

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3992531号

(P3992531)

(45) 発行日 平成19年10月17日(2007.10.17)

(24) 登録日 平成19年8月3日(2007.8.3)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 27/057 (2006.01)

B O 1 J 27/057 Z

B O 1 J 37/04 (2006.01)

B O 1 J 37/04 1 O 2

C O 1 G 39/00 (2006.01)

C O 1 G 39/00 Z

C O 7 C 51/215 (2006.01)

C O 7 C 51/215

C O 7 C 57/05 (2006.01)

C O 7 C 57/05

請求項の数 7 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-123812 (P2002-123812)  
 (22) 出願日 平成14年4月25日(2002.4.25)  
 (65) 公開番号 特開2003-24787 (P2003-24787A)  
 (43) 公開日 平成15年1月28日(2003.1.28)  
 審査請求日 平成17年4月13日(2005.4.13)  
 (31) 優先権主張番号 60/286235  
 (32) 優先日 平成13年4月25日(2001.4.25)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 590002035  
 ローム アンド ハース カンパニー  
 ROHM AND HAAS COMPAN Y  
 アメリカ合衆国 19106-2399  
 ペンシルバニア州 フィラデルフィア、イ  
 ンディペンデンス モール ウェスト 1  
 O O  
 (74) 代理人 110000589  
 特許業務法人センダ国際特許事務所  
 (74) 代理人 100117570  
 弁理士 近藤 実  
 (74) 代理人 100101281  
 弁理士 辻永 和徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 混合金属酸化物触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルカン、又はアルカンとアルケンの混合物を気相酸化し、不飽和カルボン酸及び不飽和ニトリルからなる群から選択される酸化生成物を製造するのに有用な、斜方晶相混合金属酸化物触媒の製造方法であって、

(a) 元素A、V、N、およびXの化合物と少なくとも一種の溶媒を混合して溶液を形成する(ここに、AはMo及びWからなる群から選択される少なくとも1つの元素であり、NはTe、SeおよびSbからなる群から選択される少なくとも1つの元素であり、さらにXはNb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Bi、B、In、Ce、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Au、Ag、Re、Pr、Zn、Ga、Pd、Ir、Nd、Y、Sm、Tb、Br、Cu、Sc、Cl、FおよびIからなる群から選択される少なくとも1つの元素であり；A、V、NおよびXは、A：V：N：Xの原子比がa：b：c：dであってa=1のとき、b=0.01から1、c=0.01から1、d=0.01から1となるような量において存在する)；

(b) シーディング有効量の斜方晶相混合金属酸化物シードであって、実質的に六方晶相混合金属酸化物を含まないものを、該溶液に混合してシードされた溶液を形成し、

(c) 前記の少なくとも一種の溶媒をシードされた溶液から除去して触媒前駆体を形成し；および

10

20

(d) 前記触媒前駆体を焼成して斜方晶相混合金属酸化物触媒を得ることを含む、斜方晶相混合金属酸化物触媒の製造方法。

【請求項 2】

N が Te および Se からなる群から選択される少なくとも 1 つの元素である、請求項 1 記載の斜方晶相混合金属酸化物触媒の製造方法。

【請求項 3】

液体接触メンバーが蔞酸の水性溶液である、請求項 1 記載の斜方晶相混合金属酸化物触媒の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 記載の斜方晶相混合金属酸化物触媒の製造方法であって、実質的に六方晶相混合金属酸化物を含まない斜方晶相混合金属酸化物シードが以下の工程を含む方法により調製される方法；

(a) 元素 A、V、N、および X の化合物と少なくとも一種の溶媒を混合して第 1 の混合物を形成する（ここに、A は Mo 及び W からなる群から選択される少なくとも 1 つの元素であり、N は Te、Se および Sb からなる群から選択される少なくとも 1 つの元素であり、さらに X は Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Bi、B、In、Ce、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Au、Ag、Re、Pr、Zn、Ga、Pd、Ir、Nd、Y、Sm、Tb、Br、Cu、Sc、Cl、F および I からなる群から選択される少なくとも 1 つの元素であり；元素 A、V、N および X は、A : V : N : X の原子比が a : b : c : d であって a = 1 のとき、b = 0.01 から 1、c = 0.01 から 1、d = 0.01 から 1 となるような量において存在する）；

(b) 前記の少なくとも一種の溶媒を第 1 の混合物から除去して第 1 の前駆体を形成し；

(c) 前記第 1 の前駆体を焼成して第 1 の焼成された前駆体を形成し、

(d) 有機酸、アルコール、無機酸および過酸化水素からなる群から選択される液体接触メンバーと該第 1 の焼成された前駆体を接触させて接触混合物を形成し、および

(e) 該接触混合物から不溶性物質を回収し、実質的に六方晶相混合金属酸化物を含まない斜方晶相混合金属酸化物シードを得る方法。

【請求項 5】

液体接触メンバーが蔞酸の水性溶液である、請求項 4 記載の斜方晶相混合金属酸化物触媒の製造方法。

【請求項 6】

アルカン、またはアルカンとアルケンの混合物を請求項 1 記載の方法により製造された斜方晶相混合金属酸化物触媒の存在下で気相触媒酸化反応に付すことを含む不飽和カルボン酸の製造法。

【請求項 7】

アルカン、またはアルカンとアルケンの混合物、およびアンモニアを請求項 1 記載の方法により製造された斜方晶相混合金属酸化物触媒の存在下で気相触媒酸化反応に付すことを含む不飽和ニトリルの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、アルカン、またはアルカンとアルケンの混合物を気相触媒酸化 (vapor phase catalytic oxidation) により対応する不飽和カルボン酸へ酸化するための触媒に関し、より詳細には該触媒の製造法；および本発明の触媒の製造方法により製造された触媒を使用した、アルカン、またはアルカンとアルケンの混合物を対応する不飽和カルボン酸にするための気相触媒酸化に関するプロセスに関する。

【0002】

本発明はさらに、本発明の触媒の製造方法により製造された触媒を使用した、アルカン、またはアルカンとアルケンの混合物の、アンモニアの存在下における対応する不飽和ニト

10

20

30

40

50

リルへの気相触媒酸化に関するプロセスに関する。

【0003】

ニトリル、たとえばアクリロニトリルおよびメタクリロニトリルは、繊維、合成樹脂、合成ゴムなどを製造するための重要な中間体として工業的に製造されてきた。かかるニトリルの最も一般的な製造法は、オレフィン、たとえばプロペンまたはイソブテンを高温で気相において触媒の存在下でアンモニアおよび酸素との触媒反応に付することである。この反応を行うための周知の触媒としては、Mo - Bi - P - O触媒、V - Sb - O触媒、Sb - U - V - Ni - O触媒、Sb - Sn - O触媒、V - Sb - W - P - O触媒ならびにV - Sb - W - OオキシドとBi - Ce - Mo - W - Oオキシドを機械的に混合することにより得られる触媒が挙げられる。しかしながら、プロパンとプロペンあるいはイソブタンとイソブテン間の価格の違いの点から、低級アルカン、例えばプロパンまたはイソブタンを出発物質として用い、触媒の存在下で気相においてアンモニアおよび酸素と触媒により反応させるアンモ酸化反応によりアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを製造する方法の開発に注意が集められてきた。

10

【0004】

特に、米国特許第5281745号は：

(1) 混合金属酸化物触媒が実験式



(式中、Xは、ニオブ、タンタル、タングステン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、アンチモン、ビスマス、ホウ素およびセリウムからなる群から選択される少なくとも一つの元素であり、 $a = 1$ の時、 $b = 0.01 \sim 1.0$ 、 $c = 0.01 \sim 1.0$ 、 $x = 0.01 \sim 1.0$ であり、 $n$ は金属元素の全原子価が満足するような数である)；および

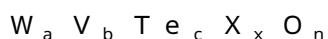
20

(2) 触媒はX線回折図形において以下の角度 $2\theta$  ( $\pm 0.3^\circ$ )でX線回折ピークを有する： $22.1^\circ$ 、 $28.2^\circ$ 、 $36.2^\circ$ 、 $45.2^\circ$ および $50.0^\circ$ 。

の条件を満たす触媒の存在下で気体状態においてアルカンおよびアンモニアを触媒酸化に付すことを含む不飽和ニトリルの製造法を開示している。

【0005】

同様に、日本国特開平6-228073は、式



(式中、Xはニオブ、タンタル、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、アンチモン、ビスマス、インジウムおよびセリウムから選択される1またはそれ以上の元素であり、 $a = 1$ の時、 $b = 0.01 \sim 1.0$ 、 $c = 0.01 \sim 1.0$ 、 $x = 0.01 \sim 1.0$ であり、 $n$ は元素の酸化形態により決まる)の混合金属酸化物触媒の存在下で、気相接触反応においてアルカンをアンモニアと反応させることを含むニトリルの製造法を開示している。

30

【0006】

不飽和カルボン酸、例えばアクリル酸およびメタクリル酸はさまざまな合成樹脂、コーティング材料および可塑剤の出発物質として工業的に重要である。商業的には、現在行われているアクリル酸製造プロセスは、プロペンフィードで出発する二段の触媒酸化反応を含む。第一段において、プロペンを改質されたビスマスモリブデン酸塩触媒上でアクロレインに変換する。第二段において、主にモリブデンと酸化バナジウムからなる触媒を用いて第一段からのアクロレイン生成物をアクリル酸に変換する。ほとんどの場合において、触媒配合物は触媒製造業者の専有物であるが、技術はよく確立されている。さらに、不飽和酸を対応するアルケンから製造する一段法を開発するための誘因がある。したがって、従来技術は、不飽和酸を対応するアルケンから一段階で製造するために複合金属酸化物触媒を用いる場合を記載している。

40

【0007】

日本国特開平07-053448は、Mo、V、Te、OおよびX(ここに、Xは、Nb、Ta、W、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、P

50

t、Sb、Bi、B、In、Li、Na、K、Rb、CsおよびCeの少なくとも一つである)を含む混合金属酸化物の存在下でのプロペンの気相触媒酸化によるアクリル酸の製造を開示している。

#### 【0008】

低価格のプロパンフィードを用いてアクリル酸を製造することについても商業的誘因がある。したがって、従来技術は一段においてプロパンをアクリル酸に変換するために混合金属酸化物触媒を用いる場合を記載する。

#### 【0009】

米国特許第5380933号は、必須成分として、Mo、V、Te、OおよびX(ここに、Xはニオブ、タンタル、タングステン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、アンチモン、ビスマス、ホウ素、インジウムおよびセリウムからなる群から選択される少なくとも一つの元素であり、各必須成分の比は、酸素を除く必須成分の合計量に基づいて下記

10

の関係を満たす：  
 $0.25 < r(\text{Mo}) < 0.98$ 、 $0.003 < r(\text{V}) < 0.5$ 、 $0.003 < r(\text{Te}) < 0.5$ 、 $0.003 < r(\text{X}) < 0.5$ (ここに、 $r(\text{Mo})$ 、 $r(\text{V})$ 、 $r(\text{Te})$ および $r(\text{X})$ はそれぞれ酸素を除く必須成分の合計量に基づくMo、V、TeおよびXのモル分率である)を含む混合金属酸化物を含む触媒の存在下でアルカンを気相触媒酸化に付すことを含む不飽和カルボン酸の製造法を開示している。

#### 【0010】

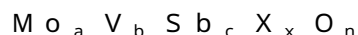
20

上述の不飽和カルボン酸および不飽和ニトリルの製造において有用な混合金属酸化物触媒は、同じ条件で同じ出発物質から、1以上の相を形成することができる。しばしば、1つの相は他の相よりも良好な特性を示すので、そのような相を排他的に含み、他の相を形成実質的に含まない触媒を調製することが望ましい。不飽和カルボン酸および不飽和ニトリルの製造において有用な上述の混合金属酸化物触媒は、少なくとも3つの相を形成する。六方晶相(相A)、これは活性であるが比較的选择性がない；斜方晶相(相B)、これは活性でありかつ選択性がある；および第3相(相C)、これは依然としてほとんど同定されていない。斜方晶相(相B)を選択的に形成することが望ましい。

#### 【0011】

六方晶相(相A)の量を実質的に少なくして、斜方晶相(相B)を形成する2つの方法が知られている。第1の方法は混合相の触媒を適当な溶剤で抽出することを含む。特に日本公開特許平10-330343号は、式、

30



[式中、XはTi、Zr、Nb、Ta、Cr、W、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Zn、In、Sn、Pb、Bi、Ceおよびアルカリ土類金属からなる群から選択される少なくとも1つの金属元素であり、aが1の時、 $0.02 \leq b \leq 0.99$ 、 $0.001 \leq c \leq 0.9$ 、 $0 \leq x \leq 0.89$ 、 $0.1 \leq c/b \leq 0.80$ であり、nは他の元素の酸化状態により決定される]

の混合金属酸化物を、蔞酸の水性溶液、エチレングリコール、または過酸化水素の水性溶液から選択される溶剤で洗浄することを開示する。このようにして製造された触媒はアルカンのアンモキシデーションに使用され、ニトリルを形成する。

40

#### 【0012】

日本公開特許平11-043314号は、式、



[式中、XはTi、Zr、Nb、Ta、Cr、W、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Zn、In、Sn、Pb、Bi、Ceおよびアルカリ土類金属から選択される少なくとも1つの金属元素であり、aが1の時、 $0.02 \leq b \leq 0.99$ 、 $0.001 \leq c \leq 0.9$ 、 $0 \leq x \leq 0.89$ 、 $0.1 \leq c/b \leq 0.80$ であり、nは他の元素の酸化状態により決定される]

の混合金属酸化物を、有機酸の水性溶液、アルコール、無機酸の水性溶液、または過酸化

50

水素の水性溶液から選択される溶剤で洗浄することを開示する。このようにして製造された物質は電子材料、電極材料、機械的無機物質、および石油化学における触媒などの用途において有用であることが示されている。特に、エタンの酸化的脱水素によるエチレンの形成における触媒としての使用が例示されている。この方法論では斜方晶相の単離ができるが、当初サンプルの約3分の1が抽出により失われるので望ましくない。第2の方法は、触媒前駆体の水熱合成を含む(Watanabeら、"New Synthesis Route for Mo-V-Nb-Te mixed Oxides Catalyst for Propane Ammoxidation", Applied Catalysis A: General, Vol. 194-195, 479-485頁(2000))。これは焼成後に斜方晶相(相B)に富んだ生成物を与えるが、依然として六方晶相(相A)を含んでいる。

10

#### 【0013】

斜方晶相(相B)を有する物質で触媒前駆体溶液をシーディング(seeding)することにより、定量的な収率で、斜方晶相(相B)が選択的に製造される方法が見いだされた。

#### 【0014】

第1の態様において、本発明は、式



[式中、AはMo及びWからなる群から選択される少なくとも1つの元素であり、NはTeおよびSeからなる群から選択される少なくとも1つの元素であり、さらにXはNb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Au、Ag、Re、Pr、Zn、Ga、Pd、Ir、Nd、Y、Sm、Tb、Br、Cu、Sc、Cl、FおよびIからなる群から選択される少なくとも1つの元素であり、a=1のとき、b=0.01から1、c=0.01から1、d=0.01から1であり、eは他の元素の酸化状態に応じて変化する。]

20

を有する混合金属酸化物の斜方晶相からなる新規な触媒成分を提供する。

#### 【0015】

第2の態様において、本発明は、

30

(a) 元素A、V、N、およびXの化合物と少なくとも一種の溶媒を混合して第1の混合物を形成する(ここに、AはMo及びWからなる群から選択される少なくとも1つの元素であり、NはTe、SeおよびSbからなる群から選択される少なくとも1つの元素であり、さらにXはNb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Bi、B、In、Ce、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Ag、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Au、Ag、Re、Pr、Zn、Ga、Pd、Ir、Nd、Y、Sm、Tb、Br、Cu、Sc、Cl、FおよびIからなる群から選択される少なくとも1つの元素であり；元素A、V、NおよびXは、A：V：N：Xの原子比がa：b：c：dであってa=1のとき、b=0.01から1、c=0.01から1、d=0.01から1となるような量において存在する)；

40

(b) シーディング有効量の斜方晶相混合金属酸化物シードであって、実質的に六方晶相混合金属酸化物を含まないものを、該第1の混合物に混合して第2の混合物を形成し、

(c) 前記の少なくとも一種の溶媒を第2の混合物から除去して触媒前駆体を形成し；および

(d) 前記触媒前駆体を焼成して、実質的に六方晶相混合金属酸化物を含まない斜方晶相混合金属酸化物触媒を得ることを含む、斜方晶相混合金属酸化物触媒の製造方法を提供する。

#### 【0016】

第3の態様において、本発明は、アルカン、またはアルカンとアルケンの混合物を本発明

50

の方法により製造された触媒の存在下で気相触媒酸化反応に付すことを含む不飽和カルボン酸の製造法を提供する。

【0017】

第4の態様において、本発明は、アルカン、またはアルカンとアルケンの混合物、およびアンモニアを本発明の方法により製造された触媒の存在下で気相触媒酸化反応に付すことを含む不飽和ニトリルの製造法を提供する。

【0018】

本発明の方法により調製された混合金属酸化物は、

(i) 実験式



〔式中、AはMo及びWからなる群から選択される少なくとも1つの元素であり、NはTe、SeおよびSbからなる群から選択される少なくとも1つの元素であり、さらにXはNb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Au、Ag、Re、Pr、Zn、Ga、Pd、Ir、Nd、Y、Sm、Tb、Br、Cu、Sc、Cl、FおよびIからなる群から選択される少なくとも1つの元素であり、 $a = 1$  のとき、 $b = 0.01$  から  $1.0$ 、 $c = 0.01$  から  $1.0$ 、 $d = 0.01$  から  $1.0$  であり、eは他の元素の酸化状態に応じて変化する。〕

を有する。

【0019】

好ましくは、 $a = 1$  のとき、 $b = 0.1$  から  $0.5$ 、 $c = 0.05$  から  $0.5$ 、 $d = 0.01$  から  $0.5$  である。より好ましくは、 $a = 1$  のとき、 $b = 0.15$  から  $0.45$ 、 $c = 0.05$  から  $0.45$ 、 $d = 0.01$  から  $0.1$  である。存在する酸素の量であるeは触媒中の他の元素の酸化状態に応じて変化する。しかし、典型的にはeは3から4.7の範囲である。

【0020】

本発明の新規な混合金属酸化物は、

実験式



〔式中、AはMo及びWからなる群から選択される少なくとも1つの元素であり、NはTe、およびSeからなる群から選択される少なくとも1つの元素であり、さらにXはNb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Au、Ag、Re、Pr、Zn、Ga、Pd、Ir、Nd、Y、Sm、Tb、Br、Cu、Sc、Cl、FおよびIからなる群から選択される少なくとも1つの元素であり、 $a = 1$  のとき、 $b = 0.01$  から  $1.0$ 、 $c = 0.01$  から  $1.0$ 、 $d = 0.01$  から  $1.0$  であり、eは他の元素の酸化状態に応じて変化する。〕

を有する。

【0021】

好ましい混合金属酸化物は実験式  $Mo_a V_b Te_c Nb_d O_e$  または  $W_a V_b Te_c Nb_d O_e$  〔式中のa、b、c、dおよびeは前記の通り〕を有する。

実質的に六方晶相を含まない斜方晶相混合金属酸化物は、以下のようにして調製することができる。

【0022】

第1工程において、好ましくはその化合物の少なくとも1つは酸素を含む、前記のA、V、NおよびXの元素を含む化合物と溶液を形成するのに適当な量の少なくとも1つの溶剤とを混合することにより溶液を調製することができる。

【0023】

10

20

30

40

50

適当な溶媒としては、水；メタノール、エタノール、プロパノール、およびジオールなどを包含するがこれに限定されないアルコール；ならびに当業界で公知の他の極性溶媒が挙げられる。一般に、水が好ましい。水は、蒸留水および脱イオン水を包含するがこれに限定されない化学合成における使用に適した任意の水である。存在する水の量は、好ましくは調製段階における組成的および／または相セグレーション（*segregation*）を回避するかまたは最小限に抑えるのに十分長期間、元素を実質的に溶液に保つことができる量である。したがって、水の量は組み合わせる物質の量および溶解度により変わる。しかしながら、前記のように、水の量は好ましくは混合時に水性溶液が確実に形成されるのに十分な量である。

#### 【0024】

例えば、式  $M_o_a V_b T_e_c N_b_d O_e$ 。（式中、元素AはM<sub>o</sub>であり、元素NはT<sub>e</sub>であり、元素XはN<sub>b</sub>である）の混合金属酸化物を調製する場合に、シュウ酸ニオブの水性溶液をヘプタモリブデン酸アンモニウム、メタバナジウム酸アンモニウム、テルル酸の水溶液に、各金属元素の原子比が指定された割合になるように添加することができる。

#### 【0025】

水性溶液が形成されると、実質的に六方晶相を含まない混合金属酸化物である斜方晶相混合金属酸化物シードの有効量のシーディングを添加することにより水性溶液がシードされることができる。有効量のシーディングとは、斜方晶相の核形成を起こすに十分なシードの量を意味し、たとえば溶液の総重量に基づいて0.01重量%のシード物質がシードされる。実質的に六方晶相混合金属酸化物を含まない斜方晶相混合金属酸化物とは、物質の総重量に基づいて90重量%以上の斜方晶相を含む物質を意味する。そのような、実質的に六方晶相を含まない斜方晶相混合金属酸化物シードは、公知の任意の方法により得ることができる。

好ましくは、シードとして使用される実質的に六方晶相を含まない斜方晶相混合金属酸化物は、以下の方法により調製されることができる。

#### 【0026】

実験式



〔式中、AはM<sub>o</sub>及びWからなる群から選択される少なくとも1つの元素であり、NはT<sub>e</sub>、S<sub>e</sub>およびS<sub>b</sub>からなる群から選択される少なくとも1つの元素であり、さらにXはNb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Bi、B、In、Ce、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Au、Ag、Re、Pr、Zn、Ga、Pd、Ir、Nd、Y、Sm、Tb、Br、Cu、Sc、Cl、FおよびIからなる群から選択される少なくとも1つの元素であり、a = 1のとき、b = 0.01から1.0、c = 0.01から1.0、d = 0.01から1.0であり、eは他の元素の酸化状態に応じて変化する。〕

を有する混合金属酸化物を提供し、

有機酸、アルコール、無機酸および過酸化水素からなる群から選択される液体接触メンバー（*liquid contact member*）と該混合金属酸化物を接触させて接触混合物を形成し、および

該接触混合物から不溶性物質を回収し、実質的に六方晶相混合金属酸化物を含まない斜方晶相混合金属酸化物シードを得る方法。

#### 【0027】

別法として、シードとして使用される実質的に六方晶相混合金属酸化物を含まない斜方晶相混合金属酸化物は、以下の方法により調製されることができる。

#### 【0028】

元素A、V、N、およびXの化合物と少なくとも一種の溶媒を混合して第1の混合物を形成する（ここに、AはM<sub>o</sub>及びWからなる群から選択される少なくとも1つの元素であり、NはT<sub>e</sub>、S<sub>e</sub>およびS<sub>b</sub>からなる群から選択される少なくとも1つの元素であり、さ

10

20

30

40

50

らにXはNb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Bi、B、In、Ce、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Au、Ag、Re、Pr、Zn、Ga、Pd、Ir、Nd、Y、Sm、Tb、Br、Cu、Sc、Cl、FおよびIからなる群から選択される少なくとも1つの元素であり；元素A、V、NおよびXは、A：V：N：Xの原子比がa：b：c：dであってa = 1のとき、b = 0.01から1.0、c = 0.01から1.0、d = 0.01から1.0となるような量において存在する）；

前記の少なくとも一種の溶媒を第1の混合物から除去して第1の前駆体を形成し；

前記第1の前駆体を焼成して第1の焼成された前駆体を形成し、

有機酸、アルコール、無機酸および過酸化水素からなる群から選択される液体接触メンバーと該第1の焼成された前駆体を接触させて接触混合物を形成し、および

該接触混合物から不溶性物質を回収し、実質的に六方晶相混合金属酸化物を含まない斜方晶相混合金属酸化物シードを得る方法。

#### 【0029】

混合金属酸化物または第1の焼成された前駆体の、有機酸、アルコール、無機酸および過酸化水素からなる群から選択される液体接触メンバーとの接触は、混合金属酸化物または第1の焼成された前駆体から六方晶相（相A）が実質的に除去される限り、特別な限定を有することなく行うことができる。液体接触メンバーは通常、混合金属酸化物または第1の焼成された前駆体の1から100倍体積量、好ましくは3から50倍体積量、より好ましくは5から25倍体積量で使用される。昇温下での接触は、六方晶相（相A）をより迅速に除去する。しかし、長時間の接触時間が障害にならなければ、室温以下での接触も用いることができる。通常、室温から100℃まで、好ましくは50℃から90℃、より好ましくは60℃から80℃の接触温度が使用できる。先に述べたように、接触時間は接触が行われる温度により影響される。通常、1から100時間、好ましくは2から20時間、より好ましくは5から10時間の接触時間が使用される。接触混合物は好ましくは接触の間攪拌される。

#### 【0030】

液体接触メンバーとして使用することのできる有機酸については特別な限定はない。たとえば、蔞酸、ぎ酸、酢酸、くえん酸、酒石酸を使用することができるが、蔞酸が好ましい。有機酸が液体の場合、そのまま、または水性溶液として使用することができる。有機酸が固体の場合、水性溶液として使用される。水性溶液を使用する場合、有機酸の濃度については特別な限定はない。通常、水性溶液中の有機酸の濃度は、0.1から50重量%、好ましくは1から15重量%の範囲で変化することができる。

#### 【0031】

液体接触メンバーとして使用することのできるアルコールについては特別な限定はない。たとえば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノールおよびジオールを使用することができるが、1から4個の炭素原子を有するアルコールが好ましく、エチレングリコールが特に好ましい。アルコールは水性溶液として使用することができるが、その場合には水含有量は良好な効果を奏するために20重量%以下に維持されるべきである。

同様に、液体接触メンバーとして使用することのできる無機酸については特別な限定はない。たとえば、硝酸、硫酸、りん酸、塩酸、過塩素酸、塩素酸、次亜塩素酸を使用することができるが、硝酸が特に好ましい。無機酸は典型的には、0.1から50重量%、好ましくは0.1から10重量%の濃度の水性溶液として使用することができる。

過酸化水素が液体接触メンバーとして使用される場合、0.1から50重量%、好ましくは1から10重量%の濃度の水性溶液として使用される。

#### 【0032】

液体接触メンバーとの接触の後、不溶性物質が形成された接触混合物から、シード物質として使用するために取り出される。不溶性物質は任意の公知の液体 - 固体分離手段、たと

10

20

30

40

50



えば、遠心分離または濾過により取り出すことができる。接触が昇温下で行われた場合、接触混合物を、不溶性物質を取り出す前に冷却することができる。

【0033】

溶液がシードされた後、溶剤が任意の適当な手段により除去され、触媒前駆体が形成される。そのような方法としては、真空乾燥、凍結乾燥、スプレードライ、ロータリーエバポレーションおよび風乾が上げられるが、これらに限定されるものではない。

【0034】

たとえば、水が溶剤の場合、真空乾燥は一般に10 mmHgから500 mmHgの圧力範囲で行われる。凍結乾燥は典型的には、たとえば液体窒素を使用して、溶液を凍結し、凍結された溶液を真空下で乾燥することを含む。スプレードライは一般に窒素またはアルゴンのような不活性雰囲気下で、125 から200 の範囲の入り口温度および75 から150 の範囲の出口温度で行われる。ロータリーエバポレーションは、一般に25 から90 の浴温度、10 mmHgから760 mmHgの圧力範囲、好ましくは40から90 の浴温度、10 mmHgから350 mmHgの圧力範囲、より好ましくは40から60 の浴温度、10 mmHgから40 mmHgの圧力範囲で行われる。風乾は、25 から90 の温度範囲で行われる。ロータリーエバポレーションおよび風乾が一般に好ましい。

10

【0035】

得られたら、触媒前駆体は焼成される。後述される焼成条件は、前記のシード物質の形成においても使用することができる。焼成は酸素含有雰囲気中または実質的に酸素がない状態、例えば不活性雰囲気または真空中で行うことができる。不活性雰囲気は、実質的に不活性、すなわち触媒前駆体と反応しないかまたは相互作用しない任意の物質である。適当な例としては、窒素、アルゴン、キセノン、ヘリウムまたはその混合物が挙げられるが、これに限定されない。好ましくは、不活性雰囲気はアルゴンまたは窒素である。不活性雰囲気は触媒前駆体上を流れてもよいし、流れなくてもよい（静的環境）。不活性雰囲気が触媒前駆体上を流れる場合、流量は広範囲に変化し、例えば1 ~ 500 hr<sup>-1</sup>の空間速度である。

20

【0036】

焼成は通常350 ~ 850 、好ましくは400 ~ 700 、より好ましくは500 ~ 650 の温度で行われる。焼成は前記触媒を形成するのに適した時間行われる。典型的には、焼成は0.5 ~ 30時間、好ましくは1 ~ 25時間、より好ましくは1 ~ 15時間行い、所望の促進された混合金属酸化物を得る。

30

【0037】

操作の1つの方式において、触媒前駆体を二段階において焼成する。第一段階において、触媒前駆体を酸化環境（例えば空気）中、200 ~ 400 、好ましくは275 ~ 325 の温度で、15分から8時間、好ましくは1 ~ 3時間焼成する。第二段階において、第一段階からの物質を非酸化環境（例えば不活性雰囲気）中、500 から750 、好ましくは550 ~ 650 の温度で、15分から8時間、好ましくは1 ~ 3時間焼成する。任意に、還元ガス、たとえばアンモニアまたは水素を第二段焼成中に添加することができる。

40

【0038】

好ましい操作様式において、第一段の触媒前駆体を所望の酸化環境中、室温におき、その後、第一段焼成温度を上げ、この温度で所望の第一段焼成時間維持する。雰囲気を次に第二段焼成のために所望の非酸化環境と置換し、温度を所望の第二段焼成温度に上げ、その温度で所望の第二段焼成時間維持する。

任意のタイプの加熱機構、たとえば、炉を焼成の間に使用することができるが、焼成を所望のガス雰囲気の流動中で行うことが好ましい。そのため、所望のガスの流れが固体触媒前駆体粒子を連続的に流れる床で焼成を行うことが好ましい。

【0039】

特に好ましい操作様式において、焼成の第1段階における触媒前駆体は所望の室温の流動

50

酸化性雰囲気中に置かれ、ついで焼成の第1段階の温度に毎分1 から20 、好ましくは毎分2 から10 の速度で昇温される。ついで焼成の第1段階の温度が所望の流動酸化性雰囲気中で、所望の第1段階の焼成時間だけ、保持される。所望の第1段階の焼成時間が経過した後、雰囲気が所望の流動非酸化性雰囲気に、好ましくは焼成の第1段階の温度を維持しつつ、変えられる。ついで温度は毎分1 から20 、好ましくは毎分2 から10 の速度で焼成の第2段階の温度まで昇温される。ついで焼成の第2段階の温度が所望の流動非酸化性雰囲気中で、所望の第2段階の焼成時間だけ、保持される。

【0040】

焼成により、式  $A_a V_b N_c X_d O_e$  (式中、A、N、X、O、a、b、c、d、およびeは前記定義の通りである)を有する触媒が形成される。

10

【0041】

前記の促進された混合金属酸化物の出発物質は前記のものに限定されない。例えば、酸化物、硝酸塩、ハライドまたはオキシハライド、アルコキシド、アセチルアセトネート、ならびに有機金属化合物をはじめとする広範囲におよぶ物質を用いることができる。例えば、ヘプタモリブデン酸アンモニウムを触媒中モリブデン源として利用することができる。しかしながら、 $MoO_3$ 、 $MoO_2$ 、 $MoCl_5$ 、 $MoOCl_4$ 、 $Mo(OC_2H_5)_5$ 、モリブデンアセチルアセトネート、ホスホモリブデン酸およびシリコモリブデン酸のような化合物もヘプタモリブデン酸アンモニウムの代わりに用いることができる。同様に、メタバナジウム酸アンモニウムを触媒中バナジウム源として用いることができる。しかしながら、 $V_2O_5$ 、 $V_2O_3$ 、 $VOCl_3$ 、 $VCl_4$ 、 $VO(OC_2H_5)_3$ 、バナジウムアセチルアセトネートおよびバナジルアセチルアセトネートのような化合物もメタバナジウム酸アンモニウムの代わりに用いることができる。テルル源としては、テルル酸、 $TeCl_4$ 、 $Te(OC_2H_5)_5$ 、 $Te(CH(CH_3)_2)_4$  および  $TeO_2$  が挙げられる。ニオブ源はアンモニウムニオブオキサレート、 $Nb_2O_5$ 、 $NbCl_5$ 、ニオブ酸または  $Nb(OC_2H_5)_5$  ならびにより一般的なシュウ酸ニオブが挙げられる。

20

【0042】

このようにして得られた混合金属酸化物は単独で優れた触媒活性を示す。しかしながら、混合金属酸化物は粉碎することにより、より高い活性を有する触媒に変換することができる。

【0043】

30

粉碎法に関して特別な制限はなく、公知方法を用いることができる。乾式粉碎法については、例えば粗粒子が粉碎するための高速ガス流中で互いに衝突するガストリームグラインダーを用いる方法があげられる。粉碎は、機械的だけでなく、小規模の操作の場合には乳鉢などを用いても行うことができる。

【0044】

水または有機溶媒を前記混合金属酸化物に添加することにより湿潤状態において粉碎が行われる湿式粉碎法としては、ロータリーシリンダータイプミディウムミルまたはミディウムスターリングタイプミルを用いる公知方法があげられる。ロータリーシリンダータイプミディウムミルは、粉碎される対象物の容器が回転するタイプの湿式ミルであり、例えばボールミルおよびロッドミルが挙げられる。ミディウムスターリングタイプミルは、容器中に収容されている粉碎される対象物が攪拌装置により攪拌されるタイプの湿式ミルであり、例えばロータリースクリュータイプミル、およびロータリーディスクタイプミルが挙げられる。

40

【0045】

粉碎条件は、前記の促進された混合金属酸化物の性質、湿式粉碎の場合において用いられる溶媒の粘度、濃度など、または粉碎装置の最適条件に合うように適当に設定できる。触媒性能は、このような粉碎により向上される。

【0046】

さらに、場合によっては、さらに溶媒を粉碎された触媒前駆体に添加することにより、溶液またはスラリーを形成し、続いて再度乾燥することにより触媒活性をさらに向上させる

50

ことができる。溶液またはスラリー濃度について特別な制限はなく、粉碎された触媒前駆体の出発化合物の合計量が10～60重量%になるように溶液またはスラリーを調節するのが一般的である。続いて、この溶液またはスラリーをスプレー乾燥、凍結乾燥、蒸発乾燥または真空乾燥などの方法、好ましくはスプレー乾燥法により乾燥する。さらに、同様の乾燥を湿式粉碎を行う場合においても行うことができる。

#### 【0047】

前記方法により得られる酸化物を最終触媒として用いることができるが、さらに通常200～700の温度で、0.1～10時間熱処理に付すことができる。

#### 【0048】

このようにして得られた混合金属酸化物は、単独で固体触媒として用いることができるが、適当な担体、例えばシリカ、アルミナ、チタニア、アルミノシリケート、珪藻土またはジルコニアと合わせて触媒に形成することができる。さらに、リアクターの規模またはシステムに応じて適当な形状および粒子サイズに成形することができる。

10

#### 【0049】

別法として、本発明の意図する触媒の金属成分は、公知湿式技術によりアルミナ、シリカ、シリカ-アルミナ、ジルコニア、チタニアなどの物質上に担持させることができる。典型的な一方法において、斜方晶相混合金属酸化物でシードされた後、担体が湿るように金属を含有する溶液を乾燥担体と接触させ；続いて結果として湿った物質を、例えば室温から200の温度で乾燥させ、続いて前記のように焼成する。

#### 【0050】

20

第三の態様において、本発明は不飽和カルボン酸の製造法であって、アルカン、またはアルカンとアルケンの混合物を本発明の触媒の存在下で気相触媒酸化反応に付し、不飽和カルボン酸を製造することを含む方法を提供する。

#### 【0051】

かかる不飽和カルボン酸の産生において、水蒸気 ( s t e a m ) を含む出発物質ガスを用いるのが好ましい。かかる場合において、反応系に供給される出発物質ガスとして、水蒸気含有アルカン、またはアルカンとアルケンの水蒸気含有混合物、および酸素含有ガスを含むガス混合物が通常いられる。しかしながら、水蒸気含有アルカン、またはアルカンとアルケンの水蒸気含有混合物、ならびに酸素含有ガスを交互に反応系に供給することができる。用いられる水蒸気は反応系において蒸気の形態で存在することができ、その導入方法は特に限定されない。

30

#### 【0052】

さらに、希釈ガスとして、不活性ガス、例えば、窒素、アルゴンまたはヘリウムを供給することができる。出発物質ガス中のモル比 ( アルカン、またはアルカンとアルケンの混合物 ) : ( 酸素 ) : ( 希釈ガス ) : (  $H_2O$  ) は好ましくは ( 1 ) : ( 0.1 ~ 1.0 ) : ( 0 ~ 2.0 ) : ( 0.2 ~ 7.0 )、より好ましくは ( 1 ) : ( 1 ~ 5.0 ) : ( 0 ~ 1.0 ) : ( 5 ~ 4.0 ) である。

#### 【0053】

出発物質ガスとして、アルカン、またはアルカンとアルケンの混合物と一緒に水蒸気を供給する場合、不飽和カルボン酸の選択性は著しく向上され、単に一段階において接触させるだけで、不飽和カルボン酸をアルカン、またはアルカンとアルケンの混合物から良好な収率で得ることができる。しかしながら、公知技術は、出発物質を希釈する目的で、希釈ガス、例えば窒素、アルゴンまたはヘリウムを利用する。したがって、空間速度、酸素分圧および水蒸気分圧を調節するための希釈ガスとして、不活性ガス、例えば窒素、アルゴンまたはヘリウムを水蒸気と一緒に用いることができる。

40

#### 【0054】

出発物質アルカンとして、 $C_3 \sim 8$  アルカン、特にプロパン、イソブタンまたはn-ブタン；より好ましくはプロパンまたはイソブタン；最も好ましくはプロパンを用いるのが好ましい。本発明にしたがって、かかるアルカンから、不飽和カルボン酸、たとえば、  
- 不飽和カルボン酸を良好な収率で得ることができる。例えば、プロパンまたはイソブタ

50

ンを出発物質アルカンとして用いる場合、それぞれアクリル酸またはメタクリル酸が良好な収率で得られる。

【0055】

本発明において、アルカンとアルケンの出発物質混合物として、 $C_3 \sim 8$  アルカンおよび  $C_3 \sim 8$  アルケン、特にプロパンとプロペン、イソブタンとイソブテンまたは  $n$ -ブタンと  $n$ -ブテンの混合物を用いるのが好ましい。アルカンとアルケンの出発物質混合物として、プロパンとプロペンまたはイソブタンとイソブテンがより好ましい。最も好ましいのは、プロパンとプロペンの混合物である。本発明にしたがって、かかるアルカンとアルケンの混合物から、不飽和カルボン酸、例えば、 $\alpha,\beta$ -不飽和カルボン酸を良好な収率で得ることができる。例えば、プロパンとプロペンまたはイソブタンとイソブテンをアルカンとアルケンの出発物質混合物として用いる場合、それぞれ、アクリル酸またはメタクリル酸が良好な収率で得られる。好ましくは、アルカンとアルケンの混合物において、アルケンは少なくとも0.5重量%、より好ましくは少なくとも1.0重量%~95重量%；最も好ましくは、3重量%から90重量%の量において存在する。

10

【0056】

別法として、アルカノール、例えばイソブタノール（反応条件下で脱水されて対応するアルケン、すなわちイソブテンを形成する）を本発明のプロセスへのフィードとして、あるいは前記のフィード流れと合わせて用いることができる。

【0057】

出発物質アルカンの純度は特に制限されず、低級アルカン、例えばメタンまたはエタン、空気または二酸化炭素を不純物として含有するアルカンを特に問題なく用いることができる。さらに、出発物質アルカンは種々のアルカンの混合物であってもよい。同様に、アルカンとアルケンの出発物質混合物の純度は特に制限されず、低級アルケン、たとえばエテン、低級アルカン、例えばメタンまたはエタン、空気または二酸化炭素を不純物として含むアルカンとアルケンの混合物を特に問題なく用いることができる。さらに、アルカンとアルケンの出発物質混合物は種々のアルカンとアルケンの混合物であってもよい。

20

【0058】

アルケンの供給源について制限はない。これはそれ自体で、またはアルカンおよび/または他の不純物との混合物として購入することができる。別法として、これはアルカン酸化の副生成物として得ることができる。同様に、アルカンの供給源についても制限はない。これはそれ自体で、またはアルケンおよび/または他の不純物との混合物として購入することができる。さらに、アルカン（供給源を問わない）およびアルケン（供給源を問わない）を所望によりブレンドすることができる。

30

【0059】

本発明の酸化反応の詳細なメカニズムは明らかに理解されていないが、酸化反応は、前記の促進された混合金属酸化物中に存在する酸素原子またはフィードガス中に存在する分子酸素により行われる。分子酸素をフィードガス中に組み入れるために、かかる分子酸素は純粋な酸素ガスであることができる。しかしながら、純度は特に必要ではないので、酸素含有ガス、例えば空気を用いることが通常、より経済的である。

【0060】

気相接触反応に関して、アルカン、またはアルカンとアルケンの混合物を、実質的に分子酸素の不在下において用いることもできる。このような場合、触媒の一部を時々反応領域から適当に回収し、続いて酸化再生装置に送り、再生し、再使用するために反応領域に戻す方法を採用するのが好ましい。触媒の再生法として、例えば酸化ガス、例えば酸素、空気または一酸化窒素を再生装置中触媒と通常300~600の温度で接触させることを含む方法が挙げられる。

40

【0061】

プロパンを出発物質アルカンとして用い、空気を酸素供給源として用いた場合に関して本発明の第三の態様を詳細に記載する。反応系は固定床系または流動床系であってもよい。しかしながら、反応は発熱反応であるので、反応温度を制御するのが容易である流動床系

50

を用いるのが好ましい。反応系に供給される空気の割合は、結果として得られるアクリル酸の選択性について重要であり、通常は最高25モル、好ましくは0.2～18モル/プロパン1モルにおいてアクリル酸に対して高い選択性が得られる。この反応は通常大気圧下で行うことができるが、若干高い圧力または若干低い圧力下で行うこともできる。他のアルカン、例えばイソブタン、またはアルカンとアルケン、例えばプロパンとプロペンの混合物に関して、フィードガスの組成はプロパンの状態にしたがって選択することができる。

#### 【0062】

プロパンまたはイソブタンをアクリル酸またはメタクリル酸に酸化するための典型的な反応条件を本発明の実施において用いることができる。該プロセスはシングルパスモード（新しいフィードのみをリアクターに供給する）またはリサイクルモード（リアクター排出物の少なくとも一部をリアクターに戻す）において実施することができる。本発明のプロセスについての一般的な条件は以下の通りである：反応温度は200～700まで変化しうが、通常200～550；より好ましくは250～480、最も好ましくは、300～400の範囲であり；気相反応におけるガス空間速度SVは、通常100～10000時<sup>-1</sup>、好ましくは300～6000時<sup>-1</sup>、より好ましくは300～2000時<sup>-1</sup>の範囲内であり；触媒との平均接触時間は、0.01～10秒またはそれ以上であるが、通常は0.1～10秒、好ましくは2～6秒の範囲であり；反応領域における圧力は、通常、0～75psigの範囲であるが、好ましくは50psig以下である。シングルパスモードプロセスにおいて、酸素が酸素含有ガス、例えば空気から供給されるのが好ましい。シングルパスモードプロセスは酸素を添加して実施することもできる。リサイクルモードプロセスの実施において、反応領域における不活性ガスのビルドアップを避けるのに酸素ガス単独が好ましい供給源である。

#### 【0063】

もちろん、本発明の酸化反応において、反応領域内または特に反応領域の出口で引火範囲になるのを最小限に抑えるかまたは回避するために、フィードガス中の炭化水素および酸素濃度が適当な量に維持されるのが重要である。一般に、特にリサイクルモードの操作においてあと燃え（after-burning）を最少に抑えるため、かつリサイクルされた気体状排出物流れ中の酸素量を最小限に抑えるために、出口酸素量は低いのが好ましい。加えて、低温（450未満）での反応操作では、あと燃えがあまり問題にならず、これにより所望の生成物に対してより高い選択性を達成できるので非常に好ましい。本発明の触媒は、前記の低い温度範囲でより有効に働き、酢酸および炭素酸化物の形成を著しく減少させ、アクリル酸に対する選択性を増大させる。空間速度および酸素分圧を調節するための希釈ガスとして、不活性ガス、例えば窒素、アルゴンまたはヘリウムを用いることができる。

#### 【0064】

プロパンの酸化反応、および特にプロパンおよびプロペンの酸化反応を本発明の方法により行う場合、アクリル酸に加えて、一酸化炭素、二酸化炭素、酢酸などが副生成物として生じる。さらに、本発明の方法において、反応条件によっては不飽和アルデヒドが形成される場合がある。例えば、プロパンが出発物質混合物中に存在する場合、アクロレインが形成されることができ；イソブタンが出発物質混合物中に存在する場合、メタクロレインが形成されることができる。このような場合、本発明の促進された混合金属酸化物を含有する触媒を用いてかかる不飽和アルデヒドを再度気相触媒酸化反応に付すことにより、または不飽和アルデヒドの公知酸化反応触媒を用いて気相触媒酸化反応に付すことにより、所望の不飽和カルボン酸に変換することができる。

#### 【0065】

第四の態様において、本発明の方法は、アルカン、またはアルカンとアルケンの混合物を、本発明の触媒の存在下でアンモニアを用いて気相触媒酸化に付し、不飽和ニトリルを生成することを含む。

#### 【0066】

かかる不飽和ニトリルの製造において、出発物質アルカンとして、 $C_3 \sim 8$  アルカン、例えば、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサンおよびヘプタンを用いるのが好ましい。しかしながら、製造されるニトリルの工業用途の観点から、3または4個の炭素原子を有する低級アルカン、特にプロパンおよびイソブタンを用いるのが好ましい。

【0067】

同様に、アルカンとアルケンの出発物質混合物として、 $C_3 \sim 8$  アルカンと $C_3 \sim 8$  アルケン、例えばプロパンとプロペン、ブタンとブテン、イソブタンとイソブテン、ペンタンとペンテン、ヘキサンとヘキセン、およびヘプタンとヘプテンの混合物を用いるのが好ましい。しかしながら、製造されるニトリルの工業用途の観点から、3または4個の炭素原子を有する低級アルカンと3または4個の炭素原子を有する低級アルケンの混合物、特にプロパンとプロペンまたはイソブタンとイソブテンの混合物を用いるのがより好ましい。好ましくは、アルカンとアルケンの混合物において、アルケンは少なくとも0.5重量%、より好ましくは少なくとも1.0重量%～95重量%、最も好ましくは3重量%～90重量%の量において存在する。

【0068】

出発物質アルカンの純度は特に制限されず、低級アルカン、例えばメタンまたはエタン、空気または二酸化炭素を不純物として含むアルカンを特に問題なく用いることができる。さらに、出発物質アルカンはさまざまなアルカンの混合物であってもよい。同様に、アルカンとアルケンの出発物質混合物の純度は特に制限されず、低級アルケン、例えばエテン、低級アルカン、例えばメタンまたはエタン、空気または二酸化炭素を不純物として含むアルカンとアルケンの混合物を特に問題なく用いることができる。さらに、アルカンとアルケンの出発物質混合物はさまざまなアルカンとアルケンの混合物であってもよい。

【0069】

アルケンの供給源についての制限はない。それ自体、またはアルカンおよび/または他の不純物との混合物として購入することができる。別法として、これはアルカン酸化の副生成物として得ることができる。同様に、アルカンの供給源に対して制限はない。これはそれ自体、またはアルケンおよび/または他の不純物との混合物として購入することができる。さらに、アルカン（供給源を問わない）およびアルケン（供給源を問わない）を所望によりブレンドすることができる。

【0070】

本発明のこの態様のアンモ酸化反応の詳細なメカニズムは明らかではない。しかしながら、前記の促進された混合金属酸化物中に存在する酸素原子によるか、またはフィードガス中の分子酸素により酸化反応が行われる。分子酸素がフィードガス中に組み入れられる場合、酸素は純粋な酸素ガスであることができる。しかしながら、高い純度は必要とされないため、酸素含有ガス、例えば空気を用いるのが通常経済的である。

【0071】

フィードガスとして、アルカン、またはアルカンとアルケンの混合物、アンモニアおよび酸素ガスを含むガス混合物を用いることができる。しかしながら、アルカン、またはアルカンとアルケンの混合物およびアンモニアを含むガス混合物、ならびに酸素含有ガスを交互に供給することができる。

【0072】

実質的に分子酸素を含まない、アルカン、またはアルカンとアルケンの混合物、およびアンモニアをフィードガスとして用いて気相触媒酸化を行う場合、触媒の一部を定期的に回収し、再生用の酸化再生装置に送り、再生された触媒を反応領域に戻す方法を用いるのが適切である。触媒の再生法として、酸化ガス、たとえば酸素、空気または一酸化窒素を通常300～600の温度で再生装置中の触媒を通して流す方法が挙げられる。

【0073】

本発明の第四の態様を、プロパンを出発物質アルカンとして用い、空気を酸素供給源として用いる場合についてさらに詳細に説明する。反応に供給される空気の割合は、結果として得られるアクリロニトリルの選択性に関して重要である。すなわち、最高25モル、特

10

20

30

40

50

に 1 ~ 15 モル / プロパン 1 モルの範囲内で空気が供給される場合にアクリロニトリルについて高い選択性が得られる。反応に対して供給されるアンモニアの割合は、0.2 ~ 5 モル、好ましくは 0.5 ~ 3 モル / プロパン 1 モルの範囲内が好ましい。この反応は通常大気圧下で行われるが、若干高い圧力または若干低い圧力で行うことができる。他のアルカン、例えばイソブタン、またはアルカンとアルケン、例えばプロパンとプロペンの混合物に関して、フィードガスの組成はプロパンの状態にしたがって選択されることができる。

#### 【0074】

本発明のさらなる態様のプロセスは、たとえば、250 ~ 480 の温度で行うことができる。より好ましくは、温度は 300 ~ 400 である。気相反応におけるガス空間速度 SV は通常 100 ~ 10000 時<sup>-1</sup>、好ましくは 300 ~ 6000 時<sup>-1</sup>、より好ましくは 300 ~ 2000 時<sup>-1</sup> の範囲内である。空間速度および酸素分圧を調節するための希釈ガスとして、不活性ガス、例えば窒素、アルゴンまたはヘリウムを用いることができる。プロパンのアンモ酸化を本発明の方法により行う場合、アクリロニトリルに加えて、一酸化炭素、二酸化炭素、アセトニトリル、シアン化水素酸およびアクロレインが副生成物として形成される場合がある。

#### 【0075】

実施例

比較例 1

Mo - V - Te - Nb 混合金属酸化物 (56.60 g) を、215 g の水中の 23.3 g の蔞酸 2 水和物の溶液に加え、70 - 80 で 6 時間攪拌した。冷却し、ろ過し、乾燥して、45.28 g の黒色固体を得た。このサンプルの X 線回折パターンは、六方晶相を示す、28.3° と 36.2° の 2θ に顕著な強度を示していた。

#### 【0076】

実施例 1

1.03 g のヘプタモリブデン酸アンモニウム四水和物、3.35 g のメタバナジウム酸アンモニウムおよび 5.09 g のテルル酸を、加熱しながら 284 g の水に溶解させた。得られたオレンジ色の溶液を 40 に冷却した。99.33 g の水中の 6.5 重量 % のシュウ酸ニオブの溶液に、0.97 g の蔞酸 2 水和物を溶解した。このようにして形成されたニオブ溶液をオレンジ色の溶液に加え、ついで比較例 1 において調製された物質 100 mg を加えた。混合物を、最初にロータリーエバポレーターで、ついで 1 晩真空 (6 mbar) で乾燥した。得られた前駆体はふるいにより 50 メッシュよりも細かい粉を除去し、ついで流動雰囲気中で以下の手順により焼成した。空気雰囲気中、前駆体を室温から 275 に、10 / 分の速度で加熱し、ついで 275 で 1 時間保持した。雰囲気をアルゴンに変え、アルゴン雰囲気中、前駆体を 275 から 600 に、2 / 分の速度で加熱し、ついで 600 で 2 時間保持した。このサンプルの X 線回折パターンは、28.3° と 36.2° の 2θ にほとんど強度を示さず、六方晶相が存在しないことを示した。

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
**C 0 7 C 253/24 (2006.01)** C 0 7 C 253/24  
**C 0 7 C 255/08 (2006.01)** C 0 7 C 255/08  
 C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

- (74)代理人 100112586  
 弁理士 橋本 幸治
- (72)発明者 レオナルド・エドワード・ボーガン, ジュニア  
 アメリカ合衆国ペンシルバニア州19440, ハットフィールド, カウパス・ロード・1229
- (72)発明者 ダニエル・エー・ボース  
 アメリカ合衆国ペンシルバニア州19002, メイプル・グレン, ペンブルック・ロード・1676
- (72)発明者 フェルナンド・アントニオ・ペソア・キャバルキャンティ  
 アメリカ合衆国ペンシルバニア州19444, ラファイエット・ヒル, ミッチェル・コート・3073
- (72)発明者 マイケル・ブルース・クラーク, ジュニア  
 アメリカ合衆国ペンシルバニア州18036, クーパーズバーク, グレン・ロード・6010
- (72)発明者 アン・メイ・ガフニー  
 アメリカ合衆国ペンシルバニア州19380, ウェスト・チェスター, コーブランド・スクール・ロード・805
- (72)発明者 スコット・ハン  
 アメリカ合衆国ニュージャージー州08648, ローレンスビル, バレリー・レーン・4

審査官 岡田 隆介

- (56)参考文献 特開平08-057319(JP, A)  
 特開平10-330343(JP, A)  
 特開平11-043314(JP, A)  
 特開2000-001464(JP, A)  
 特開平06-227819(JP, A)  
 特開平06-285372(JP, A)  
 特開昭55-047144(JP, A)  
 特開平08-206505(JP, A)  
 Hiromu WATANABE et al., New synthesis route for Mo-V-Nb-Te mixed oxides catalyst for propane ammoxidation, Applied Catalysis A: General, 2000年, 194-195, pp. 479-485

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00-38/74  
 WPI  
 JST7580(JDream2)  
 JSTPlus(JDream2)  
 CAplus(STN)  
 REGISTRY(STN)