

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3813226号

(P3813226)

(45) 発行日 平成18年8月23日(2006.8.23)

(24) 登録日 平成18年6月9日(2006.6.9)

(51) Int. Cl.	F I
<b>B O 1 J 23/22</b> (2006.01)	B O 1 J 23/22 Z
<b>C O 7 D 213/85</b> (2006.01)	C O 7 D 213/85
<b>C O 7 B 61/00</b> (2006.01)	C O 7 B 61/00 300

請求項の数 8 (全 11 頁)

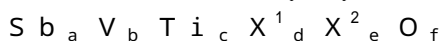
(21) 出願番号	特願平8-21187	(73) 特許権者	504256420
(22) 出願日	平成8年2月7日(1996.2.7)		ライリー インダストリーズ インコーポ レーテッド
(65) 公開番号	特開平8-257401		アメリカ合衆国 インディアナ インディ アナポリス ノース メリディアン スト リート 300 스위트 1500
(43) 公開日	平成8年10月8日(1996.10.8)		
審査請求日	平成14年12月12日(2002.12.12)		
(31) 優先権主張番号	19504283.2	(74) 代理人	100061815
(32) 優先日	平成7年2月9日(1995.2.9)		弁理士 矢野 敏雄
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
		(74) 代理人	100114890
			弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ ンハルト
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シアノピリジンを製造するための触媒およびシアノピリジンの製造法並びに該触媒の製造法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

元素のアンチモン、バナジウム、チタンおよび酸素の化合物からなる、メチルピリジンとアンモニアおよび酸素とを反応させて相応するシアノピリジンに変えるための触媒において、一般的な総和式(I)：



〔式中、

X<sup>1</sup>は、導入された高分散性の二酸化珪素および少なくとも1個の層状格子珪酸塩に由来する珪素を表し、

X<sup>2</sup>は、アルカリ金属系の元素の少なくとも1つを表し、

aは、3～10であり、

bは、0.5～2であり、

cは、3～10であり、

dは、2～20であり、

eは、0.01～2であり、

fは、他の成分の化学量論的飽和のための原子価および割合から導き出される原子数である〕

で示されることによって特徴付けられる、触媒。

## 【請求項2】

触媒が、5～50 m<sup>2</sup>/gのBET-表面積、0.1～1 ml/gの全細孔容積および1

～ $15 \cdot 10^{-8}$  mの平均細孔半径を有する、請求項1に記載の触媒。

【請求項3】

アンチモン対バナジウムの原子比が2対1～20対1である、請求項1または2に記載の触媒。

【請求項4】

チタン対バナジウムの原子比が2対1～8対1である、請求項1または2に記載の触媒。

【請求項5】

酸素以外の上記の元素の全金属原子濃度について測定したアルカリ金属の割合が、0.01～15%である、請求項1から4までのいずれか1項に記載の触媒。

【請求項6】

一般式Iの触媒を製造するための方法において、水性懸濁液および/または溶液の形で準備した、式Iに相応する濃度での元素のアンチモン、バナジウム、チタンおよび珪素と酸素との化合物と、この場合、珪素の割合は、高分散性の二酸化珪素および層状格子珪酸塩によって導入され、前記元素の酸素化合物中のバナジウム対チタンの原子比が1未満であり、アンチモン対バナジウムの原子比が1を上回るものであり、並びに前記元素の酸素化合物中の1つまたはそれ以上のアルカリ金属とからなる混合物に、この場合、上記元素（酸素を除く）の全金属原子濃度について測定されたアルカリ金属の割合は、0.01～15%であり、但し、アルカリ金属原子対上記の金属の比は、それぞれ1対1未満であり、前記の懸濁液および/または溶液を、0～2のpH値で還流下に反応させ、引き続き、pH値が3～6に調節し、新たに還流下に沸騰させ、噴霧乾燥させ、こうして得られた粉末を、押し出し助剤、細孔形成剤および溶剤を添加しながら混練し、押し出し、かつこうして取得された成形体を300～800℃の温度で酸素の存在下に加熱することを特徴とする、一般式Iの触媒の製造法。

【請求項7】

相応するメチルピリジンの反応によってシアノピリジンを製造するための方法において、請求項1から5までのいずれか1項に記載の触媒を使用することを特徴とする、シアノピリジンの製造法。

【請求項8】

メチルピリジン1モル当たり、アンモニア2～10モル、空気20～40モルおよび水蒸気および/または窒素0～20モルを供給し、300～460℃の温度で反応させる、請求項7に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高められた温度でメチルピリジンとアンモニアおよび酸素とを接触反応させてシアノピリジンを製造するための方法に関するものである。本発明は、殊に、元素のアンチモン、バナジウム、珪素、チタンおよび酸素の化合物と、1つまたはそれ以上のアルカリ金属の化合物とからなり、前記の目的のために適する触媒並びに該触媒の製造法および該触媒の使用に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

気相中で、高められた温度で相応するメチルピリジンと酸素およびアンモニアを反応させることによってシアノピリジンを製造する方法は、多数知られている。これらの方法は、反応条件および殊に触媒の組成によって異なっている。これらの方法および触媒の中では、良好な選択性および可使時間を示し、かつ同時に高い空時収量を生じるようなものが、工業的規模での使用のためには重要である。

【0003】

更に、1.1対1～50対1の原子比でのアンチモンおよびバナジウムと、元素の鉄、銅、チタン、コバルト、マンガンおよびニッケルの少なくとも1つおよび場合によっては担体物質を含有する混合物を、酸素の存在下に600～1100℃の温度に加熱することに

10

20

30

40

50

よって前処理することによって製造されることは公知である（ドイツ連邦共和国特許第2039497号明細書）。前記の方法の場合、確かに高い空時収量が達成されるが、しかし、選択性は不十分なものである。

【0004】

アンチモンの酸化物およびバナジウムの酸化物で被覆されている酸化チタン - 酸化珪素担体を基礎とする、メチルピリジンのアンモ酸化のための触媒は公知である（欧州特許出願公開第0290996B1号明細書および米国特許第4939260号明細書）。前記触媒は、3 - メチルピリジンのアンモ酸化の場合に、僅かに85%の収率を示しているだけである。

【0005】

更に、良好な選択性および高い空時収量で3 - シアノピリジンを製造するための触媒が、層状格子珪酸塩、高分散性の酸化珪素並びに元素のアンチモンおよびバナジウムと、元素の鉄、銅、チタン、コバルト、マンガンおよびニッケルの少なくとも1つとの酸素化合物から製造できることは公知である（欧州特許出願公開第0059414B1号明細書）。前記の触媒の製造は、極めて高価であり、就中、中間のか焼とそれに続く粉碎とを必要としている。

【0006】

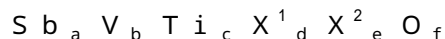
【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、相対的に容易に製造され、かつ高い変換率で高い選択性と高い空時収量とを合わせて達成するような触媒を見出すことであった。

【0007】

【課題を解決するための手段】

ところで、一般的な総和式：



〔式中、

$X^1$ は、導入された高分散性の二酸化珪素および少なくとも1個の層状格子珪酸塩に由来する珪素を表し、

$X^2$ は、アルカリ金属系の元素の少なくとも1つを表し、

aは、3 ~ 10であり、

bは、0.5 ~ 2であり、

cは、3 ~ 10であり、

dは、2 ~ 20であり、

eは、0.01 ~ 2であり、

fは、他の成分の化学量論的飽和のための原子価および割合から導き出される原子数である〕に相応する、メチルピリジンとアンモニアおよび酸素とを反応させて相応するシアノピリジンに変えるための触媒が見出された。

【0008】

この触媒は、好ましくは5 ~ 50 m<sup>2</sup> / gのBET - 表面積、0.1 ~ 1 ml / gの全細孔容積および1 ~ 15 · 10<sup>-8</sup> mの平均細孔半径を有している。この触媒は、高い空時収量および可使用時間で極めて良好な選択性をもって高い変換率を生じるものである。従って、この触媒は、工業的な分野での使用に特に好適である。アンチモン、バナジウム、チタン、珪素およびカリウムを含有する触媒は、特に有利である。

【0009】

本発明による触媒を製造するために、アンチモン、バナジウム、チタン並びに元素の珪素および好ましくは酸素との化合物としてのアルカリ系の元素が、好ましい場合には酸素との混合物として、元素の形でかまたは容易に酸素化合物に変換することができる化合物の形で、例えば硝酸塩、シュウ酸塩または炭酸塩、場合によっては水中での溶液または懸濁液としての前記物質の1つまたはそれ以上が導入される。固体含量を有するこうして得られた溶液は、攪拌しながら沸騰され、まず、0 ~ 2、好ましくは0.5 ~ 1.5の低いpHで保持される。前記の沸騰段階の終了に向かって、この反応混合物は、冷却され、塩基

10

20

30

40

50

、好ましくはアンモニアを用いてpHを増大され、3～6、好ましくは4～5の間の値に調節され、かつ新たに沸騰される。こうして取得された懸濁液は、50未満に冷却された後に、直接後処理することができる。このために、前記懸濁液は、噴霧乾燥器中で、200～700の温度で、毎分20000～60000回転の回転数腕乾燥させられる。温度および回転数に応じて、意図された粒度に調節することができる。粉末の分離は、サイクロンにより行われる。こうして得られた粉末は、直接後処理することができる。従って、公知技術水準と比較して、高価な乾燥、粉碎および中間か焼を不用としている。

#### 【0010】

押し出しの前処理のために、こうして得られた粉末には、常用の押し出し助剤および細孔形成剤、例えば炭酸アンモニウム、炭水化物、澱粉、セルロースまたは多価アルコールおよび溶剤が添加される。十分な混練によって、ペースト状の物質が生じ、このペースト状の物質は、押し出し機中、例えばスクリュウ押し出し機中でノズルを通して押し出される。この場合、押し出し品の長さは、押し出し速度および押し出し工作機の直径に左右される。溶剤なしの押し出し助剤および細孔形成剤の添加は、加工された触媒量に対して1～30重量%、有利に5～20重量%である。溶剤としては、水、水と混合可能な有機溶剤、殊に一価または多価アルコール、例えばメタノール、グリセリンまたはグリコールあるいはまた前記の液体の混合物が特に好適である。

10

#### 【0011】

量比は、触媒中で、チタン対バナジウムの原子比は2対1～8対1の間であるような程度に選択される。アンチモン対バナジウムの原子比は、好ましくは2対1～20対1、有利に2対1～10対1の間である。珪素の割合は、50～500 $m^2/g$ 、好ましくは100～300 $m^2/g$ のBET-表面積を有する高分散性の二酸化珪素および熱的に前処理された層状格子珪酸塩、好ましくは0.1～10 $m^2/g$ のBET-表面積を有するモンモリロナイトから構成されている。高分散性の二酸化珪素対層状格子珪酸塩の重量比は、1対1～1対10、有利に1対1～1対5である。全金属における珪素の原子の割合は、20～70%、好ましくは30～50%である。全金属対使用されたアルカリ金属の比は、20対0.01～20対5、有利に20対0.01～20対3の間である。

20

#### 【0012】

前記の層状格子珪酸塩の性質の場合、本発明による使用には、一般に前処理が必要とされる。微粉碎され、好ましい場合には絶えず動かしながら、例えば回転管炉または渦動層炉中で、900～1200の温度に加熱される。加熱時間は、層状格子珪酸塩の種類、温度および炉の種類に左右される。最も多くの場合、前記物質は、1時間以上10時間未満、記載された範囲内の温度で保持される。有利に、層状格子珪酸塩としてはモンモリロナイトであり、かつ該層状格子珪酸塩には、975～1100で4～6時間の処理時間である。

30

#### 【0013】

高分散性の二酸化珪素は、種々の方法で、例えば珪素化合物の熱分解によってかまたは珪素化合物の溶液からの沈殿によって取得することができる。好ましくは、約50～500 $m^2/g$ 、好ましくは100～300 $m^2/g$ のBET-表面積を有するものである。

#### 【0014】

本発明による触媒の製造のためには、出発物質は、できるだけ微粉碎された形で十分に混合される。この場合、水を添加することおよび場合によっては水と混合可能な有機溶剤、殊に一価または多価アルコール、例えばメタノール、グリセリンまたはグリコールあるいはまた前記の液体の混合物を添加することは、有利であることが判明した。触媒の準備のための有利な作業方法は、まず、アンチモンまたは三酸化アンチモンを攪拌しながら水中に装入し、かつ硝酸を用いて、沸点で処理し、この後、別の元素の酸素酸の硝酸塩またはアンモニウム塩としての別の元素もしくはチタンを、有利に微粉碎された二酸化チタンおよび二酸化ケイ素としての珪素および有利にモンモリロナイトとしての層状格子珪酸塩を添加するかまたは、まず、全ての元素の酸化物の形で全ての元素、該元素の酸素酸のアンモニウム塩または硝酸塩を攪拌しながら水に入れ、最後に硝酸を添加することである。

40

50

引き続き、このバッチ量は攪拌および還流下に沸騰される。この沸騰段階の後に、前記の酸は、 $\text{NH}_3$ を用いて更に攪拌しながら中和され、かつこうして生じた生成物は、固体分離器を介して噴霧乾燥器に運搬される。この噴霧乾燥器は、有利に、一流管中で測定された毎秒1~2mの流速、400~700の空気侵入温度、毎分20000~60000回転の噴射回転数で運転される。こうして得られた粒状物は、 $1 \sim 5 \cdot 10^{-5}$ mの粒度を有し、かつ80~120 $\text{m}^2/\text{g}$ のBET-表面積を有している。

【0015】

変形および押し出しのために、触媒に、変形助剤および押し出し助剤並びに溶剤または溶剤混合物が添加され、かつ混練によって押し出し可能な物質が得られる。この物質は、少なくとも3mm、最大で10mmの長さを有している成形体を得られるように押し出される。このためには、押し出し機、スクリュウ押し出し機または2軸スクリュウ押し出し機が特に適している。生じた成形品は乾燥され(温度、20~200)、引き続き、更に中間処理せずに酸素の存在下に熱処理される。

10

【0016】

熱処理のためには、回転管炉およびマッフル炉が、特に適していることが判明した。この場合、300~800、好ましくは550~750での最終熱処理は、最も活性でかつ最も選択性の触媒を生じる。

【0017】

従って、公知技術水準からの高価な熱処理(欧州特許出願公開第0059414号明細書)は回避される。

20

【0018】

完成触媒は、一般に、5~50 $\text{m}^2/\text{g}$ のBET-表面積、0.1~1 $\text{ml}/\text{g}$ の全細孔容積および $1 \sim 15 \cdot 10^{-8}$ mの平均細孔半径を有している。該触媒の嵩密度は、約0.8~1.5 $\text{kg}/\text{l}$ である。該触媒は、形態および大きさに応じて、固定床中または渦動層中で使用される。

【0019】

メチルピリジン、殊に -メチルピリジン、 -メチルピリジン、 -メチルピリジンと、アンモニアおよび酸素とを反応させて相応するシアノピリジンに変えることは、常法では、気相中で行われる。この場合、反応条件の選択のためには、広い許容範囲が適している。この反応は、特に、加圧を使用しないかまたは約3バールまでの僅かな過圧下に、300~460、有利に320~440の温度で行われる。必要とされた酸素を空気として供給することが有利であることが判明した。使用されたメチルピリジンに応じて、水蒸気および/または窒素を混合することは有利である。メチルピリジン対アンモニア、酸素もしくは空気および場合によっては水蒸気および/または窒素の比は、広い範囲で選択することができる。一般には、メチルピリジン1モル当たり、アンモニア約2~10モル、好ましくは3~8モル、空気約20~40モル、好ましくは25~35モルおよび水蒸気および/または窒素約0~20モル、好ましくは0~15モルを使用することが好ましい。触媒の嵩容積1リットル当たり、好ましくはメチルピリジン毎時約1~2モルが反応器の中に供給される。

30

【0020】

実施例中の%は、別記されない限り、重量%を表している。

40

【0021】

以下の実施例の場合、概念として以下のものが使用される：

【0022】

【数1】

$$\text{変換率} = \frac{\text{変換した炭化水素のモル数}}{\text{使用された炭化水素のモル数}} \cdot 100 (\%)$$

$$\text{収率} = \frac{\text{得られた生成物のモル数}}{\text{使用された炭化水素のモル数}} \cdot 100 (\%)$$

$$R/Z\text{-収率} = \frac{\text{得られたニトリルの質量/時間}}{\text{触媒の嵩容積}} \left( \frac{\text{g}}{\text{l}\cdot\text{時}} \right) \quad 10$$

$$\text{選択性} = \frac{\text{収率}}{\text{変換率}} \cdot 100\%$$

## 【0023】

## 【実施例】

## 例 1

三酸化アンチモン 2.332 kg、バナジウム酸アンモニウム 469.9 g、二酸化チタン 1.278 kg (表面積 52 m<sup>2</sup>/g)、1 m<sup>2</sup>/g の BET - 表面積を有し、1040 で熱処理されたモンモリロナイト 1.162 kg および 200 m<sup>2</sup>/g の BET - 表面積を有する二酸化珪素 580.5 g (Aerosil) を、水 12.7 kg 中に懸濁させた。この懸濁液に、10% の硝酸カリウム溶液 506 g を攪拌しながら添加した。次に、52% の硝酸 2.14 kg を緩徐に添加し、この混合物を沸点で還流下に加熱し、かつ沸点で 2 時間保持した。沸騰段階の直後に、25% のアンモニア水溶液を用いて 4.6 の pH に調節し、かつ新たに 2 時間還流下で沸騰させた。この 2 回目の沸騰段階の後に、このバッチ量を一晩攪拌し、次に噴霧乾燥に直接使用した。このために、前記バッチ量を、固体分離器を介して噴霧乾燥器に供給し、約 50 m<sup>3</sup>/h の空気装入量、約 600 の温度で、毎分 40000 の回転数で乾燥させた。こうして得られた粉末を、サイクロンにより分離し、かつこの粉末は、200 ~ 120 m<sup>2</sup>/g の BET - 表面積を有する 2.2 ~ 2.4 · 10<sup>-5</sup> m の粒度を有していた。こうして得られた触媒粉末を、触媒粉末 1000 g 当たり、ペンタエリトリット約 100 g と十分に混合し、引き続き、10% の澱粉溶液 500 g と一緒に混練してペースト状物質にした。

## 【0024】

この物質を、コアプログレッシブ搬出スクリュウ (kernprogressiven Austragsschnecke) を用いて、直径 3 mm の 4 つの孔を有するノズルを通して押し出し、金網を用いて約 5 mm の長さで成形体を切断した。この成形体を、約 60 の熱い空気を用いて前乾燥させ、かつ一晩空気に接して乾燥させた。こうして、空気乾燥された成形体は、翌朝、熱処理に使用することができる。

## 【0025】

このパターンを熱処理のために、空気乾燥された成形体 80 g を熱処理管 (Temperrohr) 中に充填し、かつ望ましい温度で 60 分間保持した。冷却後に、この触媒は使用可能である。前記触媒の組成は、式: Si<sub>7.25</sub>Ti<sub>4</sub>V<sub>1</sub>Sb<sub>4</sub>K<sub>0.125</sub>O<sub>x</sub> (BET - 表面積、20 m<sup>2</sup>/g、全細孔容積 0.35 ml/g、平均細孔半径、4 ~ 5 · 10<sup>-8</sup> m) に相応している。

## 【0026】

## 例 2

触媒を、例 1 に記載されているのと同じ方法で製造した。しかしながら、この触媒に、例 1 で記載された硝酸カリウムの量の 2 倍の量を混入した。噴霧乾燥、変形および熱処理の

10

20

30

40

50

方法は変えなかった。該触媒の組成は、式： $Si_{7.25}Ti_4V_1Sb_4K_{0.25}O_x$ （BET - 表面積、 $25\text{ m}^2/\text{g}$ 、全細孔容積 $0.35\text{ ml/g}$ 、平均細孔半径、 $4\sim 6\cdot 10^{-8}\text{ m}$ ）に相応している。

【0027】

例 3

触媒を、例1に記載されているのと同じ方法で製造した。しかしながら、この触媒に、例1に記載された硝酸カリウムの量の4倍の量を混入した。噴霧乾燥、変形および熱処理の方法は変えなかった。該触媒の組成は、式： $Si_{2.75}Ti_4V_1Sb_4K_{0.5}O_x$ （BET - 表面積、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 、全細孔容積 $0.35\text{ ml/g}$ 、平均細孔半径、 $5\sim 6\cdot 10^{-8}\text{ m}$ ）に相応している。

【0028】

例 4

触媒を、例1に記載されているのと同じ方法で製造した。しかしながら、この触媒に、例1に記載された硝酸カリウムの量の40%の量を混入した。噴霧乾燥、変形および熱処理の方法は変えなかった。該触媒の組成は、式： $Si_{2.75}Ti_4V_1Sb_4K_{0.05}O_x$ （BET - 表面積、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 、全細孔容積 $0.34\text{ ml/g}$ 、平均細孔半径、 $5\sim 6\cdot 10^{-8}\text{ m}$ ）に相応している。

【0029】

例 5

例1によるものであってかつ670 で熱処理された触媒50mlを、内法の幅20mm および長さ500mmの反応管の中に充填した。1時間毎に、この管の中に、3 - メチルピリジン75.4ミリモル、アンモニア455.8ミリモル、空気2250ミリモルおよび水蒸気679ミリモルをガス混合物として供給した。この反応管を、330、340 および370 で保持しておいた融解塩によって加熱した。それぞれの温度で、この触媒に、150分間、前記ガス混合物を当てた。反応管から出てくる際に、このガスを水で洗浄した。触媒試験の結果は、第1表中に見出される。

【0030】

【表1】

第1表

温度 [°C]	変換率 [%]	収率 [%]	選択性 [%]	空時収量
330	76.8	71.2	92.7	111.7
340	88.3	83.5	94.6	131.0
370	99.4	95.2	95.8	149.3

【0031】

変換率は、使用された量に関するものであり；3 - シアノピリジンの収率は、3 - シアノピリジンの使用された量に関するものである。空時収量は、1リットルおよび1時間当たりのg数で記載されている。

【0032】

例 6

例5と同様に処理したが、しかし、645 で熱処理しておいた例2により得られた触媒を使用した。供給量および温度は、例5に記載されているのと同様である。触媒試験の結果は、第2表中に見出される。

【0033】

【表2】

第2表

温度 [℃]	変換率 [%]	収率 [%]	選択性 [%]	空時収量
330	78.7	73.1	92.9	114.6
340	89.1	84.0	94.3	131.7
370	99.0	94.3	95.3	147.9

10

## 【0034】

例 7

例5と同様に処理したが、しかし、645 で処理しておいた例3により得られた触媒を使用した。供給量および温度は、例5に記載されているのと同様である。触媒試験の結果は、第3表中に見出される。

## 【0035】

【表3】

第3表

20

温度 [℃]	変換率 [%]	収率 [%]	選択性 [%]	空時収量
330	69.5	65.7	94.5	103.0
340	81.7	77.8	95.2	122.0
370	97.4	93.0	95.5	145.9

30

## 【0036】

例 8

例5と同様に処理したが、しかし、700 で処理しておいた例4により得られた触媒を使用した。供給量および温度は、例5に記載されているのと同様である。触媒試験の結果は、第4表中に見出される。

## 【0037】

【表4】

第4表

温度 [℃]	変換率 [%]	収率 [%]	選択性 [%]	空時収量
330	64.4	59.7	92.7	93.6
340	82.3	78.0	94.8	122.3
370	98.5	93.9	95.3	147.3

40

## 【0038】

50



## 例 9

例 5 と同様に処理したが、しかし、3 - メチルピリジンの代わりに 2 - メチルピリジンを使用し、かつ水蒸気の代わりに相応する量の窒素を使用した。この反応ガスを、反応管から出てくる際に、N - メチルピロリドンを用いて洗浄した。この触媒を、例 5 と異なり、330 および 340 だけで試験した。触媒試験の結果は、第 5 表中に見出される。

【0039】

【表 5】

第 5 表

温度 [℃]	変換率 [%]	収率 [%]	選択性 [%]	空時収量
330	88.2	61.1	69.3	104.0
340	88.5	83.0	93.8	130.6
370	94.5	84.2	89.1	132.5

10

【0040】

## 例 10

触媒を、例 1 に記載されているのと同じ方法で製造した。しかしながら、この触媒に、硝酸カリウムを混入しなかった。噴霧乾燥、変形および熱処理の方法は、変えなかった。

【0041】

例 5 と同様に処理し、かつ 711 で熱処理しておいた触媒 (BET - 表面積、20 m<sup>2</sup> / g) を使用した。触媒試験の結果は、第 6 表中に見出される。

【0042】

【表 6】

第 6 表

温度 [℃]	変換率 [%]	収率 [%]	選択性 [%]	空時収量
330	58.8	49.8	84.7	78.1
340	74.6	67.7	90.8	106.2
370	96.8	90.5	93.5	142.0

20

30

【0043】

## 例 11

カリウムをドーピングされているかまたはドーピングされていない触媒の失活挙動の評価を、触媒を、実験室で 2 日間でそれぞれ異なる温度で試験することによって実施した。この試験のために、670 で熱処理した例 1 により得られた触媒および 711 で熱処理した例 10 により得られた触媒を使用した。

【0044】

この試験を、例 5 に記載されているのと同様に行い；結果は、第 7 表中に見出され、この場合、達成された収率を比較している。

【0045】

40

50

【表 7】

第 7 表

日数	温度	カリウムなし	カリウムを用いる
1	330	65.7	74.7
2	330	49.8	74.7
1	340	80.6	85.5
2	340	67.7	85.0
2	370	90.5	94.3

10

## 【0046】

例 12

カリウムでドーピングされた触媒を用いて、以下の負荷試験を、より高い空時収量を達成するために実施した。このために、例 1 により得られ、かつ 670 で熱処理された触媒を、例 5 で記載されているのと同様にして試験した。しかしながら、例 5 と異なり、1 時間毎に、3 - メチルピリジン 100.5 ミリモル、アンモニア 200 ミリモル、空気 2100 ミリモルおよび水蒸気 450 ミリモルをガス混合物として供給した。触媒試験の結果は、第 8 表中に見出される。

20

## 【0047】

【表 8】

第 8 表

温度 [℃]	変換率 [%]	収率 [%]	選択性 [%]	空時収量
330	89.2	81.9	91.8	156.1

30

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ルーカス フォン ヒッペル  
ドイツ連邦共和国 アルツェナウ ディーゼルシュトラッセ 7
- (72)発明者 アルミン ネーアー  
ドイツ連邦共和国 ヴェッセリング ブッサルトヴェーク 22
- (72)発明者 ディートリッヒ アルンツ  
ドイツ連邦共和国 オーバーウルゼル ロルスバッハシュトラッセ 32

審査官 繁田 えい子

- (56)参考文献 特開昭57-156038(JP,A)  
特開昭63-208575(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B01J 21/00-37/36  
C07D213/84