員環より反応性が劣ることについても、環構造の相違による非結合水素原子間の反発の大小が大きく影響していると推定される⁸⁾。

置換基による相違は、いずれの環においてもメチレン基よりイソプロピリデン基の方が反応性を同じ程度増大させていることは、メチル基の静電的な影響によるものとする。もしアリル共鳴による効果が認められるならば、環の大きさにより変化が見られるはずであるが、いずれの環においても同じ程度という点からこの影響はほとんど現われていないのではないかと思われる。このことはまた、これらの反応条件下では主生成物がいずれも2の位置でのケトンしか最終的に認められなかったことからいえるのではないかと考える。

水素引き抜きのエネルギーの値は、4員環が6員環に比べて大きいにもかかわらず、 $k_3k_6^{-1/2}$ および反応速度の値では4員環の方が大きくなっている点は、 $1/B$ にもとづいて求めた PZ 項の数

表7 アルキリデンシクロアルカン類の自動酸化における r , $k_3k_6^{-1/2}$, E_3 の値

置換基	環の大きさ	反応温度 ℃	[RH] mol/l	BPO による開始反応					PZ	紫外線による開始反応 (強度 100%)		
				[BPO] mol/ mol $\times 10^2$	r mol/mol $\cdot \text{min} \times 10^4$	$k_3k_6^{-1/2}$ mol ^{1/2} /mol ^{1/2} $\cdot \text{sec}^{-1/2} \times 10^3$	E_3 kcal/mol			反応温度 ℃	[RH] mol/l	r_1 mol/mol $\cdot \text{min} \times 10^4$
メチレン	4	65	1.34	3	1.2	3.1	15	10^{16}	55	60	1.34	0.15
		70			2.2	3.7						0.17
		75			3.1	6.4						
	5	60	1.66	3	1.6	8.5	9	10^{13}	50	55	1.66	0.87
		65			2.8	11						1.05
		70			4.7	13						
	6	65	1.61	3	0.93	2.4	12	10^{14}	60	65	1.27	0.18
		70			1.5	3.0						0.19
		75			2.3	3.9						
	7	65	1.58	3	1.1	5.8	11	10^{13}	50	60	1.25	0.41
		70			2.0	6.7						0.60
		75			2.9	10.0						
イソプロピリデン	4	65	1.61	3	4.1	13	13	10^{16}	35	40	1.61	1.35
		70			6.8	19						1.7
		75			10.8	25						
	5	60	1.59	1.5	5.0	38	7	10^{13}	35	40	0.88	1.3
		65			7.2	46						1.8
		70			13.3	54						
	6	65	1.53	3	3.6	11	11	10^{13}	50	60	0.87	1.9
		70			6.0	12						2.8
		75			10.1	18						
	7	65	1.50	3	4.3	21	9	10^{13}	50	60	0.86	1.1
		70			7.4	28						1.9
		75			12.0	30						

値から説明されると思う。

(昭和 39 年 3 月 31 日, 日本化学会第 17 年会講演)

終りに試料の提供その他種々便宜をはかられた荒川林産化学株式会社厚く御礼申し上げます。

メタクロレインおよびメタクリロニトリル生成反応の速度解析†

(昭和 39 年 12 月 21 日 受理)

中島 和久*・北原 雅夫**

気相接触法によるイソブチレンよりのメタクリロニトリルの生成経路は、つぎのようにメタクロレイン経由の (1), (2) の反応よりなるものとみとめられる。

(1) および (2) の各反応を前報¹⁻³⁾の触媒を用いる流通法で行ない、各主反応と副反応(完全燃焼など)の速度を検討し、それぞれの反応速度定数および見掛けの活性化エネルギーを求めた。また、反応速度定数比より、それぞれの主反応と副反応の生起割合を比較考察した。

これらの結果より、アルミニウムスポンジ担持の V_2O_5 - MoO_3 - P_2O_5 触媒がメタクリロニトリル生成の良好な活性と選択性を有することを明らかにした。

1 緒 言

イソブチレンよりメタクリロニトリル生成の主反応は、イソブチレンの酸化によるメタクロレインの生成反応と、メタクロレイン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生成反応との2つよりなるとされている。

前報¹⁻³⁾では主として使用触媒や反応条件を検討した。

本報においては、 V_2O_5 - MoO_3 - P_2O_5 触媒のメタクロレイン生成およびメタクリロニトリル生成に対する選択性を明らかにする目的から、それぞれの反応速度の解析を試み、主反応と副反応の速度、ならびに活性化エネルギー等を求めた。その結果、本配合触媒がメタクリロニトリル生成に対してかなり良好な選択性を有することを認めた。

2 実 験

2.1 触 媒

イソブチレンの酸化、メタクロレインのアンモオキシデーションの各反応とも、前報と同一の $V_2O_5/MoO_3/P_2O_5=1/4.5/0.55$ (重量比) の触媒を用いた。ただし、担体アルミニウムスポンジに対する触媒付着比は、前者の反応には 1/5、後者には 2/5 (重量比) のものを用いた。

† 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4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) 中島, 北原, 工化 68, 1815 (1965).

3) 中島, 北原, 工化 68, 1822 (1965).

2.2 反応装置と実験方法

イソブチレンの酸化実験には、第1報¹⁾に記載した装置および原料イソブチレンを用い、イソブチレンと空気との混合ガスを供給して所定条件で反応させた。原料ガスおよび反応生成ガス中のイソブチレン濃度はガスクロマトグラフィー (GC 法) により、また生成メタクロレイン量は 2,4-DPH 法^{※1}により求めた。

メタクロレインのアンモオキシデーションの実験には、第3報³⁾に記載した装置および実験方法により反応を行ない、GC 法によりメタクロレイン変化量およびメタクリロニトリル生成量を求めた。いずれの実験も、まず触媒量 W と原料供給速度 F の比 W/F を一定に保ちながら、 W と F を変えて反応させ、メタクロレインまたはメタクリロニトリルの生成率に及ぼす原料供給速度の影響を検討した。つぎに、その影響を無視し得る範囲で、 F を一定として、 W/F を変えて反応を行ない、その結果から反応速度を解析した。

3 実験結果と考察

3.1 イソブチレン酸化によるメタクロレイン生成反応

3.1.1 拡散抵抗の検討 イソブチレン供給速度 F と触媒量 W との比 W/F をほぼ 182 ± 10 (触媒 $\text{g} \cdot \text{hr}/\text{mol}$) に保ち、 W および F を変化させて、メタクロレインの生成率、選択率、およびイソブチレン変化率を求めて、その結果を表1に示した。

表1 メタクロレインの生成率に及ぼすイソブチレン流速の影響

反応条件 温度 524°C , SV 2500 hr^{-1} , イソブチレン対空気モル比 1:22

実験番号	W (g)	$F \times 10^3$ (mol/hr)	W/F (g-cat·hr/mol)	イソブチレン 変化率 (%)	メタクロレイン 生成率 (%)	選択率 (%)
118-1	30	174	172	78.7	26.5	33.6
117-2	50	257	194	79.9	30.6	38.3
118-2	60	312	192	71.7	30.2	42.1
118-3	80	437	193	67.3	30.0	44.5

[注] 触媒 $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 4.5 : 0.55$, 付着比 1/5 (重量比)

イソブチレン供給速度 F が $200 \sim 450 \times 10^{-3} \text{ (mol/hr)}$ の範囲では、メタクロレイン生成率は F には無関係にほぼ一定の値を示し反応速度に及ぼす拡散抵抗の影響は一応無視し得るものと認められた。 $F = 200 \times 10^{-3} \text{ mol/hr}$ (イソブチレン) を原料ガスの質量速度に換算すると $4.87 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{sec}$ となる。

3.1.2 反応速度の解析 イソブチレン濃度 4.4% の空気との混合ガスを一定の供給速度 ($F = 0.24 \text{ mol/hr}$ イソブチレン) で送入し、触媒量 W を $20 \sim 50 \text{ g}$ の範囲に変えて、イソブチレン変化率およびメタクロレイン生成率を $441, 469, 500$ および 530°C の各反応温度において求めた。結果を表2に示した。

また、 W/F に対するイソブチレン変化率およびメタクロレイン生成率を各反応温度別にプロットして、図1および図2に示した。

(1) 反応速度 いま、イソブチレンの酸化経路をつぎのように分けて考え、それぞれの反応速度定数を k_1, k_2 および k_3 とする。

※1 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (2,4-DPH) の 2N-塩酸飽和溶液からのヒドラゾンの沈殿重量から求める方法。

表2 イソブチレンのメタクロレインへの酸化反応結果

触媒 $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 4.5 : 0.55$, 触媒/担体 $\text{Al} = 1/5$ (重量比)
原料ガス混合比 イソブチレン: 空気 = 1:22 (モル比)

実験 番号	反応温度 ($^\circ\text{C}$)	W (g)	F (mol- i - C_4 /hr)	W/F (g-cat·hr/mol)	$i=\text{C}_4$ 変化率 J (%)	MA 生成率 (%)	選択率 (%)
A 1	441	20	0.240	83	9.1	2.8	30.8
B 1	441	30	0.243	123	16.8	5.5	32.7
C 1	442	40	0.241	166	13.2	7.4	56.1
D 1	441	50	0.233	215	18.5	9.5	51.4
A 2	467	20	0.240	83	24.1	8.0	33.2
B 2	470	30	0.243	123	31.5	12.6	40.0
C 2	468	40	0.241	166	28.3	18.3	64.7
D 2	470	50	0.233	215	51.6	18.1	35.1
A 3	502	20	0.240	83	58.7	24.0	40.9
B 3	500	30	0.243	123	71.9	28.6	39.8
C 3	502	40	0.241	166	69.1	30.2	43.7
D 3	497	50	0.233	215	76.9	35.7	46.4
A 4	530	20	0.240	83	86.5	40.3	46.6
B 4	530	30	0.243	123	94.8	43.0	45.4
C 4	529	40	0.241	166	95.3	42.2	44.3
D 4	531	50	0.233	215	99.9	39.9	40.4

図1 イソブチレン変化率と W/F の関係

○: 441°C , △: 469°C , □: 500°C , ●: 530°C

図2 メタクロレイン生成率と W/F の関係

○: 441°C , △: 469°C , □: 500°C , ●: 530°C

実験の反応条件はイソブチレン対空気モル比 1:22 の大過剰空気をを用いているため、それぞれの反応をイソブチレンあるいはメタクロレインについて 1 次反応とすると、イソブチレンの総括酸化速度、およびメタクロレインの生成速度は次の (1) 式および (2) 式で表わせる。

$$\text{イソブチレン酸化速度} - \frac{d[i=C_4]}{d(W/F)} = (k_1 + k_2)[i=C_4] \quad (1)$$

$$\text{メタクロレイン生成速度} \frac{d[MA]}{d(W/F)} = k_2[i=C_4] - k_3[MA] \quad (2)$$

(1) 式を積分して

$$\frac{[i=C_4]}{[i=C_4]_0} = 1 - f = e^{-(k_1 + k_2)(W/F)}$$

すなわち

$$\log(1-f) = -\left(\frac{k_1 + k_2}{2.303}\right)(W/F) \quad (3)$$

ただし、 $i=C_4$ はイソブチレンを、MA はメタクロレインを表わし、 $[]$ は各成分のモル数、 $[]_0$ は同じく供給したモル数を表わす。 f はイソブチレンの変化率。

(3) 式に基づいて、表2より $\log(1-f)$ 対 W/F をプロットして図3に示した。

図3 イソブチレン未変化率と W/F の関係

図3では、500°C以上の高温側でかつ W/F が160以上の低流速領域のプロットを除けば直線性が認められ、この範囲ではイソブチレンの空気酸化の総括反応次数は1次であることがわかる。直線部分の勾配よりイソブチレンの総括反応速度定数 ($k_1 + k_2$) の値が求められる。

つぎに、(2) 式の両辺を $[i=C_4]_0$ で除し、 $W/F \rightarrow 0$ の場合を考えると次式のように表わせる。

$$\left[\frac{d[MA]/[i=C_4]_0}{d(W/F)} \right]_{W/F \rightarrow 0} \approx k_2 \frac{[i=C_4]_0}{[i=C_4]_0} = k_2$$

すなわち、左辺はメタクロレインの初期生成速度を意味し、近似に k_2 に等しいと見なし得る。従って、図2のメタクロレイン生成率対 W/F の曲線の $W/F=0$ における切線の勾配より、

表3 イソブチレン空気酸化時の諸反応速度定数 ($\times 10^{-3} \text{ mol/g-cat}\cdot\text{hr}$)

反応温度 (°C)	k_1	k_2	$k_1 + k_2$
441	0.53	0.45	0.98
469	2.36	1.10	3.46
500	6.80	3.50	10.3
530	17.4	6.70	24.1

近似に k_2 が求められる。 $(k_1 + k_2)$ および k_2 の値から k_1 も求まる。

これらのおおの速度定数の値を表3に示した。

(2) 活性化エネルギーの算出 表3の反応速度定数と温度の関係のアレニウス・プロットより図4を得る。図の直線の勾配より、それぞれの見掛けの活性化エネルギーを算出した。

k_1 , k_2 , $(k_1 + k_2)$ に対応する各活性化エネルギーを E_1 , E_2 , $E_{(1+2)}$ とすれば、 $E_1=45.8$, $E_2=37.7$ および $E_{(1+2)}=42.7$ kcal/molの結果を得た。

図4 イソブチレン酸化における諸反応速度定数のアレニウムプロット

—●—: k_1 , —○—: k_2 , —○—: $k_1 + k_2$

3.2 メタクロレインのアノモキシデーション

3.2.1 メタクリロニトリル生成速度への拡散抵抗の影響 担体に対する付着比 2/5 の触媒を用いて、 W/F を一定 (730 ± 80 g-cat·hr/mol-MA) に保ち、触媒量 W (g), メタクロレインの供給速度 F (mol/hr) を変えて、アノモキシデーションの反応を行ない、メタクリロニトリル生成率および選択率 (対メタクロレイン) を求めた。その結果を表4に示した。

表4 メタクロレイン供給速度の影響

原料供給モル比 MA : NH₃ : Air : H₂O = 1 : 2.3 ~ 2.8 : 43 ~ 48 : 19 ~ 23
反応温度 450°C

実験番号	W (g)	F (mol-MA/hr)	W/F	MA 変化率 (%)	MAN	
					生成率 (%)	選択率 (%)
7-1	42	64.5×10^{-3}	652	94.8	40.7	42.9
7-2	63	82.4	765	96.5	48.7	50.6
7-3	85	105.0	810	96.1	46.6	48.4

F がほぼ 80×10^{-3} mol/hr 以上では、生成率および選択率は大体一定と見なし得る。したがって、 F がこのように大きい流速範囲では、拡散抵抗は一応無視して差し支えないものと考えられる。 $F=80 \times 10^{-3}$ mol/hr (メタクロレイン) は原料混合ガスの質量速度に換算すれば、 5.1×10^{-2} g/cm²·sec となる。

3.2.2 反応速度の解析 前項から拡散抵抗を一応無視しうると考えられる $F=0.103$ mol-MA/hr の一定流速の下で、アノモニアおよび空気をメタクロレインに対してそれぞれ6および50倍 mol と大過剰に供給し、反応温度 415, 435 および 455°C の各温度で W (触媒量) を変えてアノモキシデーションを行なった。この場合の原料混合ガスの供給質量速度はほぼ 7.2×10^{-2} g/cm²·sec である。

実験結果を表5に、また、 W/F とメタクリロニトリル生成率との関係を図5に示した。

(1) 反応速度 メタクロレインの反応系における挙動は大別してつぎの3つの反応に分けられる。 (次ページ※)

表5 メタクロレインのアンモオキシデーションの結果

触媒 $V_2O_5 : MoO_3 : P_2O_5 = 1 : 4.5 : 0.55$, 触媒/担体 $Al = 2/5$ (重量比)
 原料ガス供給比 $MA : NH_3 : 空気 : 水蒸気 = 1 : 6 : 50 : 18.5$ (モル比)
 メタクロレイン供給速度 $F = 0.103 \text{ mol/hr}$

実験番号	W (g)	W/F (g-cata- hr/mol)	反応温度 (°C)	MA 変化率 (%)	MAN	
					生成率 (%)	選択率 (%)
25-1	10	97	415	17.2	12.0	69.8
-2	"	"	435	33.3	24.0	72.0
-3	"	"	455	57.7	44.9	77.8
26.1	22	214	415	28.3	20.5	72.7
-2	"	"	435	72.8	53.3	73.2
-3	"	"	455	88.4	63.0	71.3
27-1	33	321	415	37.8	24.1	63.8
-2	"	"	435	84.7	56.2	66.3
-3	"	"	455	93.9	67.3	71.7
28-1	44	427	415	47.7	31.7	66.7
-2	"	"	435	92.4	71.6	77.4
-3	"	"	455	96.9	65.7	67.8

図5 メタクリロニトリル生成率と W/F の関係

●: 415°C, ○: 435°C, △: 455°C

空気およびアンモニアの大過剰系であるから、それらについては一応0次反応と考え、各反応はメタクロレインまたはメタクリロニトリルについて1次反応で進行するものとして、それぞれの反応速度定数を k_3, k_4 および k_5 とすると、メタクロレインの酸化速度およびメタクリロニトリルの生成速度はつぎの(4)および(5)式であらわせる。

$$-\frac{d[MA]}{d(W/F)} = (k_3 + k_4) \cdot [MA] \quad (4)$$

$$\frac{d[MAN]}{d(W/F)} = k_4[MA] - k_5[MAN] \quad (5)$$

(4) 式の積分により

$$\frac{[MA]}{[MA]_0} = 1 - x = e^{-(k_3 + k_4)(W/F)} \quad (6)$$

すなわち

$$\log(1-x) = -\frac{(k_3 + k_4)}{2.303} \cdot (W/F) \quad (7)$$

ここで、 $[]$ は各成分のモル数、 $[]_0$ は供給モル数、 x はメタクロレインの変化率である。また MAN はメタクリロニトリルを表わす。

図6 メタクロレイン未変化率と W/F の関係

表5の結果から、 $\log(1-x)$ 対 (W/F) をプロットして図6を得た。高温条件(455°C)で、かつ W/F の大きい場合の一部のプロットを除けば、ほぼ直線関係が得られ、メタクロレインの全消費は1次反応として進行しているものと認められた。

この直線の勾配から $(k_3 + k_4)$ の値が求められる。

また、図5のメタクリロニトリル生成率対 W/F の曲線よりメタクリロニトリル生成の初期速度 $[r_0]_{MAN}$ を求めると、つぎのように k_4 が求まる。

$$[r_0]_{MAN} = \left[\frac{d([MAN]/[MA]_0)}{d(W/F)} \right]_{W/F \rightarrow 0} = k_4$$

したがって、 $(k_3 + k_4)$ の値より k_3 も求まる。

つぎに、 k_5 の値を求めるために、図5のメタクリロニトリル生成率対 W/F の曲線を W/F について図上微分し、微分値とそのときのメタクロレイン未反応率、メタクリロニトリル生成率および先に求めた k_4 の値を(5)式に代入して k_5 の値を求める。

以上の方法によって算出した k_3, k_4 および k_5 の値を表6に示した。

表6 メタクロレインのアンモオキシデーション系での諸反応速度定数 ($10^{-3} \cdot \text{mol/g-cata} \cdot \text{hr}$)

反応温度 (°C)	k_3	k_4	k_5
415	0.3	1.2	0.2
435	1.0	2.5	0.3
455	1.7	4.6	0.5

なお、メタクリロニトリルの生成率を表わす式として、(6)式を(5)式に代入して積分することによって、(8)式を得た。

$$\begin{aligned} \text{MAN 生成率} &= \frac{[MAN]}{[MA]_0} \\ &= \frac{k_4}{k_5 - (k_3 + k_4)} [e^{-(k_3 + k_4)(W/F)} - e^{-k_5(W/F)}] \end{aligned} \quad (8)$$

ただし $(k_3 + k_4) \neq k_5$

表6のそれぞれの k の値を(8)式に代入して、得られたメタクリロニトリル生成率の計算値を実測生成率と対比して図7に示した。かなりの一致性がみとめられた。

(2) 活性化エネルギー 表6の k とそのときの反応温度の値のアレニウス・プロットにより図8を得、この図の直線の勾配から見掛けの活性化エネルギーを算出してつぎの結果を得た。

図7 メタクリロニトリル生成率の計算値と実験値の対比

●: 415°C, ○: 435°C, △: 455°C

MA より MAN の生成 : $E_4 = 34.2 \text{ kcal/mol}$ MA の完全酸化 : $E_3 = 44.4 \text{ "}$ MAN の完全酸化 : $E_5 = 23.0 \text{ "}$

3.3 本配合触媒の選択性

以上の各速度定数の値から、主反応と副反応の速度の大小を比較し、本触媒のメタクロレイン生成およびメタクリロニトリル生成の選択性について考察を行なった。

表3および表6の各速度定数の比を求めて表7に示した。

表7において、副反応速度定数に対する主反応速度定数の比 k_2/k_1 および k_4/k_3 の値からみて、本触媒の選択性はメタクロレ

図8 メタクリロニトリル生成反応系における主、副反応速度定数のアレニウス・プロット

イン生成に対するよりも、メタクリロニトリル生成に対する方が良好である。両者の生成反応において、いずれも高温になるほど副反応速度が増大しているが、メタクロレイン生成反応では主反応に対して完全燃焼等の副反応の方がかなり旺盛であるのに対して、メタクリロニトリル生成反応では、主反応のニトリル化の方が副反応の数倍も優勢に進行していることがわかる。

このことは、メタクロレインからメタクリロニトリルへの選択率が70%にも達していることと共に、本配合触媒がこの種のアノモキシデーションに好適であることを示している。

本研究に対し御指導をたまわった理化学研究所の柳田正也博士、発表許可していただいた会社当局、ならびに実験に協力していただいた定道光春、木村昭仁、佐藤恒雄の諸氏に深謝申し上げます。

表7 主反応と副反応の反応速度比

イソブチレンの空気酸化				メタクロレインのアノモキシデーション			
温度 (°C)	k_2	k_2/k_1	$\frac{k_2}{(k_1 + k_2)}$	温度 (°C)	k_4	k_4/k_3	$\frac{k_4}{(k_3 + k_4)}$
441	0.45×10^{-3}	0.85	0.46	415	1.2×10^{-3}	4.0	0.80
469	1.1 "	0.47	0.32	435	2.5 "	2.5	0.72
500	3.5 "	0.52	0.34	455	4.6 "	2.7	0.73
530	6.7 "	0.39	0.28				