オキシアン化触媒への鉛化合物の添加効果^{*1,*2}

(昭和46年6月10日受理)

木村武夫^{*3}・中島 齊^{*3}・小南直也^{*3}・丁野昌純^{*3}・宮田征司^{*4}・小林 孝^{*5}・桜井勲男^{*3}

エチレンのオキシアン化の触媒として、パラジウム-セシウム-鉛・3元系触媒を検討した。パラジウム-セシウム触媒に鉛化合物を加えると、アクリロニトリル選択率が向上した。パラジウム-セシウム-鉛-シリカ触媒中の最適鉛含量は塩化鉛換算で6.7 wt% 付近にあり、鉛化合物を加えたシリカゲルの熱処理温度は500~600°Cが良い。大気圧下で1200時間にわたる触媒活性テストを行なったが、活性低下は認められなかった。しかし、5気圧では触媒の活性低下が認められた。

オキシアン化反応中の鉛化合物の形態をX線回折ならびに化学分析により検討した。鉛は塩化セシウムとの複合塩化物のかたちで存在すると思われる。

1 緒 言

さきに、エチレンのオキシアン化の触媒として、塩化パラジウム-塩化セシウム触媒について検討を行なった¹⁾。また、塩化パラジウムに対して塩化鉛を助触媒として加えると、オキシアン化反応の選択性が向上することを報告した²⁾。

本報文では、パラジウム-セシウム-鉛・3元系触媒によるエチレンのオキシアン化を行ない、鉛化合物の効果、鉛化合物の存在状態ならびに触媒の調製条件について検討を行なった。

2 実 験

エチレンのオキシアン化は通常の固定床流通反応装置を用いて行なった³⁾。反応生成物の分析にはガスクロマトグラフを用いた。触媒のX線回折は理学電機製ガイガーフレックスを用いて行なった。触媒中の硫黄ならびに塩素含有量は常法により求めた。触媒ならびに担体の熱処理は空気雰囲気の場合は横型ルツボ電気炉、硫化水素雰囲気の場合は横型管状電気炉を用いて行なった。

シアン化水素はシアン化ナトリウム水溶液と硫酸とから常法により調製した。エチレン、酸素、塩化水素、窒素ならびに硫化水素はボンベ詰市販品をそのまま用いた。

触媒調製：シリカゾル（日産化学製、スノーテックス-20）あるいはアルミナゾル（日産化学製）に硝酸鉛の水溶液を加え、湯浴上で加熱・ゲル化し、乾燥後、大気中で所定の条件により加熱処理した。ついで、常法により塩化パラジウムを含浸し、硫化水素気流中で加熱処理した^{*6}。硫化水素処理はシリカゲル担体の場合

は400°Cで20時間、アルミナ担体の場合は800°Cで5時間行なった。さらに、塩化セシウムを常法により添加した。対照実験に用いた鉛化合物を添加しない触媒は次のようにして調製した。シリカゲル担体を用いた場合は、シリカゾル（スノーテックス-20）単体を湯浴上でゲル化・乾燥後、同じように塩化パラジウム含浸、硫化水素処理、塩化セシウム含浸を行なった。アルミナ担体を用いた場合は、アルミナゾルに塩化パラジウムの塩酸溶液を加え、湯浴上でゲル化・乾燥後、空気中で800°Cで5時間処理したのち、同じように硫化水素処理ならびに塩化セシウム含浸を行なった。触媒中のパラジウム元素ならびに塩化セシウムの含量は、シリカ担体の場合はそれぞれ0.13 g-atm/l, 0.25 g-mol/l, アルミナ担体の場合はそれぞれ0.25 g-atm/l, 0.50 g-mol/lであった。

3 結果ならびに考察

3.1 鉛化合物添加量の影響

種々の濃度の鉛化合物を加えて熱処理したシリカゲルを担体とした触媒によるエチレンのオキシアン化反応を行ない、鉛化合物の濃度の影響を調べた。鉛化合物を添加したシリカゲルの熱処理は500°Cで5時間行なった。反応条件ならびに結果を表1に示した。

アクリロニトリル選択率は鉛化合物を、酸化鉛(PbO)換算で、5.4 wt% 含む触媒がもっとも高い。初期のアクリロニトリル生成活性は鉛化合物の添加量が少ないほど高いが、鉛化合物の添加量が少な過ぎても、多過ぎても、触媒の活性低下が起こる。反応開始後150時間目で判断すると、鉛化合物を5.4 wt% (PbOとして) 含む触媒が活性の面からも好ましい。

表1 鉛化合物添加量の影響^{a)}

時 (hr)	アクリロニトリル				活性低下 比速度 ^{e)} (min ⁻¹)
	10		150		
	生成速度 ^{c)}	選択率 ^{d)} (%)	生成速度 ^{c)}	選択率 ^{d)} (%)	
鉛化合物 (wt%) ^{b)}					
0	89	61	15	70	8.0×10 ⁻⁵
1.1	43	55	20	78	5.3 //
5.4	20	86	20	86	0.0 //
31	15	80	11	83	2.4 //

a) 触媒(担持量, g-atm/l): Pd(0.13)-Cs(0.25)-Pb-SiO₂, 温度: 330°C, 空間速度: 150 hr⁻¹, 原料組成(%): C₂H₄ 50, HCN 5, O₂ 10, HCl 0.5

b) PbOとして

c) NTP μl/min・ml・catalyst

d) 選択率≡100×アクリロニトリル/[アクリロニトリル+0.333(CO+CO₂)]

e) 活性低下比速度≡-d log (アクリロニトリル生成速度)/dt

*1 本報文を「オキシアン化反応の研究(第9報)」とする。

*2 前報, 木村武夫, 丁野昌純, 中島 齊, 小南直也, 工化, 74, 2450 (1971)。

*3 Takeo KIMURA, Hitoshi NAKAJIMA, Naoya KOMINAMI, Masazumi CHONO, Tokio SAKURAI 旭化成工業(株) 技術研究所: 東京都板橋区中台 3-27-36。

*4 Seiji MIYATA 旭化成工業(株) EP ゴム開発部: 川崎市夜光 1-3-2。

*5 Takashi KOBAYASHI 旭化成工業(株) 川崎 AN 工場: 川崎市夜光 1-3-2。

1) 中島 齊, 木村武夫, 小南直也, 宮田征司, 小林 孝, 工化, 74, 2440 (1971)。

2) 中島 齊, 小南直也, 木村武夫, 桜井勲男, 工化, 74, 2269 (1971)。

3) 小南直也, 中島 齊, 田村亘弘, 石油学会誌投稿中。

*6 触媒の安定化に有効な操作である⁴⁾。

4) 中島 齊, 丁野昌純, 木村武夫, 小南直也, 未発表。

3・2 処理温度の影響

硝酸鉛を加えたシリカゲルの処理温度の影響を検討した。結果を表2に示した。なお、硝酸鉛は酸化鉛換算で 5.4 wt% 加え、熱処理時間を5時間にした。

アクリロニトリル生成活性は処理温度が高いほど小さくなり、800°C で処理した場合、活性はほとんどゼロになった。アクリロニトリル選択性は 500~600°C で処理した触媒がもっとも高い。なお、硝酸鉛は 470°C 以上で分解して⁵⁾ 酸化鉛に変わる。

表2 硝酸鉛を添加したシリカ担体の処理温度の影響^{a)}

処理温度 (°C)	アクリロニトリル	
	生成速度 ^{b)}	選択率 ^{c)} (%)
350	24	80
500	20	86
600	11	85
800	tr	—
鉛無添加	15	70

a) 触媒: 表1に同じ, 反応条件: 表1に同じ, 反応開始 15 時間目に測定

b) NTP $\mu\text{l}/\text{min}\cdot\text{ml}\cdot\text{catalyst}$

c) 表1参照

3・3 鉛化合物を添加したアルミナ担体

アルミナ担体に硝酸鉛を加えて熱処理を行なったのち、塩化パラジウムならびに塩化セシウムを担持した触媒によるエチレンのオキシシアン化を行なった。硝酸鉛の添加量は 酸化鉛換算で 11 wt% であった。結果を表3に示した。

アクリロニトリル選択率が鉛化合物の添加により向上しているが、触媒活性の経時低下はかなり大きい。

表3 アルミナ担体への鉛化合物添加効果^{a)}

鉛化合物 経過時間 (hr)	アクリロニトリル			
	あり		なし	
	生成速度 ^{b)}	選択率 ^{c)} (%)	生成速度 ^{b)}	選択率 ^{c)} (%)
20	0.28	90	0.17	85
74	0.13	90	0.06	80

a) 反応条件: 表1に同じ

b) NTP $\text{ml}/\text{min}\cdot\text{ml}\cdot\text{catalyst}$

c) 表1参照

3・4 触媒中の鉛化合物の形態

触媒のX線回折を行ない、鉛化合物の形態を検討した。X線回折グラムを図1に示した。

鉛化合物は硝酸鉛のかたちで添加したが、最初の 500°C での熱処理の段階で酸化鉛に変化していると思われる⁶⁾。調製した触媒のX線回折グラムを図1の(1)に示した。硫化鉛 (PbS) のX線回折グラム^{*7} (図1の(2))と比較すると、触媒中に硫化鉛の存在が認められる。また、触媒中には金属パラジウムの回折線が認められる。硫化水素気流処理により、塩化パラジウムは金属パラジウムに還元されるものと思われる。

エチレンのオキシシアン化を行なったあとの触媒のX線回折グラムを図1の(3)に示した。別に触媒を 330°C で塩化水素気流中で処理したあとでX線回折を行なったが、そのX線回折グラムは図1の(3)にはほぼ一致した。反応前後の硫黄ならびに塩素含量の変化(表4参照)を考慮すると、反応中、鉛は塩化物になっていると思われる。図1の(3)を(4)~(6)^{*7}と比較すると、鉛は単独の塩化物ではなく、塩化セシウムとの複合塩化物のか

図1 Pd-Cs-Pb-SiO₂ 触媒のX線回折グラム

X線: 29 kV, 14 mA, ターゲット: Cu (Ni フィルター)

(1): 触媒(反応前), (2): PbS, (3): 触媒(反応後)^{a)}, (4): (PbCl₂ + CsCl)^{b)}, (5): PbCl₂, (6): CsCl

a) 332~348°C, 4~7 気圧で 15 時間反応 (HCl 分率 3%)

b) PbCl₂ と CsCl の水溶液 (Pb/Cs=1/5) を蒸発乾固後, 330°C で 5 時間加熱処理

表4 触媒^{a)}の硫黄ならびに塩素含量

鉛化合物	成分	含量 (wt%)		増分 (増分計算値) ^{c)}
		反応前	反応後 ^{b)}	
あり	S	0.98	0.27	-0.71 (-0.71)
	Cl	2.22	4.01	1.79 (1.54)
なし	S	0.17	0.10	-0.07 (0.0)
	Cl	2.11	2.36	0.25 (0.0)

a) 触媒 (担持量 g-atom/l): Pd(0.13)-Cs(0.25)-[Pb(0.12)]-SiO₂

b) 反応条件: 温度 345°C, 圧力 4 気圧, 原料組成 (%): C₂H₄ 50, HCN 5, O₂ 10, HCl 3, 反応継続時間: 50 時間

c) 触媒成分が次のように変化したとして計算: 反応前 (Pd, CsCl, PbS) → 反応後 (Pd, CsCl, PbCl₂)

ちで存在するものと思われる^{*8}。

反応前後の触媒中の硫黄ならびに塩素分を分析した。分析結果を表4に示した。今、使用前の触媒では、パラジウムはパラジウム金属、鉛は硫化鉛 (PbS)、セシウムは塩化セシウムのかたちで存在し、使用後はパラジウムならびにセシウムは使用前と変わらず、鉛は塩化鉛 (PbCl₂) に変わったとして計算したのが表4の最後の欄の増分計算値である。増分の実測値と計算値はほぼ一致している。反応中、鉛は硫化物から塩化物に変化しているのであろう。

3・5 長期試験

鉛化合物を加えて処理したシリカゲル担体を用いた触媒について、大気圧下でエチレンのオキシシアン化反応の長期試験を行なった。

触媒は酢酸鉛を塩化鉛換算で 6.7 wt% 加えたシリカゾルを湯

*8 塩化鉛と塩化セシウムは複合塩化物 CsPbCl₃ を作る。このものは蒸気として存在し得るほど安定である^{6,7)}。

6) H. Bloom, J. W. Hastie, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2361 (1968).

7) H. Bloom, J. W. Hastie, *ibid.*, **72**, 2706 (1968).

5) 日本化学会編, “化学便覧基礎編 I”, 丸善 (昭 41) p. 92.

*7 硫化鉛、塩化鉛ならびに塩化セシウムのX線回折グラムは ASTM カードより引用した。

浴上で加熱してゲル化させたのち、アビセル[®]9を粘結剤として小球状に成型し、大気中で500℃で5時間、アビセルの除去と熱処理をした。ついで2章の方法により、塩化パラジウムの含浸、硫化水素処理ならびに塩化セシウムの含浸を行なった。

実験条件ならびに結果を図2に示した。1200時間にわたり活性低下は認められない。選択率は反応開始時から700時間目まで一定値87%を保ち、700～800時間目の所で、不明の原因により80%に下り、800時間以降は一定値80%を保っている。鉛化合物を含まない触媒について同じ条件で長期試験を行ない、図3に示した。鉛化合物の選択性向上効果は長時間維持される。鉛化合物を含まない触媒は初期活性は高いが、活性の経時低下が認められ、定常活性は鉛化合物を含む触媒の1.3倍程度と大差ない。

図2 鉛化合物添加処理触媒の長期試験

触媒量：10 ml, その他の反応条件は表1に同じ

図3 鉛化合物を含まない触媒の長期試験

反応条件は表1に同じ

3.6 加圧下の反応

鉛化合物を含む触媒による加圧下のエチレンのオキシシアン化反応を行なった。加圧下の反応は既報の方法と同じ方法により行なった¹⁾。触媒は前節の触媒と同じロットの触媒を用いた。反応条件ならびに結果を表5に示した。

アクリロニトリル生成速度は、加圧によりほぼ圧力に比例する割合で増加している。この傾向は鉛化合物を含まない触媒と同じである¹⁾。選択率は1気圧と4.4気圧とであまり変わらない。

鉛化合物を含む触媒を用いて、5気圧で50時間、エチレンのオキシシアン化反応を行なった。結果を図4に示した。

表5 反応圧の影響(1)^{a)}

圧力 (atm)	アクリロニトリル	
	生成速度 ^{b)}	選択率 ^{c)} (%)
1	0.07	93
4.5	0.34	91

a) 触媒(担持量 g-atom/l): Pd(0.13)-Cs(0.26)-Pb(0.12)-SiO₂, 温度: 337℃, 原料組成(%): C₂H₄ 50, HCN 5, O₂ 10, HCl 3
b) NTP ml/min・ml・catalyst
c) 表1参照

図4 加圧下のエチレンのオキシシアン化

触媒：表5の実験に同じ (Pd-Cs-Pb-SiO₂), 反応条件：圧力5気圧, 温度: 345℃, 触媒量: 30 ml, 空間速度: 1800 hr⁻¹, 原料組成: 表5に同じ

1気圧では活性低下のなかった触媒でも、5気圧にすると活性低下が起こった。活性低下比速度^{*10}は $1.9 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ であった。同じ条件下での鉛化合物を含まない触媒の活性低下比速度は $1.4 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ であり¹⁾、両者にはあまり差がない。しかし、鉛化合物を含まない場合、アクリロニトリル選択率にも若干の経時低下が認められたが、鉛化合物を含む触媒の場合、選択率は経時低下していない。

圧力を7～8気圧に上げると、アクリロニトリル生成速度に頭打ちが見られた。さらに、圧力を9気圧から10気圧に上げるとアクリロニトリル生成速度の減少が見られた。

4 結 論

(1) パラジウム-セシウム触媒に鉛化合物を添加すると、アクリロニトリル選択率が向上した。

(2) シリカゲルに担持したパラジウム-セシウム触媒に対する鉛化合物の添加量は、塩化鉛として6.7 wt% 付近が良い。鉛化合物を添加したシリカゲルの熱処理温度は500～600℃が良い。

(3) パラジウム-セシウム-鉛-シリカ触媒は常圧下の1200時間の長期反応試験では活性低下が見られなかった。しかし、5気圧における反応では活性低下が認められた。

(4) パラジウム-セシウム-鉛-シリカ触媒中の鉛は、オキシシアン化反応中、塩化セシウムとの複合塩化物のかたちで存在すると思われる。

発表を許可された会社当局、X線回折ならびに元素分析をお願いした当研究所の分析グループの諸氏、実験に協力された佐藤喜晴、西丸弘次、古田俊雄、須賀一夫氏に深謝します。

*9 結晶セルロース(旭化成製)。

*10 表1参照。