(日本化学会誌, 1972, p. 507~512)

金属パラジウム触媒によるプロピレンの水蒸気存在下の酸化反応¹⁾

(1971 年 9 月 30 日 受理)

藤 元 薫・吉 野 浩 樹・功 刀 泰 碩*

活性炭あるいはシリカゲル上に担持した金属パラジウムを触媒として水蒸気存在下プロピレンを酸化するとアクロレインおよびアクリル酸が同時にかなり高収率で得られることを見いだした。従来の遷移金属酸化物を触媒とする場合と異なり、反応温度は 160°C 以下であった。

生成物はアクロレイン、アクリル酸および二酸化炭素が大部分である。アクリル酸および二酸化炭素は温度上昇とともにその生成量が増大したが、アクロレインの生成は 140°C 前後で極大となった。反応系に水蒸気が共存しない場合にはアクロレイン、アクリル酸はまったく生成せず、またアクリル酸およびアクロレインの生成量は水蒸気分圧に比例した。上記生成物の生成速度は次式で近似された。

$$V_{\text{Acr}} = \frac{k P_{\text{C}_3\text{H}_6} P_{\text{H}_2\text{O}} \sqrt{P_{\text{O}_2}}}{(1 + K_{\text{C}_3\text{H}_6} P_{\text{C}_3\text{H}_6} + \sqrt{K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}})^2}$$

金属パラジウム上に π -アリル型で吸着したプロピレンと水（または水酸イオン）との反応および解離吸着酸素による酸化脱水素を基礎とする反応機構を提案した。

二酸化炭素の生成は水蒸気分圧に依存せず、またプロピレンによって抑制されることからアクロレインおよびアクリル酸とは別の経路によって生成するものと推定した。

1 緒 言

著者らはさきに活性炭に吸着担持した白金族金属塩、とくにパラジウム塩は銅塩などのレドックス剤がなくても水の存在下気相または液相でオレフィンを酸化して対応する飽和のカルボニル化合物を収率よく与える触媒になり得ることを見いだした²⁾。そして本触媒の機構はオレフィンの酸化にともなうパラジウム塩の還元と活性炭の触媒作用によるパラジウムの再酸化からなると結論した³⁾。また上記触媒は類似の機構に基づいてオレフィンのアセトキシ化反応の触媒にもなり得る⁴⁾。

一方、金属パラジウムはオレフィン類の酸化的アセトキシ化反応の触媒として有用であり、エチレンから酢酸ビニルの合成は工業的に実用化されている。その他金属パラジウムを触媒とするオレフィン反応にはオキシシアノ化反応⁵⁾が知られているが、オレフィン類を直接酸素で酸化して部分酸化物を高選択率で得た例は比較的少なく、エチレンから無水酢酸、酢酸が 3% 程度得られた例⁶⁾、パラジウムスポンジを触媒としてエチレンからアセトアルデヒド、無水酢酸、酢酸を最高 43% の選択率で得た例⁷⁾、パラジウム-金系合金蒸着膜を触媒としてアセトアルデヒド、酢

酸を選択率 50% で得た例⁸⁾、またプロピレンから少量のアセトン、アクロレインが得られた例⁹⁾がある程度である。

著者らは担持金属パラジウムを触媒として水蒸気存在下気相でオレフィンを酸化することにより 100~160°C という低温において高選択率で対応する不飽和カルボニル化合物およびカルボン酸が得られることを見いだした。そこで本報ではプロピレンを原料とした場合の反応の詳細について報告する。

なお最近水中に懸濁したパラジウム黒を触媒としてプロピレンよりアクロレイン、アクリル酸が生成することが報告された¹⁰⁾。本質的に類似の反応であろう。

2 実 験

実験装置は通常の固定床流通式反応装置を使用した。フローシートは図 1 に示す。プロピレン、酸素および窒素はオリフィス流量計で計量後塩化カルシウム充填管を通して乾燥したのち反応器に送入した。水は液状で反応器に供給し、反応器上部で気化させたのち他の反応ガスと混合し、触媒層を通過させた。液状生成物は水冷トラップで凝縮させ、非凝縮成分はセッケン膜流量計で計量後排気した。

原料プロピレンは東燃石油化学製（純度 99% 以上、残りプロパン）を、また酸素および窒素は市販のボンベ充テン品をそのまま使用した。

触媒担体には活性炭およびシリカゲルを用いた。活性炭は武田薬品株式会社製、粒状白鷲 C (BET 表面積 1310 m²/g、木炭原料) であり、シリカゲルは市販シリカゲル (洞海化学製、BET 表

1) この報文を“貴金属触媒による炭化水素の選択的酸化反応(第1報)”とする。

* 東京大学工学部合成化学科、東京都文京区本郷

2) 藤元 薫, 根上泰彦, 功刀泰碩, 工化, 73, 1822(1970).

3) 藤元 薫, 高橋 肇, 根上泰彦, 功刀泰碩, 工化, 74, 1076(1971).

4) 藤元 薫, 功刀泰碩, 工化, 72, 1760(1969).

5) N. Kominami, H. Nakajima, T. Kimura, M. Chono, N. Tamura, T. Sakurai, *Bull. Jap. Petrol. Inst.*, 13, 109 (1971).

6) C. Kemball, W. R. Petterson, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 270, 219(1962).

7) H. Gerberich, W. K. Hall, *Nature*, 18, 1120(1967).

8) H. R. Gerberich, N. W. Cant, W. K. Hall, *J. Catal.*, 16, 204(1970).

9) N. W. Cant, W. K. Hall, *ibid.*, 16, 220(1970).

10) 清山哲郎, 荒牧 稔, 竹山尚賢, 山添 昇, 工化, 74, 672 (1971).

Fig. 1 Schematic diagram of reaction apparatus

Fig. 2 Change of products pattern with time
 3 wt% Pd/AC, 300°C, 5 hr H₂ reduction, 250°C, 15 hr
 airtation, 145°C, C₃H₆:O₂:H₂O=1:1:5.6, W/F 10 g-
 cat-h/mol

●: acrolein, ○: acrylic acid, ◐: acetone,
 ○: carbon dioxide

3.2 パラジウム担持率の影響

パラジウムをまったく担持しない場合にはアクロレイン、アクリル酸はまったく生成せず、二酸化炭素の生成量が極微量であった。また担持量 5 wt% 程度までは活性は担持量にはほぼ比例する。以下の実験はすべて 3 wt% パラジウム-活性炭, 300°C, 4 時間水素還元, 250°C, 10 時間空気焼成した触媒を用いた。

3.3 温度の影響

本反応に対する温度の影響を図3に示す。生成物は一般に反応温度の上昇とともに生成量を増すが、アクロレインのみは 140°C 前後で極大となる。二酸化炭素は反応温度とともにいちじるしく増加する。

3.4 原料ガス分圧の影響

(a) プロピレン分圧の影響: 図4にプロピレン分圧の影響を

Fig. 3 Temperature dependence

3 wt% Pd/AC

C₃H₆:O₂:H₂O=2:1:6, W/F 10 g-cat·hr/mol

●: acrolein, ○: acrylic acid, ◐: acetic acid,
 ○: carbon dioxide

面積約 500 m²/g) である。金属パラジウム-担体触媒の調製は以下のようにして行なった。0.5~1.0 N の塩酸に塩化パラジウムを溶解し、それに希硝酸で煮沸後水洗した粒状の活性炭を投入して 24~48 時間放置する。金属パラジウムに換算して 5 wt% 以下ならば活性炭上に完全に吸着するから、5 wt% 以下なら任意の量を簡単に担持させることができる。塩化パラジウムを吸着させた活性炭は水洗後、減圧下で乾燥したのち、水素気流中で 300°C, 4 時間還元し、さらに空气中、250°C で 5~15 時間焼成した。この焼成処理によって活性炭は一部二酸化炭素となるが、その量は 2~3% 程度である。シリカゲルを担体とする場合には蒸発乾固法で担持した。その後の処理は活性炭の場合と同様である。

生成物の分析は酸を除く有機物は PEG 400 を固定相とするガスクロマトグラフで分析した。酸の分析にはアルカリによる滴定とガスクロマトグラフ (DOS+パルミチン酸) を併用した。酸素、二酸化炭素はシリカゲルをカラムとするガスクロマトグラフで分析した。

3 実験結果

3.1 反応の経時変化

300°C で 4 時間水素還元し、250°C で 15 時間空気焼成した 3 wt% Pd/活性炭触媒の活性の経時変化を図2に示す。この場合もっとも特徴的な現象はアクロレイン、アクリル酸の生成が反応開始後時間の経過とともに増大するのに対して二酸化炭素およびアセトンの生成は時間とともに減少しほぼ定常値に達することである。アクロレインは通常の反応条件では 5~6 時間で定常値に達し、アクリル酸の生成はそれより遅く 12 時間程度で定常となる。アクロレイン、アクリル酸の生成が徐々に増加する現象は上記生成物が担体である活性炭あるいはシリカゲルに吸着されることに起因していることも考えられているが、一度定常となった触媒は反応をいったん中断し、反応温度より高温の水蒸気でパージしてこれらを除いても反応再開後 1~2 時間で定常に達する。アセトンの生成は経時的に減少するが、数時間でその生成量はすでに担持したパラジウムのモル数を凌駕する。

また本触媒は 30 時間程度の連続使用では活性の低下はまったく認められず、また断続的に使用した場合でも 100 時間程度の使用では活性の低下は認められなかった。

Fig. 4 Effects of propylene partial pressure
3 wt% Pd/AC, 145°C, W/F 10 (g-cat·hr/mol)
 P_{H_2O} 504 mmHg, P_{O_2} 63 mmHg
●: acrolein, ○: acrylic acid, ⊙: acetic acid,
◐: carbon dioxide

示す。アクロレインの生成はプロピレン分圧によっていちじるしく促進されるが、二酸化炭素および酢酸はプロピレンの分圧にはほぼ逆比例して減少する。アクリル酸はプロピレンの分圧によって余り変化しない。

(b) 水蒸気分圧の影響: 水蒸気分圧の影響を図5に示す。アクロレインおよびアクリル酸の生成は水蒸気分圧に比例するが、二酸化炭素および酢酸は水蒸気分圧の影響をほとんど受けない。

(c) 酸素分圧の影響: 酸素分圧の影響を図6に示す。アクロレインおよびアクリル酸の酸素分圧に関する挙動は非常によく似かよっており、それらの生成は酸素分圧が低い場合には酸素によっていちじるしく促進されているが、高分圧側では頭打ちの傾向を示す。それに対し二酸化炭素の生成は酸素分圧に比例する。一方、酢酸の生成はアクロレイン、アクリル酸ほどいちじるしくはないが頭打ちの傾向が認められる。

Fig. 5 Effects of steam partial pressure
3 wt% Pd/AC, 145°C, W/F 10 (g-cat·hr/mol)
 $P_{C_3H_6}$ 63 mmHg, P_{O_2} 63 mmHg
●: acrolein, ○: acrylic acid, ⊙: acetic acid,
◐: carbon dioxide

Fig. 6 Effects of oxygen partial pressure
3 wt% Pd/AC, 145°C, W/F 10 (g-cat·hr/mol)
 $P_{C_3H_6}$ 63 mmHg, P_{H_2O} 504 mmHg
●: acrolein, ○: acrylic acid, ⊙: acetic acid,
◐: carbon dioxide

Fig. 7 Effects of contact time

3 wt% Pd/AC, $C_3H_6 : O_2 : H_2O = 1 : 1 : 8.5$, 145°C
●: acrolein, ○: acrylic acid, ◐: carbon dioxide

3.5 接触時間の影響

図7に接触時間の影響を示す。アクロレインおよびアクリル酸の収率は接触時間に対して頭打ちの傾向を示すが、その傾向はアクロレインの方がいちじるしい。一方、二酸化炭素は接触時間に比例して増加する。

4 考 察

4.1 アセトンおよび二酸化炭素の生成

周知のようにパラジウム塩はレドックス剤および水の存在下でオレフィンを酸化して、対応する飽和カルボニル化合物を与える¹¹⁾。プロピレンを原料とした場合の生成物はアセトンとプロピオンアルデヒドである。

本反応においても図2に示したようにアセトンがとくに反応初

11) J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttinger, H. Kojer, *Angew. Chem.*, 71, 176 (1959).

期に多量に生成するが、この理由は明らかでない。これは触媒中に残存するであろうパラジウム塩によるものとは考え難い。すなわち 400°C で 5 時間水素で還元し、250°C で 15 時間空気焼成した本触媒に塩化パラジウムが残存している可能性は従来よりの知見からほとんどなく¹²⁾、またもし残存していたとすればアセトン生成にともなって流出するはずの Cl^- イオンが検出されなかったからである。にもかかわらず担持したパラジウムに対応する量以上のアセトンが認められ、すなわち接触的に生成しているのである。一方、アクロレインはパラジウム塩を触媒としても生成する¹³⁾が、本反応の場合はその還元状態から考えて明らかに金属パラジウムの触媒作用に起因するものと考えられる。しかし本触媒は使用前に空気焼成を行なっているため触媒表面には酸化パラジウムが再成している¹⁴⁾。酸化パラジウムは反応中に還元され、金属パラジウムとなるから酸化パラジウムと金属パラジウムの濃度の経時変化はおおののアセトンおよびアクロレイン(+アクリル酸)生成の経時変化と同一の傾向にある。しかも金属パラジウムには 100~160°C においてもかなりの酸素が吸着し、とくに高温でその量がいちじるしく増加する¹⁵⁾ことから高温の予備焼成において多量に生成した酸化パラジウムは反応混合物中に存在するオレフィン(プロピレン)によって還元、減少すると同時に一部少量ながら生成するものと考えられ、その経時的挙動はアセトンのそれにいちじるしく類似することになる。さらに酸化パラジウム中のパラジウムの形式荷電は 2 価と考えられ、2 価のパラジウムにはオレフィンが容易に π 配位し、 π 配位したオレフィンは酸化的に加水分解して飽和カルボニル化合物となることはよく知られているから、アセトン生成の活性点はおそらく表面酸化物か、あるいはその近傍に存在する π 配位点(π 型吸着点)であろう。したがって後で述べるアクロレインまたはアクリル酸生成の活性点(π -アリル吸着点)とは本質的に異なっているものと考えられる。しかしながらアルミナ上に担持した金属パラジウムを空气中 600°C 程度に加熱することによって調製した酸化パラジウム-アルミナを触媒として試みた実験では、アセトンはほとんど生成しなかった。したがって金属パラジウムの空気焼成物の触媒作用についてはさらに検討する必要がある。なおアセトン生成の活性点が還元されることによってアクロレイン生成の活性点に変化するかどうかに関してはその生成の経時変化がちょうど逆の関係にあり、一応そのように考えることも考えられるが、同じ金属パラジウム触媒でありながら初期にアセトンのみ生成し、その後はアセトン、アクロレインともに生成しない担体(ゼオライト担体)も存在するため、現時点においては反応中にアセトン生成点→アクロレイン生成点の変化が直接起こるとは考えていない。

二酸化炭素は一部アクロレインまたはアクリル酸を経由して生成していると考えられるが、図 5 の結果から明らかなように主たる生成経路はアクロレイン生成のそれとは異なっている。完全酸化の機構に関しては明らかでないが、 π -アリルよりもさらに脱水素の進んだ吸着物を經由して進行するものと推定される¹⁶⁾。二酸化炭素の生成は図 4 から明らかなようにプロピレン分圧を上げる

ことによりいちじるしく減少する。その原因に関しては明らかでないが、プロピレンを多量共存させることにより完全酸化を促進する酸素の吸着が抑制されるのではないかと考えている。

4.2 アクロレインおよびアクリル酸の生成機構

ビスマス-モリブデン系、あるいは銅系の触媒を用いるオレフィン類の酸化反応は反応中触媒上に π -アリルラジカルが生成し、それに酸素が付加することにより進行することが知られている¹⁶⁾。一方、金属パラジウムはオレフィンの酸化的アセトキシ化触媒であり、エチレンから酢酸ビニル¹⁷⁾、プロピレンから酢酸アリルが選択的に得られる¹⁸⁾。本反応系においても図 5 から明かなように、水あるいは水酸化イオンがプロピレンと反応して対応する含酸素化合物を与えるものと推定される。しかも本反応は活性点が金属パラジウムに由来することおよび不飽和カルボニルまたはカルボン酸を与える点で新規な反応といえる。

オレフィンの吸着状態に関しては著者らはさきに π -アリル型に吸着したプロピレンとアセトキシイオンとの反応により酢酸アリルが生成する機構を提案した¹⁹⁾。パラジウム金属に対するオレフィンの吸着が π -アリル型であることは度々推定されており¹⁹⁾、一方、Hüttel らは塩化パラジウム・オレフィン・ π -アリル錯体を加水分解して不飽和カルボニル化合物が得られることを報告している¹⁴⁾。アセトキシ化反応と同様に本反応を考えれば生成物はアリルアルコールとなるはずであるが、アリルアルコールはまったく検出されていないので水が活性な水素を 2 個有していることから一挙にアクロレインまで酸化される以下の機構を考えた。

この場合水素の移動が起こるか否かは明らかでない。

上記機構にしたがえば重水を例用した場合にも生成するアクロレイン中には重水素は挿入されないと考えられる。また π -アリル吸着物が中間体であるとすればイソブテンからメタクロレインが、 η -ブテン類からはクロトンアルデヒドとメチルビニルケトンが生成するはずであるが、それは実験的に確認された²⁰⁾。

反応に直接関与すると考えられる水蒸気に対して反応速度がその分圧の一次に比例することは触媒表面に対する水の吸着が弱いことを意味しており、アセトキシ化の場合と類似の現象である¹⁷⁾¹⁸⁾。

- 16) たとえば, H. H. Voge, C. R. Adams, "Advances in Catalysis", Academic Press, New York (1967) 17, p. 151.
- 17) 功刀泰碩, 藤元 薫, 荒井弘通, 河野哲夫, 生天目昭夫, 工化, 71, 2007(1968).
- 18) 荒井弘通, 小島慎二, 藤元 薫, 功刀泰碩, 工化, 72, 1767(1969).
- 19) たとえば, G. C. Bond P. B. Wells, "Advances in Catalysis", Academic Press, New York (1964) 15, p. 91.
- 20) 藤元 薫, 吉野 浩樹, 功刀泰碩, 第 4 回 酸化反応 討論会 (1970).

12) 織戸義郎, 丹羽修一, 有合化, 27, 69(1969).

13) X線回折により認められた。

14) R. Hüttel, H. Christ, *Angew. Chem.*, 75, 921(1963).

15) 藤元 薫, 久保俊彦, 柳沢 賦, 富永博夫, 功刀泰碩, 第 29 回触媒討論会(1971).

Table 1 Oxidation of aldehydes

(a) Oxidation of acetaldehyde									
Temp. (°C)	Reactants (mol/hr) × 10 ³					Products ^{a)} (mol/hr) × 10 ³			
	AcH ^{b)}	O ₂	N ₂	C ₃ H ₆	H ₂ O	AcOH	CO ₂	CH ₄	
142	10.4	39.0	156	0	1000	7.08	3.51	0.38	
117	10.2	39.0	156	0	1070	8.30	1.38	0.10	
145	9.30	39.0	78	78.0	1010	3.04	1.71	0.01	
149	24.6	39.0	952	0	0	2.01	1.93	0.44	

(b) Oxidation of acrolein									
Temp. (°C)	Reactants (mol/hr) × 10 ⁻³					Products ^{c)} (mol/hr) × 10 ⁻³			
	Acr ^{d)}	O ₂	N ₂	C ₃ H ₆	H ₂ O	Acr ^{e)}	CO ₂		
125	14.8	39.0	156	0	480	2.00	0.40		
148	13.8	39.0	156	0	448	2.98	0.94		
166	14.7	39.0	156	0	480	3.51	1.65		
148	15.5	39.0	156	79.0	501	2.08	0.69		

Catalyst: 3 wt% Pd/AC (300°C, 5 hr H₂ reduction) 5 g.

a) Based on acetaldehyde. b) Acetaldehyde. c) Based on acrolein.

d) Acrolein. e) Acrylic acid.

アクリル酸は本質的にアクロレインから逐次的に生成するものと考えられる。ただしその酸化速度はプロピレンの酸化速度に比較してかなり速く、また接触時間の効果(図7)から明らかなように一度生成したアクロレインがいったん気相に出、ふたたび吸着して酸に酸化されるのではなく、アクロレインが脱離することなく酸化されるのが主要経路と考えられる。

アクロレインの酸化は通常過酸経由の例が多いが、本反応系では以下に述べるように、水が関与する反応機構によると考えられる。すなわち著者らの研究室において

なる反応が金属パラジウムを触媒としてすみやかに進行することが見いだされている²¹⁾。そしてこの反応においてアルデヒドは飽和、不飽和を問わない。また上記反応は R' が H である場合、すなわち水の場合においても同様に反応してカルボン酸を与える。オレフィン酸化に用いたのと同一の触媒により、水あるいはオレフィンの存在、非存在下にアセトアルデヒドおよびアクロレインを酸化した結果を表1に示す。

表1の結果から明かなように水蒸気存在においてアルデヒドは対応するカルボン酸に酸化され、水蒸気が存在しない場合にはその速度はいちじるしく低下する。したがってアルデヒドの吸着は必ずしも π -アリアル型を考える必要はなく、むしろアシル型を考えるべきであろう。ここで σ は活性点を意味する。

4.3 速度論的考察

図4、図5および図6の結果を用いて本反応の初期速度式の導出を試みた。この場合吸着等温式は Langmuir 型とし、またアクリル酸はすべてアクロレインから生成するとした。さらに逐次酸化の経路は無視した。速度式の導出の方法は通常の教科書に記載の方法であり、著者らもエチレンのアセトキシ化反応の場合について詳細に報告した¹⁷⁾のでここでは省略する。またその近似度

Table 2 Adsorption equilibrium coefficients of acetoxylation and oxidation

Reactants	C ₃ H ₆ +H ₂ O +O ₂	C ₃ H ₄ +AcOH +O ₂ ¹⁶⁾	C ₃ H ₆ +AcOH +O ₂ ¹⁷⁾
Catalysts	Pd 3 wt%/ AC	Pd 0.5 wt%/ γ -Al ₂ O ₃	Pd 0.5 wt%/ γ -Al ₂ O ₃
Temperature	145°C	135°C	135°C
K_{olefin} (mmHg ⁻¹)	12.2 × 10 ⁻³	3.5 × 10 ⁻³	3.8 × 10 ⁻³
K_{O_2} (mmHg ⁻¹)	1.23 × 10 ⁻⁴	3.3 × 10 ⁻⁴	4.5 × 10 ⁻⁵

はかなり良好である。得られた速度式は下式で表示される。

$$V_{Acr} = \frac{k P_{C_3H_6} P_{H_2O} \sqrt{P_{O_2}}}{(1 + A P_{C_3H_6} + \sqrt{B P_{O_2}})^2}$$

ここで A, B は定数である。

上記速度式は著者らが導出した金属パラジウムを用いるエチレン¹⁷⁾およびプロピレン¹⁸⁾のアセトキシ化反応の速度式と同一の形であり、両者の本構が本質的に類似していることが速度式からもうかがえる。表2に各反応における吸着平衡定数を示す。

上記速度式から推定される機構は弱く吸着した水と相対的に強く吸着したオレフィンおよび解離吸着した酸素の三者による反応が律速である機構であり、前記の π -アリアル型吸着と総合して以下に示す反応モデルを考案した。ただし吸着の形態については明らかではない。

(1)~(12) 式において (5) 式が律速的であると、他の素反応の平衡を仮定して速度式を組み立てれば理論反応速度式と実験式が一致する。また (7) 式のアクロレインの脱離よりも (8), (9) 式の反応が速いとすれば、アクリル酸はアクロレインから逐次的に生成しているにもかかわらず、見かけ上併発的に生成しているように観察される実験事実 (図 7) が説明される。なお表 1

から明らかなようにアクロレインの水蒸気存在下における酸化反応はプロピレンの酸化反応よりはるかに速い。(9) 式および (11) 式の反応は逐次的に起こるよりも多分協奏的に起こると考えられる。

二酸化炭素の生成反応は図 5 の結果などからアクロレイン、アクリル酸の生成経路とは異なっていることが結論されたので併発反応として扱い、以下の速度式を得た。

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{k' P_{\text{O}_2} P_{\text{C}_3\text{H}_6}}{(1 + K' P_{\text{C}_3\text{H}_6})^2}$$

ここで $k' = 6.8 \times 10^{-4} (\text{mol/g} \cdot \text{cat} \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}^2)$, $K' = 16.2 \times 10^{-2} \text{ mmHg}^{-1}$ である。上式から明らかなことは同種類 (選択的酸化のそれとは異なる) の活性点上に強く吸着したプロピレンと弱く吸着した分子状酸素との反応によって完全酸化反応が進行することであり、図 4 から認められるプロピレンの阻害効果は吸着プロピレンの増加にともなう吸着酸素の減少に起因するものと考えられる。

最後に研究に協力された竹田 博氏に謝意を表する。

(1970 年 11 月, 有機合成化学協会第 4 回酸化反応討論会 (一部) 発表)

Vapor Phase Oxidation of Propylene over Metallic Palladium in the Presence of Water

Kaoru FUJIMOTO, Hiroki YOSHINO and Taiseiki KUNUGI

Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering,
University of Tokyo; Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan

Acrolein and acrylic acid were formed in fairly high yield by the oxidation of propylene over metallic palladium supported on active charcoal or silica gel in the presence of steam at 100~160°C. This reaction temperature is much lower than that for transition metal oxide catalysts.

Besides acrolein and acrylic acid, carbon dioxide was formed. Acrylic acid and carbon dioxide increased with reaction temperature, while the formation of acrolein reached maximum at 140°C. The rate of formation of acrolein and acrylic acid linearly increased with increase in steam pressure, whereas that of carbon dioxide had little relationship to steam pressure. The rate of acrolein (plus acrylic acid) formation was found to be represented by the following equation:

$$V_{\text{ACR}} = \frac{k P_{\text{C}_3\text{H}_6} P_{\text{H}_2\text{O}} \sqrt{P_{\text{O}_2}}}{(1 + K_{\text{C}_3\text{H}_6} P_{\text{C}_3\text{H}_6} + \sqrt{K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}})^2}$$

It was suggested that carbon dioxide and acrolein were formed on different sites of catalyst surface.