べた範囲内では W/F 比によらずほぼ一定値を与え副生物をまったく生成しなかったから、ヘプテン選択率は 100% に達するという結果になった (図 4)。

以上のように、 n -ヘプタンの直接脱水素によるヘプテン類の生成において、hFA 触媒は W/F 比の限られた条件下 (選択率 90% を得るには W/F 比 < 0.16 hr) で操作する必要があるが、

hFAK 触媒はより広い範囲にわたる W/F 比で操作しても従来困難とされていた 100% 選択率を達成できることが本研究で明らかになった。

終りに本実験の一部に協力された本学学生福島世紀君に謝意を表します。

エチレンのオキシシアン化における塩化水素の役割と触媒表面の状態^{*1,*2}

(昭和 45 年 12 月 25 日 受理)

中 島 齊^{*3}

エチレンとシアン化水素と酸素とからのアクリロニトリル合成反応 (エチレンのオキシシアン化) におけるパラジウム触媒の状態ならびに塩化水素の役割を検討した。反応中、触媒は強く結合したシアン基 (おそらくシアンイオンに近い状態にある) に覆われた状態にあることがわかった。このため、アクリロニトリル生成速度が小さくなっているが、それ以上にアセトニトリル、塩化ビニール、炭酸ガス生成などの副反応が抑制され、アクリロニトリルが高選択的に生成し得たのであろう。

塩化水素を添加するとオキシシアン化が促進されるのは、シアンイオン-パラジウム-塩素イオンの間の相互作用によりパラジウム-シアンイオンの結合が活性化されるためと思われる。そのさい、オキシクロル化がほとんど起こらないのは、前記相互作用によりパラジウム-塩素イオンの結合が不活性されるためと思われる。

1 緒 言

オレフィン化合物のシアン化水素と酸素による酸化的シアン化反応、オキシシアン化 (Oxycyanations) は小南により 1964 年に発見され、展開された反応である¹⁻⁴⁾。

オキシシアン化は (1) の一般式で表わされ、パラジウム元素を主触媒として、200~450°C の温度で進行する気相接触反応である。

オキシシアン化は反応形式、主触媒種などから考えて、オキシアセトキシ化などと同じように、小南の提唱したオキシアニオン化反応群に属する反応であるが⁵⁾、塩化水素が反応を促進する効果を持つ²⁻⁴⁾ など多くの動力学的特徴を持っている。

本報では、エチレンのオキシシアン化によるアクリロニトリル合成反応をとりあげ、もっとも基本的な触媒である担持パラジウム触媒への吸着種の挙動を調べ反応機構を検討した。

2 実 験

実験には通常の常圧流通式固定床反応装置を用いた。反応器には外径 20 mm のパイレックスガラス製 U 字管を用い、かきまぜ機付の溶融塩浴で加熱した。分析には水素炎イオン化ガスクロマトグラフ (島津製作所製, GC-3 AF) を用いた。分離カラムは Porapak R (3 m) を 142°C にて用いた^{*4)}。炭酸ガス、一酸化炭素、酸素の分析には熱伝導度セルガスクロマトグラフ (島津製作所製, GC-3 AH) を用いた。シアン化水素は Porapak R を充填したカラムで分析できるが、シアン化水素の管壁への吸着が起り、分析精度は高くない。

触媒は塩化パラジウムをシリカゲル (洞海化学製, S-25 A) あるいは活性アルミナ (Ketjen 製, CK-300) に常法により含浸担持後、水素気流中、300°C で 3 時間処理し、還元した。パラジウムの担持量は 0.1 g-atom/l である。

エチレンは岩谷産業より購入した重合グレードのボンベ詰品をそのまま用いた。シアン化水素は濃硫酸とシアン化ナトリウム水溶液とから常法により調製し、加温した塩化カルシウム管を通して乾燥後、氷水浴中に保存したものを用いた。酸素、窒素、塩化水素はボンベ詰市販品をそのまま用いた。

シアン化水素の送入は、氷水浴中に保持した液体シアン化水素中に細かい泡状の窒素を通す同伴蒸発法によった。シアン化水素の送入量は液体シアン化水素の重量減とガスクロマトグラフによる分析で行ない、両者は一致した。

反応条件は特に断らない限り、温度は 300°C、空間速度は 5100 hr⁻¹、触媒量は 2 ml で石英砂で 10 ml に希釈して用いた。標準の反応ガス組成は、エチレン、シアン化水素、酸素をそれぞれ 18, 3.2, 6.6 vol% 含み、残りは窒素とヘリウムである。塩化水

*1 この報文を「オキシシアン化反応機構の研究 (第 1 報)」とする。

*2 第 27 回触媒討論会 (昭和 45 年 10 月) で口頭発表。

*3 Hitoshi NAKAJIMA 旭化成工業株式会社技術研究所：東京都板橋区中台 3 丁目。

1) 小南直也, 中島 齊, 田村亘弘 (旭化成), 日特公昭 44-19244.

2) 小南直也, 中島 齊, 木村武夫, 桜井勲男 (旭化成), 日特公昭 42-48035, 42-63951, 42-80895.

3) 小南直也, 中島 齊, 田村亘弘, 木村武夫, 桜井勲男, 日化年会予稿集 N, 358, 359 (昭 42).

4) N. Kominami, H. Nakajima, T. Kimura, M. Chono, N. Tamura, T. Sakurai, *Bull. Japan Pet. Inst.*, 13 (1) 109, (1971).

5) 小南直也, 有機合成協会誌, 27, No. 3, 219 (昭 44).

*4 塩化ビニルを定量する場合は 90°C で用いた。

素を加える場合は、その分だけ流量を増した。

3 結 果

3.1 反応の特徴

パラジウム-シリカゲル触媒によるエチレンのオキシシアン化反応の時間経過を図1に示した。アクリロニトリル生成速度は反応開始時に急激に低下し、反応開始の80分後には初期の1/10になった。副反応のエチレンへのシアン化水素の附加によるプロピオニトリルの生成速度は反応開始後60分間は増加の傾向を示す。60分以後は、アクリロニトリルと同様な経時低下をたどった。アセトニトリルの生成は、反応初期を除いてきわめて少ない。

同じ触媒での、供給ガス組成の変動に対するアクリロニトリルならびにプロピオニトリル生成速度の応答を表1に示した*5。アクリロニトリル生成速度は、エチレン分圧の変動にもっとも敏感で、正の応答を示す。シアン化水素分圧の変動にはわずかに負の応答を示し、酸素分圧の変動にはわずかに正の応答を示した。プロピオニトリル生成速度は、エチレン分圧の変動にはアクリロニトリル生成速度と同じ程度に正の応答を示し、エチレン分圧は両者にはほぼ同じ次数で寄与していることが示唆される。プロピオニトリル生成速度はシアン化水素分圧の変動には、アクリロニトリルとは逆に、正のほぼ1次の応答を示し、酸素分圧の変動にはアクリロニトリルとは逆に負の応答を示している。

3.2 シアン化水素供給停止に対する応答

パラジウム-シリカゲル触媒で3時間のオキシシアン化反応を

図1 反応の経過

符号 —●—: アクリロニトリル, —○—: プロピオニトリル
触媒: パラジウム-シリカゲル 2 ml, 反応条件: 温度 300°C, 空間速度 5100 hr⁻¹, 原料気体組成: エチレン 18%, シアン化水素 3.2%, 酸素 6.6%

表1 パラジウム-シリカゲル触媒での反応の動力学的応答

原料中の各成分の分圧の変動	アクリロニトリル生成速度 ^{a)}	プロピオニトリル生成速度 ^{a)}
標準組成 ^{b)}	100	100
エチレン ^{c)} → 1/2	72	76
シアン化水素 ^{c)} → 1/2	109	50
酸素 ^{c)} → 12	90	121

a) 標準組成時の速度を基準(100)とした時の相対値, 標準組成時の生成速度: アクリロニトリル 7.8 NTP μl/min, プロピオニトリル 8.3 NTP μl/min.

b) 標準組成: エチレン 18.3, シアン化水素 3.2, 酸素 6.6%, 温度 300°C, 空間速度 5100 hr⁻¹.

c) 他の成分分圧ならびに反応条件は標準組成のランに同じ.

*5 図1のランと同じ条件で30時間反応を行なったのち、供給ガス組成の変動を行なった。

図2 シアン化水素停止に対する応答

符号 —●—: アクリロニトリル, —○—: プロピオニトリル,
—□—: アセトニトリル
触媒, 反応条件: 図1に同じ

行なったのち、シアン化水素のみの供給をとめた。図2に示したように、シアン化水素の供給を止めたあとでも、長時間にわたってアクリロニトリルの生成(流出)が認められた。一時的にはシアン化水素供給時以上のアクリロニトリル生成速度が観測された。アセトニトリルは反応中ならびにシアン化水素の供給を止めた直後にはほとんど認められなかったが、シアン化水素を止めた後で、アクリロニトリル生成速度が極大を示した頃から、アクリロニトリルの生成と並行的にアセトニトリルの生成が認められた。プロピオニトリルは、シアン化水素の供給を停止すると急激に減衰した。シアン化水素停止後のアクリロニトリルの総生成量は 75 μg-mol, アセトニトリルは 19 μg-mol で、プロピオニトリルはきわめて少なかった。

表2に示したように、オキシシアン化を行なったパラジウム-シリカゲル触媒を、反応温度(300°C)で、窒素、塩化水素あるいは水素気流中で処理してもアクリロニトリル等のニトリルの生成はきわめてわずかであった。しかも、これらのニトリルの生成速度は急激に経時減衰した。オキシシアン化中、これらのニトリルのかたちでの触媒への強吸着量はきわめて少ないと思われる。

表2 オキシシアン化後のパラジウム-シリカゲル触媒の窒素等による洗い出し

処理ガス	生成物	生成量 ^{a)}
N ₂ (100%)	アクリロニトリル	0.17
HCl (6%)-N ₂	〃	1.68
H ₂ (6%)-N ₂	プロピオニトリル	0.68
C ₂ H ₄ (17.8%)-HCl (6.3%)-O ₂ (6.3%)	アクリロニトリル	156

a) μg-mol

3.3 触媒のシアン化水素処理

新鮮なパラジウム-シリカゲル触媒を4.2%のシアン化水素気流中(流量 137 NTP ml/min, 残りは窒素)で1時間、300°Cで処理後、10分間窒素置換してから、エチレン-酸素混合気流(エチレン 18%, 酸素 6.6%, 残りは窒素, 流量 170 NTP ml/min)による洗い出しを行なった。

結果を図3に示した。アクリロニトリル、アセトニトリルならびにプロピオニトリルの生成が認められた。図2に示した反応処理の触媒と比べると、エチレン-酸素混合ガスによる洗い出しのさいのアクリロニトリル生成速度の減衰が速い。反応処理の場合、

約 140 分で初期の 1/10 に減衰するのに対し、シアン化水素処理の場合には約 40 分で初期の 1/10 に減衰する。また、シアン化水素処理の場合には、洗い出しの開始時から比較的多量のアセトニトリルの生成が認められる。アクリロニトリル、アセトニトリル、プロピオニトリルの総生成量は、それぞれ 77, 23, 9 $\mu\text{g}\cdot\text{mol}$ であった。

3.4 エチレン気流による洗い出し

1 時間のオキシシアン化を行なったパラジウム-シリカゲル触媒を、5 分間の窒素置換の後、エチレン気流（エチレン分率 19%，残りは窒素，流量 165 NTP ml/min）で洗い出しを行なった。図 4 の A に示したように、アクリロニトリルとプロピオニトリルが同程度生成した。プロピオニトリルのアクリロニトリルとの比率は時間とともに増加している。

図 4 エチレンによる洗い出し

符号：図 2 に同じ，触媒：図 1 に同じ，A；反応処理の触媒（反応条件：図 1 に同じ），B；シアン化水素処理の触媒（処理条件：図 3 に同じ），エチレンによる洗い出し条件（A, B 共通）：エチレン分率 23%

パラジウム-シリカゲル触媒をシアン化水素気流中で処理したのち、エチレン気流による洗い出しを行なった。図 4 の B に示したように、プロピオニトリルの方がアクリロニトリルより多量生成している。プロピオニトリルのアクリロニトリルとの比率は時間とともに減少している。

3.5 シアン化水素処理とシアン化水素-酸素混合ガス処理の違い

反応処理，シアン化水素処理あるいはシアン化水素-酸素混合ガス処理したパラジウム-活性アルミナ触媒をエチレン-酸素混合ガスで洗い出し，応答を調べた。結果を図 5，図 6 の A ならびに

図 3 シアン化水素処理触媒のエチレン-酸素混合ガスによる洗い出し

符号：図 2 に同じ，触媒：図 1 に同じ
シアン化水素処理条件：シアン化水素分率 4.2%，処理時間 60 min，エチレン-酸素による洗い出し条件：エチレン分率 18.8%，酸素分率 6.5%

図 5 シアン化水素停止に対する応答 ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$)

符号：図 2 に同じ，反応条件：図 1 に同じ

図 6 エチレン-酸素混合ガスによる洗い出し ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$)

(A)：シアン化水素処理触媒，処理条件は図 3 に同じ，(B)：シアン化水素-酸素混合ガス処理触媒，処理条件：シアン化水素分率 4.2%，酸素分率 8.6%，処理時間 60 min，符号：図 2 に同じ，エチレン-酸素混合ガスによる洗い出し条件：図 3 に同じ

B に示した。

いずれのランでもエチレン-酸素混合ガスによる洗い出しのさいにアクリロニトリルの生成が認められた。アクリロニトリルの減衰挙動を比べて見ると，シアン化水素処理をした触媒がもっとも速やかであり，反応処理をした触媒とシアン化水素-混合ガス処理した触媒は似た挙動を示し，シアン化水素処理の触媒よりゆるやかに減衰している。

3.6 塩化水素の役割

オキシシアン化反応中に塩化水素を添加すると，アクリロニトリル生成速度が大幅に増大することが認められた⁶⁾。塩化水素共存下のオキシシアン化のさいでも，途中でシアン化水素の供給を止めても，やはりアクリロニトリルの生成が継続して認められた。このさい，パラジウム-シリカゲル触媒 2 ml（パラジウム含量 200 $\mu\text{g}\cdot\text{atom}$ ）につき，アクリロニトリルの生成量は 175 $\mu\text{g}\cdot\text{mol}$ であった。一方，同じ触媒種ならびに触媒量で塩化水素を添加し

6) 小南直也，中島齊，木村武夫，丁野昌純，桜井勲男，石油学会誌投稿中。

ないオキシシアン化のあとで、エチレン-酸素-塩化水素混合ガスで洗い出した場合のアクリロニトリルの生成量は $156 \mu\text{g}\cdot\text{mol}$ で両者にはあまり差がない。反応中、触媒に強吸着しているシアン化水素あるいはその後継体の量は塩化水素の有無に影響されないようである。エチレン-酸素混合ガスによる洗い出しのさいでも、塩化水素によりアクリロニトリルの生成が促進された。その結果、アクリロニトリルの減衰が速かになり、初期の 30 分で 1/10 に減衰した。

パラジウム-シリカゲル触媒上に 300°C でエチレンと塩化水素と酸素の混合ガスを送ると、主として塩化ビニルが生成した。表 3 にこの触媒上でのエチレンのオキシシアン化とオキシクロル化の相互効果を示した。オキシシアン化が塩化水素の共存により大幅に促進されるのに反し、オキシクロル化はシアン化水素の共存により大幅に抑制される。シアン化水素共存下では、塩化水素濃度を大幅に増しても、オキシクロル化速度はあまり変わらない。

表 3 オキシシアン化とオキシクロル化^{a)}

HCN (%)	HCl (%)	アクリロニトリル生成速度 ^{b)}	塩化ビニル生成速度 ^{b)}
0.0	6.6	c)	3.3
3.4	0.0	4.9	0.0
"	6.6	55	0.20
2.7	27	d)	0.25

a) 触媒：パラジウム-シリカゲル，反応温度 300°C ，エチレン分率 18%，酸素分率 6.6%

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

c) オキシシアン化を行なったのち、シアン化水素の供給を止め、その 40 分後に測定した。塩化ビニルの生成速度はほぼ定常値に達していた。

d) 別な実験から、塩化水素 6.6% の觸と同程度のアクリロニトリル生成速度と推定される。

3.7 プロピオニトリルの酸化脱水素

パラジウム-シリカゲル触媒の 300°C でのプロピオニトリルの酸化脱水素活性を検討し、表 4 に示した。プロピオニトリルからのアクリロニトリル生成速度は単流収率で 1% 程度ときわめて小さく、かつ塩化水素により促進されない。

表 4 プロピオニトリルの酸化脱水素^{a)}

原料組成 (%)	プロピオニトリル		アクリロニトリル		アセトニトリル	
	HCN	HCl	生成速度 ^{b)} (単流収率) ^{c)}		生成速度 ^{b)} (単流収率) ^{c)}	
0.01	3	0	0.15	(0.9)	1.4	(8.5)
"	0 ^{d)}	0	0.16	(0.9 ₄)	1.4	(8.5)
"	0	6	0.15	(0.9)	2.6	(15.7)

a) 触媒：パラジウム-シリカゲル，酸素分率 6%，原料ガス流量 165 NTP ml/min (空間速度 4950 hr^{-1})。

b) NTP $\mu\text{l}/\text{min}$ 。

c) %。

d) シアン化水素の供給は止めたが、触媒はシアノ基で覆われていると思われる。

4 考 察

4.1 オキシシアン化中の触媒

3.1~3.4 より、オキシシアン化中の触媒にはシアノ基含有体が強吸着しているものと思われる。図 6 に示したように、シアン化水素-酸素混合ガスで処理した触媒とシアン化水素処理触媒とではエチレン-酸素混合ガスによる洗い出しのさいのアクリロニトリルの減衰挙動が異なり、前者の方が減衰がゆるやかである。両処理の間でシアノ基含有体と触媒との結合の強さが違っており、シアン化水素-酸素混合ガスで処理した触媒の方により強い結合が示唆される。図 5 に示したように、オキシシアン化反応ガス（以下反応ガスと略称する）で処理した触媒はシアン化水

素-酸素混合ガスで処理した触媒に近い減衰挙動を示している。このことから、オキシシアン化中、触媒に強吸着しているのはシアン化水素の酸化体と推測できる^{*6}。パラジウム-シリカゲル触媒の場合も、図 2 ならびに図 3 に示したエチレン-酸素混合ガスによる洗い出しのさいの、初期の減衰挙動を見ると、反応処理をした触媒の方がシアン化水素処理をした触媒より減衰がゆるやかであり、上記の推論が支持される。

反応ガス処理をした触媒あるいはシアン化水素処理の触媒をエチレンで洗い出すとアクリロニトリルならびにプロピオニトリルが生成した。いま、触媒へ強吸着しているシアノ基含有体を (H_xCN^*) あるいは (CNO_w^*) で表し、エチレンによる洗い出しのさいのアクリロニトリルならびにプロピオニトリルは (2) あるいは (3) 式にしたがって生成すると考えて見る。シアノ基含有体が (H_xCN^*) であれば、アクリロニトリル $\leq$ プロピオニトリルとなり、(CNO_w^*) であればアクリロニトリル $\geq$ プロピオニトリルとなるであろう。実験結果より、アクリロニトリル $<$ プロピオニトリルであるから、シアノ基含有体を (H_xCN^*) とみなす。図 4 の結果より、洗い出しのさいに生成したアクリロニトリルとプロピオニトリルより (2) 式にしたがって X を求めると^{*7}、反応処理をした触媒では $X=0.05$ 、シアン化水素処理をした触媒では $X=0.6$ となり、反応処理をした触媒の方がずっと X が小さい。さらに、強吸着シアノ基含有体の (2) 式以外の反応を無視できると仮定すれば^{*8}、強吸着シアノ基含有体の、少なくとも大半はシアノ基と推論される。

$$\text{C}_2\text{H}_4 + (\text{H}_x\text{CN}^*) = \frac{1-X}{2} \text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CN} + \frac{1+X}{2} \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN} \quad (2)$$

$$\text{C}_2\text{H}_4 + (\text{CNO}_w^*) = \frac{1+2W}{2} \text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CN} + \frac{1-2W}{2} \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN} \quad (3)$$

オキシシアン化条件下で生成するプロピオニトリルは、その生成速度が反応初期に経時増大すること、生成速度がほぼシアン化水素分圧に比例すること、シアン化水素の供給を中断すると急激に減衰すること、アクリロニトリルへの逐次反応は遅いことから、シアノ基で覆われた触媒上に弱く吸着したシアン化水素とエチレンとの反応で生成するものと思われる。

触媒上にあるシアノ基の電荷の有無について、本報告の実験から決定できないが、パラジウムの電気陰性度はシアノ基のそれよりも小さいであろうから^{*9}、パラジウムからシアノ基への電子の移動が起こって、触媒上のシアノ基はある程度シアノイオンに近い状態にあると考えて差支えないであろう。シアノ基で覆われた

*6 シアン化水素の酸化体とはたとえばシアノ基のようなものである。

*7 $X = (1 - Y) / (1 + Y)$ 。ただし、 $Y = \text{アクリロニトリル} / \text{プロピオニトリル}$ 。後述する副反応^{*8}を無視できるという仮定の上に計算した。

*8 シアノ基含有体中の水素原子の関与する (2) 式以外の反応としては、エチレンの水素添加によるエタンの生成、水素分子の生成あるいは水素原子としての触媒への残存が考えられるが、これらの反応についての検討は行っていない。

*9 パラジウムの電気陰性度は 2.2、シアノ基の電気陰性度は炭素の電気陰性度 (2.5) と窒素の電気陰性度 (3.0) の中間に入るであろう。

パラジウム触媒のオキシシアン化触媒活性はシアン化カリウムを添加したパラジウム触媒の活性にほぼ等しいことも前記の推論の裏付けとなるであろう⁷⁾。

4・2 塩化水素の役割

塩化水素によりオキシシアン化が促進されるが、反応中、触媒に強吸着するシアン基の量は塩化水素を共存させても変わらない。また、オキシシアン化処理をした触媒をエチレン-酸素混合ガスにより洗い出すさいに塩化水素を添加しても、アクリロニトリル生成速度の増大が認められた。以上の事柄から、塩化水素の共存によりシアン基の強吸着量が減らされてオキシシアン化が促進されたのではなく、塩化水素の共存によりパラジウム-シアン基の結合が活性化されオキシシアン化が促進されたということが考えられる。

錯体において、2種類の配位子が同一中心金属上に混在すると、錯体の吸収波長帯が相互に接近する。すなわち、おのおの単独錯体の吸収領域の中間に混成錯体の吸収が現われることが知られている⁸⁾。錯体の安定性に対する配位子の効果は、吸収波長帯の位置により分光化学系列として序列付けられている。上の現象は強い配位子と弱い配位子が混在すると、配位子間におそらく中心金属を通して相互作用が起り、強い方の配位子の配位は弱められ、弱い方の配位子の配位は強められると理解される。

このような錯体における配位子の混在効果をもとに、オキシシアン化における塩化水素の役割を考察した。オキシシアン化では、パラジウム上にシアンイオンという分光化学系列で序列が高く、結合の強い配位子と、塩化水素から来た塩素イオンと云う分光化学系列で序列が低く、弱い配位子が混在し、相互作用が起り、元来強いシアンイオンの配位が弱められ、元来弱い塩素イオンの配位が強められるのであろう。オキシシアン化において、塩化水素はパラジウムとシアンイオンの強過ぎる結合を弱めることにより、いい換えるとシアンイオンを活性化することにより、反応を促進するのであろう。

パラジウム触媒によるエチレンのオキシクロル化はシアン化水素の共存により大幅に抑制される。このさい、塩化水素分圧を大幅に増加しても、オキシクロル化速度はあまり変わらない。シアン化水素共存下でも塩化水素の吸着は弱くないように思われる。シアン化水素のオキシクロル化抑制作用はシアン化水素による塩化水素の吸着抑制にもとづくものとは考えにくい。先に議論したように、シアンイオンと塩素イオンの相互作用により、パラジウムと塩素イオンの結合が強められ、いい換えると塩素イオンが不活性化された結果、オキシクロル化が抑制されたと考えるのが妥当と思われる。塩化水素の促進作用とシアン化水素の抑制作用が同程度であること、すなわち、オキシシアン化は塩化水素により十数倍に促進され、オキシクロル化は逆にシアン化水素により十数分の一に抑制されることも、この二つの効果が相互作用的に結び

ついていることを示唆している。

4・3 その他の可能なオキシシアン化の経路

3・7 に示したように、プロピオニトリルの酸化脱水素速度は遅く、オキシシアン化はプロピオニトリル経由ではないと思われる。

オキシシアン化が塩化ビニルを経由する可能性も、塩化ビニルからアクリロニトリルへの転化速度が、エチレンのオキシシアン化速度の 1/100 以下であることから否定されると思われる⁹⁾。

4・4 副反応について

パラジウム-シリカゲル触媒でのオキシシアン化のさい、アセトニトリルの生成はきわめてわずかしき認められないが、途中でシアン化水素を止めて 10 分程度経過すると、アセトニトリルの生成が顕著に認められるようになった。アセトニトリルはアクリロニトリルあるいはプロピオニトリルの接触酸分解により生成するものと思われるが、パラジウムがシアン基で覆われると、その接触酸分解活性も小さくなるのであろう。図3に示したように、シアン化水素処理をしたパラジウム-シリカゲルをエチレン-酸素混合ガスで洗い出す場合は、洗い出しの最初からアセトニトリルの生成が顕著に認められた。この事実も、オキシシアン化下の触媒は単にシアン化水素を吸着している状態とは異なった状態にあることを示している。

燃焼反応（炭酸ガスならびに一酸化炭素の生成）にもアセトニトリルと同じ傾向が認められた。

触媒をシアン基で覆うことはアクリロニトリル生成速度を小さくしているが、それ以上に副反応のアセトニトリル、炭酸ガス、一酸化炭素あるいは塩化ビニルの生成速度を小さくしているものと思われる。触媒がシアン基で覆われていることが、アクリロニトリルが高選択率で得られることに貢献しているのであろう。

5 結 論

パラジウム触媒によるエチレンのオキシシアン化において、

(1) 触媒は強く結合したシアン基（シアンイオンに近い状態にあると思われる）に覆われた状態にあり、そのため副反応が抑制されてアクリロニトリルが選択性良く生成するものと思われる。

(2) 塩化水素の促進効果は、シアンイオン-パラジウム-塩素イオンの相互作用の結果、シアンイオン-パラジウムの結合が活性化されるためと思われる。そのさい、オキシクロル化がほとんど起こらないのは、前記相互作用の結果、塩素イオン-パラジウムの結合が不活性化されるためと思われる。

発表を許可された会社当局、本研究に先行し、本研究を行なう動機となったオキシシアン化反応プロセスの研究に参画された旭化成技術研究所の諸氏（リーダーの小南直也博士、同僚の田村亘弘、木村武夫、丁野昌純、桜井勲男を始めとした諸氏）に深謝致します。

7) 中島 齊, 工化, 74, 1549 (1971).

8) 無機化学全書 XV-2, 錯塩, 264 (丸善).

9) 小南, 中島, 木村, 桜井, 工化誌投稿中.