エチレンまたはプロピレンとアンモニアよりのアセトニトリル合成反応

(昭和 40 年 6 月 17 日 受理)

尾崎 幸・宮崎泰之資・佐藤雄司・大木楠雄^{*1}

エチレンとアンモニアからのアセトニトリル合成について、各種酸化物、各種硫酸塩の活性を試験した結果、活性な触媒は一般に酸性であるとの結論を得た。それらのうち、アルミナは最も活性がよく、640°C において最高単流収率 29% (エチレン基準) を得た。しかし、600°C 以上の高温では生成アセトニトリルから青酸への分解が著しくなるので、反応エチレン基準の収率は低下する。プロピレンを原料とする場合の反応は次式で起こることがわかった。

また動力学的な検討の結果、エチレン、プロピレンに共通の速度式 $r = kP_0P_A/(1+bP_A)^2$ が適合し、酸触媒反応として説明された。

1 緒 言

オレフィンとアンモニアの反応についてはすでにいくつか報告があり、高圧下コバルト系触媒を使用した Teter らの多くの特許をはじめ、酸化モリブデン・アルミナ系触媒を使用した Denton, Bishop¹⁾ および Plate, Vol'pin²⁾、ニッケル、コバルト触媒による山内、松田³⁾、ニッケル-アルミナ触媒による小南、堀⁴⁾らの研究がある。このうち金属触媒を使用した場合、アンモニアの分解を避けるため 500°C 以上の高温反応は検討されていない。また一般にエチレンの反応を主とした研究は少ない。平衡論的には後に述べるように、500°C 以上が望ましい。

一方、アセトニトリルの合成法としては、アセチレンとアンモニアをアルミナ系の触媒により、500~600°C で反応させる方法がすでに確立されている⁵⁾。そこでアセチレンをエチレンにおきかえた場合に、有効触媒がいかに変わるかは触媒化学的に興味ある問題である。本報はエチレンとアンモニアの反応に有効な触媒系の性質を定性的に規定し、エチレン、プロピレンを原料とするアセトニトリル生成速度を動力学的に検討したものである。

2 平衡論的考察

エチレンとアンモニアの反応に付随するいくつかの反応のうち、表 1 に示す 7 種の反応につき、平衡計算を行ない、平衡定数 K_p を算出して図 1 に示す。

図 1 から、アセトニトリル合成反応 (1) で、 $K_p > 1$ となるためには、530°C 以上の高温を必要とする。しかも他の反応も進行する可能性があるから、選択性の良好な高温に耐える触媒を用い

表 1 アセトニトリル合成にともなう副反応

反 応	$\Delta H_{298}(\text{kcal/mol})$
(1) $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CN} + 2\text{H}_2$	19.5
(2) $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCN} + \text{H}_2$	11.9
(3) $\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{HCN} + 4\text{H}_2$	72.0
(4) $\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{CH}_4$	-7.7
(5) $2\text{CH}_3\text{CN} \rightarrow 4\text{C} + 3\text{H}_2 + \text{N}_2$	-21.0
(6) $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 2\text{C} + 2\text{H}_2$	-12.5
(7) $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	11.0

図 1 エチレンとアンモニアの反応の平衡定数

a: $2\text{CH}_3\text{CN} \rightarrow 4\text{C} + 3\text{H}_2 + \text{N}_2$, b: $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 2\text{C} + 2\text{H}_2$, c: $\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{CH}_4$, d: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCN} + \text{H}_2$, e: $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$, f: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CN} + 2\text{H}_2$, g: $\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{HCN} + 4\text{H}_2$

る必要がある。

3 実 験

3.1 試 料

原料のアンモニアは市販ボンベ詰のもの、エチレン (99.8% 以上) およびプロピレン (93.6%, 他は主にプロパン) は日本石油化学より提供された。触媒のアルミナは住友化学製のもので、直径 6 mm の粒に成形されている。これをあらかじめ 700°C で 2 時間焼成して使用した。また各種硫酸塩触媒は同じく 700°C で焼

*1 Atsumu OZAKI, Yasunosuke MIYAZAKI, Yuji SATO, Kusuo OHKI 東京工業大学資源化学研究所：東京都目黒区大岡山。

- 1) W. I. Denton, R. B. Bishop, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 282 (1953).
- 2) A. F. Plate, M. F. Vol'pin, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, **89**, 317, 491 (1953) (*Chem. Abst.*, **48**, 3888^a, **49**, 11547^e).
- 3) 山内, 松田, 石油学会誌, **3**, 19, 104, 111 (1960).
- 4) 小南, 堀, 工化, **61**, 1312 (1958).
- 5) a) 斯波, 村上, 工化, **60**, 1219 (1957); b) Y. Murakami, T. Shiba et al., *Actes du Deuxieme Congres Internationale de Catalyse* (1961) 2477; c) 小笠原, ほか, 化学工学, **23**, 299 (1959); d) 越後谷, 小笠原, 森川, 工化, **65**, 1360 (1962).

成した市販シリカゲルを同容量の 1 mol 水溶液に浸し、水分を蒸発させた後、焼成して硫酸塩をシリカゲルに含浸させたものである。またシリカ・アルミナはシリカゲルとアルミナゲルを混和してつくった。

3・2 実験法

固定触媒流通法で図 2 に概略を示す。分析にはガスクロマトグラフを用いた。エチレンまたはプロピレンとアンモニアを所定の

図 2 実験装置

①：石英反応管，②：電気炉，③：熱電対，④：流量計，⑤：ガス混合室
⑥：マノメーター，⑦：圧力調整抵抗，⑧：ガス置換ビン，⑨：ガス置換用プロア，⑩：セッケン膜流量計，⑪，⑫：定量コック，⑬：NaOH 液洗気ビン，⑭，⑮：H₂SO₄液洗気ビン，⑯：トラップ，⑰：三方コック
GC：ガスクロマトグラフへ

流量比に混合して触媒層におくり、生成ガスからアセトニトリルが凝縮しないように反応管出口で水素を適量混合する。この混合ガスの一部を、まず定量コック⑪で 30% セチルアルコール・セライトカラム (80°C キャリヤーガス水素 60 ml/min) のガスクロマトグラフに送入し、アンモニア、アセトニトリル、青酸を分析した。この時の混合ガスの流量は三方コック⑮を切り換え (内圧が変動しないように抵抗器⑦を調節しておく) 空気と置換してセッケン膜流量計で測定する。次に生成ガスを水酸化ナトリウム、硫酸溶液で洗ってアンモニア、アセトニトリル、青酸の 3 成分を除き、まず 3% パラフィン・アルミナカラム (室温、キャリヤーガス水素 30 ml/min) により、エチレンまたはプロピレンを定量し、さらにモレキュラーシーブ 5A カラムで窒素、メタンを定量した。最終排出ガスの流量も、セッケン膜流量計で測定した。反応管は内径 20 mm の直立石英管で、この中に触媒 10~15 ml を充填し、上下に石英破片をつめ、触媒部分の温度が最高温度になるような位置に触媒を充填し、また上部を予熱層とした。触媒層温度は触媒層中央に挿入した 7 mm の石英管に熱電対を入れて測り、反応管外側の温度を温度調節計により調節した。触媒層軸方向の温度分布は反応中でも 1°C 以内に保たれた。

4 実験結果と考察

4・1 エチレンとアンモニアの反応の有効触媒

まずアセチレンに有効であったアルミナを試みたところ、図 3 に見られるように、SV 330 hr⁻¹, 640°C にて、アセトニトリル収率 29% を得た。この温度は収率の最も高い温度で、これより高くなると、アセトニトリルから青酸とメタンへの分解およびそ

図 3 Al₂O₃ 触媒による合成

SV 328 hr⁻¹, NH₃/C₂H₄ 1.73

●: C₂H₄ の反応率, ○: C₂H₄ の HCN への選択率,
○: C₂H₄ より CH₃CN 収率

他の分解により、また低温側では反応速度不足のため、どちらも収率が低い。青酸は 600°C では全然できないが、これより高温側では顕著になり、725°C ではエチレンから青酸への選択率 (反応エチレンの中青酸になった割合) は 53% に達する。アセチレンの場合はアルミナに炭酸ナトリウムを添加することによって、あまり活性をそこなわずに青酸の生成を抑制できたが⁶⁾、この場合は炭酸ナトリウムを添加すると活性が全体的に低下し、選択率はすこし向上したが、収率は低下した。例えばエチレンの反応率は 2 mol% の炭酸ナトリウムの添加により約 1/5 に減ってしまった。

アルミナは十分に脱水された状態において、酸性を示すとされてお⁷⁾、これに炭酸ナトリウムを添加すると活性が減るのだから、エチレンの反応には酸性物質がよいのではないかと考えて、種々の酸性物質および非酸性物質の活性をしらべた。シリカ・アルミナ、シリカ・マグネシア、ポリマー・アルミナ等の酸性を示すことが認められているクラッキング触媒⁸⁾ は、いずれもエチレンとアンモニアの反応に活性であり、マグネシア、酸化亜鉛、シリカは全く不活性であった。また各種硫酸塩のうち、Ni, Co, Th, Fe, Cd, Al, Zn 塩はいずれも表 2 に見られるように、少なくとも反

表 2 アセトニトリル収率の比較

反応開始後約 20 分, NH₃/C₂H₄≒1.7, SV=330hr⁻¹

触 媒	反応温度 (°C)	CH ₃ CN 収率 (C ₂ H ₄ 基準) (%)	C ₂ H ₄ 反応率 (%)	C ₂ H ₄ の CH ₃ CN への選択率 (%)	HCN 収率 (C ₂ H ₄ 基準) (%)
NiSO ₄ ·SiO ₂	600	26	98	26.6	21
Ni ₃ (PO ₄) ₂	600	2	5	40	0
NiO·SiO ₂	603	0	100	0	0
CoSO ₄ ·SiO ₂	590	15.4	66	23.3	0
Th(SO ₄) ₂ ·SiO ₂	635	6.8	17	40	0
Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·SiO ₂	600	6.5	20	32.5	0
CdSO ₄ ·SiO ₂	600	4	—	—	0
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·SiO ₂	600	3	10	30	0
ZnSO ₄ ·SiO ₂	600	2.4	6.6	36.4	0
MnSO ₄ ·SiO ₂	600	trace	3.5	—	0
CaSO ₄	600	trace	3	—	0
Na ₂ SO ₄ ·SiO ₂	600	0	10	0	0

6) 小笠原, 長井, 橋場, 白井, 森川, 有機合成化学, 22, 480 (1964).

7) 越後谷, 日化, 76, 1144 (1955).

8) たとえば, 原, 池辺ら, 工化, 56, 722 (1953).

応初期には活性で、その順序は前記の順に小さくなる。しかし反応温度が高いので硫酸塩の形を保つことは困難であり、還元されてしまう。活性もそれにつれて低下する。また Mn, Ca, Na 塩は不活性であった。活性なものでもアセトニトリル収率の点でアルミナにおよぶものは見当らなかった。以上の結果を総合すると、アルミナが最もよいが、しかし、アルミナの入ったもののみが活性ではないので、むしろもっと一般的に酸性物質が活性であるとした方がよい。

4.2 青酸生成について

水素またはアンモニア共存下で、アセトニトリルを 670°C のアルミナ触媒に通ずると、図 4 に示されるように青酸を生ずる。こ

図 4 SiO₂-Al₂O₃ による CH₃CN の分解

670°C, SV 330 hr⁻¹
Feed gas ○: CH₃CN 8.7%, H₂ 91.3%
●: CH₃CN 12.2%, NH₃ 49.5%, H₂ 38.3%

のことから副生する青酸は生成したアセトニトリルの分解によって生ずるとして説明できる。青酸の生成は炭酸ナトリウムを添加したアルミナ上で抑制され、したがって、アセトニトリルの分解も酸性物質により促進されると見られる。そこでシリカ-アルミナによるアセトニトリルの分解反応をしらべてみると、図 4 のようにシリカのみではほとんど青酸を生じないが、水素共存下でシリカに少量のアルミナが入ると活性があらわれ、それ以上アルミナが増すとむしろ収率が落ちる。ところが、アンモニア共存下ではクラッキング触媒として最も活性が高いとされている 10% アルミナ-シリカでは、青酸は全く見られず、さらにアルミナが増すと、アルミナの量に比例するように青酸収率が増している。すなわち、シリカ-アルミナに特有な活性点はアンモニアにより被毒され、アルミナはアンモニアによって被毒されないことがわかる。したがって、アセトニトリルの分解を促進するアルミナの活性点が酸であったとしても、それはシリカ-アルミナに特有な酸とは相当性質の異なったものであろう。

4.3 反応速度の検討

4.3.1 エチレンとアンモニアの反応 前記のようにアルミナの活性が最も高かったので、アルミナについて反応速度の検討を行った。そのためには、活性の安定している事が必要であるが、通算 10 時間後にアセトニトリル収率が初期の 93% に下る程度であったので、3~4 時間反応後触媒上の析出炭素質を焼却再生し、再現性ある結果を得た。また反応温度が高いと析出炭素質が増し、青酸が増すから 600°C 以下とした。しかしそれでも触媒の黒変が

認められ、炭素収支は必ずしもよくないが、簡単のため、反応エチレンは全部アセトニトリルに変化したものとして、生成ガス組成を決めた。窒素の生成はなく、アンモニア分解は無視し得る。

流通系の反応速度 r (g·mol/hr·g·cat) は次式で得られる。

$$r = dx/(m+1)/d(W/F) = dx'/d(W/F)$$

ここに x は原料エチレン基準の反応率、 x' は原系流体基準の反応率、 m は原系モル比 (NH₃/C₂H₄)、 W は触媒重量 (g)、 F は原系流体流量 (g·mol/hr) である。そこでまず 600°C、 $m=0.87$, 1.73, 4.16 で W/F を変えて x' を測定し、図 5 の結果を得た。これらの実験値を通るように実線で示す曲線を引き、この曲線を約 10 点で図上微分して r を求めた。こうして得られた r と対応する出口組成との関係を求めるため、まず $m=4.16$ の場合にはアンモニア大過剰と見なし、 r はアンモニア分圧 P_A に依存しないとして、 $\log r$ をエチレン分圧の対数 $\log P_E$ に対して目盛り、図 6 の直線 (I) を得た。この傾きから P_E の次数 0.97 $\approx$ 1.0 が得られる。次に $m=0.87$ の場合には、図 6 の直線 (II) が得られ、その傾きは 1.3 であるが、この場合には $P_A \approx P_E$ であるから、先に得た P_E の次数 1 を差引き、 P_A の次数として 0.3 に近い値を得る。すなわち $r \propto P_E P_A^{0.3}$ である。

P_E に対する 1 次は、エチレンが原料であるから当然であるが、

図 5 C₂H₄ 反応率 x' と W/F の関係

○: $m=0.87$, ◐: $m=1.73$, ●: $m=4.16$
反応温度 600°C

図 6 反応速度と C₂H₄ 分圧の関係

図7 速度式(1)の検証

○: $m=0.87$, ●: $m=1.73$, ●: $m=4.16$

図8 速度式(2)の検証

○: $m=0.87$, ●: $m=1.73$, ●: $m=4.16$

また活性点に吸着したエチレンがほとんどないことを意味し $P_A^{0.3}$ はこれを $P_A/(1+b_1 P_A)$ または $P_A/(1+b_2 P_A)^2$ の近似形と見なせば、アンモニアが活性点を占領し、反応を抑制していることを意味する。そこで次の(1)または(2)式

$$r = k_1 P_E P_A / (1 + b_1 P_A) \quad (1)$$

$$r = k_2 P_E P_A / (1 + b_2 P_A)^2 \quad (2)$$

の妥当性を $P_E P_A / r$ または $(P_E P_A / r)^{1/2}$ と P_A とのプロットにより確かめてみたのが、(1)式は図7、(2)式は図8である。この結果の直線性より、(1)、(2)ともに適合し、どちらがよいとも決め難いが、すくなくとも、反応がアンモニアにより抑制されていることは間違いない。これは既述のように有効触媒が酸性物質と推定されることと調和した結論である。

4.3.2 プロピレンとアンモニアの反応 エチレンとアンモニアの場合に最も活性の高かったアルミナについて、プロピレンとアンモニアの反応を試み、図9に見られる結果を得た。すなわち、600°C以下ではアセトニトリルがほぼ定量的に生成し、これより高温ではプロピレンの分解やエチレンの場合と同じくアセトニトリルの分解が起こる。プロピレンとアンモニアよりアセトニトリルの生成する反応式として次の二式が考えられる。

図9 C_3H_6 反応率, CH_3CN 収率と反応温度の関係SV 500 hr⁻¹, $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6=1$ ○: C_3H_6 反応率, ●: CH_3CN 収率 (C_3H_6 基準)

表3 水素生成量

反応温度 (°C)	C_3H_6 供給 量 (l/hr)	C_3H_6 反応 率 (%)	H_2 生成量 (l/hr)	H_2 理論量	H_2 対理論量比
585	3.43	0.241	2.34	2.48	0.94
570	3.53	0.210	1.84	2.12	0.84

しかし、生成ガスの分析結果より、i) 生成ガス中にメタンが検出されない。ii) 表3に見られるように、水素生成量が(3)式に基づく理論量にほぼ等しいことがわかり、(3)式に従うものと考えられる。

(3)式では定量的に炭素析出があるから、図10に見られるように、触媒活性の経時変化が大きい。そこで反応速度の測定には反応開始後1時間以内に3回分析を行ない、その平均値をとった。触媒の再生方法はエチレンのときと同様である。

反応速度測定のため 585°C, モル比 ($\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6$) $m=1.05$,

図10 触媒活性の経時変化

反応温度 585°C, SV 500 hr⁻¹, $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6=1$ 図11 C_3H_6 反応率 x' と W/F の関係反応温度 585°C, ○: $m=1.05$, ◐: $m=3.18$, ●: $m=5.36$

図 12 C_3H_6 反応率 x' と W/F の関係
 $m=1.05$

3.18, 5.36 で x' と W/F の関係を求め図 11 に示す結果を得た。また $m=1.05$ で 550°C , 570°C における測定を行ない、図 12 に示す結果を得た。この結果をエチレンのときと同様の手続きで解析し、 $r \propto P_P P_A^{0.5}$ なる結果を得た。ただし P_P はプロピレン分圧である。この結果からエチレンの場合と動力学的に似ていることがわかるから、速度式として (5), (6) 両式を検討してみた。

$$r = k_5 P_P P_A / (1 + b_5 P_A) \quad (5)$$

$$r = k_6 P_P P_A / (1 + b_6 P_A)^2 \quad (6)$$

両式とも直線のラングミュアプロットを与えたが、(5)式は定数が負の値になるので、不適当であった。したがって、(6)式が実

験結果を表現する速度式であり、この場合もアンモニアにより抑制されていることがわかる。

(6) 式はエチレンの場合の (2) 式と同形式であるから、比較のため両式の 570°C における定数値を次に示す。

エチレン		プロピレン	
k_2	0.056	k_6	0.104 (圧力単位)
b_2	1.82	b_6	2.63 (気圧)

この値からもわかるように、原料分圧を同じにすれば両者の速度には著しい差はない。モル比 1, 全圧 1 atm で、プロピレンは 0.0049, エチレンは 0.0035 (mol/g·cat·hr) の反応速度である。

以上のようにエチレン、プロピレン共通してアンモニアによる抑制を受け、酸触媒反応と考えられるが、エチレンの場合には C-C 結合の切断が起こらずに (高温では起こるが)、アセトニトリルを生ずるのに、プロピレンの場合には対応するニトリルであるプロピオニトリルを生成せず、アセトニトリルになる。これは Plate, Vol'pin²⁾ が酸化モリブデン・アルミナ系触媒による反応機構として提出し、同じ著者のその後の報告でも支持されているアミン中間体を経る機構により容易に理解される。すなわち、プロピレンから生成する中間体アミンは、イソプロピルアミンであり、第一アミンは生成しないから、アミンが脱水素してニトリルになる過程において、炭素原子を離す必要を生ずるものと理解される。本報の場合もアミン中間体を経るものであろう。

(本報告の一部は昭和 36 年 7 月、第 10 回触媒討論会で報告)

水素化分解による *n*-ドデカンの合成

(昭和 40 年 6 月 29 日受理)

張 金 海・板 橋 国 夫^{*1}

ドデカン酸および関連化合物を各種金属硫化物および酸化物触媒の存在下において 300°C , 350°C で水素化分解し、*n*-ドデカンの収率と開裂の径路を検討した。

硫化モリブデン触媒はもっとも高い水素化活性を示し、*n*-ドデカンの収率はほぼ 90% に達したが、ニッケルやコバルト硫化物触媒では *n*-ウンデカンが主生成物であった。酸化物触媒はほぼその中間の結果を示した。*n*-ウンデカンの生成径路をたしかめるため、ドデカン酸をそれぞれの触媒の存在で窒素加圧下にオートクレーブ中で加熱した結果、 300°C 以上で炭酸ガスとその量に対応して *n*-ウンデカンが生成することがわかった。従って、水素化分解反応において触媒が活性な場合は水素化が優先して *n*-ドデカンを生じ、脱炭酸が優先する場合は *n*-ウンデカンを生ずるものと推定される。

関連化合物の水素化において、一般に含窒素化合物は含酸素化合物に較べてやや水素化され難いが、*n*-ウンデカンの副生率は少なかった。反応性はアルコール>酸>メチルエステル>ニトリル>アミン>アミドの順位であった。

1 緒 言

高級直鎖パラフィンの合成には脂肪酸およびその誘導体の水素化分解による方法がしばしばもちいられている。はじめに Schrauth ら¹⁾ はニッケル触媒をもちいて脂肪酸等を高温、高圧下に水素化分解し同一炭素数のパラフィンを得たとのべたが、Adkins ら²⁾ のラネーニッケル触媒による結果では炭素数の 1 個少ないパ

ラフィンが得られた。麦島³⁾ はこれらの点を検討しニッケル・ケイソウ土触媒で脂肪酸およびエステルを同様水素化分解し、炭素数の 1 個少ないパラフィンを得、Schrauth らの誤りを指摘した。

一方硫化モリブデン触媒による脂肪酸およびエステルの水素化分解ではほとんど対応するパラフィンを生じ^{4,5)}、この方法は純セタンの製法として利用されている^{6,7)}。

このようにニッケル系触媒と硫化モリブデン触媒とでは明らか

*1 King Hai CHANG, Kunio ITABASHI 日本大学理工学部工業化学科：東京都千代田区神田駿河台。

1) W. Schrauth et al., *Ber.*, 64, 1314 (1931); 65, 93 (1932).

2) H. Adkins et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 1092, 1095 (1931); 55, 1293 (1933).

3) 麦島, 工化, 42, 20 (1939).

4) 加藤, 燃料協会誌, 34, 82 (1945).

5) 板橋, 有機合成化学, 17, 287 (1959).

6) 秋田, 日特許, 134,650 (1939).

7) 加藤, 燃料協会誌, 34, 40 (1945).