

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3789165号
(P3789165)

(45) 発行日 平成18年6月21日(2006.6.21)

(24) 登録日 平成18年4月7日(2006.4.7)

(51) Int. Cl.	F I
BO1J 23/85 (2006.01)	BO1J 23/85 Z
BO1J 23/78 (2006.01)	BO1J 23/78 Z
CO7B 61/00 (2006.01)	CO7B 61/00 300
CO7C 253/24 (2006.01)	CO7C 253/24
CO7C 255/08 (2006.01)	CO7C 255/08

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平8-119554	(73) 特許権者	303046314
(22) 出願日	平成8年4月18日(1996.4.18)		旭化成ケミカルズ株式会社
(65) 公開番号	特開平9-276701		東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(43) 公開日	平成9年10月28日(1997.10.28)	(74) 代理人	100103436
審査請求日	平成15年2月21日(2003.2.21)		弁理士 武井 英夫
		(74) 代理人	100068238
			弁理士 清水 猛
		(74) 代理人	100095902
			弁理士 伊藤 稜
		(74) 代理人	100108693
			弁理士 鳴井 義夫
		(72) 発明者	駒田 悟
			神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
			旭化成工業株式会社内

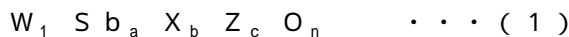
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニトリル化合物製造用触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)により表される複合酸化物からなる、アルカン類と分子状酸素及びアンモニアとを反応させてニトリル類を製造するアンモ酸化用触媒。



(式中、XはFe、Ga、Zn、Co、Mnから選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Zはアルカリ金属、アルカリ土類金属、Tl、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Ti、Ni、Cu、Nb、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Ta、Re、Ir、Pt、B、Al、In、Pb、P、Biから選ばれる少なくとも1種以上の元素を表し、a、b、cは各々Sb、X、Zの原子数を表し、Wの原子数を1とした時、

$$0.01 \leq a \leq 50$$

$$0.01 \leq b \leq 50$$

$$0 \leq c \leq 50$$

であり、又、nは存在元素の原子価により決定される値である。)

【請求項2】

請求項1記載の複合酸化物を、更にシリカ、アルミナ、シリカアルミナ、マグネシア、酸化チタン、酸化ニオブ、又はこれらの混合物からなる酸化物に担持した触媒。

【請求項3】

アルカン類と分子状酸素及びアンモニアからニトリル類を製造するに当たり、請求項1又は2に記載の触媒を用いることを特徴とするニトリル類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はプロパン、イソブタン等のアルカンを原料にニトリル類を製造する際に用いるアンモ酸化用触媒及びこれを用いたニトリル類の製造方法に関するものである。アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類は、繊維、合成樹脂、合成ゴム等の製造において重要な中間体として工業的に製造されている。又、副生する青酸、アセトニトリル等のニトリル成分も工業原料や溶剤などに用いられている。

【0002】

【従来の技術】

アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル類は、多様な工業製品の重要な中間体として大量に製造されている。従来、その製造方法としてはアルケン類すなわちプロピレン、イソブテン等を原料とし、触媒の存在下で分子状酸素とアンモニアを気相接触させてアンモ酸化する方法が一般的である。一方、近年アルケン類とアルカン類との価格差から、従来アルケン類を原料としてきた多くの誘導体を、より安価なアルカン類を原料とする方法の開発に注力している。例えば、プロパン又はイソブタンを出発原料としてアンモ酸化によりアクリロニトリルやメタクリロニトリルを製造するために用いられる触媒系のうち、ハロゲン化物等のプロモーターを用いているものとしてMo - Ce系酸化物触媒(USP3, 746, 737号明細書)、Mo - Ce - Te系酸化物触媒(USP3, 833, 638号明細書)、Mo - Ce - Bi系、Mo - Ce - Te系酸化物触媒(特開昭47-13313号公報)、Sb - U系酸化物触媒(特公昭50-17046号公報)等が提案されている。

10

【0003】

プロパン等の分圧を高めているものとしてSb - Sn系、As - Sn系、Mo - Sn系、V - Cr系酸化物触媒(以上、特公昭50-28940号公報)、V - Sb系酸化物触媒(特開昭47-33783号公報、特公昭50-23016号公報)、V - Sb - W系酸化物触媒(特開平2-261544号公報)、V - Sn - Sb - Cu - Bi系、V - Sn - Sb - Cu - Te系酸化物触媒(以上、特開平4-275266号公報)、Mo - Bi - Fe - Al系酸化物触媒(特開平3-157356号公報)、Mo - Cr - Te系酸化物触媒(USP5, 171, 876号明細書)、Mo - V - Te - Nb系酸化物触媒(特開平4-235153号公報)等が提案されている。

20

30

【0004】

その他のものとしてCr - Sb - W系酸化物触媒(特開平7-157461号公報)、Mo - Sb - W系酸化物触媒(平7-157462号公報)、V - Sb - Fe系、V - Sb - Ga系等の酸化物触媒(以上、特開平6-135922号公報)、Ga - Sb系酸化物触媒(ソ連特許SU547444号公報、ソ連特許SU698646号公報)、Sb - U - W系酸化物触媒(USP3, 670, 006号明細書)、V - Sb - W系酸化物触媒(特開平1-268668号公報、特開平2-95439号公報)、V - Sb - Fe系、V - Sb - Ga系等の酸化物触媒(以上、特開平6-135922号公報)等が提案されている。

40

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの触媒系のうち、反応系にプロモーターとして少量のハロゲン化物等を添加している系では、反応装置の腐食等の問題があり好ましくない。又、プロパンの分圧を高めている系では、未反応プロパンのリサイクルが必要な為、エネルギー消費型のプロセスとなり好ましい方法とはいえない。又、Teの様な非常に揮発逃散しやすく毒性も強い元素を主成分とする系では、プロセスの運転性や点検修理時の安全性に問題があり好ましいとはいえない。

【0006】

本発明はこのような欠点を解決するために行われたものであり、アルカン類をアンモ酸化

50

してニトリル類を製造するための触媒としてタングステンとアンチモンを含有し、更に鉄、ガリウム、亜鉛、コバルト、マンガンから選ばれる少なくとも1種の元素を必須成分とした触媒を提供するものである。又、この触媒を用いて高い収率でアクリロニトリル、メタクリロニトリル、青酸及びアセトニトリル等のニトリル化合物を製造する方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らはアルカン類を原料とするニトリル類の製造方法について種々の検討を行った結果、ハロゲン化物等のプロモーターを使用することなく、又アルカンの分圧を高めることなく、これまで見いだされなかった新しい触媒組成を用いてニトリル類及び他の有効ニトリル成分を製造し得る方法を見出し本発明を完成したものである。

10

【0008】

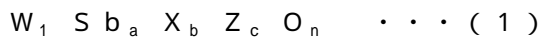
即ち、本発明の要旨は、アルカン類を触媒の存在下アンモ酸化してニトリル類を製造する方法において、触媒としてタングステンとアンチモンを含有し、更に鉄、ガリウム、亜鉛、コバルト、マンガンから選ばれる少なくとも1種の元素を必須成分とする複合酸化物を用いることを特徴とするニトリル化合物の製造方法である。

【0009】

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明の骨子はタングステンとアンチモンを含有し、更に鉄、ガリウム、亜鉛、コバルト、マンガンから選ばれる少なくとも1種の元素を必須成分とする複合酸化物固体触媒を使用することにある。この触媒系は下記の式(1)により表される。

20



【0010】

(式中、XはFe、Ga、Zn、Co、Mnから選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Zはアルカリ金属、アルカリ土類金属、Tl、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Ti、Ni、Cu、Nb、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Ta、Re、Ir、Pt、B、Al、In、Sn、Pb、P、Biから選ばれる少なくとも1種以上の元素を表し、a、b、cは各々Sb、X、Zの原子数を表し、Wの原子数を1とした時、

$$0.01 \leq a \leq 50$$

$$0.01 \leq b \leq 50$$

$$0 \leq c \leq 50$$

30

であり、又、nは存在元素の原子価により決定される値である。)

【0011】

式(1)の係数に関して、好ましくは $a = 0.01 \sim 25$ 、 $b = 0.01 \sim 25$ の範囲である。

又、本発明に用いる触媒として前記式(1)で表される複合酸化物を更にシリカ、アルミナ、シリカアルミナ、マグネシア、酸化チタン、酸化ニオブ又はこれらの混合物に担持させることによって、触媒の比表面積を高めたり、物理強度を高めたりすることも可能である。

【0012】

40

複合酸化物触媒の調製方法としては、例えば次のような方法である。

触媒として $W_1 S b_a G a_b O_n$ を製造する場合には、所定量のパラタングステン酸アンモニウム水溶液に硝酸ガリウム水溶液を加え、更に三酸化アンチモンを懸濁させたスラリーを加える。十分に加熱攪拌混合した後、噴霧乾燥法、蒸発乾固法、真空乾燥法等の方法で乾燥させ、固体物を得る。これを $400 \sim 1000$ で焼成して目的物を得る。焼成は一般には大気中で行われるが、高酸素濃度下、低酸素濃度下でも行うことができるし、窒素やヘリウム等の不活性ガス中や真空中でも行うことができる。焼成方法についても固定焼成炉、流動焼成炉、回転焼成炉、バンド焼成炉等で実施することができる。

【0013】

本発明で使用する触媒原料には特に制限はない。タングステンはパラタングステン酸アン

50

モニウムその他、メタタングステン酸アンモニウム、タングステン酸、三酸化タングステン等を用いることができる。アンチモンは三酸化アンチモンの他、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸、三塩化アンチモン、五塩化アンチモン等を用いることができる。ガリウムは硝酸塩の他、酸化ガリウム、三塩化ガリウム等を用いることができる。その他のものについても硝酸塩、酸化物、塩化物、有機酸塩等を使用することができる。又、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、マグネシア、酸化チタン、酸化ニオブを使用する場合の原料にも制約はなく、成形体、酸化物、水酸化物の粉末やゾル、ゲル等を使い分けることができる。

これらの触媒の形状については特に限定されない。乾燥後又は焼成後に打錠機、押出成型機、造粒機等で成形し使用することができる。噴霧乾燥法で調製した場合には特に成形せずそのまま使用することができる。

10

【0014】

本発明におけるアンモ酸化の原料ガスとしては、通常アルカン、アンモニア、酸素及び不活性ガスを用いる。使用するアルカンについては特に限定されないが、得られるニトリルの有用性を考えるとプロパン、n-ブタン、イソブタンを用いるのが好ましい。アルカン中に少量のアルケンが含有されていても何ら問題はない。酸素は特に高い純度が要求されているものではなく、空気中の酸素を用いることができ、その方が経済的でもある。使用するアルカンはアンモニア及び酸素含有ガスと混合して供給しても良いし、又それぞれ別々に供給しても良い。

【0015】

反応に供給される分子状酸素のモル比はアルカンに対して0.2~5倍量程度が好ましく、アンモニアモル比は0.2~3倍量程度が好ましい。又、不活性ガスとしてはヘリウム、窒素等の不活性ガスや水蒸気を用いることができる。

20

本発明におけるアンモ酸化反応は前記の触媒存在下で、反応温度は300~600、原料ガスと触媒との接触時間は0.1~30秒が好ましい。反応圧力は常圧はもちろん減圧下、加圧下でも行うことができる。反応方式についても固定床式、流動床式、移動床式等が可能である。

【0016】

【実施例】

以下に本発明をアルカンとしてプロパンを用いた場合の実施例を用いて詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれら実施例により何ら限定されるものではない。

30

なお、以下の実施例におけるアルカンの転化率(%)、生成化合物の選択率(%)、単流収率(%)は各々次式で計算される。

アルカンの転化率(%) = [(反応したアルカンのモル数) / (供給したアルカンのモル数)] × 100

生成化合物の選択率(%) = [(生成化合物のモル数) / (反応したアルカンのモル数)] × [(生成化合物の炭素数) / (原料アルカンの炭素数)] × 100

単流収率(%) = [(生成化合物のモル数) / (供給したアルカンのモル数)] × [(生成化合物の炭素数) / (原料アルカンの炭素数)] × 100

【0017】

(実施例1)

熱水1600mlにパラタングステン酸アンモニウム78.5gを溶解する。これに温水120mlに溶解した硝酸鉄81.5gを添加した。続けて温水200mlに分散させた三酸化アンチモンを14.7g加え、液温約90とし液量を一定に保ったまま4時間攪拌を行った。更に液温を上げ水分の蒸発を行いつつ攪拌を継続した。得られたペーストを150で15時間乾燥し、その後10~24メッシュに造粒した。その後300で2時間、更に600で2時間焼成を行った。得られた触媒の組成は $W_1 S b_{0.33} F e_{0.67} O_n$ であった。

40

この触媒の1mlを通常の流通式反応装置に充填し、反応を行った。原料ガス組成はプロパン/アンモニア/酸素/ヘリウム/水 = 1/3/2/8/1(モル比)であり、触媒と

50

の接触時間5秒、反応温度520であった。結果を表1に示す。

【0018】

(実施例2)

熱水1600mlにパラタングステン酸アンモニウム77.8gを溶解させる。これに温水120mlに溶解させた硝酸鉄80.7g及び硝酸カリウム2.01gを添加した。続けて温水200mlに分散させた三酸化アンチモンを14.6g加え、液温約90とし液量を一定に保ったまま4時間攪拌を行った。更に液温を上げ水分の蒸発を行いつつ攪拌を継続した。得られたペーストを150で15時間乾燥し、その後10~24メッシュに造粒した。その後300で2時間、更に600で2時間焼成を行った。得られた触媒の組成は $W_1 S b_{0.33} F e_{0.67} K_{0.067} O_n$ であった。

この触媒の1mlを通常の流れ式反応装置に充填し、反応を行った。原料ガス組成はプロパン/アンモニア/酸素/ヘリウム/水=1/3/2/8/1(モル比)であり、触媒との接触時間5秒、反応温度520であった。結果を表1に示す。

【0019】

【表1】

表 1

	プロパン 転化率 (%)	アクリロ ニト 選択率 (%)	アセト ニト 選択率 (%)	青酸 選択率 (%)	アクリロ ニト 単流収率 (%)	青酸十アセ トニト 単流収率 (%)
実施例 1	40.1	36.7	5.5	15.2	14.7	8.3
実施例 2	37.9	37.6	6.1	17.1	14.3	8.8

10

20

30

【0020】

【発明の効果】

本発明によればタングステンとアンチモンを含有し、更に鉄、ガリウム、亜鉛、コバルト、マンガンから選ばれる少なくとも1種の元素を必須とした触媒を用いることにより、反応系にハロゲン化物等のプロモーターを必要とすることなく、又アルカン分圧を高める好ましくはと事なしに高い収率でニトリル類を製造することができる。

40

フロントページの続き

(72)発明者 永野 修

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

審査官 廣野 知子

(56)参考文献 特開昭50-130695(JP,A)

特開平02-261544(JP,A)