石油ナフサの液相空気酸化による低級脂肪酸の製造

—ナフサ中のイオウ分の影響、反応系内の過酸化物の蓄積等—*

山口達也** 砂岡 廉** 太田暢人***

Preparation of Lower Fatty Acids by the Liquid Phase Air Oxidation of Petroleum Naphthas

—Effect of Sulfur Compound in Raw Materials, Accumulation of Peroxides, etc.—

by Tatsuya Yamaguchi**, Kiyoshi Sunaoka** and Nobuto Ohta***

Summary : In order to establish the fundamental knowledge which is required in the process of preparing lower fatty acids by the liquid phase air oxidation of petroleum naphtha on commercial basis, the authors made some studies and obtained the following results. The reaction was carried out in batch, under pressure.

1. The existence of sulfur compound up to 0.07% did not obstruct the oxidizability of naphtha and the producibility of lower fatty acids.

2. Peroxide concentration in the reaction liquid was studied under the condition of 160°C, 40 atm-g by adding manganese or cobalt naphthenate catalyst, (0.1 wt% as metal). The peroxide concentration was always richer in aqueous layer than oil layer, and the maximum value was 0.04 mol/100 g with Mn catalyst and 0.008 mol/100 g with Co catalyst. Remarkable peroxide accumulation was not observed even when the temperature was lowered to 130°C.

3. If the types of naphtha and catalyst composition were the same, hydrocarbon conversion was readily estimated from the acid value in the aqueous layer.

4. A substance which delays active radical formation was existed in above 130°C fraction of oil layer of reaction liquid. Because of this retardor, the induction period was much prolonged in re-oxidation of the oil layer. However, the retardor could be easily removed by distillation.

1 緒 言

著者らは前報¹⁾において石油ナフサの液相空気酸化による低級脂肪酸製造の際の諸反応因子の影響を明らかにしたが、本酸化法を実用化するためには反応条件以外に検討を要する事項のきわめて多いことが認識される。本報では本酸化法を工業的に応用する際に必要な基礎的知見の一端として、原料ナフサ中のイオウ分の含有量と被酸化性の関係、回収油層の被酸化性、反応系内の過酸化物の蓄積状況、反応率の簡易推定法等に関し調べた結果について述べる。

ちなみに、パラフィン系炭化水素 (*n*-ブタンおよび $C_6 \sim C_8$ のイソパラフィン) を主体とする炭化水素油) を原料とした本酸化法の工業化が実施されていることはすでに知られているが²⁾、その詳細についての発表は見当らず、本報でとりあげた事項等に関しては全く知られていない。

2 イオウ分含有量と被酸化性

石油ナフサ中には常にイオウ化合物が含まれ、高沸点のナフサほどその含有量の多いこと、およびかかる有機イオウ化合物は自働酸化反応に対し妨害効果を持つことが一般的³⁾に認められている。しかし石油ナフサの自働酸化とイオウ分含有量の関係についてのデータは見当らないのでこの点について検討を行った。実験結果を表1に示す。全イオウ分はランプ法⁴⁾により定量した。

この表から全イオウ分と誘導期の長さ、同一反応時間(誘導

表1 各種石油ナフサのイオウ分含有量と被酸化性

ナフサの種類	沸点範囲 (°C)	全イオウ分 (wt%)	硫酸呈色度	誘導期 (min)	反応率 (%)	〔辛酸+酢酸〕 収率 (wt%)
K	100~200	0.071	15	10	76.0	62.3
U	50~130	0.003	<0.1	15	82.8	83.1
B	130~200	0.000	6.0	8	76.0	70.4
E	25~185	0.025	6.8	9	71.3	71.6
M	~110	0.008	0.1~0.2	30	66.0	77.0
H	98~157	0.012	0.1	11	75.7	72.7

注1) ナフサの種類、記号および反応条件は第4報⁵⁾と共通。

2) “B” のナフサは〔硫酸+リン酸〕混液で着色が認められなくなるまでふり、水洗乾燥した。したがってイオウ分の全部と芳香族炭化水素の大部分は除去されている。

* 昭和38年4月11日受理

本報を「石油炭化水素類の液相空気酸化による低級脂肪酸ならびに二塩基酸の製造に関する研究 第6報」とする

** 株式会社鉄興社 中央研究所 Central Research Institute, Te-
kkosha Co., Ltd.

*** 東京工業試験所 Government Chemical Industrial Research
Institute, Tokyo

期後 6 hr) で到達する反応率や低級脂肪酸収率等の間には全く相関性のないことがわかる。すなわち全イオウ分 0.07% 程度の含有は被酸化性になら影響を及ぼさないといえる。

同表にはイオウ含有量とも関係がある硫酸呈色度^{脚注1)}を添記した。すなわち硫酸呈色度 15 程度までならば酸化性になんら悪影響を及ぼしていないことがわかる。

3 過酸化物の蓄積状況

本酸化法はラジカル連鎖反応であり、酸化反応ではまずヒドロペルオキシドの生成に始まる。酸化操作の安全性を知るため反応系内のこれら過酸化物濃度の推移状況を調べた。

第4報⁵⁾記載のオートクレープに金属として 0.1 wt% のナフテン酸マンガンまたはナフテン酸コバルトを添加した同報“D”の石油ナフサを仕込み、反応温度 160°C、反応圧 40 atm、反応初期の排ガス流速 200 l/hr (NTP 換算) の条件で空気酸化を行ない、適時反応液をサンプリングして油層、水層おのこのについて Wagner らの方法⁶⁾に準じて過酸化物濃度を測定した結果を図1に示す。

同図には過酸化物濃度測定の際と同一条件で反応時間をかえた実験を行なったときの反応率を併記した。図1から次のことがわかる。

(1) Mn 触媒の場合、過酸化物濃度は常に油層よりも水層のほうがはるかに大きい。Co 触媒のときもほぼ同様であるが、油層、水層の過酸化物濃度差が小さく、反応初期(誘導期終了

後まもなく)の過酸化物濃度は水層中より油層中のほうが大きい。

(2) 過酸化物濃度は Mn, Co いずれの触媒の場合も $L_{I(1)}$ と $L_{I(2)}$ ^{脚注2)}の間に最大濃度があり、以後ややしばらく一定濃度を保ち、それ以後だいに減少する。かつ油層のピークのほうが水層のそれよりややおくれてあらわれる。

(3) 本酸化法を連続方式で行なうときは反応開始の初期における過酸化物(主として、ヒドロペルオキシド)の蓄積——とくに水層における蓄積——のみが問題となり、この期間は十分操業に注意を要するが、それ以後の反応は過酸化物濃度はきわめて低く保って行なわせうるので、この面からの危険性はないと考える。

(4) 過酸化物濃度は Mn 触媒のときより Co 触媒を用いたときのほうが小さい。ことに水層中の過酸化物においてこの傾向が著しい。このことは Co 触媒のほうが Mn 触媒より過酸化物の分解能が大きいと考えられる。Co 触媒のほうが Mn 触媒より過酸化物の分解能が強いことは、過酢酸⁷⁾、*p*-キシレンヒドロペルオキシド⁸⁾においても認められている。

次に Mn 触媒を用いた上記反応条件で反応温度を 130~160°C の範囲にかえた実験を行ない、油層、水層中の過酸化物最高濃度を比較すると表2に示すごとくなる。

過酸化物濃度は反応温度が低 表2 過酸化物最高濃度の反応温度による変化 (Mn 触媒の場合)

反応温度 (°C)	過酸化物最高濃度 (mol×10 ³)/100 g	
	油 層	水 層
160	1.0	4.0
150	1.1	5.8
130	2.8	5.5

大きくならないと思われる。

4 反応率の簡易推定法

本酸化法において反応中、反応率を迅速に推定する方法を見いだすため、反応液の油層、水層のケン化価、酸価、比重、屈折率と反応率の関係を求めた。酸化反応の試料は第4報⁵⁾所載“D”の石油ナフサを用いた。水層におけるこれらの関係を図2に示す。

この結果、酸価と反応率の間には反応条件がかなり異なっているにもかかわらずかなり良い相関性が認められ、反応率の簡易推定法として実用しようと思われる。しかし比重、屈折率はこの目的には適さない。Zellnerら⁹⁾はパラフィンワックスの酸化において反応率とケン化価の間にかなり良好な相関性を見いだしているけれども、酸化条件ははるかにきびしい本酸化法の場合、反応率 70% 付近までは反応率とケン化価はかなり良い相関性を示すが、それ以上の反応率においてはケン化価はほとんど変化しないかむしろやや減少し、反応率の推定法とはかなりむずかしいことが見いだされた。これは高反応率の時点においてはエステル類の2次酸化が進むためであろうと考えられる。

図2の値は石油ナフサや触媒の種類が異なれば当然変化するが、酸価が反応率推定の目安として最も適当であることは共通

脚注2) 本反応条件における Mn 触媒のときの $L_{I(1)}$ 5~10 min, $L_{I(2)}$ 30~45 min. また Co 触媒のときの $L_{I(1)}$ 15~20 min, $L_{I(2)}$ 50~60 min である。 $L_{I(1)}$, $L_{I(2)}$ は第5報¹⁾にのべた定義に従う。

注) 図中の記号の説明
○ Mn触媒のときの反応液水層中の過酸化物濃度
□ Mn : 油層中の :
△ Co : 水層中の :
◇ Co : 油層中の :

図1 反応時間と過酸化物濃度

脚注1) この試験では石油ナフサ中のイオウ分ならびにオレフィン類の存在とそれらのある程度の定量的判定が可能である。その操作法は次のとおり。試料 10 ml に濃硫酸 10 ml を 20°C に保ちながら加え、はげしく振とうする。20°C で 5 min 保ち、その着色度を標準液と比較し硫酸呈色度とする。

硫酸呈色度標準液	硫酸呈色度
水 5 ml + N/10 I ₂ soln. 0.01 ml	0.1
水 5 ml + " 0.02 ml	0.2
水 5 ml + " 0.10 ml	1.0
水 5 ml + " 1.00 ml	10.0

注1) 図中の記号の説明

I ケン化油, II 酸価, III 比重, IV 屈折率

注2) 各プロットの反応条件

	a	b	c	d	e	f	g	h	i
反応温度(°C)	160	144	160	144	144	180	160	160	(中間試験)
反応圧(atm)	40	26	40	26	26	35	40	40	
触媒量*	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
誘導期後の反応時間(hr)	0.75	2.5	2.7	5.5	11.5	6	5.7	6	

図2 反応率と反応液層のケン化価, 酸価, 比重, 屈折率

的であった。したがってその触媒と原料の石油ナフサについてあらかじめ酸価と反応率の関係曲線を求めておくことは必要である。

なお反応液油層についてのこれらの測定値と反応率の関係は反応液水層のそれに比べ不規則に変化し、実用価値は少ない。

5 油層の被酸化性

石油ナフサを回分式に液相空気酸化して得られた反応液は特に高反応率に達しない限り常に2液層として得られる。油層の大部分は未反応ナフサであり、その未反応ナフサの組成は原料ナフサとほとんど同じであることは第4報⁵⁾において報告した。しかしこの油層には未反応ナフサ以外に少量のエステル、カルボニル化合物、アルコール類および微量の酸が含まれていることが分析の結果明らかとなった。本項ではこの油層の被酸化性について調べた。

第4報所載の“D”ナフサを反応温度 160°C, 反応圧 40 atm, ナフテン酸マンガン触媒の存在のもとで誘導期後 6 hr 空気酸化して得た反応液油層を上記反応条件で再び誘導期後 6 hr 空気酸化する。そのときの反応生成物の収率を表3に、また反応時間と酸素吸収速度の関係曲線を図3に示す。

一方この反応液油層を試料“D”ナフサの蒸留に用いたと同じ蒸留塔(内径8 mm, 長さ400 mm, 直径1.5 mmのガラス球を300 mmの長さに充填)で蒸留する。その蒸留曲線は図4に示すごとく“D”ナフサとほとんど一致するが約2 wt%^{脚注3)}の沸点 130°C 以上の留分が存在する。ここに得られた 130°C

脚注3) Static Holdup を含む値。

表3 “D”ナフサ酸化反応液油層の再酸化による生成物収率

酸化試料	“D”ナフサ	“D”ナフサ左の<130°C 反応液の油層	留分
炭化水素の反応率(%)	78.3 ^a	86.3 ^b	84.5 ^c
収率			
ギ酸	46.6	38.2	44.3
酢酸	59.6	42.6	58.5
C ₃ , C ₄ 酸等	5.6	7.0	3.9
<130°C エステル	9.1	7.1	13.9
>130°C エステル	24.3	19.0	24.1
<130°C カルボニル化合物	4.8	5.5	3.1
>130°C カルボニル化合物	5.8	4.7	3.6
水層中の高沸点物(>180°C)	35.1	43.4	34.5
水およびアルコール	48.7	40.5	46.5

注) a: 試料 280 g, 上下かくはん式 700 cc 容オートクレープにて酸化。b: 試料 60 g, 電磁かくはん式 200 cc 容オートクレープにて酸化。c: 試料 50 g, 電磁かくはん式 200 cc 容オートクレープにて酸化。

注) 図中の記号の説明
○: “D”ナフサ
□: “D”ナフサの酸化反応液油層
△: “D”ナフサの酸化反応液油層<130°C留分

図3 反応時間と酸素吸収速度

図4 “D”ナフサおよび“D”の酸化反応液油層の蒸留曲線

以下の留分の組成をガスクロマトグラフィーにより調べ表4を得た。またこの留分を前記した反応条件で誘導期後 6 hr 空気酸化した結果は図3, 表3に併記したごとくである。

これらの結果から次のことがわかる。

(1) 反応液油層は未反応ナフサが主成分であるが、その他に 3.6 wt% の中性物および 2 wt% の沸点 130°C 以上の留分(組成不明)が存在する。130°C 以下の留分は原料である“D”ナフサとほぼ同様な被酸化性をもつが、反応液油層をそのまま酸化すると原料ナフサの酸化に比べ誘導期が約 20 倍(5~10 min と 140 min) 長くなる。すなわち、沸点 130°C 以上の留分中に誘導期を延長するような酸化妨害物質が酸化反応によって生成し、含まれている。

表4 “D”ナフサ酸化反応液油層の組成 (wt%)

ガスクロマトグラムのピークに相当する物質名	wt%
炭化水素類	96.30
アセトアルデヒド	0.05
ギ酸エチル	0.35
酢酸メチル	0.05
アセトン	0.75
酢酸エチル	0.45
メチルエチルケトン	0.20
不明	0.30
メタノール	0.25
ギ酸イソブチル	0.20
エタノール	0.15
ギ酸n-ブチル	0.10
不明	0.15
酢酸n-ブチル	0.10
メチルn-プロピルケトン	0.10
酢酸n-ブチル	0.10
酢酸イソアミル	0.10
水	0.25
ギ酸	0.05
酢酸	trace
合計	100.00

注) PEG 400, DOS, n-HTAC 3 種のカラムを併用したガスクロマトグラフィーでの分析値

(2) 誘導期後の酸化反応時間が等しければ、反応液油層中の沸点 130°C 以下の留分、原料“D”ナフサの両者は酸素吸収速度の推移や酸化生成物の収率はだいたい同じである。このことから反応液油層中の沸点 130°C 以下の中性物や酸は酸化反応に対し少なくとも妨害効果は示さないことが知られた。

(3) 反応液油層をそのまま酸化した場合も、誘導期が過ぎて一度酸化が起れば、以後の酸素吸収速度の推移は他の2者とあまり変らない。しかし低級脂肪酸収率の減少、水層中の 180°C 以上の留分の収率増加はやや著しい。

6 総 括

石油ナフサの液相空気酸化による低級脂肪酸製造法を工業的に応用する際必要な基礎的知見の一端として次の事柄が実験の結果明らかとなった。

1) 原料ナフサ中の全イオウ分 0.07% 程度までは被酸化性、低級脂肪酸生成能になんら悪影響を及ぼさない。

2) ナフテン系石油ナフサの1種を 160°C, 40 atm, 金属のナフテン酸塩を金属として 0.1 wt% 添加する条件で液相空気酸化したときの過酸化物濃度は Mn 触媒の場合水層中 0.04, 油層中 0.01, Co 触媒の場合水層中 0.008, 油層中 0.005 mol/100 g が最高であり、酸化の進行とともにこの値は急激に低下する。Mn 触媒の酸化において 130°C に反応温度を下げてても過酸化物最高濃度はさほど増加しない。

3) 原料ナフサおよび触媒条件が等しければ反応率と反応液

水層の酸価はかなりよい相関性を示し、反応率推定の目安となりうる。

4) 2) の反応を Mn 触媒の存在下誘導期後 6 hr 行なって得た反応液油層は未反応ナフサ (I) 94.4%, 酸化により生じた沸点 130°C 以下の含酸素化合物 (II) 3.6%, および組成不明の沸点 130°C 以上の留分 (III) 2.0% よりなる。(I) および (I)+(II) はいずれも原料ナフサと同じ被酸化性、低級脂肪酸生成能を示すが、(I)+(II)+(III) の酸化では (I) に比べ誘導期が約 20 倍長くなる。このことから (III) の中に反応初期の活性ラジカル生成に対し妨害作用をもつ物質の存在することがわかる。しかし (III) は簡単な蒸留操作により反応液油層から分離することが可能である。

付記 本研究の発表を許可された会社当局に深く感謝する。

文 献

- 1) 山口, 砂岡, 太田, 石油誌, 6, (8), 606 (1963).
- 2) *Petrol. Refiner*, 38, (11), 234 (1959); Broich, F., *Chemie-Ing. Techn.*, 34, 45 Jahrg. 1962/Nr 1; *Chem. Eng. News*, Nov. 12, 50 (1962) 等.
- 3) たとえば, 山路, 石油誌, 3, (5), 389 (1960).
- 4) JIS K-2262 (1953)
- 5) 山口, 田中, 石油誌, 6, (6), 438 (1963).
- 6) Wagner, C.D., Smith, R.H., Peter, E.D., *Anal. Chem.*, 19, 976 (1947).
- 7) 太田, 村山, 有化合誌, 18, (11), 850 (1960).
- 8) 太田, 丸毛, 工化, 58, 798 (1955).
- 9) Zellner, C.N., Lister, F., *Ind. Eng. Chem.*, 48, (10) 1938 (1956).

海外ニュース

フランスの新しいエチレン分解法 フランスの Office National Industriel de l'Azote (ONIA) (Toulouse) にある) が開発した新しいエチレン分解法のライセンスが、このほど Humphreys and Glasgow Ltd. (Humglas) に供与された。このプロセスは、①エチレンの得率が高く、原料の 35% (重量で) 以上であること (従来のプロセスでは 25%), ②熱分解ガソリンの生成量が少ないこと, ③原料の点で非常に融通性をもっていること (普通よりもずっと重い原料でも使える), ④機械的にも操作上でも絶対に信頼できること, が特徴だといわれる。このプロセスは外部からスチームを送る必要がなく、しかも高度の熱効率を示す。装置の建設費も他のプロセスの場合よりずっと安いと ONIA は強調している。この分解装置は、都市ガスや合成ガスを製造する ONIA-GEGI プロセスに基づいて、GEGI 自身が

今までに建設した 250 以上の工場の経験から自然に生れてきた開発であると Humglas ではいっている。ヨーロッパでは、エチレン生産の大部分はナフサの蒸気分解によっているが、ナフサ分解は大量のプロピレンのほかに比較的小量ではあるがブテンとブタジエンが副生する。ところが、上記の新しいプロセスによると、作業条件と原料のいかんによって、プロピレンとエチレンの比率を変えることができるといわれる。このプロセスは Humglas のほかに、Société de Construction d'Appareils pour Gaz a l'Eau et Gas Industriels にもライセンスが与えられた。Humglas はこのプロセスのイギリスにおける独占権をもっているわけではないが、実際問題として Humglas は ONIA-GEGI のガス分離法のライセンスを独占しているから、他の会社はこの新しいエチレン分解法のライセンスが与えられることは今のところ考えられない。

(Chemical Age, April 20, 1963)