PA および Acr はまったく生成しなかった。しかし、温度の急上昇過程ではプロピレンの転化率は比較的小さい。これは気相で生成したアリルペルオキシラジカルの大部分が γ -アルミナの表面の不均一反応で燃焼してしまうので、連鎖の伝播が大幅に阻害されることを示す。

炭化ケイ素は共有結合性の巨大分子結晶で結合に寄与する電子は炭素とケイ素の間に局在していることが知られている^{18,19}。このような物質の表面は電子をやりとりする性質、すなわち接触作用はまったくないと考えられる。炭化ケイ素は他の流動粉体と異なり、長時間反復使用してもその表面は清浄であったことはこれ

を支持する。以上より炭化ケイ素はこの反応に対し実質的に活性をもたないもの、したがって検討した流動粉体のうちもっとも均一気相反応に近い実験結果を与えるものと結論される。

以上を総括すると、流動粉体の影響は γ -アルミナ $\geq 1200^\circ\text{C}$ 焼成シリカゲル $>$ 摩砕した石英砂 $> 500^\circ\text{C}$ 焼成シリカゲル $> \alpha$ -アルミナ $\geq$ 炭化ケイ素の順に減少し、次第に均一気相反応の結果に近くなる。また SUS 27 ステンレス鋼製反応器壁の作用は 1200°C 焼成シリカゲルよりも大きいと考えられる。

(1965 年 4 月、日本化学会第 18 年会 (大阪) 講演)

この研究を行なうに当り適切な指導と有益な討論の場を与えて下さった東京工業大学森川 清教授と同越後谷悦郎教授に心から感謝の意を表する。プロピレンガスを提供された日本石油化学株式会社および炭化ケイ素を提供された三井金属鉱業株式会社に感謝する。

18) 桐山良一、桐山秀子, “構造無機化学”, I, 改訂版, 共立出版, 東京 (1964) p. 211.

19) C. A. クールソン, 関, 千原, 鈴木訳, “化学結合論”, 第 2 版, 岩波書店, 東京 (1963) p. 283.

硫酸触媒、一酸化炭素および水によるオレイン酸のカルボキシル化反応

(昭和 42 年 12 月 21 日 受理)

松原 陸哉^{*1}・佐々木 誠^{*2}・大塚 博^{*2}

濃硫酸を触媒として、オレイン酸に一酸化炭素および水を付加させ、分枝状二塩基脂肪酸を合成するときの硫酸濃度、反応温度、原料オレイン酸の滴下速度などの条件がオレイン酸のカルボキシル化率などに及ぼす影響について検討した。原料オレイン酸は、濃硫酸および一酸化炭素を入れた四つ口フラスコ中をかきまぜつつ、滴下され、反応後、触媒を含めた生成物全量を水・水混合相中に注ぎ、生成物と触媒を分離した。

反応温度 $30\sim 10^\circ\text{C}$ の範囲では低温ほど、また 10°C で、オレイン酸の滴下速度の小さいほどオレイン酸のカルボキシル化率は増加した。硫酸濃度 $80\sim 100\%$ の範囲では、カルボキシル化率は 90% 以上で大きく、濃度の増加とともに増加し、濃度約 98% で最大値 (カルボキシル化率 80%) が得られた。また、硫酸濃度 90% 以下ではオレイン酸の水和反応が進むことが認められた。

1 緒 言

可塑剤、潤滑剤などの中間体として二塩基酸は重要である。現在、油脂を原料とする二塩基酸の工業的製造法としてはクロム酸酸化やオゾン分解などの方法がある。これらの方法では、分子の酸化を受ける点に選択性がなく、生成物が多岐に分布するので生成物の分離、精製に不利であるのみならず、油脂の有効利用の面からも望ましくない。したがって、油脂原料から低価格の二塩基脂肪酸を選択的に収率よく生成することが要求される。

最近、Koch ら^{1,2)}は、直鎖、分枝の脂肪族オレフィンや脂環族オレフィンに対し強酸性触媒 (濃硫酸、濃硫酸・三フッ化ホウ素錯合体など) を使用し、 $1\sim 100\text{ atm}$ の一酸化炭素および水を付加させ、分枝カルボン酸 (主成分は第二あるいは第三級脂肪酸) を製造する方法について報告している。これらの報告で示されている原料のうち、不飽和脂肪酸についてはウンデセン酸からの二塩基脂肪酸の製造、とくに生成物の構造決定について詳細に報告している³⁾が、オレイン酸については詳細な報告がない。Roe,

Swern ら^{4,5)}もオレイン酸を含めて不飽和脂肪酸から分枝二塩基脂肪酸の合成を試みているが、主として生成二塩基酸およびそのエステル、副反応生成物の構造、性状などについて検討している。オレイン酸の場合、主反応生成物である二塩基酸 (カルボキシステアリン酸) の構造は一般式で

と表わし、物性値の一部についても報告しているが、生成脂肪酸の明確な構造の決定までには至っていない。

本報告では、濃硫酸を触媒としてオレイン酸に一酸化炭素および水を付加し二塩基脂肪酸を合成するときの硫酸濃度、反応温度、オレイン酸滴下速度など種々の反応条件のカルボキシル化率におよぼす影響を検討した。

2 実 験

2.1 原料オレイン酸および一酸化炭素

原料オレイン酸には市販 1 級品を使用した。この原料オレイン

*1 Mutsuya MATSUBARA 北海道立工業試験場：札幌市琴似町。

*2 Makoto SASAKI, Hiroshi OHTSUKA 北海道大学工学部 応用化学科：札幌市北 12 条西 8 丁目。

1) H. Koch, *Brennstoff-Chem.*, 36, 321 (1955).

2) K. E. Möller, *ibid.*, 45, 129 (1964).

3) H. Koch, K. Schauerte, *Brennstoff-Chem.*, 46, 392 (1965).

4) E. T. Roe, D. Swern, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 37, 661 (1960).

5) E. T. Roe, G. R. Riser, D. Swern, *ibid.*, 38, 527 (1961).

酸は、酸価=211.0 (理論値 198.6), ヨウ素価=72.0 (89.8) であった。また、これをメチルエステル化後、ガスクロマトグラフィーにより分析した結果、原料中のオレイン酸含有率は 80.6% であった。

一酸化炭素は炭酸ガスを約 1100°C の木炭層中で還元し、水酸化カリウム水溶液 (35%) で洗浄することにより調製された。この原料ガスの組成は $\text{CO}=91.5$, $\text{O}_2=0.6$, $\text{N}_2=2.1$, $\text{CO}_2+\text{H}_2=5.8 \text{ vol\%}$ であった。水素が含まれているが、オレイン酸のカルボキシル化に大きい影響はないと考えた。

2.2 実験装置および操作

反応器は四つ口 1l フラスコを用い、これにポンプよりの一酸化炭素送管、かきまぜ機、温度計、原料滴下漏斗および差圧計などを配置した。また、オレイン酸の滴下速度をできるだけ一定とするため、一酸化炭素でわずかに加圧になるようにした。

一定量の濃硫酸を反応器に入れ、かきまぜを開始し、ポンプより一酸化炭素を送り、反応器中の空気を置換し、所定温度に達した後、オレイン酸を滴下しはじめた。反応器内が大気圧に対し 50 mmHg まで加圧になったところで、一時オレイン酸の滴下を中止した。滴下開始後、10~20 分後に一酸化炭素の吸収が始まるので、一酸化炭素を補給しながら、所定速度でオレイン酸を滴下した。滴下終了後、かきまぜを続け、さらに反応を 30 分間継続した。

2.3 反応生成物の処理および分析

未反応物、生成物、触媒の混合物を水と細水片の混合物に注ぎ、有機層と触媒層を分離した後、硫酸層中よりエーテルにより有機成分を抽出し、全体を水洗、硫酸を除去した。水洗後、脱水し、エーテルを除去した。得られた試料は未反応のオレイン酸と反応生成物 (分枝二塩基酸など) の混合物である。さらに、この酸価、ヨウ素価、ヒドロキシル価を測定した。

3 実験結果および考察

3.1 予備実験

このカルボキシル化反応においては触媒として用いる無機酸の濃度と水の量がとくに重要な因子であると考えられている^{1,4)}。この場合、水の量は当然触媒として用いる無機酸の濃度と使用量から決まる。しかし、高濃度の硫酸中の水は単純な水分子ではなく、複雑に解離あるいは会合しており、その構造についていくつか研究報告がある。

著者らは、まず予備実験として、原料オレイン酸の滴下速度の影響を観察した。97.5% 硫酸 250 g 使用し、8~10°C でオレイン酸 15 g の滴下時間を 22 分から 143 分の範囲で変化させた。この結果を図 1 に示す。この結果から、以後の実験では、オレイン酸 15 g の滴下時間を 90 分とし、また、一酸化炭素の吸収はオレイン酸の滴下終了後 30 分以内に認められなくなるので反応時間を (滴下時間+30 分) とした。

いま、原料中の二重結合へ一酸化炭素、水が付加する反応のみが 100% 進むとすると、この原料のヨウ素価は最初の 72 から 0 に減少し、酸価は最初の 211.0 から 327.4 に増加するはずである。したがって、原料と生成物のヨウ素価の差を 72 で除した値に対する生成物の酸価の増加を $(327.4-211.0)=116.4$ で除した値の比は原料オレイン酸のカルボキシル化反応の選択性を示す³⁾。この結果も図 1 に示した。これから、オレイン酸の滴下速

図 1 オレイン酸滴下時間の影響

○: 酸価, ●: ヨウ素価, ●: カルボキシル化反応率

度を大きくすると一酸化炭素の付加反応より重合などの副反応が速く進み、カルボキシル化反応率が減少すると考えられる。この理由を反応過程から推定した。このカルボキシル化反応の過程では、カルボニウムイオンに一酸化炭素が付加し、アシルイオンが形成される段階を経ると考えられている。しかし、一方、一酸化炭素の付加以外の反応、たとえば重合、水和などの副反応もカルボニウムイオンを経て進み、重合は一般にオレフィンに関し二次反応である。したがってオレイン酸の滴下速度が大きくなるとカルボニウムイオンの濃度が増し、一酸化炭素の付加よりも重合などの副反応が相対的に大きくなると考えられる。

3.2 反応温度の影響

97.5% 硫酸 250 g, 原料オレイン酸 15 g を用い、滴下時間を 90 分、全反応時間 120 分で反応温度を $-10 \sim 30^\circ\text{C}$ ($\pm 1^\circ\text{C}$) の範囲で変化させた。 -10°C , 1°C の場合は滴下したオレイン酸が反応器の内壁で凝固するのを防ぐため、オレイン酸の同重量の *n*-ヘキサンを添加した。結果を図 2 に示す。図が示すように、反応温度の上昇とともに酸価およびカルボキシル化反応率が減少し、ヨウ素価は 0°C 前後で最小で、温度の上昇とともに増加している。ヒドロキシル価は大きな差はないが 0°C 前後で最大値を示した。

図 2 反応温度の影響

○: 酸価, ●: ヒドロキシル価, ●: ヨウ素価, ●: カルボキシル化反応率

*3 式で示すと

$$\text{カルボキシル化反応率} = \frac{(AV_{\text{生成物}} - AV_{\text{原料}})/116.4}{(IV_{\text{原料}} - IV_{\text{生成物}})/72} \times 100 (\%)$$

AV: 酸価, IV: ヨウ素価

すなわち、この温度範囲では温度の低いほどオレイン酸のカルボキシル化は進む。これらの理由については明確でないが、反応過程から、触媒層中に溶解した一酸化炭素がカルボニウムイオンに付加すると考えられるから、一酸化炭素の硫酸に対する吸収係数が温度上昇とともに小さくなること、またカルボニウムイオンに一酸化炭素が付加して生成するアシルイオンが濃硫酸中で室温以上では不安定であり、とくに一酸化炭素常圧下ではこの傾向が大きいと推定される。

3.3 原料オレイン酸量の影響

滴下速度一定として、原料オレイン酸量の影響を検討した。反応条件は、温度 $0\sim 2^{\circ}\text{C}$ 、96.1% 硫酸 150 g 用い、オレイン酸 10 g を 60 分間で滴下するようにし、オレイン酸量を 10~45 g の範囲で変化させた。この結果を図 3 に示す。この結果から明らかのように、硫酸 150 g に対しオレイン酸 15 g 以下でカルボキシル化反応率は大きい、これ以上の量でカルボキシル化は低下し、水和反応がわずかに進む。この場合、使用したオレイン酸中の二重結合に対する硫酸中の水をモル比で示すと、この濃度の硫酸では、反応の初期でオレイン酸 1 mol に対し水の量が 5 mol 以上あるとき、カルボキシル化が進むと考えられる。

図 3 原料オレイン酸量の影響

○：酸価，●：ヒドロキシル価，◐：ヨウ素価，●：カルボキシル化反応率

濃硫酸中の H_2SO_4 および共存する水の状態については多くの研究報告があるが⁶⁻⁹⁾、90% 以上の濃度では、 H_2SO_4 の一部と水から $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 、 H_3O^+ などが生成してプロトンの主なる成分となり、遊離の水は微量で、ほかに遊離 H_2SO_4 、 HSO_4^- が多く存在すると報告されている。いま、Robertson らのデータ⁶⁾から内挿により 96.1% 硫酸 150 g 中の $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 、 H_3O^+ およ

表 1 原料オレイン酸量の影響

原料オレイン酸 重量 (g)	二重結合 数 (mol)	硫酸組成 (対二重結合数モル比)				カルボキ シル化反 応率 (%)
		H_2SO_4	H_3O^+	全 $\text{H}_2\text{O}^{\text{a)}$	遊離 H_2SO_4	
45	0.13	0.8	1.8	2.6	8.2	20.5
35	0.099	1.0	2.3	3.3	10.6	25.9
25	0.071	1.4	3.2	4.6	14.8	51.7
15	0.043	2.3	5.3	7.7	24.7	71.0
10	0.028	3.4	7.9	11.4	36.9	76.6

a) 全 $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{SO}_4) + \text{H}^+(\text{H}_2\text{O}) + \dots + \text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n + \text{遊離 } \text{H}_2\text{O}$

6) E. B. Robertson, H. B. Dunford, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 5080 (1964).

7) P. A. H. Wyatt, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 490 (1960).

8) T. F. Young, G. E. Walrafen, *ibid.*, 57, 34 (1961).

び遊離 H_2SO_4 の量を求め、オレイン酸量と対比させると表 1 のようになる。これからわかるように、オレイン酸量に対しこれら成分が反応の初期で相当過剰になるように硫酸濃度と量が用いられなければ常圧一酸化炭素によるオレイン酸のカルボキシル化は進まないと推定される。たとえば、オレイン酸 45 g を滴下、反応させるとき、滴下速度一定とするため、270 分を滴下に要するが、滴下開始後 150 分で一酸化炭素の吸収が認められなくなること、および生成物のヨウ素価、ヒドロキシル価の結果などから、硫酸量に対しオレイン酸量が増加するにしたがい、重合反応および水和反応がカルボキシル化反応より優勢になると考えられる。

3.4 触媒硫酸濃度の影響

硫酸濃度によって硫酸中の $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 、 H_3O^+ および遊離 H_2SO_4 の量が変化することから、解媒として使用する硫酸の反応初期の濃度がカルボキシル化反応率におよぼす影響について検討した。反応はつぎの条件で行なった。1) オレイン酸 15 g に対する各濃度の硫酸使用量：250 g。2) オレイン酸の滴下時間：90 分 (全反応時間 120 分)。3) 反応温度： $0\sim 2^{\circ}\text{C}$ 、ただし、濃度 99.1, 101.0% の場合硫酸が凝固するため、 $8\sim 10^{\circ}\text{C}$ とした。4) 溶媒 n -ヘキサン使用量 15 g。硫酸濃度を 80~101% の範囲で変化させた。この結果を図 4 および図 5 に示す。図 5 の縦軸はカルボキ

図 4 硫酸濃度の影響 (その 1)

○：酸価，◐：ヨウ素価，●：ヒドロキシル価

図 5 硫酸濃度の影響 (その 2)

●：カルボキシル化反応率，○：水和反応率

シル化反応率および水和反応率^{*4}を示した。これらの図からわかるように、反応初期における触媒硫酸濃度が 93~98% の範囲でカルボキシル化は進むが 93% 以下および 98% 以上では、わずかに酸価が増すのみで、とくに 93% 以下で水和反応が進む。すなわち、生成物のヒドロキシル価が増加しているのは、水和反応により、つぎのようにヒドロキシステアリン酸が生成するためと考えられる。

これらの理由について、3・3 の結果も含め、考察した。

濃硫酸中の H_2SO_4 および水の状態および組成について、Robertson らのデータから 79.7% 以上の硫酸 250 g 中の H_3O^+ (H_2SO_4)= H_5SO_6^+ 量は 98% 付近で、また H_3O^+ 量は硫酸濃度の低下とともに増し 83% 付近で、それぞれ最大値を示し、遊離 H_2SO_4 量は硫酸濃度の増加とともに直線的に増している。この H_5SO_6^+ および H_3O^+ 量の変化と図 5 のカルボキシル化反応率および水和反応率の変化との間には類似の傾向があり、カルボキシル化反応率は H_5SO_6^+ 量の最大値の付近で最も大きく、 H_5SO_6^+ 量の減少とともに反応率も減少している。いま、反応に用いたこれら各濃度の硫酸 250 g 中の H_5SO_6^+ 、 H_3O^+ 、 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ および遊離 H_2SO_4 の反応初期における量とオレイン酸中の二重結合量を対比すると表 2 のとおりである。これによると遊離 H_2SO_4 お

表 2 触媒硫酸濃度の影響

硫酸濃度 (%)	硫酸組成(対二重結合数モル比)				カルボキ シル化反 応率 (%)	水和 反応 率 (%)
	H_5SO_6^+	H_3O^+	$\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$	遊離 H_2SO_4		
99.0	3.2	0.08		52.9	36.2	—
98.1	5.9	0.47		47.0	80.2	7.1
97.1	4.8	4.82	0.01	44.0	71.2	2.2
96.1	3.8	9.10	0.05	41.1	75.4	11.5
95.2	3.0	12.6	0.10	38.3	71.7	8.7
95.0	2.9	13.4	0.12	37.9	58.5	11.9
94.0	2.3	16.9	0.28	34.8	59.6	10.6
93.2	1.9	19.2	0.54	32.4	59.2	11.2
91.2	1.1	24.9	1.5	26.2	17.0	29.2
87.6	0.38	28.5	5.7	17.4	—	35.3
86.2	0.24	29.1	7.8	14.2	—	31.5
82.6	0.07	29.9	12.3	6.5	—	36.5
80.6	0.02	28.3	15.0	3.3	—	44.6

*4 原料オレイン酸の水和反応のみが 100% 進むとすると、生成物のヒドロキシル価は 151.4 となるから

$$\text{水和反応率} = \frac{\text{OH}_{\text{生成物}}/151.4}{(\text{IV}_{\text{原料}} - \text{IV}_{\text{生成物}})/72} \times 100 (\%)$$

OH: ヒドロキシル価

よび H_5SO_6^+ 量の大きいほどカルボキシル化反応に有利であり、この結果は 3・3 の場合と一致している。

硫酸濃度 99% 以上でカルボキシル化率低く、また、91.2% 以下でカルボキシル化反応が進まないのは、硫酸濃度の減少とともにプロトン水和物が増加し、オレイン酸からカルボニウムイオンが生成しても、水和物を形成する水分子が多く存在するため、一酸化炭素の付加より水和あるいはさらに縮合、重合などの副反応が容易に進むためと考えられる。したがって、 H_3O^+ 量については明確でないが、濃硫酸を触媒とする場合、少量存在するほうがカルボキシル化に有利と推定される。さらに、表 1, 2 から、オレイン酸に対し反応初期において遊離 H_2SO_4 が多量存在しなければカルボキシル化反応は進まないと考えられるが、遊離 H_2SO_4 量が同程度であっても H_3O^+ 、 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ 量が相対的に大きくなると、カルボキシル化反応より水和反応が容易に進むと考えられる。

以上総括すると、反応初期において触媒硫酸中の遊離 H_2SO_4 量が共存するプロトン水和物より過剰にあり、かつ原料オレイン酸量に対しモル比で 25 以上となるような濃度と量であるとき、オレイン酸のカルボキシル化反応が容易に進み、プロトン水和物が相対的に多くなると水和および重合などの副反応が容易に進み、カルボキシル化反応率が減少すると考える。また、オレイン酸の炭素-炭素二重結合にプロトン水和物がプロトンを与え、水分子が遊離しても、多量にある遊離 H_2SO_4 がこの水分子とすみやかに会合して、カルボニウムイオンへの水和を妨げ、一酸化炭素付加反応を促進すると考える。たとえば、反応の過程で

のような中間体が生成しても、過剰にある遊離 H_2SO_4 により、カルボニウムイオンに接する H_2O あるいは $\text{H}_2\text{O}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ はつぎのように変化し、一酸化炭素付加反応が進むと考える。

したがって、反応終期にはプロトン付加したカルボキシステアリン酸やヒドロキシステアリン酸などの混合物が濃硫酸中に存在し、これを氷-水中に注ぐとき、反応生成物が硫酸層から遊離すると考えられる。