

# 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2報)

ベンツアルデヒド存在下でのクメン, およびテトラリンの  
自動酸化の動力学的検討

武 藤 実  
新 谷 孝 司

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

Kinetics of the Autoxidation of Cumene and Tetralin in the Presence  
of Benzaldehyde

Minoru Muto  
Takashi Shintani

The autoxidation of Cumene and Tetralin in the presence of benzaldehyde in the chlorobenzene solvent has been studied kinetically by means of measurements of oxygen absorption.

The observed kinetics has been interpreted in the competitive oxidation mechanism postulated by Walling. The decrease and the increase of the overall absorption rate of oxygen with the change of the concentration of hydrocarbon may be explained in the terms of the high reactivity of peroxybenzoic radical and the rate of chain termination.

## 1. ま え が き

プロピレンの液相加圧酸化で、アセトアルデヒドの共存は、プロピレンオキシド生成反応の選択率を増大するのみならず、酸化反応速度を増大することを第1報で報告した。

一般に酸化速度の遅い有機化合物の酸化反応では、酸化速度の速い有機化合物が少量共存すると、その酸化速度が加速されることが多い。たとえば、P-キシレンの液相酸化で、テレフタル酸の生成速度は、メチルエチルケトン<sup>1)</sup> やシクロヘキサノン<sup>2)</sup> の共存により加速される。

また、トルエン、P-キシレン、メシチレン等の酸化速度は、第三級アルキルベンゼン<sup>3)</sup> やメチルシクロヘキサノン<sup>3)</sup> の共存により加速される。これらは金属イオン触媒存在下での反応例である。無触媒自動酸化反応での共

酸化に関する動力学的研究は、Walling<sup>4)</sup>, Russell<sup>5)</sup>, Melville<sup>6)</sup>, Alagy<sup>7)</sup>, Thomas<sup>8)</sup>, Howard<sup>9)</sup> らにより報告され、その研究は2種の炭化水素混合物または、2種のアルデヒド混合物の共酸化に関するものである。

筆者らは、アルデヒドと炭化水素との共酸化機構を明らかにするため、ベンツアルデヒドとクメン、テトラリンとの共酸化機構を検討した。クロルベンゼン溶媒中で、クメンの自動酸化反応を行ない、クメン濃度の小さい領域では、ベンツアルデヒドの添加により酸素吸収速度は減少し、クメン濃度が大きい領域では、酸素吸収速度が増大することを見出した。これらの現象を明らかにするため、ベンツアルデヒド存在下でのクメン、テトラリンの自動酸化を動力学的に検討した。

なお、本報文は日本化学会第18年会で発表し、Bulletin of The Japan Petroleum Institute, 7, 41 (1965) に投稿したものと同一である。

2. 実験方法

[1] 試料

ベンツアルデヒドは市販1級試薬を窒素気流中で蒸留し、b p 99.8~100.3°C (60mmHg) を使用直前に採取して使用した。テトラリン、クメン、クロルベンゼンは、市販1級試薬を濃硫酸、アルカリ水溶液、蒸留水で洗滌し、塩化カルシウムで乾燥後、窒素気流中で蒸留し、テトラリンは b p 121~123°C (60mmHg) クメンは b p 75~76°C (60mmHg) クロルベンゼンは b p 132~133°C (760mmHg) 留分のものを使用した。これらにはガスクロマトグラフィーにより不純物は認められなかった。酸素は 99.9% 純度の市販品を使用した。

[2] 実験装置

反応装置の概略を Fig. 1 に示した。恒温槽に浸した反応器に、反応液 150cc (A型反応器 45mmφ×150mm, ベンツアルデヒド-テトラリン共酸化に使用) または、200cc (B型反応器, 65mmφ×170mm, ベンツアルデヒド-クメン共酸化に使用) を入れ、ガスビューレット (1ℓ) 内の酸素を、ポンプで反応器下部の分散器 (ガラスフィルター) を通して、微細気泡で液柱を通過接触吸収させる方法で酸化した。酸素を閉鎖系で循環し、ガスビューレットの容積減少より酸素吸収量を測定した。

酸素吹込速度は、酸素吸収速度が拡散律速とならぬよう、A型反応器では1.3ℓ/min, B型反応器では0.5ℓ/min とし、マグネットかくはん器でかくはんし補った。反応中の酸素分圧は液面レベルで調整し、1気圧に保持した。反応液の溶媒にクロルベンゼンを使用し、酸素ガスビューレットの置換液には流化パラフィンやチオクチルフタレートを使用した。

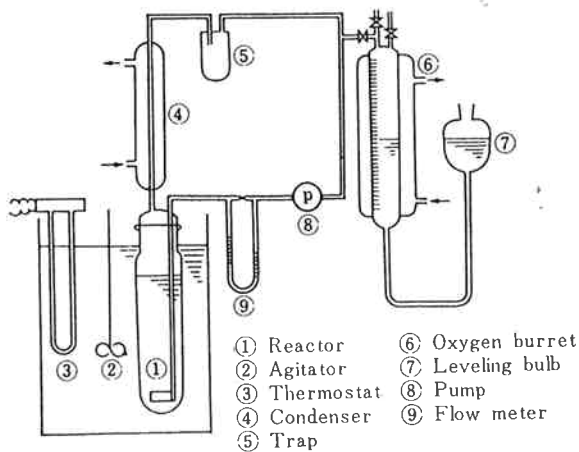
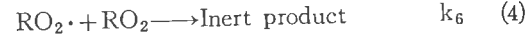
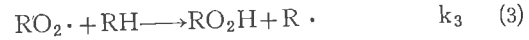
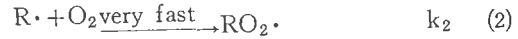


Fig. 1 Apparatus

3. 実験結果

ベンツアルデヒド、テトラリン、クメンの自動酸化は、酸素分圧が大きい場合には、次の反応機構で進行するとされている。



その反応速度式は次式で表わされる。

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} [RH]^{1.5} \quad (5)$$

ベンツアルデヒド、テトラリン、クメンの単独自動酸化反応を、クロルベンゼン溶媒中で、反応温度15~100°C, 初濃度 0.1~7.2mole/l で行った。その酸素吸収速度がRHの1.5乗に比例することより、(5) 式が適応できることを確認した。その一例を Fig. 2 に示す。測定した酸

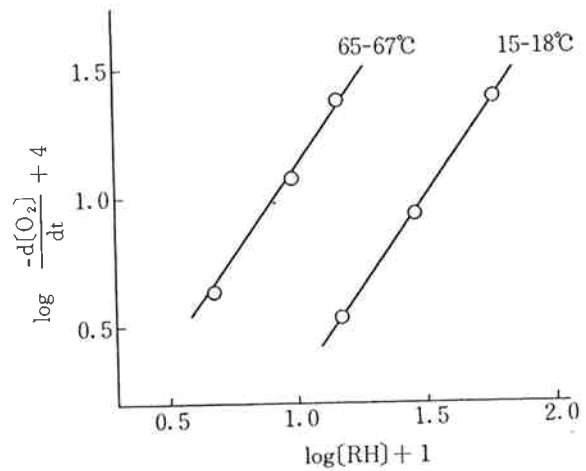


Fig. 2 Absorption rate of Oxygen vs. Concentration of Benzaldehyde in Autoxidation of Benzaldehyde at 15~18°C and 65~67°C

Tab. 1 Values of rate constants  $k_1$ ,  $k_3$  and  $k_6$

| RH           | Temperature °C | $k_1$ l/mole·sec      | $k_3$ l/mole·sec   | $k_6$ l/mole·sec   |
|--------------|----------------|-----------------------|--------------------|--------------------|
| Benzaldehyde | 64 (A)         | $2.90 \times 10^{-7}$ | $3.30 \times 10^3$ | $2.87 \times 10^8$ |
|              | 100 (B)        | $8.37 \times 10^{-5}$ | $4.40 \times 10^3$ | $3.32 \times 10^8$ |
| Tetralin     | 64 (A)         | $1.27 \times 10^{-9}$ | $3.14 \times 10^1$ | $2.33 \times 10^7$ |
| Cumene       | 100 (B)        | $2.7 \times 10^{-9}$  | 2.85               | $4.56 \times 10^4$ |

( ) shows Reactor-type.

素吸収速度より、(5)式および既知の  $k_3, k_6$  を用いて  $k_1$  を算出し、その結果を **Tab. 1** に示した。ベンツアルデヒド、テトラリン、クメンの自動酸化での  $k_3, k_6$  の値は、Melville<sup>10) 11)</sup>, Dewar<sup>12)</sup>, Thomas<sup>8)</sup> の値を用いた。ベンツアルデヒド、テトラリン、クメンの自動酸化の開始段階の活性化エネルギーは、それぞれ11.1, 35, 23kcal/mole であった。ベンツアルデヒド初濃度 1.48

mole/l 一定で、テトラリン初濃度を0.220~6.25mole/l にかえ、クロルベンゼンを溶媒として、反応温度 64°C で、ベンツアルデヒドとテトラリンの共酸化反応を行い、酸素吸収速度を測定し、**Tab. 2**に示した。ベンツアルデヒドとクメンの共酸化反応は、ベンツアルデヒド初濃度0.149mole/l, クメン初濃度 0.0359~7.17mole/l, 反応温度 100°C で行い、その結果を **Tab.2** に示した。

**Tab. 2** Reaction conditions and results

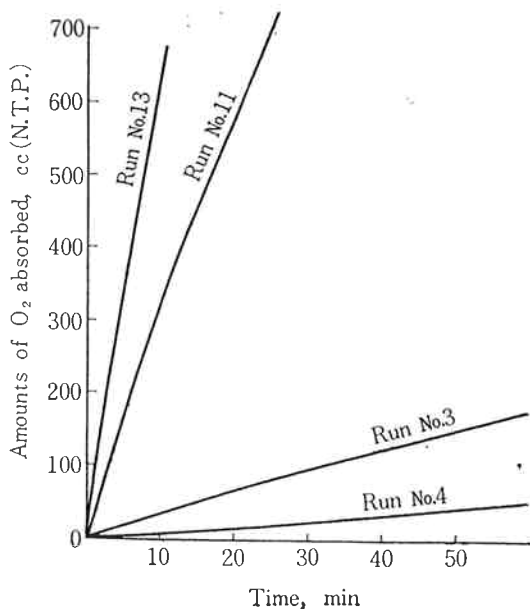
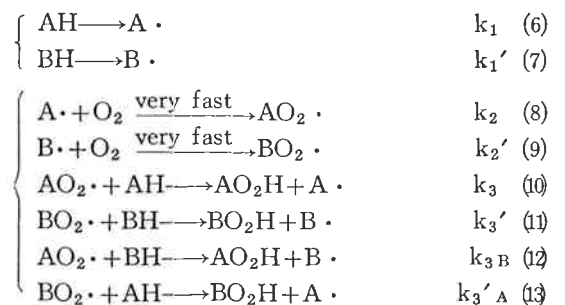
| Run No. | Temperature °C | Initial concentration of Benzaldehyde mole/l | Initial concentration of Tetralin mole/l | Initial concentration of Cumene mole/l | Absorption rate of Oxygen mole/l·sec | $k_7$ mole/l·sec  |
|---------|----------------|--|--|--|--------------------------------------|-------------------|
| 1       | 64.0           | 1.48   | 0  |  | $19.7 \times 10^{-5}$                |                   |
| 2       | 64.5           | 1.48   | 0.220                                    |  | 2.95                                 | $5.5 \times 10^8$ |
| 3       | 64.0           | 1.48   | 1.47                                     |  | 2.25                                 | 4.7               |
| 4       | 64.0           | 1.48   | 2.94                                     |  | 1.08                                 | 160               |
| 5       | 64.0           | 1.48   | 5.15                                     |  | 3.82                                 | —                 |
| 6       | 64.0           | 1.48   | 6.25                                     |  | 3.96                                 | <b>6.6</b>        |
| 7       | 100            | 0.149  |  | 0                                      | 12.7                                 |                   |
| 8       | 100            | 0.149  |  | 0.0359                                 | 6.6                                  | —                 |
| 9       | 100            | 0.149  |  | 1.07                                   | 2.7                                  | $4.4 \times 10^9$ |
| 10      | 100            | 0.149  |  | 3.58                                   | 13.0                                 | 1.2               |
| 11      | 100            | 0.149  |  | 5.38                                   | 14.5                                 | 3.9               |
| 12      | 100            | 0.149  |  | 6.48                                   | 24.1                                 | 1.4               |
| 13      | 100            | 0.149  |  | 7.17                                   | 26.3                                 | 1.8               |

酸素吸収量が比較的小さい範囲では、ベンツアルデヒド、テトラリンおよびクメン濃度は一定とみなされる。したがって、生成した過酸化物が、反応速度に影響しない反応初期では、酸化速度は一定となる。その酸素吸収

曲線の一例を **Fig. 3** に示した。酸素の吸収循環を数分続けられれば、反応は定常状態に達し、酸素吸収曲線は直線となるので、その直線の勾配より酸素吸収速度を求めた。

ベンツアルデヒドとテトラリンの共酸化では、テトラリンの共存により酸素吸収速度は低下する。一方、ベンツアルデヒドとクメンの共酸化では、クメン濃度の小さい領域では、酸素吸収速度は低下するが、クメン濃度が増加するに従い、酸素吸収速度は増大し、クメン濃度 7.17mole/l での共酸化速度は、ベンツアルデヒドおよびクメンのおおのこの単独酸化速度の和の約2倍に達する。これらの関係を **Fig. 4, 5** に示した。

2種類の炭化水素の混合物の自動酸化反応は、酸素分圧が高ければ、次の機構で進行すると考えられる<sup>4)</sup>。



**Fig. 3** Oxidation of Binary system

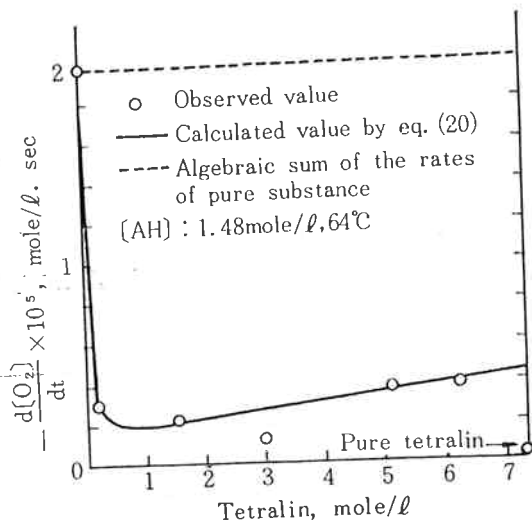


Fig. 4 Rate vs. concentration of Tetralin

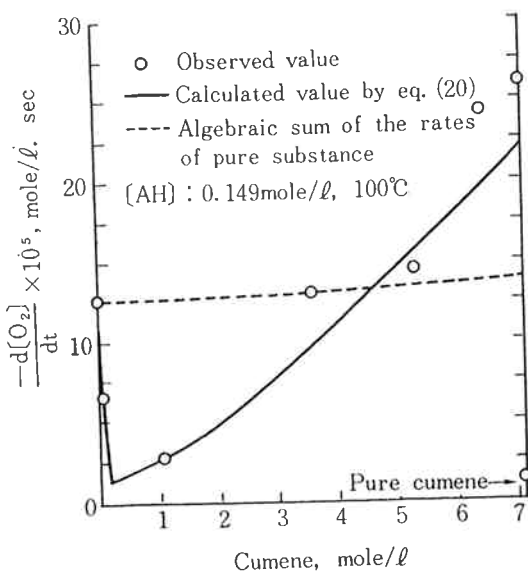
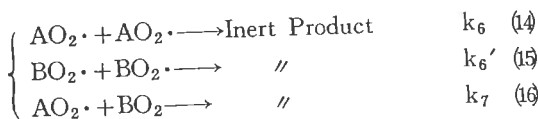


Fig. 5 Rate vs. concentration of Cumene



ベンツアルデヒド存在下での炭化水素の自動酸化速度に、この反応機構を適用した。その場合、酸化速度におよぼす過酸化物や過酸の分解反応は進行しないものとした。ベンツアルデヒドを AH, テトラリ, クメンを BH で表わせば、定常状態では次式が成立する。

$$k_6[\text{AO}_2\cdot]^2 + 2k_7[\text{AO}_2\cdot][\text{BO}_2\cdot] + k_6'[\text{BO}_2\cdot]^2 = k_1[\text{AH}] + k_1'[\text{BH}] \quad (17)$$

$$k_{3B}[\text{BH}][\text{AO}_2\cdot] = k_{3A}'[\text{BO}_2\cdot][\text{AH}] \quad (18)$$

考察の項で述べる理由にもとづき、次のごとく仮定をし、

$$k_3 = k_{3B}, \quad k_3' = k_{3A}' \quad (19)$$

(17), (18) および (19) 式より、酸素吸収速度を算出し、共酸化反応の酸素吸収速度式を得る。

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} &= k_1[\text{AH}] + k_1'[\text{BH}] \\ &+ \frac{k_3 k_3' \{([\text{AH}] + [\text{BH}])^2 \sqrt{k_1[\text{AH}] + k_1'[\text{BH}]} + \sqrt{k_3'^2 k_6 [\text{AH}]^2 + 2k_3 k_3' k_7 [\text{AH}][\text{BH}] + k_3^2 k_6' [\text{BH}]^2}\}}{k_3'^2 k_6' [\text{BH}]^2} \end{aligned} \quad (20)$$

64°C でのテトラリンとベンツアルデヒドの共酸化反応の酸素吸収速度の測定値と、各速度恒数  $k_1 = 2.90 \times 10^{-7}$ ,  $k_1' = 1.27 \times 10^{-9}$ ,  $k_3 = 3.38 \times 10^3$ ,  $k_3' = 3.14 \times 10$ ,  $k_6 = 2.87 \times 10^8$ ,  $k_6' = 2.33 \times 10^7$  l/mole·sec を用い、(20) 式より  $k_7$  を算出し、Tab. 2 に示した。同様に、100°C でのクメンとベンツアルデヒドの共酸化反応には、 $k_1 = 8.37 \times 10^{-5}$ ,  $k_1' = 2.7 \times 10^{-9}$ ,  $k_3 = 4.4 \times 10^3$ ,  $k_3' = 2.85$ ,  $k_6 = 3.32 \times 10^8$ ,  $k_6' = 4.56 \times 10^4$  l/mole·sec を用い、 $k_7$  を算出し Tab. 2 に示した。

$k_7$  の平均値として、ベンツアルデヒドとテトラリンの共酸化反応 (64°C) では  $5.6 \times 10^8$  l/mole·sec, ベンツアルデヒドとクメンの共酸化反応 (100°C) では  $3.2 \times 10^9$  l/mole·sec を得たので、上記の  $k$  の値を用い、酸素吸収速度を炭化水素濃度の函数で表現し、Fig. 4.5 に示した。Fig. 4.5 より (20) 式の酸素吸収速度は測定値と一致する。

#### 4. 考察

自動酸化反応で過酸化物や過酸の分解反応が進行すれば、反応機構は複雑になる。本実験での反応温度、反応時間では、テトラリン、クメンの過酸化物は安定とみなされ<sup>5)</sup>、過酸はアルデヒドが共存すると、ただちにアルデヒドと反応して酸となる<sup>13)</sup>。すなわち、過酸とアルデヒドとの反応速度恒数<sup>14)</sup>は、過酸の分解速度恒数<sup>15)</sup>より約 200 倍大きい。また、クメンの過酸化物および安息酸 3mole% を含むベンツアルデヒド酸化生成物を、クメンとベンツアルデヒドの共酸化反応系 (ベンツアルデヒド濃度 0.149mole/l) に加えたが、定常状態での酸素吸収速度には何ら変化がなかった。これらの事実より、過酸化物の分解や過酸化物の 2 次反応が、定常状態での酸素吸収速度に影響をおよぼさないとする仮定は支持される。

共酸化系で、2 種のラジカルがほぼ同じ反応性を有するならば、 $k_3$  と  $k_3'$  の値はそれぞれ  $k_3'A$  と  $k_{3B}$  の値に近似的に等しい。しかし、ベンジルペルオキシラジ

カルとヒドロペルオキシラジカルのごとく、2種のラジカルが著しく異った反応性を有する場合、ラジカルと炭化水素およびアルデヒドとの反応速度は、ラジカルの特性に大きく左右されると考えられる。その場合、水素原子のペルオキシラジカルへの反応性の相異は、二種のペルオキシラジカルのテトラリン、クメンおよびベンツアルデヒドへの反応性の相異より小さい。これらのポテンシャルエネルギー曲線の関係を、Fig. 6に示した。

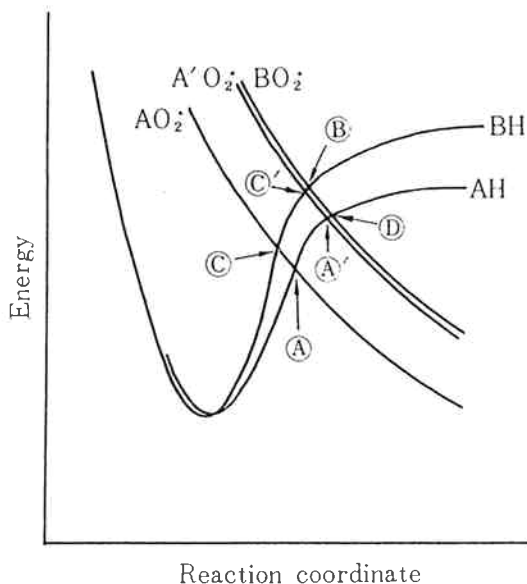


Fig. 6 Potential energy curve

Fig. 6で、反応性がほぼ近似している2種のラジカルの反応の遷移状態は、(10), (11), (12), (13)式に対応して、それぞれA', B, C', Dで示される。しかし、2種のラジカルの反応性の相異が大きい場合は、遷移状態はA, B, C, D, で示される。その場合は、 $k_3'A \approx k_3$ ,  $k_3B \approx k_3'$ と近似するよりも、 $k_3'A \approx k_3'$ ,  $k_3B \approx k_3$ とするのがより妥当である。

Russell<sup>5)</sup>は、テトラリンとクメンの共酸化反応で、 $k_3/k_3B=16$ ,  $k_3'/k_3'A=0.043$  (90°C, AH: テトラリン, BH: クメン)を得て、Dewar<sup>12)</sup>の $k_3=51\text{l/mole}\cdot\text{sec}$ 、およびMelville<sup>10), 11)</sup>の $k_3'=1.3\text{l/mole}\cdot\text{sec}$ を用い、過酸化物のO-H結合エネルギーが80Kcal/mol<sup>16)</sup>であることを考慮し、 $AO_2\cdot$ ラジカル、 $BO_2\cdot$ ラジカルのAH, BHとの反応の選択性はテトラリン、クメンの特性により決り、 $k_3=k_3'A$ ,  $k_3'=k_3B$ と仮定した。

ベンツアルデヒドとテトラリンの共酸化反応および、ベンツアルデヒドとクメンの共酸化反応では、ベンツアルデヒドのペルオキシラジカルと、テトラリンおよびクメンのペルオキシラジカルとの反応性の相異を考慮して、筆者らは、 $k_3'A=k_3'$ ,  $k_3B=k_3$ と仮定した。 $k_7$ の

値は、濃度に無関係に一定であるべきだが、Tab. 1の $k_7$ の値を用い、(20)式より算出した $k_7$ の値は、Tab. 2に示すごとく、ほとんど一定である。一方、 $k_3'A=k_3$ ,  $k_3B=k_3'$ または、 $k_3'A=k_3=k_3B$ と仮定すれば、 $k_7$ の値は、負の値をとるか、炭化水素濃度の変化に応じて、 $10^8\sim 10^{12}$ に変化した。これらのことより、筆者らの仮定に大きな誤りはないものと結論される。

ベンツアルデヒドとクメンの共酸化反応でのクメン濃度が大きい領域では、共酸化反応の酸素吸収速度は、各単独酸化反応の酸素吸収速度の和より大きい (Fig. 5参照)。

この現象は、ベンツアルデヒドとテトラリンの共酸化反応には認められない (Fig. 4参照)。この両者の相異は次の事実より説明される。反応は(6)式で開始し、ベンツアルデヒドとの共酸化反応では、 $k_1 \gg k_1'$ であるので、クメンのペルオキシラジカルは、主として(12)式より生成する。クメンのペルオキシラジカル間の停止反応速度恒数は、ベンツアルデヒドのペルオキシラジカル間の停止反応やテトラリンのペルオキシラジカル間の停止反応の速度恒数よりはるかに小さい。したがって、クメン濃度が大きい反応系では、クメンのペルオキシラジカル濃度が大きく、クメン-ベンツアルデヒド共酸化反応のchain-lengthは、ベンツアルデヒド単独酸化反応やテトラリン-ベンツアルデヒド共酸化反応のchain-lengthより長い。

テトラリン-ベンツアルデヒド共酸化反応と同様に、クメン-ベンツアルデヒド共酸化反応の酸素吸収速度は、クメン濃度が小さい領域で、ベンツアルデヒド単独酸化反応の酸素吸収速度より小さい。これは、テトラリンの場合、停止反応速度の増大で説明され、クメンの場合、クメンのペルオキシラジカル濃度の低下で説明される。クメンのペルオキシラジカル濃度の低下は、クメンのペルオキシラジカル間の停止反応速度より、(16)式の停止反応速度が速いことにもとづくものである。

## 5. むすび

酸化速度の速いベンツアルデヒドと、それより酸化速度の遅いテトラリン、クメンの共酸化反応を行い、その酸素吸収速度と炭化水素濃度との関係を測定し、それらの反応機構を検討した。

Wallingにより提唱された共酸化反応の反応機構を用い、ベンツアルデヒドの反応性を考慮して、アルデヒドに対し、炭化水素のretardation効果とacceleration効果が同一機構で説明できることを明らかにした。なおアルデヒドとオレフィンの共酸化でのretardation効果については次の機会に報告する予定である。

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、同大学田中郁三教授、佐藤伸教授に御検討いただいたことおよび、同大学学生山田勇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) T.A.Brill : *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 835 (1960)
- 2) *Belg.* 62,303 (1963)
- 3) 太田 : *工化*, **67**, 1100 (1964)
- 4) C. Walling, E. A. McElhill : *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2927 (1951)
- 5) G. A. Russell : *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4583 (1955)  
; *ibid.*, **78**, 1047 (1956)
- 6) T. A. Ingles, H.W. Melville : *Proc. Roy. Soc.*, **218**, 163 (1953)
- 7) M. J. Alagy, G. Clément, J.-C. Balacéanu : *Bull. Soc. Chim. France*, 1325 (1959)
- 8) J. R. Thomas, C. A. Tolman : *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2079 (1962)
- 9) J. A. Howard, J. C. Robb : *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1950 (1963)
- 10) T. A. Ingles, H. W. Melville : *Proc. Roy. Soc.*, **A218**, 175 (1953)
- 11) H. W. Melville, S. Richards : *J. Chem. Soc.*, 944 (1954)
- 12) C. H. Bamford, M. J. S. Dewar : *Proc. Roy. Soc.*, **A198**, 252 (1949)
- 13) W. A. Water, C. W. Jones : *J. Chem. Soc.*, 812 (1951)
- 14) Y. Ogata, I. Tabushi, H. Akimoto : *J. Org. Chem.*, **26**, 4803 (1961)
- 15) I. M. Kolthoff, T. Lee, M. A. Maris : *J. Polymer Sci.*, **2**, 199 (1947)