— ノ — ト —

(日本化学会誌, 1981, (11), p. 1825~1827)

© 1981 The Chemical Society of Japan

液相固定床操作における銅-シリカ-マグネシア系の アクリルアミド合成触媒の安定性と再生¹⁾²⁾

(1981 年 2 月 23 日 受理)

林 弘*・西 博 義**・岡崎 達也

1 緒 言

アクリルアミドの製造は、アクリロニトリルを濃硫酸 (84.5% : $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) で加水分解してアミドの中性硫酸塩とし、これをアンモニア、石灰などで中和する方法で行われてきたが³⁾、多量の塩類を副生するために複雑な濃縮、晶析工程が必要である。その後、銅系触媒による接触プロセスが開発されたが⁴⁾⁵⁾、Raney 銅, Ullmann 銅などを懸濁触媒として用いている⁴⁾。Raney 銅のような活性金属微粉末は空気との接触で着火するほど酸素に敏感であるから、懸濁床では触媒循環における分離、再生工程が大きな負荷となり、接触プロセスの特質を活かすためには安定な固定床触媒の開発が望まれる。

著者らは、ピリジン構造をもつ不溶性高分子⁶⁾、マグネシアおよびシリカ-マグネシア⁷⁾について、その調製法と性質を報告したが、さらに、これらを担体としてギ酸銅(II)を含浸させ、水素気流中で分解することにより各種の還元銅担持触媒を得た²⁾。まず、懸濁触媒としてニトリル類の加水分解における活性とアミド選択率を調べた結果、とくに銅-シリカ-マグネシアがアクリルアミドの生成にすぐれた性能を示すことがわかった²⁾。

本報では、アクリロニトリルの加水分解について銅-シリカ-マグネシアが固定床触媒として安定に活性を維持することを示し、溶存酸素の影響および劣化触媒の再生について検討した結果を報告する。

2 実 験

空气中、500°C で 5 時間焼成したシリカ-マグネシア⁷⁾にギ酸銅

徳島大学工学部化学工学教室, 770 徳島市南常三島町

** 和歌山工業高等専門学校, 649-15 御坊市名田町野島

1) この報文を“ニトリルからアミドへの接触変換 (第 2 報)”とする。

2) 前報(第 1 報), H. Hayashi, H. Nishi, Y. Watanabe, T. Okazaki, *J. Catal.*, 69, 44(1981).

3) 神原 周, “アクリロニトリル—その化学と工業”, 技報堂 (1959) p. 46.

4) 大塚英二, 高橋 達, 松田藤夫, 橋本順義, 化学工学, 38, 626(1974).

5) D. C. MacWilliams, in “Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology”, 3rd ed., Vol. 1, Wiley (1978) p. 298.

6) H. Hayashi, M. Mori, N. Shigemoto, T. Okazaki, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 17, 128(1978).

7) H. Hayashi, K. Kurokawa, W. Hosokawa, T. Tanaka, T. Okazaki, *J. Catal.*, 66, 49(1980).

(II) を含浸させて 80°C で一夜減圧乾燥すると無水塩を担持した状態となる。この青白色の前駆体 (14~20 メッシュ) を内径 4 mm のガラス製 U 字管の上昇部に充てんし、水素を通しながら 300°C に 1 時間加熱すると還元銅に特徴的な輝きをもつ赤黒色の触媒を得る。銅含量は 20 wt%, 充てん長は 17 cm/g である。室温まで冷却したのち空気との接触を避けるため窒素雰囲気下で反応管に脱イオン水を満たし、80°C の油浴に浸してアクリロニトリル水溶液 (0.2 mol/l) を連続的に供給した。流出液を間欠的に採取してガスクロマトグラフィー²⁾によりアクリロニトリル、アクリルアミドおよびエチレンシアノヒドリン (3-ヒドロキシプロピオニトリル) を分析した。原料の水は脱イオン水に窒素を吹き込みながら煮沸したのち窒素下に放冷したものを用いた。溶存酸素の影響を調べた場合の水は室温で酸素または空気を飽和させたものである。

3 実験結果および考察

3.1 固定床操作における触媒活性の安定性

銅-シリカ-マグネシアに一定条件で 70 時間にわたって連続的にアクリロニトリル水溶液の供給をつづけたところ、図 1 のように、ニトリルの変換率は一定値を維持することがわかった。選択的にアクリルアミドが生成し、アクリル酸や二重結合の水和によるシアノヒドリンの生成、重合などの副反応は起こっていない。70 時間の通液後、触媒の外観は初期と何の変化も認められなかった。

Fig. 1 Stability of catalyst activity in fixed-bed flow operation

○ : Conversion of acrylonitrile

● : Selectivity to acrylamide

Catalyst : 20% Copper-on-silica-magnesia 1.0 g

Conditions :

Temperature ; 80°C, Feed rate ; 8.9 ml/h,

Nitrile ; 0.2 mol/l

Fig. 2 Rate data for hydrolysis of acrylonitrile over copper-on-silica-magnesia

Temperature : 80°C, Nitrile : 0.2 mol/l

Solid line : Calculated from Eq. (1), using values of $k=0.022_8$ (mol/g-cat·h), $K_A=0.63_1$ and $K_B=10.8_7$ (l/mol).

3.2 速度論的挙動

銅系触媒によるニトリルの加水分解では、変化率が高くなると一次速度則からのずれが認められるようになる²⁾。懸濁触媒による反応結果からは、触媒の経時劣化によるものか生成物による抑制かは判別できないので、銅-シリカ-マグネシアを固定床触媒として用い、アクリロニトリルの加水分解挙動を調べた。

一定の通液条件では図1のように定常活性を示すので劣化によるものではないことがわかるが、さらに、通液速度をかえて変化率に対する滞留時間の影響を調べた結果が図2である。

速度定数を k 、ニトリルおよびアミドの吸着定数をそれぞれ K_A および K_B とすると、速度は

$$r_A = \frac{k K_A C_A}{1 + K_A C_A + K_B C_B} \quad (1)$$

で表わされ、懸濁触媒では $K_A=0.63_1$, $K_B=10.8_7$ (l/mol) の値を得た²⁾。図2の実線は、この K_A , K_B 値と $k=0.022_8$ (mol/g-cat·h) から計算したもので、固定床の実測値とよく一致していることがわかる。式(1)に適合し、 $K_A \ll K_B$ であることは、アミドが強く吸着するためニトリルの変化率の高い領域では定常的にアミドによる抑制を受けて一次速度則から期待されるほどには変化率が伸びないことを示している。したがって、高濃度のニトリルを供給することも不利となろう。

3.3 原料液中の溶存酸素の影響

原料の脱気には十分の注意を払えば、銅-シリカ-マグネシアは固定床触媒として安定に定常活性を維持し(図1)、通液速度を適当に選べば80%の変化率でも高選択率でアクリルアミドを取得することがわかったが(図2)、固定床触媒における問題は、脱気に注意してもなお極微量の溶存酸素が残留し、長期間の通液において累積的に触媒に捕捉されて劣化にいたる懸念であろう。

脱気原料では図1のように70時間以上の安定性が確かめられているので、原料への酸素混入の極限として、室温で酸素(初期24時間)または空気(24~360時間)を飽和させた原料液を供給し、図3の結果を得た。脱気原料では観察されなかった色調変化が触媒層先端から帯状に進行し、まず黄土色の帯が、ついで光沢のない黒色帯が認められた(図3-(b))。それぞれ $\text{Cu}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Fig. 3 Effect of dissolved oxygen in feed on activity (a) and color change in the catalyst bed (b) during 360 hr on stream

Reaction conditions : Same as Fig. 1.

I : Oxygen-saturated water, II : Air-saturated water
○ : Conversion of nitrile, ● : Selectivity to amide

Fig. 4 Regeneration of catalyst by hydrogen reduction

Reaction conditions : Same as Fig. 1.

Dashed lines : Deactivated level. White symbols : Conversion of nitrile. Black symbols : Selectivity to amide. Triangles : Fresh catalyst.

および CuO と推定される。

銅系触媒によるアクリルアミド合成では、有効成分は還元銅と信じられているが³⁾、興味深いことに、黄土色帯が広がるにつれて徐々に変化率が増大し(図3-(a))、この間、選択的にアミドが生成している。180時間で黄土色帯が層出口に達すると変化率とともに選択率も低下しはじめ、黒色 CuO にいたって活性を失うことがわかった。

本反応系はレドックス系ではないので Cu_2O の状態を定常的に維持することは本質的に困難であり、最終的には CuO にいたるを得ないと思われる。しかし、空気を飽和溶存させるような厳しい処理を行なっても、図3の模擬反応試験の結果にみられるように、黒色帯の進行がおそいため、約200時間の通液が可能である点は注目してよく、脱気条件ではかなりの寿命が期待される。

3.4 水素還元による再生

銅-シリカ-マグネシアは、図4の破線で示されているように、

室温でも気相で分子状酸素に触れる活性およびアミド選択率が激減した。通液状態で液相で再生できれば固定床操作としてもっとも望ましいのでヒドラジン水溶液を通じてみたが、光沢のない赤レンガ色となり活性の復元は認められなかった。発泡して還元は起こるが銅粒子が凝集したものと思われる。そこで、失活触媒を

反応管に充てんしたまま水洗したのち窒素を通気して 120°C で 1 時間乾燥し、80~300°C の各温度で 1 時間水素処理を行なったところ、図 4 のように、200~300°C では完全に再生できることがわかった。

Stability and Regeneration of Copper-on-Silica-Magnesia for Acrylamide Synthesis in the Liquid-Phase Fixed-Bed Operation†

Hiromu HAYASHI*, Hiroyoshi NISHI and Tatsuya OKAZAKI

*Department of Chemical Engineering, Tokushima University;
Minamijosanjima, Tokushima-shi 770 Japan*

Catalytic conversion of acrylonitrile to acrylamide over copper-on-silica-magnesia was carried out in the liquid phase fixed-bed flow system at 80°C. Selective formation of amide with constant conversion of nitrile was observed over 70 h on stream. Kinetic data showed strong adsorption of amide, resulting in deviation from first-order kinetics. The catalyst was sensitive to oxygen, a slight amount of oxygen might decrease the catalytic activity. Oxygen dissolved in the solvent water, whose concentration might be limited to a lower level in practical cases, changed the color of the catalyst bed gradually. By using oxygen-saturated and air-saturated water, during 360 h on stream, brownish yellow and dull black bands developed from the top to the end of the bed. Up to 200 h, the brownish yellow band (presumably $\text{Cu}_2\text{O} \cdot n \text{H}_2\text{O}$) was spread over the entire bed, and the conversion of nitrile increased without a decrease in selectivity to amide. In further 160 h, the catalytic activity degenerated, and it might be attributed to the growth of a black band (presumably CuO) from the top of the bed. Regeneration of deactivated catalyst was successful by hydrogen reduction at 200~300°C.

† Catalytic Conversion of Nitriles to Amides. II.