プロピレンと一酸化窒素の反応によるアクリロニトリル合成における鉛化合物の作用

(昭和 43 年 8 月 7 日 受理)

功刀 泰 碩・大瀬 秀 隆・荒井 弘 通・飯 田 汎^{*1}

プロピレンと一酸化窒素の反応によるアクリロニトリルの合成に使われる鉛化合物触媒の作用について検討した。反応は常圧流通式固定触媒床反応器を用いて行なった。酸化鉛-酸化チタン系触媒は優れた触媒活性を示した。酸化鉛の単位表面積当りのアクリロニトリルの生成量は二酸化チタンのそれよりはるかに大きい。触媒のX線回折の結果、反応温度 500°C 付近では、鉛の原子価変化が起こることが認められた。担体としてシリカゲルを用いた酸化鉛(II)触媒を用いた場合、シリカゲルに対する鉛の担持量に比例して触媒活性は増加し、酸化鉛 1.3 wt% 以上の担持率では活性はほぼ一定になる。酸化鉛(II)は本反応に対し優れた触媒活性を示し、触媒活性と鉛の原子価変化の間に密接な関係があることがわかった。

1 緒 言

アンモオキシデーションで使用されるアンモニアのかわりに、一酸化窒素とプロピレンとを反応させて、アクリロニトリルの合成を行なう方法は、すでに du Pont 社によっていくつかの特許¹⁻⁴⁾が報告されている。本反応に使用される触媒には数種類あるが、なかでもチタン酸鉛⁵⁾は反応温度 450~525°C の範囲で高転化率を示し、アクリロニトリルの合成に有利である。しかし鉛化合物の触媒作用に関する研究はまったく報告されていない。著者らは、本触媒の活性の原因を調べる目的で、酸化鉛-酸化チタン系触媒および担体付酸化鉛触媒について検討を行なった。

2 実 験

2.1 試 料

プロピレンは純度 99.8% のものを使用した。一酸化窒素は亜硝酸ナトリウム(市販 1 級品)の水溶液と硫酸第一鉄(市販 1 級品)の硫酸水溶液を混合して発生させた⁶⁾。このとき副生する二酸化窒素は発生ガスを水酸化ナトリウム(市販 1 級品)の 10% 水溶液に通して除去した。一酸化窒素の純度は 98% 以上であり、不純物として窒素が認められた。希釈ガスの窒素(純度 99.5%)は市販品をそのまま使用した。

2.2 触媒の調製

酸化鉛-酸化チタン系触媒：原料の酸化鉛(litharge)と二酸化チタン(anatage)は市販の特級品を用いた。両者の等モル混合物に水を加え、ボールミルで一昼夜粉碎、混合し、結合剤としてポリビニルアルコールの 15% 水溶液を加え(加えるポリビニルアルコールが触媒全重量の 4% になるようにした)、100°C で蒸発乾固して得た固形物を粉碎し、粒径を 40~80 メッシュにそろえ、直径 3 mm、厚さ 2 mm の錠剤に成型した。なお、反応前に空气中で 500°C、3 時間焼成して用いた。

酸化鉛および二酸化チタン触媒：酸化鉛および二酸化チタンをおの原料とし、酸化鉛-酸化チタン系触媒と同じ方法で調製

した。

シリカゲル担持酸化鉛触媒：市販の液相クロマトグラフィー用特級シリカゲル(60~80 メッシュ)に 2 倍量の水を加え、80°C に加温しながら硝酸鉛(II)(市販特級品)の水溶液を 2 時間かけて滴下し、滴下終了後も 80°C に保ちながら 3 時間かきまぜた後 100°C で蒸発乾燥し、粒径 3 mm、厚さ 2 mm の錠剤に成型した。反応使用前に 500°C で 6 時間空気焼成した。BET 法(窒素の吸着)により求めたシリカゲルの表面積は 530 m²/g であった。

2.3 実験方法

反応は常圧流通式、固定触媒床反応器を用いて行なった。図 1 に反応装置の概略を示す。一酸化窒素と窒素の混合ガスとプロピレンを別々の導入口から触媒層におくり、反応管出口のガスはドライアイスメタノールトラップを通し、液状生成物であるアクリロニトリル、アセトニトリルおよび水を捕集した。

入口ガスおよび出口ガス中の一酸化窒素と窒素はモレキュラーシーブ 5A カラムにより、出口ガス中のプロピレンはジノニルフタレートクロモソープ W に 10% 担持させた充填カラム(5 m)を用いて定量し、生成ガス中の二酸化炭素はシリカゲルカラムで定量した。最終排出ガスの流量はセッケン膜流量計で測定した。反応管は図 1 に示したような直立のバイレックス管で、10~15 g の触媒を充填し、上下に不活性アルミナ粒をつめ、反応管上部を予熱層とした。予熱層で反応がおこることを防ぐために、混合層まではプロピレンと一酸化窒素を別々に導入し、反応層直前で混合した。触媒層の温度は、触媒層中央に挿入した内径 5

図 1 実験装置

^{*1} Taiseiki KUNUGI, Hidetaka OSE, Hiromichi ARAI, Hiroshi IIDA 東京大学工学部合成化学科：東京都文京区本郷。

1) U. S. P., 2736739 (1956).

2) U. S. P., 3118927 (1964).

3) U. S. P., 3141902 (1964).

4) U. S. P., 3157688 (1964).

5) W. C. Fernelius, "Inorganic Synthesis", McGraw Hill, Co. New York (1946) p. 126.

mm のパイレックスガラス製の保護管に熱電対を入れて測定した。また反応管外側の銅製のブロック中の温度を $\pm 1^\circ\text{C}$ の範囲で制御した。液状生成物として得られるアクリロニトリルとアセトニトリルは、水をキャリアーガスとし、ジニルフタレート充填カラム (5 m) を用いたガスクロマトグラフで定量した。

2.4 実験結果の表示法

物質収支の計算はすべて炭素基準で行なった。触媒の活性は、プロピレンおよび一酸化窒素の転化率、炭素基準でのアクリロニトリル、アセトニトリル等の選択率、アクリロニトリルの生成速度で表示した。おのおのの値は次式により算出した。

プロピレンの転化率 (%)

$$= \left\{ 1 - \frac{\text{生成系中のプロピレン濃度}}{\text{原系中のプロピレン濃度}} \right\} \times 100$$

一酸化窒素の転化率 (%)

$$= \left\{ 1 - \frac{\text{生成系中の一酸化窒素濃度}}{\text{原系中の一酸化窒素濃度}} \right\} \times 100$$

生成物の選択率 (%)

$$= \frac{\text{生成物の単位時間当りの生成量 (mol/hr)}}{\text{プロピレンの単位時間当りの転化量 (mol/hr)}} \times \frac{\text{生成物 1 分子中に含まれる炭素数}}{3} \times 100$$

触媒単位重量当りの生成速度 (mol/hr·g-cat)

$$= \frac{\text{生成物の単位時間当りの生成量 (mol/hr)}}{\text{触媒重量 (g)}}$$

触媒単位表面積当りの生成速度 (mol/hr·m²-cat)

$$= \frac{\text{触媒単位重量当りの生成速度 (mol/hr·g-cat)}}{\text{触媒比表面積 (m²/g)}}$$

3 実験結果と考察

3.1 酸化鉛-酸化チタン系触媒

3.1.1 酸化鉛-酸化チタン系触媒の焼成温度による活性変化

酸化鉛-酸化チタン触媒は酸化鉛 (II) と二酸化チタンの等モル混合物を、500°C より 1000°C の温度範囲でおおの空気中で焼成して得られた試料の X 線回折図の測定結果よりチタン酸鉛が生成していることがわかった。この固相反応が定量的に進みチタン酸鉛になるには、1000°C では 3 時間、800°C では 6 時間、600°C では 12 時間で十分であるが、500°C では 20 時間以上の焼成時間が必要であることがわかった。これらの処理を行なって得られた触媒を用いて、プロピレンと一酸化窒素からアクリロニトリルの合成反応を行なった。反応条件はプロピレン、一酸化窒素をそれぞれ 18%，希釈ガスとして窒素を使用し、接触時間 (W/F, W: 触媒重量, F: 希釈剤を含めた全流量) 33.2 g-cat·hr/mol, 反応温度 500°C で行なった。表 1 に示すように、触媒の活性はプロピレンおよび一酸化窒素の転化率ならびに触媒単位重量当りあるいは単位表面積当りのアクリロニトリルの生成速度で表わした。高温で焼成した触媒よりも低温で焼成した触媒に活性があり、600°C で焼成した触媒が単位表面積当りのアクリロニトリルの生成速度は最大になっている。500°C で焼成した触媒は 600°C で焼成した触媒よりアクリロニトリルの生成速度が小さい。これは 500°C で 18 時間焼成した触媒では、X 線回折の結果、チタン酸鉛が完全に生成しておらず、酸化鉛と酸化チタンが残っている。この触媒を用いた場合には、一酸化窒素の一部が分解を起こし、アセトニトリルと二酸化炭素などの副生成物の生成が多い。600°C, 12 時間で焼成した触媒は、X 線回折の結果、酸化鉛、酸化チタンが完全に消失し、すべてチタン酸鉛になっている。この触

表 1 酸化鉛-酸化チタン系触媒の焼成温度と反応活性^{a)}

焼成温度 (°C)	500	600	800	1000
焼成時間 (hr)	18	12	6	3
転化率 (%)				
プロピレン	28	28	11	15
一酸化窒素	100	65	50	54
選択率 (%)				
アクリロニトリル	62	77	45	13
アセトニトリル	4	1	0	0
二酸化炭素	26	12	16	24
重合物	8	10	39	63
表面積 (m ² /g) ^{b)}	2.2	1.3	0.92	0.74
アクリロニトリル生成速度				
mol/hr·m ² -cat	4.7×10 ⁻⁴	8.0×10 ⁻⁴	2.6×10 ⁻⁴	1.3×10 ⁻⁴
mol/hr·g-cat	8.9×10 ⁻⁴	10.4×10 ⁻⁴	2.42×10 ⁻⁴	0.97×10 ⁻⁴

a) 反応温度はすべて 500°C.

b) 表面積測定は E. G. Schlosser⁶⁾ の方法によった。

媒が最大のアクリロニトリルの生成速度を与えるのは、触媒表面の鉛イオンの分数が良くなっているためと考えられる。また 800°C, 1000°C などの高温で焼成した触媒では、活性が著しく低下していることが認められる。高温で焼成したチタン酸鉛ほど比表面積が小さくなっており、さらに単位表面積当りのアクリロニトリルの生成速度もかなり小さくなっているが、これは触媒の表面が焼成温度が高くなるにつれ、触媒表面の欠陥や結晶の不整が減り、単位表面積当りの活性点の数が減少したためと考えられる。

3.1.2 原料ガス組成比の選択性に及ぼす効果 触媒として酸化鉛と二酸化チタンの等モル混合物を 600°C で 12 時間焼成したものを使用し、プロピレン濃度を一定に保ち、一酸化窒素の濃度を変化させ、両者の混合比が反応におよぼす影響を調べた。生成物はアクリロニトリルのほか、副生成物としてアセトニトリル、二酸化炭素およびニトリル基を含む重合物 (化学式は (C₂H₃N)₄ で常温では無色透明な液体) がある。また青酸も検知されたが微量であったので定量は行なわなかった。図 2 に示すように、一酸化窒素の濃度が大きくなるにつれてプロピレンの転化率が高くなる。これは酸化雰囲気になると触媒表面に炭素質物質が生成しないので、触媒が被毒されず、その結果プロピレンの転化率が増大すると考えられる。アクリロニトリルの選択率が最大の値を示すのは、一酸化窒素とプロピレンの混合比が 1.5 の場合である。この反応に対しすでに次のような反応式が得られている⁹⁾。

本実験の場合、上式の化学量論比 1.5 より大きな時には燃焼反

図 2 一酸化窒素とプロピレンの混合比の影響

—: 転化率, —: 選択率

反応温度 500°C, W/F 33.2 g-cat·hr/mol, 原料組成: プロピレン 18%, 窒素希釈

6) E. G. Schlosser, *Chemie-Ing.-Techn.*, 31, 799 (1949).

応による二酸化炭素の生成が増し、それより小さな時には触媒表面上に炭素質物質が蓄積し黒くなることが認められた。

3・2 酸化鉛および二酸化チタン触媒の活性

酸化鉛と二酸化チタンを別々に触媒として使用し、両者を混合して焼成した触媒と同じ条件で反応を行ない、これらの触媒活性と選択性の比較を表2に示した。酸化鉛(Ⅱ)、二酸化チタン触媒では両者ともプロピレンの転化率が約10%であり、一酸化窒素の転化率はわずかにそれより大きな値が得られた。酸化鉛-酸化チタン系触媒と比較すると、酸化鉛、二酸化チタンともに活性は著しく低い。表3に示すように、単位表面積当たり、二酸化チタンではほとんどアクリロニトリルの生成は認められないが、酸化鉛の場合にはかなりの量のアクリロニトリルが生成した。酸化鉛(Ⅱ)触媒では重合物質の生成が顕著であるが、重合物質が生成したニトリル類の重合生成物と考えられるから酸化鉛触媒の単位表面積当たりのアクリロニトリルの生成速度は、表3にみられる値よりかなり大きな値であったと思われる。以上の結果から、酸化鉛-酸化チタン系触媒およびチタン酸鉛触媒の活性の原因に鉛(Ⅱ)が大きく関与しており、二酸化チタンはむしろ触媒の表面積を大きくしているものと考えられる。

表2 酸化鉛と二酸化チタンの触媒活性

触 媒	焼 成 条 件		転 化 率 (%)		選 択 率 (%)				重 合 物
	温 度 (°C)	時 間 (hr)	プロピレン	一酸化窒素	アクリロニトリル	アセトニトリル	二酸化炭素		
PbO	600	12	12	13	12	0	4		84
TiO ₂	600	12	10	17	32	4	18		46
PbTiO ₃	600	12	36	56	57	2	10		31

反応条件 反応温度 500°C, 原料組成比: 一酸化窒素/プロピレン=1.5, 触媒量 14.8 g, W/F=33.2 g-cat. hr/mol

表3 触媒の単位表面積当たりのアクリロニトリルの生成量

触 媒	表 面 積 (m ² /g)	アクリロニトリルの生成量	
		mol/hr·m ² -cat	mol/hr·g-cat
PbO*	0.2	3.6×10^{-4}	0.72×10^{-4}
TiO ₂ *	7.4	0.2×10^{-4}	1.63×10^{-4}
PbTiO ₃ *	1.1	9.5×10^{-4}	9.93×10^{-4}

* X線回折の結果から PbO massicot, TiO₂ anatase, pbTiO₃ perovskite 型の結晶構造をとっていた。

3・3 反応条件における触媒の状態

プロピレンと一酸化窒素の比を1対1の割合、すなわち還元雰囲気の下で反応を行なったとき、触媒表面が黒くなることが認められ、炭素質物質の析出が著しいと考えられる。しかし、酸化鉛(Ⅱ)が還元され低原子価の鉛化合物になったとき黒くなることが報告されている⁷⁾。したがって触媒表面の黒くなる原因は炭素質物質の析出による場合と、触媒がプロピレンにより還元された場合とが考えられる。実際、チタン酸鉛、酸化鉛、二酸化チタン触媒について、反応温度と同じ500°Cの下で一酸化窒素、プロピレン、水素等のガスを用いて処理し、その表面の色調変化を観察し、空気焼成の場合との比較を表4に示した。酸化鉛とチタン酸鉛の場合には水素処理によって触媒は還元されて黒くなることがわかった。二酸化チタンでは水素処理によって黒くならないことを考えると、プロピレンによる処理で黒くなったのは炭素質の蓄積のためであることがわかる。したがって、酸化鉛がプロピレンにより黒くなるのは、炭素質の蓄積のためであるのか、酸化鉛が還元

表4 種々の処理による触媒表面の色調変化

処 理				PbO	TiO ₂	PbTiO ₃
雰 囲 気	温 度 (°C)	時 間 (hr)				
空 気	500	6		黄	白	淡 黄
水 素	500	3		黒	白	黒
プロピレン	500	3		黒	黒	黒
一酸化窒素	500	3		黄	白	淡 黄
触媒反応後	500	3		黄	黒	黒

された結果であるのか色調変化だけでは明らかでない。

次に、おのおのの試料について粉末結晶法により、X線回折を行なった結果を図3に示した。二酸化チタンは500°Cではいかなる処理によっても結晶構造に変化は認められなかった。一方、酸化鉛(Ⅱ)は水素還元をした試料においては酸化鉛(Ⅱ)に帰属できる回折線は消失し、新しく金属鉛に帰属される回折線(2θ=28.5°, 31.5°, 36.2°, 52.2°)が生じている。したがって、酸化鉛(Ⅱ)の結晶構造は大きく変化し、明らかに鉛イオン(Ⅱ)が還元されていることがわかった。また、プロピレンを酸化鉛(Ⅱ)触媒

図3 種々の処理による酸化鉛のX線回折図

(a): 空気処理 500°C, 6 hr, (b): 一酸化窒素処理 500°C, 3 hr, (c): プロピレン処理 500°C, 3 hr, (d): (c)について更に一酸化窒素処理 500°C, 3 hr, (e): 水素処理 500°C, 3 hr

縦軸は一定量混合した MgO に対する相対強度, ▼: 金属鉛の回折線

上に通じ、そのX線回折図を調べると金属鉛に帰属できる回折線が現われていることから、鉛イオンはアクリロニトリルの合成反応の反応温度である500°Cでプロピレンにより容易に還元されることがわかった。さらにプロピレンにより還元されて部分的に金属鉛が存在している酸化鉛の試料に500°Cにて3時間、一酸化窒素を流すと全体が再びもとの酸化鉛(Ⅱ)に酸化されることがX線回折図の検討からわかった。酸化鉛は一酸化窒素、または空気焼成により500°C加熱処理によって、2価以上の酸化鉛にはならないことがX線回折図からわかったのも、鉛は2価とそれより低原子価との間でプロピレンの還元作用と一酸化窒素の酸化作用のもとに原子価変化を行ない、本反応の触媒作用をしていると考えられる。

3・4 シリカゲル担持酸化鉛触媒

担体には表面積の大きなシリカゲル、アルミナゲル等を選び、まず、酸化鉛を担持させない担体のみの反応を行ない、比較的活性のない物質を探した。γ-アルミナゲルでは、プロピレン、一酸

7) J. W. Meller, "Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", Vol VII, London, Longmans (1927) p.626.

化窒素の転化率がともに大きく、燃焼反応はそれほど著しくはないが、多量のアセトニトリルの生成がみられるため、アクリロニトリル合成用の触媒の担体として不適格である。一方シリカゲルではプロピレン、一酸化窒素の転化率はともに小さく、アセトニトリルもまったく生成してこないで、酸化鉛の触媒活性を調べるための担体として適当と考えられる。

シリカゲル上に硝酸鉛(II)として担持させた触媒を空气中で焼成し、粉末法X線回折を行なった結果、硝酸鉛の担持量 21.2 wt% 以下の触媒では酸化鉛、金属鉛、硝酸鉛、ケイ酸鉛の回折線はまったく認められなかった。35 wt% の触媒については、極めて微量の酸化鉛(II)の回折線が現われるが、金属鉛、硝酸鉛、ケイ酸鉛はまったく認められなかった。したがって焼成後の触媒はシリカゲル上に酸化鉛が担持されたものと考えられ、21.2 wt% 以下の担持量の触媒ではまったく回折線が検知されないことと、電子顕微鏡写真がシリカゲルとまったく同じであることから、酸化鉛はシリカゲル上に良く分散されているものと考えられる。これらの触媒にはアクリロニトリルの合成反応に対して触媒作用があるが、酸化チタンを同様な調製方法でシリカゲル上に担持した触媒には、アクリロニトリルはほとんど生成しなかった。したがって、この種の触媒においては、鉛の存在が触媒活性に大きく関与していることになり、活性の担い手が鉛にあることがわかった。

シリカゲル上の酸化鉛の担持量を 0.67~35.1 wt% の範囲で変えた触媒を調製して、触媒表面上の鉛イオンの濃度が、反応活性と選択性におよぼす影響を検討した。反応はすべて従来使用した触媒の場合と同じ条件で行なった。すなわち、原料供給速度(W/F) 33.2 g-cat·hr/mol, 原料組成は、プロピレン 18%, 一酸化窒素 27%, 窒素 55% とし、反応温度 500°C で行なった。図 4 に示すように、プロピレン、一酸化窒素の転化率は酸化鉛の担持量の増加とともに増し、特に少量の担持により急激に活性が増加することがわかる。酸化鉛 6.3 wt% で、プロピレンおよび一酸化窒素の転化率はそれぞれ 37%, 72% まで達している。6.3 wt% 以上の酸化鉛の担持量を増しても活性はあまり変化せず、プロピレン、一酸化窒素の転化率はそれぞれ 45%, 75% で一定値になる。選択率も図 5 に示すように、6.3 wt% の前後で大きく変わっている。すなわち、アクリロニトリルの選択率は、プロピレンの転化率に対応して、酸化鉛の担持量が 6.3 wt% を越えたと約 40% で一定値になるが、それ以下の担持量の領域では急激にアクリロニトリルの選択率は増加している。またアクリロニトリルの傾向とは逆に、酸化鉛の担持量が減少すると重合物質の生成の選択率は減少することがわかる。さらに重合物質の生成が少

図 4 シリカゲル担持酸化鉛触媒における酸化鉛の担持量と転化率

反応温度 500°C, W/F 33.2 g-cat·hr/mol, 原料組成比 NO/C₃H₆ 1.5

図 5 シリカゲル担持酸化鉛触媒における酸化鉛の担持量と選択率

○: アクリロニトリル, □: アセトニトリル, ●: 二酸化炭素, ■: 重合物
反応温度 500°C, W/F 33.2 g-cat·hr/mol, 原料組成比 NO/C₃H₆ 1.5

ないほど触媒表面上は黒くならず、1.3 wt% の担持量の触媒では表面はまったく黒くならなかった。したがって、触媒表面上の酸化鉛の担持量と重合物質の生成および触媒表面上の炭素質物質の生成とは、非常に大きな相関関係があり、両者の生成とも鉛によることがわかった。

次に、触媒単位重量当りのアクリロニトリルの生成速度およびアクリロニトリルの生成速度を触媒中に含まれる酸化鉛の単位重量当りの生成速度に換算した値を図 6 に示した。この結果から、

図 6 シリカゲル担持酸化鉛触媒における酸化鉛の担持量とアクリロニトリルの生成速度

△: 触媒単位重量当りの生成速度 (mol/hr·g-cat)
▲: 酸化鉛単位重量当りの生成速度 (mol/hr·g-PbO)
反応温度 500°C, W/F 33.2 g-cat·hr/mol, 原料組成比 NO/C₃H₆ 1.5

触媒中の酸化鉛の担持量を 1.3 wt% 以上に増加しても、アクリロニトリルの生成量を大きく増すことは期待できない。したがって重合物質の生成を抑え、アクリロニトリルの生成を有利にするには酸化鉛の担持量を 1~3 wt% 程度にした触媒が最も有効であるといえる。また、酸化鉛の担持量の少ない側で、酸化鉛について単位重量当りのアクリロニトリルの生成速度は急激に増加することがわかる。このことは酸化鉛の担持量が少ないほど重合物質の生成量は少なく、したがってその触媒表面上への吸着も減少し、鉛原子 1 個当りのアクリロニトリル生成の触媒作用が増大することを示している。

ケイ素および酸素のイオン半径をそれぞれ 0.40, 1.40 Å とし⁸⁾、シリカゲルが表面近くで最密充填構造であるとする、シリカゲル表面上はイオン半径の大きい酸素イオンの中に金属イオンがあると考えられる。そこで担持率の異なる各触媒でシリカゲルの表面をおおう酸素原子 1000 個当りの鉛原子の個数を計算し

8) 日本化学会編, “化学便覧基礎編”, 丸善 (1966) p. 1264.

てみると表5のようにな
る。触媒の表面積はシリ
カゲルの表面積 530 m²/g
を用いて計算した。シリ
カゲルの表面積が大きい
ので鉛イオンの数は酸素
イオン当りかなり少ない
ことがわかる。例えば酸
化鉛(II)の担持率 10 wt

酸化鉛の担持量 PbO (wt%)	触媒表面上の酸素 原子 1000 個当り の鉛原子の数
0.67	2.7
1.33	5.4
3.26	13.5
6.32	26.9
11.9	53.9
21.2	109
35.1	216

% の触媒では表面の酸素イオン 20 個について鉛イオンが1個存在する確率となり、この領域でも重合物質の生成が著しい。このことより、脱離した生成物の拡散過程が非常に遅いので、鉛イオンに吸着しているアクリロニトリルの表面濃度が上り、触媒表面で重合反応がすみやかに起こるものと考えられる。

4 結 論

プロピレンと一酸化窒素によるアクリロニトリルの合成反応におけるチタン酸鉛および酸化鉛の触媒作用を検討した結果、以下のことが明らかになった。

(1) チタン酸鉛触媒の触媒活性は鉛イオンに有り、酸化チタンは触媒表面を大きくする役割をしている。その際、600°C で空気焼成した場合が鉛の分散が最も良く、表面積も大きく活性が最も高い。

(2) 一酸化窒素とプロピレンの比が1.5のとき、アクリロニトリルの選択性が最も高い。一酸化窒素の濃度が増すと二酸化炭素の選択性が上り、逆にプロピレンの濃度が増すと触媒上に炭素質物質が析出し、触媒活性が低下する。

(3) 反応温度の 500°C で、チタン酸鉛触媒はX線回折の測定の結果、容易にプロピレンで還元され金属鉛が生成し、また一酸化窒素で酸化され金属鉛は消失し、チタン酸鉛に戻る。

(4) チタン酸鉛および酸化鉛-酸化チタン系触媒の活性の原因を鉛イオンであることを明らかにするため、シリカゲルに 0.67 ~ 35 wt% の酸化鉛を担持した触媒を調製したところ、アクリロニトリルの触媒活性が著しく大きく、チタン酸鉛および酸化鉛-酸化チタン系触媒と同じように良い触媒であることがわかった。同様な方法で酸化チタンをシリカゲルに担持した触媒を調製したところ、アクリロニトリルはほとんど生成しなかった。

(5) シリカゲル担持酸化鉛触媒の酸化鉛の担持量をいろいろ変え触媒活性をくわしく検討したところ、担持量の少ない領域では、アクリロニトリルの生成速度と担持量の間に直線関係が成立し、アクリロニトリルの重合反応、炭素質物質の析出が極端に減少した。酸化鉛の担持量の多い領域では、一酸化窒素、プロピレンの転化率はそれぞれ一定値を示した。

(昭和 43 年 4 月、日本化学会第 21 年会講演)

本研究に協力された周元培、小島慎二の両氏に感謝する。

酢酸中における第一および第二銅塩とアルカリ塩の反応および第一銅塩の酸素酸化反応^{*1,*2}

(昭和 43 年 6 月 3 日 受理)

田村 益彦・安井 昭夫^{*3}

酢酸中における第一および第二銅塩とアルカリ塩の反応および第一銅塩の酸素酸化反応について検討した。塩化第一銅と塩化リチウムとの反応では、錯体 LiCuCl_2 または錯イオン $[\text{CuCl} \cdot \text{Cl}]^-$ が生成すると考えられ、第一銅塩の酸素酸化反応はこの種の錯体を經由して進行すると考えられた。第一銅塩の酸素酸化反応は水およびベンジルアセテート、ジメチルホルムアミドなどの溶媒の添加によって促進された。酢酸第二銅と塩化リチウムの反応では配位子交換反応が起り、クロロ錯体が生成すると考えられた。酢酸第二銅と酢酸ナトリウムの反応では、不溶性複塩 $\text{Na}_n\text{Cu}_n(\text{OAc})_{3n}$ ($n=1$ または 2) が単離され、この不溶性複塩は塩化第二銅二水塩と過剰の酢酸ナトリウムとの反応でも生成した。液相一段法によるエチレンからの酢酸ビニル合成反応の反応条件下では第一銅塩および第二銅塩は主として錯体を形成して存在していると考えられる。

1 緒 言

液相一段法による C_2H_4 からの VAc 合成反応においては、通常反応で生成する金属パラジウムを酸化するのに酸化剤として第二銅塩が用いられ、第二銅塩は金属パラジウムを酸化することによって第一銅塩に変化するので、酢酸中における第一銅塩および第二銅塩の構造および反応性を知ることが工業的にも極めて重要である。本報では、酢酸中における第一銅塩および第二銅塩とア

ルカリ塩の反応および第一銅塩の酸素酸化反応についての検討結果を報告する。

2 実 験

試薬、反応装置および反応操作などはすべて前報と同様であるので省略する。

2・1 第二銅塩溶解度の測定

反応混合液の一定量を採取し、容量分析¹⁾により定量した。

2・2 第一銅塩溶解度の測定

反応混合液の一定量(上澄液)を採取し、塩酸酸性水溶液としたのち、空気酸化で第二銅水溶液とし、上記の方法で定量した。

*1 本報を「酢酸中におけるパラジウム塩の触媒作用(第4報)」とする。

*2 前報(第3報)、田村 益彦、安井 昭夫、工 化、71、1859(1968)。

*3 Masuhiko TAMURA, Teruo YASUI 倉敷レイヨン株式会社中央研究所：倉敷市津津。

1) JIS K-8145-1955, ヨウ化カリウムを加え、遊離のヨードを $\text{N}/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で滴定する。