

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4386155号
(P4386155)

(45) 発行日 平成21年12月16日(2009.12.16)

(24) 登録日 平成21年10月9日(2009.10.9)

(51) Int. Cl. F I
C O 7 C 253/28 (2006.01) C O 7 C 253/28
C O 7 C 255/51 (2006.01) C O 7 C 255/51
C O 7 D 213/84 (2006.01) C O 7 D 213/84 A
C O 7 D 213/85 (2006.01) C O 7 D 213/85
C O 7 B 61/00 (2006.01) C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平11-202234	(73) 特許権者	000004466
(22) 出願日	平成11年7月15日(1999.7.15)		三菱瓦斯化学株式会社
(65) 公開番号	特開2001-31638(P2001-31638A)		東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(43) 公開日	平成13年2月6日(2001.2.6)	(72) 発明者	荻野 英明
審査請求日	平成18年7月3日(2006.7.3)		新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三 菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内
		(72) 発明者	大川 隆
			新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三 菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内
		(72) 発明者	江端 秀司
			新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三 菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内
		(72) 発明者	金森 圭徳
			新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三 菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族ニトリルまたは複素環ニトリルの製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

側鎖にメチル基を有する芳香族化合物または側鎖にメチル基を有する複素環化合物とアンモニア及び酸素含有ガスを気相で接触流動反応させてニトリル化合物を製造するに際し、0.10~0.40重量%のアルカリ金属を含む触媒を使用し、反応ガスから回収した未反応アンモニアを循環使用することを特徴とする芳香族ニトリルまたは複素環ニトリルの製造法。

【請求項2】

バナジウム、モリブデンおよび鉄から選ばれる一種以上の金属酸化物とアルカリ金属を含む触媒を用いる請求項1に記載の芳香族ニトリルまたは複素環ニトリルの製造法。

【請求項3】

触媒が(i)V、Moおよび鉄から選ばれる一種以上と(ii)Mg、Ca、Ba、La、Ti、Zr、Cr、W、Co、Ni、B、Al、Ge、Sn、Pb、P、SbおよびBiよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を含有する金属酸化物をシリカに担持させた触媒である請求項2に記載の芳香族ニトリルまたは複素環ニトリルの製造法。

【請求項4】

V、Cr、B、MoおよびPの金属酸化物とアルカリ金属をシリカに担持させた触媒を用いる請求項3に記載の芳香族ニトリルまたは複素環ニトリルの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は炭素環化合物または複素環化合物をアンモニアおよび酸素を含む混合ガスと反応させてニトリル化合物を製造する方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

炭素環化合物をアンモ酸化させて得られる芳香族ニトリルは、合成樹脂、農薬等の製造原料およびアミン、イソシアネート等の中間原料として有用である。一方、複素環化合物をアンモ酸化させて得られる複素環ニトリルは、医薬品、飼料添加剤、食品添加剤等の中間原料として用いられる。

【0003】

炭素環化合物および複素環化合物のアンモ酸化による芳香族ニトリルおよび複素環ニトリルの合成反応はオレフィン類のアンモ酸化に比べ大きな発熱を伴う。従って気相接触流動反応が反応熱の除去が容易で局部加熱による副反応を回避できる面で有利である。この気相接触流動反応には、金属酸化物または金属酸化物をシリカ、アルミナ等に担持させた種々の触媒系が提案されている。

【0004】

例えば、特公昭49-45860号には、V、CrおよびBを含有する触媒を用い、アルキル置換芳香族化合物のアンモ酸化により芳香族ニトリルを製造する方法が記載されている。また特開昭49-13141号には、同様な反応に、Fe、BiおよびMoを含有する触媒を用いる方法が記載されている。特開昭63-190646号には、Fe-Sb系触媒を用い、アルキル置換芳香族化合物またはアルキル置換脂環式化合物をアンモ酸化する方法が記載されている。

【0005】

更に特開平5-170724号には、Mo-P系触媒を用いる方法が記載されている。特開平1-275551号には、V-Cr-B-Moを含有する触媒を用い、アルキル置換芳香族化合物またはアルキル置換複素環化合物をアンモ酸化する方法が記載されている。特開平5-170724号には、同様の反応に、Mo-P系触媒を用いる方法が記載されている。特開平9-71561号には、Fe-Sb-V系触媒を用い、キシレンのアンモ酸化によりジシアノベンゼンを製造する方法が記載されている。

【0006】

これらの方法は芳香族ニトリルまたは複素環ニトリルの収率が高い等に利点があるが、触媒活性が経時的に低下するので、目的生成物を更に長期的に安定して得ることが求められている。そこで、流動反応において触媒の劣化を抑制する方法、活性の経時的な低下が少ない触媒等が提案されている。例えば特開平10-120641号には、触媒としてVおよび/またはMoを含有する金属酸化物触媒を用い、流動反応器への原料供給方法を工夫することにより触媒劣化を抑制する方法が記載されている。

【0007】**【発明が解決しようとする課題】**

以上のように炭素環化合物や複素環化合物を気相接触流動反応でアンモ酸化してニトリル化合物を製造する方法において、種々の触媒の改良や装置の改良により触媒劣化を抑制する方法が試みられているが、目的生成物を更に長期的に安定して得る方法が求められている。

本発明は炭素環化合物や複素環化合物とアンモニア及び酸素含有ガスを気相で接触反応させてニトリル化合物を製造するに際し、目的生成物を高収率で、且つ経時的に安定して経済的に有利に製造する方法を提供することにある。

【0008】**【課題を解決するための手段】**

発明者らは上記の如き課題を有するニトリル化合物の製造法について検討した結果、未反応アンモニアを循環使用する際に同伴する水分が触媒の活性低下の原因の一つであり、特定量のアルカリ金属を含む触媒を使用することによりアンモ酸化を長期間安定して実施で

10

20

30

40

50

きることを見出し、本発明に到達した。

即ち本発明は、炭素環化合物または複素環化合物とアンモニア及び酸素含有ガスを気相で接触反応させてニトリル化合物を製造するに際し、0.10～0.40重量%のアルカリ金属を含む触媒を使用し、反応ガスから回収した未反応アンモニアを循環使用することを特徴とする芳香族ニトリルまたは複素環ニトリルの製造法である。

【0009】

【発明の実施態様】

以下、本発明を具体的に説明する。

本発明の目的とする気相接触反応は、炭素環化合物または複素環化合物と酸素含有ガスおよびアンモニアとの反応である。反応熱を有効に除去し、局部加熱による副反応を回避するために、流動反応とする。

10

【0010】

本発明で用いられる原料の炭素環化合物は、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、シクロヘキセン、シクロヘキサン、ジヒドロナフタレン、テトラリン、デカリン等から選ばれる炭素環を有し、その側鎖にメチル基、エチル基、プロピル基、ホルミル基、アセチル基、ヒドロキシメチル基、メトキシカルボニル基等から選ばれた少なくとも一種の置換基を含有する炭素環化合物である。また、この炭素環化合物はハロゲン基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基等を含んでいても良い。例えば、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、エチルベンゼン、メチルナフタレン、ジメチルナフタレン、メチルテトラリン、ジメチルテトラリン、クロロトルエン、ジクロロトルエン、メチルアミリン、クレゾール、メチルアニソール等が挙げられる。

20

【0011】

本発明に用いられる複素環化合物は、フラン、ピロール、インドール、チオフェン、ピラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラン、ピリジン、キノリン、イソキノリン、ピロリン、ピロリジン、イミダゾリン、イミダゾリジン、ペピリジン、ペピラジン等から選ばれた少なくとも一種を含有する複素環化合物であり、側鎖には上記した炭素環化合物と同様の置換基を含んでいても良い。例えば、フルフラール、2-メチルチオフェン、3-メチルチオフェン、2-ホルミルチオフェン、4-メチルチアゾール、メチルピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、メチルキノリン、メチルピラジン、ジメチルピラジン、メチルペピラジン等が挙げられる。

30

以上の炭素環化合物および複素環化合物は単独または混合物で使用できる。

【0012】

本発明に用いられる原料アンモニアは工業用グレードで良い。アンモニアの使用量は炭素環化合物または複素環化合物1モルに含まれる置換基1個に対して1.5～10モル、好ましくは3～5倍モルの範囲である。この範囲より使用量が少ないと目的生成物の収率は低下し、一方、この範囲より多いと空時収率が小さくなる。

本発明方法では、反応ガスに含まれる未反応アンモニアを回収し反応系に戻し再使用される。反応ガスから未反応アンモニアを回収する方法は特に制限されないが、工業的には未反応アンモニアを水に吸収させた後、蒸留操作でアンモニアを他の副生物と分離するのが有利である。

40

【0013】

本発明における酸素含有ガスとしては、通常空気が用いられる。別法として、空気または酸素を不活性ガス、例えば窒素、炭酸ガス、排ガス等で希釈して用いることもできる。酸素の使用量は、炭素環化合物または複素環化合物1モルに含まれる置換基1個に対して1.5倍モル以上、好ましくは2～50倍モルの範囲である。これより使用量が少ないと目的生成物の収率が低下し、一方、これより多いと空時収率が小さくなる。

【0014】

本発明において触媒はアルカリ金属を含有する触媒であり、アルカリ金属を0.10～0.40重量%の範囲で含む組成から構成される触媒が使用される。

アルカリ金属の使用量がこの範囲より少ない場合には、触媒の強度(耐摩耗性)が悪くな

50

り、一方、この範囲より多いと原料中に含まれる水分と触媒中に含まれるアルカリ金属の相互作用により触媒のシタリング等が進み、目的生成物の収率は経時的に低下する。

【0015】

本発明において、V、MoおよびFeから選ばれる一種以上の金属酸化物から構成される触媒を使用することが好ましい。

更にV、MoおよびFeから選ばれる一種以上の金属酸化物に対し、Mg、Ca、Ba、La、Ti、Zr、Cr、W、Co、Ni、B、Al、Ge、Sn、Pb、P、SbおよびBiの群から選ばれた少なくとも一種を含む金属酸化物を添加した金属酸化物触媒が好適に用いられ、一般に下記組成式で表される。

組成式： $(V)_a(Mo)_b(Fe)_c(X)_d(Y)_e(O)_f$

但し、XはMg、Ca、Ba、La、Ti、Zr、Cr、W、CoおよびNiよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、YはB、Al、Ge、Sn、Pb、P、SbおよびBiよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、添字のa、b、c、dおよびeは原子比を各々示し、 $a = 0.01 \sim 1$ 、好ましくは $0.1 \sim 0.7$ 、 $b = 0.01 \sim 1$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.7$ 、 $c = 0 \sim 1$ 、 $d = 0 \sim 1$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.7$ 、 $e = 0 \sim 1$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.7$ であり、fは上記元素が結合して得られる酸化物の酸素数である。

【0016】

本発明においては上記の組成式で包含される種々の金属酸化物触媒を用いることができるが、特にV-Cr-B-Mo-P-Naおよび/またはKからなる金属酸化物触媒が好適に用いられる。これらの金属酸化物触媒は担体、例えばシリカ、アルミナ等に担持した形態で用いるのが好ましい。V源としては、例えばアンモニウム塩、硫酸塩等の無機酸塩およびシュウ酸、酒石酸等の有機酸のバナジウム塩を使用できる。Mo源としては、モリブデン酸アンモニウム、リンモリブデン酸、リンモリブデン酸アンモニウム、およびシュウ酸、酒石酸等の有機酸のモリブデン塩を使用できる。Cr源としては、クロム酸、硝酸塩、水酸化物、クロム酸アンモニウム、重クロム酸アンモニウム、およびシュウ酸、酒石酸等の有機酸のクロム塩を使用できる。ホウ素源としては、ホウ酸、ホウ酸アンモニウム等を使用できる。アルカリ金属源としては、Li、Na、K、Rb、およびCsであるが、特にNaおよび/またはKの水酸化物、炭酸塩、硝酸塩およびシュウ酸、酒石酸、酢酸等の有機酸塩が好適に用いられる。これら以外の金属酸化物の原料も空气中で加熱することにより容易に酸化物を形成する無機酸および有機酸の金属塩が使用できる。

【0017】

本発明においては上記触媒を公知の担体に担持して使用できるが、特にシリカに担持した触媒が好適に使用される。担体に用いられるシリカは、例えば、化学便覧、応用化学編1（丸善1986年発行）256～258頁に記載のシリカゲル、コロイダルシリカ、無水シリカ等が使用できる。これらのシリカ担体中にアルカリ金属が含まれている場合は、その量を考慮して触媒調製を行うことが必要である。シリカ担体の使用量は、触媒重量に対して20～80重量%、好ましくは40～70重量%の範囲である。

【0018】

本発明の触媒は公知の方法を用いて製造することができる。例えば、V-Cr-B-Mo-P-Naから金属酸化物をシリカ担体に担持させた触媒を調製する場合には、酸化バナジウムおよび酸化クロムをシュウ酸に溶かした溶液に、ホウ酸水溶液および酢酸ナトリウムを加え、次いでシリカゾルを加えてスラリー混合物を得る。この場合、もし必要ならばホウ酸の溶解助剤を使用する。ホウ酸の溶解助剤としては、多価アルコール、モノオキシカルボン酸、ジオキシカルボン酸を用いる。流動層触媒の場合には、この混合物を噴霧乾燥し、必要に応じ更に110～150で乾燥後、焼成する。焼成は400～700、好ましくは450～650で数時間以上、空気を流通しながら実施する。なお、この焼成に先立って200～400において予備焼成することが好ましい。

【0019】

反応温度は300～500であり、好ましくは330～470の範囲である。該範囲

10

20

30

40

50

より反応温度が低いと転化率が低く、一方、該範囲より高いと二酸化炭素、シアン化水素等の生成が増加するので、目的生成物の収率が低下する。

反応圧力は、通常、常圧で行われるが、必要に応じて加圧または減圧で実施できる。反応ガスと触媒との接触時間は、原料の種類、原料、空気およびアンモニアの仕込み組成、反応温度等によって異なるが、通常0.5～30秒の範囲である。

本発明において反応生成物の捕集は、公知の方法、例えば、生成物が析出するに十分な温度まで冷却し捕集する方法、水その他適当な溶媒などで反応生成ガスを洗浄、捕集する方法などが使用される。

【0020】

従来の触媒は、原料の炭素環化合物または複素環化合物、空気等の酸素を含有する混合ガスおよびアンモニア中に水分が含まれない場合には、触媒活性の経時的な低下が少ないが、原料中に水分が無視できない程度に含まれる場合には、触媒のシントリングが促進される為に触媒の活性低下が大きくなり、目的生成物が安定して得られない。

すなわち回収されたアンモニア中には無視できない量の水分が含まれ為に触媒に悪影響を及ぼすことになる。この水分を除く為に更に蒸留や吸着分離等の操作を組み合わせることも可能であるが、コストが高くなる。

【0021】

本発明の方法により、V、Mo、Fe等の金属酸化物からなる触媒にアルカリ金属を添加することにより、触媒の強度(耐摩耗性)を維持し、且つ原料系に回収アンモニアに同伴される水分が混入しても活性低下を抑制でき、目的生成物を高収率で経時的に安定して得ることができる。

【0022】

【実施例】

次に実施例および比較例により、本発明を更に具体的に説明する。但し本発明は以下の実施例により制限されるものでない。

【0023】

実施例1

(触媒調製)五酸化バナジウム V_2O_5 229gに水500mlを加え、80～90に加熱し、よく攪拌しながらシュウ酸477gを加え溶解する。またシュウ酸963gに水400mlを加え50～60に加熱し、これに無水クロム酸 CrO_3 252gを水200mlに加えた溶液を、良く攪拌しながら加え溶解する。こうして得られたシュウ酸バナジルの溶液にシュウ酸クロムの溶液を50～60にて混合し、バナジウム-クロム溶液を得る。この溶液にリンモリブデン酸 $H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 20H_2O$ 41.1gを水100mlに溶解して加え、更に、酢酸カリウム CH_3COOK 4.0gを水100mlに溶解して加える。次いで20重量%水性シリカゾル(Na_2O を0.02重量%含有)2500gを加える。このスラリー溶液にホウ酸 H_3BO_3 78gを加えてよく混合し液量が約3800gになるまで加熱、濃縮する。この触媒溶液を入口温度250、出口温度130に保ちながら噴霧乾燥した。噴霧乾燥した触媒は130の乾燥器で12時間乾燥後、400で0.5時間仮焼成し、その後、550で8時間空気気流下焼成した。この触媒のアルカリ金属は0.21重量%であり、原子比はV:Cr:B:Mo:P:Na:Kが1:1:0.5:0.086:0.007:0.009:0.020の割合で含有され、その触媒濃度は50重量%である。

【0024】

(触媒の強度試験)上部に捕集用円筒濾紙(東洋濾紙No.84)を設置した内径38mmの試験管に触媒50gを充填した後、室温下、空気を312m/秒の速度で導入し、20時間触媒を流動化された。その間で摩耗して上部に飛散した触媒の割合は、仕込みに対して2.1重量%であり、実用に耐える強度を有していた。

【0025】

(触媒の活性試験)抵抗発熱体にて加熱された内径23mmの反応器にこの触媒40mlを充填し、メタキシレン3.2容量%、アンモニア25.3容量%、空気71.5容量%

10

20

30

40

50

よりなる水分を含まない混合ガス、又は、前述の混合ガスに水分をアンモニアに対し20.0容量%含んだ混合ガスを用い、この触媒で最高のイソフタロニトリル収率を与える温度である420、空時速度SV850Hr⁻¹の条件で、それぞれ流動接触反応させた。メタキシレンに対するイソフタロニトリルの収率は、水分を含まない場合には86.5mol%、水分を含んだ場合には86.1mol%であった。その後、それぞれの反応に熱負荷として450で300時間を与え、再び420において反応した結果、イソフタロニトリルの収率は、水分を含まない場合には86.1mol%、水分を含んだ場合には85.8mol%であり、水分を含んだ混合ガスを用いた反応においても高収率、且つ経時的に安定した成績が得られた。

【0026】

10

実施例2

実施例1で調製した触媒を用い、メタキシレンに代えて3メチル-ピリジンを使用して、実施例1と同様に活性試験を行った。3-メチルピリジン2.6容量%、アンモニア11.5容量%、空気85.9容量%よりなる水分を含まない混合ガス、又は、前述の混合ガスに水分をアンモニアに対し19.0容量%含んだ混合ガスを用い、この触媒が最高の3-シアノピリジン収率を与える温度である390、SV810Hr⁻¹の条件でそれぞれ反応された。この結果、3-メチルピリジンに対する3-シアノピリジンの収率は、水分を含まない場合には89.5mol%であり、水分を含んだ場合には89.3mol%であった。その後、それぞれの反応に熱負荷として450で300時間を与え、再び390において反応した結果、3-シアノピリジンの収率は水を含まない場合には89.3mol%、水を含んだ場合には89.0mol%であり、水分を含んだ混合ガスを用いた反応においても高収率、且つ経時的に安定した成績が得られた。

20

【0027】

実施例3

実施例1で調製した触媒を用い、メタキシレンに代えてパラキシレンを使用して、実施例1と同様に410で反応した結果、パラキシレンに対するテレフタロニトリルの収率は、水分を含まない場合には88.3mol%、水分を含んだ場合には88.0mol%であった。その後、それぞれの反応に熱負荷として450で300時間を与え、再び410において反応した結果、テレフタロニトリルの収率は、水分を含まない場合には87.8mol%、水分を含んだ場合には87.4mol%であり、水分を含んだ混合ガスを用いた反応においても高収率、且つ経時的に安定した成績が得られた。

30

【0028】

実施例4

(触媒調製)濃硝酸700mlに水900mlを加え50~60に加熱し、これに電解鉄92g少しずつ加えながら溶解する。そこに、20重量%水性シリカゾル(Na₂Oを0.02重量%含有)1460gを加える。その後、三酸化ニアンチモンSb₂O₃359gおよびホウ酸H₃BO₃39gを加えてよく混合し、更に、酢酸カリウムCH₃COOK2.53gを水100mlに溶解して加える。その混合液を15%アンモニア水でpHを2に調整した後、100、3時間の熟成を行った。このスラリー溶液に硝酸クロム・9水和物Cr(NO₃)₃・9H₂O33gを水400mlで溶解させたクロム液を加えスラリーを調製した。一方、五酸化バナジウムV₂O₅60gに水130mlを加え、80~90に加熱し、よく攪拌しながらシュウ酸125gを加え溶解し、シュウ酸バナジル溶液を調製した。このシュウ酸バナジル溶液を先程のスラリーに加えよく攪拌し、触媒溶液を調製した。この触媒溶液を入口温度250、出口温度130に保ちながら噴霧乾燥した。噴霧乾燥した触媒は130の乾燥器で12時間乾燥後、400で0.5時間仮焼成し、その後、800で8時間空気気流下焼成した。この触媒のアルカリ金属濃度は0.21重量%であり、原子比はFe:Sb:V:Cr:B:Na:Kが1:1.5:0.4:0.5:0.77:0.011:0.031の割合で含有され、触媒濃度は50重量%である。

40

【0029】

50

(触媒の強度試験)上記により調製した触媒を用い、実施例1と同様に強度試験を行った。20時間触媒を流動化した結果、摩耗して飛散した触媒の割合は、仕込みに対して2.6重量%であり、実用に耐える強度を有していた。

【0030】

(触媒の活性試験)上記により調製した触媒を用い、実施例1と同様に440で反応した結果、メタキシレンに対するイソフタロニトリルの収率は、水分を含まない場合には78.5mol%、水分を含んだ場合には77.5mol%であった。その後、それぞれの反応に熱負荷として450で300時間を与え、再び440において反応した結果、イソフタロニトリルの収率は、水分を含まない場合には78.4mol%、水分を含んだ場合には77.5mol%であり、水分を含んだ混合ガスを用いた反応においても高収率、且つ経時的に安定した成績が得られた。

10

【0031】

比較例1

(触媒調製)酢酸カリウム CH_3COOK を3.0gとした以外は実施例1と同様に行った。この触媒のアルカリ金属は0.48重量%であり、原子比はV:Cr:B:Mo:P:Na:Kが1:1:0.5:0.1:0.086:0.007:0.064:0.012の割合で含有され、その触媒濃度は50重量%である。

【0032】

(触媒の強度試験)上記により調製した触媒を用い、実施例1と同様に強度試験を行った。20時間触媒を流動化した結果、摩耗して飛散した触媒の割合は、仕込みに対して1.7重量%であり、実用に耐える強度を有していた。

20

【0033】

(触媒の活性試験)上記により調製した触媒を用い、実施例1と同様に420で反応した結果、メタキシレンに対するイソフタロニトリルの収率は、水分を含まない場合には86.9mol%、水分を含んだ場合には86.8mol%であった。その後、それぞれの反応に熱負荷として450で300時間を与え、再び420において反応した結果、イソフタロニトリルの収率は、水分を含まない場合には86.6mol%、水分を含んだ場合には80.7mol%まで低下し、水分を含んだ混合ガスを用いた反応において経時的に安定した成績が得られなかった。

【0034】

比較例2

(触媒調製)酢酸カリウム CH_3COOK を添加しない以外は実施例1と同様に行った。この触媒のアルカリ金属は0.04重量%であり、原子比はV:Cr:B:Mo:P:Naが1:1:0.5:0.1:0.086:0.004の割合で含有され、その触媒濃度は50重量%である。

30

【0035】

(触媒の強度試験)上記により調製した触媒を用い、実施例1と同様に強度試験を行った。20時間触媒を流動化した結果、摩耗して飛散した触媒の割合は、仕込みに対して7.8重量%と悪く、実用に耐えない強度であった。

【0036】

比較例3

比較例1で調製した触媒を用い、メタキシレンに代えて3メチル-ピリジンを使用して、実施例2と同様に390で反応した結果、3-メチルピリジンに対する3-シアノピリジンの収率は、水分を含まない場合には89.8mol%であり、水分を含んだ場合には89.5mol%であった。その後、それぞれの反応に熱負荷として450で300時間を与え、再び390において反応した結果、3-シアノピリジンの収率は水を含まない場合は89.7mol%、水を含んだ場合には80.2mol%まで低下し、水分を含んだ混合ガスを用いた反応において経時的に安定した成績が得られなかった。

40

【0037】

比較例4

50

(触媒調製) 酢酸カリウム CH_3COOK を 6.49 g とした以外は実施例 4 と同様に行った。この触媒のアルカリ金属は 0.48 重量% であり、原子比は $\text{Fe} : \text{Sb} : \text{V} : \text{Cr} : \text{B} : \text{Na} : \text{K} = 1 : 1.5 : 0.4 : 0.5 : 0.77 : 0.011 : 0.081$ の割合で含有され、その触媒濃度は 50 重量% である。

【0038】

(触媒の強度試験) 上記により調製した触媒を用い、実施例 1 と同様に強度試験を行った。20 時間触媒を流動化した結果、摩耗して飛散した触媒の割合は、仕込みに対して 2.4 重量% であり、実用に耐える強度を有していた。

【0039】

(触媒の活性試験) 上記により調製した触媒を用い、実施例 1 と同様に 440 で反応した結果、メタキシレンに対するイソフタロニトリルの収率は、水分を含まない場合には 79.1 mol%、水分を含んだ場合には 78.0 mol% であった。その後、それぞれの反応に熱負荷として 450 で 300 時間を与え、再び 440 で反応した結果、イソフタロニトリルの収率は、水分を含まない場合には 78.5 mol%、水分を含んだ場合には 72.4 mol% まで低下し、水分を含んだ混合ガスを用いた反応において経時的に安定した成績が得られなかった。

【0040】

比較例 5

(触媒調製) 酢酸カリウム CH_3COOK を添加しない以外は実施例 1 と同様に行った。この触媒のアルカリ金属は 0.04 重量% であり、原子比は $\text{Fe} : \text{Sb} : \text{V} : \text{Cr} : \text{B} : \text{Na} = 1 : 1.5 : 0.4 : 0.5 : 0.77 : 0.011$ の割合で含有され、その触媒濃度は 50 重量% である。

【0041】

(触媒の強度試験) 上記により調製した触媒を用い、実施例 4 と同様に強度試験を行った。20 時間触媒を流動化した結果、摩耗して飛散した触媒の割合は、仕込みに対して 9.2 重量% と悪く、実用に耐えない強度であった。

【0042】

【発明の効果】

以上の実施例からも明らかなように、本発明により特定量のアルカリ金属を含む触媒を使用し、炭素環化合物または複素環化合物を気相接触流動反応によりアンモ酸化させた後、反応ガスから未反応アンモニアを回収し反応系に戻し再使用しても回収アンモニア中の水分による触媒劣化や活性低下が起こらないので、目的生成物を高収率で且つ経時的に安定して得ることができる。

従って本発明により、芳香族ニトリルや複素環ニトリルを工業的に極めて有利に製造することができ、本発明の工業的意義が大きい。

10

20

30

フロントページの続き

審査官 品川 陽子

- (56)参考文献 特公昭45-034371(JP, B1)
特開平10-120641(JP, A)
特開平11-209332(JP, A)
特開平11-246506(JP, A)
特開昭54-016445(JP, A)
特開昭58-024564(JP, A)
特開昭62-120351(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 255/50

C07C 253/28

C07D 213/84