(昭和38年12月30日受理)

シアノベンゼン類の接触的合成法に関する 研究(第3報)

芳香族酸とアンモニアの気相接触反応

斎藤 茂*・太田 暢人**

Studies on the Catalytic Synthesis of Cyanobenzenes. III

Vapor Phase Catalytic Reaction between Aromatic Acids and Ammonia.

Shigeru Saito* and Nobuto Ohta**

A vapor phase catalytic reaction of aromatic acids and ammonia was investigated. It was found that acidic sites of solid acids ready for alkali poisoning accelerated the process of formation of aromatic amides. It was found that activated carbon, vanadium oxide and molybdenum oxide showed the activity for formation of aromatic nitriles.

The normal active state of vanadium oxide and molybdenum oxide, respectively, was found to be V_2O_5 and MoO_3 .

The lowering of the activity of vanadium catalyst can be explained due to the deposition of carbonaceous matter, but in case of molybdenum catalyst, it was found to be due to the formation of lower oxide by the reduction of molybdenum oxide in the current of ammonia.

I. 緒 言

安息香酸, 無水フタル酸, イソフタル酸, あるいはテレフタル酸などの芳香族酸とアンモニアの気相接触反応で相当する芳香族ニトリルを合成する際の触媒としては, 固体リン酸, ボーキサイト, アルミナゲル, シリカゲル, あるいはシリカ・アルミナゲルなどの固体酸系触媒が知られている¹⁻³⁾。しかし固体酸系触媒の酸性度と

芳香族ニトリル生成活性との関係とか, 反応律速段階などに関する詳しい報告は見当たらない。またトルエンあるいはキシレンなどのメチルベンゼン類の気相アンモキシデーションにおいては, 五酸化バナジウムが主触媒として使用されているが^{4,5)}, 酸化バナジウム触媒が芳香族酸とアンモニアの気相接触反応(上記アンモキシデーションの一素反応と考えられる)にいかなる触媒作用を示すかについてもよく知られていない。さらに活性炭の芳香族ニトリル生成活性の有無については報告されていない。著者らはこれらの諸点をあきらかにするため研究を行なったので報告する。

* 三光化学工業株式会社(神奈川県高座郡寒川町1之宮)

Sanko Chemical Industries Co., Ltd.
(Samukawamachi, Koza-Gun, Kanagawa-Ken)

** 東京工業試験所(東京都渋谷区本町1の1)
Government Chemical Industrial Research Institute, Tokyo.
(1-1, Honmachi, Shibuya-Ku, Tokyo)

II. 実験方法

1. 反応装置 第1報⁶⁾に使用した流通式反応装置

を用いた。ただし、芳香族酸の触媒層への供給方法は窒素ガスによる気化同歩式によった。また反応生成物の捕集は空冷枝付受器、およびグラスウールをつめたミスト捕集管を反応管出口と蛇管付深冷トラップの間に設置した。

2. 原料 安息香酸(BA), 無水フタル酸(PAA), イソフタル酸 (IPA) およびテレフタル酸 (TPA) などは市販最純品をそのまま用いた。アンモニアガスはボンベづめのものをカセイカリおよびシリカゲル充テン塔を通して用いた。

3. 触媒 第2報⁷⁾における触媒と同種品を使用した。

4. 分析法 空冷枝付受器, ミスト捕集器および深冷器で捕集した反応生成物はエーテルを加えてふりまぜ, エーテル難溶の固体生成物とアンモニアをふくんだ生成水を油層から分離する。エーテルで抽出した油層中にはベンズニトリルと少量のベンゼンがふくまれているので, 脱エーテル後分別蒸留およびガスクロマト (10% DOS-Diasolid L, 3 m, 操作温度 140°C, キャリヤガス, ヘリウム) で組成を知った。芳香族ジニトリルの定量は芳香族ジニトリルがアルカリ性水溶液に不溶であり, フタルイミド, 未反応酸, その他のカルボン酸類およびそれらの酸のアンモニウム塩などは易溶であるので, アルカリ性水溶液に対する溶解度の差を利用して分離した。すなわち, 生成結晶を1Nカセイソーダ水溶液で不溶部と可溶部に分別したが, 不溶部はほとんど芳香族ジニトリルであった。芳香族ジニトリルの確認はキールダール法による窒素の定量と混融試験によった。

III. 実験結果および考察

1. 固体酸系触媒の芳香族ニトリル生成活性 固体酸の酸性度と芳香族ニトリル生成活性との関係を調べるために安息香酸とアンモニアの反応にカセイソーダ添加アルミナ触媒を使用し, ベンズニトリル生成活性を測定し, 図1の結果を得た。また1200°Cで3hr熱処理した半融アルミナを用いた結果を表1に示した。高温で熱処理し, 酸性度を減少せしめたアルミナを安息香酸とアンモニアの反応に使用すると, ベンズニトリル生成活性の低下があらに認められた。

またカセイソーダ添加アルミナにおいても, カセイソーダ添加量が増加するにつれてベンズニトリル生成活性は急激に低下した (図1)。一方, カセイソーダ添加アルミナの酸性度は第2報⁷⁾に報告したように, カセイソーダ添加率の増大とともに減少することが知られている。

図1 カセイソーダ添加アルミナ触媒の活性

反応温度 350°C, BA 供給速度 3.4×10^{-3} mol/(Al₂O₃)g·hr, NH₃/BA 4.0モル比,
○: ベンズニトリル, ●: 未反応酸
▲20% NaOH-軽石触媒のベンズニトリル生成率

表1 アルミナゲルおよび半融アルミナのベンズニトリル生成活性 (反応温度 350°C)

実験 番号	触 媒 種 類	使用 量 (g)	BA 供 給速度 10 ⁻³ mol/g ・hr	NH ₃ / BA モル比	生成率 mol %		
					アンモ ニウム 塩	ベン ズア ミド	ベン ズニ トリ ル
418	アルミナゲル	45.0	4.4	5.6	9.8	+	89.7
421	アルミナゲル	45.0	1.6	16.0	2.2	+	97.0
501	半融アルミナ*	21.0	2.8	6.0	41.2	+	58.3

* 熱処理条件: 1200°C, 3hr, 空気流速 8~10l/hr,

したがって, アルカリで被毒を受ける酸性点が芳香族酸とアンモニアの反応を促進しているといえよう。つぎに固体酸の酸性点が芳香族酸とアンモニアの反応におけるいずれの過程に関与しておるかを調べるために安息香酸, 無水フタル酸, およびテレフタル酸とアンモニアの無触媒反応を試み, さらに安息香酸とアンモニアの反応における反応中間体として考えられるベンズアミドの反応性 (無触媒, 窒素中) を調べ 表2の結果を得た。

表2 芳香族酸およびベンズアミドの無触媒反応

実験 番号	原 料 種 類	反応温度 °C	原料供給速度 mol/hr	NH ₃ / 原料 モル比	生成率 mol %			
					アンモ ニウム 塩	ベン ズニ トリ ル	フタル ジニ トリ ル	フタル イミ ド
306	無水フタル酸	450	0.055	11.0		negl.	negl.	97.2
307	テレフタル酸	450	0.055	10.4	94.5	negl.	negl.	
437	安息香酸	455	0.016	20.0	98.5	negl.		
435	ベンズアミド	350	0.037	N ₂ : 4.0	2.6	85.2		

表2の結果から, 安息香酸およびテレフタル酸は無触媒では相当する芳香族ニトリルを生成せしめず, 無水フ

タル酸の場合もフタルイミドはきわめて容易に得られたが、*o*-フタルニトリルの生成を認めなかった。しかるにベンズアミドは無触媒でも容易にベンズニトリルに転化した。一方テレフタルジアミドを400°Cに加熱するとテレフタルニトリルが得られる⁸⁾が、*o*-フタルジアミドの場合は*o*-フタルニトリルを生成せしめず、すみやかにフタルイミドとアンモニアに転化することが知られている。したがって芳香族酸とアンモニアの気相反応における律速段階は、芳香族酸とアンモニア間の反応による芳香族酸アミド生成過程にあり、固体酸のアルカリで被毒を受ける酸性点は芳香族酸アミド生成過程に関与し、反応を促進するといえる(無水フタル酸の場合はフタルイミド→フタルジアミドの過程を促進する)。半融アルミナとか、アルカリ添加アルミナでは芳香族酸アミド生成に必要な酸性点が減少せしめられているので、芳香族酸アミドが生成しにくくなり、したがって芳香族ニトリル生成率も低下するといえる。

これらのことより、芳香族酸とアンモニアの気相接触反応における巨視的な反応経路は式〔1〕、式〔2〕および式〔3〕のごとく示すことができる。

◎印、固体酸触媒が必要な過程

表 3 活性炭の芳香族ニトリル生成活性

実験 番号	原 料 種 類	活性炭 使用量 (g)	反応 温度 (C°)	原料供 給速度 10 ⁻³ mol/ g・hr	NH ₃ / 原料 mol比	生 成 率 mol%			
						アンモニ ウム塩	ベンゼン	ベンゾニ トリル	<i>o</i> -フタル ニトリル
470	安息香酸	34.8	405	1.86	6.9	8.0	20.5	70.2	
473	同 上	36.2	505	3.55	3.5	negl.	66.0	24.5	
474	ベンズニトリル	35.0	405	2.05	6.5	negl.	negl.	96.5	
493	無水フタル酸	50.0	350	0.75	12.4	フタル イミド 57.8	negl.	+	39.1

2. 活性炭の芳香族ニトリル生成活性 芳香族酸とアンモニアの反応においては、固体酸の酸性点が芳香族酸アミド生成過程に関与することが前節において確められた。一方、活性炭にはカルボキシル基とかフェノール基などの酸性残留基が表面に存在しているので⁹⁻¹¹⁾、これら表面残留酸性基の部分に酸性点が存在し、反応に関与する可能性がある。活性炭の脱水活性については鶴泉^{12,13)}がイソプロピルアルコールの脱水について研究し、脱水活性中心は表面に残留する酸性基にあると報告しているが、その他の例は知られていない。著者らは芳香族酸とアンモニアの反応において、酸性点を有する物質は反応を促進するはずであると考え、活性炭を触媒として使用したところ、活性炭が芳香族ニトリル生成活性を有する事実を見いだした。結果を表 3 に示す。

安息香酸とアンモニアの反応の場合、反応温度が高いとベンゼンの生成が顕著に認められたが、これはベンズニトリルは活性炭上で安定であるので(実験 474)活性炭が安息香酸の脱炭酸反応を促進することによるものと考えられる。

3. 酸化バナジウムおよび酸化モリブデンの芳香族ニトリル生成活性

トルエンとかキシレンの気相アンモオキシデーションには酸化バナジウムが主触媒として使用されている。気相アンモオキシデーションによる芳香族ニトリルの生成機構を巨視的に考えると、芳香族炭化水素の酸化生成物たとえば芳香族アルデヒドとか芳香族酸とアンモニアの反応による経路が考えられる。したがって酸化バナジウムはこれら酸化生成物とアンモニアの反応を促進しなければならないはずである。芳香族アルデヒドとアンモニアの反応における酸化バナジウムおよび酸化モリブデンの芳香族ニトリル生成活性についてはすでに第2報⁷⁾に報告した。本報においては芳香族酸とアンモニアの反応における触媒活性を調べた結果を述べる。安息香酸とアンモニアの反応の場合を図 2 に、無水フタル酸とアンモニアの反応の場合を図 3 および

図2 酸化バナジウム-軽石触媒および酸化モリブデン-軽石触媒の活性

BA 供給速度 $(1.0 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ mol/cc·hr,
 NH_3/BA 4~6 モル比, 触媒 70cc
 ○: ベンズニトリル, ●: ベンゼン, ●: 未反応酸
 (アンモニウム塩として回収)
 実線: 酸化バナジウム (V_2O_5 として 10%) - 軽石
 点線: 酸化モリブデン (MoO_3 として 10%) - 軽石

図3 無水フタル酸とアンモニアの反応 (反応温度の影響)

PAA 供給速度 0.8×10^{-3} mol/cc·hr, NH_3/PAA 4.0
 モル比, 酸化バナジウム (V_2O_5 として 10%) - 軽石
 触媒 50cc
 ○: o-フタルニトリル, ●: フタルイミド, ●: ベンズ
 ニトリル

図4 無水フタル酸とアンモニアの反応 (NH_3 使用比の影響)

反応温度 450°C , PAA 供給速度 0.8×10^{-3} mol/cc·hr,
 酸化バナジウム (V_2O_5 として 10%) - 軽石 触媒 50cc
 ○: o-フタルニトリル, ●: フタルイミド, ●: ベンズ
 ニトリル

図5 イソフタル酸とアンモニアの反応 (NH_3 使用比の影響)

反応温度 450°C , IPA 供給速度 0.8×10^{-3} mol/cc·hr,
 酸化バナジウム (V_2O_5 として 10%) - 軽石 触媒 50cc
 ○: イソフタルニトリル, ●: 未反応酸 (アンモニウム
 塩として回収) ●: ベンズニトリル

図4に、イソフタル酸の場合を 図5に、テレフタル酸およびフタルイミドなどの場合の結果を表4に示す。

図2であきらかなように、酸化モリブデンのベンズニトリル生成活性は、酸化バナジウムのそれにくらべてほぼ1/2であった。酸化バナジウムは顕著な活性を示したが、ベンズニトリルの生成率が最高である 450°C を越えると、C-C切斷反応によるベンゼンの副生が認められた。

この結果から、酸化バナジウムおよび酸化モリブデンは芳香族酸とアンモニアの反応を促進することがあきらかになった。第2報⁷⁾においてはベンズアルデヒドとア

ンモニアの反応における酸化バナジウムのベンズニトリル生成活性を報告したが、反応速度の比較を行なってみると、安息香酸とアンモニアの反応速度の方が約2倍早いことがわかった。また図3であきらかなように、無水フタル酸とアンモニアの反応の場合は反応温度が上昇するにつれて o-フタルニトリル生成率は向上するが、 420°C 以上ではベンズニトリルの生成が顕著に認められるようになり、o-フタルニトリル生成率は 65 mol% 以上には向上しにくいことがわかった。一方、図4に示したように無水フタル酸に対するアンモニアの使用割合を増加せしめるにつれて、o-フタルニトリル生成率はしだ

表 4 酸化バナジウムの芳香族ジニトリル生成活性 (注)

(反応温度 450°C)

実験 番号	原 料 種 類	原料供給速度	NH ₃ /原料	生 成 率 mol%			
		10 ⁻³ mol/ cc·hr	モル比	アンモニア ウム塩	フタル イミド	ベンゾ ニトリル	フタロジ ニトリル
81	無水フタル酸	0.89	13.4	negl.	11.9	9.0	77.3
301	フタルイミド	1.04	2.3	negl.	27.5	3.0	68.2
302	フタルイミド	1.24	11.5	negl.	14.0	2.0	80.3
92	o-フタロニトリル	1.95	2.0		5.2	0.8	93.7
303	イソフタル酸	1.14	10.5	19.1		16.6	63.3
304	テレフタル酸	1.16	11.8	28.6		19.2	51.2
97	テレフタル酸	0.46	9.2	13.1		21.0	65.5

(注) 使用触媒: 酸化バナジウム (V₂O₅ として 10%) - 軽石 触媒 50cc

表 5 酸化バナジウム触媒*上における芳香族酸および芳香族ニトリルの安定性

(反応温度 450°C)

実験 番号	原 料 種 類	原料供給速度	N ₂ /原料	生 成 率 mol%			
		10 ⁻³ mol/ cc·hr	モル比	未反応	ベンゼン	安息香酸	ベンゾニ トリル
552	無水フタル酸	0.88	5.1	85.3	+	14.0	
553	イソフタル酸	0.68	9.9	25.7	28.5	45.9	
554	安息香酸	0.80	5.5	75.7	24.3		
555	ベンゾニトリル	2.07	3.0	99.6	negl.		
556	o-フタロニトリル	0.50	10.2	96.7	negl.		3.3
557	イソフタロニトリル	0.82	6.0	97.5	negl.		2.5

* 酸化バナジウム (V₂O₅ として 10%) - 軽石 触媒 50cc

表 6 酸化バナジウム触媒の失活および復活

実験 番号	触 媒 種 類	反 応 温 度	BA 供給速度	NH ₃ /BA	ベンゾニ トリル生 成率
		°C	10 ⁻³ mol/ cc·hr	モル比	mol %
450	新しい酸化バナジウム-軽石	350	1.10	4.0	41.7
458	550°C で用いた酸化バナジウム-軽石	360	1.44	3.1	3.2
459	同 上	500	1.38	3.5	18.1
460	(459) 使用品を酸素中、420°C で焼成した酸化バナジウム-軽石	500	1.00	4.4	67.3

いに向上し、ベンゾニトリル生成率が減少する傾向が認められた。

とくに理論モル比の2.0から4.0までの範囲ではアンモニア倍率の顕著な影響が認められた。フタルイミドとアンモニアの反応の場合 (表4, 実験301と実験302) においてもアンモニア分圧が高いほど o-フタロニトリル生成率は高かった。イソフタル酸の場合 (図5) においても同様の効果が認められた。

無水フタル酸とアンモニアの反応でベンゾニトリルが副生しているが、表4に示したように、o-フタロニトリルが反応系で安定であり、またフタルイミドからのベンゾニトリル生成率が低いことから、酸の脱炭酸反応によって生じた安息香酸とアンモニアの反応によって生成するものと考えられる。イソフタル酸およびテレフタル酸の場合、さらに多量のベンゾニトリルが副生しているのは、酸化バナジウム触媒の存在下、窒素気流中での芳香

族酸および芳香族ニトリルの安定性を調べた実験結果 (表5) からあきらかなように、イソフタル酸あるいはテレフタル酸が無水フタル酸に比較して脱炭酸し易いことによって説明されよう。

4. 酸化バナジウム触媒および酸化モリブデン触媒の動作状態と活性変移 安息香酸とアンモニアの反応を 550°C で酸化バナジウムあるいは酸化モリブデン触媒上で行なわせるといずれの場合も触媒活性が低下する。たとえば、反応温度 550°C, NH₃/BA 4.0~6.0 モル比, BA 供給速度 1.1×10⁻³ mol/cc·hr の条件で 3 hr 反応させた酸化バナジウム (V₂O₅ として 10%) - 軽石触媒の 360°C における活性は新触媒の 8 % 程度に低下し、酸化モリブデン (MoO₃ として 10%) - 軽石触媒では同様の処理により新触媒の 10% 程度に活性が低下した。上述の失活した酸化バナジウム触媒を酸素気流中で 420°C, 1.0 hr 焼成した触媒は表6に示すごとく活性が回復することを認めた。

失活の原因がアンモニアが分解する温度でアンモニア気流中で触媒の形態が変化するためなのか、または炭素質の沈着によるものなのかを確かめるためにあらかじめアンモニア気流中、550°C で 6 hr 還元処理して得た触媒を用いて表7の結果を得た。この結果、アンモニア還元前処理した酸化バナジウム触媒の活性低下はほとんど認めな

かったが、アンモニア還元前処理した酸化モリブデン触媒の活性はほぼ 1/2 に低下することを認めた。つぎに 550°C の反応に使用し、活性の低下した酸化バナジウム (V₂O₅ として 10%) - 軽石触媒の 30g を空气中で 450°C, 1.5 hr 焼成し、復活せしめ、その際生成する CO₂ を水酸化バリウム水溶液に吸収させたところ、C として 0.157 g の CO₂ の生成を認めた。またアンモニア気流中における V₂O₅ と MoO₃ の還元状況を重量変化を測定することによって調べた結果はすでに第1報⁹⁾ (図5) に報告した通り、アンモニア還元温度 550°C で V₂O₅ は低次酸化物状態に還元されており、MoO₃ の場合も低次酸化物状態に還元が進んでいることが認められている。これらの結果を整理すると酸化バナジウムは 550°C 以上で低次酸化物状態にまで還元が進んでも、表7に示したように、550°C でアンモニア還元前処理した酸化バナジウム触媒のベンゾニトリル生成活性はほとんど低下してい

表7 アンモニア還元前処理触媒の活性

実験 番号	触 媒 種 類	反 応 温 度 °C	BA 供 給速度 10 ⁻⁴ mol/ cc·hr	NH ₃ / BA モル比	ベンゾニ トリル生 成率 mol%
451	新しい酸化バナジウム-軽石	400	1.0	6.0	71.0
519	V ₂ O ₅ -軽石*	400	1.2	4.0	73.0
520	NH ₃ 還元前処理酸化バナジウム-軽石	400	1.1	4.0	70.0
444	新しい酸化モリブデン-軽石	450	1.2	4.5	45.1
447	MoO ₃ -軽石**	450	1.2	4.0	44.7
524	NH ₃ 還元前処理酸化モリブデン-軽石	450	1.2	4.6	23.9

* 10% V₂O₅-軽石を 500°C, 15hr, 水素還元して得た。** 10% MoO₃-軽石を 450°C, 3hr, アンモニア還元して得た。

ないので、反応時における炭素質の沈着によって活性が低下するものと考察される。しかし、酸化モリブデンの場合は、550°C でアンモニア還元前処理した酸化モリブデン触媒の活性がほぼ 1/2 に低下しているので、活性低下の一因は触媒の化学形態の変化による酸性点の減少であろう。すでに第2報⁷⁾においても考察したように酸化モリブデンを 550°C でアンモニア還元すると酸性点の存在に起因するトルエン生成活性が低下すること、すなわち酸性点が減少したことによると思われる実験事実があり、この考察を支持している。また酸化バナジウム触媒および酸化モリブデン触媒が最高活性を示した 450°C 付

近での触媒状態は第1報⁶⁾ 図5で見られるように、450°C における V₂O₅ および MoO₃ のアンモニア還元結果から、V₂O₅ および MoO₃ の状態にあると推察される。

〔第12回(1962年)および第13回(1963年)触媒討論会に発表〕

文 献

- 1) S.V. Dobroval'skii et al., *Khim. Prom.* **1958** 458
- 2) *BIOS 936* (PB 77764) 377
- 3) California Research corp., *USP* 2857416 (1958)
- 4) D.J. Hadley, *Chem. & Ind.* **1961** Feb. 25 238
- 5) Distillers Co., *USP* 2838558 (1958)
- 6) 斎藤, 太田, 有合化 **22** 394 (1964)
- 7) 斎藤, 太田, 有合化 **22** 472 (1964)
- 8) クラウ, ベルテル, 日特公 昭 36-23176
- 9) D.S. Villars, *J. Am. Chem. Soc.* **70** 3655 (1948)
- 10) U. Hofmann, *Angew. Chem.* **62** 16 (1950)
- 11) M.L. Studebaker, *Ind. Eng. Chem.* **48** 162 (1956)
- 12) 鶴泉, 日化 **82** 545 (1961)
- 13) 鶴泉, 日化 **82** 1111 (1961)

「報文執筆に当って特に注意して頂きたいこと」

報文執筆に当っては本会の報文投稿規定をよく読んで頂きたい。

特に下記の点には十分注意されたい。

1. 印刷物として未発表(内外誌を問わず)であること。
2. 有機合成化学, 有機合成化学工業およびそれらに関連する化学ないし技術に関する研究であること。
3. 独創的な内容, 価値ある結論または新しい事実を含んでいること。
4. 論理, 数式, 実験記述および図表などに誤りがないこと。
5. 簡潔明瞭でありかつ機械的に分割されていないものであること。(機械的分割とはたとえば研究の対象, 方法など大部分が共通の内容を別個の論文とすることである)。
6. 報文は総説のような緒言を省き, 冗長にしないこと。
7. 和文要旨(英文要旨も添えること)は得られた新しい知見だけを簡潔明瞭に表わしたものであること。
8. 本文と実験, 図表の記述などが重複してないこと。

以 上