また、この触媒を使用した場合、その生成物は Mo-Bi 系触媒における生成物⁴⁾と類似しており、Mo-Co 系触媒⁷⁾や酸化銅触媒⁸⁾において認められたケトン類の生成は認められなかった。一方、Mo-Bi 系触媒⁴⁾による各炭化水素の反応性の順位は次のように報告されており、

このアンチモン酸ビスマスとモリブデン酸ビスマスからなる触媒とは、側鎖のオレフィンにおいて、大きな反応性の差異が認められた。

本研究の発表を許可された会社当局、ならびに実験に協力された中村靖夫、日高幹雄両氏に深く感謝致します。

プロピレンのアンモ酸化に及ぼす水蒸気添加効果^{*1}

(昭和44年2月3日受理)

大段 恭二・長井 繁喜・山田 慶照^{*2}

1 緒 言

プロピレンのアンモ酸化において、あらかじめ原料ガス中に水（水蒸気）を加えることについては、単に希釈剤としての効果のみではなく、水が高い極性をもっているために、触媒表面上に吸着されている反応生成物の脱着を促進させ、その反応生成物の二次分解を防ぐこと、また、触媒表面に水が吸着し、表面上の酸性度あるいは活性度を増すこと、さらにこの反応の速度をおそくし、それによって反応熱を少なくして触媒の活性低下を防ぐ効果をもつことなどが述べ^{1,2,3)}られているが、プロピレンのアンモ酸化反応に及ぼす水の効果についての具体的な報文はほとんどなく、また、その作用については明らかでない。

一部、Shapovalova ら⁴⁾が酸化銅触媒上でのイソブチレンの酸化反応において、主生成物であるメタアクロレインと水が反応を抑制することを、また山崎ら⁵⁾が酸化銅触媒上でのプロピレンの酸化において水の添加はアクロレインの選択性の向上に役立つことを報告しているにすぎない。

そこで、アンチモン酸ビスマスとモリブデン酸ビスマスからなる触媒を使用して、プロピレンの酸化およびアンモ酸化ならびにアンモニアの酸化反応を比較し、この触媒上での水の添加の効果を検討した。

2 実 験

プロピレンの酸化およびアンモ酸化、ならびにアンモニアの酸化反応は、第1, 3報^{6,7)}に記載した装置、反応操作および触媒

によって実験を行ない、さらに、この装置をスケールアップして中規模装置をつくり、プロピレンのアンモ酸化を行なった。

原料プロピレンは高千穂化学製の純度99.5%のものを、またアンモニアは宇部窒素工場製の純度99.0%のものを使用し、反応管は6mmφ、100cmの長さのU字型ステンレススチール製のものを、触媒4ml充填（触媒層の高さ16cm）して使用し、また中規模装置に使用した反応管は27.4mmφ、200cmの長さのU字型ステンレススチール製のものを4本連結して用いた。なお、通常の反応装置では流量測定に水を用いたオリフィス流量計を使用したために原料ガスを完全に無水の状態（全ガス量に対して2.5%程度の含有）にすることができなかったが、中規模装置においては流量計にロータメーターを使用したので、反応管入口付近では完全に無水の状態とすることが可能であった。

3 実験結果と考察

アンチモン酸ビスマスとモリブデン酸ビスマスからなる触媒におけるプロピレンのアンモ酸化に及ぼす水の効果を調べるために、この触媒上での1) プロピレンのアンモ酸化、2) プロピレンの

図1 プロピレンのアンモ酸化における水の影響

●：アンモニア反応率，○：アンモニア分解率，○：プロピレン基準アクリロニトリル選択率，●：プロピレン反応率，○：アンモニア基準アクリロニトリル選択率

反応条件 C_3H_6 : 0.125 atm, NH_3 : 0.125 atm, O_2 : 0.125 atm, 全ガス流速 : 80 ml(STP)/min, 反応温度 : 470°C

*1 この報文を「アンチモン酸ビスマスとモリブデン酸ビスマスからなる触媒によるプロピレンのアンモ酸化に関する研究（第6報）」とする。

*2 Kyoji OHDAN, Sigeki NAGAI, Keisho YAMADA 宇部興産株式会社中央研究所：山口県宇部市小串。

1) 宗像英二，化学工業，12，591（1961）。

2) 小森三郎，有機合成化学，21，848（1963）。

3) 小方芳郎，化学工場，8，70（1964）。

4) L. P. Shapovalova, *Kinetics Catalysis*, 6, 330（1965）。

5) 山崎欣也，石油誌，11，701（1968）。

6) 大段恭二，梅村純郎，山田慶照，工化，72，2368（1969）。

7) 大段恭二，梅村純郎，山田慶照，工化，72，2376（1969）。

酸化、ならびに 3) アンモニアの酸化反応に対する水の添加の影響の比較検討を行なった。その結果を図 1, 2, 3 に示す。

図 1 のプロピレンのアンモ酸化においては、プロピレンおよびアンモニアに対する水の添加量の増加が、プロピレンの反応率には影響を与えず、アンモニアの反応率およびアンモニアの分解率を低下させ、アクリロニトリルのプロピレンに対する選択率をわずかながら増加させた(ただし、アンモニア基準のアクリロニトリルの選択率は大きな増加がみられた)。

一方、図 2 のプロピレンの酸化反応において、アクロレインの選択率にわずかの向上がみられたほかは、プロピレンおよび酸素の反応率には全く水の影響がみられなかった。

また、図 3 のアンモニアの酸化における水の添加量の影響は、アンモニアに対して 3 倍量までは反応率において減少がみられ、それ以上の添加ではアンモニアおよび酸素の反応率が一定であった。次に、中規模装置におけるプロピレンのアンモ酸化に及ぼす水の効果を表 1 に示す。

表 1 の中規模装置のデータは、図 1, 2, 3 のデータに比べて、接触時間が 2~4 倍長く、非常にプロピレンの反応率の高い場合であって、さらに原料ガスは反応管入口において完全に無水の状態が可能であった。

この表 1 の結果から、原料ガス中にまったく水の存在しない場合には、アンモニアの反応率は、100% であるにもかかわらずアクリロニトリルの生成は非常に悪く、しかも生成物はほとんどアクロレインであり、炭酸ガスおよび一酸化炭素の生成も水を添加した場合に比べて非常に多かった。

また、アンモニアに対して 0.5 倍モル以上の水を添加した場合と、それ以下の添加量の場合ではアクリロニトリルの生成に顕著な差があり、とくに、0.5 倍モル以上の水の添加では各反応率およびアクリロニトリルなどへの選択率に差異は認められなかった。

以上のように、プロピレンのアンモ酸化に添加する水(水蒸気)は、プロピレンの反応率には変化を与えず、アンモニアおよび酸素の反応率を低下させたが、アクリロニトリルへの選択率はわずかながら向上させた。さらに、水の添加のない場合にはアクリロニトリルはほとんどみられず、アクロレインが主生成物であった。

これらのことから、水の効果はこの反応においてアンモニアの分解を防ぐことが顕著であり、しかも、これによってアンモニアとアクロレインからのアクリロニトリルへの反応が促進されるので、アクロレインの二次分解による炭酸ガス生成などの副反応が防止されるものと考えられる。なお、水の吸着および作用機構については目下検討中である。

表 1 中規模装置におけるプロピレンのアンモ酸化に及ぼす水の効果

実験 番号 No.	原料ガス流速 (l/min)				反 応 率 (%)			プロピレン基準選択率 (%)					
	C ₃ H ₆	NH ₃	H ₂ O(g)	AIR	C ₃ H ₆	NH ₃	O ₂	AN	AcN	AL	CO ₂	CO	
1	1.0	1.0	0	10.0	74.4	100	93.0	3.0	—	64.3	19.4	13.3	
2	1.0	1.0	0	7.5	62.0	100	96.4	8.6	0.8	63.0	16.7	7.0	
3	1.0	1.0	0.3	7.5	83.0	100	96.2	45.1	1.7	38.6	9.9	4.8	
4	1.0	1.0	0.5	7.5	84.1	97.9	96.5	86.3	3.6	2.5	4.1	3.5	
5	1.0	1.0	1.1	7.5	83.7	95.0	89.3	87.8	3.5	1.7	3.9	1.4	
6	1.0	1.0	1.6	7.5	81.2	93.4	88.5	89.2	4.1	1.6	3.6	1.4	
7	1.0	1.0	2.0	7.5	80.8	91.4	87.5	90.5	3.2	1.3	3.6	1.5	
8	1.0	1.0	3.0	7.5	78.0	90.3	86.4	89.9	3.6	1.7	3.4	1.3	

注 1) 反応管の加熱温度と触媒濃度: 反応管 1 (436℃, 30%), 反応管 2 (456℃, 40%), 反応管 3 (453℃, 70%), 反応管 4 (459℃, 100%)
 2) 各反応管の充填可能容積は 1.1 l であり、したがって使用した全触媒量は 2.64 l である。
 3) 上記の反応管の加熱温度よりも 20℃ ほど低い温度で、水を添加しない状態で、この反応を行なった結果、アクリロニトリルはほとんど生成せず、アクロレインが主として生成した。
 4) 青酸の生成はほとんどみられなかった。

図 2 プロピレンの酸化における水の影響

⊕: 酸素反応率, ●: プロピレン反応率, ⊕: アクロレイン選択率
 反応条件 C₃H₆: 143 atm, O₂: 0.143 atm, 全ガス流速: 70 ml(STP)/min, 反応温度: 470℃

図 3 アンモニアの酸化における水の影響

⊕: アンモニア反応率, ⊕: 酸素反応率
 反応条件 NH₃: 0.143 atm, O₂: 0.143 atm, 全ガス流速: 70 ml(STP)/min, 反応温度: 470℃

本研究の発表を許可された会社当局、ならびに実験に協力された三木健一、有馬安孝、中村靖夫、日高幹雄氏に深く感謝致します。