

氏名	中 村 征 四 郎 なか むら せい し ろう
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論工博第598号
学位授与の日付	昭和48年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	パラジウム触媒によるオレフィンの気相接触オキシアセトキシ 化反応の研究
論文調査委員	(主 査) 教授 新宮春男 教授 多羅間公雄 教授 岡野正弥

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、エチレンと酢酸と空気酸素をパラジウム金属担持触媒と気・固接触反応処理する酢酸ビニルの合成を中心とする、オレフィンの気相接触オキシアセトキシ化反応について、工業化基礎研究として行った触媒工学的ならびに有機合成化学的な研究結果をまとめたもので、緒論と総括をふくみ8章からなる。

第1章は緒論であって、エチレンを原料とする酢酸ビニル(VAC)の合成法としてパラジウム塩を用いる液相法と金属パラジウムを触媒とする気相法とを比較し両者の工学上の得失を論じている。すなわち、液相法が均一系溶液における redox 反応によるものであるのに対し、気相法は金属パラジウム触媒の固体表面での気・固接触反応によるもので副反応ことにアセトアルデヒドの副成がなく、また、反応装置の腐蝕がないことを最大の利点としている。しかし、気相法では反応温度が比較的が高く、反応熱の除去を充分に行い、高価なパラジウムを多量に用いる触媒の活性と寿命とを充分に向上させることが工業化のために必要であって、本研究はこのための触媒の開発から出発し、1965年から1968年に至り気相法による世界で最初の工業化に成功したことを述べている。また、本法はプロピレンおよびブテンについてもエチレンの場合と同様にオキシアセトキシ化反応に応用できることが見出されたが、これらのプロセスはまだ工業化されていないと述べている。

第2章は本研究に用いた高活性かつ安定な工業触媒の製造ならびにその構造と性能との関係について述べたものである。すなわち、本研究により開発した触媒の高活性と安定性とがまず第一に触媒担体の特性によって定まることを明かにし、均質な球状アルミナゲルを900°C以上に焼成することにより、細孔径分布の均一な、かつまた、反応条件で酢酸に対しても安定なアルミナ担体が得られ、これにパラジウムを担持させると従来の各国の触媒に比して格段に優れた性能を発揮することを見出している。また、本触媒は本反応においては細孔半径40Å以上では細孔内拡散が律速とならないことを明かにしている。

第3章は、本触媒による各種のオレフィンのオキシアセトキシ化反応生成物について著者らの研究結果

を各国の研究者による他のパラジウム触媒の場合と比較検討したところをまとめている。すなわち、本触媒によれば、エチレンから酢酸ビニル、プロピレンから酢酸アリル、正ブテン類から 1.4- ジアセトキシブテン -2, イソブテンから 2-メチレン-1.3-ジアセトキシプロパンが、それぞれ、他に例を見ない好取率をもって得られると述べている。また、とくに、エチレンの場合に水の共存下で低温・高酢酸分圧の条件下でのみアセトアルデヒドが生成することを明かにしている。

第4章では、本反応において、各種のオレフィンに対しそれぞれ、正常な触媒活性を定常的に発揮させるに必要な反応条件を検討し、同時に触媒の安定性ならびに劣化についても検討を加えた結果を述べている。すなわち、本研究に用いたパラジウム・酢酸カリウム・焼成アルミナ触媒によるエチレンのオキシアセトキシ化反応を各種の反応条件下に20日以上長期にわたる連続試験にかけ、触媒活性の変化を検討した結果、工業化水準に達する安定な定常活性を維持する条件範囲は、全圧 3~5 ata において、エチレン大過剰、酢酸分圧 0.20 ata 以下、酸素分圧 0.10~0.20 ata、温度 160°C であって、反応温度が低く酢酸および酸素分圧がこれより高くなるほど安定性が悪くなり、この条件が長期にわたると触媒活性の不可逆な劣化をきたす。この劣化の程度は酢酸および酸素分圧にそれぞれ比例し、また、この劣化の速度は酸素分圧による方が酢酸分圧による場合の 2.5 倍大きいことを見出している。

プロピレンの反応の場合をエチレンの反応とを比較すると、定常活性を安定に維持する条件は、酢酸および酸素分圧についてはほぼ同様であるが、プロピレン分圧については低圧 (0.16 ata 以下) で安定であり、高分圧になると劣化が著しくなる。また、触媒の酢酸カリウム添加量の影響についても、エチレンの場合に添加量の少いほど劣化が著しいのに対し、プロピレンではほとんど影響がないことを認め、活性劣化の原因がエチレンの場合は酢酸パラジウムの生成にともなう触媒表面上のパラジウムの凝集にあるが、プロピレンの場合は副生する不飽和アルデヒド類による表面被毒に主として基づくことを明かにしている。

第5章は気・固接触流通反応としてのオキシアセトキシ化の速度論的検討の結果をまとめて述べたもので、まず、エチレンの反応について本反応の工業化触媒に不可欠のアルカリ酢酸塩の添加の VAC 生成速度におよぼす影響を定量的に検討し、この添加効果の速度論的意義を明かにした上で、さらに、酢酸カリウム添加触媒による VAC 生成速度につきエチレン、酢酸および酸素の分圧依存性を検討し、本反応の総括反応速度式を実験的に導いている。すなわち、アルカリ酢酸塩添加効果は触媒担体表面上に均一分散した酢酸塩固相が金属パラジウム表面の反応相とは別個の異相界面を通して接触または酢酸塩の分子拡散を行うことに基づくことを明かにし、この反応促進効果が最大値を示す酢酸カリウム添加量 (2 wt%) において VAC 生成速度は酢酸カリ未添加の場合の約 8 倍となることを認めている。さらに、この酢酸カリウム添加触媒について、反応成分の反応次数が、酢酸、エチレン、酸素につき、それぞれ、 $1 \sim 0$, $1 \sim 0$, 0.5 となることを確かめ、これらの測定結果を総合して、加圧下のエチレン過剰条件においての 120°C の反応につき低変化率 (20%以下) 領域での総括反応速度式を VAC 生成速度 r (VAC) (g (VAC)/l(catalyst), hr) の標準誤差 ± 3.7 で示す実験式としてつぎのように求めている (ただし、分圧 p は ata で表わす)。

$$r(\text{VAC}) = \frac{12194 p_{\text{C}_2\text{H}_4} p_{\text{O}_2}^{1/2} p_{\text{ACOH}}}{(1 + 0.93 p_{\text{C}_2\text{H}_4} + 2.51 p_{\text{O}_2}^{1/2} + 11.9 p_{\text{ACOH}})^2}$$

なお、プロピレンのオキシアセトキシ化反応についても同様の測定研究を行ない、上式と全く同型の速

度式を得ている。

第6章は気・固接触反応である本反応の機構を解明するために欠くことのできない問題として、本触媒表面に対する反応成分の反応条件範囲における吸着ならびに吸着体の表面反応挙動について測定結果をまとめたものである。この測定研究は本反応と同様な流通法にガスクロマトグラフィーを組合せた吸着ならびに脱着の動的測定法を採用したところに特徴があり、その結果、実際の定常反応状態に近い触媒表面条件での吸着ならびに表面過程の特性が明かにされている。まず、酸素の金属パラジウム上の吸着は低温でも速かな不可逆性の吸着と 150°C 附近に最大値を示す遅い可逆性の吸着との二種があり、いずれも解離型ラングミュア等温式に従うが、後者の吸着量は前者の 1/10 に過ぎない。この解離吸着酸素の最大飽和値において吸着酸素原子と触媒表面パラジウム原子との比は 1 対 1 に相当する。つぎに、酢酸は金属パラジウム表面には全く吸着しないが、この表面に吸着酸素があればこれに比例して非解離型ラングミュア等温式に従う不可逆性吸着を行う。この吸着酸素に対する酢酸の共吸着の最大飽和値を検討すると、この吸着酢酸 1 分子につき吸着酸素の 2 原子が占有されることが示された。さらに、酢酸カリウム添加触媒に対して酢酸は触媒表面上の酢酸カリウム固相にのみ酢酸対酢酸塩 1 対 1 の等モル錯合体(KOAC·ACOH) 形成による非解離型可逆吸着を行うことを明かにし、この吸着の飽和値は酢酸カリウム固相表面のほぼ 2 分子層までの酢酸の溶解に相当することを認めた。また、酸素と酢酸の共存において金属パラジウム表面上の酸素・酢酸共吸着体の反応挙動を調べた結果、100°~140°C において酢酸の燃焼(酸化)は進行せず安定であるが、徐々に酢酸パラジウムが生成することをX線回折によって確め、さらに、金属パラジウム触媒に酢酸カリウムを添加した場合には酢酸の燃焼が促進されると同時に酢酸パラジウムの生成は全く抑制されるという重要な事実を見出している。この場合酢酸の燃焼あるいは炭酸ガス生成の速度について酢酸の反応次数は 1~0 と分圧により変化し、しかも、この 0 次に相当する酢酸の分圧はそのときの酸素分圧に対し 2 対 1 の関係を保ち、オレフィンのオキシアセトキシ化反応速度の分圧依存性についての関係と対応することを認めている。

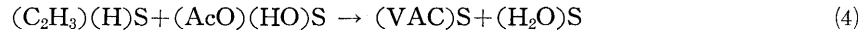
さらに、オレフィンの吸着ならびに表面反応特性についても本反応の機構上に重要な手掛りを得ている。すなわち、オレフィンが金属パラジウムに不可逆的に吸着するとともに容易に分子間の水素伝達あるいは不均化反応を行い飽和したパラフィンが脱着すると同時に脱水素された不飽和の炭化水素縮合体を表面上に生成することが知られているが、本研究ではエチレンにつき 150°~190°C での流通系接触処理によりこの不均化反応を定量的に測定した結果、金属パラジウム単独担持触媒(190°C)につき全生成エタン分子数はパラジウム表面の Pd 原子数の 2 分の 1 に相当し、このとき触媒パラジウム表面原子は脱水素された不飽和炭素原子の同数によって完全に被われ反応を完了停止していることが示された。このエチレンの不均化反応はパラジウム触媒に酢酸カリウムを添加しても全く影響されないが、酢酸がさらに共存すると著しい反応抑制がおり、エタンの生成は酢酸のない場合の約 1/6 量で反応停止に至ることを認めている。

第7章は以上の第 3~6 章にわたる実験結果を総合し、本反応の機構につき、気・固接触反応に固有の固体触媒表面の定常反応状態における反応成分の吸着機構を基本とする表面反応速度論の統一的な解釈を求めたところを述べたものである。すなわち、この定常反応状態にある触媒表面において反応成分のすべてにラングミュア吸着等温式が適用されるとするハウゲン・ワトソン機構の基本仮定の実証に基づき、

パラジウム金属表面の Pd 原子 1 個相当の吸着座を共通に S で表わすと、各反応成分の吸着平衡ならびに活性表面吸着体の構造表示はつぎのようであって、



律速反応段階はつぎの(4)式で示される活性吸着体間の表面 2 分子反応にあるとして、

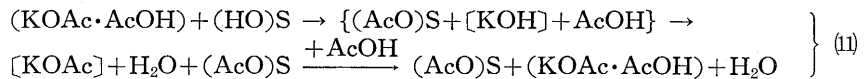
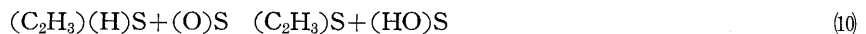
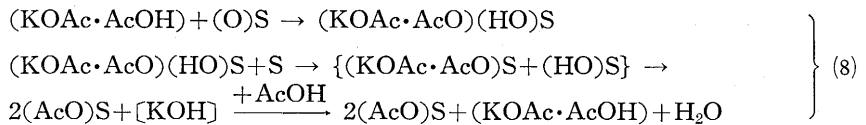


これらの(1)~(6)式によりエチレンの気相接触オキシアセトキシ化の総括反応速度式がつぎのように導かれる (ただし、 K_1, K_2, K_3 は(1), (2), (3)式の見かけの吸着平衡定数、 k_4 は(4)式の数値定数である。)

$$r(\text{VAC}) = \frac{k_4 K_1 K_2^{1/2} K_3 p_{\text{C}_2\text{H}_4} p_{\text{O}_2}^{1/2} p_{\text{AcOH}}}{(1 + K_1 p_{\text{C}_2\text{H}_4} + K_2^{1/2} p_{\text{O}_2}^{1/2} + K_3 p_{\text{AcOH}})^{1/2}}$$

この速度式は第 5 章で得られた実験式を完全に説明するものである。

つぎに、本反応の工業化触媒において活性ならびに安定性の増大のために不可欠なアルカリ酢酸塩の助触媒作用について、酢酸カリウム塩が酢酸吸着量に比例した界面上の (KOAc·AcOH) 錯合体としての蒸気圧をもって、次式のように、酸素吸着座 (O)S あるいは (HO)S に拡散・到達して反応し、[KOH] を不安定中間体とする連鎖的反應サイクルにより、アセトキシ化活性中間体としての (AcO)S あるいは (C₂H₃)S の生成を促進するという独自の表面反応機構を実証的に結論している。



この場合アセトキシ化反応としては(9)、(10)式による次式の表面 2 分子反応が(4)式に優先して進行し、総括反応速度式(7)と同型の速度式を与えることになる。なお、このアルカリ酢酸塩の作用機構をふくみ活性中



間体 (AcO)S および (C₂H₃)S を中心とする本反応機構によって、酢酸およびオレフィンの燃焼、オレフィンの不均化、酢酸パラジウムの生成による触媒の劣化などに関するすべての実験事実が、アルカリ酢酸塩の共存効果としての特異な現象をふくめて、機構論的に矛盾なくかつ統一的に解釈されることを述べている。

第 8 章は総括である。

論文審査の結果の要旨

エチレンと酢酸と空気酸素を原料とする酢酸ビニルの製造は高分子原料の石油化学合成法のうちでも近年最も重要な課題のひとつであり、最初はパラジウム塩を触媒とする液相法が見出され I. C. I. 社などにより工業化されたが、間もなく金属パラジウム触媒による気相法すなわち気相接触オキシアセトキシ化反応が開発され、最近においては気相法が液相法に代って採用されるすう勢にある。

本論文は、この気相法の工業化開発に関し、著者らがクラレ社において、西独バイヤー社ならびに英国ディスチラー社の特許とは独立に独自の触媒を開発し、1965年より1968年に至り世界で最初の工業化に成功した技術研究の成果に関し、工業化基礎研究として行ったエチレンのみならずプロピレン、ブチレンなどの気相接触オキシアセトキシ化反応に関する触媒工学的ならびに反応機構論的な研究結果をまとめたものであって、主なる成果はつぎのように要約される。

(1) 本研究により開発した触媒の高活性ならびに安定性が、まず第一に、触媒担体の特性によって定まることが明かにし、均質な球状アルミナゲルを 900°C 以上に焼成することにより、各種の細孔径分布の均一な担体が得られることを示し、この担体の特性のパラジウム担持触媒の性能との対応関係を触媒工学的に立証した。

(2) この触媒をオレフィンの気相接触オキシアセトキシ化反応に使用する場合の反応工学的要件すなわち、本反応の正当な触媒活性すなわち固有活性を定常的に発揮させるに必要なかつ充分な各反応条件を系統的に明かにし、同時に、触媒の安定性ならびに劣化について長期連続試験によって条件を確めた。その結果、エチレンの場合、工業化水準の条件範囲として、全圧 3~5 ata においてエチレン大過剰、酢酸分圧 0.20 ata 以下、酸素分圧 0.10~0.20 ata、温度 120~160°C において、酢酸ビニルを生成速度 170 以上 (g/l/hr) 選択率 93~96% で合成し得ることを示した。また同様にプロピレン、正およびイソブチレン類についても、それぞれ、酢酸アリル、1,4-ジアセトキンプテン-2, 2-メチレン-1,3-ジアセトキンプロパンなどを好収率をもって合成できることを示した。

(3) エチレンおよびプロピレンの場合につき、気・固接触流通反応としての本反応の速度論的検討を行い、まず、本反応の工業化触媒に不可欠のアルカリ酢酸塩の添加効果を明かにした上で、さらに、酢酸カリウム添加触媒について、オレフィン、酢酸および酸素の反応次数の分圧依存性を検討し、エチレンの場合につぎの総括反応速度式を実験的に導いた。

$$r(\text{VAC}) = \frac{12194 p_{\text{C}_2\text{H}_4} p_{\text{O}_2} p_{\text{ACOH}}}{(1 + 0.93 p_{\text{C}_2\text{H}_4} + 2.51 p_{\text{O}_2}^{1/2} + 11.9 p_{\text{ACOH}})^2}$$

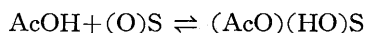
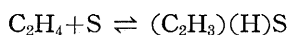
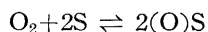
(4) 気・固接触反応である本反応の流通反応条件範囲において、本触媒表面に対する反応成分の吸着ならびに吸着体の表面反応挙動について動的測定を行い、実際の定常反応状態に近い触媒表面条件での吸着ならびに表面反応特性を明かにした。すなわち、酸素は金属パラジウム上に解離吸着、酢酸は吸着酸素に対する非解離性共吸着し、ともに見かけ上不可逆吸着であってラングミュア等温式に従う分圧依存性を示すが、吸着酸素原子と触媒表面パラジウム原子との比は 1 対 1 に相当し、共吸着酢酸 1 分子は吸着酸素の 2 原子を占有することを示した。さらに、酢酸カリウム共存の場合、酢酸は触媒表面上の酢酸カリウム固

相にのみ酢酸対酢酸塩の1対1等モル錯合体形成による非解離型可逆吸着を行うことを明かにした。

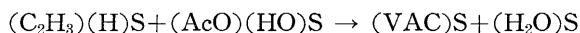
また、酸素・酢酸共吸着体の反応挙動として、酢酸の表面燃焼と酢酸パラジウムの生成の両者の機構上の関連を明かにし、とくに酢酸カリウムの添加によって、酢酸の燃焼が促進されると同時に酢酸パラジウムの生成が抑制されることを見出した。

なお、オレフィンの吸着については、金属パラジウム上に非解離型吸着を行うとともに速かに不可逆性の分子間水素伝達あるいは不均化反応を行うことをエチレンにつき確め、この吸着体はパラジウム表面原子と不飽和炭素原子と1対1の対応関係にあることを明かにした。また、この不均化反応に対して酢酸カリウムが酢酸との共存において顕著な抑制作用を示すことを見出した。

(5) 以上の実験結果を総合し、本反応の機構につき、気・固接触反応に固有の固体触媒表面の定常反応状態における反応成分の吸着機構を基本とする表面反応速度論の統一的な解釈をまとめ上げた。すなわち、この定常反応状態にある触媒表面で反応成分のすべてにラングミュア吸着等温式が適用されるとするハウゲン・ワトソン機構の基本仮定の実証に基づき、パラジウム金属表面のPd原子1個に相当する吸着座を共通にSで表わすと、本反応はつぎの構造表示による各吸着体を活性表面中間体とし、



これらの活性吸着体間の表面2分子反応を律速段階として、



総括反応速度式が、さきの実験式と完全に一致して、得られる。

また、本反応の工業化触媒にとって重要なアルカリ酢酸塩の助触媒作用については、酢酸カリウムが酢酸吸着量に比例した酢酸・酢酸カリウム錯合体としての蒸気圧をもって、触媒上の金属パラジウムと酢酸カリウム固相との界面において、酸素吸着座(O)Sあるいは(HO)Sに拡散・到達して反応し[KOH]を不安定中間体とする連鎖的な表面反応サイクルにより、アセトキシ化活性表面中間体としての(AcO)Sおよび(C₂H₃)Sの生成を促進するという独自の表面反応機構を実証的に結論し、これによってアルカリ酢酸塩の添加効果として認められた。酢酸およびオレフィンの燃焼、オレフィンの不均化、酢酸パラジウムの生成による触媒の劣化などに関するすべての実験事実を矛盾なく統一的に解釈した。

以上を要するに、この論文は、エチレンを原料とする酢酸ビニルの石油化学的合成に関する気相法の触媒を独自に開発し首尾よくこれを工業化した技術的成果につき、工業化基礎研究として行った多くの触媒工学的ならびに反応工学的測定結果に学術的検討を加え、触媒構造と性能に関する担体効果の新知見を確立するとともに、気・固接触反応の機構に関し定常反応状態における反応成分の吸着機構の実証に基づく表面反応速度論の統一的な解釈をはじめて明かにしたものであって、学術上ならびに工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。