユニットプロセスシリーズ”, **1**, 酸化, p. 220-42 (1963) 化学工業社
- 25) 斯波, “触媒工学講座”, **7**, p. 151-66 (1964) 地人書館
- 26) 桐生, 斯波, 第4回石油学会研究発表会 (1961)
- 27) 堂園, 斯波, 日本化学会第15年会 (1962); *Bull. Jap. Petr. Inst.*, **5**, 8 (1963)
- 28) Celanese Corp., *U.S.*, 2,689,253 (1954)
- 29) Linde Air Products Co., *U.S.*, 2,530,509 (1950)
- 30) 神谷, 石油学会誌, **5**, 573 (1962)
- 31) T.E. Lefort, *U.S.*, 1,998,878 (1935)
- 32) G.H. Twigg, *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 284 (1946)
- 33) A. Orzechowski *et al.*, *Can. J. Chem.*, **32**, 415, 432, 443 (1954)
- 34) G.D. Lyubarskii, *Doklady*, **110**, 112 (1956)
- 35) A.J. Kurilenko *et al.*, *Zhur. Fiz. Khim.*, **32**, 797; 1,043 (1958)
- 36) 越後谷, “触媒工学講座”, **7**, p. 56-67 (1964) 地人書館
- 37) P.W. Sherwood, *Oil Gas J.*, **55** (39), 81; (40), 150 (1957)
- 38) Batt Memorial Inst., *U.S.*, 2,383,711 (1945)
- 39) Distillers Co., *U.S.*, 2,716,665 (1955)
- 40) Shell Developm. Co., *U.S.*, 2,451,485 (1948)
- 41) Standard Oil Co. (Ohio), *Brit.*, 821,999 (1959); 特許公告 No. 3563 昭和36年
- 42) Standard Oil Co. (Ohio), *U.S.*, 2,904,580 (1959); 特許公告, No. 587, 昭和36年
- 43) 石川ら, 工化, **67**, 1015, 1018, 1021, 1386 (1964)
- 44) Distillers Co., *Brit.*, 864,666 (1961)
- 45) Socony Vacuum Oil Co., *U.S.*, 2,643,269 (1953); 2,669,586 (1954)
- 46) 新宮ら, 石油学会第3回研究発表会 (1960)
- 47) 北原ら, 理研報告, **38**, 45-80 (1962)
- 48) 小南ら, 工化, **65**, 1510 (1962)
- 49) 小南, 工化, **65**, 1517, 1520, 1522, 1525, 1528, 1531 (1962)
- 50) N.I. Popova *et al.*, *Izvest. Vysshikh. Ucheb. Zavedenii Khim. i Khim. Tekhnol.*, **2**, 926 (1959); *C.A.*, **54**, 11978 a (1960)
- 51) O.V. Isaev, L. Ya. Margolis, *Kinetika i Kataliz.*, **1**, 237 (1960)
- 52) L. Ya. Margolis *et al.*, *Kinetika i Kataliz.*, **1**, 431 (1960)
- 53) H.M. Voge *et al.*, *J. Catalysis*, **2**, 58 (1963)
- 54) C.R. Adams *et al.*, *J. Catalysis*, **2**, 63 (1963)
- 55) C.R. Adams *et al.*, *J. Catalysis*, **3**, 379 (1964)
- 56) C.R. Adams *et al.*, *J. Catalysis*, **3**, 549 (1964)
- 57) Standard Oil Co. (Ohio), *U.S.*, 2,881,212; 2,881,213; 2,881,214 (1959)
- 58) Distillers Co., *Brit.*, 878,802 (1961)
- 59) E.I. du Pont de Nemours & Co., *Brit.*, 893,077 (1962); 特許公告 No. 4209 昭和37年
- 60) Farbenfabriken Akt-Gesellschaft, 特許公告 No. 14562 昭和38年