

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5478802号
(P5478802)

(45) 発行日 平成26年4月23日(2014.4.23)

(24) 登録日 平成26年2月21日(2014.2.21)

(51) Int.Cl.		F I
C O 7 C 253/26	(2006.01)	C O 7 C 253/26
B O 1 J 23/31	(2006.01)	B O 1 J 23/31 Z
B O 1 J 23/32	(2006.01)	B O 1 J 23/32 Z
C O 7 C 255/07	(2006.01)	C O 7 C 255/07
C O 7 C 255/08	(2006.01)	C O 7 C 255/08

請求項の数 12 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-2312 (P2000-2312)	(73) 特許権者	501195201
(22) 出願日	平成12年1月11日(2000.1.11)		サウディ ペーシック インダストリーズ
(65) 公開番号	特開2000-229929 (P2000-229929A)		コーポレーション
(43) 公開日	平成12年8月22日(2000.8.22)		サウジアラビア、11422 リヤド、ピ
審査請求日	平成18年3月9日(2006.3.9)		ーオーボックス 5101
審査番号	不服2010-8020 (P2010-8020/J1)	(74) 代理人	100085198
審査請求日	平成22年4月15日(2010.4.15)		弁理士 小林 久夫
(31) 優先権主張番号	09/228885	(74) 代理人	100098604
(32) 優先日	平成11年1月11日(1999.1.11)		弁理士 安島 清
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100125494
			弁理士 山東 元希
		(74) 代理人	100141324
			弁理士 小河 卓
		(74) 代理人	100153936
			弁理士 村田 健誠

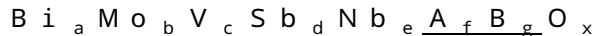
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不飽和ニトリル類の製造のための高度な活性および選択性を有する触媒、その製造法および使用法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の実験式



(式中、

A = 周期表の V B 族、V I B 族、V I I B 族、または V I I I 族から選択される 1 種類以上の元素；

B = 周期表の I A 族または I I A 族から選択される少なくとも 1 種類のアルカリ助触媒

；

a = 0 . 0 1 ~ 1 2 ；

b = 0 . 0 1 ~ 1 2 ；

c = 0 . 0 1 ~ 2 ；

d = 0 . 0 1 ~ 1 0 ；

e = 0 . 0 1 ~ 1 ；

f = 0 ；

g = 0 ；および

x = 存在する元素に要求される原子価を満足するために必要な酸素原子数)

を有する、対応するオレフィン類から不飽和ニトリル類を生成するための酸化物触媒。

【請求項2】

前記 e が 0 . 0 5 ~ 0 . 5 である請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 3】

前記酸化物触媒が、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、アランダム、炭化ケイ素、アルミナシリカ、無機リン酸塩、ケイ酸塩、アルミン酸塩、ホウ酸塩および炭酸塩、軽石、モンモリロナイト、またはそれらの混合物から選択される触媒担持物質上に担持される請求項 1 または請求項 2 に記載の触媒。

【請求項 4】

前記触媒担持物質がシリカである請求項 3 に記載の触媒。

【請求項 5】

前記触媒担持物質が前記酸化物触媒の 40 ~ 70 重量% を有する請求項 3 または請求項 4 に記載の触媒。

10

【請求項 6】

前記酸化物触媒が水溶性のニオブ源から誘導されるニオブを含む請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 7】

前記水溶性のニオブ源が五酸化ニオブである請求項 6 に記載の触媒。

【請求項 8】

対応するオレフィン類から不飽和ニトリル類を生成する方法であって、オレフィン類を分子酸素およびアンモニアを含むガスと、気相において 200 ~ 550 の温度で、請求項 1 ~ 請求項 7 のいずれか一項に記載の触媒の存在下で反応させることを含む方法。

【請求項 9】

前記オレフィン類がプロピレン、イソブチレンまたはそれらの混合物から選択され、前記ニトリル類がアクリロニトリル、メタクリロニトリルまたはそれらの混合物から選択される請求項 8 に記載の方法。

20

【請求項 10】

前記方法が少なくとも 65% のオレフィン転化率を達成する請求項 8 または請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記方法がニトリル類に対して 80% を超えるモル% の選択性を達成する請求項 8 ~ 請求項 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

前記方法が 50% を超えるモル% のニトリル類収率を達成する請求項 8 ~ 請求項 11 のいずれか一項に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、対応するオレフィン類から不飽和ニトリル類を生成するための新規なアンモ酸化触媒に関する。特に、本発明は、触媒系の活性および選択性を向上させる重要成分としてニオブを含む改良されたアンモ酸化触媒とその使用方法に関する。

【背景技術】

【0002】

本明細書ではいくつかの出版物を参照している。これらの参考文献は本発明に関する技術分野の現状について記載されており、これらを本明細書に引用する。

40

【0003】

ビスマス - モリブデン系は選択的酸化およびアンモ酸化における電子供与体 / 受容体の役割を果たすことが当技術分野において知られている。そこでこの性質に基づいた異なる機構が提案されてきた [Delmon ら (不均一触媒による選択的酸化方法の新規開発 (New Development in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis) 、第 72 巻 , 1992 , 399 ~ 413 ページ) および化学技術百科事典 (Encyclopedia of Chemical Technology) (Kirk - Othmer , 第 1 巻 , 第 4 版 , 358

50

ページ)]。これらの機構では、モリブデンが酸素および窒素の基質への吸収および挿入を担うことが示されており、一方ビスマスは 位のメチル基のHを引き抜く役割をする。従って、ビスマスとモリブデンは、この反応で適切な活性相を形成するために触媒表面と隣接して存在するべきである。触媒表面上のビスマスの不足が基質の全酸化反応へとつながるといふことに注意すべきである。

【 0 0 0 4 】

アンチモンは供与体として作用し、そのため触媒の選択性を向上させることができることもよく知られている。アンチモンは酸化反応に対して活性の高いバナジウム活性中心を分離する役割を果たすこともできる。これによって、完全な酸化反応が最小限になり、反応は所望の生成物を得る方向に向かう。

10

【 0 0 0 5 】

上記反応のための触媒が多数開示されている。そのうちの1つの触媒は、米国特許第4,062,885号に記載されており、ここではBiMoSbV系が活性元素として使用されている。この触媒はオルト-キシレンのアンモ酸化によるフタロニトリルの生成に使用される。このような触媒の、不飽和脂肪族炭化水素類を含む酸化またはアンモ酸化反応への使用は言及されていない。

【 0 0 0 6 】

米国特許第4,040,978号は、他の元素と混合したモリブデン酸ビスマスを含むアンモ酸化反応触媒に関する。

【 0 0 0 7 】

米国特許第4,405,498号は、BiMoVsbに加えて元素周期表のIA族、IIA族、IVA族、VA族、VIA族、IB族、IVB族、およびVIIIB族から選択される別の元素を含む酸化およびアンモ酸化反応触媒に関する。この特許では、周期表のVB族の元素については開示していない。

20

【 0 0 0 8 】

米国特許第4,600,541号は、FeBiMoとPd、Pt、Os、およびIrなどの助触媒とを含む触媒に関する。

【 0 0 0 9 】

より最近では、欧州特許公開第0 475 351 A1号は、NbおよびWによって促進可能なKFeSbMoを含有する触媒に関する。最高の収率は式 $Fe_{10}Sb_{10}Mo_9Bi_2K_{0.6}Ni_{5.5}W_{0.3}B_{0.75}P_{0.75}(SiO_2)_{70}$ の触媒で達成された。

30

【 0 0 1 0 】

欧州特許公開第0 573 713 B1号は、アルカリ金属類、アルカリ土類金属類、希土類金属類、Nb、TiおよびAsから選択される他の少なくとも3つの助触媒で促進され、Fe、Co、NiおよびCrが重要な触媒成分であるMoBiFeCoNiCr含有触媒に関する。

【 0 0 1 1 】

米国特許第5,688,739号は、多成分触媒に関する。この触媒の主成分は、ビスマスモリブデンである。ゲルマニウムが重要元素として加えられる。ニオブの使用は、この特許では開示されていない。

40

【 0 0 1 2 】

従来技術の参考文献では、対応するオレフィン類から不飽和ニトリル類を選択的に生成するような優れた性質を有する触媒の開示または提案は行われていない。従って、対応するオレフィン類から不飽和ニトリル類を選択的に生成するために使用する改良された触媒が製造されることが好ましい。

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 3 】

本発明の目的は、上述の欠点を克服することである。

【 0 0 1 4 】

本発明の別の目的は、対応するオレフィン類からニトリル類を生成するための、特にブ

50

ロピレンからアクリロニトリルを生成するための有用で改良された触媒を提供することである。

【0015】

本発明のさらなる目的では、流動層または固定層反応器中におけるプロピレンの気相触媒的アンモ酸化によって、高収率でアクリロニトリルを生成するための方法を提供することである。

【0016】

本発明の上記目的および他の目的や利点は、以下の記述で説明されるか、またはこれらより明らかになるであろう。

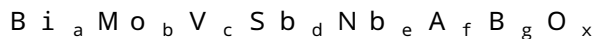
【課題を解決するための手段】

10

【0017】

【課題を解決するための手段】

本発明は、対応するオレフィン類から不飽和ニトリル類を生成するための改良された触媒に関し、この触媒は以下の実験式で表される原子割合を有する。



上式中

A = 周期表のV B族(例えば、V、Nb、Ta)、V I B族(例えば、Cr、Mo、W)、V I I B族(例えば、Mn、Tc、Re)、またはV I I I族(例えば、Fe、Co、Ni)から選択される1種類以上の元素；

B = 周期表のI A族(例えば、Li、Na、K)またはI I A族(例えば、Mg、Ca)から選択される少なくとも1種類のアルカリ助触媒；

20

$$a = 0.01 \sim 12 ;$$

$$b = 0.01 \sim 12 ;$$

$$c = 0.01 \sim 2 ;$$

$$d = 0.01 \sim 10 ;$$

$$e = 0.01 \sim 1 ;$$

$$f = 0 ;$$

$$g = 0 ; \text{ および}$$

x = 存在する元素に要求される原子価を満足させるために必要な酸素原子数、である。

【0018】

30

a、b、c、d、e、f、g、およびxの数值は、触媒に含まれる各元素の相対的なグラム原子比を表しており、ここでxは他の元素に要求される原子価を満足させるために必要な数である。これらの元素は、酸素と結合した状態、好ましくは種々の酸化物の形態で存在する。

【0019】

本発明は、対応するオレフィン類からニトリル類、特にプロピレンからアクリロニトリルを生成するための改良された選択的で低温の触媒利用方法にも関係する。

【0020】

本発明の他の目的、並びに態様、特徴、および利点は、特許請求の範囲および具体的な実施例を含めた本明細書における検討によって明らかになるであろう。

40

【発明を実施するための形態】

【0021】

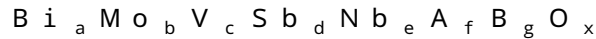
本発明の1つの態様は、対応するオレフィン類から不飽和ニトリル類を生成するため、特にプロピレンからアクリロニトリルを生成するための改良されたアンモ酸化触媒系に関する。特に、本発明は、触媒系の活性および選択性を向上させる重要元素としてニオブを含有する改良されたアンモ酸化触媒に関する。本発明の目的は、触媒性能を向上させることができる新しい元素をBi/Mo系に混入することである。このことは、ニオブをピスマス/モリブデン/バナジウム/アンチモン触媒系に混入することで達成される。

【0022】

本発明の改良されたアンモ酸化触媒系は、以下の実験式で表される原子組成で構成され

50

る。



ただし、上式中

A = 周期表のV B族(例えば、V、Nb、Ta)、V I B族(例えば、Cr、Mo、W)、V I I B族(例えば、Mn、Tc、Re)、またはV I I I族(例えば、Fe、Co、Ni)から選択される1種類以上の元素；

B = 周期表のI A族(例えば、Li、Na、K)またはI I A族(例えば、Mg、Ca)から選択される少なくとも1種類のアルカリ助触媒；

a = 0 . 0 1 ~ 1 2 ；

b = 0 . 0 1 ~ 1 2 ；

c = 0 . 0 1 ~ 2 ；

d = 0 . 0 1 ~ 1 0 ；

e = 0 . 0 1 ~ 1 ；

f = 0 ；

g = 0 ；および

x = 存在する元素に要求される原子価を満足するために必要な酸素原子数、である。

【0023】

本発明の触媒は、担持体を使用することもできるし使用しなくてもよい。本発明の触媒に適した担持体としては、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、ゼオライト類、炭化ケイ素、Mo、炭化物、モレキュラーシーブ類および他の細孔/非多孔質材料、およびそれらの混合物が挙げられる。担持体を使用する場合は、通常担持された触媒の量は、触媒組成物の約10~50重量%であり、残りは担持物質である。

【0024】

本発明の別の態様は、本発明の触媒系の使用方法に関する。特に、本発明は、対応するオレフィン類から不飽和二トリル類を生成するための改良された方法に関する。

【0025】

本発明の好ましい実施形態の1つは、約200~600の間の温度で本発明のアンモ酸化触媒系を使用し、プロピレンまたはイソブチレンを分子酸素およびアンモニアと反応させることによって、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリルの触媒的生成のための改良された方法に関する。

【0026】

好ましくは、本発明の方法は、本発明の触媒系を使用して、少なくとも65%、より好ましくは少なくとも70%、最も好ましくは少なくとも75%のプロピレン転化率が達成される。

【0027】

また、好ましくは、モル%で表したアクリロニトリルに対する選択性が、80%を超え、より好ましくは85%を超える。また、モル%で表したアクリロニトリルの収率は、好ましくは50%を超え、より好ましくは55%を超え、さらにより好ましくは60%を超え、最も好ましくは65%を超える。

【実施例】

【0028】

【実施例】

以下の実施例は、本発明の範囲内である一部の触媒、およびそれらの製造方法と使用方法を説明するものである。当然ながら、これらの実施例は本発明を制限することを意図したものではない。

【0029】

本発明の基本的な触媒は混合金属酸化物触媒であり、これは当業者にとっては公知である任意の手順に従って調製することができる。ニオブを重要元素として含有する本発明の一実施例による触媒、及びそれと比較するための比較例の触媒の調製方法を以下に示す。これらの触媒は、米国特許第4,405,498号に記載される方法によって調製した。

10

20

30

40

50

【0030】

以下の実施例で使用する用語において、以下の用語は以下のように定義した。

1. 「W/F」は、触媒重量（単位g）を標準温度および標準圧力で測定した反応物質流の流速（単位ml/sec）で割った値として定義される。

2. 「プロピレン（C₃H₆）転化率」は：

$\{(\text{供給材料中のC}_3\text{H}_6\text{のモル数} - \text{流出物中のC}_3\text{H}_6\text{のモル数}) / \text{供給材料中のC}_3\text{H}_6\text{のモル数}\} \times 100(\%)$

として定義される。

3. 「アクリロニトリル（ACN）選択率」は：

$(\text{流出物中のACNのモル数} / \text{転化したC}_3\text{H}_6\text{のモル数}) \times 100(\%)$

10

として定義される。

4. 「アクリロニトリル（ACN）収率」は：

$(\text{生成したACNのモル数} / \text{供給材料中のC}_3\text{H}_6\text{のモル数}) \times 100(\%)$

として定義される。

【0031】

例1（比較例の触媒）：BiMoV_{0.175}Sb_{0.35}O_x/50%シリカ

部分A

10.2gのSb₂O₃を、20mlの水および3.18gのV₂O₅と混合して懸濁させた。その混合物を、ペーストが形成されるまで煮沸した。次に、ペーストを120℃で乾燥して、760mmHgの気流下で2時間かけて焼成した。

20

【0032】

部分B

97gのBi(NO₃)₃・5H₂Oを、184mlの水と30mlのHNO₃（濃硝酸）との混合物に溶解した。これとは別に、28.78gのMoO₃を、72mlの水と30mlの濃NH₄OHとの混合物に溶解した。これら2つの溶液を混合し、NH₄OHを使用してpHを4に調整した。次に、この混合物を約2時間煮沸して、ろ過して、約1000mlの水で洗浄した。

【0033】

部分C

297gのシリカ30重量%溶液のpHを、HNO₃を用いてpH=2に調製して部分Cを調製した。次に部分AとBを部分Cに加えた。この混合物を数時間攪拌して、次に120℃で乾燥して、550mmHgの気流下で焼成した。得られた触媒の性質を、XPS法（X線電子分光法）によって調べた。その結果を図1に示す。

30

【0034】

例2（本発明の実施例の触媒）：BiMoNb_{0.1}V_{0.175}Sb_{0.35}O_x/50%シリカ

この触媒も、上述の例1に記載の方法に従って調製した。必要量の五酸化ニオブを部分Bのモリブデン溶液に加えることで、ニオブを系に導入した。しかしながら、同様の目的で任意のニオブ源を使用することができる。

【0035】

触媒の性質を、XPS法によって調べた。その結果も図1に示す。

40

【0036】

触媒試験

例1および例2の焼成した触媒を35~60メッシュに粉碎した。各触媒5gを、管状固定層ステンレス鋼製反応器に加えた。

【0037】

反応は大気圧475mmHgで、かつ、プロピレン/O₂/NH₃/He = 7.9/16.8/10/65.3および空間速度「W/F」が3の供給材料組成で行った。

【0038】

比較

50

例 1 および例 2 の触媒を、上述の同等の条件下で試験した。

【 0 0 3 9 】

定常状態に達した後、反応器の流出物を F I D および T C D 検出器の両方を備えた最新型ガスクロマトグラフ (H P 6 8 9 0) を使用して分析した。H C N は所与の時間収集されて、滴定された。

【 0 0 4 0 】

活性の結果は、前述の式に従って計算した。結果を以下の表にまとめた。

【 0 0 4 1 】

【表 1】

	プロピレン転化率	ACN		ACCN		アクリレイン		CO _x		HCN	
		Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S
例 1	62.9	48.7	77.5	3.1	4.9	0	0	10.0	16.0	0.6	0.9
例 2	77.4	67.9	87.7	2.6	3.4	0.9	1.1	5.3	6.9	0.3	0.3

10

A C N : アクリロニトリル

A C C N : アセトニトリル

H C N : シアン化水素

Y : 収率 (モル%)

S : 選択率 (モル%)

20

【 0 0 4 2 】

上記表 1 に示すように、本発明の実施例に係る例 2 (ニオブ含有) の触媒の活性は、例 1 の比較例の触媒よりも高い。完全酸化および H C N 生成が低下した代わりに、選択率が顕著に向上した。

【 0 0 4 3 】

活性および選択率の向上は、ニオブを系に導入したことで触媒表面にピスマス量が増えたためであると考えられる。このことは、図 1 に示す X P S による測定結果により実証されている。

【 0 0 4 4 】

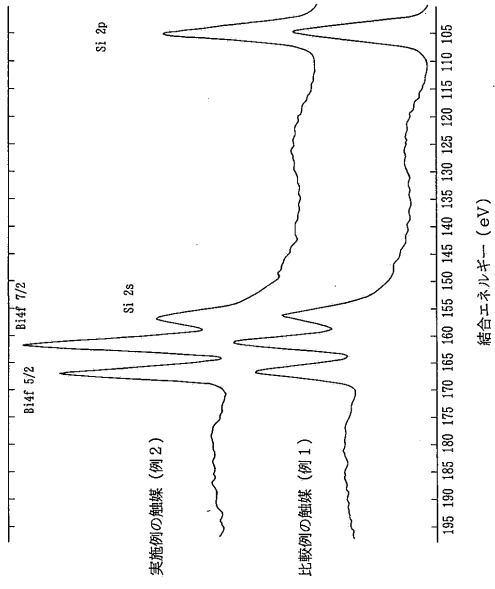
本発明のこれまでの記述は、限定ではなく説明を意図したものである。実施形態の種々の変更または修正は当業者であれば行えるであろう。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施例の 1 つによる触媒および比較例の触媒の X 線電子分光法 (X P S) パターンをグラフ表示したものである。

30

【 図 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 J 23/847 (2006.01) B 0 1 J 23/84 3 0 1 Z
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(74)代理人 100160831

弁理士 大谷 元

(74)代理人 100061273

弁理士 佐々木 宗治

(72)発明者 マザール アブドルワヒド

シリア、ダマスカス、ピー . オー . ボックス 1 0 6 3 0

(72)発明者 カリド エル ヤヒヤウイ

モロッコ、メクネス、リュ ダルジェ 2 9

合議体

審判長 井上 雅博

審判官 木村 敏康

審判官 唐木 以知良

(56)参考文献 特開2013-198902(JP,A)