気相アルドール縮合による不飽和ニトリルの合成*

山崎 康男**, 河合 是**

Synthesis of Unsaturated Nitrile by the Aldol Condensation in Vaporphase*

by Yasuo Yamazaki** and Tadashi Kawai**

Summary : The catalytic reaction of acetonitrile or propionitrile with formaldehyde in vapor phase was studied by the flow method under atmospheric pressure and at the temperature range from 300°C to 600°C. The catalysts were prepared by calcinating silica gel impregnated with aqueous solution of metal salts or hydroxide at 700°C for two hours. Among these catalysts silica gel impregnated with aqueous alkaline metal showed high activity and selectivity.

The optimum reaction conditions were as follows, molar ratio ($\text{RCH}_2\text{CN}/\text{HCHO}$) : 5 ($\text{R}=\text{H}$ or CH_3), temperature : 500°C, and contact time : 2.5×10^4 sec·g-cat./mole.

The yield of acrylonitrile or methacrylonitrile was 76 mole% and 65 mole% respectively at these conditions.

The mechanism of the reaction can be explained by the intermediate compound, and the reaction proceeds in accordance with the second order rate equation.

1 緒 言

活性メチレン化合物とフォルムアルデヒドの気相接触反応については Malinowski らの研究^{1),2)}があり, 活性メチレン化合物の反応性と酸性度の関係および反応に及ぼす触媒の塩基性度の関係を明らかにしている。一方 Brant ら³⁾は飽和ニトリルとフォルムアルデヒドの気相縮合反応を, 鉛塩を担持させたシリカゲル触媒で行ない良好な結果を得ている。しかし合成条件および反応の動力学的検討は十分になされていない。本研究はアセトニトリル (EN) およびプロピオニトリル (PN) の利用研究の一環として, これらとフォルムアルデヒド (FA) との気相縮合反応によるアクリロニトリル (AN), およびメタクロニトリル (MAN) の合成条件ならびに反応の動力学的な検討を行なうことを目的とした。

2 実 験

2.1 試 薬

EN, PN およびエチレンジアミンヒドリンは市販 1 級品を乾燥後精留して使用した。それぞれガスクロマトグラフにより純粋であった。FA 源は市販 1 級のフォルマリン溶液 (FA 濃度 37 wt%) をそのまま使用した。触媒調製に使用した金属塩および水酸化物はすべて市販特級品のものである。

2.2 触媒調製法

担体には Table 1 に示した 3 種のシリカゲル (洞海化学製) 20~40 メッシュのものを使用した。

所定濃度の金属塩または水酸化物水溶液にシリカゲルを浸せ

* 昭和 44 年 4 月 8 日受理

** 東京都立大学工学部工業化学科 (東京都世田谷区深沢 2-1-1)
Faculty of Engineering, Tokyo Metropolitan University
(2-1-1, Fukazawa, Setagaya-ku, Tokyo)

Table 1 Silica Gel Used as Carrier

	Surface Area	Pore Diameter
Silica Gel A	249 m ² /g	94 Å
Silica Gel B	440 "	74 "
Silica Gel C	780 "	23 "

きし, 一昼夜室温に放置後湯浴上でよくかきまぜながら蒸発, 乾燥させた。さらに 700°C で 2 時間焼成した後, 使用した。以下触媒をたとえば 0.01 NaNO_3 -A のように記す。これはシリカゲル A 60 g に対し NaNO_3 を 0.01 mol 担持させ, これを 700°C で 2 時間焼成して得られた触媒を意味する。

2.3 実 験 法

通常の固定床式常圧流通法で行なった。内径 25 mm のパイレックス反応管に触媒 6 g (触媒高 30 mm) を充てんし, その上部に 10~15 メッシュの海砂を充てんして予熱部とした。反応温度は触媒層中心部の温度を測定し $\pm 3^\circ\text{C}$ 以内に調整した。混合原料 (飽和ニトリル+フォルマリン) はマイクロフィーダーにより予熱部に導き気化させ触媒層にて所定の温度で反応させた。反応物は寒剤で冷却捕集し, 非凝縮ガスは HCN 吸収びんを通して放出した。

2.4 分 析 法

反応生成物の分析はガスクロマトグラフによった。分析条件を Table 2 に示す。不飽和ニトリルの生成率はフィード FA

Table 2 Conditions for Gaschromatographic Analysis

	Acetonitrile, Propionitrile	Acrylonitrile, Methacrylonitrile	Ethylene-cyanhydrine
Column	D.O.P., 4 m	Carbowax 400 (3 m) + Bentone (0.5 m)	Apiezone grease L 4 m
Temperature	75°C	75°C	130°C
Carrier	H_2 , 105 ml/min	H_2 , 105 ml/min	H_2 , 95 ml/min

に対する mol% で表わした。

3 実験結果および考察

3.1 シリカゲル担体の活性

300~600°C の範囲で反応温度を変えて担体 シリカゲルの活性を調べた。その結果を Table 3 に示した。

Table 3 Activities of Silica Gel

Silica Gel	Basicity ^{a)}	Yield of AN (mol%) ^{b)}				Yield of MAN (mol%) ^{c)}			
		300°C	400°C	500°C	600°C	300°C	400°C	500°C	600°C
A	1.31	11.3	38.2	53.5	40.8	4.3	27.2	31.5	14.3
B	0.20	2.1	4.7	8.7	10.4	3.0	4.3	4.5	6.0
C	1.00	tr.	2.3	2.7	5.3	—	—	tr.	tr.

a) Mls of 0.1 N H₂SO₄ (A, B) or NaOH (C) required to neutralize the solution containing 1 g of SiO₂ gel¹⁾.

b) Molar ratio (CH₃CN/HCHO)=3, W/F=4.1×10⁴ sec·g-cat./mol.

c) Molar ratio (C₂H₅CN/HCHO)=3, W/F=8.6×10⁴ sec·g-cat./mol.

Table 4 Activities of Catalysts

Catalyst	Acrylonitrile ^{a)}		Catalyst	Methacrylonitrile ^{b)}	
	Temp. (°C)	Yield (mol%)		Temp. (°C)	Yield (mol%)
0.1 LiNO ₃ -B	500	60.0	0.1 LiOH-B	500	48.5
0.01 NaOH-C	500	65.1	0.1 NaNO ₃ -B	500	58.6
0.02 KOH-B	500	72.7	0.02 KOH-B	500	52.1
0.01 RbNO ₃ -B	500	60.1	0.01 RbNO ₃ -B	500	45.4
0.01 CsCl-B	500	49.5	0.1 CuCl-B	600	18.3
0.1 Mg(NO ₃) ₂ -B	600	11.5	0.1 Mg(NO ₃) ₂ -B	600	14.8
0.1 Ca(OH) ₂ -B	500	31.0	0.1 Ca(OH) ₂ -B	500	18.0
0.01 Zn(NO ₃) ₂ -B	500	10.2	0.01 Zn(NO ₃) ₂ -B	600	28.5
0.01 Ba(OH) ₂ -B	600	19.9	0.1 Ba(OH) ₂ -B	500	15.4
0.01 Al(NO ₃) ₃ -B	500	5.0	0.01 Al(NO ₃) ₃ -B	600	48.0
0.01 Th(NO ₃) ₄ -B	600	8.2	0.01 Th(NO ₃) ₄ -B	600	18.0
0.001 Pb(OAc) ₂ -C	600	11.5	0.01 Pb(NO ₃) ₂ -B	600	26.5
0.01 Cr(NO ₃) ₃ -B	500	5.9	0.1 Cr(NO ₃) ₃ -B	600	18.5
0.01 Co(OAc) ₂ -B	500	10.4	0.01 Co(OAc) ₂ -B	600	28.7
0.01 Ni(OAc) ₂ -B	500	5.3	0.01 Ni(OAc) ₂ -B	600	18.5

a) Molar ratio (CH₃CN/HCHO)=3, W/F=4.1×10⁴ sec·g-cat./mol.

b) Molar ratio (C₂H₅CN/HCHO)=3, W/F=8.6×10⁴ sec·g-cat./mol.

すなわちシリカゲルAは担体それ自体でかなりの活性を有するが、BおよびCはほとんど活性を示さない。この相違は担体の塩基性度が関与しているものと推定される。

3.2 触媒の探索

周期律表の Ia, IIa, IIb, IIIa, IVa, VIb および VIII 族から選んだ水溶性金属塩または水酸化物を担持させた触媒の活性を比較した。Table 4 に最も良好な生成率を示すそれぞれの金属塩または水酸化物の種類、濃度および反応温度を示した。

Table 4 から明かなように Ia 族の金属塩または水酸化物はいずれも高い活性を示した。他の族の金属塩または水酸化物は高温において活性を示すものも多いが、Ia 族のものと比較するといずれも活性は低い。アルカリ金属塩または水酸化物の触媒効果の一例を Fig. 1 に示した。

Molar ratio (CH₃CN/HCHO)=3, W/F=4.1×10⁴ sec·g-cat./mol

Fig. 1a Effect of Alkaline Metal Salts Impregnated with SiO₂ Gel

Molar ratio (C₂H₅CN/HCHO)=3, W/F=8.6×10⁴ sec·g-cat./mol

Fig. 1b Effect of Alkaline Metal Salts Impregnated with SiO₂ Gel

すなわちシリカゲルBおよびCにアルカリ金属塩または水酸化物を担持させた触媒は担体自体よりも著しく活性が向上するが、シリカゲルAは金属塩または水酸化物を担持させても活性の向上はほとんど認められなかった。0.01 NaOH-C の触媒活性の経時変化は Fig. 2 に示すように活性の低下は初期においてかなり大きい。12 時間反応させた後、触媒を空气中 700°C で 1 時間加熱再生し、再度反応させた結果、活性はもどり前と全く同じ経過で活性が低下していく。このことは再生によって完全に活性がもどることを示しており、活性低下の主な原因は触媒表面への炭素質の付着によるものと考えられる。

○ Cat. 0.01 NaOH-C, Molar ratio (CH₃CN/HCHO)=5, W/F=2.47×10⁴ sec·g-cat./mol
● Cat. 0.01 NaOH-C, Molar ratio (C₂H₅CN/HCHO)=5, W/F=4.02×10⁴ sec·g-cat./mol

Fig. 2 Deactivation of Catalyst with Time

Molar ratio ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{HCHO}$)=3, Molar ratio ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}/\text{HCHO}$)=3,
 $W/F=4.1 \times 10^4 \text{ sec} \cdot \text{g-cat.}/\text{mol}$ $W/F=8.6 \times 10^4 \text{ sec} \cdot \text{g-cat.}/\text{mol}$
 Reaction temperature: 500°C Reaction temperature: 500°C

Fig. 3 Effect of Concentration of Alkaline Metal Salts

3.3 アルカリ金属濃度の影響

活性の大きいアルカリ金属塩または水酸化物担持触媒について担持量と活性との関係を調べた。同一アルカリ金属元素につき水酸化物、塩化物および硝酸塩について調べたが、陰イオンによる差異はあまり顕著でなかったので水酸化物についての結果を Fig. 3 に示した。

最高収率を示す濃度は $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb}$ の順に低下している。このことはアルカリ元素の塩基強度が大きくなるほど最高収率を示す濃度が低くなっていることを示唆している。

3.4 触媒焼成温度の影響

0.01 NaOH-C を種々の温度で2時間焼成し、焼成温度と触媒活性の関係を調べた。その結果を Fig. 4 に示した。

Cat.: 0.01 NaOH-C, Molar ratio ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{HCHO}$)=3,
 $W/F=4.1 \times 10^4 \text{ sec} \cdot \text{g-cat.}/\text{mol}$

Fig. 4 Effect of Calcination Temperature

焼成温度 700°C までは、焼成温度が高いほど活性が増大するが、 860°C で焼成したものは逆に活性が低下した。これは結晶構造の変化、シンタリングなどによるものと考えられる。

3.5 物質収支

アルカリ金属担持触媒を用いる場合の反応条件の検討に先き立ちニトリルについての物質収支を求めた。その一例を Table 5 に示した。

この結果によると少なくとも反応温度 500°C まではニトリルの回収率は良好で副反応による損失がないことがわかる。

3.6 モル比の影響

AN 生成率とモル比の関係を Fig. 5 に示す。モル比 5~7 程度までは、その増大とともに AN 生成率は増加するが、それ以上の高モル比では収率に及ぼす効果はあまり顕著でない。

3.7 反応温度の影響

Table 5 Mass Balance
 cat.: 0.01 NaOH-C, molar ratio ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{HCHO}$): 2,
 $W/F=3.8 \times 10^4 \text{ sec} \cdot \text{g-cat.}/\text{mole}$

Reaction Temperature ($^\circ\text{C}$)	400	500
Feed (g)	12.6	12.2
Acetonitrile Contents in Feed (g)	6.45	6.25
Liquid Products (g)	12.5	12.0
Acetonitrile (g)	5.85	4.74
Acrylonitrile (g)	0.77	1.85
(Correction to Acetonitrile (g))	0.60	1.43
Total Acetonitrile (g)	6.45	6.17
Degree of Recovery (%)	100	98.7

Cat.: 0.01 NaOH-C, $W/F=4.1 \times 10^4 \text{ sec} \cdot \text{g-cat.}/\text{mol}$

Fig. 5 Effect of Molar Ratio

Fig. 1 に示したように反応温度の上昇とともに不飽和ニトリルの生成率は急激に増大していくが、 500°C 以上の高温になるとむしろ低下する。そこで AN の副反応を検討するため AN と水を触媒上に通し実験を行なった結果 Fig. 6 a のようになった。

すなわち 500°C までは副反応はほとんど認められないが、 580°C においては EN, および PN を生成する。PN の生成は Fig. 6 b に示したように AN とフォルマリンを触媒上に通した場合のほうが高温において急激に増大した。この結果から PN は主としてフォルムアルデヒドの分解で生ずる水素による AN の水添によって生成するものと考えられる。一方 EN の生成は逆反応による場合と、副生成物として生成した PN の分解による場合とが考えられる。そこで PN 単独で接触反応させたところ 600°C の高温においても

Cat.: 0.01 NaOH-C, Molar ratio ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2=\text{CHCN}$)=1.75, $W/F=3.1 \times 10^4 \text{ sec} \cdot \text{g-cat.}/\text{mol}$
 Fig. 6 a Reaction between $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ and H_2O

Cat.: 0.01 NaOH-C, Molar ratio ($\text{HCHO}/\text{CH}_2=\text{CHCN}$)=1, $W/F=3.1 \times 10^4 \text{ sec} \cdot \text{g-cat.}/\text{mol}$
 Fig. 6 b Reaction between $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ and HCHO

EN の生成は認められなかったので EN の生成は逆反応によるものと判断できる。

3.8 接触時間の影響

モル比 (EN/FA) 5 における接触時間と収率の関係を Fig. 7 に示した。

Cat.: 0.02 KOH-B, Molar ratio (CH₃CN/HCHO)=5,
Fig. 7 Effect of Contact Time

W/F=2.0×10⁴ sec. g-cat./mol までは急激に生成率が增大する。それより接触時間の長い場合には生成率の増加は小さくなり、反応温度が高くなるほどその傾向は顕著となる。これは反応が平衡になるためと、生成した AN の副反応によるものと考えられる。

3.9 反応機構

Malinowski らは気相アルドール縮合について反応機構を考察している。本反応にその機構を適用すると次のとおりである。

X: 触媒, R: H または CH₃

すなわち中間物としてシアニヒドリンが生成することになるが、実験結果ではシアニヒドリンの生成は認められなかった。

Cat.: 0.01 NaOH-C, W/F=7.66×10⁴ sec. g-cat./mol
Fig. 8 Dehydration of Ethylenecyanhydrine

そこで上記機構を確かめるためにエチレンシアニヒドリンを接触分解したところ Fig. 8 のとおりであった。

反応温度 340°C においてエチレンシアニヒドリンは完全に分解し AN を生成した。また反応温度の上昇とともに AN の生成率は減少し EN および PN の副生が認められた。このことは AN と水の反応結果 (Fig. 6a) とよい対応を示している。これらの結果からシアニヒドリンを経て反応が進行するものと考えられる。

熱力学的な平衡定数 K_p は Table 6 のとおりである。

Table 6 Equilibrium Constants (K_p)

	600°K	700°K	800°K	900°K
CH ₃ CN+HCHO = CH ₂ =CHCN+H ₂ O	2.76×10 ³	1.32×10 ³	8.75×10 ²	5.03×10 ²
CH ₃ CN+HCHO = HOCH ₂ CH ₂ CN	4.86×10 ⁻¹	7.54×10 ⁻²	1.93×10 ⁻²	6.84×10 ⁻³
HOCH ₂ CH ₂ CN = CH ₂ =CHCN+H ₂ O	5.70×10 ³	1.75×10 ⁴	4.58×10 ⁴	7.35×10 ⁴
CH ₃ CH ₂ CN+HCHO = CH ₂ =C(CH ₃)CN+H ₂ O	1.95×10 ³	6.82×10 ²	3.07×10 ²	2.82×10 ²
CH ₃ CH ₂ CN+HCHO = HOCH ₂ CH(CH ₃)CN	1.14×10 ⁻¹	1.78×10 ⁻²	4.65×10 ⁻³	1.66×10 ⁻³
HOCH ₂ CH(CH ₃)CN = CH ₂ =C(CH ₃)CN+H ₂ O	1.71×10 ⁴	3.84×10 ⁴	6.61×10 ⁴	1.69×10 ⁵

すなわちシアニヒドリン生成反応の平衡は著しく原系に傾き、一方シアニヒドリンの脱水反応は著しく生成系に傾いている。反応生成物中にシアニヒドリンが存在しなかったことからシアニヒドリンの分解速度はきわめて早いものと考えられる。したがって律速段階はシアニヒドリン生成段階にあることが予想される。

初期段階における反応を速度論的に検討するため EN 変化率の比較的少ない条件で反応させた結果を Fig. 9a, 9b に示した。

Cat.: 0.02 NaOH-B, Molar ratio (CH₃CN/HCHO)=2,
Fig. 9a Effect of Contact Time

Cat.: SiO₂ gel-A, Molar ratio (C₃H₅CN/HCHO)=2
Fig. 9b Effect of Contact Time

Fig. 9 の結果を 2 次式 (飽和ニトリルおよび FA のそれぞれについて 1 次) にあてはめるとよい直線関係が得られた。直線は原点を通らず縦軸に切片を持つ。これは非接触的な縮合によるか、または充てん物として使用した海砂による接触反応が若干 (反応温度 500°C の切片から推算すると約 3%) 起っていることを示している。事実海砂のみを充てんして反応させた場合の結果とほぼ一致した。反応速度定数を計算しアレニウスプロットをとると、Fig. 10 のとおりであり見かけの活性化エネルギーは EN と FA の反応については 12.8 kcal/mol, PN と FA の反応については 18.6 kcal/mol となった。

Fig. 10 Arrhenius Plot

4 総 括

アセトニトリルまたはプロピオニトリルとホルムアルデヒドの気相縮合反応によりそれぞれアクリロニトリル、メタクリロニトリルを合成するための触媒の探索、反応条件、および反

応機構について検討した。

触媒としてはシリカゲル 60 g にアルカリ金属塩を 0.01~0.1 mol の濃度範囲で担持させ、700°C で 2 時間焼成したものが高い活性を示した。反応条件は原料混合モル比 ($RCH_2CN/HCHO$, $R=H$ または CH_3) 5~7, 温度は 500°C 前後, 接触時間は 2.5×10^4 sec·g-cat./mol が最も良好であることがわかった。この条件下でアクリロニトリル収率はホルムアルデヒドに対し 76% であり、メタクリロニトリルについては 65% であった。反応温度 580°C 以上の高温では副反応が生じた。反応は中間にシアンヒドリンを生成しその脱水反応によって不飽和ニトリルが生成すると考えられる。反応速度は飽和ニトリルおよびホルムアルデヒドのそれぞれについて 1 次に比例し、活性化エネルギーはアクリロニトリル生成について 12.8 kcal/mol, メタクリロニトリル生成について 18.6 kcal/mol であった。

終りに本実験に協力された新井 制, 荒木民男君に厚く感謝する。

(昭和 43 年 12 月 石油学会第 11 回研究発表講演会で一部発表)

文 献

- 1) Malinowski, S. et al., *Rev. Chim.*, **6**, 5 (1961).
- 2) Malinowski, S. et al., *Roczniki. Chem.*, **36**, 821 (1962); **37**, (10), 1195 (1963); **38**, (1), 23 (1964); **38**, (3), 437 (1964).
- 3) Brant, J.H. et al., U.S. 2,386,586, 2,150,158.
- 4) Malinowski, S. et al., *J. Catalysis*, **2**, 310 (1963).

国内ニュース

イランからの石油利権供与、各社は気乗り薄 石油開発公団は、このほど石油開発各社に対し、イラン政府から申入れのあった石油利権の優先供与について説明し、進出をうながした。これに対し各社は慎重に検討しているが、各社とも現在の開発計画に全力を投入しているので、進出すれば丸紅飯田、伊藤忠などまだ開発分野に乗り出していない商社筋とみられる。利権供与の申入れ区域はペルシア湾のイラン側大陸だなど、同国では特に日本の進出を希望しているが、①イラン産原油はこれまでの状況ではいおう分 1.5~2% で低いおう原油とはいえない、②わが国の開発会社は現在の開発計画にすべての資金を投入しており余裕がない、などの事情で既存の開発会社が進出する可能性は少ない。(日刊工業 7/8)

東燃石化の芳香族、MEK 本格操業開始 東燃石油化学は和歌山工場に総工費約 54 億 7,000 万円で芳香族設備を建設していたが、このほどベンゼン、トルエン装置の本格操業をはじめた。残りの *p*-キシレン、*o*-キシレンの装置は 9 月末に操業する予定である。同社の芳香族設備は親会社の東亜燃料から改質油の供給を受け Esso の技術をもとに BTX を生産するもので、設備規模はベンゼン 35,000 t/yr, トルエン 3 万 t/yr, *p*-キシレン 35,000 t/yr, *o*-キシレン 4 万 t/yr ですべて外販に向ける。また、川崎工場に総工費 15 億円で

建設していた MEK (メチルエチルケトン) 設備もこのほど完成、本格操業をはじめた。同設備は Esso Research & Engineering から技術導入して建設したもので、規模は年産 15,000 t, MEK は有機溶剤としてこのところ需要がふえており、芳香族設備と並んで体質改善に大きな成果を上げるものと同社では期待している。(日刊工業 7/4)

海洋科学技術審議会、開発計画を答申 首相の諮問機関である海洋科学技術審議会は、4 日「海洋開発のための科学技術開発計画」を答申した。海洋開発は情報産業、宇宙開発、原子力産業などとならんで未来産業の本命とみられており、各国とも近年とくに国家的事業として、その推進に力を入れている。しかし、わが国の現状は、アメリカ、ソ連、フランスなどに比べると立ち遅れているので、早急にその基本政策の確立が要望されるのである。今度の答申も、こうした立遅れを是正し、わが国の海洋開発の科学、技術水準を急速に向上させることをねらいとしたものである。その特徴としては、五つの重要なプロジェクトを具体的に選定して、その推進に政府が主導的役割を果たすことを強調した点にあるといえよう。五つのプロジェクトというのは、①日本周辺の大連な海底の総合基礎調査、②海洋環境の調査研究および海洋情報の管理、③海中栽培実験漁場による栽培漁業技術の開発、④大深度遠隔操作による掘さく装置の技術開発、⑤海洋開発に必要な先行的・共通の技術の開発である。(毎日 7/6)