

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4049363号
(P4049363)

(45) 発行日 平成20年2月20日(2008.2.20)

(24) 登録日 平成19年12月7日(2007.12.7)

(51) Int.Cl.	F I
BO1J 23/88 (2006.01)	BO1J 23/88 Z
BO1J 37/08 (2006.01)	BO1J 37/08
BO1J 37/10 (2006.01)	BO1J 37/10
CO7C 51/215 (2006.01)	CO7C 51/215
CO7C 57/05 (2006.01)	CO7C 57/05

請求項の数 7 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-384086 (P2001-384086)	(73) 特許権者 000004086 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(22) 出願日 平成13年12月18日(2001.12.18)	(72) 発明者 小林 智明 山口県厚狭郡山陽町大字郡1329-1
(65) 公開番号 特開2002-361085 (P2002-361085A)	(72) 発明者 瀬尾 純将 山口県厚狭郡山陽町大字郡2959-1
(43) 公開日 平成14年12月17日(2002.12.17)	審査官 後藤 政博
審査請求日 平成16年6月10日(2004.6.10)	
(31) 優先権主張番号 特願2000-391078 (P2000-391078)	
(32) 優先日 平成12年12月22日(2000.12.22)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	
(31) 優先権主張番号 特願2001-94513 (P2001-94513)	
(32) 優先日 平成13年3月29日(2001.3.29)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	
(31) 優先権主張番号 特願2001-108122 (P2001-108122)	
(32) 優先日 平成13年4月6日(2001.4.6)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	

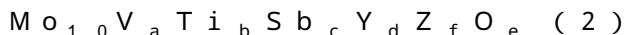
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカン酸化触媒、その製法及び不飽和酸素含有化合物の製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(2)



(式中、YはNb及びZrからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を表し、ZはK及びRbからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を表す。a、b、c、d、e、fは各元素の原子比を表し、 $0 < a < 0.7$ 、 $0 < b < 0.3$ 、 $0 < c < 0.7$ 、 $0 < d < 0.3$ 、 $0 < f < 0.1$ 、eは他の元素の酸化状態により定まる数である。)で表されるアルカンから不飽和酸素含有化合物を製造するための触媒。

【請求項2】

触媒を構成する元素(活性成分元素)を含有する原料化合物と水を混合し、スラリー液とする工程及び該スラリー液を加温及び加圧処理する工程を含むことを特徴とする請求項1に記載の触媒の製法。

【請求項3】

加温及び加圧処理して得られた生成物を、酸素ガスの存在下で行われる第一の焼成処理工程と不活性ガスの存在下で行われる第二の焼成処理工程を含む焼成処理に付することを特徴とする請求項2に記載の製法。

【請求項4】

第一の焼成処理と第二の焼成処理における温度差が150~400である請求項3に記載の製法。

【請求項 5】

第一の焼成処理の処理温度が 250 ~ 350 であり、第二の焼成処理の処理温度が 500 ~ 650 である請求項 3 に記載の製法。

【請求項 6】

プロパンからアクロレイン及び / 又はアクリル酸を製造するための請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の触媒を使用することを特徴とするアルカンの気相接触酸化反応による不飽和酸素含有化合物の製造法。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はアルカンから不飽和酸素含有化合物を製造する触媒に関する。特にプロパン又はイソブタンを気相接触酸化することにより、各々アクロレイン、アクリル酸及びメタクロレイン、メタクリル酸を製造するのに好適な触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】

アクロレイン、アクリル酸やメタクロレイン、メタクリル酸等の不飽和アルデヒド又は不飽和カルボン酸のような不飽和酸素含有化合物は、一般的にプロピレン、イソブチレンを原料とし酸化触媒の存在下、気相接触酸化して製造されている。ところが、近年プロピレン、イソブチレンより安価なプロパン、イソブタン等のアルカンを原料に不飽和酸素含有化合物を効率よく製造する方法への関心が高まり、これらのプロセスに使用するための触媒が種々提案されている。

20

例えば、特開平 6 - 279351 号公報、特開平 10 - 36311 号公報、特開 2000 - 143244 号公報には MoVTe 系触媒が、特開平 9 - 316023 号公報、特開平 10 - 045664 号公報、特開平 10 - 118491 号公報、特開平 10 - 120617 号公報、特開平 10 - 137585 号公報、特開平 11 - 285637 号公報、特開 2000 - 51693 号公報には MoVsb 系触媒が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

30

上記 MoVTe 系触媒では、高収率で目的生成物であるアクリル酸を得ているものの、蒸散しやすい Te を必須成分としているため、高温で触媒を使用すると触媒の活性劣化が生じやすい。

また、MoVsb 系触媒は、触媒製造時に分子状酸素や過酸化水素の添加等を行い、アクリル酸の収率向上を図っているが、公報に開示されている反応温度は 380 以上と高く、十分な触媒活性が得られないという問題点があり、ランニングコスト、触媒寿命の点からしてもさらなる高活性化が必要とされている。

このようにアルカンから不飽和酸素含有化合物を高収率で得ることを目的に種々の触媒が提案されているものの、商業運転可能なレベルには達していない。

商業運転を可能とするために使用される触媒は、適切なアルカン転化率で良好なアクリル酸選択率を有し、最終的に十分なアクリル酸収率を与えるものでなければならず、また長期に渡って安定な性能を保持することが要求される。

40

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、アルカン例えば C3 ないし C8 のアルカン、より具体的にはプロパン、イソブタン等の C3 ないし C4 のアルカンから不飽和酸素含有化合物、例えば、 - 不飽和アルデヒド又は / 及び不飽和カルボン酸、より具体的には (メタ) アクロレイン又は / 及び (メタ) アクリル酸等を製造するための触媒について種々検討した結果、モリブデン、バナジウム、チタン及び特定の金属からなる複合酸化物を含有する触媒の存在下で、目的とする不飽和酸素含有化合物をより低い反応温度で製造できることを見だし、本発明

50

を完成させた。

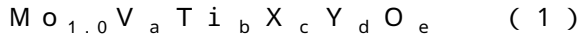
【0005】

すなわち、本発明は

(1) Mo、V、Ti及びSb又はTeを必須の活性成分元素とするアルカンから不飽和酸素含有化合物を製造するための触媒、

(2) 上記(1)に記載の活性成分元素に加えて、更にLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca及びSrからなる群から選ばれた少なくとも1種類の元素を活性成分元素とする上記(1)に記載の触媒、

(3) 下記一般式(1)



(式中XはSb及びTeからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を表し、YはNb、W及びZrからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を表す。a、b、c、d、eは各元素の原子比を表し、 $0 < a < 0.7$ 、 $0 < b < 0.3$ 、 $0 < c < 0.7$ 、 $0 < d < 0.3$ 、eは他の元素の酸化状態により定まる数である。)

で表される上記(1)に記載の触媒、

(4) 下記一般式(2)



(式(2)中X、Y、a、b、c、dおよびeは式(1)におけるのと同じ意味を表す。また、ZはLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca及びSrからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を表す。fはZの原子比を表し、 $0 < f < 0.1$ である。)

で表される上記(2)に記載の触媒、

(5) 触媒を構成する元素(活性成分元素)を含有する原料化合物と水を混合し、スラリー液とする工程及び該スラリー液を加温及び加圧処理する工程を含むことを特徴とする上記(1)又は(2)に記載の触媒の製法、

(6) 加温及び加圧処理して得られた生成物を、酸素ガスの存在下で行われる第一の焼成処理工程と不活性ガスの存在下で行われる第二の焼成処理工程を含む焼成処理に付することを特徴とする上記(5)に記載の製法、

(7) 第一の焼成処理と第二の焼成処理における温度差が $150 \sim 400$ である上記(6)に記載の触媒、

(8) 第一の焼成処理の処理温度が $250 \sim 350$ であり、第二の焼成処理の処理温度が $500 \sim 650$ である上記(5)に記載の製法、

(9) プロパンからアクロレイン及びノ又はアクリル酸を製造するための上記(1)又は(2)に記載の触媒、

(10) Mo、V、Ti及びSb又はTeを必須の活性成分元素とし、針状結晶を有する複合酸化物触媒、

(11) 上記(1)、(2)又は(3)に記載の触媒を使用することを特徴とするアルカンの気相接触酸化反応による不飽和酸素含有化合物の製造法に関する。

【0006】

【発明を実施するための最良の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の触媒は、Mo、V、Ti及びSb又はTe(以下、元素A群という)を必須の活性成分元素とする複合酸化物からなり、その他の活性成分元素を含んでもよい。その他の活性成分元素は特に制限はない。必須の活性成分のSb又はTeは通常いずれか一方であるが、両者を含んでもよい。Sbを含む場合、得られる触媒の比表面積は含まない場合に比べ大きくなる傾向があり、この比表面積の増大は触媒の高活性化(高転化率)に寄与する。他方、Teを触媒の構成元素として含む場合、触媒の比表面積はそれ程増大しないが、得られる触媒はSbを含有する場合に比べ、やや高めの温度で高転化率、高選択率でアクリル酸などの目的化合物が得られる。但し、上述したようにTeは蒸散しやすいため触媒の活性劣化に注意が必要である。

10

20

30

40

50

本発明の好ましい実施態様1つは、元素A群と共に更にLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca及びSrからなる群（以下、元素B群という）から選ばれた少なくとも1種の元素を含有する触媒である。これらの元素B群の元素の中では、K及びRbが好ましく、Kがより好ましい。この元素B群の元素を含む触媒はこれを含まない元素A群だけの触媒に比べてより高いアクリル酸の選択率を示す。

本発明の触媒の製造方法は特に制限はなく、例えば、触媒を構成する元素を単独又は複数含有する原料化合物（以下原料化合物という）を水と混合し、スラリー液とした後、これを乾燥、必要により焼成する方法で製造することができる。この場合の焼成温度は通常300～900、焼成時間は通常1～30時間である。本発明の触媒のより好ましい製造方法は後記するように、上記方法でスラリー液を製造した後、加温及び加圧処理を施し、その後乾燥工程に付する方法である。

10

【0007】

本発明の触媒の製造に使用する原料化合物としては、空气中で焼成することにより酸化物に分解できるものであれば特に制限はない。

元素A群の原料化合物としては、例えばモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン、モリブデン酸、モリブデン酸ナトリウム等のモリブデンを含有する化合物、酸化バナジウム、バナジン酸アンモニウム、オキソ硫酸バナジル等のバナジウムを含有する化合物、酸化チタン、蓚酸チタンアンモニウム、硫酸チタン等のチタンを含有する化合物、三酸化アンチモン、硫酸アンチモン、酢酸アンチモン等のアンチモンを含有する化合物、二酸化テルル、テルル酸等のテルルを含有する化合物がそれぞれ挙げられる。

20

【0008】

また、元素B群の原料化合物としては、元素B群の酸化物、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩又は水酸化物等が挙げられる。具体的には、酸化リチウム、塩化リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウム、水酸化リチウム、酸化ナトリウム、塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム、酸化カリウム、塩化カリウム、硝酸カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、酢酸カリウム、水酸化カリウム、炭酸ルビジウム、硝酸ルビジウム、酸化ルビジウム、水酸化ルビジウム、炭酸セシウム、硝酸セシウム、酢酸セシウム、酸化セシウム、水酸化セシウム、炭酸カルシウム、炭酸水素カルシウム、硝酸カルシウム、酢酸カルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、酢酸ストロンチウム、酸化ストロンチウム、水酸化ストロンチウム等が挙げられる。

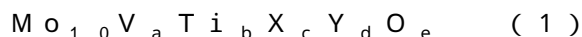
30

【0009】

また、本発明の触媒は、上記の元素A群及びB群以外に他の活性成分元素を含有しうが、他の活性成分元素としては、Nb、W及びZrからなる群（以下、元素C群という）から選ばれる1種以上が好ましい。これら任意成分の原料化合物としては、任意成分元素の酸化物、塩化物、硫酸塩、硝酸塩等が挙げられる。具体的には、ニオブの原料化合物としては、ニオブ酸、酸化ニオブ、蓚酸水素ニオブ等が、タングステンの原料化合物としては、パラタングステン酸アンモニウム、タングステン酸、酸化タングステン等が、また、ジルコニウムの原料化合物としては、酸化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム等がそれぞれ挙げられる。また、前記化合物としてアンモニウム塩を使用する場合、触媒にアンモニウム基が残留しないよう適宜調製条件を決定するのが好ましい。

40

本発明の触媒を構成する複合酸化物において、その組成は元素A群を含有する限り任意であるが、元素A群と元素C群の組み合わせにおいては、下記式(1)で示される組成が好ましい。



(式中XはSb及びTeなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を表し、YはNb、W及びZrから選ばれた少なくとも1種の元素を表す。a、b、c、d、eは各元素の原子比を表し、 $0 < a < 0.7$ 、 $0 < b < 0.3$ 、好ましくは $0.005 < b < 0.1$ 、 $0 < c < 0.7$ 、 $0 < d < 0.3$ 、好ましくは $0 < d < 0.1$ 、eは他の元素の酸化状態により定まる数である。)

50

【0010】

また、該複合酸化物が元素B群を含有する場合、下記式(2)で表される組成が好ましい。



(式(2)中X、Y、a、b、c、dおよびeは式(1)におけるのと同じ意味を表す。また、ZはLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca及びSrからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を表す。fはZの原子比を表し、 $0 < f < 0.1$ 、好ましくは $0.05 < f < 0.1$ である。)

【0011】

前記したように、本発明の触媒は、活性成分元素を含有する化合物を水と混合し、スラリー状にしてこれを乾燥する工程を経て得ることができ、好ましくは該乾燥前にスラリー液を加温、加圧処理する工程を入れた水熱合成法で調製される。

該水熱合成法を経て得られた粉末につき、電子顕微鏡で観察するとその外形は針状結晶である。水熱合成法を経ない場合このような結晶形態は電子顕微鏡では通常観察されないことから、水熱合成により生成するものと考えられる。

【0012】

水熱合成は、通常原料化合物、例えば前記例示化合物を常温～100℃で水に溶解又は分散して得たスラリー液をオートクレーブに仕込んで行う。この際の水の使用量は、スラリー液を調製できれば特に制限はないが、通常原料化合物1質量部に対して0.5～20質量部程度、好ましくは1～10質量部程度、更に好ましくは1～6質量部程度である。

水熱合成は通常の水熱反応処理で有れば特に制限はなく、上記スラリー液をオートクレーブ中で100℃より高い温度に加熱して水熱反応処理すれば良い。反応は、空気中で行うこともできるが、反応開始前にオートクレーブ内を空気の代わりにその一部あるいは全量を窒素、ヘリウム等の不活性ガスで置換して行うのが好ましい。水熱合成の反応温度は通常110℃以上、好ましくは130℃以上、より好ましくは140℃以上であり、そして、通常400℃以下、好ましくは300℃以下、更に好ましくは、250℃以下であり、反応時間は通常1～100時間である。

【0013】

オートクレーブ内圧力は通常飽和蒸気圧であるが、場合により該蒸気圧以上の加圧下に行ってもよく、また水熱合成中攪拌を行っても良い。

水熱合成終了後の反応液は冷却した後、生成した固体物質を分離乾燥する。該生成物の分離は固液分離ができればいずれの方法も使用可能である。好ましい方法はろ過、水洗後乾燥する方法である。

【0014】

こうして得られた生成物をそのまま本発明の触媒として使用することも可能であるが、該生成物を焼成処理して本発明の触媒とするのが好ましい。焼成処理は、空気中で300～900℃、1～30時間の範囲で一段階で行うこともできるが、下記するように雰囲気異なる二段階に分けて行うのが好ましい。この際の第一の焼成処理と第二の焼成処理の温度差は、150℃以上あるのが好ましく、より好ましくは200℃以上であり、且つ500℃以下が好ましく、より好ましくは400℃以下である。

第一の焼成処理は、酸素ガスの存在下(例えば空気中)で、200℃以上、400℃以下、好ましくは250～350℃で0.5～12時間行い、第二の焼成処理は窒素、ヘリウム等不活性ガス中で400℃以上、700℃以下、好ましくは500～650℃で0.5～10時間行う。

2回に分けて実施する焼成処理において、焼成温度、時間が上記範囲からはずれると触媒性能は低下する場合がある。特に不飽和酸素含有化合物の選択性が低下するので好ましくない。

【0015】

焼成処理後に得られた複合金属酸化物は、そのまま本発明の触媒とすることができるが、その使用形態によっては粉碎して使用することが好ましい場合がある。

このようにして得られた本発明の触媒は比表面積が $1 \sim 50 \text{ m}^2 / \text{g}$ の針状結晶物質である。

本発明の触媒は、Mo、V及びSb又はTeと共に、その構成元素としてTiを含むことにより、高活性が得られるものと推定される。また、本発明の触媒を調製する際に、水熱合成や二段階焼成を行う場合には、これらの工程を経ないものに比して、触媒活性等の面で、より好ましい効果が達成されるものと推定される。

また、本発明の触媒が元素B群から選ばれる1種以上を含有する場合、元素B群除く触媒を構成する元素を含有する化合物につき、上記に準じて水熱合成工程及び焼成工程に供して得られた焼成粉末を元素B群を含んだ溶液（通常は元素B群含有化合物の水溶液又はその水分散体）に分散し、ろ過、洗浄、乾燥を行って本発明の触媒を得ることもできる。尚、乾燥後の触媒は焼成を行ってもよい。

10

【0016】

こうして得られた本発明の触媒は、プロパン又はイソブタン等のアルカン（好ましくはC₃～C₈のアルカン、より好ましくはC₃～C₄のアルカン）から気相接触酸化によるアクロレイン、アクリル酸又はメタアクロレイン、メタアクリル酸等の不飽和酸素含有化合物の製造に好適に使用でき、プロパンからアクロレイン、アクリル酸を製造するのに最も好適に使用できる。尚、本発明において不飽和酸素含有化合物とはカルボニル基を含む化合物を意味し、好ましくはエチレン性不飽和結合及びカルボニル基の両者を有する化合物である。（メタ）アクロレイン及び/又は（メタ）アクリル酸を目的化合物とする場合、目的化合物以外の生成ガスはプロピレンや酢酸であり、前者は選択率が10～30%程度の割合で生成することもあるが、例えば後工程でプロピレンの気相接触酸化用触媒を用いれば該副生プロピレンから目的とするアクロレインやアクリル酸を得ることができる。

20

【0017】

気相接触酸化反応における原料ガス組成比（モル比）は特に限定されないが、アルカン：酸素：水蒸気：希釈ガス = 1：0.1～10：0～70：0～20、好ましくは1：0.5～3.0：3.0～20：0～10で実施するのが好ましい。ここで、希釈ガスとしては、窒素、炭酸ガス等が好ましい。

気相接触酸化反応は加圧下または減圧下で実施しても良いが、一般的には大気圧付近の圧力で実施するのが好ましい。反応温度は通常250～450、好ましくは280～420、より好ましくは300～380である。

30

原料ガスの供給量は空間速度（SV）にして通常100～100000 hr⁻¹、好ましくは400～30000 hr⁻¹である。

【0018】

本発明の触媒は固定床、流動床、移動床等のいずれの反応様式にも適用できる。

尚、固定床反応器には、シリカ、アルミナ、シリコンカーバイド等の球状担体に触媒粉末を担持成型した被覆触媒、触媒粉末を打錠成型等の成型機で成型した成型触媒の使用が有利となる。また、流動床、移動床反応器には、耐磨耗性を向上させるためにさらにシリカ成分等の反応に不活性な物質を添加して調製した数十ミクロン程度の均一な複合金属酸化物粒子触媒の使用が有利となる。

また、本発明の触媒は、目的の不飽和酸素含有化合物への選択性を高めに保つためにアルカン転化率を抑えて反応を行いながら、反応生成物を分離した後、再度未反応アルカンを反応器にリサイクルする反応システムでの使用も可能である。

40

【0019】

【実施例】

以下に実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明は、その主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。尚、以下の実施例におけるプロパン転化率、アクリル酸選択率はそれぞれ次の通り定義される。

プロパン転化率（モル%） = （供給したプロパンのモル数 - 未反応プロパンのモル数） / （供給したプロパンのモル数） × 100
アクリル酸選択率（モル%） = （生成したアクリル酸のモル数） / （供給したプロパンのモル数 - 未反応プロパンのモル数） × 100 また

50

、触媒の組成は原料化合物の仕込み比から計算した（但し、Kのみは発光分光分析による実測値）。

また下記実施例 A 1 ~ A 7、実施例 B 3 及び実施例 B 8 は参考例である。

【0020】

実施例 A 1

（触媒の調製）

蒸留水 30 ml にモリブデン酸アンモニウム 6.00 g を溶解した。この水溶液を 80 で攪拌しながら、この水溶液に硫酸アンチモン 0.85 g を添加した。さらに、オキソ硫酸バナジル 2.53 g、稼酸チタンアンモニウム 0.22 g を加え、十分に攪拌した後、その水溶液をオートクレーブ（内容量 60 ml）に移し、175 で 24 時間水熱合成を行った。得られた生成物をろ過・水洗し、40 で一昼夜乾燥後、空気流通下 280 で 1 時間焼成した。引き続き窒素流通下で 600 、2 時間焼成し、 $Mo_{1.0}V_{0.3}Ti_{0.025}Sb_{0.1}$ の組成（酸素は除く、以下同様。）を有する本発明の触媒を得た。

10

（触媒評価試験）

固定床流通式反応装置を使用し、内径 12 mm のパイレックス（R）管に十分に粉砕した触媒 1.2 ml を炭化ケイ素粉末（3.6 ml）で希釈充填し、プロパン、酸素、水蒸気、窒素からなる原料混合ガスをプロパン / 酸素 / 水蒸気 / 窒素 = 3 / 4.5 / 21 / 18（ml / min）の流速で流しながら、反応温度 320 で反応試験を行った。反応生成物はガスクロマトグラフィーで分析した。

20

（比表面積測定）

マイクロメリティックス製フローソープ II 2300 測定装置を用い、触媒約 0.3 g を不活性ガス中 200 で前処理した後、窒素 / ヘリウム混合ガス流通下、窒素吸着により比表面積を測定した。

触媒評価試験結果及び比表面積測定結果を表 1 に記載した。

【0021】

実施例 A 2

実施例 A 1 において稼酸チタンアンモニウム 0.22 g を硫酸第一チタン 0.21 g に変更した以外は実施例 A 1 と同様にして $Mo_{1.0}V_{0.3}Ti_{0.025}Sb_{0.1}$ の組成を有する本発明の触媒を得た。

得られた触媒につき触媒評価試験、比表面積測定を実施例 A 1 と同様に行いその結果を表 1 に記載した。

30

【0022】

実施例 A 3

実施例 A 1 において稼酸チタンアンモニウム 0.22 g を硫酸第二チタン 0.28 g に変更した以外は実施例 A 1 と同様にして $Mo_{1.0}V_{0.3}Ti_{0.025}Sb_{0.1}$ の組成を有する本発明の触媒を得た。

得られた触媒につき触媒評価試験、比表面積測定を実施例 A 1 と同様に行いその結果を表 1 に記載した。

【0023】

比較例 1

実施例 A 1 において稼酸チタンアンモニウムを添加しない以外は実施例 A 1 と同様にして $Mo_{1.0}V_{0.3}Sb_{0.1}$ の組成を有する比較用の触媒を得た。

得られた触媒につき触媒評価試験、比表面積測定を実施例 A 1 と同様に行いその結果を表 1 に記載した。

40

【0024】

実施例 A 4

実施例 A 1 において稼酸チタンアンモニウム添加後にニオブ酸 0.15 g を添加する以外は実施例 A 1 と同様にして $Mo_{1.0}V_{0.3}Ti_{0.025}Sb_{0.1}Nb_{0.025}$ の組成を有する本発明の触媒を得た。

得られた触媒につき触媒評価試験、比表面積測定を実施例 A 1 と同様に行いその結果を表

50

1に記載した。

【0025】

実施例A5

実施例A4においてニオブ酸0.15gをタングステン酸0.21gに変更した以外は実施例A4と同様にして $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.3}\text{Ti}_{0.025}\text{Sb}_{0.1}\text{W}_{0.025}$ の組成を有する本発明の触媒を得た。

得られた触媒につき触媒評価試験、比表面積測定を実施例A1と同様に行いその結果を表1に記載した。

【0026】

実施例A6

実施例A4においてニオブ酸0.15gを硫酸ジルコニウム0.29gに変更した以外は実施例A4と同様にして $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.3}\text{Ti}_{0.025}\text{Sb}_{0.1}\text{Zr}_{0.025}$ の組成を有する本発明の触媒を得た。

得られた触媒につき触媒評価試験、比表面積測定を実施例A1と同様に行いその結果を表1に記載した。

【0027】

表1

実施例	反応温度 ($^{\circ}\text{C}$)	プロパン転化率 (%)	アクリル酸選択率 (%)	触媒比表面積 (m^2/g)
実施例A1	320	36	34	18
実施例A2	320	29	34	19
実施例A3	320	27	35	16
比較例1	320	11	28	6
実施例A4	320	47	25	17
実施例A5	320	33	31	18
実施例A6	320	29	29	13

【0028】

実施例A7

蒸留水30mlにモリブデン酸アンモニウム6.00gを溶解した。この水溶液を室温で攪拌しながら、この水溶液に二酸化テルル0.85gを添加した。さらに、オキソ硫酸バナジル4.21g、稼酸水素ニオブ1.65g、稼酸チタンアンモニウム0.22gを加え、十分に攪拌した後、その水溶液をオートクレーブ(内容量60ml)に移し、175で24時間水熱合成を行った。得られた生成物をろ過・水洗し、40で一昼夜乾燥後、空気流通下300で2時間焼成した。引き続き窒素流通下で600、2時間焼成し、

$\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.5}\text{Ti}_{0.025}\text{Te}_{0.17}\text{Nb}_{0.058}$ の組成を有する本発明の触媒を得た。

得られた触媒につき比表面積測定を実施例A1と同様におこなった結果、その比表面積は $3\text{m}^2/\text{g}$ であった。

また得られた触媒につき反応温度を380とした以外は実施例A1と同様に触媒評価試験を行った結果、プロパン転化率は42%、アクリル酸選択率は60%であった。

【0029】

実施例B1

(触媒の調製)

蒸留水30mlにモリブデン酸アンモニウム6.00gを溶解した。この水溶液を80で攪拌しながら、この水溶液に硫酸アンチモン0.85gを添加した。さらに、オキソ硫

10

20

30

40

50

酸バナジル 2.53 g、蔞酸チタンアンモニウム 0.22 g、硝酸カリウム 0.08 g を加え、十分に攪拌した後、その水溶液をオートクレーブ（内容量 60 ml）に移し、175 で 24 時間水熱合成を行った。得られた生成物をろ過・水洗し、40 で一昼夜乾燥後、空気流通下 280 で 1 時間焼成した。引き続き窒素流通下で 600、2 時間焼成し、

$Mo_{1.0}V_{0.3}Ti_{0.025}Sb_{0.1}K_{0.016}$ の組成を有する本発明の触媒を得た。

（触媒評価試験）

反応温度を 360 に変えた以外は実施例 A 1 と同様にして反応試験を行い、結果を表 2 に記載した。

【0030】

実施例 B 2

実施例 B 1 において硝酸カリウム 0.08 g を硝酸ルビジウム 0.12 g に変更した以外は実施例 B 1 と同様にして $Mo_{1.0}V_{0.3}Ti_{0.025}Sb_{0.1}Rb_{0.015}$ の組成を有する本発明の触媒を得た。

得られた触媒につき触媒評価試験を実施例 B 1 と同様に行い、その結果を表 2 に記載した。

【0031】

実施例 B 3

実施例 B 1 において硝酸カリウム 0.08 g を硝酸セシウム 0.16 g に変更した以外は実施例 B 1 と同様にして $Mo_{1.0}V_{0.3}Ti_{0.025}Sb_{0.1}Cs_{0.015}$ の組成を有する本発明の触媒を得た。

得られた触媒につき触媒評価試験を実施例 B 1 と同様に行い、その結果を表 2 に記載した。

【0032】

実施例 B 4

実施例 B 1 において硝酸カリウム 0.08 g を 0.03 g に変更した以外は実施例 B 1 と同様にして $Mo_{1.0}V_{0.3}Ti_{0.025}Sb_{0.1}K_{0.010}$ の組成を有する本発明の触媒を得た。

得られた触媒につき触媒評価試験を実施例 B 1 と同様に行い、その結果を表 2 に記載した。

【0033】

実施例 B 5

実施例 B 1 において硝酸カリウム 0.08 g を 0.16 g に変更した以外は実施例 B 1 と同様にして $Mo_{1.0}V_{0.3}Ti_{0.025}Sb_{0.1}K_{0.027}$ の組成を有する本発明の触媒を得た。

得られた触媒につき触媒評価試験を実施例 B 1 と同様に行い、その結果を表 2 に記載した。

【0034】

実施例 B 6

実施例 B 1 において硝酸カリウム 0.08 g を 0.24 g に変更した以外は実施例 B 1 と同様にして $Mo_{1.0}V_{0.3}Ti_{0.025}Sb_{0.1}K_{0.050}$ の組成を有する本発明の触媒を得た。

得られた触媒につき触媒評価試験を実施例 B 1 と同様に行い、その結果を表 2 に記載した。

【0035】

実施例 B 7

蒸留水 30 ml にモリブデン酸アンモニウム 6.00 g を溶解した。この水溶液を 80 で攪拌しながら、この水溶液に硫酸アンチモン 0.85 g を添加した。さらに、オキシ硫酸バナジル 2.53 g、蔞酸チタンアンモニウム 0.22 g、ニオブ酸 0.15 g、硝酸カリウム 0.16 g を加え、十分に攪拌した後、その水溶液をオートクレーブ（内容量 60 ml）に移し、175 で 24 時間水熱合成を行った。得られた生成物をろ過・水洗し、40 で一昼夜乾燥後、空気流通下 280 で 1 時間焼成した。引き続き窒素流通下 600 で 2 時間焼成し、 $Mo_{1.0}V_{0.3}Ti_{0.025}Sb_{0.1}Nb_{0.025}K_{0.046}$ の組成を有する

10

20

30

40

50

本発明の触媒を得た。

得られた触媒につき触媒評価試験を実施例 B 1 と同様にを行い、その結果を表 2 に記載した。

【 0 0 3 6 】

実施例 B 8

実施例 B 7 においてニオブ酸 0.15 g をタングステン酸 0.21 g に変更した以外は実施例 B 7 と同様にして $M o_{1.0} V_{0.3} T i_{0.025} S b_{0.1} W_{0.025} K_{0.030}$ の組成を有する本発明の触媒を得た。

得られた触媒につき触媒評価試験を実施例 B 1 と同様にを行い、その結果を表 2 に記載した。

【 0 0 3 7 】

実施例 B 9

実施例 B 7 においてニオブ酸 0.15 g を硫酸ジルコニウム 0.29 g に変更した以外は実施例 B 7 と同様にして

$M o_{1.0} V_{0.3} T i_{0.025} S b_{0.1} Z r_{0.025} K_{0.029}$ の組成を有する本発明の触媒を得た。

得られた触媒につき触媒評価試験を実施例 B 1 と同様にを行い、その結果を表 2 に記載した。

【 0 0 3 8 】

実施例 B 10

蒸留水 30 ml にモリブデン酸アンモニウム 6.00 g を溶解した。この水溶液を 80 で攪拌しながら、この水溶液に硫酸アンチモン 0.85 g を添加した。さらに、オキソ硫酸バナジル 2.53 g、蔞酸チタンアンモニウム 0.22 g を加え、十分に攪拌した後、その水溶液をオートクレーブ (内容量 60 ml) に移し、175 で 24 時間水熱合成を行った。水熱合成後の生成物は、ろ過・水洗を行い、40 で一昼夜乾燥後、280、1 時間空気流通下で焼成した。引き続き窒素流通下で 600、2 時間焼成した。そして、得られた複合金属酸化物を硝酸カリウム 1.18 g が含まれた水溶液 100 ml 中に分散した。この混合物を濾過、水洗し、続けて 40 で一昼夜乾燥し、

$M o_{1.0} V_{0.3} T i_{0.025} S b_{0.1} K_{0.024}$ の組成を有する本発明の触媒を得た。

得られた触媒につき触媒評価試験を実施例 B 1 と同様にを行い、その結果を表 2 に記載した。

【 0 0 3 9 】

表 2

実施例	反応温度 (℃)	プロパン転化率 (%)	アクリル酸選択率 (%)
実施例 B 1	360	36	48
実施例 B 2	360	27	49
実施例 B 3	360	14	37
実施例 B 4	360	37	39
実施例 B 5	360	30	59
実施例 B 6	360	22	56
実施例 B 7	360	38	51
実施例 B 8	360	12	49
実施例 B 9	360	24	49
実施例 B 10	360	39	49

【 0 0 4 0 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明の触媒は、その高い活性のためアルカンから気相接触酸化反応による不飽和酸素含有化合物を製造するための触媒として極めて有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(56)参考文献 特開平 1 1 - 0 4 3 3 1 4 (J P , A)
特開平 0 7 - 2 6 7 6 4 7 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 1 4 3 2 4 4 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 1 7 5 2 3 (J P , A)
国際公開第 9 9 / 0 0 8 7 8 8 (W O , A 1)
特表 2 0 0 4 - 5 1 6 1 2 9 (J P , A)
特開平 0 6 - 0 7 1 1 7 7 (J P , A)
特開平 1 0 - 1 2 0 6 1 7 (J P , A)
特開平 0 6 - 2 1 8 2 8 6 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 0 8 8 0 1 2 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 1 5 9 8 5 6 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 5 1 6 9 3 (J P , A)
特開平 1 0 - 1 9 5 0 3 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B01J 21/00 - 38/74