

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4067316号  
(P4067316)

(45) 発行日 平成20年3月26日 (2008. 3. 26)

(24) 登録日 平成20年1月18日 (2008. 1. 18)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 23/28 (2006. 01)

B O 1 J 23/28 Z

B O 1 J 37/08 (2006. 01)

B O 1 J 37/08

C O 7 C 253/24 (2006. 01)

C O 7 C 253/24

C O 7 C 255/08 (2006. 01)

C O 7 C 255/08

C O 7 B 61/00 (2006. 01)

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 10 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-44320 (P2002-44320)  
 (22) 出願日 平成14年2月21日 (2002. 2. 21)  
 (65) 公開番号 特開2003-245545 (P2003-245545A)  
 (43) 公開日 平成15年9月2日 (2003. 9. 2)  
 審査請求日 平成17年2月15日 (2005. 2. 15)

(73) 特許権者 303046314  
 旭化成ケミカルズ株式会社  
 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号  
 (74) 代理人 100116713  
 弁理士 酒井 正己  
 (74) 代理人 100094709  
 弁理士 加々美 紀雄  
 (74) 代理人 100117145  
 弁理士 小松 純  
 (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  
 旭化成株式会社内  
 (72) 発明者 庄司 定雄  
 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号  
 旭化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒の調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プロパンまたはイソブタンの気相接触酸化反応または気相接触アンモ酸化反応に用いる、テルルおよびアンチモンから選ばれる少なくとも1種以上の元素、モリブデン、バナジウムおよびニオブを含む酸化物触媒の調製方法において、T eまたはS bから選ばれる少なくとも1種以上の化合物、M o化合物、V化合物、N b化合物を含む水性混合液を乾燥し、酸素不存在下に焼成する方法であって、焼成工程において250～450で焼成した後一旦焼成を中断し、触媒前駆体を酸素濃度1000ppm以下の雰囲気下に保持した後、500～700で焼成することを特徴とする触媒の調製方法。

【請求項 2】

焼成を中断して触媒前駆体を酸素濃度1000ppm以下の雰囲気下に保持する操作を少なくとも1回行うことを特徴とする請求項1記載の触媒の調製方法。

【請求項 3】

焼成を中断した後に触媒前駆体を回収し、酸素濃度1000ppm以下の雰囲気下で保管した後、焼成工程に戻して焼成を行うことを特徴とする請求項1又は2に記載の触媒の調製方法。

【請求項 4】

触媒前駆体の回収を酸素濃度1000ppm以下の雰囲気下で行うことを特徴とする請求項3に記載の触媒の調製方法。

【請求項 5】

10

20

該酸素濃度が10ppm以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の触媒の調製方法。

【請求項6】

該酸化物触媒が、下記の一般組成式(1)で示されることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の触媒の調製方法。



(式中、成分XはTeおよびSbから選ばれる少なくとも1種以上の元素であり、a、b、c、nはMo1原子当たりの原子比を表し、0.1 ≤ a ≤ 1、0.01 ≤ b ≤ 1、0.01 ≤ c ≤ 1、そしてnは構成金属の酸化状態によって決まる数である。)

【請求項7】

成分XがSbであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の触媒の調製方法。

【請求項8】

該酸化物触媒が、触媒構成元素の酸化物とシリカの全重量に対し、SiO<sub>2</sub>換算で20～60重量%のシリカに担持されていることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の触媒の調製方法。

【請求項9】

該ニオブ化合物が、ジカルボン酸とニオブ化合物を含み、ジカルボン酸/ニオブのモル比が1～4であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の触媒の調製方法。

【請求項10】

プロパンまたはイソブタンの気相接触酸化反応または気相接触アンモ酸化反応させて、対応する不飽和カルボン酸または不飽和二トリルを製造するに当たり、請求項1～9のいずれかに記載の調製方法で調製された触媒を用いることを特徴とする不飽和酸または不飽和二トリルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プロパンまたはイソブタンの気相接触酸化または気相接触アンモ酸化反応に用いる、テルルおよびアンチモンから選ばれる少なくとも1種以上の元素、モリブデン、バナジウムおよびニオブを含む酸化物触媒の調製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、不飽和酸または不飽和二トリルを製造するに当たって、アルケンに替わってアルカンを出発原料にして、気相接触酸化または気相接触アンモ酸化反応を行い、対応する不飽和酸または不飽和二トリルを製造する方法が着目されている。

これらの反応に用いるテルルおよびアンチモンから選ばれる少なくとも1種以上の元素とモリブデン、バナジウムおよびニオブを含む触媒が種々提案されている。例えば、Mo-V-Nb-Te含有酸化物触媒が、特開平2-257号公報、特開平5-148212号公報、特開平5-208136号公報、特開平5-279713号公報、特開平6-228074号公報、特開平6-285372号公報、特開平7-144132号公報、特開平7-289907号公報、特開平8-57319号公報、特開平8-141401号公報、特開平10-28862号公報などに開示されている。

また、Mo-V-Nb-Sb含有酸化物触媒は特開昭63-295545号公報、特開平2-95439号公報、特開平5-213848号公報、特開平10-28862号公報、特開2001-58827号公報などに開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

プロパンまたはイソブタンの気相接触アンモ酸化反応に用いる、テルルおよびアンチモンから選ばれる少なくとも1種以上の元素、モリブデン、バナジウムおよびニオブを含む酸化物触媒の調製方法であって、TeまたはSbから選ばれる少なくとも1種以上の化合物

、M o化合物、V化合物およびN b化合物を含む水性混合液を乾燥し、焼成する触媒の調製方法は既に公知である。

特開平6 - 285372号公報、特開平7 - 289907号公報などでは、焼成工程において、流動焼成炉や回転焼成炉を用いてもよく、また静置状態で焼成ガスを流通させても良いとしている。また、焼成の条件として、熱処理の温度を段階的に高くしていく方法が採用できるとしており、350 ~ 700 で焼成する前に、通常150 ~ 350 で0.5 ~ 5時間程度での熱処理する方法を記載している。

#### 【0004】

しかしながら、従来のテルルおよびアンチモンから選ばれる少なくとも1種以上の元素、モリブデン、バナジウムおよびニオブを含む酸化物触媒の調製方法では、その性能が不十分であり、また、焼成に関して、所望の触媒性能を得るための指標がこれまで見出されていなかった。特に、工業化の際は、大量に再現性良く、優れた性能の触媒を調製する必要がある。また、量が多いため触媒又はその前駆体の保管が必要となる。そのためにも、焼成条件や保管方法を管理することは、きわめて重要である。上記公報では、焼成前駆体に関する保管方法の記載やその指標に関する記載は無い。

#### 【0005】

本発明の目的は、プロパンまたはイソブタンの気相接触酸化または気相接触アンモ酸化反応に用いる、テルルおよびアンチモンから選ばれる少なくとも1種以上の元素、モリブデン、バナジウムおよびニオブを含む酸化物触媒の調製方法であって、反応成績が良く、かつ、大量に製造した際の触媒のバラツキを抑制するための触媒前駆体の保管方法を提供することである。すなわち、プロパンまたはイソブタンの気相接触酸化反応または気相接触アンモ酸化反応に用いる触媒を調製する際、焼成を中断しても性能を劣化させない方法を提供することである。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らはこの課題を解決するため、アルカンの気相接触酸化または気相接触アンモ酸化反応に用いる、テルルおよびアンチモンから選ばれる少なくとも1種以上の元素、モリブデン、バナジウムおよびニオブを含む酸化物触媒の調製方法について鋭意検討した結果、T eまたはS bから選ばれる少なくとも1種以上の化合物、M o化合物、V化合物、N b化合物およびシリカゾルを含む水性混合液を乾燥し、焼成する方法であって、焼成を中断する場合、焼成途中の触媒前駆体を酸素濃度を1000ppm以下に保つことで、優れた性能を保持し、かつ性能の再現性良く触媒が得られることを見出し、本発明をなすに至った。

#### 【0007】

即ち、本発明は、

[1] プロパンまたはイソブタンの気相接触酸化反応または気相接触アンモ酸化反応に用いる、テルルおよびアンチモンから選ばれる少なくとも1種以上の元素、モリブデン、バナジウムおよびニオブを含む酸化物触媒の調製方法において、T eまたはS bから選ばれる少なくとも1種以上の化合物、M o化合物、V化合物、N b化合物を含む水性混合液を乾燥し、酸素不存在下に焼成する方法であって、焼成工程において250 ~ 450 で焼成した後一旦焼成を中断し、触媒前駆体を酸素濃度1000ppm以下の雰囲気下に保持した後、500 ~ 700 で焼成することを特徴とする触媒の調製方法。

[2] 焼成を中断して触媒前駆体を酸素濃度1000ppm以下の雰囲気下に保持する操作を少なくとも1回行うことを特徴とする請求項1記載の触媒の調製方法。

[3] 焼成を中断した後に触媒前駆体を回収し、酸素濃度1000ppm以下の雰囲気下で保管した後、焼成工程に戻して焼成を行うことを特徴とする[1]に記載の触媒の調製方法。

[4] 触媒前駆体の回収を酸素濃度1000ppm以下の雰囲気下で行うことを特徴とする[3]に記載の触媒の調製方法。

[5] 該酸素濃度が10ppm以下であることを特徴とする[1] ~ [4]のいずれかに

記載の触媒の調製方法。

【 0 0 0 8 】

[ 6 ] 該酸化物触媒が、下記の一般組成式 ( 1 ) で示されることを特徴とする [ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれかに記載の触媒の調製方法。



( 式中、成分 X は T e および S b から選ばれる少なくとも 1 種以上の元素であり、 a 、 b 、 c 、 n は Mo 1 原子当たりの原子比を表し、  $0.1 \leq a \leq 1$ 、 $0.01 \leq b \leq 1$ 、 $0.01 \leq c \leq 1$ 、そして n は構成金属の酸化状態によって決まる数である。 )

【 0 0 0 9 】

[ 7 ] 成分 X が S b であることを特徴とする [ 1 ] ~ [ 6 ] のいずれかに記載の触媒の調製方法。

[ 8 ] 該酸化物触媒が、触媒構成元素の酸化物とシリカの全重量に対し、 $\text{SiO}_2$  換算で 20 ~ 60 重量 % のシリカに担持されていることを特徴とする [ 1 ] ~ [ 7 ] のいずれかに記載の触媒の調製方法。

[ 9 ] 該ニオブ化合物が、ジカルボン酸とニオブ化合物を含み、ジカルボン酸 / ニオブのモル比が 1 ~ 4 であることを特徴とする [ 1 ] ~ [ 8 ] のいずれかに記載の触媒の調製方法。

[ 10 ] プロパンまたはイソブタンの気相接触酸化反応または気相接触アンモ酸化反応させて、対応する不飽和カルボン酸または不飽和ニトリルを製造するに当たり、[ 1 ] ~ [ 9 ] のいずれかに記載の調製方法で調製された触媒を用いることを特徴とする不飽和酸または不飽和ニトリルの製造方法、に関するものである。

【 0 0 1 0 】

【 発明の実施の形態 】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の触媒は、テルルおよびアンチモンから選ばれる少なくとも 1 種以上の元素、モリブデン、バナジウムおよびニオブを含むことを特徴とするものである。

本発明の触媒は、下記の一般組成式で示される；



( 式中、成分 X は T e および S b から選ばれる少なくとも 1 種以上の元素であり、 a 、 b 、 c 、 n は Mo 1 原子当たりの原子比を表し、 $0.1 \leq a \leq 1$ 、 $0.01 \leq b \leq 1$ 、 $0.01 \leq c \leq 1$ 、そして n は構成金属の酸化状態によって決まる数である。 )

成分 X は S b であることが好ましい。

【 0 0 1 1 】

また、Mo 1 原子当たりの原子比 a 、 b 、 c は、それぞれ、 $0.1 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.5$ であることが好ましい。更には、 $0.2 \leq a \leq 0.3$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.2$ 、 $0.02 \leq c \leq 0.3$ が特に好ましい。また、 $c/a$  は 1 以上が好ましい。

反応形式に流動床を選択した場合、触媒に十分な強度が要求され、その為、十分な量のシリカに担持する必要がある。本発明の触媒に用いる担体シリカの含有量は、触媒成分とシリカから成るシリカ担持触媒の全重量比 25 ~ 70 重量 %、好ましくは 30 ~ 50 重量 % である。

【 0 0 1 2 】

本発明の酸化物触媒を製造するための成分金属の原料は特に限定されないが、例えば、下記の化合物を用いることができる。

Mo の原料は、ヘプタモリブデン酸アンモニウムを好適に用いることができる。

V の原料は、メタバナジン酸アンモニウムを好適に用いることができる。

Nb の原料は、ニオブ酸、ニオブの無機酸塩、およびニオブの有機酸塩などなどの少なくとも 1 種を用いることができる。特にニオブ酸がよい。

【 0 0 1 3 】

ニオブ酸は  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  で表され、ニオブ水酸化物または酸化ニオブ水和物とも称

される。

中でも、特開平 1 1 - 4 7 5 9 8 号公報に記載されている様に、ジカルボン酸 / ニオブのモル比が 1 ~ 4、アンモニア / ニオブのモル比が 2 以下のニオブ原料液を用いることが好ましい。

T e と S b の原料は、それぞれ、テルル酸とアンチモン酸化物を好適に用いることができる。

担体シリカの原料は、シリカゾルを好適に用いることができる。

本発明の触媒の調製は、例えば、下記の原料調合、乾燥および焼成の 3 つの工程を経て行うことができる。

#### 【 0 0 1 4 】

10

##### ( 原料調合工程 )

先に述べた原料を用い、原料調合液を得る。以下に一例を示す。

ヘプタモリブデン酸アンモニウム、メタバナジン酸アンモニウム、三酸化二アンチモンを水に添加し、加熱して原料液 ( A ) を調製する。三酸化二アンチモンに代えテルル酸を用いても良いし、同時に使用しても良い。

ニオブ酸とシュウ酸を水中で加熱攪拌して原料液 ( B ) を調製する。原料液 B は既に記した方法で用いることができる。このニオブ原料液 B の少なくとも一部に、過酸化水素水を添加することができる。この時、 $H_2O_2$  / N b のモル比は 0 . 5 ~ 2 0、特に 1 ~ 2 0 が好ましい。

更には、原料液 B の少なくとも一部に過酸化水素、三酸化二アンチモンを添加する事も好ましい。この時、 $H_2O_2$  / N b のモル比は 0 . 5 ~ 2 0、特に 1 ~ 2 0 が好ましく、S b / N b モル比は 0 ~ 5、特に 0 . 0 1 ~ 2 が好ましい。

20

#### 【 0 0 1 5 】

目的とする組成に合わせて、これら原料液を好適に混合して、原料調合液を得る。この時、通常はスラリーになる。原料混合液は、通常すみやかに次の乾燥工程に供給され、乾燥粉体とする。

本発明の触媒がシリカ担持触媒の場合、シリカゾルを含むように原料調合液が調製される。シリカゾルは適宜添加することができる。

また、成分 X としてアンチモンを用いる場合は、混合液 ( A )、または、調合途中の混合液 ( A ) の成分を含む液に、過酸化水素を添加することが好ましい。この時、 $H_2O_2$  / S b (モル比) は 0 . 0 1 ~ 5、好ましくは 0 . 5 ~ 3、特に好ましくは 1 ~ 2 . 5 である。また、この時、3 0 ~ 7 0 で、3 0 分 ~ 2 時間攪拌を続けることが好ましい。

30

#### 【 0 0 1 6 】

##### ( 乾燥工程 )

原料調合工程で得られた調合液を噴霧乾燥法によって乾燥させ、乾燥粉体を得る。噴霧乾燥法における噴霧化は遠心方式、二流体ノズル方式、または高圧ノズル方式によって行うことができる。乾燥熱源は、スチーム、電気ヒーターなどによって加熱された空気を用いることができる。熱風の乾燥機入口温度は 1 5 0 ~ 3 0 0 が好ましい。得られた乾燥粉体は、通常すみやかに次の焼成工程に供給される。乾燥粉体を保管する必要がある場合は、吸湿しないように保管することが好ましい。

40

#### 【 0 0 1 7 】

##### ( 焼成工程 )

乾燥工程で得られた乾燥粉体を焼成に供することによって酸化物触媒を得る。焼成は窒素などの実質的に酸素を含まないガス雰囲気下、好ましくは、不活性ガスを流通させながら、流動焼成炉またはロータリーキルンなどで実施する。

乾燥粉体は静置して焼成すると、均一に焼成されず性能が悪化するとともに、割れ、ひびなどが生じる原因となる。

不活性ガスの流通量は乾燥粉体 1 K g 当たり、5 0 ~ 2 0 0 0 N リットル / H r、好ましくは 5 0 ~ 1 5 0 0 N リットル / H r である。

ロータリーキルンによる連続流通式焼成の場合は、乾燥粉体 1 K g / H r 当たり、5 0 ~

50

2000Nリットル/ Hr、好ましくは50～1500Nリットル/ Hrである。この時、不活性ガスと乾燥粉体は向流でも並流でも問題ないが、乾燥粉体から生成するガス成分や、乾燥粉体とともに微量混入する空気を考慮すると、向流接触が好ましい。

#### 【0018】

焼成工程は良好な性能を得るため、前段焼成と本焼成に分けることが可能である。本焼成とは、触媒とするために焼成された過程の中で最も高い温度で保持された段階をいい、前段焼成とはそれ以前の焼成段階をいう。

前段焼成が更に数段に分かれていても良い。前段焼成は、不活性ガス流通下、250～450、好ましくは300～400で、一旦保持する事が好ましい。連続流通式焼成の場合、焼成管に供給される乾燥粉体とともに空気が混入する可能性があるが、不活性ガスを向流で流通すれば問題ない。保持時間は30分以上、好ましくは3～8時間が好ましい。

10

#### 【0019】

本焼成は酸素不存在下、500～700、好ましくは550～650で実施することができる。焼成時間は0.5～20時間、好ましくは1～8時間である。焼成は本焼成まで連続して実施しても良いが、焼成管の長さ、大きさの制約などの理由から、本焼成に至る前に焼成途中で焼成を中断する場合がある。焼成の中断とは、1時間以上加熱をやめることである。焼成途中の触媒前駆体は、焼成管または焼成器から取り出さずそのままにしても良いが、一般には触媒前駆体を回収、保管し、あらためて本焼成を実施する場合が多い。

20

#### 【0020】

酸素存在下で焼成される触媒系の場合、焼成を中断して触媒前駆体を取り出す際に、空気中の酸素による酸化を懸念する必要はない。しかし、本発明における触媒系の様に、実質的に酸素不存在下で焼成を行う場合、空気中の酸素で酸化される場合があるため、焼成を中断し、焼成途中の触媒前駆体を抜き出す場合は、十分に温度が下がってから短時間で回収するか、もしくは、空気と接触させない様に回収することが好ましい。一方、従来は、本発明の触媒系であっても、回収された焼成途中の触媒前駆体は、室温では空気中の酸素では酸化されないと考えられてきた。しかし、驚くべき事に、焼成を中断し、空気中に取り出した触媒前駆体は、室温であっても空気中の酸素により酸化が進行し、性能が悪化することが判明した。そのため、本発明における触媒を調製するに当たり、焼成を中断し触媒前駆体を回収後、保管する場合は、低酸素濃度に維持する必要がある。また、保管温度は通常、室温(約25)である。

30

#### 【0021】

保管時、気相の酸素濃度は1000ppm以下、好ましくは100ppm以下、更に好ましくは10ppm以下である。これを達成するため、窒素など酸素を含まない不活性ガスを流通させて酸素濃度を低下させる。保管後改めて本焼成を行い、触媒とする。

このようにして調製された触媒の存在下、アルカンアンモニアおよび酸素と気相接触アンモニア酸化して、対応する不飽和ニトリルを製造することができる。アルカンおよびアンモニアの供給原料は必ずしも高純度である必要はなく、工業グレードのガスを使用できる。また、反応後の反応ガスから未反応のアルカンを回収、リサイクルして原料の一部として使用する場合、リサイクルされるガスはアルカンが主成分であるが、反応で生成するアルケン、二酸化炭素、一酸化炭素、窒素、酸素などを含んでいる場合がある。アルカンはプロパンまたはイソブタンであることが好ましい。

40

#### 【0022】

供給酸素源としては、空気、純酸素または純酸素で富化した空気をを用いることができる。さらに、希釈ガスとしてヘリウム、ネオン、アルゴン、炭酸ガス、水蒸気、窒素などを供給してもよい。

反応に供給するアンモニアのアルカンに対するモル比は0.3～1.5、好ましくは0.8～1.2である。

反応に供給する酸素のアルカンに対するモル比は0.1～6、好ましくは0.1～4であ

50

る。

反応圧力は  $0.5 \sim 5 \text{ atm}$ 、好ましくは  $1 \sim 3 \text{ atm}$  である。

反応温度は  $350 \sim 500$ 、好ましくは  $380 \sim 470$  である。

接触時間は  $0.1 \sim 10 (\text{sec} \cdot \text{g} / \text{cc})$ 、好ましくは  $0.5 \sim 5 (\text{sec} \cdot \text{g} / \text{cc})$  である。

#### 【0023】

但し、接触時間は次式で定義される；

$$\text{接触時間} (\text{sec} \cdot \text{g} / \text{cc}) = (W / F) \times 273 / (273 + T)$$

ここで、 $W$  = 充填触媒量 (g)

$F$  = 標準状態 ( $0$ 、 $1 \text{ atm}$ ) での原料混合ガス流量 ( $\text{Ncc} / \text{sec}$ )、

$T$  = 反応温度 ( )

である。

#### 【0024】

反応方式は、固定床、流動床、移動床など従来方式を採用できるが、反応熱の除熱が容易で触媒層の温度がほぼ均一に保持できること、触媒を反応器から運転中に抜き出したり、添加することができるなどの理由から、流動床反応が最も好ましい。

以下に本発明を、触媒の調製実施例およびプロパンの気相接触アンモ酸化反応によるアクリロニトリルの製造実施例を用いて説明する。

#### 【0025】

このアンモ酸化反応の結果を次式で定義されるプロパン転化率、アクリロニトリル選択率およびアクリロニトリル収率によって評価した。

$$\text{プロパン転化率} (\%) = (\text{反応したプロパンのモル数}) / (\text{供給したプロパンのモル数}) \times 100$$

$$\text{アクリロニトリル選択率} (\%) = (\text{生成したアクリロニトリルのモル数}) / (\text{反応したプロパンのモル数}) \times 100$$

$$\text{アクリロニトリル収率} (\%) = (\text{生成したアクリロニトリルのモル数}) / (\text{供給したプロパンのモル数}) \times 100$$

#### 【0026】

(ニオブ原料液の調製)

特開平 11 - 253801 号公報に倣って、以下の方法でニオブ混合液を調製した。水 8450 g に  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  として 80.2 重量% を含有するニオブ酸 1290 g とシュウ酸二水和物 [ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] 4905 g を混合した。仕込みのシュウ酸 / ニオブのモル比は 5.0、仕込みのニオブ濃度は  $0.532 (\text{mol} - \text{Nb} / \text{Kg} - \text{液})$  である。この液を 95 で 1 時間加熱攪拌することによって、ニオブが溶解した水溶液を得た。この水溶液を静置、氷冷後、固体を吸引濾過によって濾別し、均一なニオブ混合液を得た。このニオブ混合液のシュウ酸 / ニオブのモル比は下記の分析により 2.32 であった。

#### 【0027】

るつぽにこのニオブ混合液 10 g を精秤し、95 で一夜乾燥後、600 で 1 時間熱処理し、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0.864 g を得た。この結果から、ニオブ濃度は  $0.65 (\text{mol} - \text{Nb} / \text{Kg} - \text{液})$  であった。

300 ml のガラスビーカーにこのニオブ混合液 3 g を精秤し、約 80 の熱水 200 ml を加え、続いて 1 : 1 硫酸 10 ml を加えた。得られた溶液をホットスターラー上で液温 70 に保ちながら、攪拌下、1 / 4 規定  $\text{KMnO}_4$  を用いて滴定した。 $\text{KMnO}_4$  によるかすかな淡桃色が約 30 秒以上続く点を終点とした。シュウ酸の濃度は、滴定量から次式に従って計算した結果、 $1.51 (\text{mol} - \text{シュウ酸} / \text{Kg})$  であった。

$2 \text{KMnO}_4 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{MnSO}_4 + 10 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$   
得られたニオブ原料液を、下記の触媒調製のニオブ原料液 ( $\text{B}_0$ ) として用いた。

#### 【0028】

(乾燥粉体の調製)

仕込み組成式が  $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.22}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.26}\text{O}_n / 45 \text{ wt} \% - \text{SiO}_2$  で示される酸化

10

20

30

40

50

物触媒となる乾燥粉体を次のようにして製造した。

水 4 7 5 0 g にヘプタモリブデン酸アンモニウム〔 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 〕を 9 0 9 . 1 g、メタバナジン酸アンモニウム〔 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 〕を 1 3 1 . 7 g、三酸化ニアンチモン〔 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 〕を 1 4 9 . 5 g 加え、攪拌しながら 9 0 で 2 . 5 時間加熱して混合液 A - 1 とした。

ニオブ混合液 (B<sub>0</sub>) 7 8 6 . 6 g に、三酸化ニアンチモン〔 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 〕4 4 . 8 g を加えた。氷冷下で攪拌しながら、 $\text{H}_2\text{O}_2$ として 3 0 w t % を含有する過酸化水素水 1 8 5 . 5 g をゆっくり添加した。その後、攪拌混合して、混合液 B - 1 とした。

#### 【0029】

得られた混合液 A - 1 を 7 0 に冷却した後に  $\text{SiO}_2$ として 3 0 . 6 w t % を含有するシリカゾル 2 9 4 1 . 2 g を添加した。更に  $\text{H}_2\text{O}_2$ として 3 0 w t % を含有する過酸化水素水 1 7 3 . 9 g を添加し、5 0 で 1 時間攪拌混合した。次に混合液 B - 1 を添加して原料調合液を得た。

得られた原料調合液を、遠心式噴霧乾燥器に供給して乾燥し、微小球状の乾燥粉体を得た。乾燥機の入口温度は 2 1 0 、そして出口温度は 1 2 0 であった。

上記操作を 5 回繰り返して、乾燥粉体を集めて、以下の焼成例に用いた。乾燥粉体の保管は吸湿しないよう、密閉できる容器を用いた。

#### 【0030】

##### (参考例 1)

乾燥粉体 4 8 0 g を直径 3 インチの SUS 製焼成管に充填し、5 . 0 N L / m i n の窒素ガス流通下、管を回転させながら、3 4 0 まで 1 時間で昇温し、3 4 0 で 4 時間保持した。その後、6 4 0 まで 1 時間で昇温し、6 4 0 で 2 時間保持して本焼成して、触媒とした。

内径 2 5 m m のバイコールガラス流動床型反応管に調製して得られた触媒を 3 0 g 充填し、反応温度 4 5 0 、反応圧力常圧下にプロパン：アンモニア：酸素：ヘリウム = 1 : 0 . 7 : 1 . 5 8 : 5 . 4 2 のモル比の混合ガスを供給し、転化率が 5 0 % となるように供給量を調節した。この時、アクリロニトリル選択率 = 6 7 . 3 % であった。

#### 【0031】

##### (参考例 2)

乾燥粉体 4 8 0 g を直径 3 インチの SUS 製焼成管に充填し、5 . 0 N L / m i n の窒素ガス流通下、管を回転させながら、3 4 0 まで 1 時間で昇温し、3 4 0 で 4 時間保持した。その後、一旦室温まで冷却した。引き続き室温から 6 4 0 まで 4 時間で昇温し、6 4 0 で 2 時間保持して本焼成して、触媒とした。

得られた触媒を用いて、参考例 1 と同様にしてプロパンのアンモ酸化反応を行った。この時、アクリロニトリル選択率 = 6 7 . 2 % であった。

#### 【0032】

##### 【実施例 1】

乾燥粉体 4 8 0 g を直径 3 インチの SUS 製焼成管に充填し、5 . 0 N L / m i n の窒素ガス流通下、管を回転させながら、3 4 0 まで 1 時間で昇温し、3 4 0 で 4 時間保持した。その後、一旦室温まで冷却の後、すみやかに触媒前駆体を抜き出し、窒素雰囲気

で 7 日間保管した。その後、再度焼成管に充填し、室温から 6 4 0 まで 4 時間で昇温し、6 4 0 で 2 時間保持して本焼成して、触媒を得た。

得られた触媒を用いて、参考例 1 と同様にしてプロパンのアンモ酸化反応を行った。この時、アクリロニトリル選択率 = 6 7 . 4 % であった。

#### 【0033】

##### 【実施例 2】

乾燥粉体 4 8 0 g を直径 3 インチの SUS 製焼成管に充填し、5 . 0 N L / m i n の窒素ガス流通下、管を回転させながら、3 4 0 まで 1 時間で昇温し、3 4 0 で 4 時間保持した。その後、一旦室温まで冷却の後、すみやかに触媒前駆体を抜き出し、酸素濃度 1 0 0 p p m の窒素流通下で 7 日間保管した。その後、再度焼成管に充填し、室温から 6 4 0

10

20

30

40

50



まで4時間で昇温し、640 で2時間保持して本焼成して、触媒を得た。  
得られた触媒を用いて、参考例1と同様にしてプロパンのアンモ酸化反応を行った。この時、アクリロニトリル選択率 = 67.2%であった。

【0034】

【比較例1】

乾燥粉体480gを直径3インチのSUS製焼成管に充填し、5.0NL/minの窒素ガス流通下、管を回転させながら、340 まで1時間で昇温し、340 で4時間保持した。その後、一旦室温まで冷却の後、すみやかに触媒前駆体を抜き出し、空気雰囲気下で7日間保管した。その後、再度焼成管に充填し、室温から640 まで4時間で昇温し、640 で2時間保持して本焼成して、触媒を得た。

10

得られた触媒を用いて、参考例1と同様にしてプロパンのアンモ酸化反応を行った。この時、アクリロニトリル選択率 = 62.5%であった。

【0035】

【発明の効果】

本発明により、プロパンまたはイソブタンの気相接触酸化反応または気相接触アンモ酸化反応に用いる触媒を調製する際、焼成を中断しても性能を劣化させない。

---

フロントページの続き

審査官 繁田 えい子

(56)参考文献 特開平 0 7 - 2 8 9 9 0 7 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B01J 21/00-37/36