プロピオン酸メチルとホルムアルデヒドの反応

(昭和46年2月8日受理)

正田 勝康・高島 征助・矢野 正幸^{*1}

気相においてプロピオン酸メチルとホルムアルデヒドとの反応によりメタクリル酸メチルが生成する反応について検討し、シリカゲル担体に水酸化セシウム-ヨウ化セシウムを担持させた二元触媒の時にホルムアルデヒドの変化率 60%, 選択率 80% 以上が得られた。二元触媒の組合せとして、水酸化カリウムの存在はホルムアルデヒドの変化率を高め、水酸化セシウムの存在はホルムアルデヒドの選択率を向上させることが観察された。

CsOH-CsX の組合せでは、X としてはヨウ素の方が塩素よりもホルムアルデヒドの選択率の向上には有効であることが明らかにされた。

また、水酸化カリウム-ヨウ化セシウム二元触媒については、両者の最適モル比が求められ、 $[\text{CsI}]/[\text{KOH}] = 0.01$ が得られた。

1 緒 言

気相のクライゼン反応によるアクリル酸エステル合成については、触媒として酢酸亜鉛¹⁾、二酸化マンガン²⁾を使用する酢酸エステルとホルムアルデヒドとの反応や、酢酸エステルとメチルアルコールと酸素とを出発物質として用い、これに触媒として銅、銀の化合物³⁾、酸化チタン-五酸化バナジウム⁴⁾を使用する場合がある。アルカリ触媒により、酢酸エステルとホルムアルデヒドよりジエチルケトンが生成する例もある⁵⁾。メタクリル酸エステルが合成される触媒例としてリン酸カルシウム⁶⁾があるが、著者らはアルカリ触媒を中心にプロピオン酸エステルとホルムアルデヒドよりメタクリル酸エステルの合成法について検討を加えた⁷⁾。そして水酸化セシウム-ヨウ化セシウム触媒が変化率、選択率ともによい事を見出したので報告する。

2 実 験

2.1 反応装置

通常の常圧固定床流通式の反応装置として、石英管(直径 2cm × 長さ 50cm)が用いられ、電気炉で加熱された。触媒層の温度分布の一例を図 1 に示してある。供給液としては、プロピオン酸メチル、プロピオン酸、ホルムアルデヒドのメチルアルコール溶液を一定量ずつマイクロフィダーにより滴下し、予熱器で気化後、触媒層上を通過させた。

2.2 原 料

2.2.1 プロピオン酸メチル 市販プロピオン酸 1 mol にメチルアルコール 2 mol が加えられ、イオン交換樹脂 IR-200, 20 g を触媒にして 60°C で 4 時間還流してエステル化が行われた。生成物は蒸留により分離され、メチルアルコールとの共沸部分は飽和食塩水で抽出操作数回によりメチルアルコールを除去後、塩化カルシウムで乾燥され、沸点 80°C の留分が集められ、トリクレジルホスフェートカラムを用いたガスクロマトグラフにより

図 1 触媒層の温度分布と時間変化

純品であることが確かめられた後、実験に用いられた。

2.2.2 ホルムアルデヒド ホルマリン水とシクロヘキサノールとよりシクロヘキサノールヘミホルマールを合成し、このヘミホルマールを 150~160°C で熱分解⁸⁾、発生する無水のホルムアルデヒドガスをメチルアルコール中に 20~30°C で吹き込む。このさいメチルアルコールを冷却しすぎると溶液が白く濁り、吹込み温度が高すぎると溶液の着色がみられる。含有ホルムアルデヒド量は、塩酸ヒドロキシルアミン法およびガスクロマトグラフにより分析した。

2.3 分 析

2.3.1 ガスクロマトグラフィー 40 重量 % ステアリン酸と 30 重量 % 2-エチルヘキシルセバケートとをエチルアルコールを溶媒にして Diasolid M に担持した。キャリアガスには水素を用い、100°C で生成物の分析を行なった。このカラムにより水分の少ない時、メチルアルコールとホルムアルデヒドとの混合物が分析された。

2.3.2 プロピオン酸の分析 原料および生成物を一定量精秤され、1/10 N 水酸化ナトリウムによりフェノールフタレン指示薬を用いて 5°C で手早く滴定した。

2.3.3 メタクリル酸およびメタクリル酸メチルの分析 この実験では、メタクリル酸の生成の可能性があり、メタアクリル酸はガスクロマトグラフ法では誤差を生じやすいので、臭素法によ

8) Du pont de Numours E. L. and Co., B. P., 752163 (1956).

*1 Yoshiyasu MASADA, Seisuke TAKASHIMA, Masayuki YANO 株式会社クラレ中央研究所：倉敷市酒津。

1) B. R. C. Redmon, U. S. P., 2734074 (1956).

2) R. W. Etherington, Jr., U. S. P., 2821543 (1958).

3) J. C. Robert, S. H. Peter, Ger. P., 1905763 (1969).

4) F. Hans, W. Friedrich, Ger. P., 1294956 (1969).

5) J. M. Leathers, G. E. Woodward, U. S. P., 3051747 (1962).

6) T. A. Koch, I. M. Robinson, U. S. P., 3014958 (1960).

7) 正田, 高島, 矢野, 日特公, 昭 40-6446 (1965).

り二重結合を定量し、ガスクロマトグラフ法で求めた値との差より、メタクリル酸の生成量を求めた結果、メタクリル酸はほとんど検出しなかった。

2・3・4 半酸の分析 生成物 20 g とメチルアルコール 30 ml との混合物を蒸留すると、プロピオン酸メチル、メタクリル酸メチル、メチルアルコールの共沸混合物が 65°C で留出し、残留液にトルエンを加えると、トルエンと水およびギ酸の共沸混合物が 85~86°C で蒸留され、この留分を水洗した。水層を 250 ml に希釈し、1/10 N 水酸化ナトリウムによりフェノールフタレン指示薬で滴定し、ギ酸量を定量した。

3 実験結果

3・1 アルカリ触媒

アルカリ触媒として水酸化カリウムと水酸化セシウムをシリカゲルに担持した触媒について検討し、結果を表 1 に示した。水酸化カリウム触媒の場合はホルムアルデヒドの変化率は 70% を示し、選択率は 40% 以下であることが見られたが、水酸化セシウム触媒の場合は、ホルムアルデヒドの変化率は 40% と水酸化カリウム触媒にくらべて低いが、ホルムアルデヒドの選択率は 60% 以上と水酸化カリウム触媒より高いことが示された。

表 1 アルカリ触媒

触媒 (重量%)	MP/F モル比	反応温度 (℃)	SV	Fの変化 率(%)	Fの選択 率(%)	
KOH {	0.9	14	390	531	68.5	37.2
		7.5	380	500	55.8	39.0
	3.0	14	380	556	70.9	27.4
		7.5	380	565	72.3	38.5
CsOH {	2	7.5	380	503	41.6	61.4
	3	14	380	550	35.6	62.2

MP: プロピオン酸メチル

F: ホルムアルデヒド

SV: 空間速度 l/hr/l-cat

3・2 各種塩の触媒効果

シリカゲルに対しての水酸化カリウムの重量%を種々にかえたときに、種々の重量%の塩化セシウムを加えた場合と、さらに比較のために塩化亜鉛を加えた場合のそれぞれの触媒活性を空間速

図 2 各種二元触媒

1: 1.5% KOH-0.5% CsCl (375°C), 2: 3% KOH-1% CsCl (375°C),
3: 1% KOH-2% CsCl (375°C), 4: 3% KOH-1% ZnCl₂ (375°C)
MP/F=10:1, MP/MeOH=1, MMA: メタクリル酸メチル

図 3 各種二元触媒

1: 3% KOH-1% CsCl (375°C), 2: 3% KOH-1% RbCl (375°C),
3: 3% KOH-1% CsCl (350°C)
MP/CH₂O=5/1, MP/MeOH=1

度の変化に対して検討した。実験結果を図 2 に示したが、反応温度 375°C では 1.5% 水酸化カリウム-0.5% 塩化セシウムの二元触媒の活性が他の触媒活性に比較して高いことが示された。

プロピオン酸メチルとホルムアルデヒドとのモル比が 5:1 の時の場合では、図 3 に示されるように、3% 水酸化カリウム-1% 塩化セシウムの二元触媒の活性が水酸化カリウム-塩化ルビジウムの二元触媒よりも収率がよいことが示された。反応温度が 350°C になると活性がかなり低下することが認められた。

そこで水酸化カリウム-塩化セシウム二元触媒について、水酸化カリウムに対する塩化セシウムの重量比が 2:1 と一定の時、触媒中の水酸化カリウムの濃度が 3% の場合と 1.5% の場合についてプロピオン酸メチル当りのメタクリル酸メチルへの選択率が空間速度の変化と共にどのように変化するかを検討した。実験結果を表 4 に示したが、反応温度 375°C では、3% 水酸化カリウム-1% 塩化セシウム二元触媒が 1.5% 水酸化カリウム、0.5%

図 4 触媒濃度とプロピオン酸メチルの選択率

反応温度 375°C

MP/F=15, MP/MeOH=1

○: 3% KOH-1% CsCl, △: 1.5% KOH-0.5% CsCl

図 5 3% KOH-1% RbCl 触媒 (375°C)

△：供給ホルムアルデヒドへの MMA 変化率
 □：プロピオン酸メチルの選択率
 MP/F=5, MP/MeOH=1

塩化セシウム触媒よりも、プロピオン酸メチル当りのメタクリル酸メチルへの選択率はよいことが示された。

同様の実験を3%水酸化カリウム-1%塩化ルビジウム二元触媒について行なったが、ホルムアルデヒドのメタクリル酸メチルへの変化率、プロピオン酸メチルの選択率は共に30%位であった。

次に塩化亜鉛、塩化セシウムと塩化ルビジウム等の各種塩化物をシリカゲル担体に担持した触媒の活性が検討されたが、表2に示されるようにこれらはいずれも単独では触媒活性は低かった。

表 2 各種塩触媒

触媒 (%)	MP/F モル比	反応温度 (°C)	FのMMA への変化率 (%)	MP の 変化率 (%)
ZnCl ₂ 3	3	380	2.3	10.8
" 5	"	"	2.9	6.6
CsCl 3	5	"	27.2	17.2
PbCl 1	5	"	21.0	10.3
MP/MeOH モル比=1 SV: 550 l/hr/l-cat				

3.3 ホルムアルデヒドとプロピオン酸メチルとのモル比の影響

今までの実験結果より、水酸化カリウムを含む二元触媒としては、3%水酸化カリウム-1%塩化セシウム二元触媒が、ホルムアルデヒドの変化率、プロピオン酸メチルの選択率等においていい結果が見られたので、この二元触媒の375°Cにおける供給液中のホルムアルデヒドとプロピオン酸メチルとのモル比の影響について検討した。実験結果は図6に示されるように、当然のことながら、モル比の増加と共にホルムアルデヒドのメタクリル酸メチルへの変化率は向上することがみられた。このような条件下の時に多量に使用されたプロピオン酸メチルがどの程度加水分解されたかについて調べた。図7に示されるように生成物中のプロピオン酸に対するプロピオン酸メチルのモル比がホルムアルデヒドに対するプロピオン酸メチルのモル比の増加に対してどのように変化するか調べたが、モル比15の時に生成物中のプロピオン酸対プロピオン酸メチルのモル%が120となって、プロピオン酸メチルの約45 mol%が加水分解されている事がわかった。

3.4 反応温度の影響

この反応の温度の影響について調べたが、図8に示されるように400°Cを境界にしてホルムアルデヒドの変化率は急激に変化

図 6 3% KOH-1% CsCl 触媒における供給液中のホルムアルデヒド対プロピオン酸メチルのモル比の影響
 SV: 600 l/hr/l-cat, 反応温度 375°C, MP/MeOH=1

図 7 3% KOH-1% CsCl 触媒におけるプロピオン酸メチルの加水分解比とモル比との関係
 反応温度: 375°C, SV: 600 l/hr/l-cat, MP/MeOH: 1

することがみられた。そこで400°C以上の反応温度の時の生成物を分析したが、かなりのジエチルケトンが含まれることがわかった。400°C以下の反応温度ではほとんどジエチルケトンはみられなかった。図8の結果よりこの反応の限界温度は400~390°C付近であると考えられる。

3.5 供給液中にプロピオン酸が共存する場合の各種塩添加の影響

供給液中のプロピオン酸メチルは反応中に加水分解されて、プロピオン酸になることは、図7の結果より示された。そこで、供給液に最初からプロピオン酸がエステルと共存している場合に触媒活性にどのような影響が現われるか検討し、その結果を表3に示した。

二元触媒の組合せとしては、ホルムアルデヒドの変化率の高い値が示されるカリウム金属系とホルムアルデヒドの選択率の高い値が示されるセシウム金属系の組合せを選び、二元触媒の活性を

図 8 1.5% KOH-0.5% CsCl 触媒における反応温度の影響
SV : 900 l/hr/l-cat, MP/F=15:1, MP/MeOH=1

表 3 供給液中にプロピオン酸を含む場合の二元触媒

触媒 (%)	反応温度 (°C)	SV	MP:F:P:MeOH モル比	Fの変化率 (%)	Fの選択率 (%)
KOH-CsCl 1.0-1.5	380	580	14-1-2-2	63.3	38.9
	"	364	"	61.4	40.7
	"	184	"	63.1	41.7
CsOH-CsCl 3.0-1.0	"	350	"	81.7	64.4
	"	566	"	56.6	81.2
	"	360	"	82.8	62.9
KOH-CsI 3.0-0.6	"	560	"	54.9	72.5
	"	319	"	80.1	66.1
	"	200	"	77.1	56.5
CsOH-KI 3.0-1.3	"	514	"	49.1	81.9
	"	554	"	66.4	40.5
	"	376	"	50.8	49.6

P : プロピオン酸

調べた。その結果、水酸化カリウム-ヨウ化セシウム、水酸化セシウム-塩化セシウムの二つの二元触媒が、ホルムアルデヒドの変化率も高く、しかも選択率もかなり高い値が得られることがわかった。そこで、従来より知られていた触媒の一例としてリン酸カルシウム触媒の活性について検討した結果を表3の下段に示してあるが、これらの値に比較して、著者らによって作られた二元触媒は、ホルムアルデヒドの変化率、選択率共にリン酸カルシウム触媒よりも良い結果が示された。

3.6 陰イオンの影響

そこで触媒の組成物としてのアルカリ金属系の組合せの中で、それぞれの対イオンである陰イオンが触媒活性にどのような影響をあたえるかについて検討した。水酸化セシウム系二元触媒、および水酸化カリウム系二元触媒のそれぞれの触媒活性をホルムアルデヒドの変化率に対するホルムアルデヒドの選択率の変化として表わして調べたが、図9に示されるように水酸化セシウム系二元触媒では、ホルムアルデヒドの変化率は60%とほとんど不変であるにもかかわらず、ヨウ化カリウム、塩化セシウム、ヨウ化セシウムと変化するように、ホルムアルデヒドの選択率は向上し、水酸化セシウム-ヨウ化セシウム二元触媒では選択率80%以上が示された。水酸化カリウム系二元触媒では塩化カリウム、ヨウ化セシウムと添加塩が変化した場合、ホルムアルデヒドの変化率も70%から80%へと変化を示しながら、ホルムアルデヒド

図 9 陰イオンの影響

モル比 [MX]/[MOH]=0.1, 触媒中 MOH の含量: 3%
MP/F=14, MP/MeOH=1
SV : 600 l/hr/l-cat, 反応温度 375°C

の選択率は50%から60%へと変化するのみがみられた。図9からわかることは、ホルムアルデヒドの選択率が向上させられるためにはセシウムが必要であり、陰イオンとしてはヨウ素がよく、ホルムアルデヒドの変化率の向上には水酸化カリウムが必要であることが示された。

3.7 水酸化カリウム-ヨウ化セシウム二元触媒組成物における水酸化カリウムに対するヨウ化セシウムのモル比の影響

二元触媒におけるカリウムとセシウムの活性におよぼす影響が検討されたが、ここではその一例として、水酸化カリウム-塩化セシウム二元触媒における水酸化カリウムに対する塩化セシウムのモル比とホルムアルデヒドの変化率およびメタクリル酸メチルへの変化率との関係について検討が加えられた。実験結果は図10に示されるようにプロピオン酸メチルに対するホルムアルデヒドのモル比が14の場合には、ホルムアルデヒドの選択率はモル比

図 10 [CsI]/[KOH] モル比の影響 (1)

□ : F の選択率, ○ : 供給液中の F の MMA への変化率
MP/F=14, KOH : 3%, SV : 600 l/hr/l-cat, 375°C

図 11 $[CsI]/[KOH]$ モル比の影響 (2)

□ : F の選択率, ○ : 供給液中の F の MMA への変化率
 SV : 600 l/hr/l-cat, MP/F=7.5, MP/MeOH : 1
 KOH : 3%, 反応温度 : 375°C

が 0.05 の時に極大値がみられ、ホルムアルデヒドの変化率はモル比 0.1 の場合に極大値が得られた。プロピオン酸メチルに対するホルムアルデヒドのモル比が 7.5 の場合には、図 11 に示されるようにホルムアルデヒドの選択率、変化率は共にモル比が 0.1 の時に極大値が示された。

3・8 経時変化と物質収支

著者らによって見出された二元触媒の触媒活性の経時変化の一例として、3% 水酸化カリウム-1% ヨウ化セシウム二元触媒について検討した結果が表 4 に示された。

ホルムアルデヒドの変化率についてみると触媒の初期活性が高いが、120 分経過後にはやや低下して 68% になり、ほぼ一定になるのに対して、ホルムアルデヒドの選択率については、触媒の初期活性は低い、120 分経過後やや向上し、64% 付近で一定になることがみられた。これらの結果から考えて、経時変化はほとんどみられなかった。

表 4 触媒活性の経時変化と反応中のプロピオン酸およびメチルエステルの物質収支

反応時間 (min)	F の変化率 (%)	F の選択率 (%)	MP および P の供給全モ ル数	回収された MP および P の全モル数
30	79.4	53.4	0.30	0.29
60	76.6	57.0	〃	0.30
90	74.1	65.2	〃	0.31
120	68.4	60.7	〃	—
150	63.8	64.6	〃	0.31
180	65.8	63.2	〃	—
230	68.2	63.2	〃	0.31

触媒 : 3% KOH-1% CsI, 反応温度 380°C, MP/F : 15, SV : 550

表 5 プロピオン酸およびプロピオン酸メチルの物質収支

供給したプロピオン酸	0.723 mol
生成物中の	
プロピオン酸	0.4295 mol
プロピオン酸メチル	0.2676 〃
メタクリル酸メチル	0.0258 〃
酢酸	-0.0049 〃
計	0.718 〃

物質収支 99.3%

触媒 : 3% KOH-1% CsI, 反応温度 375°C, MP/F : 15, SV : 600

図 12 3% KOH-1.36% CsI 触媒の時のガス発生量 (375°C)

○ : MP/F=14, □ : MP のみの時

活性の経時変化と同時にプロピオン酸およびプロピオン酸メチルについての物質収支について検討した。物質収支の計算例は表 5 に示してあり、これらの結果と触媒活性の経時変化との関係については表 4 に示した。これらの結果から考えて、プロピオン酸の熱分解による損失はほとんどないことがわかった。

次にこの 3% 水酸化カリウム-1% ヨウ化セシウム二元触媒によりプロピオン酸メチルが 375°C の反応温度の間に分解されるかどうかについて調べた。触媒層を通過したガスは脱液トラップを通してガスクロマトグラフィーにより分析した。この結果発生ガスは炭酸ガスのみであり、その量的関係は図 12 に示された。

3・9 担体

本実験に用いられた担体は、ほとんどがシリカゲルであるが、シリカゲル以外にケイソウ土を用いた時、触媒活性はメタクリル酸メチルがガスクロマトグラフで検出される程度であり、触媒組成物を担持させた触媒を 400°C で焼成した場合は、反応生成物に常温でガス状の物質が多く見られるようになり、900°C で焼成した触媒では、完全に活性が失われることが観察された。またシリカゲルに触媒組成物が担持した触媒も 900°C で焼成すると完全に活性が失われることが見られた。アルミナ担体を用いた場合は、触媒活性は観察されなかった。

したがって著者らによって見出された触媒組成物を担持させる担体はシリカゲルである必要があると結論された。