パラジウム系触媒によるオキシシアン化反応*

小南 直也**, 中島 齊**, 田村 亘弘**

Oxycyanations over Palladium Catalyst*

by Naoya Kominami**, Hitoshi Nakajima** and Nobuhiro Tamura**

Summary : Acrylonitrile was obtained by the reaction of ethylene with hydrogen cyanide and oxygen over palladium or rhodium catalyst, and the reaction was named Oxycyanation. The oxycyanation of propylene yielded a mixture of methacrylonitrile, *cis*- and *trans*-crotonitrile and allyl cyanide. The addition of hydrogen cyanide to ethylene or propylene was observed as a side reaction. The addition of CuCl_2 to PdCl_2 catalyst increased the rate of oxycyanation, but also increased the specific rate of deactivation of the catalyst. Active carbon, active alumina and silica gel were useful to the same degree as the catalyst carrier, and the ratio of byproduced propionitrile to acrylonitrile was the largest over the catalyst on active alumina carrier.

1 緒 言

不飽和ニトリルの新しい合成ルートとして、式(1)で表わされる新しい反応、オキシシアン化反応の可能性を探索した。

式(1)と同形式あるいは類似の反応としては、オキシクロル化反応^{1),2)}あるいはオキシアセトキシ化反応³⁾⁻⁵⁾が知られているが、オキシシアン化反応は当時^{脚注1)}知られていなかった。

シアン基を置換的に導入する方法としては、芳香族炭化水素の核にシアン基を、シアン化水素をシアン化剤として、熱⁶⁾、放射線⁷⁾あるいは8族貴金属触媒⁸⁾を用いて脱水素反応的に導入する方法[式(2)]が知られているが、オレフィン系炭化水素の置換的シアン化に適用した例はない。

オキシシアン化反応には触媒が必要と思われたので、パルス反応法による反応と触媒の探索を試みた。

2 実 験

反応と触媒の探索にはパルス法⁹⁾を用いた。ガスクロマトグラフには島津製作所製 GC-2B 型を用い、分離カラムにはフタル酸ジノニル (3 m) を 80 あるいは 100°C で用いた。パルスの大きさは原則として 10 ml (ガス) にした。キャリアガスにはヘリウムを流量 30 ml/min で用いた。反応管として内径 4 mm の U 字型ガラス管を用い、縦型ルツボ電気炉にて加熱した。

流通反応は通常の固定床反応方式にて行なった。反応管は内

径 16 mm のガラス製 U 字管を用い、かきまぜ器付きの溶融塩浴にて加熱した。

エチレン (日石化学製、重合用)、プロピレン (高千穂商事より購入、重合用)、酸素、窒素、空気はボンベ詰市販品をそのまま用いた。シアン化水素は硫酸とシアン化ナトリウム水溶液から常法により調製した。シアン化水素は液化し、安定剤として無水の塩化カルシウムを加えて水浴中に保持し、窒素あるいはヘリウムをキャリアーとして、蒸発同伴法により流通反応器へ供給した。

流通反応の際の分析にはガスクロマトグラフを用いた。同定には、ガスクロマトグラフに直結した質量分析計 (日立製作所製, RMU-6) を併用した。ガスクロマトグラフは、エチレンの場合は島津製作所製 GC-2B 型を用い、分離カラムにはフタル酸ジノニル (3 m) を 80°C で用いた。プロピレンの場合には、島津製作所製 GC-3 AH 型を用い、分離カラムにはジオクチルセバケートカラム (3 m) にジオクチルセバケート充てん剤とポリエチレングリコール-1500 充てん剤を 6:4 の割合で混合充てんしたカラム (0.6 m) を連結して、67°C で用いた。

パルス法実験用触媒: シアン化パラジウム触媒は試薬のシアン化パラジウム粉末をそのまま用いた。金属パラジウム-活性炭触媒の調製は粒状活性炭 (鶴見コークス興業 (株) 製, ツルミコール) に塩化パラジウムを塩酸溶液から含浸させ、乾燥後、塩化水素の発生が認められなくなるまで還元処理した (100°C × 5 時間 + 180°C × 3 時間)。

3.2 の触媒: シアン化パラジウム-活性炭触媒; 粒状活性炭 (武田薬品工業製, 白鷲 C) にシアン化パラジウムをアンモニア水溶液から含浸 (担持量, 1 g・mol/l), パラジウム-活性炭触媒; 活性炭 (白鷲 C) に塩化パラジウムを常法により担持し, 300°C で 3 時間, 水素還元 (担持量, 0.4 g・atom/l), パラジウム-シリカゲル触媒; シリカゲル (洞海化学製, S-25 A) を担体として, 上記パラジウム-活性炭触媒と同方法で調製 (担持

* 昭和 46 年 5 月 12 日受理

本報文を「オキシシアン化反応の研究 (第 1 報)」とする (日本化学会第 20 年會にて口頭発表 (昭 42))。

** 旭化成工業株式会社技術研究所 (東京都板橋区中台 3 丁目 27-36) Technical Research Laboratory, Asahi Chemical Ind. Co. Ltd., (27-36 Nakadai-3, Itabashi-ku, Tokyo)

脚注 1) オキシシアン化反応に関する最初の特許は著者らにより 1964 年 10 月 15 日に出願された [小南直也, 中島 齊, 田村亘弘 (旭化成), 日特公 昭 44-19244]。

量, 0.1 g-atom/l)。

塩化ロジウム-活性炭触媒; 活性炭 (白鷺 C) に塩化ロジウムを水溶液から担持 (担持量, 0.2 g-mol/l)。

3.4 の触媒: シアン化パラジウム触媒; 活性炭 (白鷺 C) にシアン化パラジウムを液化シアン化水素溶液から担持 (担持量, 0.4 g-mol/l), 塩化パラジウム触媒; 活性炭 (白鷺 C) に塩化パラジウムを塩酸溶液から担持 (担持量, 0.4 g-mol/l), パラジウム触媒; 上記塩化パラジウム触媒を水素還元 (300°C, 3時間)。硫酸パラジウム触媒; シリカゲル (富士化学製, フジゲル A) に硫酸パラジウムを硫酸溶液から担持 (担持量, 0.24 g-mol/l)。

3 結果と考察

3.1 パルス法による探索的検討

3.1.1 シアン化パラジウム上のパルス反応

シアン化パラジウム 0.4 g を反応管に充てんし, エチレンあるいはプロピレン 5 ml とシアン化水素 3 ml と空気 7 ml の混合気体を反応管の温度を変えながらくり返し注入した^{脚注2)}。

最初にプロピレンについて検討した。160°C から始めて, 温度を上げながら, 約 20 分ごとにパルスの注入をくり返した。195°C 以上でメタクリロニトリル, *cis*-クロトノニトリル, *trans*-クロトノニトリル, イソブチロニトリルならびに *n*-ブチロニトリル^{脚注3)}の生成が認められた。

次に, プロピレンをエチレンに代えて, 230°C でパルスを入力すると, アクリロニトリルならびにプロピオニトリルの生成が認められる。

3.1.2 金属パラジウム-活性炭上でのパルス反応

前節の実験により, シアン化パラジウム上にエチレン-シアン化水素-空気の混合気体を注入するとアクリロニトリルの生成が認められた。しかし, シアン化パラジウムがシアン化試薬として働き, 式 (3) に従ってアクリロニトリルが生成した可能性があり, シアン化水素をシアン化剤としてアクリロニトリルが生成したとは必ずしもいい切れない。事実, 後述するように, 実験後のシアン化パラジウム中には, X線回折により, 金属パラジウムが認められた。

そこで, 金属パラジウム上のパルス反応を試みた。

金属パラジウム-活性炭 1 ml (0.55 g) を反応管に充てんし, 278°C で, エチレン 2 ml, シアン化水素 2.4 ml, 空気 5.6 ml の混合パルスを約 20 分ごとにくり返し注入した。

最初の2回のパルスでは, アクリロニトリルの生成は認められず, プロピオニトリルの生成が認められた。3回目のパルスで 3.2 NTP μ l, 4回目のパルスで 6.8 NTP μ l のアクリロニトリルの生成が認められた。シアン化水素をシアン化剤とし, パラジウム元素を触媒としてアクリロニトリルが生成することが確認された。

脚注 2) 生成物の同定はガスクロマトグラフの保持時間を純品と比較して行なった。ただし, この実験で用いた分離カラム (フタル酸ジノール, 3m) では *n*-ブチロニトリルとシアン化アシルが分離できない。

脚注 3) *n*-ブチロニトリルとシアン化アシルが分離できないカラムを用いているのであるが, 脚注 2), 別の実験から, このピークの大半は *n*-ブチロニトリルと推測された。

3.1.3 温度の影響

プロピレンとシアン化水素と酸素のシアン化パラジウム上のパルス反応における温度の影響を調べた。

シアン化パラジウム 0.3 g を反応管に充てんし, プロピレン 3 ml, シアン化水素 0.6 ml, 空気 6.4 ml の混合気体を温度を変えてくり返し注入した。実験は低い温度から始めて, 昇温しながら行なった。

結果を Fig. 1 に示した。低温側では飽和ニトリルの割合が多く, 高温になると不飽和ニトリルの割合がふえた。一連のパルス反応終了後のシアン化パラジウム中には, X線回折により, 金属パラジウムが認められた。Fig. 1 に温度上昇とシアン化パラジウムの還元という2種類の原因からくる効果が重複して現れているものと思われる。

Fig. 1. Effects of the Temperature on the Reaction of Propylene with Hydrogen Cyanide and Oxygen over $\text{Pd}(\text{CN})_2$ in a Pulse Reactor

エチレンとシアン化水素と酸素のシアン化パラジウム上におけるパルス反応における温度の影響を調べた。プロピレンをエチレンに代えた以外は, プロピレンの場合と同じ条件で行なった。結果を Fig. 2 に示す。

Fig. 2. Effects of the Temperature on the Reaction of Ethylene with Hydrogen Cyanide and Oxygen over $\text{Pd}(\text{CN})_2$ in a Pulse Reactor

120°C から 160°C にかけてはブテンの生成のみが認められ, 170°C になるとプロピオニトリルが, 210°C になるとアクリロニトリルの生成が認められた。350°C 以上ではアクリロニトリルが主生成物であった。実験終了後の“シアン化パラジウム”中には, X線回折の結果, 金属パラジウムの存在が認められた。Fig. 2 にも, 温度の影響とシアン化パラジウムの還元の影響が重複して現れているものと思われる。

3.2 流通反応

パルス反応法により見いだされた, エチレンならびにプロピレンのオキシシアン化反応の流通反応法による確認を行なった。

3.2.1 エチレンのオキシシアン化

シアン化パラジウム-活性炭触媒 15 ml を反応管に充てんし, 300°C に保ち, エチレン 14, シアン化水素 8, 酸素 8, 窒素 70 vol% より成る混合気体を流量 50 NTP ml/min にて送入了。アクリロニトリルの生成が継続して認められた。他にプロピオニトリルが認められた。反応開始 2 時間後のアクリロニトリル生成速度は 0.088 NTP ml/min・ml・触媒, シアン化水素基準の単流収率は 33% であった。

パラジウム-活性炭触媒を用いて, 20 時間の連続反応を行なった。触媒 25 ml を反応管に充てんし, 300°C に保ち, エチレン 16, シアン化水素 17, 酸素 5.4, 窒素 61.6 vol% より成る混合気体を空間速度 230 hr⁻¹ で送入了。反応の時間経過を Fig. 3 に示した。アクリロニトリルの生成は最後まで認められたが, 触媒活性の経時低下が認められた。アクリロニトリルの初期ならびに 20 時間後の生成速度は, それぞれ, 0.07, 0.01 NTP ml/min・ml・触媒 であった。触媒中のパラジウム 1 g-atom あたり, アクリロニトリルの全生成量は約 5 g-mol であった。

●; Acrylonitrile, ○; Propionitrile.

Temperature; 300°C, Space velocity; 230 hr⁻¹. Feed composition; C₂H₄ 16, HCN 17, O₂ 5.4, N₂ 61.6%.

Fig. 3. Oxycyanation of Ethylene over Pd-active Carbon Catalyst in a Conventional Flow Reactor

3.2.2 プロピレンのオキシシアン化

パラジウム-シリカ触媒によるプロピレンのオキシシアン化を流通反応法により行なった。

触媒 50 ml を反応管に充てんし, 300°C に保ち, プロピレン 15, シアン化水素 2.5, 酸素 7.5, 窒素 75 vol% より成る混合気体を空間速度 120 hr⁻¹ で供給した。メタクロニトリル, *cis*-クロトノニトリル, *trans*-クロトノニトリルならびにシアン化アリの生成が認められた。他に, イソブチロニトリルならびに *n*-ブチロニトリルの生成が認められた。反応開始 50 分後のメタクロニトリル, *cis*-クロトノニトリル, *trans*-クロトノニトリル, シアン化アリル, イソブチロニトリルならびに *n*-ブチロニトリルの生成速度は, それぞれ, 5.5×10^{-3} , $5.5 \times$

10^{-3} , 3.5×10^{-3} , 3.0×10^{-3} , 0.5×10^{-3} , 2.0×10^{-3} NTP ml/min・ml・触媒であった(脚注4)。

3.3 パラジウム以外の触媒の検討

パラジウム以上にオキシシアン化触媒活性を持つ元素の探索を流通反応法により行なった。その結果, ロジウムがパラジウム以上の触媒活性を持つことが見いだされた。Fig. 4 に塩化ロジウム-活性炭触媒によるエチレンのオキシシアン化反応を示した。反応開始時ならびに 4 時間後のアクリロニトリル生成速度は, それぞれ, 0.5, 0.08 NTP ml/min・ml・触媒であった。これは, 塩化パラジウム-活性炭触媒の約 4 倍の活性である。

他に, コバルトあるいはニッケル元素にはオキシシアン化触媒活性はないが, 高いプロピオニトリル生成触媒活性が認められた。

●; Acrylonitrile, ○; Propionitrile.

Temperature; 300°C, Space velocity; 1,130 hr⁻¹, Feed composition; C₂H₄ 36, HCN 11, O₂ 5.3, N₂+He 47.7%

Fig. 4. Oxycyanation of Ethylene over RhCl₃-active Carbon Catalyst

3.4 種々のパラジウム化合物の触媒活性

種々のパラジウム化合物について, エチレンのオキシシアン化触媒活性を検討した。Table 1 に結果ならびに反応条件を示した。

シアン化パラジウム, 塩化パラジウム, パラジウム, 硫酸パラジウムのいずれを用いてもエチレンのオキシシアン化反応が

Table 1 Oxycyanation of Ethylene over Various Palladium Compounds^{*1}

Temperature; 300°C, Space velocity; 204 hr⁻¹, Feed composition; C₂H₄ 15, HCN 16, O₂ 6, N₂+He 63 vol%. (Except the run over PdSO₄).

Palladium Compounds	Rate (NTP ml/min·ml·catalyst) × 10 ³					
	1 hr			4 hr		
	AN ^{*1}	PN ^{*2}	PN/AN	AN ^{*1}	PN ^{*2}	PN/AN
Pd(CN) ₂	83	41	0.47	25	8	0.33
PdCl ₂	85	21	0.25	42	9	0.21
Pd	93	32	0.34	48	12	0.24
PdSO ₄ ^{*3}	40	—	—	—	—	—

^{*1} Acrylonitrile.

^{*2} Propionitrile.

^{*3} Temperature; 300°C, Space velocity; 1,250 hr⁻¹, Feed composition; C₂H₄ 50, HCN 5, O₂ 5, N₂+He 40 vol%.

脚注 4) プロピレンのオキシシアン化における生成物の異性体分布の決定要因については別報にて考察した¹⁰⁾。

Table 2 Effects of Carrier for the Oxycyanation of Ethylene*1

Carrier	Concentration of Palladium (g-atom/l-catalyst)	Feed Composition (vol%)			SV (hr ⁻¹)	Acrylonitrile*2	
		C ₂ H ₄	HCN	O ₂		NTP ml/min·ml·catalyst (NTP ml/min·m ² ·area)	Propionitrile Acrylonitrile
Active carbon	0.4	15	16	5	242	52×10 ⁻⁸ (63×10 ⁻⁸)	0.45
Active alumina	0.1	20	3	6	5,010	6.3×10 ⁻⁸ (50×10 ⁻⁸)	5.1
Silica gel	0.1	20	3	6	7	14.6×10 ⁻⁸ (31×10 ⁻⁸)	0.93

*1 Temperature; 300°C, *2 The rates were determined 1 hr after the beginning of each run. The rates in the parentheses were those per unit surface area of carrier.

起こった。プロピオニトリルとアクリロニトリルの比率はパラジウム化合物の種類により異なり、塩化パラジウムの場合がもっとも小さい。しかし、時間の経過とともに、パラジウム化合物の違いによる差異が小さくなり、一定値に近づく傾向が見られる。どのパラジウム化合物もオキシシアン化ふん囲気中では同じ形態に近づくことが示唆される(脚注5)。

3.5 担体の影響

パラジウム触媒によるエチレンのオキシシアン化反応における担体による差異を検討した。担体としては、活性炭(武田薬品工業製, 白鷺 C), 活性アルミナ(Ketjen 製, CK-300)ならびにシリカゲル(洞海化学製, S-25 A)を検討した。触媒は塩化パラジウムを常法で担持し、水素還元して調製した。

結果ならびに反応条件を Table 2 に示した。いずれの担体を用いてもオキシシアン化反応の進行が認められた。活性炭を用いた触媒は、反応条件が異なるので比較が難しいが、やや活性が高いように思われる。活性アルミナとシリカゲルとでは単位表面積あたりの活性はあまり変わらない。プロピオニトリルの副生率は活性アルミナ担体を用いた場合にもっとも高い。

3.6 塩化銅の添加効果

ワッカー法アセトアルデヒド合成反応¹²⁾あるいはエチレン法酢酸ビニル合成反応⁹⁾において、触媒活性ならびに活性持続性向上の面でパラジウムの助触媒として有効な塩化銅のオキシシアン化反応における助触媒効果を調べた。塩化パラジウム-活性炭触媒(担持量, 0.2 g-mol/l)に塩化第二銅を 2 g-mol/l 添加した触媒によるエチレンのオキシシアン化反応を行なった。結果ならびに反応条件を Table 3 に示した。

塩化銅の添加により、アクリロニトリルの初期生成速度は約

2 倍に増加し、プロピオニトリルの副生は抑制された。しかし、触媒活性の経時低下はむしろ促進された。アクリロニトリル生成速度の対数と経過時間の間に直線関係が認められた。この直線のこう配を活性低下比速度と定義した(脚注6)。塩化銅の添加により、活性低下比速度は約 5 倍に増大した。

4 ま と め

(1) オレフィンとシアン化水素と酸素から、パラジウムあるいはロジウム元素を触媒として、不飽和ニトリルが合成されることを見だし、オキシシアン化反応と名付けた。

(2) エチレンのオキシシアン化によりアクリロニトリルが生成した。

(3) プロピレンのオキシシアン化によりメタクリロニトリル, *cis*-クロトノニトリル, *trans*-クロトノニトリルならびにシアン化アリルが生成した。

(4) パラジウム, 塩化パラジウム, シアン化パラジウム, 硫酸パラジウムのいずれもオキシシアン化反応の触媒として有効であるが、いずれのパラジウム化合物を触媒としても、オキシシアン化反応ふん囲気では同一の化合物形態へ移行することが示唆された。

(5) パラジウム触媒の担体として、活性炭, 活性アルミナ, シリカゲルのいずれを用いてもオキシシアン化反応は進行する。プロピオニトリルの副生率は活性アルミナ担体の場合にもっとも多い。

(6) 塩化第二銅を助触媒として加えると、オキシシアン化活性が増加するが、活性低下が大きくなる。

なお、本研究の発表を許可された旭化成工業(株)に深謝の意を表す。

引用文献

- 1) Meissner, H.P., Thode, E.F., *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 129 (1951).
- 2) 小南直也, 河原崎九州男, 山崎義昭, 桜井勲男, 触媒, **7**, 359, 363 (1965).
- 3) Belg. 608,610, 608,611 (1960) (ICI).
- 4) 日特公 昭 42-10809 (Bayer, Holzrichter, H., Krönig, W., Frenz, B.).
- 5) 日特公 昭 43-7206 (旭化成, 若狭良一, 小南直也, 石井莞爾).
- 6) U.S. 2,872,475 (1959) (Dow).
- 7) McKusick, B.C., Mochel, W.E., Stacey, F.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 723 (1960).
- 8) U.S. 3,042,705 (1962) (Pure Oil, Fierce, W.L., Lake, C., Sandner, W.J.).
- 9) Nakajima, H., Kominami, N., *J. Catalysts*, **8**, (2), 197 (1967).
- 10) 中島 齊, 工化, **74**, (8), 1544 (1971).
- 11) 中島 齊, 工化, **74**, (8), 1539, 1549 (1971).
- 12) Smidt, J., Hafner, W., Jira, R., Sieber, R., Sedlmeier, J., Sabel, A., *Angew. Chem.*, **74**, (3), 93 (1962).

Table 3 Effects of Cupric Chloride*1

Temperature; 300°C, Space velocity; 1,130 hr⁻¹, Feed composition (vol%): C₂H₄ 32, HCN 6.4, O₂; 10.

CuCl ₂ g-mol/l	Acrylonitrile NTP ml/min·ml·catalyst	Specific Rate of Deactivation (min ⁻¹)
2	0.26	4.8×10 ⁻⁸
0	0.12	0.9×10 ⁻⁸

*1 Catalyst; PdCl₂(0.2 g-mol/l)-active carbon.

脚注 5) オキシシアン化中の触媒の形態ならびに配位子の効果については別報にて報告した¹¹⁾。

脚注 6) 活性低下比速度は式(4)で定義した。したがって、式(15)から明らかなように、真の活性低下比速度を log₁₀e 倍したものである。

$$\text{活性低下比速度} = -d \log r_{AN} / dt \quad (4)$$

$$= -(\log_{10} e) \frac{1}{r_{AN}} \cdot \frac{dr_{AN}}{dt} \quad (5)$$

r_{AN} : アクリロニトリル生成速度