石油炭化水素類の液相空気酸化による 低級脂肪酸生成反応における触媒効果*

山口達也** 田中三夫** 石渡悦堯**

Effects of Catalyst on the Lower Fatty Acids Formation Reactions
by the Liquid Phase Air Oxidation of Petroleum Hydrocarbons*

by Tatsuya Yamaguchi,** Mitsuo Tanaka** and Yoshitaka Ishiwata**

Summary : In order to investigate the effect of catalyst on liquid phase air oxidation of petroleum hydrocarbons in the preparation of lower fatty acids, the authors studied the oxidation of petroleum naphtha at 160°C, 40 atm, in the presence of Na, Mg, Al, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Cd, Sn, Ba, Ce, Pb, or Bi Catalyst (used as a salt of naphthenic acid or octylic acid), and observed the following results.

1. Compared with non-catalytic reaction, the induction periods were shortened by the salts of metals which belonged subgroup "a" in periodic table, and prolonged by the salts of metals which belonged subgroup "b".
2. Manganese salt was the only catalyst which increased the ratio of (secondary oxidation of intermediate products)/(primary oxidation of hydrocarbons). The addition of V or Cd salt was apt to suspend reaction.
3. The yield of formic acid was in the order of Mn>none>Co. The yield of acetic acid was in the order of Mn, Cu>none>Na, Co, Ni, Zn, Sn, Bi, Pb. The ratio of acetic acid to formic acid was in the order of Co>none>Mn.

These phenomena were observed regardless of the types of raw hydrocarbons—paraffinic or naphthenic—, and the types of anion component of catalyst—naphthenic acid or octylic acid—.

1 緒 言

石油炭化水素類の液相空気酸化によるギ酸、酢酸等の低級脂肪酸製造法が近年注目され、パラフィン系炭化水素を原料とする方法では、ブタンを用いる Celanese 社法¹⁾、主に C₆~C₈のイソパラフィンを用いる Distillers 社法^{2)~4)}がすでに工業化されている。一方著者らは同様な目的のもとに主としてナフテン系炭化水素類を原料とした液相空気酸化法について研究し、報告してきた^{5)~9)}。

しかしながら、この種の反応の触媒効果に関する基礎データは、原料がパラフィン系であるとナフテン系であるとを問わずほとんど発表されていないので、著者らは、各種金属イオン添加効果の系統的な検討を続けた結果、触媒がきわめて大きな影響をおよぼすことを認めた。本報はこの酸化法に対する触媒効果解明の基礎研究として行なった実験結果の一部をまとめたものである。

ちなみに、前記特許等において、触媒の添加は反応の本質に

ほとんど影響を与えないと述べているものもある⁹⁾。

2 実験方法

2.1 原 料

シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、*n*-ヘプタン、2-エチルヘキサン等の純炭化水素は第1報⁵⁾、第3報⁷⁾に述べたと同一のもの。石油ナフサ“U”は第4報⁹⁾に述べたと同一のものをそれぞれ使用した。

2.2 触 媒

本実験に使用した各種金属のナフテン酸塩、またはオクチル酸塩は表1にまとめて示す。自製のナフテン酸金属塩はナフテン酸ナトリウムと各金属の無機塩または酢酸塩 (Mg 塩は Mg(C₂H₃O₂)₂·4H₂O を、Al, Ca, Cr, Ba, Ce 各塩はそれぞれ Al(SO₄)₃, CaCl₂, Cr₂(SO₄)₃·18H₂O, BaCl₂·2H₂O, Ce(NO₃)₃·6H₂O を使用) との複分解により作った。ナフテン酸クロムの製法を例としてあげる。

市販ナフテン酸の bp 170~230°C/3~4 mmHg の留分のナトリウム塩水溶液に硫酸クロム水溶液を加え、生成する沈殿物を温水で SO₄²⁻イオンが認められなくなるまで洗い、ついで湯浴上で乾燥して作った。なお V 塩はナフテン酸と過剰の NH₄

* 昭和38年4月26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9報とする。

** 株式会社鉄興社中央研究所 Central Research Institute, Tekkosha Co., Ltd.

表1 各種触媒の組成

触媒の種類	金属含有量 (wt%)*
ナフテン酸ナトリウム (自製)	8.1
ナフテン酸マグネシウム (自製)	2.7
ナフテン酸アルミニウム (自製)	3.1
ナフテン酸カルシウム (自製)	7.5
ナフテン酸バナジウム (自製)	6.9
ナフテン酸クロム (自製)	7.0
ナフテン酸マンガン (日本化学産業(株)製)	8.0
オクチル酸マンガン (日本化学産業(株)製)	11.9
ナフテン酸鉄 (日本化学産業(株)製)	10.0
ナフテン酸コバルト (日本化学産業(株)製)	10.0
ナフテン酸ニッケル (大日本インキ(株)製)	7.5
オクチル酸銅 (大日本インキ(株)製)	17.0
ナフテン酸亜鉛 (大日本インキ(株)製)	10.5
オクチル酸ジルコニウム (大日本インキ(株)製)	10.2
ナフテン酸カドミウム (大日本インキ(株)製)	11.7
オクチル酸スズ (大日本インキ(株)製)	28.1
ナフテン酸バリウム (自製)	16.6
ナフテン酸セリウム (自製)	17.0
ナフテン酸鉛 (大日本インキ(株)製)	30.0
ナフテン酸ビスマス (大日本インキ(株)製)	6.7

* スズ以外は全て EDTA 法により分析。スズは塩酸酸性中で塩化第一水銀触媒のもとに次亜リン酸ソーダで還元し、CO₂ 気流中でヨウ素滴定。

VO₂ を加熱し、反応物をアルコール抽出して作った。

2.3 実験装置、操作ならびに分析法

第2報¹⁾に同じ。

3 実験結果の要約と考察

3.1 純石油炭化水素の液相空気酸化におけるナフテン酸マンガンおよびナフテン酸コバルトの触媒効果

炭化水素類の液相空気酸化において最も広く使用されている Mn, Co について、その触媒効果が炭化水素の種類によりどのように影響されるかを知るため若干の実験を行なった。

純炭化水素としてはパラフィン系の代表として *n*-ヘプタンと2-エチルヘキサンを、ナフテン系の代表としてシクロヘキサンとメチルシクロヘキサンをとりあげた。共通反応条件は試料 100 g (ただし、実験 No. 226-B, 120-2, 120-5 は 60 g) 使用、触媒添加量は金属として 0.01 wt% (1.6~1.8×10⁻⁴ g・atom/mol), 最高酸素分圧 4.5 atm (0°C 換算), 反応温度 160°C, 反応初期の排ガス流速 80 l/hr である。

誘導期²⁾の長さ、酸化生成物組成に対する影響は表2に示すごとくであり、触媒の種類によって酸化生成物の組成がかなり変化し、また誘導期の長さや反応速度にも若干の差が見られる。すなわち、

(1) すべての実験で低級脂肪酸収率、特に〔ギ酸+酢酸〕収率は Mn>Co である。Co 塩添加の場合はギ酸収率の低下が著しく、この結果 (酢酸)/(ギ酸) 生成比は常に Co>Mn の傾向が見られる。

(2) 水層の 180°C 以上の留分の収率は例外なく Co>Mn である。

(3) 沸点 130°C 以下のカルボニル化合物収率は 2-エチルヘキサン酸化の実験以外はすべて Co>Mn である。しかし 2-エチルヘキサンの Co 塩による酸化でも反応率は Mn 塩を用

脚注 1) 第5報¹⁾に述べた $L_{K(1)}$ 。

いた場合と同じ 91% に下げれば、カルボニル化合物の2次酸化は抑制され、Mn 塩の場合より当然大きな収率が期待する。

(4) Mn 塩, Co 塩の添加はすべての実験で誘導期短縮に有効である 脚注2)。

以上のべた (1)~(4) は原料がパラフィンであるか、ナフテンであるかに無関係に、共通して認められる触媒効果といえる。よって以下さらに多くの種類の触媒について検討を加えることとした。

表2 純炭化水素酸化における Mn, Co 塩触媒効果の比較

試料	シクロヘキサン		メチルシクロヘキサン		<i>n</i> -ヘプタン		2-エチルヘキサン	
	Mn	Co	Mn	Co	Mn	Co	Mn	Co
実験番号	226-B	180	172	172-2	120-2	120-5	178	178-3
誘導期 (min)	25	20	15	10	30	45	5?	5?
誘導期後の反応時間 (hr)	7.0	6.0	12.0	10.5	7.0	6.0	6.0	6.0
反応率 (%)	80.4	78	96	97	93	90	91	97
収率 (反応した試料に対する wt%)	ギ酸	17.2	8.8	24.8	15.0	12.0	5.6	16.0
	酢酸	11.9	10.5	31.8	27.7	44.0	36.6	59.0
	C ₃ , C ₄ 酸等	—	—	15.2	10.3	21.0	12.5	7.9
	水層中の <130°C エステル	2.0	3.7	1.3	3.3	12.5	—	3.3
	水層中の <130°C カルボニル化合物	4.0	11.4	8.2	18.0	19.0	20.8	25.8
	水層中の >180°C 留分	—	—	18.7	22.5	7.0	29.0	18.5
							31.1	

3.2 石油ナフサ “U” の液相空気酸化における各種触媒の効果

既報¹⁾のごとく、本酸化法は反応温度 160~170°C, 数十 atm の加圧下で酸化するのが最も適当と考えられるので、反応条件を次のごとく統一して実験を行なうこととした。すなわち、試料 (第4報¹⁾所載の石油ナフサ “U”) 100 g 仕込み、触媒量、

表3 Mn 塩触媒のアニオンの影響

	ナフテン酸マンガン	オクチル酸マンガン
誘導期 (min) { $L_{K(1)}$ $L_{K(2)}$	15 60	15 60
誘導期後の反応時間 (hr)	21.5	21.5
反応率 (%)	93.0	94.8
酸素吸収速度 (mol/100 g・hr) { 反応開始後 1 hr 目 " 5 " " 10 " " 15 "	0.65 0.55 0.45 0.30	0.62 0.56 0.40 0.31
	吸収酸素量 (NTP, l)	180.9 173.0
収率 (反応した試料に対する wt%)	ギ酸	19.7
	酢酸	50.5
	C ₃ , C ₄ 酸等	4.1
	エステル { <130°C >130°C	3.7 7.3
	カルボニル { <130°C >130°C	0.1 1.6
	化合物 { <130°C >130°C	0.5 2.2
	水層中の >180°C 留分	9.4
	水(少部のアルコールを含む)	33.2
吸収 O ₂ 量に対する分 { CO ₂ 解ガスの生成率 (%) { CO	14.8 8.5	14.0 8.6

* $\frac{\text{CO}_2 \text{ (または CO) 生成量 (NTP, l)}}{\text{吸収 O}_2 \text{ 量 (NTP, l)}} \times 100$ で示す値

脚注 2) 同一反応条件で触媒を添加しない場合の誘導期の長さは、シクロヘキサン 70 min, メチルシクロヘキサン 30 min, *n*-ヘプタン 90 min, 2-エチルヘキサン 20~30 min である。

金属として 0.1 wt%, 反応圧 40 atm・g, 反応温度 160°C, オートクレーブのかくはん速度 900 rpm, 排ガス流速は反応初期 80 l/hr, 以後は反応の進むにつれ排ガス中の酸素含有率が 5% 以上にならぬよう適宜へらして行く。

なお触媒がナフテン酸塩, あるいはオクチル酸塩であることによる相違を Mn につき上記反応条件で調べた結果は表 3 に示すごとくであり, ほとんど差異のないことが認められる。したがって以下の触媒効果はすべてカチオンの種類にのみ依存するものとして考察する。

3.2.1 誘導期に対する各種金属塩の影響

前記反応条件で各種金属塩を添加し酸化を行なったときの誘導期の長さは図 1 に示すごとくである。ここに $L_{I(1)}$, $L_{I(2)}$ は第 5 報⁹⁾ に述べたと同様に定義する。

図 1 触媒カチオンの種類と誘導期

図 1 から無触媒のときを基準とした各種金属イオンの誘導期に対する影響は次のようである。

- (1) $L_{I(1)}$ に対して周期律表 a 準属の大部分, および Fe, Co, Ni は短縮効果を持ち, b 準属は延長効果を示す。
 - (2) $L_{I(2)}$ に対する効果も $L_{I(1)}$ の場合と似ており, a 準属の多くと Fe, Co, Ni は短縮効果, b 準属の多くは延長効果を示す。
 - (3) $L_{I(2)} - L_{I(1)}$ の長さは, Na, Ca, Ba, Pb, Bi を用いたときのみ延長され, それ以外の実験ではすべて短縮される。
- 結局 a 準属は連鎖開始の促進効果を持ち, b 準属は遅延効果をもつことが III 属以上の金属については例外なく認めうる。 $L_{I(1)}$ についてのみ考えればこの法則は I ~ II 属にもあてはまるが, $L_{I(2)}$ に対しては I ~ II 属において一般則が見いだされない。

従来の自働酸化反応に対する触媒効果の定説では 2 種以上の原子価をとりうる金属イオンが連鎖開始反応 (活性ラジカル生成) に関与することが広く知られており, その機構としては,

および誘導期中に微量の酸素吸収により生成したヒドロペルオキシドの分解を促進する反応

の 2 者が考えられている。図 1 の実験結果において遷移金属^{脚注 3)} 元素についてはこの定説がよくあてはまっている。しかしながら 2 種以上の原子価をもつもので遷移金属でない場合 (Cu, Sn, Pb, Bi 等) は誘導期を延長している。これらの場

脚注 3) 遷移元素の範囲は千谷氏の著書¹⁰⁾によった。

合は活性ラジカルと金属イオンの間の電子授受が起り, 活性ラジカルが不活性化されるのであろう。たとえば,

さらに一方, 原子価を変えがたい II 属の Mg, Ca 等もまた誘導期の短縮効果のあることが認められる。このことは自働酸化における金属塩の誘導期に対する効果が上述した式 (1) ~ (2) のごとき金属イオンと炭化水素分子またはラジカルとの間の電子授受のみによるものではないことを示唆する。

3.2.2 酸化反応速度に対する各種金属塩の影響

本酸化反応の誘導期以後における酸素吸収速度の経時的推移を各金属塩触媒の場合につき比較してみるとだいたい図 2~5 に示す四つの型に分類しうることがわかった。また各種触媒を添加した実験の酸素吸収量と原料反応率の関係を比較すると図 6 のごとなる。いま無触媒酸化の場合を基としてこれを各型について考察する。

無触媒の場合は図 2 に示すごとく, 誘導期後 8~10 hr 目において酸素吸収速度は急激に低下し, 最大酸素吸収速度の 20% 以下になってしまうが, この時期 (誘導期後 8~10 hr) では未反応炭化水素がまだ 40% も存在している。したがって反応液中に酸化妨害物質が生成してくることがわかる。

第 1 型 (Mn) は無触媒に比べ長時間にわたって大きな酸素吸収速度を保つもので, 本実験の範囲では Mn のみがこの型に属する。Mn は遷移金属に属するが無触媒の場合と異なり酸化が途中で止ることなく円滑に進行している。しかし, 同一反応時間で得られる反応率は他の多くの触媒の場合 (第 2 型のすべて, 第 3 型において Ce 以外のすべて) に比べかなり低い。よって Mn 触媒で長時間大きな酸素吸収速度が続く理由は酸化妨害物質の生成が少なくいと, 炭化水素の 1 次的

図 2 誘導期後の反応時間と酸素吸収速度 (無触媒および第 1 型触媒)

図 3 誘導期後の反応時間と酸素吸収速度 (第 2 型触媒)

図 4 誘導期後の反応時間と酸素吸収速度 (第 3 型触媒)

酸化よりもむしろ、この1次酸化により生成した酸化中間体の2次的酸化を強力に推進するためであると考えうる。このことは後述(3.2.4, 3.2.5)するごとく Mn 触媒の場合、酸化中間体である中性物収率が他の触媒を用いた場合に比べかなり少ないこと、および同一反応率で比較するとき、2次的酸化生成物である低級脂肪酸の収率が大きいことから首肯される。

第2型 (Al, Ca, Cr, Fe, Co, Ni, Ba) は無触媒の場合と類似の酸素吸収速度の推移を示すもので、実験に供した範囲の触媒ではこの型に属するものが最も多い。この型に属する金属のうち、Cr, Fe, Co, Ni は遷移金属であり、Al, Ca, Ba はこれに属さない。いずれの触媒でも反応初期において無触媒のときより酸素吸収速度を増加させているが、誘導期後 10 hr 目付近になると酸素吸収速度はきわめて小さくなる。一見酸素吸収速度の推移は無触媒の場合とかなりよく似ているが、図6の結果からこれらの触媒ではいずれも同一酸素吸収量で得られる原料の反応率は無触媒のときよりはるかに大きい。そして酸素吸収速度が低下した時点では未反応物がきわめて少なくなっている。このことから、第2型触媒では無触媒に比べ炭化水素の1次的酸化はきわめてすみやかであるが、酸化中間体の2次的酸化速度が小さいことがわかる。

第2型触媒の一種である Co を用い、既述の反応条件で酸化を続け、図6より反応率が100%に達したと思われる酸素吸収量 100 l (NTP) の時点——誘導期後 12 hr ——でいったん反応を止める。冷却後 Co として 0.1 wt% のナフテン酸コバルトを添加した試料 50 g を追加し、再び酸化反応を行なったときの酸素吸収速度の推移は図7に示すごとくである。追加した炭化水素の酸化はきわめて円滑に進み、かつ2回目の酸化と1回目の酸化の誘導期の長さはほとんど等しい。同図には同様な操作を無触媒で行なったときの酸素吸収速度を併記した。無触媒のときは炭化水素を追加しても酸化はほとんど起らない。したがって反応系内に酸化妨害物質が生成していることがわかる。これらの実験から Co 以外の第2型触媒でも一般に無触媒のときに見られる炭化水素の1次的酸化に対する酸化妨害物質の生成を抑制する効果があることが推定される。

図5 誘導期後の反応時間と酸素吸収速度 (第4型触媒)

図6 吸収酸素量と反応率

注) 本実験の1回目の酸化における(1),(2)の酸素吸収速度曲線と図2,3のそれがやや異なるのは実験の再現性のほかに試料の経時による変化(本実験と図2,3の実験は約半年の間において行なった)もその理由の一つと考える。しかしこのことは本図から得られる結論にはなんら影響しない。

図7 無触媒および Co 触媒の場合の酸素吸収速度

第3型 (Na, Mg, Zn, Zr, Sn, Ce, Pb, Bi) は Ce 以外すべて非遷移金属であるが、比較的反応の初期、すなわち、炭化水素→酸化中間体への1次酸化が主反応であると思われる時期に酸素吸収速度曲線が二つの山型に変化する性質がある。すなわち、この型の触媒による酸化では、反応がやや起った所で連鎖停止期にはいりかけるが、再び正常連鎖進行にもどる。Cu はある実験では第3型の挙動を示すが、同一条件で行なっても第2型と同様な挙動を示した実験もある。したがって Cu に関してはいずれの型に属するかを明確に定めがたい。

第3型の触媒を添加した実験では、酸素吸収速度曲線の最初のピークが終ったときに排ガスの流速を下げると脚注4) 2番目のピークが早期に、しかも大きな値であらわれてくることが共通に認められた。また第3型の触媒では添加量を増すと全般的に酸化は減退せしめられる。一例として Pb 触媒の場合を図8に示す。

第2型、第3型に属する触媒を用いたときの反応率と無触媒のときの反応率を図6において等しい酸素吸収量の点で比較してみると、無触媒の場合のほうがかなり低いこと、すなわち、第2型、第3型の触媒を用いたときは原料の酸化速度が

図8 Pb 触媒の添加量をかえた実験における反応時間と酸素吸収速度

無触媒のときよりかなり早いことがわかる。このことは第2型、第3型の触媒では無触媒のときと比べ「2次的酸化に対する1次的酸化の起りやすさ」が大きいことを意味する。

第4型 (V, Cd) は反応率が30%程度までにしか達せず、それ以降は連鎖停止期にはいって酸素吸収はほとんど停止してしまう。この場合は排ガスの流速を下げて再び酸素吸収を起すことはできなかった。

3.2.3 酸化生成物組成に対する反応率の影響

酸化反応生成物におよぼす触媒の影響を調べる際、本酸化反応のごとく、多くの競争反応から成り立っている反応系では反応率の等しい点で比較しないと無意味である。そこで代表的な

脚注 4) 最初のピークが終った時点の酸素吸収速度は0になることはなく、わずかながら酸素吸収が起っている。したがって排ガス流速を下げることは最低酸素分圧を低下させたこととなる。

注) 図中の記号の説明: (1) 酢酸, (2) 乳酸, (3) C_3 酸等, (4) 油層中の $>130^\circ\text{C}$ 留分, (5) 水層中の $>180^\circ\text{C}$ 留分, (6) $<130^\circ\text{C}$ カルボニル化合物, (7) $<130^\circ\text{C}$ エステル, (8) $>130^\circ\text{C}$ カルボニル化合物, (9) $>130^\circ\text{C}$ エステル

図 9 無触媒酸化のときの反応率と酸化生成物収率

注) 図中の記号は図 9 に同じ。
図 10 ナフテン酸マンガン触媒酸化のときの反応率と酸化生成物収率

注) 図中の記号は図 9 に同じ。
図 11 ナフテン酸コバルト触媒酸化のときの反応率と酸化生成物収率

無触媒, Mn 触媒, Co 触媒の 3 者について前記反応条件のもとでの誘導期後の反応時間をかけて数回の実験を行ない, 触媒の異なった実験の反応率 (35~100%) と生成物組成の間の関係を調べた。結果を図 9~11 に示す。これらの図から次のことがわかる。

(1) 乳酸の収率は Co 触媒の場合反応率に関係なくほぼ一定であるが, Mn 触媒の場合は反応率 80~90% で最大となり, それ以上の反応率ではかなり急激に低下する。一方無触媒の場合は反応率 70~80% までは上昇し, それ以上の反応率ではほぼ一定となる。すべての反応率において乳酸収率は $\text{Mn} > \text{無触媒} > \text{Co}$ の順である。Mn 触媒は乳酸生成に有利であるが, 一方その分解反応もかなり促進する (脚注 5)。Co 触媒は乳酸生成にはきわめて効果が少なく, 無触媒はこの中間の作用をもつ。

(2) 酢酸収率はいずれの実験でも反応率の増加とともに上昇する。そしてその収率はすべての反応率において $\text{Mn} > \text{Co} > \text{無触媒}$ の順である。

(3) C_3 , C_4 酸等の収率は $\text{Co} > \text{Mn} > \text{無触媒}$ の順であり, Mn 触媒においては反応率の増加とともにその収率は減少して行く。これは Mn 触媒が C_3 , C_4 酸等の 2 次酸化促進効果が無触媒や Co 触媒に比べかなり強力であることを示す。

(4) エステル, カルボニル化合物等の中性物収率は一般に反応率の増加とともに 2 次酸化をうけて減少して行くが, Mn は Co に比べその 2 次酸化促進効果がかなり強いことが図 10 と図 11 のこれら中性物収率の減少状況や乳酸, 酢酸生成状況より推察される。Mn や無触媒では反応率 30~40% の点ですでにかなりこれら中性物の減少が著しく起り始めていることは, 3.2.2 に述べた「Mn や無触媒のときは Co に比べ 2 次酸化力が強い」ということと一致する。

脚注 5) 乳酸収率の減少は, エステル化によることも考えられるが, 反応液中にはアルコールより水が多量に存在すること, 図 10 に明らかにごとく, この期間のエステル収率は減少していることより分解によると考えるのが妥当である。

反応率と (酢酸)/(乳酸) 生成比の関係は図 12 に併記したごとくであり, 反応の進行にしたがってこの比率は大となり, 同一反応率の点で比べれば常に $\text{Co} > \text{無触媒} > \text{Mn}$ の順である。

3.2.4 低級脂肪酸収率に対する各種触媒の影響

3.2.3 において無触媒, Mn 触媒, Co 触媒の 3 者では低級脂肪酸収率にかなり相違のあることが知られる。これをさらに多くの種類の触媒について調べた結果を表 4 に示す。反応条件は前節と同じである。この結果を反応率が 90% 以上に達している実験について反応率の影響を考慮しながら比較する (脚注 6)。

乳酸生成量が最も大きいのは Mn で収率 20% に達し, Mg, Ca, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Zr, Sn, Ba, Ce, Pb, Bi 等の大部分の触媒は 10% 前後でこれにつぐ。Na, Al, Co 等ではさらに少なく 8% 以下の収率を示し, 特に Co の場合は 5.5% で乳酸収率は最も小さい。

酢酸生成量は Al, Ca, Mn, Cu の場合が多く, いずれも 50% 以上の収率が得られた。Na, Co, Ni, Zn, Sn, Ba, Pb 等は無触媒とほぼ同じ 47~50% の収率である。その他の触媒を用いたときの酢酸収率は無触媒よりいずれも小さい。

C_3 , C_4 酸等の生成量は, Na, Fe, Zr 等を用いたときに多く, 10% 以上の収率が得られる。一般に触媒の添加により無触媒反応に比べ C_3 , C_4 酸等の収率は著しく大きくなる傾向が認められた。

上述のごとく, 触媒の種類によって低級脂肪酸の収率が変化

脚注 6) 反応率 100% の実験相互の比較は反応率が 100% に達してのちの反応時間の長短により 2 次酸化の進み具合が異なるので危険である。しかし無触媒, Co, Mn 等の反応実験で常に認められたことであるが, 反応率が 90~100% 以下の間は反応中にオートクレーブ本体と逆流コンデンサー間の連結管の上部がかなり高温に保たれる。しかし反応が進んでそれ以上の反応率になるとこの連結管の温度は急激に降下し, 室温とほぼ同じになる。表 4 の Cd, V, Ce 以外の実験では常にこの連結管の温度降下が起ったときに反応を中止しているので, これらの実験のうち反応率 100% のものは反応率が 100% に達したのちまもなく反応操作を止めていると見なす。

表4 触媒の種類と反応生成物収率

触媒*	誘導期後の反応時間 (hr)	反応率 (%)	収率 (反応した試料に対する wt%)										吸収酸素量に対する分解ガスの生成率**	
			ギ酸	酢酸	C ₃ , C ₄ 酸等	エステル		カルボニル化合物		水層中の >180°C 留分	水 (少部のアルコールを含む)	吸収酸素量 (NTP, l)	CO ₂	CO
						<130°C	>130°C	<130°C	>130°C					
無触媒	21.5	100	11.7	48.5	2.4	2.7	5.9	17.3	2.8	8.7	47.1	101.8	22.3	2.3
N-Na	8.5	98.7	7.7	49.9	10.4	2.5	9.4	22.7	5.1	11.7	45.2	78.4	27.1	4.7
N-Mg	9.5	96.7	12.3	43.1	3.2	4.3	9.6	22.4	5.5	17.4	46.2	76.9	21.3	5.8
N-Al	6.0	100	7.5	52.8	7.7	3.5	12.9	20.3	7.4	18.2	45.6	71.1	17.9	3.5
N-Ca	9.0	100	14.2	50.8	4.1	4.2	7.7	9.8	5.4	15.2	50.0	92.8	24.9	3.9
N-V	5.0	25.9	7.7	22.6	9.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N-Cr	8.0	100	11.5	44.5	8.6	3.0	12.9	18.8	7.2	16.5	47.2	70.0	21.8	3.8
N-Mn	21.5	93.0	19.7	50.5	4.1	3.7	7.3	0.1	1.6	9.4	33.2	180.9	14.8	8.5
N-Fe	6.0	90.8	9.5	34.7	13.2	4.7	7.2	23.6	5.3	15.4	41.1	86.9	22.0	5.0
N-Co	12.0	98.2	5.5	47.5	9.4	4.0	8.0	18.0	5.7	13.2	43.7	106.5	19.6	2.3
N-Ni	12.5	100	10.6	48.9	5.8	4.4	7.2	21.7	4.6	10.5	43.7	134.2	21.5	2.2
O-Cu	16.0	99.0	13.0	51.0	2.4	—	7.7	10.6	4.8	12.5	49.3	97.6	27.8	2.6
N-Zn	11.5	98.1	11.7	48.5	4.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
O-Zr	10.0	99.3	9.6	42.8	12.6	0.6	8.0	39.3	5.5	14.8	26.7	97.4	25.8	6.1
N-Cd	5.0	29.5	6.9	21.7	5.0	7.2	5.6	24.6	3.7	21.0	46.0	24.8	17.1	3.2
O-Sn	8.5	98.1	10.4	48.5	7.3	3.3	12.4	29.0	7.3	17.3	36.2	73.6	20.3	3.8
N-Ba	8.0	100	11.2	49.3	4.9	4.5	9.9	18.6	6.4	16.3	47.0	80.0	22.4	2.9
N-Ce	10.0	53.3	13.7	33.6	2.1	6.7	8.5	5.7	5.4	13.4	60.6	48.4	22.0	5.9
N-Pb	9.2	100	12.3	47.5	8.0	4.2	7.7	39.5	6.6	16.2	23.8	97.8	21.9	6.3
N-Bi	10.7	100	12.3	46.3	4.1	4.7	9.6	38.4	6.1	15.7	24.2	80.0	27.8	6.5

注 *1 N-：ナフテン酸塩， O-：オクチル酸塩を示す。

*2 $\frac{\text{CO}_2 \text{ (または CO) 生成量 (NTP, l)}}{\text{吸収 O}_2 \text{ 量 (NTP, l)}} \times 100$ で示す値。

するので、(酢酸)/(ギ酸) 生成比もかなり大幅に影響をうける。この関係を 図 12 に示す。

(酢酸)/(ギ酸) 生成比は Co が最大であり、Mn が最小であって、その他の触媒を添加したときや無触媒の実験における生成比はこれらの中間に分布する。

3.2.5 中性物および分解ガスに対する触媒効果

3.2.4 に述べた各実験の中性物および分解ガス (CO₂, CO) 生成状況を表 4 に併記する。このデータと図 9 の結果を同一反応率において比較すると次のことがわかる。

(1) 沸点 130°C 以下のエステル収率は他の中性物に比べ触媒の影響をあまり受けていない。Zr を用いたときが極端に小さく 0.6%，Na, Cr は無触媒とほぼ等しく、その他の触媒の添加ではいずれも無触媒より多く 4% 前後の収率を示す。

(2) 沸点 130°C 以上のエステル収率は触媒の添加ですべて大きくなる。特に、Al, Cr, Sn を用いたときは無触媒のときの倍以上、すなわち 13% 近い収率を示した。

(3) 沸点 130°C 以下のカルボニル化合物収率は Mn のと

きがきわめて小さく 0.1% である。Ca, Cu, Ce も無触媒よりこの収率は小さい。Cr, Co, Ba は無触媒とほぼ同等、その他の触媒の添加ではいずれも大きくなる。特に Zr, Pb, Bi のときには 40% 近い大きな収率が得られた。

(4) 沸点 130°C 以上のカルボニル化合物収率は Mn のときに無触媒より小さくなるほかはすべての触媒で大きくなる。特に、Al, Cr, Sn でその収率が大きい傾向は高沸点エステルの場合によく似ている。

(5) 水層中の 180°C 以上の高沸点留分の収率も高沸点エステル、カルボニル化合物におけると同様、Mn 触媒の添加のときのみ無触媒とほぼ等しい収率を示し、その他の触媒の添加ではいずれも大きくなっている。

(6) 水の収率 (本実験では水とアルコール類の合計値として算出している。しかし 90% 以上の反応率に達した実験ではその中のアルコール類含有量は多くの場合 10% 以下であり、大部分が水であることを確認した) は Ca, Cu の場合が無触媒より大きく、Na, Mg, Al, Cr, Ba 等では無触媒とほぼ同じ 47% 前後、それ以外の種類の触媒ではいずれも無触媒より小さい。

(7) 分解ガスのうち、CO₂, CO の生成率を吸収酸素に対する割合で調べた値と比較すると、CO₂ 生成率は Mn のときが最も小さく、Cu, Bi のときが特に大きい。CO 生成率は無触媒および Co のときが最も小さく、Mn のときがかなり大である。しかしいずれの実験でも CO₂ 生成率 > CO 生成率であり、(CO₂ 生成率)/(CO 生成率) の比は Mn; 1.85, 無触媒; 10 であるほかは一般に 4~6 の値を示す。

CO₂, CO 生成速度の酸化反応進行に伴う推移は、図 13, 14 のごとくである。分解ガスの主体をなす CO₂ について見ると

図 12 触媒の種類と(酢酸)/(ギ酸) 生成比

Mg, Cu, Zn, Ba 等は2次酸化が主に起っていると思われる反応後期にその生成が多く, Na, Al, Cr, Co 等は1次酸化が主として起っていると思われる反応前期に多く生成する。Mn の場合は生成速度が全反応期間にわたり平均しており, かつその最大生成速度を比べると, 他

のすべての触媒の場合の1/2以下, ことに無触媒の場合の1/3.5である。このようにMnにおいては他の触媒に比べて主分解ガスである

CO₂ 生成速度が全反応期間にわたって均一的に小さいことも, Mn において特に低級脂肪酸収率の大きい原因の一つをなすと考え

る。CO の生成速度はCO₂ に比べれば常にきわめて小さい。Mg, Cu 等の場合は反応後期に, Na, Al, Mn, Ni, Zn, Ba 等の場合は反応前期にCOの生成が多い。そして酸素吸収速度の大小と, CO₂ やCO生成速度の大小とはほとんど無関係に推移する。

また, 図13, 14を対比してみると, 無触媒, Na, Mg, Al, Cr, Cu 等においてはCO₂, CO両分解ガスの生成速度の推移に共通点があるが, Mn, Co, Zn, Ni, Ba等の場合は共通点がないことも認められる。これらのことから, CO₂, COの生成機構は触媒の種類によってかなり変化するものと考えうる。

4 総括

石油炭化水素類の液相空気酸化による低級脂肪酸生成反応に対する触媒効果を調べるため, まず純炭化水素を試料とし, ナフテン酸マンガン, ナフテン酸コバルトの2種の触媒による酸化を行ない, その触媒効果はパラフィン, ナフテンに共通の点の多いことを認めた。ついで試料として石油ナフサの1種を用い, 各種金属(Na, Mg, Al, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni,

Cu, Zn, Zr, Cd, Sn, Ba, Ce, Pb, Bi)のナフテン酸またはオクテル酸塩を添加した酸化反応を行ない, カチオンの種類の影響を検討した結果次のことが判明した。

1. 誘導期の長さを無触媒の場合と比較すると, 周期律表中のa準属の金属塩は短縮効果を, b準属の金属塩は延長効果を持つことが認められた。また原子価をかえがたい金属の添加によっても誘導期が短縮されることから, 自動酸化反応の誘導期に対する金属の効果は従来の金属イオンと炭化水素分子または炭化水素ラジカルの電子授受のみによるものではないと考えられた。

2. 無触媒に比べ(酸化中間体の2次的酸化)/(原料の1次的酸化)比の大きなものはMnのみであり, 他の種類はすべて小さい。V, Cdを用いるときわめて連鎖停止期にはいりやすくなる。

3. 脂肪酸率はMn>無触媒>Coの順, 酢酸率はAl, Ca, Mn, Cu>無触媒>Na, Co, Ni, Zn, Sn, Bi, Pbの順, C₃, C₄酸等の収率はNa, Fe, Znにおいて特に大きいことが認められた。(酢酸)/(脂肪酸)生成比はCo>無触媒>Mnである。低級脂肪酸(特に脂肪酸, 酢酸)収率の大小は中性物収率の小あるいは大なることと相関性をもち, 結局その触媒の1次的酸化に対する2次的酸化促進効果の大小に大きく左右される。

4. いずれの触媒の場合でも, CO₂ 生成率>CO 生成率である。CO₂ 生成率はMn触媒において特に小さい。

以上のごとく, 本酸化反応の誘導期, 酸素吸収速度, 酸化生成物組成に対し, 金属塩触媒は相当大きな影響を与えている。金属塩の種類と触媒活性の関係についてこの段階でいえることは, それはきわめて複雑であり, 従来のRedox触媒的な考え方では説明し難い触媒効果が少なからず見いだされるということである。

付記

本研究にあたり終始懇切なる御指導を贈った東京工業試験所第4部長太田暢人博士, ならびに発表を許可された会社当局に対し深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) *Petrol. Refiner*, **36**, (1), 232 (1957).
- 2) 日特公 昭 30-4031.
- 3) 日特公 昭 30-4215.
- 4) *Chem. Eng. News*, Nov. 12, 50 (1962).
- 5) 山口, 曾我部, 山川, 石油誌, **5**, (11), 821 (1962).
- 6) 山口, 田中, 石渡, 太田, 石油誌, **5**, (12), 885 (1962).
- 7) 山口, 田中, 石油誌, **6**, (6), 438 (1963).
- 8) 山口, 曾我部, 砂岡, 石油誌, **6**, (6), 442 (1963).
- 9) 山口, 砂岡, 太田, 石油誌, **6**, (8), 606 (1963).
- 10) 千谷, "無機物理化学(上)", 70 (1946) 産業図書.