[ノート]

ペンタンの気相酸化反応における 2-メチルテトラヒドロフランの生成経路

長田秀夫^{†1)*}, 山本教広^{†2)}, 瀧山吉宏^{†1)}, 岸田昌浩^{†1)}, 若林勝彦^{†1)}^{†1)} 九州大学工学部化学機械工学科, 812 福岡市東区箱崎 6-10-1^{†2)} 東ソー(株)南陽工場技術部, 746 山口県新南陽市開成町 4560

(平成 6 年 9 月 26 日受理)

ペンタンの気相酸化反応を無触媒条件下で行った。その結果、反応温度が比較的低い場合には主生成物は 2-メチルテトラヒドロフラン (2-MTHF) およびペンテン類であったが、反応温度が上昇するに伴いペンタンの分解生成物であるエチレン、プロピレン、およびブテン類の生成が増加した。反応ガスの滞留時間が約 35 s でペンテン類の収率が極大となった。2-MTHF は滞留時間が短いところでも多少生成したが、ペンテン類の収率が減少する約 35 s 以上では 2-MTHF の収率は急速に増加した。ペンテン類の気相酸化反応も行ったところ、1-ペンテンから 2-MTHF が高い収率で生成した。これらの結果から、ペンタンの気相酸化反応による 2-MTHF の生成は滞留時間が短いつまり反応初期においてはペンタンから生成したベンチルラジカルへの酸素の付加により起こるが、滞留時間の長いつまり反応時間が長いところではペンタンから生成した 1-ペンテンに酸素が付加して起こる反応が優勢になると考えられる。

1. 緒 言

石油留分, LNG, および LPG の有効利用の観点から, ここ数年アルカンの効率的活性化は多方面において重要なテーマとして位置づけられ, 活発な研究が進められている。その中でも C₁~C₅ のアルカンはそのままでは利用価値が低く大部分が燃料として用いられているだけで, 価値の高い物質に転換するプロセスも少ない。したがって, これら C₁~C₅ のアルカンの接触酸化反応により化学工業原料として有用な含酸素化合物中間体を高収率, 高選択率で得るための研究を行うことは意義のあることである。

ブタンの接触酸化反応については多くの研究例が報告されており, なかでもピロリン酸ジバナジルを触媒として用いると高い選択率で無水マレイン酸が得られることが知られている^{1)~5)}。また, プロパンの接触酸化反応によるアクロレイン合成^{6)~11)}, エタンの接触酸化反応によるアセトアルデヒド合成に関する報告もなされている^{7), 12)~15)}。さらに, 最近ではメタンの接触部分酸化反応によるホルムアルデヒド¹⁶⁾およびメタノール^{17)~19)}の合成, および接触酸化カップリングによる C₂ 炭化水素の合成²⁰⁾が活発に研究されている。このように C₄ 以下の直鎖炭化水素については比較的研究がなされているが, C₅ 炭化水素であるペンタンに関する研究例はほとんどない^{21), 22)}。

我々は, このように研究例の少ないペンタンについて接触酸化反応により有用な含酸素化合物を得るための研究を行っている。本研究では, その予備検討として無触媒条件下でのペンタ

ンの気相酸化反応を行ったところ 2-メチルテトラヒドロフラン (2-MTHF) が比較的高い選択率で生成した。そこで, 2-MTHF の生成に関して反応温度等の影響を調べるとともに, ペンタンの脱水素生成物であるペンテン類 (1-ペンテンおよび 2-ペンテン) についての気相酸化反応を行い, ペンタンからの 2-MTHF の生成経路について考察した。

2. 実 験

反応は通常の常圧流通式反応装置で行った。反応管には内径 8 mm φ, 長さ 240 mm のバイレックス製のガラス管を用いた。ペンタンおよびペンテンは飽和器を通して供給し同伴ガスとして窒素を用いた。酸素供給は純酸素ガスを用いて行い窒素により所定の分圧に調整した。反応ガス組成は炭化水素分圧 20 kPa, 酸素分圧 0~20 kPa, および窒素分圧 60~80 kPa とし, 反応ガス流速は 60 ml/min とした。反応温度は 523~773 K まで変化させた。反応ガスの滞留時間を変化させるために α-アルミナを充てんした。反応ガスおよび生成ガスの定量分析にはガスクロマトグラフを用い, 含酸素化合物の分析は 373 K に保持したガスサンプラーから直接オンラインでガスクロマトグラフ質量分析装置により行った。

転化率, 収率, および選択率は以下の式から求めた。

$$\text{転化率 (\%)} = \left\{ 1 - \frac{\left(\begin{array}{c} \text{反応物の} \\ \text{モル数 (出口)} \end{array} \right)}{\left(\begin{array}{c} \text{反応物の} \\ \text{モル数 (入口)} \end{array} \right)} \right\} \times 100$$

* 連絡先

化学工学会佐賀大会にて口答発表 (平成 3 年 6 月 6 日)。

$$\text{収率 (\%)} = \frac{\left(\frac{\text{生成物のモル数(出口)}}{\text{ペンタンのモル数(入口)}} \right) \times \left(\frac{\text{生成物の炭素数}}{\text{ペンタンの炭素数}} \right)}{\left(\frac{\text{ペンタンのモル数(入口)}}{\text{ペンタンの炭素数}} \right)} \times 100$$

$$\text{選択率 (\%)} = (\text{収率/転化率}) \times 100$$

3. 結 果

3.1. ペンタンの反応

酸素分圧が 20 kPa 以下の炭化水素リッチの反応条件下でペンタンの酸化反応を行った。含酸素化合物として 2-MTHF, アセトン, プロピオンアルデヒド, およびアセトアルデヒドが主に生成し, 炭化水素としてペンテン類, ブテン類, プロピレン, およびエチレンが生成し, プロパン, エタン等のアルカン類はほとんど生成しなかった。完全酸化生成物である酸化炭素(二酸化炭素および一酸化炭素)の生成は酸素分圧の比較的低いところでも微量ながら認められた。

3.1.1. 反応温度の影響

滞留時間が 55 s の条件において反応ガスにペンタン (20 kPa)-酸素 (20 kPa)-窒素 (60 kPa) の混合ガスを用いて反応温度を 573~773 K まで変化させて反応を行った。ペンタンおよび酸素転化率の反応温度依存性を Fig. 1 に示す。ペンタンの転化率は反応温度の上昇とともに増加したが, 酸素の転化率は逆に反応温度の上昇とともに低下した。後で述べるが, この酸素転化率の低下は反応温度の上昇により酸素消費の少ない分解生成物が増加したためだと考えられる。含酸素化合物, 炭化水素, および一酸化炭素と二酸化炭素の酸化炭素の選択率の反応温度依存性を Fig. 2 に示す。含酸素化合物全体の選択率は反応温度の上昇とともに低下し, 逆に炭化水素全体の選択率は増加した。これに対し, 酸化炭素の選択率は反応温度に依らずほぼ一定であった。一方, 生成物の含酸素化合物および炭化水素の中でそれぞれの主生成物である 2-MTHF およびペンテン類の選択率は反応温度の上昇とともに低下した。また, ペンタンの分解生成物であるエチレン, プロピレン, およびブテン類の選択率は反応温度の上昇とともに増加した。これらの結果から, 反応温度の上昇とともに酸素消費の少ない分解反応が進行し易くなるために, 反応温度の上昇とともにペンタンの転化率が増加するにもかかわらず酸素の転化率が低下したものと考えられる。

酸素分圧を低くしたペンタン (20 kPa)-酸素 (4 kPa)-窒素 (76 kPa) の場合でも反応温度を 523~673 K まで変化させて実験を行ったが, 転化率および選択率の温度依存性は酸素分圧が 20 kPa の場合と同様であった。

3.1.2. 酸素分圧の影響

滞留時間が 55 s の条件において酸素分圧を 0~20 kPa に変化させて反応を行い, 酸素分圧に対する反応特性の変化を調べた。ペンタンおよび酸素転化率の酸素分圧依存性を Fig. 3 に示す。酸素分圧が 0 kPa のとき, つまりペンタンのみでは炭化水素, 含酸素化合物を問わず生成物は認められなかったが, 酸素分圧の増加に伴いペンタンおよび酸素の転化率は単調に増加した。含酸素化合物, 炭化水素, および酸化炭素の選択率の酸素分圧依存性を Fig. 4 に示す。炭化水素の選択率は酸素分

Pentane pressure, 20 kPa; oxygen pressure, 20 kPa; nitrogen pressure, 60 kPa feed gas rate, 60 ml/min; residence time, 55 s.

Fig. 1 Relationship between Pentane and Oxygen Conversions and Temperature for Pentane Oxidation

Reaction conditions are the same as in Fig. 1.

Fig. 2 Relationship between Temperature and Selectivities to Oxygenates, Hydrocarbons and Carbon Oxides for Pentane Oxidation

Temperature, 573 K; pentane pressure, 20 kPa; feed gas rate, 60 ml/min; total pressure, 0.1 MPa; residence time, 55 s.

Fig. 3 Relationship between Oxygen Pressure and Pentane and Oxygen Conversions for Pentane Oxidation

Reaction conditions are the same as in Fig. 3.

Fig. 4 Relationship between Oxygen Pressure and Selectivities to Oxygenates, Hydrocarbons and Carbon Oxides for Pentane Oxidation

圧の増加とともに減少したが、含酸素化合物の選択率は約 12 kPa で極大値を示した。また、酸化炭素の生成は酸素分圧とともに単調に増加した。2-MTHF およびペンテン類の選択率はそれぞれ含酸素化合物および炭化水素の選択率と同様の酸素分圧依存性を示した。

3. 1. 3. 滞留時間の影響

反応管に α -アルミナを充てんし、ペンタン (20 kPa)-酸素 (20 kPa)-窒素 (60 kPa) の反応ガスの反応器での滞留時間を変化させてペンテン類および 2-MTHF の収率の変化を調べた。その結果を Fig. 5 に示す。ペンテン類の収率は滞留時間が約 35 s までは滞留時間の増加とともに増加したがそれを越えると逆に減少した。2-MTHF の収率はペンテン類の収率が減少するとともに急速に増加した。このことから 2-MTHF はペンテン類を経由して生成することが示唆される。しかしながら、ペンテン類の収率が増加している約 35 s 以下でも 2-MTHF の収率が増加していることから、反応初期においてはペンタンから直接 2-MTHF が生成していると考えられる。このように、本反応ではペンタンから 2-MTHF が直接生成する経路とペンタンからペンテン類を経て 2-MTHF が生成する経路が並列に起こっていると考えられるが、滞留時間が短い反応初期ではペンタンから 2-MTHF が直接生成する経路が主であり、滞留時間が長くなりペンテン類の生成が増加すると、2-MTHF の生成はペンテン類を経るものが増えると考えられる。

3. 2. ペンテン類との反応性の比較

1-ペンテンおよび 2-ペンテンの気相酸化反応について、ペンテン (20 kPa)-酸素 (20 kPa)-窒素 (60 kPa) の条件で行った。生成物については 1-ペンテンおよび 2-ペンテンともにペンタンと同様であった。しかし、673 K のときのペンタンの転化率が 30% 程度であったのに対し、ペンテン類の転化率は 70% 程度とかなり高くなった。反応温度 673 K のときのペンタン、1-ペンテン、および 2-ペンテンからの主要含酸素生成物の選択率を Fig. 6 にまとめて示す。ペンタンの場合、主含酸素生成物は 2-MTHF でありその選択率は 36.2% であった。

Temperature, 573 K; pentane pressure, 20 kPa; oxygen pressure, 20 kPa; nitrogen pressure, 60 kPa; feed gas rate, 60 ml/min.

Fig. 5 Relationship between C₅ Product Yields and Residence Time for Pentane Oxidation

Temperature, 673 K; C₅ hydrocarbon pressure, 20 kPa; oxygen pressure, 20 kPa; nitrogen pressure, 60 kPa; feed gas rate, 60 ml/min; residence time, 55 s.

Fig. 6 Relationship between Oxygenate Selectivities and Reactants for Oxidation of C₅ Hydrocarbons

他の含酸素化合物はあまり生成しておらず、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、およびアセトンが 5% 程度の選択率で生成した。1-ペンテンの場合、その含酸素生成物の分布はペンタンの場合に類似しており、主含酸素生成物は 2-MTHF であり選択率は 50.9% であった。一方、2-ペンテンの場合では、2-MTHF、アセトアルデヒド、およびプロピオンアルデヒドの選択率はほとんど同程度の約 20% であった。

4. 考 察

Chung と Sandler はペンタン/酸素比 1/12~1/4、反応温度 648~973 K、ガス供給流量 100~300 ml/min の条件でペンタンの気相酸化反応を行い 2-MTHF の生成経路について考察した²³⁾。その反応機構を Scheme 1 に示す。これによると、1-ペンチルラジカルよりも 2-ペンチルラジカルの方が安定であることから、ペンタンから 2-ペンチルラジカルを生じ、この

Scheme 1 Pathway of 2-MTHF Production Proposed by Chung and Sandler

Scheme 2 Pathway of 2-MTHF Production Proposed by Gonzales and Sandler

2-ペンチルラジカルへの酸素分子の付加により過酸化ラジカル（2-ペンチルパーオキシラジカル）が生成する。つづいて、このパーオキシラジカルの γ 位の炭素からの水素の引き抜きを経て2-MTHFとヒドロキシラジカルの生成を考えている。Knox²⁴⁾ および Fish²⁵⁾ も種々の直鎖アルカンの気相酸化反応機構の研究の中でこれを支持する報告を行っている。

Gonzalez と Sandler はペンタン/酸素比 1/8, 反応温度 743~883 K, ガス供給流量 400 ml/min, 滞留時間 0.4 s の条件でペンタンの気相酸化反応を行い 2-MTHF の生成経路を考察した²⁶⁾。彼らは Scheme 1 だけでなく Scheme 2 の機構でも 2-MTHF が生成するとしている。Scheme 2 においてはペンタンからのラジカル生成は末端の炭素であり（1-ペンチルラジカル）、このラジカルへの酸素分子の付加により 1-ペンチルパーオキシラジカルが生成する。さらに、 γ 位の炭素からの水素の引き抜きを経て 2-MTHF とヒドロキシラジカルが生成するという反応機構も提唱している。しかしながら、ラジカルの安定性から Scheme 2 よりも Scheme 1 の方が進行し易いとしている。

我々はペンタンの接触酸化反応を目的として研究を行っている。一般に、接触酸化反応においては酸素分圧が高くなるとアルカンの転化率は上昇するものの目的生成物である含酸素化合物の選択率は低下し、完全酸化生成物である二酸化炭素や一酸化炭素が多く生成する。このため、我々の行った実験の条件は上記二つの実験条件とは異なり、反応ガス中のペンタン/酸素比が大きくなっている。また触媒反応のことを考慮して反応管の内径が比較的大きくなっているため、滞留時間は長くなっている。さらに、Chung と Sandler²³⁾ および Gonzalez と Sandler²⁶⁾ の実験ではペンテン類の選択率が 2-MTHF の選択率に比べ著しく多いが、我々の通常の実験条件（酸素分圧, 20 kPa; ペンタン/酸素比, 1; 滞留時間, 55 s）では、2-MTHF

Scheme 3 Pathway of 2-MTHF Production Proposed by the Authors

の選択率がペンテン類のそれと比較して多いばかりでなく、Chung と Sandler²³⁾ および Gonzalez と Sandler²⁶⁾ の場合の 2-MTHF の選択率に比べても著しく多かった。これらの差異のために厳密な比較はできないものの、Fig. 5 のペンタンと 2-MTHF 収率に対する滞留時間の影響、および Fig. 6 のペンタンとペンテン類の反応性の比較の結果は明らかにペンタンの酸化反応が 1-ペンテンを経由していることを示唆している。酸素が存在しないペンタンのみでは反応が起らなかったことから、1-ペンテンは酸化脱水素により生成したのと考えられる。ペンタンからペンテン類の生成経路はベンチルパーオキシラジカルの分解^{23),27)}あるいは酸素によるベンチルラジカルからの水素ラジカルの引き抜き^{23),28)}と考えられる。2 重結合を有するアルケンの酸素付加は末端に近い 2 重結合炭素に付加する²⁹⁾ことから、1-ペンテンへの酸素の付加は末端の炭素に付加し、2-MTHF は Scheme 3 に示されているような経路で生成するものと考えられる。したがって、ペンタンの酸化反応の場合、Scheme 1 あるいは Scheme 2 のようにペンタンから 2-MTHF が直接生成する経路と、Scheme 3 のようにペンタンからペンテンを経て 2-MTHF が生成する経路が並列に起こっていると考えられるが、滞留時間が短い反応初期では Scheme 1 あるいは Scheme 2 のように 2-ペンチルラジカルあるいは 1-ペンチルラジカルを経て 2-MTHF が直接生成する経路が主であり、滞留時間が長くなり 1-ペンテンの生成が増加すると、2-MTHF の生成は Scheme 3 の機構を経るものが増えると考えられる。また、2-ペンテンへの酸素の付加は 2 位の炭素に起こるため 3 位の炭素にラジカルが生成する。このため炭素-炭素結合が切れ易くなり、アセトアルデヒドとプロピオンアルデヒドが比較的多く生成したのと考えられる。

5. 結 言

ペンタンおよびペンテン類（1-ペンテンおよび 2-ペンテン）の気相酸化反応を無触媒条件下で行ったところ、以下のことがわかった。

- 1) ペンタンの気相酸化反応の主生成物はペンテン類および 2-メチルテトラヒドロフランであった。また、1-ペンテンからは 2-メチルテトラヒドロフランが著しく高い選択率で生成したが、2-ペンテンからは 2-メチルテトラヒドロフランだけでなく、アセトアルデヒドおよびプロピオンアルデヒドも 2-メチルテトラヒドロフランとはほぼ同程度の選択率で生成した。
- 2) ペンタンの気相酸化反応において 2-メチルテトラヒドロフランは、反応初期には 1 次生成物としてペンタンの直接酸化により生成するが、反応時間が長くなると 2 次生成物として 1-ペンテンを経由して生成する割合が多くなると考えられた。

References

- 1) Centi, G., Trifiro, F., Ebner, J. R., Franchetti, V. M., *Chem. Rev.*, **88**, 55 (1988) and references therein.
- 2) Mizuno, N., Misono, M., *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi*, **45**, 258 (1987) and references therein.
- 3) Matsuura, I., *Hyomen*, **20**, 605 (1982) and references therein.
- 4) Takita, Y., *Hyomen*, **27**, 534 (1989) and references therein.
- 5) Okuhara, T., Misono, M., *Hyomen Kagaku*, **11**, 90 (1990) and references therein.
- 6) Komatsu, T., Urabe, Y., Otsuka, K., *Chem. Lett.*, 1903 (1988).
- 7) Otsuka, K., Urabe, Y., Komatsu, T., Hatano, M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **61**, 15 (1991).
- 8) Djeghi, N., Formenti, M., Juillet, F., Teichner, S. J., *Faraday Discuss., Soc.*, **58**, 185 (1975).
- 9) Kazansky, V. B., *Kinet. Catal.*, **19**, 279 (1978).
- 10) Marcinolowska, K., Kaliaguine, S., Roberge, P. O., *J. Catal.*, **90**, 49 (1984).
- 11) Ai, M., *J. Catal.*, **101**, 389 (1986).
- 12) Erdohely, A., Solymosi, F., *J. Catal.*, **123**, 31 (1990).
- 13) Erdohely, A., Solymosi, F., *J. Catal.*, **129**, 497 (1992).
- 14) Uragami, Y., Otsuka, K., *Sekiyu Gakkaishi*, **35**, (5), 423 (1992).
- 15) Murakami, Y., Otsuka, K., Wada, Y., Morikawa, A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 340 (1990).
- 16) Golodets, G. I., Borko, V. A., Gomonai, V. I., *Teor. Eksp. Khim.*, **20**, 311 (1984).
- 17) Iwamoto, M., Lunsford, J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 98, (1982).
- 18) Liu, H. F., Liu, R. S., Liew, K. Y., Johnson, R. E., Lunsford, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4117 (1984).
- 19) Zhen, K. J., Khan, M. M., Mak, C. H., Lewis, K. B., Somorjai, G. A., *J. Catal.*, **94**, 501 (1985).
- 20) Fujimoto, K., Asami, K., *PETROTECH*, **12**, (6), 465 (1989) and references therein.
- 21) Centi, G., Trifiro, F., *Catal. Today*, **3**, 151 (1988).
- 22) Centi, G., Trifiro, F., Proc. 1st Tokyo Confer. Adv. Catal. Sci. Technol., Tokyo, 1990, eds. by Yoshida, S. *et al.*, Kodansha, Tokyo (1991), p. 225.
- 23) Chung, Y. S., Sandler, S., *Combust. Flame*, **6**, 295 (1965); **7**, 339 (1966).
- 24) Knox, J. H., *Adv. Chem. Ser.*, **76**, 1 (1968).
- 25) Fish, A., *Adv. Chem. Ser.*, **76**, 69 (1968).
- 26) Gonzales, F. S., Sandler, S., *Combust. Flame*, **26**, 35 (1976).
- 27) Tipper, C. F. H., *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **11**, 313 (1957).
- 28) Satterfield, C. N., Reid, R. C., *J. Phys. Chem.*, **59**, 283 (1955).
- 29) Huchnall, D. J., "Chemistry of Hydrocarbon Combustion," Chap. 2, Chapman and Hall, London (1985).

Summary

Pathway of the Formation of 2-Methyltetrahydrofuran from Pentane in Vapor-phase Oxidation

Hideo NAGATA^{†1)}, Norihiro YAMAMOTO^{†2)}, Yoshihiro TAKIYAMA^{†1)}, Masahiro KISHIDA^{†1)}, and Katsuhiko WAKABAYASHI^{†1)}

^{†1)} Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812

^{†2)} Process Development and Engineering Dept., Nanyo Factory, Tosoh Corporation, 4560 Kaisei-cho, Shin-nanyo, Yamaguchi 746

The homogeneous oxidation of pentane was investigated in vapor phase. Main products were 2-methyltetrahydrofuran (2-MTHF) and pentenes at comparably low temperatures, besides ethylene and propylene from decomposition of pentane at higher temperatures. The yield of 2-MTHF rapidly increased with increase in residence time, and the yield of pentenes reached maximum at a residence time of about 35 s. The distribution

of products from pentane was similar to that from 1-pentene. It is presumed from these results that 2-MTHF might be formed through the addition of oxygen to 2-pentyl radical or 1-pentyl radical produced from pentane at shorter residence times. Further, it might be formed predominantly through the addition of oxygen to 1-pentene produced from pentane at longer residence times.

Keywords

Pentane, 2-Methyltetrahydrofuran, Vapor-phase oxidation, Formative pathway, 1-Pentane