—技術論文—

イソブチレンよりメタクリロニトリルの1段合成†

(昭和39年12月21日受理)

中島 和久*・北原 雅夫**

イソブチレン、アンモニア、および空気からのアンモオキシデーションによるメタクリロニトリルの合成を、 V_2O_5 - MoO_3 - P_2O_5 (アルミニウムスポンジ担持) 触媒を用いて行なった。

合成条件 (反応温度、接触時間等) と生成物の関係、触媒と担体との付着比と、メタクリロニトリル生成成績※¹ との関係、ならびに触媒上でのアンモニアの酸化挙動等を検討し、つぎの結果を得た。

1. 触媒の重量配合比が $V_2O_5 : MoO_3 : P_2O_5 = 1 : 4.5 : 0.55$ 、触媒対担体の重量比 2:5 の触媒の場合、反応温度 436°C、接触時間 0.8 秒で、メタクリロニトリル生成率 12.9%、選択率 23% の結果が得られ、本配合触媒がかなりのメタクリロニトリル生成活性を有することを見いだした。

2. 反応生成物として、メタクリロニトリルの他に、メタクロレイン、アセトニトリル、青酸等の生成を認めた。

3. また、反応の追跡結果から、メタクリロニトリルとメタクロレインの生成の最適温度は、前者が比較的低温側にあるのに対し、後者は 500°C 以上の高温側にあること、また、かかる高温域ではアンモニアの酸化分解が著しく、メタクリロニトリルの生成が減少すること等がわかった。

これらの結果から、1段合成法ではメタクリロニトリルの収率に限界があり、むしろ、メタクロレインとメタクリロニトリルの生成を、それぞれ分離した反応帯域で行なわせる2段合成方式が有利であると考察した。

1 緒 言

イソブチレンを出発物質とするメタクリル酸エステル製造法の一つとして、メタクリロニトリル経由法の可能性を検討する目的から、本研究を行なった。

イソブチレンからメタクリロニトリルを合成する方法は、大別して、つぎの3つに分けられる。

その1は、イソブチレンから出発するメタクリルアミンの空気酸化法¹⁾で、主として Shell 社で開発されたが、工程の多いこと、材質の点、ならびに副生物の分離に問題があったため、工業化には至らなかった。

その2は、オレフィンとアンモニアと酸素からの気相1段接触法で、いわゆるソハリオ法²⁾によるプロピレンからアクリロニトリルの1段合成の成功とともに、Distillers 社³⁾、Bayer 社⁴⁾等からも、あいついで1段法の製造特許が発表され、イソブチレンに対しても、アンモオキシデーション法の適用の可能性が、明らかにされてきた。

その3は、オレフィンからの不飽和アルデヒドを経由する2段合成法で、プロピレン、イソブチレンへの適用が、Distillers

社⁵⁾、Bataafsche Petroleum 社⁶⁾等より発表された。

これらは、いずれも特許であり、かつ、プロピレンの場合を主として記述し、イソブチレンの場合については、併記の形で述べているものが多く、その詳細は明らかでない。

また、記載のメタクリロニトリルの成績は、アクリロニトリルの場合よりも、かなり低いのが通常である。

一方、著者らの一人は、先に、イソブチレンの気相酸化によるメタクロレインの合成用触媒として、 V_2O_5 - MoO_3 - P_2O_5 (アルミニウムスポンジ担持) 触媒がすぐれた性能を有することを見いだした⁷⁾。

そこで、本報では、メタクロレイン合成に有効であったこの3成分系触媒をとりあげ、イソブチレンからのメタクリロニトリルの合成用触媒として有効であるや否やを検討するために、以下に述べるごと研究を行なった。

2 実 験

2.1 原 料

イソブチレンは丸善石油(株)製品で、ガスクロマトグラフィーによる組成は、イソブチレン 98.6%(vol)、他に *n*-ブタン、*i*-ブタン、および *n*-ブテン等のそれぞれ微量を含有するものである。

また、アンモニアは市販の試薬1級アンモニア水を、設定供給比に応じて、適当な濃度で水で希釈して用いた。

2.2 反応装置

図1にその略図を示した。

反応管は鉄製で、内径 20 mm、長さ 1200 mm の内管に、内径 50 mm、長さ 950 mm の加熱用外套をつけ、その外周を 1 kW のニクロム線を上下2段に巻いて、加熱の調節ができるようにした。熱媒には、ナイター ($NaNO_3$ と KNO_3 の等重量混合物) を

† 本報告を「イソブチレンよりメタクリロニトリルおよびメタクリル酸エステルの合成 (第1報)」とする。

* Kazuhisa NAKAJIMA 日本合成化学工業株式会社 中央研究所：尼崎市上食満。

** Masao KITAHARA 理化学研究所：東京都文京区駒込上富士前町。

※¹ 「成績」とは原料の変化率、目的物の生成率および選択率を意味する。生成率は供給原料 (本報ではイソブチレン) に対する収率、すなわち単流収率を、また、選択率は原料変化分に対する収率をあらわす。

1) L. M. Peters et al., *Ind. Eng. Chem.* 40, 2046 (1948).

2) Standard Oil (Ohio), U. S. P. 2,904,580 (1959); 日本特許公告, 昭 36-5870.

3) Distillers Co., 日本特許公告, 昭 37-4216.

4) Farbenfabriken Bayer A. G., Belg. P. 593,097 (1961).

5) D. J. Hadley et al., *Brit. P.* 723,003 (1961).

6) L. C. Fetterly, *France P.* 1,098,400 (1955).

7) 北原ら理研報告 38[1], 46 (1962).

図1 反応装置

1: イソブチレン貯槽, 2: 恒温水槽, 3: イソブチレン圧力調整弁, 4: 空気ブローア, 5: 緩衝ビン, 6: 水銀圧力計, 7: オリフィス流量計, 8: ガス混合ビン, 9: 反応管, 10: アンモニア水貯槽, 11: 計量ビュレット, 12: アンモニア水供給ポンプ, 13: アンモニア水気化器, 14, 15: 水冷トラップ, 16: メタノールパプラー, 17: 深冷メタノールパプラー, 18: ヒドラジオン沈殿トラップ*, 19: バイパス用水パプラー, 20: 排ガスメーター, 21: 原料ガスサンプルロ, 22: 反応ガスサンプルロ, TC: 熱電対温度計
* 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンの2N 塩酸溶液のパプラー

用いた。反応管下部には、金網で床を設け、その上に触媒を充填した。また、アンモニア気化器には、内径12mm、長さ500mmのステンレス管に、500Wのニクロム線を巻いたものを用いた。

2.3 実験操作

ブローアから空気を、また、ガラス製耐圧ビンからイソブチレンを、オリフィス流量計により所定のモル比になるように流速を調整しながら送り、ガス混合器内で混合した後、反応管の上部より触媒層へ送入了。一方、アンモニアおよび水蒸気は、所定モル比になるように濃度調整したアンモニア水を、計量用ビュレットから定量ポンプによって所定の流速でアンモニア水気化器に送り、気化ガスを反応管の上部に供給した。

触媒層を通過した反応生成ガスをまず水冷トラップに導き、未反応アンモニア、水およびカルボニル化合物の一部(アセトアルデヒド、ホルムアルデヒドの他に少量のメタクロレイン、アセトニトリルを含む)を除去した後、未凝縮ガスを -60°C のドライアイス・アセトン浴に浸漬した深冷メタノールパプラーに通じて、メタクリロニトリルおよびメタクロレイン等をメタノールに吸収させて捕集した。

深冷メタノール吸収による捕集液はガスクロマトグラフィーにかけ、メタクリロニトリル、メタクロレインおよびアセトニトリルの生成量を求めた。また、必要に応じて原料のイソブチレン-空気の混合ガス、および反応生成ガスをサンプリングして、ガスクロマトグラフィーにより未反応イソブチレン量を求めた。

2.4 触媒の調製

$\text{MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 触媒は、著者の一人(北原)が既報⁷⁾した方法によって調製した。すなわち、担体として5~14メッシュのアルミニウムスポンジ(純度99.99%)を用い、その100gをとり、これに焼成後のそれぞれの酸化物の合計重量が20g(触媒付着比1/5)、または40g(付着比2/5)になるように配合したモリブデン酸アンモニウム、メタパナジン酸アンモニウムおよびリン酸アンモニウムの混合熱水溶液を加えて湯浴上で蒸発乾固させて、担

体アルミニウムスポンジに付着させた。乾固後、熱風乾燥器中で徐々に昇温して数時間を要して 200°C とし、さらにその温度で約10時間乾燥した。その後、反応管につめ、最初は空気のみを4l/minの割合で通しつつ、 450°C 付近で約5時間の予備焼成を行なう。

ついで焼成用の空気(4l/min)にイソブチレンを混合し、はじめは数ml/minから次第に増量して100ml/minまでの流速でイソブチレンを混合供給しながら、 $400\sim 480^{\circ}\text{C}$ で約30時間の焼成を行なった。焼成後の触媒粒子の見掛け比重は0.93~1.05であった。

触媒成分の配合比は通常、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ の重量比が1/4.5/0.55であるものを標準配合とし、さらに必要に応じて $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$ の比および担体に対する触媒付着比を変えたものを調製した。

2.5 分析の方法

主としてガスクロマトグラフィー(GC法)によった。装置は柳本製作所製GCG220型を用いた。

原料ガスおよび反応生成ガス中のイソブチレンの濃度は、フタル酸ジオクチル(DOP)カラム(2m長)、 100°C 、キャリアガス水素50ml/minの条件でのピークの高さより求めた。試料注入量は2mlで気体サンプラーを使用した。

図2にイソブチレンの検量線を示した。

捕集液中の液状生成物については、グリセリンカラム(担体シマライト、担持比1/3、カラム長2m)を用い、 80°C 、キャリアガス水素80ml/minのGC条件で、トルエンを内部標準物質として、メタクリロニトリル、アセトニトリル、およびメタクロレインの生成量を求めた。

図3に各成分の検量線を示した。

なお、アンモニアの分析は、通常の実験では省略し、生成物の捕集分布を求める実験にのみ行なった。

反応結果のうち、生成率および選択率は次式によって算出した。

$$\text{生成率}(\%) = \frac{\text{生成成分のC重量}}{\text{供給イソブチレンのC重量}} \times 100$$

$$\text{選択率}(\%) = \frac{\text{生成成分のC重量}}{\text{消費イソブチレンのC重量}} \times 100$$

図2 イソブチレンの検量線

カラム: DOP: C-22=1:3, 2m 長
条件: 100°C , H_2 50ml/min, 感度 1/8, 試料注入量 2ml

図3 液状成分のGC検量線

●：メタクリロニトリル($\times 1$), ○：水($\times 2$), ⊙：メタクロレイン($\times 1$),
 ⊙：メタノール($\times 20$), ●：アセトニトリル($\times 1$)
 ただし、() は図の目盛への乗数

3 実験結果とその考察

3.1 メタクリロニトリルの生成傾向

反応条件とメタクリロニトリル生成率との関係の略略を求めるために、 $V_2O_5 : MoO_3 : P_2O_5 = 1 : 4.5 : 0.55$ 、触媒付着比 1/5 の触媒を用いて反応温度 400~560°C、接触時間 (CT) 0.2~8 秒の範囲で反応を行なった。

原料ガスの供給モル比は、イソブチレン：アンモニア：空気：水 = 1 : 0.8~2 : 10~22 : 3~13 である。

メタクリロニトリル生成率およびイソブチレン変化率を、反応温度、CT に対してプロットして図4のような結果を得た。

図4から、メタクリロニトリルの生成率には反応温度とCTの組合せによって、それぞれ最適の範囲が存在し、生成率の極大を示すCTは反応温度の上昇と共に短くなる。

図4 反応温度、接触時間とメタクリロニトリルの生成傾向

●：400°C, ○：450°C, ⊙：500°C, ●：520°C, △：560°C

また、イソブチレンの消費は、反応温度 500°C 付近を境にして、高温側では激しく、低温側では緩慢であった。

この一連の実験では、反応温度 500°C、CT 1 秒付近の条件がメタクリロニトリル生成率の極大値 11.2% (選択率 13.2%) を与えた。

なお、このときのアセトニトリルおよびメタクロレインの生成率はそれぞれ 3.2%、および 2.7% であった。

3.2 反応温度と反応生成物

標準配合比で付着比 1/5 の触媒 50 ml を用いて、反応温度を 480~560°C にわたって変化させて反応を行ない、メタクリロニトリル、アセトニトリルおよびメタクロレインの生成割合を調べた。

原料混合ガスの供給モル比は、イソブチレンに対し、アンモニア 1.3~1.8、空気 14.8~20.7、水蒸気 9~12 である。

図5に、温度と生成物の関係を示した。図中AはCT 0.9 秒、BはCT 0.3 秒の場合である。

図5 反応温度と生成物の挙動 (触媒付着比 1/5)

○：メタクリロニトリル生成率, ○：アセトニトリル生成率,
 ●：メタクロレイン生成率, △：イソブチレン変化率
 (A)：CT 0.9 sec, (B)：CT 0.3 sec

CT 0.3 秒 (図のB) の場合、反応温度の上昇とともに、メタクリロニトリル、アセトニトリルの生成率は 520°C 付近が極大となり、さらに高温側では低下するのに対して、メタクロレイン生成率はかえって高温側で急増した。

CT が 0.9 秒に増大すると (図のA)、反応温度の上昇とともに、メタクリロニトリル、およびアセトニトリルの生成率は減少するが、メタクロレイン生成率は 520°C 付近に極大値を示した。

これらの傾向から、メタクリロニトリルとメタクロレインとは、生成の最適温度が異なり、前者は低温側が有利であり、それぞれの最適温度は接触時間の増大とともに低温側に移行することが認められた。

図5のAは、図のBの傾向の右側への延長、すなわち高温域での挙動に相当するものと考えられる。

図のAとBとより、共通の傾向として 520°C 以上の高温領域ではニトリル生成は減少する傾向が大きいのに反し、メタクロレインはメタクリロニトリルの数倍量生成している。これは、かかる高温域では原料ガス中のアンモニアが酸化されて、ニトリル生成

に因する有効アンモニア量が大きく減少するために、メタクロレインがかなり残っているにもかかわらず、メタクリロニトリルの生成が低下したものと考察される。

3.3 触媒上でのアンモニアの酸化分解

3.2 の考察にもとづいて、アンモニア-空気-水蒸気の混合気体を前記の触媒層に通じて、排出ガスを氷冷した水バブラーで吸収捕集し、残存アンモニア量を中和滴定で求めた。

図6は触媒層温度および CT を変えた場合のアンモニア残存率の変化を示すもので、図より、供給アンモニアの 50% が酸化される CT は 500°C で 0.4 秒、400°C では 3.5 秒（空気/アンモニアのモル比 12）であり、実際のアンモオキシデーションの条件、たとえば 500°C、1 秒付近では供給量の 90% 程度が酸化分解をうけることが予想される。

図7は温度および空気/アンモニアのモル比とアンモニア残存率の関係を CT 0.4~0.5 秒において求めたもので、アンモニアの酸化分解は温度および空気モル比によって著しく促進されることがわかる。また図7の傾向を残存率 100% に外挿することによって、アンモニアの酸化分解の開始温度は本触媒上では 380°C

図6 触媒層でのアンモニアの酸化分解 (1)

供給ガスモル比

- (A) $\text{NH}_3 : \text{Air} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 12 : 8$
 (B) " " " 1 : 20 : 8.5

図7 触媒層でのアンモニアの酸化分解 (2)

- : モル比 $\text{Air}/\text{NH}_3 = 12$, CT 0.5 sec
 ●: " " " 20, CT 0.4 sec

付近と推察される。

実際の1段法によるイソブチレンのアンモオキシデーションでは、触媒上でイソブチレンと空気とからのメタクロレインの生成、メタクロレインとアンモニアとの反応によるニトリル生成、およびアンモニア自身の酸化分解等の各反応が、それぞれ競争的に起こっていると考えられるが、つまるところ、メタクリロニトリルの収率向上には、

- (1) メタクロレインの副生が多いことから、アンモニアの有効反応率をたかめること。そのためには
- (2) より低温側で高選択性を示す触媒を用いること。または
- (3) 低温側が有利であるアンモオキシデーションと、高温側が有利であるイソブチレンからのメタクロレインの生成反応とを切りはなして、別個にそれぞれの最適条件で反応させる（すなわち2段反応方式）こと

等が必要であると考察した。

3.4 メタクリロニトリル収量と触媒付着比

触媒活性をあげるために、担体アルミニウムスポンジに対する触媒の付着比を前述の 1/5 から増加させて 2/5 (重量比) のものを調製し、付着比のアンモオキシデーションに及ぼす影響を調べた。

触媒 80 ml 上に、モル比イソブチレン:アンモニア:空気:水蒸気=1:2:21.8:5 の混合ガスを、430~540°C の温度範囲で、空間速度 (SV)※2 1700 hr⁻¹ (CT 0.7~0.8 秒) で通じて、反応温度を変えて反応を行なった。

図8にその結果を示した。

図8を、さきの付着比 1/5 の場合 (図5 A) と比べると、メタクリロニトリル生成率は、付着比の増加によってかなり向上し、436°C, CT 0.84 秒のとき、メタクリロニトリル生成率 12.9%、選択率 23.0% を得た。

これは本報の実験の中の最良の結果であり、このときのアセトニトリルおよびメタクロレインの生成率はそれぞれ 4.0、0.7%、イソブチレンの変化率は 56.0% であった。

3.5 反応副生物

本報の実験では、主としてメタクリロニトリルおよびメタクロ

図8 触媒付着比 2/5 の場合の反応挙動

- : メタクリロニトリル選択率, ○: メタクリロニトリル生成率, ○: アセトニトリル生成率, ●: メタクロレイン生成率, △: イソブチレン変化率

※2 空間速度は N.T.P. 基準で l/l-cat·hr, CT は反応温度における値を示す。

レインの生成状況に着目してきたが、これらの他に、前述したごとくアセトニトリルが常に副生しており、またシアン化水素の副生も検出した。そのほかカルボニル成分としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドも副生し、さらに酢酸、メタクリル酸、微量のアクリル酸等の脂肪酸も氷冷トラップでアンモニウム塩の形で副生していることを認めた。

なお、ガス状の副生物としては、炭酸ガス、一酸化炭素のほか、アンモニアの酸化分解生成物と考えられる微量の亜酸化窒素を検出した。これらの副生物については、後報の検索実験の項で述べる。

4 総 括

以上の結果から、メタクリロニトリルの1段合成について、つぎのように結論される。

(1) $V_2O_5 : MoO_3 : P_2O_5 = 1 : 4.5 : 0.55$ (アルミニウムスポンジ担持) 触媒はイソブチレンのアンモオキシデーション触媒として、かなりのメタクリロニトリル生成活性を有する。

(2) メタクリロニトリル生成能は、担体に対する触媒付着比 2/5 (重量比) の場合が良好で、付着比 1/5 の場合よりも、反応温度および接触時間を切り下げることができ、436°C, 0.8 秒の

条件下で、メタクリロニトリル生成率 12.9%, 選択率 23.0% の結果を得た。

(3) 500°C 以上の反応温度では、メタクリロニトリル生成量は減少するのに反して、メタクロレイン生成量は、ニトリル生成量よりも、かなり大きな値を示した。

このことは、イソブチレン酸化によるメタクロレイン生成は、500°C 以上の高温側が有利であるのに対して、メタクリロニトリルの生成は、500°C 以下の比較的低温側が有利という相反する生成条件によるものと考えられる。

本配合触媒によるアンモオキシデーションの高温不利の一因として、供給アンモニアの酸化が大きく影響しているものと考えられた。

(4) 1段合成法によるメタクリロニトリルの収量向上には、

i) 基本的には、400°C 前後の低温側で高選択性を発揮するような触媒の追求が必要であるが、

ii) 本配合触媒を用いるときは、反応をメタクロレイン生成とメタクリロニトリル生成との2段に分けて、それぞれの好適反応条件において反応させる方法(2段合成方式)が、1段法よりも(3)の点において合理的で、かつメタクリロニトリルの収率にも有利であると推論した。

イソブチレンよりメタクリロニトリルの2段合成†

(昭和39年12月21日受理)

中島 和久*・北原 雅夫*

V_2O_5 - MoO_3 - P_2O_5 (担体アルミニウムスポンジ) 系の触媒を用いるイソブチレンよりメタクリロニトリルの2段合成法について、メタクロレイン経由のアンモオキシデーションの詳細を研究した。

まず、触媒について酸化バナジウム(V) (V_2O_5) と酸化モリブデン(VI) (MoO_3) の配合比、触媒成分と担体との付着比、ならびに担体自身の触媒能等を調べ、重量配合比が $V_2O_5 : MoO_3 : P_2O_5 = 1 : 4.5 : 0.55$ 、担体に対する付着比 2/5 の触媒がメタクリロニトリル生成率として、最高 30.5% (対イソブチレン) を与えた。またアルミニウムスポンジ自身も、メタクリロニトリル生成にかなりの選択性を有することを見いだした。

つぎに、この触媒について、反応温度、供給ガス混合比、供給空間速度、触媒量等の反応の基礎的諸条件を検討し、収率への影響を明らかにした。

また、アンモオキシデーション効率の向上のために、触媒に対する第4成分の添加効果およびアンモニアの酸化分解状況とその抑制法(多段分割供給の効果)等についても検討を加えた。

これらの実験結果を解析して、本触媒によるアンモオキシデーション効率として、メタクロレインより約 64%, イソブチレンより約 20% がメタクリロニトリルに変換されることを認め、2段合成法が1段法よりも収率的に有利であることを明らかにした。

1 緒 言

前報¹⁾の気相1段法の結果より、メタクリロニトリルの生成はメタクロレイン経由で進行すると考えられること、メタクロレインとメタクリロニトリルの生成の好適温度条件が異なり、前者は高温側が有利なこと、1段反応系でのアンモニアの酸化分解傾向

が大きいこと等が明らかとなり、1段法では収率的に限度がある」と推論された。

そこで、反応帯域を2段に分けて、第1段では比較的高温条件でメタクロレインの生成を促進したのち、反応ガスを第2段に通じてアンモオキシデーションを行なわせる2段1工程の合成方式の方が、各ステップの反応をできるだけ最適条件において進め得る点で、合理的、かつ有利であると考えて、本報の実験を行なった。

なお、メタクリロニトリルのイソブチレンよりの2段合成については、Distillers 社²⁾、Bataafsche Petroleum 社³⁾等より製造

† 本報告を「イソブチレンよりメタクリロニトリルおよびメタクリル酸エステル合成(第2報)」とする。

* Kazuhisa NAKAJIMA 日本合成化学工業株式会社 中央研究所：尼崎市上食満。

** Masao KITAHARA 理化学研究所：東京都文京区駒込上富士前町。

1) 中島, 北原, 工化 68, 1811 (1965)。

2) Distillers Co., Brit. P. 723,003 (1961)。

3) Bataafsche Petroleum Co., France P.1,098,400(1955)。