

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3669077号
(P3669077)

(45) 発行日 平成17年7月6日(2005.7.6)

(24) 登録日 平成17年4月22日(2005.4.22)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C O 7 C 255/08
B O 1 J 23/28
B O 1 J 23/88
C O 7 C 253/24
// C O 7 B 61/00C O 7 C 255/08
B O 1 J 23/28 Z
B O 1 J 23/88 Z
C O 7 C 253/24
C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 9 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-264355
 (22) 出願日 平成8年10月4日(1996.10.4)
 (65) 公開番号 特開平9-157241
 (43) 公開日 平成9年6月17日(1997.6.17)
 審査請求日 平成14年2月15日(2002.2.15)
 (31) 優先権主張番号 特願平7-258607
 (32) 優先日 平成7年10月5日(1995.10.5)
 (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 暁司
 (72) 発明者 牛窪 孝
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内
 (72) 発明者 小安 幸夫
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内
 (72) 発明者 中村 浩也
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニトリルの製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルカンを実験式(1)で表される酸化物触媒の存在下、アンモニアと気相接触酸化反応させることを特徴とするニトリルの製造法。

$$M o_a V_b S b_c X_x O_n \quad (1)$$

(式(1)において、XはNb, Ta, W, Ti, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, B, In, Ce, アルカリ金属およびアルカリ土類金属から選ばれた1以上の元素を表し、

a = 1 とするとき、

0 . 1 b < 0 . 9 9

0 . 0 1 c < 0 . 9

0 x < 0 . 8 9

0 . 1 1 (b + c + x) < 1

であり、また、nは他の元素の酸化状態によって決定される値である。)

【請求項2】

実験式(1)で表される酸化物触媒が、バナジウム成分とアンチモン成分とを含む水性溶液に、モリブデンを含む化合物とXで表される元素を含む化合物とを添加混合後、該水性溶液を乾燥して得られた触媒前駆体を焼成してなることを特徴とする請求項1の製造法。

【請求項3】

実験式(1)で表わされる酸化物触媒が、モリブデン成分とアンチモン成分とを含む水性

溶液に、バナジウム成分を含む化合物とXで表される元素を含む化合物とを添加混合後、該水性溶液を乾燥して得られた触媒前駆体を焼成してなることを特徴とする請求項1の製造法。

【請求項4】

実験式(1)のXがNb, Ta, W, Ti, FeおよびCeから選ばれた1以上の元素であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかの製造法。

【請求項5】

実験式(1)で $a = 1$ とするとき、

$0.1 \leq b \leq 0.6$ 、

$0.05 \leq c \leq 0.4$ 、

$0.01 \leq x \leq 0.6$

であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかの製造法。

【請求項6】

実験式(1)で b/c が1以下であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかの製造法。

【請求項7】

を実験式(1)で表される酸化物触媒をアルミニウムを実質的に含まない担体に担持させて気相接触酸化反応に用いることを特徴とする請求項1ないし6のいずれかの製造法。

【請求項8】

アルカンがプロパンまたはイソブタンであることを特徴とする請求項1ないし7のいずれかの製造法。

【請求項9】

気相接触酸化反応の反応温度が $340 \sim 480$ であることを特徴とする請求項1ないし8のいずれかの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はニトリルの製造法に関するものである。詳しくは、アルカンを原料とする改良されたニトリルの製造法に関するものである。

【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ニトリル類は、繊維、合成樹脂、合成ゴム等の重要な中間体として工業的に製造されているが、その製造法としては、従来、プロピレン、イソブテン等のオレフィンを、触媒の存在下でアンモニアおよび酸素と気相において高温で接触反応させる方法が最も一般的な方法として知られている。

【0003】

一方、プロパンとプロピレンとの間の価格差、あるいは、イソブタンとイソブテンとの間の価格差のために、プロパン、イソブタン等の低級アルカンを出発原料とし、触媒の存在下でアンモニアおよび酸素と気相で接触反応させる、いわゆるアンモニア酸化反応法によりアクリロニトリル、メタクリロニトリルを製造する方法の開発に関心が高まっている。

【0004】

これらの触媒の報告例は、主にモリブデン(Mo)を含むものと含まないものに大別される。Moを必須成分として含まないものとしては、V-Sb-O系触媒(特開昭47-33783号、特公昭50-23016号、特開平1-268668号、特開平2-180637号)、Sb-U-V-Ni-O系触媒(特公昭47-14371号)、Sb-Sn-O系触媒(特公昭50-28940号)、V-Sb-W-P-O系触媒(特開平2-95439号)等が報告されている。

【0005】

一方、Moを含む系としては、Mo-Bi-P-O系触媒(特開昭48-16887号)

10

20

30

40

50

、V - S b - W - O系酸化物とB i - C e - M o - W - O系酸化物を機械的に混合して得た触媒（特開昭64-38051号）、A g - B i - V - M o - O系触媒（特開平3-58961号）、S n - V - M o - B i - O系触媒（特開平4-247060号）、M o - V - T e - N b - O系触媒（特開平2-257号）等が知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの方法はいずれも目的とするニトリル類の収率が十分満足できるものではない。また、一般に500前後ないしはそれ以上の極めて高い反応温度を必要とするため、反応器の材質、製造コスト等の面で有利ではない。更に、ニトリル類の収率を向上させるために、反応系に少量の有機ハロゲン化物、無機ハロゲン化物、イオウ化合物、または水を添加する方法等が試みられているが、前三者は反応装置の腐食の問題があり、また、水は副反応による副生物の生成とその処理等の問題があり、いずれも工業的実施上難点がある。

10

【0007】

これら反応系にハロゲン化物、イオウ化合物、水を添加することなく目的とするニトリルの収率を向上させるため、上記の様な触媒開発が進められており、特にM o, V, T eを主成分とする酸化物触媒系、V, S bを主成分とする酸化物触媒系について近年多くの改良の報告がある。

しかしながら、反応成績、使用される反応条件がまだなお満足できる状況になく、あるいは触媒構成元素の揮散がおこる場合もみられる。

20

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、アルカンを原料とするニトリルの製造法において、従来からの報告とは異なる新規触媒として種々の金属酸化物について鋭意検討した結果、モリブデン（M o）、バナジウム（V）、アンチモン（S b）を必須成分として含む酸化物触媒の下でアルカンとアンモニアと気相接触反応させることにより、反応系にハロゲン化物や水等を存在させることなく、しかも340～480程度の比較的に低い温度において従来法よりも更に高い収率で目的とするニトリルを製造し得ることを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明の要旨は、アルカンを実験式（1）で表される酸化物触媒の存在下、アンモニアと気相接触酸化反応させることを特徴とするニトリルの製造法に存する。

30

【0009】

$M o_a V_b S b_c X_x O_n$ (1)

（式（1）において、XはN b, T a, W, T i, Z r, C r, M n, F e, R u, C o, R h, N i, P d, P t, B, I n, C e, アルカリ金属およびアルカリ土類金属から選ばれた1以上の元素を表し、

a = 1 とするとき、

0.1 b < 0.99

0.01 c < 0.9

0 x < 0.89

0.11 (b + c + x) < 1

40

であり、また、nは他の元素の酸化状態によって決定される値である。）

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で用いられる実験式（1）で表される複合酸化物は、Xとして、N b, T a, W, T i, Z r, C r, M n, F e, R u, C o, R h, N i, P d, P t, B, I n, C e, アルカリ金属およびアルカリ土類金属から選ばれた1以上の元素が用いられるが、好ましくはN b, T a, W, T i, F eおよびC eから選ばれた1以上の元素であり、特に好ましくはN bおよび/またはC eである。

50

【0011】

また、実験式(1)の a 、 b 、 c および x はそれぞれ、 $a = 1$ とすると、好ましくは $0.1 \leq b \leq 0.6$ 、 $0 \leq c \leq 0.4$ 、 $0 \leq x \leq 0.6$ である。 c/b は特に限定されないが、通常1以下、好ましくは0.8以下、特に好ましくは $0.01 \sim 0.7$ である。

本発明では、まず触媒と等しい金属組成を有する触媒前駆体を水性溶液から調製する(本明細書において、「水性溶液」とは、溶質が完全に溶解している場合だけでなく、一部溶質が不溶解で存在しているスラリー状態をも含む)。

【0012】

触媒と等しい金属組成を有する触媒前駆体を水性溶液の調製方法としては、バナジウム(V)成分とアンチモン(Sb)成分を含む水性溶液に、モリブデン(Mo)を含む化合物およびXで表される元素を含む化合物とを添加混合して、所望の触媒と等しい金属組成を有する水性溶液とする方法、モリブデン(Mo)成分とアンチモン(Sb)成分を含む水性溶液に、バナジウム(V)を含む化合物およびXで表される元素を含む化合物とを添加混合して、所望の触媒と等しい金属組成を有する水性溶液とする方法等が挙げられる。

10

【0013】

V原料としては、メタバナジン酸アンモニウム、 V_2O_5 、 $VOCl_3$ 、 $VO(OC_2H_5)_3$ 等のVを含む化合物が、Mo原料としては、パラモリブデン酸アンモニウム塩、 MoO_3 、 $Mo(OC_2H_5)_5$ 、 $MoCl_5$ 、モリブデナセチルアセトナート等のMoを含む化合物が、Sb原料としては、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 $SbOCl$ 、 $SbCl_3$ 等が挙げられる。Xで表される元素、例えば、Nbを含む化合物としては、シュウ酸ニオブアンモニウム、 Nb_2O_5 、 $NbCl_5$ 、 $Nb(OC_2H_5)_5$ 等が、Ceを含む化合物としては、 $Ce(OH)_4$ 等が挙げられる。

20

【0014】

V成分とSb成分を含む水性溶液に、Moを含む化合物およびXで表される元素を含む化合物とを添加混合して、所望の触媒と等しい金属組成を有する水性溶液とし、触媒前駆体を製造する方法としては、例えば、V原料として、5価のVを含むオキソアニオンを含む溶液を用い、Sb原料として、3価の原子価を有するSbを含むアンチモン化合物を用いることにより、Vの少なくとも一部が還元され、かつ、Sbの少なくとも一部が5価の原子価状態へ酸化されたバナジウムおよびアンチモンを含む触媒前駆体を製造する方法が挙げられる。また、Mo成分とSb成分を含む水性溶液に、Vを含む化合物およびXで表される元素を含む化合物とを添加混合して、所望の触媒と等しい金属組成を有する水性溶液とし、触媒前駆体を製造する方法としては、例えば、Mo原料として6価のMoを含むオキソアニオンを含む溶液を用い、Sb原料として3価の原子価を有するSbを含むアンチモン化合物を用いることにより、Moの少なくとも一部が5価の原子価状態に酸化されたモリブデンおよびアンチモンを含む触媒前駆体を製造する方法が挙げられる。

30

【0015】

次に、V成分とSb成分を含む水性溶液に、Moを含む化合物およびXで表される元素を含む化合物とを添加混合して、所望の触媒と等しい金属組成を有する水性溶液とする方法を例に、触媒の製造方法を説明する。

40

VとSbを含む水性溶液は、均一の溶液でも懸濁状のスラリーでもよい。また、原料が水に難溶性の場合は、酸やアルカリを使用して溶解させてもよいし、 $50 \sim 90$ 程度に加熱して溶解を促進させてもよい。水性溶液の濃度は任意であるが、原料化合物の総量が通常 $5 \sim 60$ 重量%、好ましくは $10 \sim 30$ 重量%である。

【0016】

VとSbを含む水性溶液に添加されるMoを含む化合物及びXで表される元素を含む化合物は、水性溶液として添加しても、固体のまま添加してもよい。

このようにして調整された、所望の触媒組成と等しい金属組成を有する水性溶液は、ついで、蒸発乾固法、噴霧乾燥法、真空乾燥法等で乾燥させ、触媒前駆体を得る。

触媒前駆体は、通常 $350 \sim 700$ 、好ましくは $400 \sim 700$ の温度で、通常0. 50

5～30時間、好ましくは1～10時間焼成して、目的の複合酸化物を得る。焼成は、酸素雰囲気中で行ってもよいが、酸素不存在下で行うことが好ましい。具体的には、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気中または真空中で行われる。

【0017】

このようにして得られた実験式(1)で表わされる複合酸化物は、それ単独で触媒として用いられるが、アルミニウムを実質的に含まない周知の担体、例えば、シリカ、チタニア、珪藻土などに担持して用いてもよい。触媒は、反応の規模、方式により適宜の形状および粒径に成型される。

従来、VおよびSbを必須成分とする触媒では、その担体としてアルミナ、あるいはアルミナを含む金属酸化物が好ましく用いられている。その理由としてV、SbおよびAlが触媒活性成分の一部を形成しているためと考えられる。しかしながら、本発明の触媒においては、触媒中におけるAlの存在は好ましくなく、また、アルミナなどのアルミニウムを含む触媒担体の使用も、触媒の活性を阻害するので好ましくない。このことは本発明の触媒系が、従来から報告されているVおよびSbを必須成分とする触媒系とは反応に有効な活性成分の形態が異なるためと考えられる。

【0018】

本発明の方法は、実験式(1)で表される酸化物触媒の存在下で、アルカンをアンモニアと気相接触酸化反応させることによりニトリルを製造するものである。

本発明において、原料のアルカンは、特に限られるものではなく、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等が挙げられるが、得られるニトリルの工業的用途を考慮すると、炭素数3～8の低級アルカン、特にプロパン、イソブタンを用いるのが望ましい。

【0019】

本発明において、供給ガスの組成としては、特に限定されるものではないが、アンモニア/アルカンのモル比が通常0.1～5、好ましくは0.4～3、さらに好ましくは0.8～1.5であり、酸素/アルカンのモル比が通常0.1～10、好ましくは1.0～5、さらに好ましくは1.5～5である。

供給ガス中の分子状酸素は、純酸素ガスでもよいが、特に純度は要求されないので、一般には空気のような酸素含有ガスを使用するのが経済的である。

【0020】

また、気相接触酸化反応におけるガス空間速度SVは、通常100～10000hr⁻¹、好ましくは300～2000hr⁻¹の範囲である。なお、空間速度と酸素分圧を調整するための希釈ガスとして、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを用いることができる。反応は、通常大気圧下で実施されるが、低度の加圧下または減圧下で行なうこともできる。本発明の反応器方式は固定床、流動層等いずれも採用できるが、例えばプロパンのアンモ酸化反応は発熱反応であるため、流動層方式の方が反応温度の制御が容易である。

【0021】

本発明の方法では、実験式(1)で表される酸化物触媒を用いることにより、従来よりも低い温度、通常340～480℃、好ましくは380～470℃でアルカンのアンモ酸化反応を実施することができる。

本発明における酸化反応の機構は明らかではないが、実験式(1)で表される酸化物中に存在する酸素原子あるいは供給ガス中に存在させる分子状酸素によって行なわれると推測される。

【0022】

【実施例】

以下、本発明を、実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えないかぎりこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、以下の実施例における転化率(%)、選択率(%)および収率(%)は、各々次式で示される。

【0023】

【数 1】

アルカンの転化率 (%) = (消費アルカンのモル数 / 供給アルカンのモル数) × 100

目的ニトリルの選択率 (%) = (生成目的ニトリルのモル数 / 消費アルカンのモル数) × 100

目的ニトリルの収率 (%) = (生成目的ニトリルのモル数 / 供給アルカンのモル数) × 100

【0024】

実施例 1

実験式 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.2}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_n$ を有する複合酸化物を次のように調製した。

温水 325 ml にメタバナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3) 15.7 g を溶解し、これに三酸化アンチモン (Sb_2O_3) 粉末 13.0 g を添加し、6 時間スラリーを加熱熟成した後、パラモリブデン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 78.9 g を添加し、均一なスラリーを調製した。これに Nb の濃度が 2.23 mol/kg のシュウ酸ニオブアンモニウム水溶液 10.0 g を添加し、スラリーを調製した。このスラリーを加熱処理することにより水分を除去し、固体を得た。この固体を空气中 400 で塩分解した後、打錠成型器を用いて 5 mm × 3 mm L に成型した後、粉碎し、16 ~ 28 メッシュに篩別し、窒素気流中 600 で 2 時間焼成した。

このようにして得た触媒 0.55 g を反応器に充填し、反応温度 410、空間速度 SV 549 hr^{-1} 、プロパン：アンモニア：空気 = 1：1.2：15 のモル比でガスを供給し、気相接触反応を行なった結果を表 - 1 に示す。

【0025】

実施例 2

実施例 1 における三酸化アンチモン (Sb_2O_3) 粉末の添加量を 19.5 g、シュウ酸ニオブアンモニウム水溶液の添加量を 20.0 g、窒素気流中での焼成温度を 550 とした以外は実施例 1 と同様に行って、実験式 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.3}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_n$ を有する複合酸化物を調製した。

このようにして得た触媒 0.55 g を反応器に充填し、反応温度 430、空間速度 SV 1035 hr^{-1} 、プロパン：アンモニア：空気 = 1：1.2：15 のモル比でガスを供給し、気相接触反応を行なった結果を表 - 1 に示す。

【0026】

実施例 3

実施例 1 における三酸化アンチモン (Sb_2O_3) 粉末の添加量を 19.5 g、窒素気流中での焼成温度を 550 とした以外は実施例 1 と同様に行って、実験式 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.3}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_n$ を有する複合酸化物を調製した。

このようにして得た触媒 0.55 g を反応器に充填し、反応温度 410、空間速度 SV 823 hr^{-1} 、プロパン：アンモニア：空気 = 1：1.2：15 のモル比でガスを供給し、気相接触反応を行なった結果を表 - 1 に示す。

【0027】

実施例 4

実施例 1 における三酸化アンチモン (Sb_2O_3) 粉末の添加量を 19.5 g とし、シュウ酸ニオブアンモニウムは添加せず、窒素気流中での焼成温度を 550 とした以外は実施例 1 と同様に行って、実験式 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.3}\text{O}_n$ を有する複合酸化物を調製した。

このようにして得た触媒 0.55 g を反応器に充填し、反応温度 430、空間速度 SV 680 hr^{-1} 、プロパン：アンモニア：空気 = 1：1.2：15 のモル比でガスを供給し、気相接触反応を行なった結果を表 - 1 に示す。

【0028】

実施例 5

実験式 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.3}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_n$ を有する複合酸化物を次のように調製した。

温水 325 ml にパラモリブデン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 78.9 g を溶解し、これに三酸化アンチモン (Sb_2O_3) 粉末 19.5 g を添加し、6 時間

10

20

30

40

50

スラリーを加熱熟成した後、メタバナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3) 15.7 g を添加し、均一なスラリーを調製した。これに Nb の濃度が 2.23 mol / kg のシュウ酸ニオブアンモニウム水溶液 10.0 g を添加し、スラリーを調製した。このスラリーを加熱処理することにより水分を除去し、固体を得た。この固体を空气中 400 で塩分解した後、打錠成型器を用いて 5 mm × 3 mm L に成型した後、粉碎し、16 ~ 28 メッシュに篩別し、窒素気流中 550 で 2 時間焼成した。

このようにして得た触媒 0.55 g を反応器に充填し、反応温度 410、空間速度 SV 517 hr^{-1} 、プロパン：アンモニア：空気 = 1：1.2：15 のモル比でガスを供給し、気相接触反応を行なった結果を表 - 1 に示す。

【0029】

10

実施例 6

実施例 1 における三酸化アンチモン (Sb_2O_3) 粉末の添加量を 9.8 g、シュウ酸ニオブアンモニウム水溶液の添加量を 10.0 g、窒素気流中での焼成温度を 600 とした以外は実施例 1 と同様に行って、実験式 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.15}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_n$ を有する複合酸化物を調製した。

このようにして得た触媒 0.55 g を反応器に充填し、反応温度 410、空間速度 SV 522 hr^{-1} 、プロパン：アンモニア：空気 = 1：1.2：15 のモル比でガスを供給し、気相接触反応を行なった結果を表 - 1 に示す。

【0030】

20

実施例 7

実施例 1 における三酸化アンチモン (Sb_2O_3) 粉末の添加量を 10.4 g として、パラモリブデン酸アンモニウム添加直後にスラリーを冷却し、シュウ酸ニオブアンモニウム添加時にスラリーを 15 以下に冷却して、空气中での塩分解温度を 380、窒素気流下での焼成温度を 615 とした以外は実施例 1 と同様に行って、実験式 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.16}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_n$ を有する複合酸化物を調製した。

このようにして得た触媒 0.55 g を反応器に充填し、反応温度 420、空間速度 SV 440 hr^{-1} 、プロパン：アンモニア：空気 = 1：1.2：15 のモル比でガスを供給し、気相接触反応を行なった結果を表 - 1 に示す。

【0031】

30

実施例 8

実施例 1 における三酸化アンチモン (Sb_2O_3) 粉末の添加量を 9.75 g として、パラモリブデン酸アンモニウム添加直後にスラリーを冷却し、シュウ酸ニオブアンモニウム添加時にスラリーを 15 以下に冷却して、シュウ酸ニオブアンモニウム添加後に水酸化セリウム ($\text{Ce}(\text{OH})_4$) を 0.93 g 添加し、空气中での塩分解温度を 380、窒素気流下での焼成温度を 610 とした以外は実施例 1 と同様に行って、実験式 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.15}\text{Nb}_{0.05}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n$ を有する複合酸化物を調製した。

このようにして得た触媒 0.55 g を反応器に充填し、反応温度 430、空間速度 SV 490 hr^{-1} 、プロパン：アンモニア：空気 = 1：1.2：15 のモル比でガスを供給し、気相接触反応を行なった結果を表 - 1 に示す。

【0032】

40

実施例 9

実施例 1 における三酸化アンチモン (Sb_2O_3) 粉末の添加量を 9.75 g として、パラモリブデン酸アンモニウム添加直後にスラリーを冷却し、シュウ酸ニオブアンモニウム添加時にスラリーの温度を 15 以下に保持した。シュウ酸ニオブアンモニウム添加後に水酸化セリウム ($\text{Ce}(\text{OH})_4$) を 1.86 g 添加し、空气中での塩分解温度を 380、窒素気流下での焼成温度を 620 とした以外は実施例 1 と同様に行って、実験式 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.15}\text{Nb}_{0.05}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_n$ を有する複合酸化物を調製した。

このようにして得た触媒 0.55 g を反応器に充填し、反応温度 430、空間速度 SV 600 hr^{-1} 、プロパン：アンモニア：空気 = 1：1.2：15 のモル比でガスを供給し、気相接触反応を行なった結果を表 - 1 に示す。

50

【0033】

実施例10

実施例1における三酸化アンチモン(Sb_2O_3)粉末の添加量を9.75gとして、パラモリブデン酸アンモニウム添加直後にスラリーを冷却し、シュウ酸ニオブアンモニウム添加時にスラリーの温度を15℃以下に保持した。シュウ酸ニオブアンモニウム添加後に水酸化セリウム($\text{Ce}(\text{OH})_4$)を2.78g添加し、空気中での塩分解温度を380℃、窒素気流下での焼成温度を610℃とした以外は実施例1と同様に行って、実験式 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.15}\text{Nb}_{0.05}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_n$ を有する複合酸化物を調製した。

このようにして得た触媒0.55gを反応器に充填し、反応温度430℃、空間速度 $\text{SV} 490\text{hr}^{-1}$ 、プロパン：アンモニア：空気=1：1.2：15のモル比でガスを供給し、気相接触反応を行なった結果を表-1に示す。

10

【0034】

実施例11

実施例1における三酸化アンチモン(Sb_2O_3)粉末の添加量を9.75gとして、パラモリブデン酸アンモニウム添加前にスラリーを冷却し、シュウ酸ニオブアンモニウム添加時にスラリーの温度を30℃以下に保持した。さらに、シュウ酸ニオブアンモニウム添加時にもスラリーの温度を30℃以下に保持し、シュウ酸ニオブアンモニウム添加後に水酸化セリウム $\text{Ce}(\text{OH})_4$ を1.86g添加した。空気中での塩分解温度を380℃、窒素気流下での焼成温度を620℃とした以外は実施例1と同様に行って、実験式 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.15}\text{Nb}_{0.05}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_n$ を有する複合酸化物を調製した。

20

このようにして得た触媒0.55gを反応器に充填し、反応温度430℃、空間速度 $\text{SV} 610\text{hr}^{-1}$ 、プロパン：アンモニア：空気=1：1.2：15のモル比でガスを供給し、気相接触反応を行なった結果を表-1に示す。

【0035】

実施例12

実施例3と同種、同量のモリブデン、バナジウム及びアンチモン化合物と同量の水を使用し、かつ、メタバナジン酸アンモニウムと三酸化アンチモンからなるスラリーを加熱熟成する際に所定量の水酸化鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を添加した以外は、実施例3と同様の方法で、実験式 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.2}\text{Nb}_{0.05}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_n$ を有する複合酸化物を調製した。

このようにして得た触媒0.55gを反応器に充填し、反応温度410℃、空間速度 $\text{SV} 549\text{hr}^{-1}$ 、プロパン：アンモニア：空気=1：1.2：15のモル比でガスを供給し、気相接触反応を行った結果を表-1に示す。

30

【0036】

比較例1

実験式 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.2}\text{Nb}_{0.05}\text{Al}_1\text{O}_n$ を有する複合酸化物を次のように調製した。

温水325mlにメタバナジン酸アンモニウム(NH_4VO_3)15.7gを溶解し、これに三酸化アンチモン(Sb_2O_3)粉末13.0gを添加し、6時間スラリーを加熱熟成した後、パラモリブデン酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)78.9gを添加し、均一なスラリーを調製した。これにNbの濃度が2.23mol/kgのシュウ酸ニオブアンモニウム水溶液10.0g、およびAlの濃度が1.67mol/kgのアルミナゾル272.2gを順次添加しスラリーを調製した。このスラリーを加熱処理することにより水分を除去し、固体を得た。この固体を空気中400℃で塩分解した後、打錠成型器を用いて5mm×3mmLに成型した後、粉碎し、16~28メッシュに篩別し、窒素気流中600℃で2時間焼成した。

40

このようにして得た触媒0.70gを反応器に充填し、反応温度430℃、空間速度 $\text{SV} 793\text{hr}^{-1}$ 、プロパン：アンモニア：空気=1：1.2：15のモル比でガスを供給し、気相接触反応を行った結果を表-1に示す。

【0037】

比較例2

50

実施例 1 における三酸化アンチモンの代わりに三酸化ビスマス (Bi_2O_3) を使用した以外は実施例 1 と同様の方法で、実験式 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Bi}_{0.2}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_n$ を有する複合酸化物を調製した。

このようにして得た触媒を用い実施例 1 と同様の反応条件で気相接触反応を行った結果を表 1 に示す。

【0038】

【表 1】

表-1

	反応温度 (°C)	空間速度 SV (hr^{-1})	プロパン 転化率 (%)	アクリロニトリル 選択率 (%)	アクリロニトリル 収率 (%)
実施例 1	410	549	86.7	53.2	46.2
実施例 2	430	1035	61.9	46.7	28.9
実施例 3	410	823	72.6	50.4	36.6
実施例 4	430	680	82.7	41.8	34.6
実施例 5	410	517	62.6	50.9	31.9
実施例 6	410	522	90.2	50.0	45.1
実施例 7	420	440	90.9	51.4	46.7
実施例 8	430	490	94.5	53.0	50.1
実施例 9	430	600	86.9	58.6	50.9
実施例 10	430	490	89.3	57.1	51.0
実施例 11	430	610	91.5	55.7	51.0
実施例 12	410	549	79.1	53.0	43.1
比較例 1	430	793	17.9	31.7	5.7
比較例 2	410	549	10.6	16.5	1.7

【0039】

【発明の効果】

本発明方法によれば、反応系にハロゲン化物や水等を存在させなくても、比較的により低い反応温度において、高い収率でアルカンから目的とするニトリルを製造することができる。

フロントページの続き

審査官 星野 紹英

- (56)参考文献 特開平05 - 279313 (JP, A)
特開平06 - 285372 (JP, A)
特開平06 - 227819 (JP, A)
特開平06 - 228074 (JP, A)
特開平04 - 275266 (JP, A)
特開平06 - 321536 (JP, A)
特開平06 - 199767 (JP, A)
特開平02 - 261544 (JP, A)
特開平05 - 293374 (JP, A)
特開平07 - 144132 (JP, A)
特開昭58 - 088033 (JP, A)
特開昭49 - 079988 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C07C255/00

C07C253/00

C07B 61/00