(昭和34年8月6日受理)

アクリロニトリルの液相直接合成法 に関する研究 (第8報)

アセチレンよりモノビニルアセチレン合成反応の
Niewland 触媒における NH_4Cl の濃度について

増 井 賢*

Studies on Direct Synthesis of Acrylonitrile VIII.

On the Concentration of NH_4Cl in the Niewland's Catalyst
on the polymerization of Acetylene

Masaru MASUI

In the reaction for formation of monovinylacetylene (MVA) from acetylene, the Niewland catalyst showed catalytic activity by addition of NH_4Cl to CuCl . Although it has been considered that the maximum catalytic activity is obtainable when it has a constituent of $\text{CuCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$, the catalytic activity of $\text{CuCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ is the greatest when it has the concentration up to 40% of NH_4Cl in water at 90°C but the maximum activity shifted towards the catalyst containing more CuCl than $\text{CuCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ in case of the concentration of NH_4Cl exceeded 40%. In other words, the limit of concentration of NH_4Cl in water for showing the maximum catalytic activity is up to 40%. However, the above limit of concentration is disappeared by reacting at low temperature such as at 40°C or by adding dimethyl sulfoxide (DMSO) in the reaction at 90°C in order to increase the saturated concentration of acetylene in the catalyst and to show the maximum catalytic activity of $\text{CuCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ even though the concentration of NH_4Cl in $\text{CuCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ is reached above 40%. The presence of the limit of concentration is considered to be due to result of two counter-acting factors of showing positive effect by the increase in concentration of complex salt with the increase of NH_4Cl in water and the negative effect by the decrease in concentration of acetylene.

I. 実験の部

1. 反応装置, 実験法および分析法 第1報 図1¹⁾
の装置とほぼ同じ装置を用い, アセチレンをあらかじめ
約 20 min 程空通して触媒が十分賦活されたところで

* 国策パルプ KK 中央研究所 (新宿区上落合1の184)

生成物を捕集し, 分析は第1報¹⁾および第4報²⁾に記載
の方法によって行なった。

2. 実験 A 図1の一群のアセチレン重合反応は,
反応温度 90°C アセチレン流量毎分 2 l で反応させたも
ので, アセチレンのモノビニルアセチレン (MVA) ジ
ビニルアセチレン (DVA) への転化率 (都合上モル転

図 1

化率で表示した。したがって実際のアセチレンの転化は表示した MVA の転化率の2倍, DVA 3倍になる)

図 2

図 2

と NH_4Cl の関係を示したもので、ピークを検討して見ると、水に対して NH_4Cl が (1) では 35%, (2) 38%, (3) 38%, (4) 26%, (5) 40%, (6) 40%, (7) 38%, (8) 38% のところに転化率の極大値があらわれている。このうち (3), (4), (8) は CuCl と NH_4Cl の混合比が同モルの点がピークであって、いずれも NH_4Cl の濃度が 40% 以下である。(CuCl・ NH_4Cl のとき重量比は 1.85:1) 他の5例はいずれもピークにおける NH_4Cl の水に対する濃度が 40~38% であって、高濃度における CuCl ・ NH_4Cl 相当点では逆に転化率が低下している。一般にいかなる濃度においても CuCl ・ NH_4Cl 組成の触媒の活性が最も大きいと考えられているが³⁾, 実験の結果によると, 反応温度 90°C においては, 水に対して NH_4Cl の濃度が 40% 以下の場合においてのみ成立し, この濃度が限界濃度であることを示している。

3. 実験 B 図 2 は触媒液に高沸点の非水物で水とよく混和するグリセリンを加えたもので,

実験A同様反応温度 90°C アセチレン流量毎分 2l である。図 2 によると、実験 A と同様に NH_4Cl が水とグリセリンの和の 40% のところにピークを生じている。

(2) は (3) よりもグリセリンが多いので、触媒の組成は分散媒を除いては同じであるけれども、錯塩の活動係数が下るため、全体として (1) よりも転化率は下っており、顕著なピークは現われていないが、ほぼ 40% 前後に極大があると思われる。

4. 実験 C 図 3 は反応温度 40°C におけるアセチレンの重合反応で、アセチレンは前実験同様毎分 2l。(2) では $\text{CuCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ の組成で NH_4Cl が水に対して 40% のところにピークがあり、(1) では $\text{CuCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ 組成で、 NH_4Cl が水に対して 54% のところにある。いずれの場合においてもピークは $\text{CuCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ 組成の点にあらわれていて、図 1 の 90°C における反応のよう

図 4

図 5

に NH_4Cl の 40% 濃度のところが限度という現象は解消して、より高濃度の方に移動している。

5. 実験 D 図 4 は分散媒である水にアセチレンの良溶媒で親水性、高沸点の DMSO を加えて、90°C でアセチレンの重合反応を行わしめたもので、水に対して 40% 前後 DMSO の存するときアセチレンの重合転化率およびアクリロニトリル反応の転化率が最大であることを述べた⁴⁾が、本実験では NH_4Cl の高濃度部分まで比較する都合上 33.3% DMSO を含む水を分散媒とした。ピークは図 4 では $\text{CuCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ 組成の点に現われ、この点での NH_4Cl は、 H_2O , DMSO の総和の 54% に相当し、実験 C の場合と同様に NH_4Cl の濃度が 40% が限界濃度であるという現象は解消されている。

6. 実験 E 90°C における純水, DMSO およびこの両成分の種々の割合の混合液およびグリセリン~水の等量混合液の、アセチレンの溶解度を測定したところ、図 5 の曲線を得た。グリセリンは加えても純水とほとんど変わらず、わずかに多いだけであるが、水に DMSO を加えると、DMSO の含量にしたがって対数的にアセチレンの溶解度が上昇して行く、DMSO の 40% 水溶液では、アセチレンの溶解度が純水の 2 倍強であった。

II. 考 察

CuCl は第一銅塩の常として、水に対する溶解度が小さく、25°C で 100 部の水に 1.52 部しかとけないのみならず、単独で水中に懸濁させ、これにアセチレンを通じて、アセチレンの活性化反応は起らない。しかるに、これに NH_4Cl 等の塩やアミンなどを加えると、錯合体を形成して、水溶液になると同時に、触媒作用を発揮するのであって、この錯合体が触媒となることは衆知のことであり、Niewland はアセチレンとの付加体を生じ、活性アセチレンとなること⁵⁾を記している。実験 A の結果から、 NH_4Cl の濃度が水に対して 40% を越えない範囲では、 CuCl と NH_4Cl が同モル共存するときの触媒作用が最大であることは、もちろん錯合体が触媒作用を営むことを裏づけ (CuCl が 90°C で水に完溶するのは NH_4Cl が CuCl に対して同モルよりかなり少ないところで起り、完溶点と触媒作用の最大点とはかなりずれており、実験 C の 40°C では触媒作用の最大点が完溶点よりも低いところにあつて、触媒作用が水に溶解した錯合体に直接関係はないと思われる) また同モル以上共存する NH_4Cl によってアセチレンの活性錯合体と $\text{CuCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ 間の解離平衡が移動するので触媒作用が低下することは既述⁶⁾の通りであるが、 NH_4Cl が水に対して 40% を越すと水中にはかえって $\text{CuCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ の

錯塩濃度が増大している場合でも、換言すれば、アセチレンの活性化反応の機会が増すにもかかわらず触媒作用は必ず低下する。この傾向は実験 B のグリセリンを水に加えて分散媒の性質を変えた場合も同様であって、分散媒が変るために錯塩の活動係数が下って、触媒の反応性が一様に低下するけれども、触媒作用の限界点が、水の場合とほとんど変わらない。しかるに、反応温度を 40°C にしたり、水に DMSO のごときアセチレンをよく溶解する有機物を加えたりすると、実験 C, D のように 40% という NH_4Cl の限界濃度は解消されて、再び CuCl と NH_4Cl の同モル組成のところに触媒作用の最大点が現われてくる (もちろんそれぞれの場合の飽和濃度にしたがって、限界濃度が、より高濃度の方に移動したという意味であるが) 実験 E から、水および水〜グリセリン、DMSO〜水の混合体のアセチレンの溶解度の相異が、換言すれば、触媒液分散媒にアセチレンを連続送入した場合に維持されるアセチレンの飽和濃度の顕著な相異が NH_4Cl の 40% 濃度のところに限界濃度を生ずるか、生じないかという結果を生じたものと考えられる。40°C におけるアセチレンの飽和濃度は当然のことながら 90°C のそれよりも大きく DMSO を加えた場合と同じ結果を生じた。アセチレンの飽和濃度の高い場合には、溶解速度が律速過程ではないが²⁾、錯塩濃度の増加とともにアセチレンの活性化反応量が増加するとともに錯塩増加によって、アセチレンの飽和濃度が減少し、溶解速度が律速過程になるものと想像される。この二つの正負の効果を持つ現象が相関的に組合って限界濃度を生じたものと考えられる。Niewland 触媒によってアセチレンの重合反応と、また同じ条件でこれに青酸を通して、アクリロニトリルの合成を行なう場合、青酸を送入する条件

以外が同じであれば、アセチレンの供給速度が一定のとき、アセチレンがそれぞれの反応生成物に転化する総和は等しく、アセチレンの活性化過程がアクリロニトリルの生成^{2,4)} 反応の開始反応であることは既述の通りである。筆者らは先に CuCl に対して NH_4Cl が $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ の組成のとき、アクリロニトリルの合成において、触媒能が最大であることを記した⁷⁾ が、これは $\text{CuCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ に相当する CuCl 濃度が大きであったため、 NH_4Cl が水に対して 40% をはるかにオーバーしたところで比較実験したため、結果として $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ の組成の方が $\text{CuCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ 組成の触媒よりも触媒能が大きい結果を生じ、実験結果に誤りはないが、誤った結論を導き出しているの、ここにアクリロニトリル合成においても NH_4Cl の濃度が水に対して 40% までは $\text{CuCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ 組成の触媒が NH_4Cl のその前後の濃度の場合よりも触媒能が大きいものと推定されることを付記したい。(詳細は後報に述べる)

本研究の発表にあたり、元研究所長岡田元氏のご指導ご鞭撻に深謝するしだいである。

文 献

- 1) 増井, 木内, 高化誌 11 150 (1954)
- 2) 増井, 佐倉井, 小林, 高化誌 投稿中
- 3) Niewland, *J. Am. Chem. Soc.* 53 4201 (1931); Zelinski, *Bull. acad. Soc.* 7 141 (1934); Klebanski, *Ind. Rub. J.* 9 317 (1936); 吉田, 有合化 10 336 (1952)
- 4) 増井, 佐倉井, 小林, 高化誌 投稿中
- 5) Niewland, *J. Am. Chem. Soc.* 53 4198 (1931)
- 6) 増井, 木内, 高化誌 11 158 (1954)
- 7) 増井, 木内, 高化誌 11 163 (1954)

正 誤 訂 正

通ページ	訂正箇所	誤	正
第 17 巻第 12 号			
757	左下 15 行	除いから	除いてから
759	左下 9 行	(PNCI) ₂	(PNCI),
766	英文要旨上 8 行	second……	second order……
"	" 下 6 行	light acid	ligh, acid
第 18 巻第 1 号			
41~47	「α-ロンギフォールン」は全部「d-ロンギフォールン」とする		
41	英文要旨上 6 行	left unreacted	not combined
41, 45	左下欄外	西田町	西二丁目
42	左上 22 行	恒数	定数
"	左上 23 行	bp. 108.5~	bp., 108.5~
"	"	n_D^{25} 0.9338	d_4^{25} 0.9338
"	左上 24 行	d_4^{25} 1.5008	n_D^{25} 1.5008