

プロピレンとアセトアルデヒドとの共酸化による プロピレンオキシドの合成に関する研究 (第1報)

プロピレンの加圧空気酸化によるプロピレンオキシドの合成

武 藤 実
新 谷 孝 司

Studies on the Preparation of Propyleneoxide by the Co-Oxidation of Propylene and Acetaldehyde [I]

Preparation of Propyleneoxide by the High Pressure Air Oxidation of Propylene

Minoru Muto
Takashi Shintani

The air oxidation of propylene was carried out in benzene in the magnetic stirred autoclave of 300cc volume, at the temperature of 175°C and the pressure of about 50kg/cm². In order to increase the reaction velocity, 0.075~0.75wt % of various compounds such as, aldehydes, acids, methyl alcohol and water were added in the reaction mixture.

As the results of these experiments, we have found that acetaldehyde works as the most effective reaction accelerator, and in this case, propylene gives propyleneoxide of a double yield than that in the case without additive agents. Propyleneoxide of 82.8 mole % yield was obtained, when 5.6 mole % of propylene was oxidized in the presence of acetaldehyde. Whereas, acids delay the reaction rate, and decrease the selectivity of propyleneoxide. The co-oxidation of propylene and acetaldehyde in gas phase was then carried out at atmosphere at 140°C and at the pressure of 44kg/cm² at 110°C. Propyleneoxide was not recognized at atmosphere, while it was found at the pressure of 44kg/cm².

Considering the results of this study, it is assumed that an intermediate product from acetaldehyde oxidized into acetic acid, plays an important role in the epoxidation of propylene.

1. ま え が き

プロピレンを空気, または酸素により酸化し, プロピレンオキシド, またはプロピレングリコールを生成する反応は, 工業的に興味ある研究対象で, 各種の酸化法が研究されている^{1), 2)}。そのうち液相直接酸化法には, ベンゼン, ニトロベンゼン, 酢酸メチル, プロピレングリコールジアセテート, 酢酸メチルのような, 酸素に不活性であり, 生成したプロピレンオキシドが加水分解, エステル化, 重合等の二次反応を抑制する有機溶媒を使用する方法^{3), 4)} や, ベンゼンと水との混合溶媒中に空気とプロピレンの混合物を導入酸化し, 生成するプロピ

レンオキシドをプロピレングリコールとして捕集する方法⁵⁾などがある。同じ液相酸化法として, 二重結合を過酸や過酸化水素で酸化して, エポキシ化を行なう方法も研究されている。たとえば, アセトアルデヒドを空气中で酸化して過酢酸を製造し⁶⁾, 得られた過酢酸を用いて, プロピレンのエポキシ化を行なう方法^{7), 8)} や, 過酢酸の比較的安定な条件で, 過酢酸生成とエポキシ化を同一反応系内で行なう特許⁹⁾もみられる。

筆者らは, ベンゼン溶媒中でプロピレンの加圧空気酸化を試みた結果, 反応初期においてアセトアルデヒドの共存がプロピレン酸化速度を増大するのみならず, プロピレンオキシドの収量を向上させることなどの二, 三

の知見を得た。さらにアセトアルデヒドとプロピレンの共酸化反応を、200°C以下の比較的低温で気相で行ない、加圧化によりプロピレンオキシドが生成することを知った。

本報において、加圧液相酸化反応で、アルデヒド類、酸類、水などの各種添加物の反応初期におよぼす影響、およびプロピレン反応率を増大した場合、アセトアルデヒドの反応に及ぼす効果について、さらに共酸化反応を均一気相で行なった結果について報告する。

なお、本報文の主要部は石油学会誌第6巻第11号864~867頁(1963)に投稿したものと同一である。

2. 実験方法

[1] 試料

原料プロピレンは99.7%の純度のものを使用した。プロパン、メタン、エチレン、窒素はおのおの98%以上の純度のものを使用した。

ベンゼンは市販1級試薬を濃硫酸、カセイソーダ処理後水洗蒸留し、金属ナトリウムにより乾燥し使用した。触媒として用いたプロピオン酸マンガンは市販1級試薬のプロピオン酸を再蒸留し、特級試薬の炭酸マンガンとにより調整し、未反応プロピオン酸を減圧蒸留で除去後、濃縮したプロピオン酸マンガンを70°Cで乾燥し使用した。酸素は市販品、純度99.9%のものをを用い、空気は市販の酸素と窒素とを混合し、酸素濃度22vol%として使用した。反応系に添加するアルデヒド類、酢酸、プロピオン酸、メタノールは市販1級試薬を使用した。脱水アセトアルデヒドはパラアルデヒドに濃硫酸を滴下し、35°C以下で発生するアセトアルデヒドを窒素気流中でベンゼンに溶解させ、アセトアルデヒドのベンゼン溶液として反応に使用した。ベンゼン溶液中のアセトアルデヒドは空気中で室温下に容易に過酢酸に酸化されるので、使用直前に過酢酸のないアセトアルデヒドのベンゼン溶液を調整した。

[2] 実験操作

(1) 加圧液相酸化

電磁誘導かくはん式オートクレーブ(300cc, SUS 27製)にベンゼン150cc, 触媒(プロピオン酸マンガン)0.150g および添加物を溶解充テンし、窒素でオートクレーブ内を置換し、プロピレン約20~30gを充テンし、外部の電気炉で温度を反応温度まで上昇させた。反応前のアセトアルデヒド濃度は、PEG-DOPカラムを用い、ガスクロマトグラフィーにより定量した。反応温度はすべての実験を通して、175°Cに保って行なった。かくはん器の回転数を800rpmに維持し、温度が安定した後空気を蓄圧器(230cc)を通してオートクレーブに導

入し、全圧を45~55kg/cm²とした。反応開始時のオートクレーブ内酸素分圧は約4.8kg/cm²(175°C)である。反応時間は空気充テン時より、反応終了直後オートクレーブを冷水で急冷し終るまでとした。常温まで冷却に要する時間は約3minであった。プロピレン反応率の小さい反応初期に関する実験は回分式で行ない、酸素の補充は行なわなかった。プロピレン反応率を上昇させた場合には、酸素分圧の低下に従って酸素を蓄圧器を通じて逐次補充した。

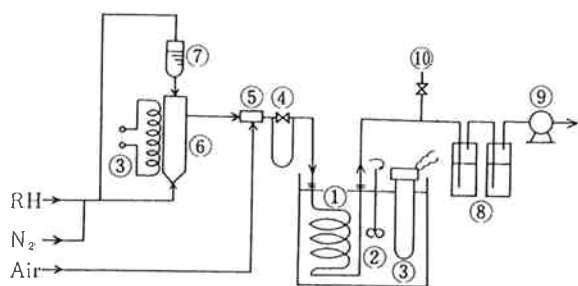
その際オートクレーブ内酸素分圧は5kg/cm²以下に保った。反応終了後、室温でガス状物質を捕集ビンに捕集した。プロピレン反応率を算出する目的で、未反応プロピレンを十分捕集するため次の方法を採用した。室温で、液相は静置のまま窒素をオートクレーブ気相内に送入し気相を窒素で置換し、気相のプロピレンを捕集後、分析用液相試料約10ccを短時間で採取し、再びオートクレーブを密閉し、40°Cに加熱しかくはんしながら窒素を送入して、ベンゼン中の溶解プロピレンをガス捕集ビンに捕集した。廃ガス中のプロピレンを未反応プロピレンとし、その捕集率は空試験の結果98%以上であった。なお分析用液相試料採取前のパージガス中のプロピレンオキシドおよびアセトアルデヒドの存在は、ガスクロマトグラフィーで確認されなかったので無視した。

(2) 常圧気相酸化

反応装置の概略をFig.1に示した。炭化水素、窒素を気化器に送り、アセトアルデヒドを気化した後、アセトアルデヒドと炭化水素、窒素の混合ガスとして、混合器を経て反応器へ導いた。空気は反応器の直前にある混合器へ送入した。反応器(10mmφ×1000mm)はアルミニウム製で充テン物はなく、恒温槽中に浸してある。反応生成ガスは $\frac{1}{10}$ N-NaOH溶液、5%KI水溶液の入った2段の吸収ビンを経て廃出される。未反応アセトアルデヒドおよび生成物の確認のために、廃ガスをトラップ(-30°C)に通した。

(3) 加圧気相酸化

上記液相酸化の場合と同一のオートクレーブに、アセトアルデヒドを窒素気流中で封入し、密閉後プロピレンを充テンし、さらに窒素を圧入し、所定温度まで外部の電気炉で加温した。温度が安定した後空気を充テンし反応を開始した。酸素分圧の低下に伴い酸素を補充した。反応中は反応器内のプロペラ型かくはん器を800~1000rpmで回転した。反応終了後冷却し、反応ガスをトラップ(-30°C)を通して廃棄し、凝縮した生成物を分析した。



- ① Reactor
- ② Agitator
- ③ Thermostat
- ④ Flow meter
- ⑤ Mixer
- ⑥ Vaporizer
- ⑦ Acetaldehyde feeder
- ⑧ Absorber
- ⑨ Gas meter
- ⑩ to Trap

Fig. 1 Apparatus

[3] 分析法

加圧液相酸化の分析は次の方法による。

反応終了後の廃ガスおよび液相生成物の分析定量は、主としてガスクロマトグラフィーにより行なった。廃ガス中の空気とプロピレンの分離定量はDMF(5m)-DOP(1m) 2段カラムを用い、室温で水素流速30cc/minの条件で、また空気中の酸素、窒素の分離定量は、モレキュラシーブ5A(2m)カラムを用い、室温で水素流速30cc/minの条件で行なった。炭酸ガスは北川式クロマトグラフィーにより定量した。一酸化炭素は活性炭カラムを用いたガスクロマトグラフィーにより少量認めしたが、定量しなかった。

ベンゼン溶液中の酸素含有生成物の分離定量についてDOPカラム、PEGカラム、DMSカラム、トリアセチンカラムなどについて検討した結果、アセトアルデヒド、プロピレンオキシドなど主生成物の分離定量は、PEG(平均分子量1500, 3m)-DOP(2m)の2段カラムを用い、100°C、水素流速20cc/minの条件で行なう方法が最も好ましいことが判明したので、分離定量に使用した。PEG-DOP 2段カラムを用いた場合の各成分の保持時間を Fig. 2 に示した。

反応生成物は主としてプロピレンオキシドおよびアセトアルデヒドに着目して、上記カラムにより分離定量した。プロピオンアルデヒド、アクロレインも少量生成していることを認めた。また、プロピレングリコール、エステル類については、PEG(平均分子量6000)カラム

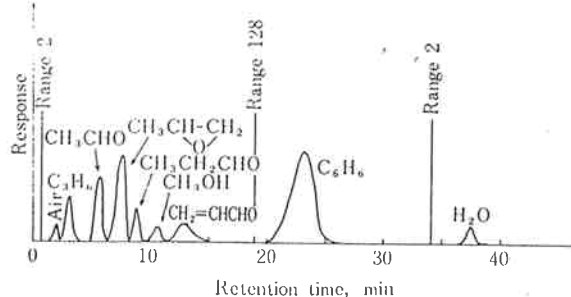


Fig. 2 Gaschromatogram
column : PEG(3m)-DOP (2m),
temperature : 100°C,
carrier-gas : 20cc/min

および tetrahydroxyethylethylenediamine カラムにより少量生成していることを認めた。酸類はベンゼン中より水層に抽出後 N/20-Ba(OH)₂ 溶液で中和定量し、全酸分とした。

以上の分析法により、酸素反応率は仕込み酸素量に対する消費酸素の mole% であらわし、炭酸ガスへの燃焼率は仕込み酸素量に対する生成炭酸ガス量の mole % であらわした。ベンゼン中の不純物(シクロヘキサン)の燃焼によるとみられる生成炭酸ガス量を含めて計算してある。

ベンゼンのみを同一条件で反応させた場合の炭酸ガス生成量は、Fig. 9 に付記してある。プロピレン反応率の小さい場合、アセトアルデヒド、プロピレンオキシド生成量は次式に示すように、ガスクロマトグラムの面積分率で示した。

アセトアルデヒド、ガスクロ面積分率 (G. C. Area Fraction)

$$= \frac{\text{アセトアルデヒド面積}}{\text{アセトアルデヒド面積} + \text{ベンゼン面積}}$$

プロピレンオキシド、ガスクロ面積分率 (G. C. Area Fraction)

$$= \frac{\text{プロピレンオキシド面積}}{\text{プロピレンオキシド面積} + \text{ベンゼン面積}}$$

ガスクロ面積分率と濃度との関係を Fig. 3, 4 に示した。

プロピレンオキシドの濃度をガスクロ面積分率であら

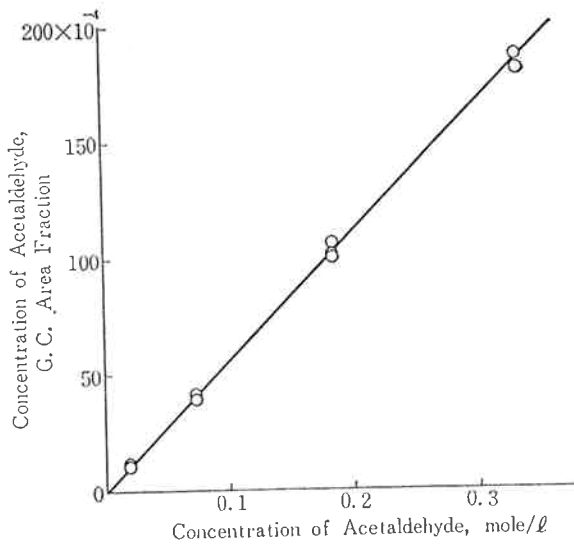


Fig. 3 Calibration curve of Acetaldehyde on Gaschromatogram

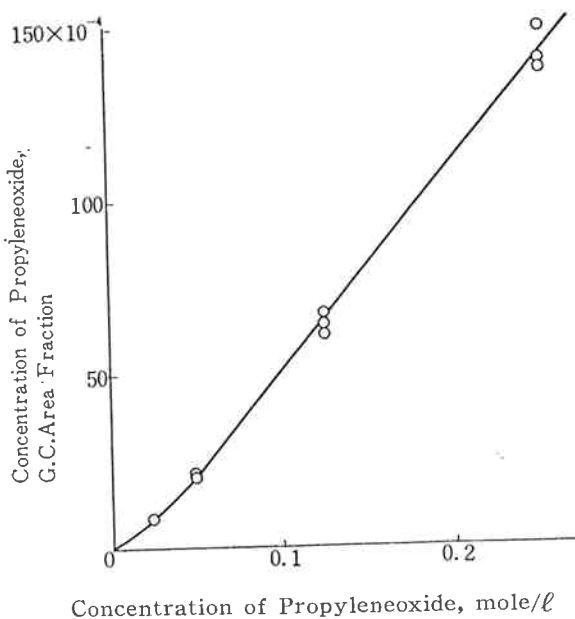


Fig. 4 Calibration curve of Propyleneoxide on Gaschromatogram

わした場合、濃度 0.05mole/l で誤差±6%である。同様にアセトアルデヒドの場合、濃度 0.055 mole/l で誤差±5%である。プロピレンオキシド、アセトアルデヒドのベンゼン溶液にアクロレイン、プロピオンアルデヒド、酢酸を添加し、反応液とほぼ同一濃度とした場合のプロピレンオキシドおよびアセトアルデヒドのガスクロ面積分率の変化は±3%以下であった。

なお、プロピレン反応率の大きい場合には、ガスクロ面積分率と濃度との検量線を用い、mole 単位で示した。全酸分は 150cc 溶媒中の mole 数で表した。

常圧気相酸化生成物の分析の場合、過酢酸を KI-Na₂S₂O₃ 法で定量した以外は、上記分析法と同一である。また加圧気相酸化生成物の分析は、トラップに捕集した生成物をベンゼンに溶解し、ガス chromatogラフイーで分析した以外は、上記分析法と同一である。

3. 実験結果

[1] 加圧液相酸化での各種添加物の影響

メタノール、パラホルム、パラアルデヒド、80wt% アセトアルデヒド水溶液、脱水アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、アクロレイン、水、酢酸、酢酸一水、プロピオン酸などについて、それぞれ 0.1~0.25cc を反応系に添加し、その効果を調べた。その結果を **Tab. 1** に示した。反応は 175°C で行ない、回分式反応ではプロピレン反応率が3%以下である。反応速度は各種添加物により差異があるので、反応時間は、メタノール、パラホルム、パラアルデヒド、80wt%アセトアルデヒド水溶液、プロピオンアルデヒド、アクロレイン、酸類については 2~4hr、添加物を加えないプロピレン単独酸化については 3~8hr、脱水アセトアルデヒドについては 0.25~1 hr とした。**Tab. 1** に反応時間が記してあるが、脱水アセトアルデヒドを加えた場合以外は反応の誘導期が不明確であり、したがって実験番号 7, 8 におけるように反応時間が長くとも酸素反応率の低い場合もあった。

メタノール、パラホルム、パラアルデヒド、プロピオンアルデヒド、アクロレイン、水を添加した場合には、単独酸化の場合と比較して、ほとんど差は認められないが、脱水アセトアルデヒドを添加した場合には、短時間で反応が進み、同一酸素反応率に対するプロピレンオキシド生成量がプロピレン単独酸化の場合より多い。その場合、反応時間が 1hr 以内に酸素反応率は 70~80mole %に達し、プロピレンオキシドの生成量はプロピレン単独酸化に比してほぼ 2 倍に達した。微量の水の存在は、プロピレン単独酸化の場合にはほとんど影響を及ぼさないが、80wt %アセトアルデヒド水溶液を添加した場合にはプロピレンオキシドの生成量が低下することから、アセトアルデヒドの効果を低下させるものとみられる。酢酸、プロピオン酸を添加した場合には、プロピレンオキシド、アセトアルデヒドの生成量は少なく、酸素の消費速度もきわめて遅い。

Tab. 1 Effect of additives
temperature : 175°C, pressure : 45kg/cm²

No.	Additives	Charged O ₂ mole	Time hr	Conversion of O ₂ mole %	Conversion of O ₂ to CO ₂ mole %	Acetaldehyde G.C.A. fraction	Propyleneoxide G.C.A. fraction	Total Acids mole
1	none	0.0352	3.0	37.0	13.9	×10 ⁻⁴ 8.8	×10 ⁻⁴ 6.7	×10 ⁻³ 0.82
2	none	0.0375	5.0	51.9	17.4	11.8	8.9	1.00
3	none	0.0355	8.0	77.0	30.3	11.3	14.6	1.03
4	CH ₃ OH 0.25cc	0.0375	4.0	54.0	19.8	5.9	8.4	0.75
5	(HCHO) _n 0.3 g	0.0395	2.0	16.0	4.5	trace	2.2	0.83
6	(CH ₃ CHO) ₃ 0.10cc	0.0381	2.0	18.3	5.5	6.1	trace	0.31
7	80%CH ₃ CHOaq 0.25cc	0.0411	4.0	31.3	4.0	7.4	2.2	1.44
8	80%CH ₃ CHOaq 0.25cc	0.0493	2.0	64.6	5.5	7.9	15.7	2.90
9	80%CH ₃ CHOaq 0.25cc	0.0438	2.0	75.0	10.7	13.5	17.3	4.75
10	*CH ₃ CHO 0.172 g	0.0363	1.0	80.9	16.7	14.1	28.5	5.91
11	*CH ₃ CHO 0.172 g	0.0394	1.0	76.4	21.6	22.5	35.4	7.14
12	*CH ₃ CHO 0.59 g	0.0375	1.0	77.0	21.3	31.5	32.3	6.76
13	*CH ₃ CHO 0.60 g	0.0362	0.25	73.0	19.4	35.1	39.3	5.08
14	CH ₃ CH ₂ CHO 0.10cc	0.0395	2.0	22.0	5.6	1.6	2.2	1.15
15	CH ₃ CH ₂ CHO 0.25cc	0.0421	2.0	45.1	9.9	6.9	8.3	1.31
16	CH ₂ =CHCHO 0.25cc	0.0493	2.0	39.5	5.3	1.9	2.7	0.51
17	H ₂ O 0.25cc	0.0350	3.0	30.5	14.8	6.7	trace	1.18
18	H ₂ O 0.25cc	0.0386	3.0	55.0	15.7	7.2	12.1	1.07
19	H ₂ O 0.25cc	0.0350	5.0	64.1	23.8	11.2	12.2	1.04
20	CH ₃ COOH 0.10cc	0.0373	3.0	3.3	1.6	trace	trace	1.51
21	{ H ₂ O 0.25cc CH ₃ COOH 0.10cc	0.0365	3.0	3.0	1.7	trace	1.6	1.96
22	{ H ₂ O 0.25cc CH ₃ COOH 0.20cc	0.0370	3.0	16.9	1.2	trace	2.6	2.40
23	CH ₃ CH ₂ COOH 0.25cc	0.0352	3.0	24.5	14.4	5.3	0.5	3.15

* nonaqueous acetaldehyde

[2] 加圧液相酸化でのアセトアルデヒド効果

脱水アセトアルデヒドはプロピレンの反応速度を増大し、同一酸素反応率に対するプロピレンオキシドの生成量が、プロピレン単独酸化に比較して増加することが明らかになったので、プロピレン充テン量を25~35gとして、反応温度 175°C、プロピオン酸マンガン 0.150g を用い、回分式により酸素分圧 4.8kg/cm²(175°C)、全圧 45~55kg/cm² に保ち空気で酸化した。酸素充テン量は 0.036~0.04mole であった。脱水アセトアルデヒドの添加量は 0~0.6g の範囲で変化させた。酸素反応率、プロピレンオキシド生成量、反応後のベンゼン中のアセトアルデヒド濃度変化、全酸分生成量、炭酸ガスへの転化率などの経時変化を調べ、その結果を Fig. 5~9 に示した。

これらの図から知られるように、アセトアルデヒドの

添加量の増加とともに酸素の消費速度が著しく速くなり、それとともに、プロピレンオキシド、酸類の生成量も増加している。しかし、アセトアルデヒドの添加量が 0.067g の場合には、他の実験と比較して例外的な結果を示したが、これは今後検討する予定である。反応後のベンゼン溶液中のアセトアルデヒドの量はアセトアルデヒドを加えない場合、あるいはその添加量が少ない場合には、反応時間とともに増加するが、アセトアルデヒド添加量が多いほど、プロピレンオキシドの生成量が大きくアセトアルデヒドの減少は大きい。

プロピレンオキシドの生成量が大きい場合、反応時間の経過とともにその量が減少し、生成酸分も同一傾向を示している。このことは生成プロピレンオキシドがさらに生成酸類と反応する結果によるとみられる。

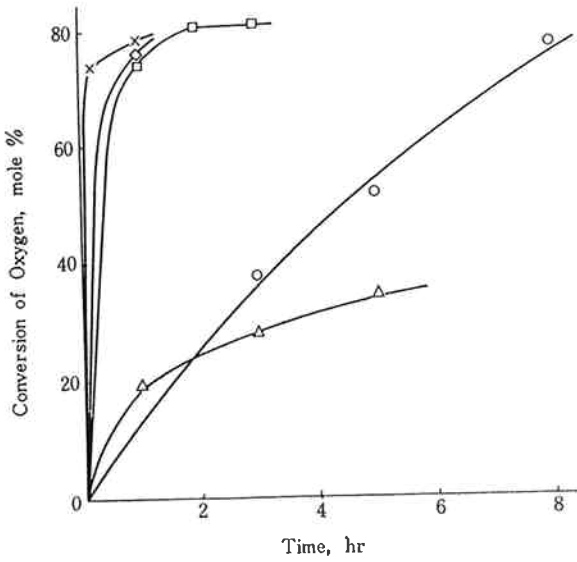


Fig. 5 Reaction rate of Oxygen acetaldehyde added ; ○ : none, △ : 0.067 g, □ : 0.172 g, ◇ : 0.291 g, × : 0.60 g (Fig. 5~9)

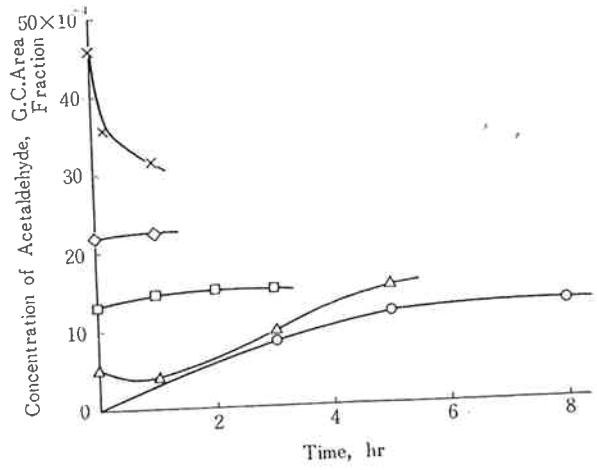


Fig. 7 Reaction rate of Acetaldehyde

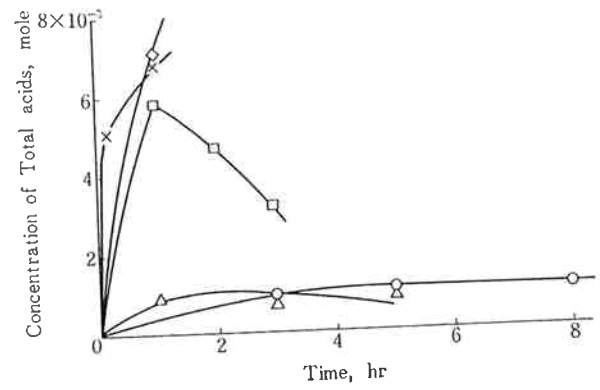


Fig. 8 Formation rate of Total acids

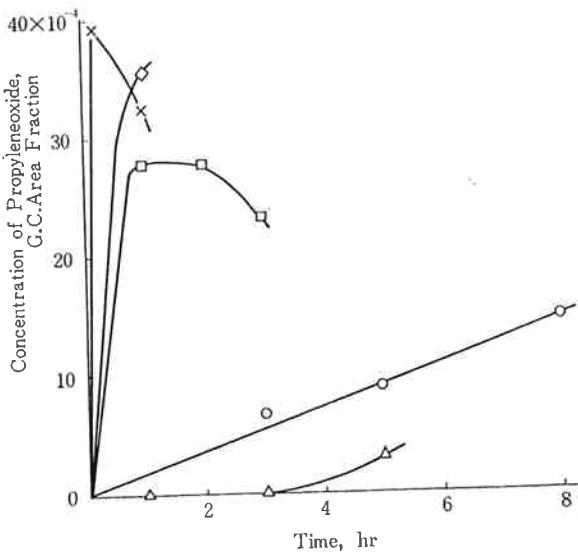


Fig. 6 Formation rate of Propyleneoxide

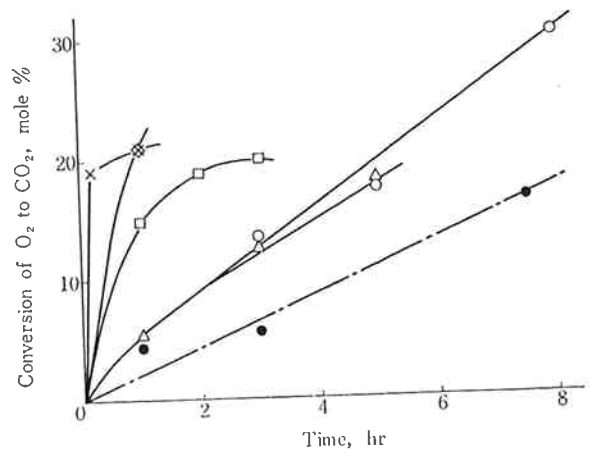


Fig. 9 Formation rate of CO₂
● : benzene only

[3] アセトアルデヒドとの加圧液相共酸化でのプロピレンオキシド選択率

反応初期において、アセトアルデヒドの添加は酸素反応率、プロピレンオキシド生成量を著しく増加させることが知られた。プロピレンとアセトアルデヒドの共酸化によるプロピレンオキシド合成法でのプロピレンオキシド選択率を知るため、175°Cで加圧液相で反応を行い、プロピレン反応率とプロピレンオキシド選択率の関係を調べた。実験条件および結果を Tab. 2 に示した。反応温度、反応圧力、触媒など、その他の条件は前述の実験と同一である。酸素は分圧の低下とともに補充した。

アセトアルデヒドを添加しない場合の実験は、プロピレンの単独自動酸化で Escambia Chemical Co. の方法³⁾と同じであるが、これについて太田ら¹⁰⁾が詳細に検討しているため、その結果と共酸化の場合の結果を Fig. 10 に比較して示した。太田らの実験条件は本実験の条件と同一である。この結果から、プロピレン反応率が大きい場合でも、共酸化法でのアセトアルデヒドはプロピレンオキシド選択率に著しい効果を示す。

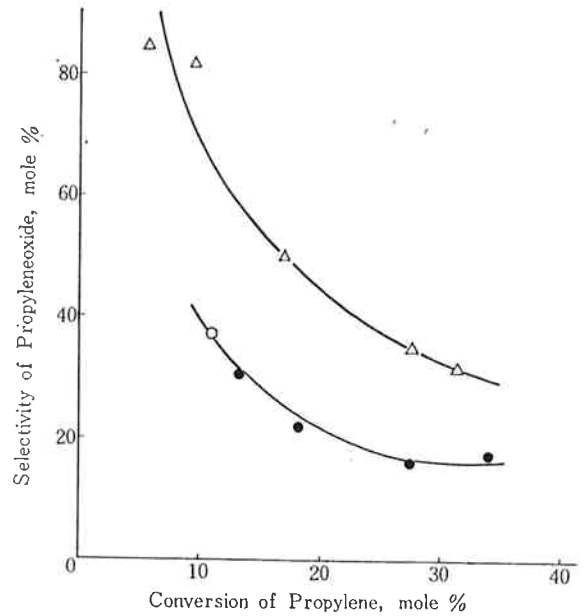


Fig. 10 Comparison of Yields between in Co-oxidation (\triangle) and in Singular-oxidation (\circ) at 175°C, ● : Ohta's result¹⁰⁾ in singular-oxidation

Tab. 2 Effect of Acetaldehyde added in high Conversion of Propylene temperature : 175°C, pressure : 45kg/cm²

No.	Reaction time hr	Reactants			Products						Conversion of Propylene mole %	Selectivity of Propylene-oxide mole %
		C ₃ H ₆ mole	CH ₃ CHO mole	O ₂ mole	C ₃ H ₆ mole	O ₂ mole	CO ₂ mole	CH ₃ CH(O)CH ₂ mole	CH ₃ CHO mole	acids mole		
33	5.50	0.702	0	0.126	0.623	0.010	0.026	0.0297	0.0053	0.0093	11.2	37.6
34	2.16	0.607	0.0339	0.244	0.417	0.035	0.047	0.0607	0.0108	0.0319	31.3	31.9
35	1.20	0.739	0.0307	0.104	0.697	0.025	0.025	0.0348	0.0135	0.0152	5.6	82.8
36	0.90	0.583	0.157	0.133	0.529	0.006	0.041	0.0445	0.0500	0.0414	9.4	81.7
37	1.20	0.738	0.213	0.254	0.537	0.012	0.076	0.0686	0.0393	0.0691	27.4	34.2
38	2.16	0.714	0.141	0.215	0.595	—	0.019	0.0593	0.0373	0.0356	16.7	49.8

[4] 気相酸化

プロピレンとアセトアルデヒドの共酸化反応を常圧気相下で試みた。プロピレンのエポキシ化に有効とみられる過酢酸またはアセチルペルオキシラジカル濃度が増大する最適反応条件を見出すため、まづ、アセトアルデヒドの気相酸化を行った。アセトアルデヒド単独酸化では、酢酸および過酢酸収量が多く、炭酸ガス、一酸化炭素への酸化分解量が少ない反応条件を見出すため、予備実験でアセトアルデヒド29.4%、酸素2.3%、窒素68.3%の混合ガスを476cc/min(接触時間1.65min)で反応器に供給し、反応させるのが最適であることが確かめられたの

で、その条件で反応温度を100~160°Cに変化させて実験を行った。その結果を Fig. 11 に示した。100°Cでは酸素反応率は約10%で、炭酸ガス等への二次酸化分解反応はほとんどないが、120°Cより二次酸化分解反応が進行し、160°Cでは酸素反応率が90%以上に達し二次酸化分解反応が増大した。

以上の実験結果より反応温度を140°Cとして、プロピレンとアセトアルデヒドの共酸化反応を流通法で行った。

プロピレン63.5%、アセトアルデヒド24.1%、酸素2.4%、窒素10%の混合ガスを、流速456cc/min(接触時

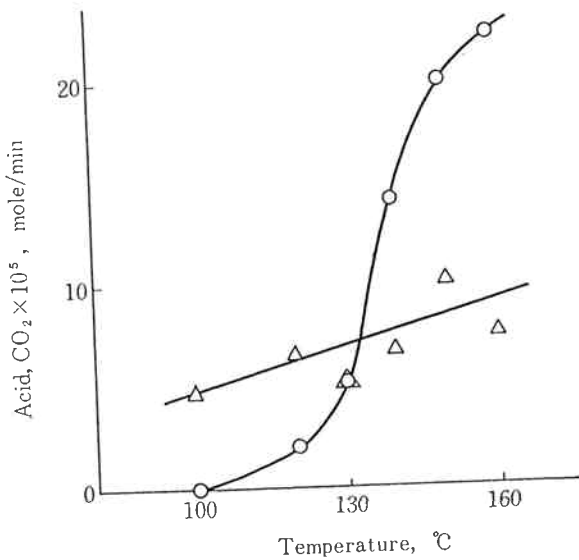


Fig. 11 Effect of Temperature on Gas Phase Oxidation of Acetaldehyde. Acetaldehyde fed and air fed are 625×10^{-5} , 25×10^{-5} mole/min respectively. ○ : carbon dioxide, △ : acid

間 1.7min) で行ったが、プロピレンオキシドの生成は認められなかった。同一反応条件で、プロピレンをプロパン、エチレン、メタン、窒素で置換し、アセトアルデヒド酸化反応への共存する炭化水素の影響を調べ、その結果を Tab. 3 に示した。これより一般に、共存する炭化水素の C-H 結合エネルギーの大小により、アセトアルデヒドの酸化速度が影響されることが認められた。

Tab. 3 Effect of Hydrocarbons added on Gas Phase Oxidation of Acetaldehyde
temperature : 140°C, contact time : 1.7min

Additive	Products (mole/min)			Bond Energy of Additive ²⁴⁾ kcal/mole
	Acid	Peracid	Acid + Peracid	
C ₃ H ₆	2.93×10^{-5}	0.29×10^{-5}	3.2×10^{-5}	77
C ₃ H ₈	17.3	4.32	21.6	{n-95 iso-89
CH ₄	38.8	5.90	44.7	101.4
C ₂ H ₄	6.3	0.46	6.8	104
N ₂	48.0	15.3	63.3	225

次にプロピレンとアセトアルデヒドの共酸化反応を、加圧気相下で回分式で試みた。プロピレン 0.262mole, アセトアルデヒド 0.089mole 混合物に、窒素ガスを圧入し 110°C で圧力 30kg/cm² として、反応器内を強制かくはんしながら空気を圧入し (酸素充テン量 0.040 mole), 反応圧力 44kg/cm² として反応を開始した。反応開始後 8min で、酸素減少速度が低下したので、10min,

20min 後におのおの酸素 (充テン量 0.0356mole, 0.0348 mole) を充テンし、40min 後に反応を終了した。その圧力経時変化を Fig. 12 に示した。酸素反応率は 95mole % 以上で、アセトアルデヒド反応率は 79.8mole % であった。反応生成物のうち、アセトアルデヒド量、プロピレンオキシド生成量は、おのおの 0.018mole, 0.0042mole で、そのほかアクロレン、プロピオンアルデヒド、半酸メチル、炭酸ガスの生成を認めた。

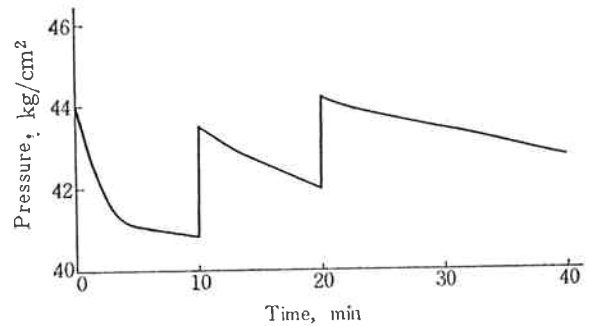


Fig. 12 Pressure change in Gas Phase Co-oxidation of Propylene and Acetaldehyde at 110°C

4. 考察

プロピレンのごときオレフィンを液相で酸化する際の反応は、一般にラジカル連鎖機構をとると考えられるので^{11), 12)}, アルデヒド類など添加物を含めぬプロピレンの自動酸化では、プロピレンの C-H 結合の切断により連鎖反応が開始し、連鎖の活性ラジカルは $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}_2\cdot$ ラジカルである。 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}_2\cdot$ ラジカルはプロピレンよりの水素引抜き反応以外に、プロピレンの二重結合へ附加し、プロピレン酸化の誘導期を長くし¹⁰⁾, 同時に酸化速度が遅い原因となっている。これに対しアセトアルデヒドは、プロピレン自動酸化の反応初期で誘導期を短縮し、反応開始剤としての効果が顕著である。これはプロピレンの C-H 結合の解離エネルギーが 77.1kcal/mole で、 $k_3=1.2$, $k_6=6 \times 10^5 \text{ l/mole}\cdot\text{sec}$ (45°C)¹³⁾ より、 $k_3/\sqrt{k_6}=1.6 \times 10^{-3}$ に対し、アセトアルデヒドの C-H 結合の解離エネルギーは約 69kcal/mole で、ベンツアルデヒドやデカナールの k_3, k_6 の値^{14), 15)} より $k_3 \approx 10^3$, $k_6 \approx 10^7 \sim 10^8 \text{ l/mole}\cdot\text{sec}$ (5°C) で $k_3/\sqrt{k_6} \approx 10^{-1}$ であること、および $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$ ラジカルによるプロピレンからの水素引抜きが起ることにもとづく。さらに反応途中に生成する過酸化物は、プロピオン酸マンガ触媒やステンレス製反応器壁で分解し¹⁶⁾, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\cdot$ ラジカルのほか $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$, $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ ラジカルなど連

鎖活性ラジカル濃度が増大するために酸化速度は速くなる。

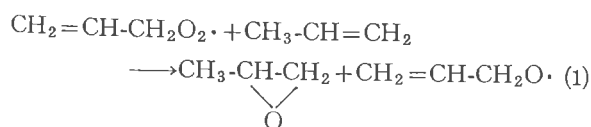
アセトアルデヒド以外のプロピオンアルデヒド、アクロレン、80%アセトアルデヒド水溶液も開始効果はあったが、脱水アセトアルデヒドの開始効果より小さく、再現性に乏しかった。これはアルデヒド中の水、酸類、二量体などの不純物によるものと考えられた。パラホルム、パラアルデヒドの開始効果が小さいのは、 $\text{HCO}\cdot$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ ラジカル生成速度が遅いことにもとづくものであろう。水および酢酸には勿論開始効果はなかった。

反応開始後の酸化速度(酸素吸収速度)は各種添加物により異なり、次の順に低下した。アセトアルデヒド>80%アセトアルデヒド水溶液>プロピオンアルデヒド、アクロレン、無添加、パラホルム、パラアルデヒド、メタノール、水>プロピオン酸>酢酸-水混合物>酢酸。

80%アセトアルデヒド水溶液は、脱水アセトアルデヒドに比べ反応開始効果および酸化速度が低下する。これはプロピレン単独酸化での水添加効果が殆んどないことより、アセトアルデヒドの水和によるC-H結合の安定化^{17),18)}にもとづくものと考えられる。これは脱水アセトアルデヒドの $\nu\text{C-H}$ が水和により低波数側へshiftすることからも理解される。従ってベンゼン溶媒中で、80%アセトアルデヒド水溶液添加の場合は、その酸化速度が脱水アセトアルデヒド添加の場合と無添加の場合の中間にあることが理解できる。

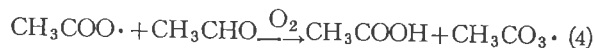
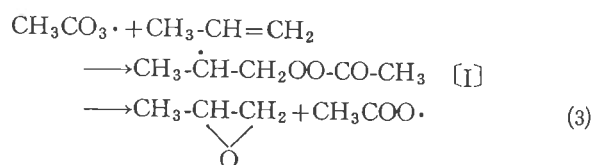
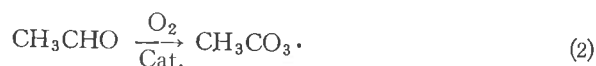
反応初期での酢酸添加は酸化速度を著しく低下させることが判明した。酢酸は生成したプロピレンオキシドの加水分解、エステル化によりオキシドの減少をきたすと同時に、プロピレンと酸素との反応を遅らせるものとみられる。

Brill¹⁹⁾は、シクロヘキセンや2,4,4-トリメチルペンテン-1の自動酸化で、反応初期での過酸化物のエポキシ化反応を検討し、ペルオキシラジカルによるエポキシ化機構を提案した。それに準ずれば、プロピレンの単独酸化の場合は次のごとく考えられる。Tobolsky¹²⁾の説の経路を経て生成した $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\cdot$ ラジカルは、プロピレンの二重結合に附加結合し、それよりプロピレンオキシドを生成する。

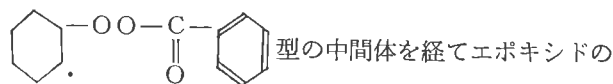


Brillらは $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}\cdot$ ラジカルもオキシド生成に関与するとしたが、プロピレン酸化の場合はオキシド収率が50%以下であることより、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}\cdot$ ラジカルのエポキシ化への関与は小さいと考えられる。

プロピレンの自動酸化にアセトアルデヒドを添加した共酸化では、プロピレンオキシド生成率が増大し、反応液中のアセトアルデヒドは時間とともに減少するが、2~4hr以後は一定濃度となりプロピレン単独酸化でのアセトアルデヒド生成量にほぼ等しくなる。プロピレン単独酸化の反応初期では、アセトアルデヒドとプロピレンオキシドの生成量がほぼ等しい。これらの事実より、アセトアルデヒドの酸化生成物である $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$ ラジカルまたは過酢酸がプロピレンと反応しプロピレンオキシドを生成し、175°Cの高温では $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$ ラジカルによるエポキシ化反応の寄与が大きいと考えられる。

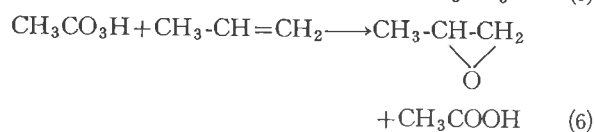
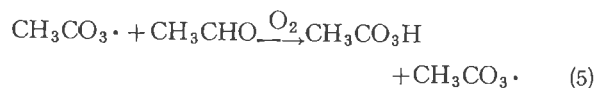


伊香輪および筆者ら²⁰⁾は、シクロヘキセンとベンツアルデヒドの共酸化反応を70-110°Cで行い、



生成を説明した²¹⁾。これと同様にプロピレンとアセトアルデヒドの共酸化では、[I]の間体を経て、プロピレンオキシドが生成すると考えられる。

反応温度が100°C以下のごとく低くなれば、(3)式より(6)式の過酢酸によるプロピレンオキシド生成反応が増大すると考えられる。



以上よりプロピレンの単独酸化では(1)式の反応と同時に、プロピレンの酸化分解により生成したアセトアルデヒドの(2)、(3)式の反応によるプロピレンオキシド生成過程が考えられる。共酸化においては、添加アセトアルデヒドとプロピレンの酸化分解により生成したアセトアルデヒドが、175°Cの反応温度では(3)、(6)式によるプロピレンオキシド生成に寄与していると考えられる。

気相酸化においては、プロピレンの常圧気相酸化の開始温度は250°C以上である^{23),24)}。これに対し、アセ

トアルデヒドはラジカル生成反応が起り易いため、100°C以下の低温度で反応が開始する。アセトアルデヒドの常圧気相酸化にプロピレンが共存すると、140°Cでは酸化が著しく抑制される。共存炭化水素の酸化抑制効果と炭化水素のC-H結合の解離エネルギーと²⁴⁾の間には、エチレンを除いて相関関係が見出される。従って、共存炭化水素による酸化抑制効果は、アセチルペルオキシラジカルが、共存炭化水素より水素を引抜き、プロピレンやエチレンのごとき不飽和炭化水素に対してはラジカル附加し、連鎖の活性ラジカルとなり得ないことに帰因すると考えられる。

今村、太田ら²⁵⁾は、反応温度250~300°Cでアセトアルデヒドとプロピレンの常圧気相共酸化を行い、その酸化速度はおおのこの単独酸化速度の中間にあることを認め、プロピレンオキシドの生成を認めた。これより筆者らの実験では、アセチルペルオキシラジカルからの水素引抜きおよびプロピレンへのラジカル附加反応など連鎖の停止反応が速く、プロピレンオキシド生成には温度が低すぎることを示す。

プロピレンとアセトアルデヒドの共酸化を気相加圧下で行うと、酸化速度は増大し、プロピレンオキシドを生成する。神谷²⁶⁾は、反応温度300~350°C、反応圧力1~5kg/cm²で、プロピレンの加圧気相酸化を行い、加圧化によりプロピレンオキシドが生成するとした。筆者らの反応条件(110°C, 44kg/cm²)で、加圧化によりプロピレンオキシドが生成することより、アセチルペルオキシラジカルとプロピレンとの附加反応、あるいは附加生成物の分解反応のいずれかに加圧効果があることは確かであろう。

5. むすび

プロピレンをベンゼン溶媒中で加圧空気酸化する際に、アルデヒド類、酸類、水、メタノールなど各種の添加物を加えて、酸素反応率、プロピレンオキシド生成率に及ぼす添加物の影響を調べた。その結果、アセトアルデヒドはプロピレンオキシドの選択率、酸化反応速度を増大させ、酸類とくに酢酸は低下させること明らかにした。

また、プロピレン反応率を増加した場合にも、アセトアルデヒドを添加すると、添加しない場合の約2倍の選択率でプロピレンオキシドが得られた。これはアセトアルデヒドとの共酸化によるプロピレンよりプロピレンオキシドの製造法を提供するものである。

さらに、共酸化法を常圧気相下および加圧気相下で試みた。常圧気相下の場合、140°Cの反応温度ではプロピレンにより酸化が抑制され、110°C, 44kg/cm²の加圧気

相下では、酸化が進行しプロピレンオキシドが生成した。

終りに、本研究は東京工業大学伊香輪恒男助教授の御指導のもとに行ったものであり、同大学永廻登名誉教授、東京農工大学松本基太郎教授に終始御援助いただき、同大学学生吉岡利紘君に実験上の御協力をいただいたことに謝意を表します。

文 献

- 1) 松浦：高圧ガス，25，103 (1961)
- 2) 武藤：化学工場，8，81，(1964)
- 8) U.S. 2,780,634；U.S. 2,784,202
- 4) 日特公，昭39—17,908；ibid 昭39—27,229
- 5) U.S. 2,769,846
- 6) Brit. 892,632
- 7) Brit. 900,836
- 8) 今村，太田：日本化学会第17年会講演要旨集
- 9) 日特公，昭39—12,912
- 10) 今村，太田：工化，**67**，1026(1965)；ibid **68**，2391，2395 (1965)
- 11) J. L. Bolland：Proc. Roy. Soc., **A186**，216 (1946)
- 12) A. V. Tobolsky, D. J. Metz, R. B. Merrobian：J. Am. Chem. Soc., **72**，1942 (1950)
- 13) J. L. Bolland：Quart Revs **3**，1 (1949)
- 14) T. A. Ingles, H. W. Melville：Proc. Roy. Soc., **A218**，175 (1952)
- 15) H. R. Cooper, H. W. Melville：J. Chem. Soc., 1994 (1951)
- 16) C. E. H. Bawn, F. R. S., T. P. Hobin, L. Raphael：Proc. Roy. Soc., **A237**，313 (1956)
- 17) P. Gibert：J. Chim Phys., **51**., 372 (1954)
- 18) E. Lombardi et al：J. Chem. Phys., **32**，635 (1960)
- 19) W. F. Brill：J. Am. Chem. Soc., **85**，141 (1963)
- 20) 伊香輪，武藤，柳原，福島：日本化学会第19年会講演要旨集
- 21) 伊香輪：石油と石油化学，**9**，(8)，56 (1965)
- 22) J. D. Mullen, G. Skirrow：Proc. Roy. Soc., **A244**，313 (1958)
- 23) V. Ya. Shtern：“The Gas-Phase Oxidation of Hydrocarbons” (1964) Pergamon Press.
- 24) N. N. Semenov：“Some problems of chemical kinetics and reactivity” vol. 1
- 25) 今村，太田：日本化学会第18年会講演要旨集
- 26) 神谷：石油誌 **5**，18，398，573 (1962)；ibid **8**，951 (1965)