(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3817763号

(P3817763)

(45)発行日　平成18年9月6日(2006.9.6)　(24)登録日　平成18年6月23日(2006.6.23)

(51)Int.Cl.		F I		
C07D 307/60	(2006.01)	C07D	307/60	B
B01J 27/18	(2006.01)	B01J	27/18	Z
C07B 61/00	(2006.01)	C07B	61/00	300

請求項の数 10　(全 12 頁)

(21)出願番号	特願平7-327070
(22)出願日	平成7年12月15日(1995.12.15)
(65)公開番号	特開平8-245610
(43)公開日	平成8年9月24日(1996.9.24)
審査請求日	平成14年1月15日(2002.1.15)
(31)優先権主張番号	特願平6-320667
(32)優先日	平成6年12月22日(1994.12.22)
(33)優先権主張国	日本国(JP)
(31)優先権主張番号	特願平7-4387
(32)優先日	平成7年1月13日(1995.1.13)
(33)優先権主張国	日本国(JP)

(73)特許権者　000005968
三菱化学株式会社
東京都港区芝五丁目３３番８号
(74)代理人　100103997
弁理士　長谷川　曉司
(72)発明者　田中　　稔
岡山県倉敷市潮通三丁目１０番地　三菱化学株式会社　水島事業所内
(72)発明者　井原　達也
岡山県倉敷市潮通三丁目１０番地　三菱化学株式会社　水島開発研究所内

審査官　井上　明子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】無水マレイン酸の製造法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

炭素数４以上の脂肪族炭化水素を流動層反応器を用いて気相酸化して無水マレイン酸を製造する方法において、バナジウムーリン系複合酸化物を活性成分とする無水マレイン酸製造用酸化触媒を充填した流動層反応器底部から

(1)不活性ガス、又は

(2)酸素含有ガス、及び該酸素含有ガス中の酸素供給量に対して０．１～１０モル％の供給量で、かつ触媒に対して重量比０．００１～０．１hr^{-1}の割合で該炭素数４以上の脂肪族炭化水素ガスの混合ガス、

を供給して該触媒の流動層を形成させつつ、該流動層の温度を少なくとも３００℃から４００℃にする昇温操作、及び／又は少なくとも４００℃から３００℃にする降温操作を行うことを特徴とする無水マレイン酸の製造法。

【請求項２】

昇温操作及び／又は降温操作が、昇温操作である請求項１に記載の無水マレイン酸の製造方法。

【請求項３】

昇温操作の後又は降温操作の前に、流動層の温度が４００～４６０℃の範囲において、(A)該酸素含有ガスと、炭化水素ガスとの混合ガス中に不活性ガスを導入するか、(B)流動層反応器から抜き出した反応生成ガスから無水マレイン酸を回収した後の残りのガスの一部を再度流動層反応器に導入するか、又は(C)流動層反応器に供給する前に該酸素含有ガ

ス中で燃料を燃焼させることを特徴とする請求項１又は２に記載の無水マレイン酸の製造法。

【請求項４】

昇温操作の後又は降温操作の前に、流動層の温度が４００～４６０℃の範囲において、流動層反応器底部から供給する炭素数４以上の脂肪族炭化水素ガスの濃度を、流動層反応器に供給する酸素含有ガス中の酸素量に対して１０モル％から１９モル％に増加させるためか、又は１９モル％から１０モル％に減少させるために、

(A)該酸素含有ガスと、炭化水素ガスとの混合ガス中に不活性ガスを導入するか、

(B)流動層反応器から抜き出した反応生成ガスから無水マレイン酸を回収した後の残りのガスの一部を再度流動層反応器に導入するか、又は

(C)流動層反応器に供給する前に該酸素含有ガス中で燃料を燃焼させる、

ことを特徴とする請求項１又は２に記載の無水マレイン酸の製造方法。

【請求項５】

昇温操作の後又は降温操作の前に、流動層の温度が４００～４６０℃の範囲において、

(A)該酸素含有ガスと、炭化水素ガスとの混合ガス中に不活性ガスを導入するか、

(B)流動層反応器から抜き出した反応生成ガスから無水マレイン酸を回収した残りのガスの一部を再度流動層反応器に導入するか、又は

(C)流動層反応器に供給する前に該酸素含有ガス中での燃料を燃焼させ、

流動層反応器底部から供給する炭素数４以上の脂肪族炭化水素ガスの濃度を、流動層反応器に供給する酸素含有ガス中の酸素量に対して１０モル％から１９モル％に増加させるか、又は１９モル％から１０モル％に減少させることを特徴とする請求項１又は請求項２に記載の無水マレイン酸の製造方法。

【請求項６】

流動層反応器底部から供給する炭素数４以上の脂肪族炭化水素ガス濃度を、流動層反応器に供給する酸素含有ガス中の酸素量に対して１０モル％から１９モル％に増加させた後、又は１９モル％から１０モル％に減少させる前に、流動層反応器中の炭素数４以上の脂肪族炭化水素ガス濃度を、流動層反応器に供給する酸素含有ガス中の酸素量に対して１９～３０モル％の範囲とし、流動層反応器から抜き出した反応生成ガス組成のうち可燃ガスを除いた残りのガス中の酸素濃度を６ｖｏｌ％以下とし、流動層の温度を４００～４６０℃の範囲とし、かつ流動層反応器中の圧力を０．１～３．０ｋｇ／ｃｍ２Ｇの範囲に維持して、該炭素数４以上の脂肪族炭化水素を気相酸化することを特徴とする請求項２ないし５のいずれか１項に記載の無水マレイン酸の製造法。

【請求項７】

炭素数４以上の脂肪族炭化水素がｎ－ブタンである請求項１ないし６のいずれか1項に記載の製造法。

【請求項８】

酸素含有ガスが空気である請求項１ないし７のいずれか1項に記載の製造法。

【請求項９】

不活性ガスが窒素を主体とするガスである請求項１ないし８のいずれか1項に記載の製造法。

【請求項１０】

バナジウム－リン系複合酸化物を活性成分とする酸化触媒が、バナジウムの平均原子価が約＋３．８～＋４．８であり、リン／バナジウム原子比が約０．５～２．０を有する複合酸化物である請求項１ないし９のいずれか１項に記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は流動層反応器にて無水マレイン酸を製造する方法に関する。詳しくは、ｎ－ブタン、ブテン、ブタジエン等の炭素数４以上の脂肪族炭化水素からの無水マレイン酸の製造に有用な流動層酸化触媒の活性低下を抑制し、無水マレイン酸を安全に製造する方法に関

するものである。

【０００２】

【従来の技術】

バナジウム－リン系複合酸化物を活性成分とする酸化触媒は、ｎ－ブタンのような炭素数４以上の脂肪族炭化水素から無水マレイン酸を製造する際に利用されてきた。それ等の例として例えば米国特許第４５２５４７１号、同第４３７４０４３号、同第４４５５４３４号、同第４３１７７７８号、同第４５１０２５８号、同第４５１１６７０号、欧州特許明細書第２２５０６２号、米国特許第４３７４７５６号、同第４５２０１２７号、同第４４７２５２７号明細書等に記載の方法を挙げることができる。

【０００３】

これらの触媒を固定床反応器で使用する場合には、経時的に活性低下が起こるため、反応を一時中断して触媒を水蒸気流と接触させて触媒活性の再生を行うのが一般的である（特開昭６０－１４３８３２号公報、米国特許第４５１５８９９号明細書参照）。また、０．２～２容量％の低濃度炭化水素を含む空気の流れのもとで、３００～６００℃で「コンディショニング」することも知られている（米国特許第４１７１３１６号明細書参照）。さらに混合バナジウムおよびリン酸化物触媒上に分子状酸素の排除のもとに、２～６個の炭素原子を有するガス状炭化水素成分を通し、３００～５００℃で触媒を活性化することも知られている（米国特許第４１７８２９８号、同第４１８１６２８号明細書参照）。

【０００４】

一方、この触媒を流動層反応器で使用する場合は反応を停止することなく、随時、反応器内部の触媒の補給および抜き出しが可能なため、反応器内に充填されている触媒と同一の新触媒を活性の低下に見合って少量ずつ随時または連続的に補給し、あるいは該反応器内の触媒量を一定に保持するため、触媒の一部を抜き出すことによって、触媒活性を概ね一定に維持することが可能になる。従って流動層反応器を使用して無水マレイン酸を製造する場合は、決められた条件下で定常状態で連続稼働する限りにおいては触媒の活性低下が起こることは少なく、例え活性低下が起こっても操業に支障をきたすような急激な低下は起こらない。

【０００５】

但し、このような流動層反応器で使用した触媒の活性再生方法も提案されている。例えば、触媒を反応器中で酸素と炭化水素等の還元性ガスの存在下（好ましくは還元性ガス＝対酸素３０モル％以上）、４００～５５０℃の高温条件で接触させ、活性化することが開示されている（特開昭５８－１１４７３５号公報、ＵＳＰ４７４８１４０明細書参照）。

【０００６】

また反応器から外部に抜き出した触媒を水蒸気処理して再生、賦活処理し、再び反応器に戻すことも開示されている（特開平４－３１６５６７号、特開平５－４３５６７号公報等参照）。

ところで、通常工業的規模の流動層反応器で気相酸化反応により無水マレイン酸を製造する場合は、一般に、流動層反応器内にバナジウム－リン系複合酸化物を活性成分とする酸化触媒を充填し、該反応器底部のガス分散板の下方から空気を供給し、触媒を流動化させて分散板の上方に触媒の流動層を形成させ、「スタートアップヒーター」と称する外部加熱装置によって空気を昇温することによって流動層の温度を気相酸化反応が起こり得る温度（２５０℃）まで昇温した後、炭素数４以上の脂肪族炭化水素を供給し、気相酸化反応を開始している。このような停止状態から定常状態への移行期間（反応開始）および定常状態から停止状態へ移行する期間（反応停止）のような非定常状態期間にも触媒の活性低下は起こり、この場合は、流動層反応器内のすべての触媒が短期間に劣化する恐れがあるので、この触媒の活性低下を抑制し、しかも安定的に非定常状態から定常状態へ移行することが望まれている。

【０００７】

しかしながら、前述のような酸素と還元性ガスの存在下に該反応器内で４００～５５０℃で活性化する方法や、外部抜き出し触媒を再生、賦活処理する方法は、非定常状態の触媒

の活性劣化を抑制するものではない。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者の検討によれば、バナジウム－リン系複合酸化物を活性成分とする酸化触媒を３００℃以上に加温された空気等の酸素含有ガス雰囲気下に長時間晒した場合、著しい活性低下と流動性の悪化が認められた。従って、流動層反応器で反応を行う場合の非定常状態期間に、触媒の活性低下を抑制する方法が求められている。

【０００９】

一方、反応器出口ガスの組成は、そこでの温度と圧力の条件において可燃範囲となることを回避するよう設定すべきであるが、流動層反応器の出口ガスを直接サンプリングする場合、微細な触媒粒子によるサンプルノズルの閉塞防止用に触媒フィルター等の設備を設置しても安定的に連続分析することは難しい。さらに反応で生成した無水マレイン酸や水がサンプルノズル内や分析機器内で凝縮し、マレイン酸やフマル酸の析出を起こすため、定常状態期間だけでなくスタートアップ（反応開始）時のような非定常状態期間においては、特に流動層反応器出口ガスの正確なサンプリング・分析を行い、該ガス組成が可燃範囲外にあることを連続的に監視するのは極めて難しい。

【００１０】

尚、温度と可燃範囲との関係は、温度と限界酸素濃度との関係から明らかである。例えばブタン（９９％純度）をバナジウム－リン系複合酸化物を含有する触媒を用いたときの気相酸化反応を、反応時のブタン濃度約４％、反応温度４００～４６０℃、ブタン変換率８０～９８％、無水マレイン酸収率４８～５６％の条件で実施し、反応器から抜き出した反応生成ガス（反応器を出たガスの温度は２５０～３５０℃）中の触媒を触媒フィルターで分離した後、反応生成ガスを予熱した容積１リットルの爆発容器に導入して、１５ＫＶ交流スパーク（０．０１秒）で点火し、限界酸素濃度（＝燃焼の起こる酸素濃度の下限値、爆発容器の温度３５０～４５０℃）を測定した結果が、特開平２－１９３７０号参考例－１に記載されている。（下記表－１参照）

【００１１】

【表１】

表－１

爆発容器温度 (℃)	限界酸素濃度 (ｖｏｌ％)
４５０	５.８
４００	６.５
３５０	６.９

これにより、４００～４６０℃で反応を行った場合での反応器出口ガスの温度が２５０～３５０℃程度であることを考慮すると、流動層反応器出口の反応生成ガス組成のうち、可燃ガス成分（炭素数４以上の炭化水素成分、無水マレイン酸及び一酸化炭素等）とを除いたガス組成中の酸素濃度を監視し、その濃度を６ｖｏｌ％以下とすることにより、可燃範囲から外れたガス組成で安全に操業することが可能である。

【００１２】

本発明は、流動層反応器を用いた無水マレイン酸製造用触媒の活性低下を抑制した上で、反応生成ガスの安全性を確保し、かつ安定した操作で非定常状態から定常状態へ移行、及

び非定常状態から定常状態へ移行することが可能な方法を提供しようとするものである。
【００１３】
【課題を解決するための手段】
本発明は、炭素数４以上の脂肪族炭化水素を流動層反応器を用いて気相酸化して無水マレイン酸を製造する方法において、バナジウム－リン系複合酸化物を活性成分とする無水マレイン酸製造用酸化触媒を充填した流動層反応器底部から
(1)不活性ガス、
又は
(2)酸素含有ガス、及び該酸素含有ガス中の酸素供給量に対して０．１～１０モル％の供給量で、かつ触媒に対して重量比０．００１～０．１hr^{-1}の割合で該炭素数４以上の脂肪族炭化水素ガスの混合ガス
を供給して該触媒の流動層を形成させつつ、該流動層の温度を少なくとも３００℃から４００℃にする昇温操作、及び／又は少なくとも４００℃から３００℃にする降温操作を行うことを特徴とする無水マレイン酸の製造法を提供するというものである。
【００１４】
【発明の実施の態様】
本発明者の検討によれば、非定常状態で、不活性ガス流通時、又は３００℃以上に加温された酸素含有ガス雰囲気下で昇温又は降温を行なう場合でも、炭素数４以上の脂肪族炭化水素の供給量を酸素供給量に対して上記の特定の範囲とした酸素含有ガスとの混合ガスを流通した時には、該触媒の活性低下は見られず、流動性も良好であることがわかった。
【００１５】
以下本発明について更に詳細に説明する。
本発明で使用する原料炭化水素としては、炭素数４以上の脂肪族炭化水素が使用される。好適な原料炭化水素はブタン（例えばｎ－ブタン）、ブテン類（例えば１－ブテン、２－ブテン）、ブタジエン（例えば１，３－ブタジエン）等の炭素数４の炭化水素であり、より好適にはｎ－ブタンである。
【００１６】
酸素含有ガスとしては通常、空気が使用されるが、不活性ガスで希釈された空気、酸素を加えて富化された空気等を使用することもできる。
また、不活性ガスとしては、窒素、二酸化炭素、水蒸気およびそれらの混合物の少なくとも一つから選ばれる不活性ガスを使用することができるが、好ましくは窒素を主体とするガスである。
【００１７】
本発明に使用される流動層反応器（１）は、例えば図１に示される、反応器底部に触媒流動層の下端を画するためのガス分散板（２）を備え、また反応器頂部に反応生成ガスから飛散した触媒を回収して触媒流動層に戻すためのサイクロン（１２）を備え、さらに流動層の下部領域であってガス分散板から上方に離れた位置に原料炭化水素供給口（７）を備え、流動層の下部領域、例えばガス分散板（２）と上記炭化水素供給口（７）との間またはその付近の位置にサイクロン（１２）で回収された触媒の実質的部分を触媒流動層に戻すためのディップレッグ（１５）の下端（１６）を備え、流動層領域には除熱のための間接熱交換装置、例えば除熱コイル（６）を備えていることが望ましい。かかる反応器としては、より具体的には特開平２－１９３７０号公報に記載の反応器等が例示される。
【００１８】
本発明で使用する触媒としては、バナジウム－リン系複合酸化物を活性成分とする酸化触媒であって、流動層反応器で使用可能なものであれば、特に限定はないが、特にバナジウムの平均原子価が約＋３．８～＋４．８である触媒は、本発明に使用する触媒として適しており、またリン／バナジウム原子比が約０．５～２．０を有する複合酸化物が適している。そのような触媒の活性相は、主に$(VO)_2P_2O_7$であり、V^{4+}とV^{5+}との間のレドックスにより反応が進行することや、V^{4+}の存在が無水マレイン酸を生成する収率に寄与することが知られている。また触媒中には３価まで還元されたバナジウム元素も一部含むため、

触媒中の全てのバナジウムを４価に換えた当量（ΣＶ値）と触媒中の４価のバナジウムとの当量比（$Ｖ^{4+}$／ΣＶ値）を還元度として評価する。なお、この還元度の値を触媒活性の変化のめやすとすることができる。

【００１９】

非定常状態の触媒の活性低下抑制操作は、触媒の流動層の温度が少なくとも３００℃から４００℃に昇温する間、及び又は４００℃から３００℃に降温する間に、特には少なくとも３００℃から４００℃に昇温する間には必ず、酸化触媒を充填した流動層反応器内に、該反応器底部のガス分散板の下方から(1)不活性ガス、又は(2)酸素含有ガス、及び該酸素含有ガス中の酸素供給量に対して０．１～１０モル％の供給量で、かつ触媒に対して重量比０．００１～０．１hr^{-1}の割合で該炭素数４以上の脂肪族炭化水素ガスの混合ガスを供給するというものである。

【００２０】

さらに本発明の製造法では、定常状態では通常高生産性を得るために、反応生成ガス組成を可燃範囲の上限以上になるようにしており、逆に昇温又は降温操作を行う非定常状態時には、反応生成ガス組成を可燃範囲のガス組成の下限以下になるようにして実施する。しかし流動層の温度が昇温あるいは降温操作により反応温度の４００～４６０℃に到達した直後に、反応生成ガス組成を可燃範囲の下限から上限へ移行させるために、単に炭化水素供給量の増減だけで組成を変化させようとすると、その過程で反応生成ガス組成は可燃範囲内を通過することにより、爆発等の危険を伴うので、通常の工業的規模の装置で実施することは殆ど不可能である。そこで本発明では、非定常状態から定常状態、あるいは定常状態から非定常状態に移行する場合には、反応器出口（図１（１４ａ））の反応生成ガス組成が可燃範囲を迂回するように調整して、該反応生成ガスが可燃範囲のガス組成を形成せずに移行させることが好ましい。

【００２１】

更に詳細に説明すると、昇温操作の後又は降温操作の前に、流動層の温度が４００～４６０℃の範囲において、流動層反応器底部から供給する酸素含有ガスと炭素数４以上の脂肪族炭化水素ガスとの混合ガス濃度を、流動層反応器に供給する酸素含有ガス中の酸素量に対して１０モル％から１９モル％に増加させるか、又は１９モル％から１０モル％に減少させるために、

(A)該酸素含有ガスと炭化水素ガスとの混合ガス中に不活性ガスを導入するか、

(B)流動層反応器から抜き出した反応生成ガスから無水マレイン酸を回収した後の残りのガスの一部を再度流動層反応器に導入するか、又は

(C)流動層反応器に供給する前に該酸素含有ガス中で燃料を燃焼させる

ことにより、流動層反応器底部から供給される全ガス中の酸素濃度を増減させ、これにより反応生成ガスが可燃範囲のガス組成を形成せずに、非定常状態から定常状態へ、または定常状態から非定常状態へ移行することができる。

【００２２】

また、本発明における定常状態では、流動層反応器底部から供給する炭素数４以上の脂肪族炭化水素ガス濃度を、流動層反応器に供給する酸素含有ガス中の酸素量に対して１０モル％から１９モル％に増加させた後、又は１９モル％から１０モル％に減少させる前に、流動層反応器中の炭素数４以上の脂肪族炭化水素ガス濃度を、流動層反応器に供給する酸素含有ガス中の酸素量に対して１９～３０モル％の範囲とし、

流動層反応器から抜き出した反応生成ガス組成のうち可燃ガス（炭素数４以上の脂肪族炭化水素、無水マレイン酸及び一酸化炭素等）を除いたガス中の酸素濃度を６ｖｏｌ％以下とし、

流動層の温度を４００～４６０℃の範囲とし、

かつ流動層反応器中の圧力を０．１～３．０ｋｇ／$ｃｍ^{2}$Ｇの範囲に維持して、本発明の気相酸化反応を行う。

【００２３】

なお流動層出口の反応生成ガスからと水を除いたガスを連続的に分析する方法としては、

該反応生成ガスの一部を取り出して大量の水もしくは有機溶媒と接触させて無水マレイン酸と水を除去した後に該ガスのサンプルを常温以下まで冷却し、ガスクロマトグラフィーや酸素分析計等で分析する方法が有効であるが、特に限定されるものではない。またサイクロンで捕集されない微細な触媒粒子も通常水もしくは有機溶媒側に残るため、触媒フィルターの設置の有無についても特に規定するものではない。

【００２４】

また本発明では、例えば電源やユーティリティーの停止や、反応装置の定期修理等の事情により、流動層反応器中の気相酸化反応を停止して、定常状態から非定常状態へと移行させる（すなわちシャットダウン）場合にも、所定の比率の原料ガス（炭素数４以上の脂肪族炭化水素）及び酸素含有ガスの混合ガスの供給を停止して(1)不活性ガスに切り換えるか、または(2)酸素含有ガス、及び該酸素含有ガス中の酸素供給量に対して０．１～１０モル％の供給量で、かつ触媒に対して重量比０．００１～０．１hr^{-1}の割合で該炭素数４以上の脂肪族炭化水素ガスの混合ガスに切り換え、流動層の温度を少なくとも４００℃から３００℃の温度に低下させることにより、触媒の劣化を抑制する。

【００２５】

【実施例】

以下に実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

尚、例中、V^{4+}／ΣＶ値の測定値は、２個の１００mlのビーカーの各々に、触媒０．１４ｇを１２Ｎ硫酸で溶解したものを入れ、１５０℃で１．５時間煮沸した後、冷却した。１方のビーカー中には超純水を加え、全量を８０mlとし、$KMnO_4$溶液にて滴定し、４価のバナジウム（V^{4+}）量（meq/g)を測定した。他方のビーカー中には超純水を加え、全量を５０mlとし、亜硫酸水素ナトリウム溶液にて全てのバナジウム元素価を４価に換え、煮沸後、超純水を加えて全量を８０mlにし、$KMnO_4$ 溶液にて滴定し全バナジウム（ΣＶ）量（meq/g)を測定した。V^{4+}／ΣＶ値（％）は　V^{4+}（meq/g)／ΣＶ（meq/g)×１００で求めた。

【００２６】

参考例１

特開平２－１９３７０号公報記載の参考例－１の方法で爆発容器による可燃テストを実施した。すなわち、反応器出口ガス中の触媒を分離し、容量１Ｌ（リットル）の予熱した爆発容器に導入し、１５ｋｖ交流スパーク（０．０１秒）で点火し、容器内の圧力上昇により燃焼の有無を測定した。

【００２７】

ｎ－ブタン供給量を酸素供給量に対して１９～３０モル％の範囲内で触媒流動層の温度を４００～４６０℃、圧力を０．１～３．０kg/cm^2-Gの範囲で無水マレイン酸を生成した結果、該流動層反応器出口の反応生成ガス可燃性については該反応生成ガスのうち可燃ガス成分と水を除いたガス中の酸素濃度が６Vol%以下であれば燃焼は起きないことがわかった。

【００２８】

参考例２

特開昭５９－９５９３３号公報の実施例２の方法、すなわち、リン酸及び五酸化バナジウムを原料として水熱合成、乾燥、焼成して得た微粉状固体を、リン酸バナジル溶液、シリカゾル溶液と混合してスラリーとし、これを乾燥、焼成して $(VO)_2P_2O_7$が活性成分で、リン酸バナジルをバインダーとして用いたバナジウム－リン系複合酸化物を含有する流動層触媒を製造した。

【００２９】

実施例１

参考例２で得た流動層触媒５kgを充填した内径３インチの垂直管型反応器を用い、該反応器の下部分散板の下より空気を供給し、該触媒を流動化させて該分散板の上方に触媒の流動層を形成させ、該流動層反応器の外部に設置した加熱装置により、空気を昇温すること

により該流動層の温度を上昇させた。空気の供給量は空間速度（Gas Hourly Space Velocity＝ＧＨＳＶ）６５０ｈｒ$^{-1}$であった。該流動層の温度を２５０℃に到達させた後、該流動層中に純度９８ｖｏｌ％のｎ－ブタンガスを２５ｇ／ｈｒで供給（該ｎ－ブタンの供給量は触媒に対して重量比で０．００５ｈｒ$^{-1}$、酸素供給量に対して１．４モル％であった。）し、除熱コイルを使用して該流動層の温度を調整し、３００℃で５時間保持した後、該触媒の一部を抜き出し、Ｖ$^{4+}$／ΣＶ値を測定し、触媒の色を目視で判断した。この結果を表－２に示した。

【００３０】

さらに該反応器にて該流動層の温度を４２１℃まで上昇させた後、塔頂圧力を１．５kg/cm^2-Gに保持し、流動層反応器出口の反応生成ガス組成から無水マレイン酸と水を除いたガス組成中の酸素濃度が６ｖｏｌ％以下になるように、下部分散板の下より供給している空気を減らし、新たに窒素ガスを供給した。ｎ－ブタンの供給量は一定に保持し、その酸素供給量に対する比率は２０モル％となった。続いて該酸素とｎ－ブタン供給量の比率を維持しつつ、空気とｎ－ブタン供給量を増加し、同時に窒素ガスの供給は停止した。定常状態では、空気を３．５Ｎm^3／ｈｒ、ｎ－ブタンを３８０ｇ／ｈｒの条件で供給し、無水マレイン酸を製造した。表－２にｎ－ブタンの転化率が８５％を示す時の流動層の温度と無水マレイン酸収率を示した。

【００３１】

実施例２

空気を加熱して流動層を２５０℃とした後、純度９８ｖｏｌ％のｎ－ブタンを５０ｇ／ｈｒで供給し、該流動層の温度を３５０℃で５時間保持した以外は実施例１と同様に流動層反応器を起動し、実施例１と同様に評価した。その結果を表－２に示した。

【００３２】

実施例３

空気を加熱して流動層を２５０℃とした後、純度９８ｖｏｌ％のｎ－ブタンを１５０ｇ／ｈｒで供給し、該流動層の温度を４００℃で５時間保持した以外は実施例１と同様に流動層反応器を起動し、実施例１と同様に評価した。その結果を表－２に示した。

【００３３】

実施例４

空気を加熱して流動層を２５０℃とした後、純度９８ｖｏｌ％のｎ－ブタンを４０ｇ／ｈｒで供給し、該流動層の温度を４００℃で５時間保持した以外は実施例１と同様に流動層反応器を起動し、実施例１と同様に評価した。その結果を表－２に示した。

【００３４】

参考例３

実施例１と同様に流動層を起動し、流動層の温度を２５０℃で４時間保持した。該触媒の一部を抜き出し、Ｖ$^{4+}$／ΣＶ値を測定し、触媒の色を目視で判断した。結果を表－２に示した。

実施例５

参考例２で得た流動層触媒５kgを充填した内径３インチの垂直管型反応器を用い、反応器の下部分散板の下より純度９９ｖｏｌ％以上の窒素ガスを供給し、該触媒を流動化させて該分散板の上方に触媒の流動層を形成させ、該流動層反応器の外部に設置した加熱装置により、窒素ガスを昇温することにより該流動層の温度を上昇させた。窒素ガスの供給量はＧＨＳＶ６５０ｈｒ$^{-1}$であった。該流動層の温度を３００℃で２４時間保持した後、該触媒の一部を抜き出し、Ｖ$^{4+}$／ΣＶ値を測定し、触媒の色を目視で判断した。この結果を表－２に示した。　さらに該反応器にて該流動層の温度を４１７℃まで上昇させた後、塔頂圧力を１．５kg/cm^2-Gに保持し下部分散板の下からの窒素ガスを空気に変更し、該流動層中には純度９８ｖｏｌ％のｎ－ブタンガスを酸素供給量に対して２０モル％の比率で供給し無水マレイン酸を製造した。尚、窒素ガスから空気への変更時は該流動層反応器出口の反応生成ガスから可燃ガス成分と水を除いたガス中の酸素濃度を常に６Vol%以下に維持し、空気は外部加熱装置で加温することなく、ＧＨＳＶを７００ｈｒ$^{-1}$で反応器に供給した

。表－２にｎ－ブタンの転化率が８５％を示す時の流動層の温度と無水マレイン酸収率を示した。

【００３５】

実施例６

純度９９ｖｏｌ％以上の窒素ガスを９５ｖｏｌ％の窒素ガスと５ｖｏｌ％の水蒸気の混合ガスとし、３５０℃で４時間保持した以外は実施例５と同様に流動層反応器を起動し、実施例５と同様に評価した。その結果を表－２に示した。

比較例１

実施例１と同様に流動層を起動し、空気で流動層を昇温し、ｎ－ブタンを供給することなく、流動層の温度を３５０℃で１０時間保持した。該触媒の一部を抜き出し、V^{4+}／ΣＶ値を測定し、触媒の色を目視で判断した。結果を表－２に示した。

【００３６】

さらに該流動層の温度を４３０℃まで空気雰囲気下で上昇させた後、該流動層中に純度９８ｖｏｌ％のｎ－ブタンガスを酸素供給量に対して２０モル％の比率で供給し無水マレイン酸を製造した。所定の反応温度に到達した後は外部加熱装置を停止した。ＧＨＳＶは７００hr^{-1}であった。表－２にｎ－ブタンの転化率が８５％を示す時の流動層の温度と無水マレイン酸収率を示した。

【００３７】

比較例２

比較例１と同様に空気で流動層を昇温し、流動層の温度を５００℃で１０時間保持した。該触媒の一部を抜き出し、V^{4+}／ΣＶ値を測定し、触媒の色を目視で判断した。結果を表－２に示した。さらに該反応器にて該流動層の温度を４４５℃に設定した後、該流動層中に純度９８ｖｏｌ％のｎ－ブタンを酸素供給量に対して２０モル％の比率で供給し、無水マレイン酸を製造した。表－２にｎ－ブタンの転化率が８５％を示す時の流動層の温度と無水マレイン酸収率を示した。

【００３８】

比較例３

比較例１と同様に、空気で流動層を４００℃まで昇温し、６０時間保持した。該触媒の一部を抜き出し、V^{4+}／ΣＶ値を測定し、触媒の色を目視で判断した。その後比較例１と同様にして活性試験を行った。結果を表－２に示した。

【００３９】

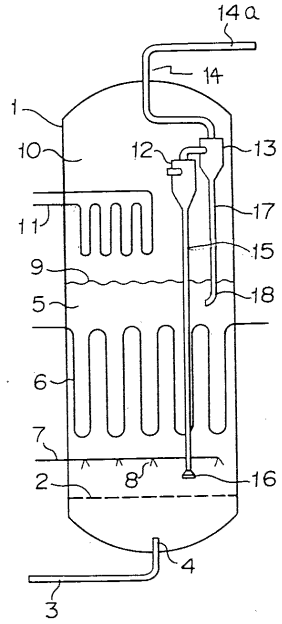
【表２】

表－２

	温　度	処理時間	抜き出し触媒		n－ブタン転化率（85%）	
	（℃）	（時間）	$V^{4+}/\Sigma V$	色	温度（℃）	収率（%）
実施例１	３００	5	１００	深灰色	４１８	５３
実施例２	３５０	5	１０１	深灰色	４２０	５２
実施例３	４００	5	１０１	深灰色	４２０	５２
実施例４	４００	5	１０１	深灰色	４２１	５１
実施例５	３００	２４	１０３	深灰色	４１７	５３
実施例６	３５０	4	１０２	深灰色	４２１	５３
参考例３	２５０	4	１０１	深灰色	——	——
比較例１	３５０	１０	８５	深緑色	４３０	４８
比較例２	５００	１０	４６	黄緑色	４４５	４５
比較例３	４００	６０	３０	黄緑色	４５８	４０

【００４０】
【発明の効果】
活性相が $(VO)_2P_2O_7$ であるバナジウム－リン系複合酸化物触媒を３００℃以上に加温された空気雰囲気下に５時間以上晒した場合は、空気中の過剰な酸素によって触媒が酸化され、高温になるにつれて $V^{4+}/\Sigma V$ 値が初期の１００以上から８５～４５まで低下し、更に６０時間晒した場合には３０まで低下するが、３００℃以上に加温された酸素を含まない不活性ガス、または酸素とそれに対して特定量の原料ガスを含む混合ガスの雰囲気下では、常に $V^{4+}/\Sigma V$ 値が１００を越え、触媒自体の酸化傾向は認められず、その触媒活性の劣化が抑制される。
【図面の簡単な説明】
【図１】本発明の製造法を実施するのに適した流動層反応器の一例を示した図である。
【符号の説明】
１：流動層反応器、２：ガス分散板、３：酸素含有ガス供給管、４：酸素含有ガス供給管上端、５：流動層、６：流動層除熱コイル、７：原料炭化水素供給管、８：原料炭化水素供給口、９：流動層上面、１０：希薄流動層、１１：希薄流動層除熱コイル、１２，１３：サイクロン、１４：反応生成ガス抜き出し管、１４ａ：反応器出口（反応生成ガス抜き出し管出口）、１５，１７：ディップレッグ、１６，１８：ディップレッグ下端

【図１】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０２－０１９３７０（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－５０２０３９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－０２９６７９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07D307/60
B01J 27/18
C07B 61/00
CAOLD(STN)
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)