

氏 名	小 林 義 雄 こ ばやし よし お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 611 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 5 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	芳香族ニトリル合成反応に関する研究

(主 査)
論文調査委員 教 授 多羅間公雄 教 授 新宮春男 教 授 鍵谷 勤

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は芳香族ニトリルを合成するアンモ酸化反応において、 SO_2 あるいはハロゲンを酸化剤とする新しい反応を見出し、この反応に適した触媒の探求ならびにその反応機構の究明を行なった結果を取纏めたもので、緒論および2編(8章)からなっている。

緒論では従来行なわれて来た芳香族ニトリル合成法の得失について検討し、酸化剤として SO_2 あるいはハロゲンを用いる新しいアンモ酸化反応によるニトリル合成法を開発するにいたった経緯を述べている。

第I編は SO_2 を酸化剤とする方法について研究した結果であり、まず第1章においてはトルエンからベンズニトリルを生成する反応について熱力学的検討を行ない、 SO_2 を用いるアンモ酸化反応は反応熱が小さく、しかも平衡定数 K_p が 300°C から 500°C の範囲において極めて大きく、トルエンの平衡転化率が99%以上であるなど、平衡的に非常に有利な反応であることを示している。

第2章では SO_2 を酸化剤とするトルエンのアンモ酸化反応を種々の触媒を用いて行ない、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみでも70%近くの反応率でベンズニトリルが生成するが、これに CuO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 等の金属酸化物を添加することによりさらに活性が向上し、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ 触媒では 430°C で反応率93.9%、ニトリル生成選択率99.2%の好成績をえている。

第3章ではトルエン以外の各種炭化水素にこの反応を適用し、メチルナフタリンからはナフトニトリルを、キシレンからはトルニトリルおよびフタロニトリルを好収率でえ、またエチルベンゼン、スチレン、アセトフェノン、ベンズアルデヒド、クメン、メチルシクロヘキサン、 n -ヘプタンなどからもベンズニトリルが生成することを認めている。特にエチルベンゼン、クメンからは脱水素生成物であるスチレン、 α -メチルスチレンがそれぞれ生成し、またメチルシクロヘキサン、 n -ヘプタンからはトルエンが生成することを見出し、この事実からこのニトリル化反応の条件下では脱水素反応が優先して起っているとしている。

第4章では SO_2 を用いるアンモ酸化反応の機構について検討を加えており、まずこの反応には約90分

の活性誘導期があるが、触媒をあらかじめ SO_2 , SO_2 と NH_3 の混合物あるいは多硫化アンモなど硫黄を含む化合物で前処理することにより活性誘導期を 1/3 以下に短縮しうること、定常活性の経時変化と SO_2 の化学吸着量の経時変化との間に相関関係が認められること、活性アルミナに SO_2 , NH_3 をそれぞれ吸着させ赤外吸収スペクトルを調べた結果、 SO_2 は不可逆的に比較的強く化学吸着されること、さらにこの SO_2 を化学吸着させた活性アルミナの ESR スペクトルのシグナルから硫黄あるいは SO_2 のラジカルが表面に生成していると考えられることなどの諸事実を確認し、これらよりこの反応が触媒表面に生成する含硫黄ラジカルによる逐次水素引抜きにより引き起こされているとする反応機構を提案し、この機構が速度解析ならびに反応速度に対する反応温度の影響からも支持されるとしている。

第Ⅱ編はハロゲンを酸化剤とするニトリル化反応について取纏めたもので、まず第5章では前編で提案された SO_2 による逐次水素引抜き過程を経るニトリル生成反応機構を確かめるために、 Br_2 を脱水素剤としてトルエンのニトリル化を行ない、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 珪藻土などを触媒として SO_2 の場合よりも約 100°C 低温度でベンズニトリルを70%以上の収率で生成しうことを示している。またエチルベンゼンからはスチレンが主生成物としてえられることも認めている。

しかしこの反応では NH_4Br の生成による Br_2 の消費が起こり、活性低下も著しい。これを防止するため第6章ではハロゲンと空気を併用するニトリル化反応を試み、予期通りの成績を収めている。

さらに第7章では生成する HBr から Br_2 の再生に有効な触媒として、Deacon 法の触媒であるハロゲン化銅あるいは鉄を $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に添加することにより、極めて少量の Br_2 で上記のアンモ酸化ニトリル化反応を $300\sim 400^\circ\text{C}$ の低温度で行ないうることを見出している。

第8章ではこれらハロゲンを用いるニトリル化反応の機構について考察し、結合解離エネルギーから推算される活性化エネルギーを目安として、ハロゲン原子を含むラジカル連鎖による逐次脱水素縮合機構を組立て、この機構により実験結果がよく説明しうことを示している。

論文審査の結果の要旨

芳香族ニトリル合成反応の主流をなしている空気を用いるアンモ酸化反応は発熱量が大きく、燃焼反応を伴う欠点があるが、本論文は酸素の代りに SO_2 あるいはハロゲンを酸化剤とする新しいニトリル合成法を開発し、この反応の特性ならびに反応機構について研究したもので、えられた成果の主なものはつぎの通りである。

(1) SO_2 を用いるトルエンのアンモ酸化反応が平衡的に極めて有利な反応であることを熱力学的に確かめた上で、この反応を $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を主体とする触媒を用いて行ない、収率よくベンズニトリルを合成しうことを示した。特に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に V_2O_5 , MoO_3 を加えた触媒がトルエン反応率 93.9%, ニトリル生成選択率 99.2% の好活性を有することを見出している。

(2) トルエン以外の各種芳香族炭化水素からもこの方法により、それぞれ対応するニトリルを合成しうる許りでなく、 n -ヘプタンのごとき直鎖状炭化水素の脱水素芳香族化ならびにそのニトリル化をも行ないうことを認め、さらにエチルベンゼン、クメンなどの脱水素によるスチレン類の合成にも成功している。

(3) この SO_2 を用いるニトリル化反応の機構については速度解析の外、触媒活性化過程に対する含硫黄化合物の促進作用、定常活性状態にある触媒における SO_2 、 NH_3 の吸着量の測定、赤外吸収スペクトルによるこれらガスの吸着状態の研究、ESR スペクトルによる触媒表面の活性種の研究などを行ない、この反応が含硫黄ラジカルによる逐次脱水素過程により進行していることを明らかにしている。

(4) SO_2 の代りに Br_2 のときハロゲンを用いると $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、珪藻土などの触媒により比較的低温の 370°C においてトルエンより70%以上の収率でベンゾニトリルを合成しうることを認め、この反応系に空気を加え、また触媒に銅あるいは鉄のハロゲン化合物を添加することにより、 Br_2 の使用量を極めて少量にして、しかも80~90%という高選択率を持続しうることを見出している。

(5) ハロゲンを用いるニトリル化反応の機構については、ラジカル連鎖反応を仮定し、各反応過程の活性化エネルギーを結合解離エネルギーから推算し、これを目安として妥当と思われる逐次脱水素縮合反応機構を提案している。

以上要するに本論文は SO_2 あるいはハロゲンを用いる新しい芳香族ニトリル合成法を開発するとともに、この反応の機構についても実験的に究明し、いくつかの新知見を加えたものであって、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。