オレフィンとアンモニアの反応に関する研究(第5報)**

金属硫化物触媒によるオレフィンとアンモニアの反応*

山内 健男*** 松田 住雄***

Studies on Reactions of Olefine with Ammonia (Part V)**

Reactions of Alkenes with Ammonia by Metallic Sulfide Catalysts*

Takeo Yamauchi*** and Sumio Matsuda***

Summary: When propylene was reacted with ammonia in the existence of metallic sulfide-alumina, e.g. molybdenum or wolfram sulfide-alumina, etc., principally acetonitrile was produced accompanied by a small amount of propionitrile.

By wolfram sulfide-alumina, the conversion of propylene to nitriles was a little inferior to that by molybdenum sulfide-alumina, but the content of propionitrile was a little higher than that by molybdenum sulfide-alumina; and a very small amount of *i*-butyro-nitrile was also obtained.

By adding cobalt or nickel sulfide to molybdenum or wolfram sulfide, the conversion of propylene to nitriles was improved and also the amount of acetonitrile was increased.

Similarly, when butylene mixtures reacted with ammonia in the existence of metallic sulfide-alumina, principally acetonitrile was produced accompanied by a small amount of propionitrile.

オレフィンとアンモニアの接触気相反応によりアルキルニトリルが得られるが、触媒としてニッケル、コバルト、酸化モリブデンなどを用いることはすでに報告されている。

Wm. I. Denton ら¹⁾ は酸化モリブデン-アルミナ触媒によりプロピレンとアンモニアを反応させると、主生成物はアセトニトリルであり、プロピオニトリルは生成ニトリル中に 5~10% 含有されているに過ぎないと報告している。

著者らはさきにコバルト²⁾ およびニッケル³⁾ 触媒を用いてオレフィンとアンモニアの接触気相反応を行ない、その反応生成物および反応条件の検討につき詳細に報告した。

プロピレンの場合アセトニトリル、プロピオニトリル、*i*-および *n*-ブチロニトリルの混合物が得られるが、反応ガスよりこれら混合アルキルニトリルを分離することなく、ただちに脱水素触媒上を通過させ不飽和脂肪族ニトリルの直接合成を試みた際、硫化タングステン-アルミナなどを脱水素触媒として用いると条件によりほとんどアセトニトリルのみが生成することを見いだした。さらにオレフィンとアンモニアを金属硫化物触媒のみを用いて反応させると同様に主としてアセトニトリルが生成することを認めた。本報はこれらの実験結果について報告する。

実 験

1. 装 置

前報²⁾ に示した装置を用いたが、U字管反応器の次に電熱加

熱の石英反応管を接続し、U字管反応器にニッケルまたはコバルト触媒を、石英反応管には金属硫化物触媒を充填して反応させた。硫化物触媒のみの場合はU字管反応器を除き石英反応管のみを用いた。なお反応生成物の捕集方法は変らない。

2. 試 料

試料オレフィンとしてプロピレンおよびブチレンを用いたが、プロパン-プロピレン、ブタン-ブチレン、それぞれ市販品を用いた。それぞれの組成は次のごとくである。

1) プロパン-プロピレン...	プロピレン含有量	70.0 vol%
2) ブタン-ブチレン...	ブチレン-1	31.0(wt%)
	ブチレン-2	14.0
	イソブチレン	17.0
	<i>n</i> -ブタンおよび <i>i</i> -ブタン	38.0

3. 触 媒

i) 硫化モリブデン-アルミナ ($\text{MoS}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)

計算量のモリブデン酸アンモニウムを希アンモニア水に溶解させ、暗赤色になるまで硫化水素を通じる。暗赤色溶液を 60°C に加熱し、3*N*-塩酸を加えるとカッ色沈殿を得る。沈殿は 3*N*-塩酸、アルコールで洗浄後活性アルミナ (住友化学製 DC 814) に付着させ 110°C で乾燥する。使用前 350~370°C で水素により十分に還元し、還元後アンモニアガスでパージする。

ii) 硫化タングステン-アルミナ ($\text{WS}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)

タングステン酸アンモニウムより (i) と同様にして製した。

iii) 硫化モリブデン-硫化コバルト-アルミナ ($\text{MoS}_2\text{-CoS-Al}_2\text{O}_3$)

硫化モリブデン:硫化コバルト=85:15 (重量比) になるように所定のモリブデン酸アンモニウムおよび硝酸コバルトを用い (i) と同様にして製した。

* 昭和 35 年 4 月 8 日受理

** 本報をオレフィンとアンモニアの反応 (第5報) とする。

第1報石油誌 2, (6), 634 (1959).

第2報 *ibid.* 3, (1), 19 (1960).

第3報 *ibid.* 3, (2), 104 (1960).

第4報 *ibid.* 3, (2), 111 (1960).

*** 大阪大学工学部 Faculty Engineering, Osaka University

- iv) 硫化モリブデン-硫化ニッケル-アルミナ
($\text{MoS}_2\text{-NiS-Al}_2\text{O}_3$)
- v) 硫化タングステン-硫化ニッケル-アルミナ
($\text{WS}_2\text{-NiS-Al}_2\text{O}_3$)
- vi) 硫化タングステン-硫化コバルト-アルミナ
($\text{WS}_2\text{-CoS-Al}_2\text{O}_3$)

モリブデン酸アンモニウムまたはタングステン酸アンモニウムと、硝酸コバルトまたは硝酸ニッケルより (iii) と同様にして製した。

4. 反応生成物の確認および分析

i) 液状生成物

液状生成物はヒドロキシルアミン-第二鉄塩による呈色反応およびガスクロマトグラフィーにより⁹⁾ 確認し、定量はガスクロマトグラムの各ピーク面積より算出⁹⁾ した。

ガスクロマトグラフィーは島津 GC-2A 型を用い、DOP-耐火レンガ (DOP 含有量 30.0%) を充填剤とする銅製 3 m コイル状カラム、キャリアガスは窒素を用いて行なった。

ii) 結晶性物質

生成物として一部結晶性物質を得るが、これは定性分析の結果シアン化アンモニウムを一部含むものと考えられた。前報²⁾と同様にヨウ化カリウムを指示薬として N/10 硝酸銀水溶液で滴定し、シアン化アンモニウムとして算出したが、生成量は一部条件を除き少量であるので結果の考察の際には省略した。

実験結果および考察

1. ニッケル-マグネシア-ケイソウ土および金属硫化物を併用するプロピレンとアンモニアの反応

ニッケル-マグネシア-ケイソウ土触媒によりプロピレンとアンモニアを反応させ、反応ガスをただちに次の硫化物触媒上を通過させて反応を行なった。実験結果を第1表に示すが、表に示す1次側条件とは前者の、2次側条件とは後者の条件である。1次側の全空間速度は 200 l/hr/l とし、2次側は 40 l/hr/l とした。また1次側反応温度は 360°C とし、2次側反応温度を変化させてその影響を検討するとともに、プロピレンとアンモニアのモル比の影響も検討した。プロパンは反応にあずからないものとして転化率を算出した。

2次側触媒として $\text{WS}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{WS}_2\text{-NiS-Al}_2\text{O}_3$ を用いた

が、これらの触媒は W. Teter⁵⁾ によればプロピオニトリルの脱水素によるアクリロニトリルの合成触媒として有用であるが、本実験においてもガスクロマトグラフィーにより検出できる程度の痕跡のアクリロニトリル生成を認めたが、主な生成物はアセトニトリル、プロピオニトリル、*i*-および *n*-ブチロニトリルである。

本反応において2次側反応温度は生成ニトリルの組成に大きい影響を与えることが認められた。

Ni-MgO-K.G. 触媒 のみの場合 (実験番号 1) と比較すれば、2次側反応温度が 500°C 以上になるとアセトニトリルはおおいに増加するが、逆に *i*-および *n*-ブチロニトリルはおおいに減少している。プロピオニトリルのみはたいした変化を認めない。反応温度 500°C 以下では Ni-MgO-K.G. 触媒のみの反応生成物組成とはほぼ変りはない。

$\text{WS}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ および $\text{WS}_2\text{-NiS-Al}_2\text{O}_3$ を比較すると $\text{WS}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ のほうがアセトニトリルの生成は多い。

$\text{WS}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒の場合2次側反応温度 600°C においてアセトニトリルは生成ニトリル中に 95.0 wt% 前後含まれている。

Ni-MgO-K.G. 触媒の場合反応温度 400°C をこえるとニトリルはほとんど得られなかった²⁾ が、本実験では2次側反応温度 600°C でもニトリルが得られる。実験番号 1, 5, 6, 8 によりプロピレンのニトリルへの転化率を比較すると反応温度 500°C までは Ni-MgO-K.G. 触媒のみの場合より低いが、550°C 以上では転化率の増大が認められる。

2次側反応温度が高いので生成ニトリルの加水素分解、プロピレンの分解が起るものと考えられるが、2次側反応温度 550°C 以上でニトリルの生成が増加しているのは、金属硫化物触媒を用いると反応温度 550°C 以上でプロピレンはアンモニアと反応するものと考えられる。反応温度 450 および 500°C で転化率は低下しており、アセトニトリルの生成が増加し、*i*-および *n*-ブチロニトリルの生成が減少しているのは、プロピレンまたはアンモニアの熱分解により生成する水素のため加水素分解するためと考えられる。これはニッケル触媒によるプロピレンとアンモニアの反応で、水素をアンモニアに加えてもに通じると、アセトニトリルが増大し、*i*-および *n*-ブチロニトリルが減少することを認めた⁹⁾ ことより明らかである。

$\text{WS}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の場合 プロピレンとアンモニアのモル比を変えて行なったが、ニトリル組成におよぼす影響は認められないが、プロピレンのニトリルへの転化率はアンモニアが減少す

第1表 Ni-MgO-K.G. と硫化物触媒併用のプロピレンとアンモニアの反応

実験 番号	1 次 側 条 件			2 次 側 条 件			$\text{C}_3\text{H}_6/\text{NH}_3$ (モル比)	ニ ト リ ル 組 成 (wt%)				プロピレンのニトリルへの転化率 (%)				
	触 媒	反応温度 °C	全空間速 度 l/hr/l	触 媒	反応温度 °C	全空間速 度 l/hr/l		CH_3CN	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{CN}$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CN}$	CH_3CN	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{CN}$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CN}$	全ニ トリル
1	Ni-MgO-K.G.	350	200				1/5	12.8	4.2	18.6	64.4	2.0	0.5	3.5	12.1	18.1
2	"	"	"	$\text{WS}_2\text{-NiS-Al}_2\text{O}_3$	550	400	"	74.0	7.3	4.5	14.2	13.4	1.0	1.0	3.1	18.5
3	"	"	"	"	500	"	"	47.2	7.8	9.9	35.1	5.8	0.7	1.5	5.1	13.1
4	"	"	"	"	400	"	"	16.9	3.6	18.9	60.6	2.4	0.4	3.3	10.1	16.1
5	"	"	"	$\text{WS}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	500	"	"	49.2	5.4	10.4	35.0	7.2	0.6	1.8	6.1	15.7
6	"	"	"	"	450	"	"	23.2	3.5	15.2	58.0	3.1	0.3	2.3	8.7	14.4
7	"	"	"	"	550	"	"	85.6	6.1	2.2	6.1	16.2	0.9	0.5	1.3	18.7
8	"	"	"	"	550	"	1/3	71.5	5.2	4.4	18.7	10.5	0.6	0.8	3.3	15.2
9	"	"	"	"	600	"	1/3	96.0	2.8	0.6	1.5	18.2	0.4	0.1	0.3	19.0
10	"	"	"	"	600	"	1/2	94.5	2.4	0.8	2.3	15.2	0.3	0.2	0.4	16.4
11	"	"	"	"	600	"	1/1	95.2	2.0	1.1	1.7	10.5	0.3	0.1	0.2	11.1
12	Co-MgO-ThO ₂ -K.G.	"	"	$\text{WS}_2\text{-MoS}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	500	"	1/5	76.6	19.9	1.5	2.0	11.3	3.0	0.3	0.4	17.0

ば減少する傾向を認めた。生成ニトリル中のアセトニトリル含有量はアンモニアの多いほどやや大きい傾向にある。

2. 金属硫化物触媒によるプロピレンとアンモニアの反応

前述の金属硫化物を触媒としてプロピレンとアンモニアの反応を行なったが、実験結果を第2表に示す。

プロピレンとアンモニアの反応においてニッケルまたはコバルト触媒の場合生成ニトリルはアセトニトリル、プロピオニトリル、*i*-および*n*-ブチロニトリルの混合物であるが、本実験における金属硫化物触媒の場合はアセトニトリルが主生成物であり、プロピオニトリルは生成ニトリル中に 10.0 wt% 以下含まれているに過ぎない。

硫化タングステン-アルミナは硫化モリブデン-アルミナに比べプロピオニトリルの生成は多い。すなわち $\text{MoS}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の場合プロピオニトリルは 5.0 wt% 以下のみ含まれているに過ぎないのに対し $\text{WS}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の場合は 10.0 wt% 前後含まれている。

またこれらに硫化ニッケルまたは硫化コバルトを加えたものも、タングステン系のものはモリブデン系のものよりプロピオニトリルの生成は多い。

しかしこれら硫化コバルトまたは硫化ニッケルを加えたものは WS_2 または MoS_2 単独の場合にくらべるとさらにアセトニトリルの生成は増加する。したがって前述の1の場合 $\text{WS}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ のほうが $\text{WS}_2\text{-NiS-Al}_2\text{O}_3$ よりアセトニトリルの生成が多いことと逆の傾向をもつことを認めた。この場合硫化ニッケルは硫化コバルトよりもアセトニトリル生成増加に効果があるように考えられる。

また $\text{WS}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の場合のみ 550, 600°C において *i*-ブチロニトリルをわずかながら生成することを認めた。

各触媒について反応温度を 500, 550, 600°C の3水準と反応温度の影響をしらべたが、どの触媒についても反応温度の高いほど生成ニトリル中のアセトニトリルの含有率は増加し、反応温度 600°C において $\text{WS}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の 93.2 wt% を除きいずれも 99.0 wt% 前後に増加している。

プロピレンのニトリルへの転化率と反応温度の関係はモリブデン系触媒の場合反応温度 550°C で最大となっているが、タングステン系触媒の場合は反応温度の増加とともに転化率は増大し、実験の範囲では 600°C で最大であるが、それ以上の反応温度については明らかにしえなかった。

$\text{MoS}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ は 500~550°C では $\text{WS}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ より転化率は良いが、600°C になると $\text{WS}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ のほうが多くなっている。

硫化ニッケルまたは硫化コバルトを加えることによりプロピレンのニトリルへの転化率は増大するが、硫化ニッケルのほうがわずかに効果がある。

反応プロピレンに対するニトリル収率はモリブデン系のほうがタングステン系のものよりやや良い。ニトリル収率は 50.0 % 以下で良好とはいえないが、条件、装置その改良により収率の上昇は可能と考えられる。

3. 硫化モリブデン-アルミナ触媒による反応条件の検討

$\text{MoS}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒を用いプロピレンとアンモニアの反応を行ない、反応温度、全空間速度、プロピレンとアンモニアのモル比などの生成ニトリル組成、ニトリルへの転化率および収率におよぼす影響について検討した。

i) 反応温度の影響

反応温度 450~600°C, 全空間速度 500 l/hr/l, プロピレン:アンモニア=1:5 (モル比) の条件で反応させて反応温度の影響をしらべた。

ニトリル組成と反応温度の関係は第1図(イ)に示すようにアセトニトリルは反応温度 450°C において 86.0 wt% であるが、600°C では 98.4 wt% と反応温度の上昇とともに生成ニトリル中のアセトニトリル含有率は増加する。したがってプロピオニトリルの含有率はアセトニトリルと逆の傾向を示している。

反応温度が高くなるとプロピレンまたはアンモニアの分解が起り水素を生成するので Denton らの説のようにプロピオニトリルのアセトニトリルへの加水素分解が起る⁷⁾か、または A.F. Plate らの説⁷⁾のように *i*-プロピルアミンを経てアセトニトリルを生成する経路か、いずれかが起るものと考えられる。

第2表 硫化物触媒によるプロピレンとアンモニアの反応

実験番号	触媒	反応温度 °C	全空間 速度 l/hr/l	プロピレン アンモニア (モル比)	ニトリル組成 (wt%)			プロピレンのニトリルへの転化率(%)			プロピレン 転化率 (%)	反応プロピレンに対するニトリル収率 (%)			
					CH_3CN	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{CN}$	CH_3CN	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{CN}$		CH_3CN	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{CN}$	全ニトリル
1	$\text{MoS}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	500	500	1/5	95.5	4.5		10.5	0.4		10.9	25.4	44.0	1.2	45.2
2	"	550	"	"	97.2	2.8		17.2	0.4		17.6	33.3	51.0	1.0	52.0
3	"	600	"	"	98.4	1.6		6.8	0.1		6.9	51.0	14.2	0.2	14.4
4	$\text{MoS}_2\text{-NiS-Al}_2\text{O}_3$	500	"	"	96.3	3.7		13.0	0.1		13.1	40.2	32.4	0.2	32.6
5	"	550	"	"	99.4	0.6		27.0	0.1		27.1	66.0	40.8	1.6	42.4
6	"	600	"	"	99.2	0.8		17.0	0.1		17.1	38.0	44.7	0.3	45.0
7	$\text{MoS}_2\text{-CoS-Al}_2\text{O}_3$	500	"	"	98.7	1.3		11.5	0.1		11.6	28.2	41.0	0.3	41.3
8	"	550	"	"	99.2	0.8		21.4	0.1		21.5	64.0	33.4	0.2	33.6
9	"	600	"	"	99.5	0.5		16.5	0.1		16.6	66.0	25.0	0.1	25.1
10	$\text{WS}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	500	"	"	86.5	13.5		6.1	0.6		6.7	23.6	25.8	2.3	28.1
11	"	550	"	"	89.5	10.2	0.3	7.9	0.9	0.1	8.9	34.5	22.8	2.0	23.1
12	"	600	"	"	93.2	6.7	0.1	20.8	1.2	0.1	22.1	62.9	34.8	1.9	36.8
13	$\text{WS}_2\text{-NiS-Al}_2\text{O}_3$	500	"	"	93.7	6.3		9.8	0.5		10.3	73.5	13.3	0.7	14.0
14	"	550	"	"	94.2	5.8		12.4	0.6		13.0	58.7	21.2	1.0	22.2
15	"	600	"	"	98.5	1.5		18.3	0.2		18.5	58.0	31.6	0.4	32.0
16	$\text{WS}_2\text{-CoS-Al}_2\text{O}_3$	500	"	"	94.9	5.1		9.2	0.4		9.6	30.3	30.8	1.2	32.0
17	"	550	"	"	94.5	5.5		12.8	0.6		13.4	37.6	34.0	1.3	35.3
18	"	600	"	"	99.0	1.0		17.8	0.2		18.0	52.0	38.2	0.3	38.5

(I) 反応温度とニトリル組成

(II) 反応温度と転化率・収率

第1図 反応温度の影響 (S.V. 500, $C_3H_6/NH_3=1/5$)

(I) 全空間速度とニトリル組成

(II) 全空間速度と転化率・収率

第2図 全空間速度の影響 (550°C, $C_3H_6/NH_3=1/5$)

(I) プロピレン-アンモニアモル比とニトリル組成

(II) プロピレン-アンモニアモル比と転化率・収率

第3図 プロピレン-アンモニアモル比の影響 (550°C, S.V.=500)

第1図(ロ)にプロピレンのニトリルへの転化率および反応プロピレンに対するニトリル収率と反応温度の関係を示す。

プロピレンのアセトニトリルへの転化率および反応プロピレンに対するアセトニトリル収率はともに反応温度の上昇とともに増加し、550°Cにおいて最大となり550°C以上になると減少する。反応温度550°C以上ではプロピレンおよび生成ニトリルがかなり分解するものと考えられる。

プロピオニトリルは転化率、収率ともに低く反応温度による傾向は明らかでない。

ii) 全空間速度の影響

全空間速度 400~600 l/hr/l, 反応温度 500°C, プロピレン：アンモニア=1：5 (モル比) により反応を行ない全空間速度の影響を検討した。

ニトリル組成と全空間速度の関係は第2図(イ)に示すがアセトニトリル生成は全空間速度 450 および 500 l/hr/l においてやや多い。この理由は明らかでない。

プロピレンのニトリルへの転化率および反応プロピレンに対するニトリル収率と全空間速度の関係を第2図(ロ)に示す。

アセトニトリルへの転化率は全空間速度 500 l/hr/l で最大を示している。500 l/hr/l 以下でアセトニトリルへの転化率が少ないのは、接触時間が長いので生成ニトリルの分解またはプロピレンの転化率の大きいことよりプロピレンの分解が起るためと考えられる。また全空間速度 500 l/hr/l 以上でアセトニトリルへの転化率が低下するのは、接触時間が短いのでプロピレンまたは生成ニトリルの分解が少ないためと考えられる。

したがって反応プロピレンに対するアセトニトリル収率が全空間速度が大きくなるにしたがい増加している。

プロピオニトリルについては明らかな傾向は認められない。

iii) プロピレンとアンモニアモル比の影響

プロピレン：アンモニア=1：2~6 (モル比), 反応温度 550°C, 全空間速度 500 l/hr/l で反応を行ない、プロピレンとアンモニアモル比の影響につき検討した。

ニトリル組成とモル比の関係は第3図(イ)に示すが、本実験の範囲ではモル比のニトリル組成におよぼす影響は明らかでない。

転化率および収率とモル比の関係を第3図(ロ)に示す。

プロピレンのアセトニトリルへの転化率はプロピレン：アンモニア=1：5 で最大を示し、反応プロピレンに対するアセトニトリル収率は 1：4 で最大を示す。

プロピレン：アンモニア=1：3 以下の場合反応が進みにくく、1：6 以上になるとプロピレンまたは生成ニトリルの分解が起るものと考えられる。

4. 金属硫化物触媒によるブチレンとアンモニアの反応

プロピレンの場合と同様に $MoS_2-NiS-Al_2O_3$, $MoS_2-CoS-Al_2O_3$, $WS_2-NiS-Al_2O_3$ 触媒を用い、反応温度 500~600°C, 全空間速度 500 l/hr/l, ブチレン：アンモニア=1：5 (モル比) でブチレンとアンモニアを反応させた。結果を第3表に示す。ブタンは反応にあずからないとして転化率を算出した。

反応生成物はプロピレンの場合と同様にアセトニトリルが主生成物であり、わずかにプロピオニトリルが副生し、*i*-および

第3表 硫化物触媒によるブチレンとアンモニアの反応

実験 番号	触 媒	反応温度 °C	全空間速度 l/hr/l	ブチレン アンモニア (モル比)	ニトリル組成 (wt%)		ブチレンのニトリルへの転化率 (%)			ブチレンの 転化率 (%)	反応ブチレンに対するニトリル 収率 (%)		
					CH ₃ CN	C ₂ H ₅ CN	CH ₃ CN	C ₂ H ₅ CN	全ニトリル		CH ₃ CN	C ₂ H ₅ CN	全ニトリル
47	MoS ₂ -NiS-Al ₂ O ₃	500	500	1/5	97.5	2.5	12.5	0.3	12.8	33.4	37.4	0.9	38.3
48	"	550	"	"	96.0	4.0	14.6	0.5	15.1	31.8	45.8	1.4	47.2
50	"	600	"	"	96.5	3.5	11.1	0.3	11.4	30.0	36.8	1.2	38.0
51	MoS ₂ -CoS-Al ₂ O ₃	500	"	"	97.0	3.0	12.8	0.3	13.1	28.8	38.0	0.8	38.8
52	"	550	"	"	98.0	2.0	15.8	0.2	16.0	28.8	47.0	0.7	47.7
53	"	600	"	"	97.0	3.0	11.4	0.3	11.7	32.0	35.0	0.8	35.8
54	WS ₂ -NiS-Al ₂ O ₃	500	"	"	85.0	15.0	7.9	1.0	8.9	20.1	39.0	5.1	44.1
55	"	550	"	"	89.0	11.0	12.4	1.1	13.5	30.0	41.8	3.8	45.6
56	"	600	"	"	92.4	7.6	16.5	1.0	17.5	43.0	38.1	2.3	40.4

n-ブチロニトリルの生成は認められなかった。コバルトまたはニッケル触媒において生成物はアセトニトリル、プロピオニトリル、i-およびn-ブチロニトリル、i-, sec-およびn-パレロニトリルの混合物である⁸⁾のに比べると非常に異なることが認められた。

プロピレンの場合と同様にモリブデン系触媒はタングステン系触媒よりアセトニトリルの生成は大きい。WS₂-NiS-Al₂O₃の場合プロピオニトリルは生成ニトリル中に約 10.0 wt% 前後含まれている。

反応温度とニトリル組成の関係は WS₂-NiS-Al₂O₃ のみ明らかであり、反応温度の上昇とともにアセトニトリルの含有率は増加している。モリブデン系触媒の場合傾向は明らかでない。

ブチレンのニトリルへの転化率はプロピレンの場合と同様にモリブデン系触媒は 550°C において最大であり、タングステン系触媒は反応温度上昇とともに増加するが、600°C 以上は行なわなかったで明らかでない。

しかし反応ブチレンに対する全ニトリル収率はモリブデン系、タングステン系触媒ともに、いずれも反応温度 550°C において最大である。

金属硫化物触媒を用いてオレフィンとアンモニアを反応させた場合、プロピレンのアンモニアに対する反応性はニトリルへの転化率の比較によりブチレンのアンモニアに対する反応性よりやや大きいことが認められた。

総 括

1. Ni-MgO-K.G. と WS₂-Al₂O₃ または WS₂-NiS-Al₂O₃ を併用してプロピレンとアンモニアを反応させた場合、硫化物触媒床温度 550°C 以上では Ni-MgO-K.G. 単独の場合よりアセトニトリルの生成は激増し、ニトリルへの転化率は増加す

る。

2. WS₂-Al₂O₃ または MoS₂-Al₂O₃ を触媒としてプロピレンとアンモニアの反応を行なうとアセトニトリルが主生成物でありプロピオニトリルがわずかに副生するが、MoS₂-Al₂O₃ のほうがアセトニトリル生成は多い。WS₂-Al₂O₃ では i-ブチロニトリルがごくわずかながら生成する。

3. MoS₂-Al₂O₃ または WS₂-Al₂O₃ に CoS または NiS を加えることによりアセトニトリルの生成、ニトリルへの転化率は増加するが、モリブデン系のほうがアセトニトリルは多い。

4. MoS₂-Al₂O₃ 触媒により反応条件の検討を行なったが、ニトリル組成、転化率および収率におよぼす影響は反応温度が最も大きい。

5. ブチレンとアンモニアを金属硫化物触媒により反応させるとアセトニトリルならびにプロピオニトリルを生成するが、アセトニトリルが主生成物であり、プロピレンの場合と同様にモリブデン系のほうがアセトニトリル生成は多い。

本研究に対し多大の御援助を得た日本触媒化学工業(株)ならびに試料ガスの提供を受けた東亜燃料工業(株)、丸善石油(株)に対し深く感謝する。

引 用 文 献

- 1) Wm. I. Denton and R.B. Bishop, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 282 (1953).
- 2) 山内, 松田, 石油誌, **3**, (1), 19 (1960).
- 3) 山内, 松田, *ibid.*, **3**, (2), 104 (1960).
- 4) 山内, 松田, *ibid.*, **2**, (6), 634 (1959).
- 5) W. Teter, U.S. 2,452,505 (1948).
- 6) 未発表.
- 7) A.F. Plate and M.E. Volpin, *Doklady Akad. Nauk*, **89**, 491 (1953).
- 8) 石油誌投稿予定, 一部は T. Yamauchi and S. Matsuda, *Bull. J.P.I.*, **2**, (1960). に発表