

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3872268号

(P3872268)

(45) 発行日 平成19年1月24日(2007. 1. 24)

(24) 登録日 平成18年10月27日(2006. 10. 27)

(51) Int. Cl.			F I		
CO1C	3/02	(2006.01)	CO1C	3/02	C
BO1J	23/88	(2006.01)	CO1C	3/02	D
BO1J	27/057	(2006.01)	BO1J	23/88	M
BO1J	27/192	(2006.01)	BO1J	27/057	M
			BO1J	27/192	M

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2000-286450 (P2000-286450)	(73) 特許権者	000006035
(22) 出願日	平成12年9月21日(2000. 9. 21)		三菱レイヨン株式会社
(65) 公開番号	特開2002-97016 (P2002-97016A)		東京都港区港南一丁目6番41号
(43) 公開日	平成14年4月2日(2002. 4. 2)	(72) 発明者	官氣 健一
審査請求日	平成15年1月10日(2003. 1. 10)		神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号
		(72) 発明者	三菱レイヨン株式会社化成品開発研究所内
			森 邦夫
			神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号
			三菱レイヨン株式会社化成品開発研究所内
		審査官	新居田 知生
		(56) 参考文献	特開平11-043323 (JP, A)
		(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)	C01C 3/02

(54) 【発明の名称】 シアン化水素の製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

メタノールのアンモ酸化によりシアン化水素を製造するに際し、下記の実験式で表される組成の流動層触媒を用いることを特徴とするシアン化水素の製法。

$$\text{Fea Sb b Moc Bid Ke Ff Gg Hh Qq Rr Tt Ox (SiO}_2\text{)}_y$$

(式中、Fe、Sb、Mo、Bi及びKはそれぞれ鉄、アンチモン、モリブデン、ビスマス及びカリウムを示し、Fはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マンガン、コバルト、ニッケル、亜鉛及びカドミウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Gはクロム、アルミニウム、ガリウム及びインジウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Hはランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム及びサマリウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Qはチタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、タングステン、ゲルマニウム、錫及び鉛からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Rはリチウム、ナトリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Tは硼素、燐及びテルルからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Oは酸素、Siは珪素を、そして添字a、b、c、d、e、f、g、h、q、r、t、x及びyは原子比を示し、a=10のとき、b=5~60、c=5~50、d=0.15~5、e=0.1~5、f=2~35、g=0.05~10、h=0.05~10、h/c>0.02、q=0~10、r=0~5、t=0~5、x=上記各成分が結合して生成する金属酸化物の酸素の数、y=20~500であり、かつアンチモン酸鉄が結晶相として存在する。)

【請求項2】

10

20

モリブデン含有物を添加しながら反応を行うことを特徴とする請求項 1 に記載のシアン化水素の製法。

【請求項 3】

添加するモリブデン含有物が、モリブデン富化触媒であることを特徴とする請求項 2 に記載のシアン化水素の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、メタノールのアンモ酸化によるシアン化水素の製造に適する触媒及び反応方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

メタノールのアンモ酸化によるシアン化水素の製造に関しては、これに適する触媒として、種々の触媒が開示されている。例えば、特公昭 37 - 13460 号公報には錫とアンチモンを含む酸化物触媒が、特公昭 51 - 35400 号公報にはモリブデンとその他多くの元素との複合酸化物触媒が、特公昭 54 - 39839 号公報には鉄、コバルト、ニッケル等の金属元素とアンチモンを含む酸化物触媒が開示されている。

【0003】

その後も、これらの触媒の改良が精力的に続けられ、例えば、特公昭 61 - 4771 号公報、特公昭 63 - 16330 号公報、特開平 4 - 118051 号公報等の改良特許が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

これら従来技術による触媒は、それなりにシアン化水素収率の改善には効果があったが、なお一層の改良が求められており、特にモリブデン含量の多い触媒については、シアン化水素の初期収率が良好であっても、触媒製造における再現性、構造安定性、あるいは長期間にわたる安定的な反応等の点で未だ不十分なものであった。

【0005】

このため良好なシアン化水素収率が得られ、かつ反応使用においては経時安定であるという要件を満たした触媒が求められていた。本発明は、これら課題を解決しようとするものであり、特にモリブデン含量の多い触媒に関して、流動層を用いるメタノールのアンモ酸化反応によりシアン化水素を製造するに適した触媒として改良を加えたものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、鉄、アンチモン、モリブデン、ビスマス、カリウム等の元素からなり、アンチモン酸鉄を含有し、かつ限定された組成領域の触媒が良好な性能を有すること、またモリブデン含有物をこれに適宜添加しつつ反応することにより長期間その性能を維持できることを見出した。

【0007】

この触媒組成物は、高いシアン化水素収率を与えると共に、触媒構造として安定なものである。ただし、この触媒も反応を続けていると、主としてモリブデン成分の逃散によると思われるシアン化水素収率の低下が観察される。アンモ酸化反応の反応温度は 400 を越えるものであり、この種のモリブデン含有量の大きい触媒においては避けがたいものと考えられる。これにはモリブデン含有物を添加補給しつつ反応することにより、高位のシアン化水素収率を長期間維持することが可能となった。本発明の触媒は、構造的に安定であり、モリブデン含有物の添加によって反応成績の回復は十分に果たされ、しかもこれを繰り返し適用できるため、この方法を組み合わせることによりさらに長期間の反応使用が可能となった。

【0008】

またモリブデン含有物の添加は、反応の初期に行っても良い。触媒は、組成、調製法等に

10

20

30

40

50

より、触媒表面の組成・構造を最適化して反応に供するのが一般的であるが、必ずしも常にそれが実現出来ているとは限らない。最初にモリブデン含有物を添加して反応すると目的生成物収率が高められることがある。これは、モリブデン含有物の添加補給も含めて触媒表面の組成・構造最適化を行ったことになるものと考えられる。

【0009】

従来の触媒は、前述のようにシアン化水素収率も不十分であり、また長期使用によって収率が低下したときにモリブデン含有物を添加しても性能の回復が不十分であったが、本発明により、高いシアン化水素収率を長期にわたり維持出来る方法が提供された。

【0010】

すなわち、本発明は、メタノールのアンモ酸化によりシアン化水素を製造するに際し、下記の実験式で表される組成の流動層触媒を用いることを特徴とするシアン化水素の製法、並びにその製造に当たってモリブデン含有物を添加しながら反応を行うことを特徴とするシアン化水素の製法に関する。

$Fe_a Sb_b Mo_c Bi_d Ke_e Ff Gg Hh Qq Rr Tt Ox (SiO_2)_y$

(式中、Fe、Sb、Mo、Bi及びKはそれぞれ鉄、アンチモン、モリブデン、ビスマス及びカリウムを示し、Fはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マンガン、コバルト、ニッケル、亜鉛及びカドミウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Gはクロム、アルミニウム、ガリウム及びインジウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Hはランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム及びサマリウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Qはチタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、タングステン、ゲルマニウム、錫及び鉛からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Rはリチウム、ナトリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Tは硼素、燐及びテルルからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Oは酸素、Siは珪素を、そして添字a、b、c、d、e、f、g、h、q、r、t、x及びyは原子比を示し、a=10のとき、b=5~60、c=5~50、d=0.15~5、e=0.1~5、f=2~35、g=0.05~10、h=0.05~10、h/c>0.02、q=0~10、r=0~5、t=0~5、x=上記各成分が結合して生成する金属酸化物の酸素の数、y=20~500であり、かつアンチモン酸鉄が結晶相として存在する。)

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明をより具体的に説明する。

本発明で用いる流動層触媒は、鉄、アンチモン、モリブデン、ビスマス、カリウム、F成分、G成分、H成分、シリカを必須成分とし、更にアンチモン酸鉄を結晶相として含むことが必須であり、それぞれの成分が所定の範囲内になれば本発明の目的を達成することは出来ない。アンチモン酸鉄は、特開平4-118051号公報、特開平10-231125号公報等に記載されている $FeSbO_4$ なる化学式で示される化合物であり、触媒のX線回折により存在を確認することが出来る。アンチモン酸鉄はシアン化水素収率向上、触媒物性の向上に必須である。ビスマスはシアン化水素収率が高く安定性の良い触媒を与えるために必須であり、そのための好ましい組成領域があることがわかった。カリウムは少なすぎると副生成物が増大し、シアン化水素収率の低下を招く。多すぎると反応速度の低下を来し、シアン化水素収率が低下する。F、G並びにH成分は触媒構造の安定化のために寄与し、添加量が少なすぎると触媒構造的に不安定になり、長期にわたり良好なシアン化水素収率を維持するのは困難となるし、添加量が多すぎるとシアン化水素収率は低下する。

【0012】

触媒成分としては、更に前記のQ、R及びT成分を加えることが出来る。これらは、それぞれに触媒構造の安定化、酸化還元特性の改善、酸・塩基性の調整等を目的に必要により添加される。Q成分としては、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タングステン等が、R成分としては、ナトリウム、ルビジウム、セシウム等が好ましい。T成分はシアン化水素選択性向上、副生成物の調整等を目的に必要により少量添加する。

【0013】

10

20

30

40

50

本発明の方法は、流動層反応により実施される。従って触媒は流動層反応に適する物性を有している必要がある。そのため担体成分として、シリカを用いる。

【0014】

本発明の触媒の調製方法は、前記の従来技術等に開示されている方法を適宜選択し適用すればよい。

【0015】

アンチモン酸鉄の調製法としては、種々提案されている。例えば、特開平4-118051号公報、特開平10-231125号公報等に記載の方法があり、これらの方法から選択して用いればよい。本発明の触媒の製造においては、これらの方法により、あらかじめアンチモン酸鉄を調製した後、他の触媒成分原料と混合することが重要である。アンチモン酸鉄の存在は、シアン化水素選択性向上、流動層触媒としての物性向上に寄与する。

10

【0016】

モリブデン成分の原料としては、酸化モリブデン、パラモリブデン酸アンモニウム等が、ビスマス成分の原料としては、酸化ビスマス、硝酸ビスマス、炭酸ビスマス、蔞酸ビスマス等が、鉄成分原料としては、硝酸鉄、蔞酸鉄等が、カリウム成分原料としては、硝酸カリウム、水酸化カリウム等が、F、G及びR成分原料としては、それぞれの酸化物、水酸化物、硝酸塩等が用いられる。H成分原料としては、それぞれの酸化物、水酸化物、硝酸塩、酸素酸またはその塩等が、T成分原料としては、硼素の場合は硼酸、無水硼酸など、燐の場合はオルト燐酸等が、またテルルの場合は金属テルル、二酸化テルル、三酸化テルル、テルル酸等が用いられる。シリカ原料としては、シリカゾル、ヒュームド・シリカ等が

20

【0017】

アンチモン酸鉄は他の成分原料と混合してスラリーを調製する。触媒原料を混合し、必要によりスラリーのpHを調整し、加熱処理等を加えて触媒スラリーを調製する。pHが比較的高い3~8に調整して製造するときには、スラリーのゲル化抑制を目的に特許2747920号公報記載の方法に準じてキレート剤例えばエチレンジアミン四酢酸、乳酸、クエン酸、酒石酸、グルコン酸等を共存させるのが良い。pHが比較的低い1~3に調整して製造する場合は必ずしもキレート剤の共存は必要ないが、少量加えることにより良好な結果が得られることがある。

【0018】

この様にして調製したスラリーを噴霧乾燥する。噴霧乾燥装置としては、回転円盤式、ノズル式等一般的なものでよい。条件を調節し、流動層触媒として好ましい粒径の触媒が得られるように行う。乾燥後、200~500 で焼成したのち、更に500~700 で0.1~20時間焼成する。焼成雰囲気は、酸素含有ガスが好ましい。空気中で行うのが便利であるが、酸素と窒素、炭酸ガス、水蒸気等とを混合して用いることも出来る。焼成には箱型炉、トンネル炉、回転炉、流動炉等が用いられる。

30

【0019】

この様にして製造される流動層触媒の粒径は、5~200 μ とするのが良い。モリブデン含有流動層触媒をシアン化水素の製造に用いる際に、前述のようにモリブデン含有物を反応中に添加することによって目的生成物の収率を維持する方法は知られている。しかし、安定な触媒構造を持った触媒に適用するのでなければ、その効果は十分に期待できない。本発明の触媒はこの種の反応が行われる400 を越える温度で長期間反応使用しても構造的にしっかりしているので、モリブデン含有物を添加することによって初期と同等ないしはそれ以上の反応成績を維持しつつ反応を継続することが出来る。このような構造的に安定な触媒といえども、反応条件下で少しずつモリブデン成分が触媒から揮発し、おそらく触媒構造が損傷を受けると思われ、これが決定的にならないうちにモリブデン含有物を添加することが必要である。ここで用いられるモリブデン含有物としては、金属モリブデン、三酸化モリブデン、モリブデン酸、ジモリブデン酸アンモニウム、パラモリブデン酸アンモニウム、オクタモリブデン酸アンモニウム、ドデカモリブデン酸アンモニウム、燐モリブデン酸、あるいはこれらモリブデン含有物を不活性物質または触媒に担持して用いても良

40

50

い。ガス状、液体状としても使用出来るが、これら固体のモリブデン成分を粉状として用いるのが実際的である。

【0020】

特にモリブデン成分を触媒に富化して用いる方法は有効である。この方法は添加したモリブデンの利用効率が良く、系内の酸化モリブデン析出などによるトラブル発生が抑制されるなど好ましい使用形態である。モリブデン富化触媒の製法は、前述の特公平2-56939号公報あるいは特開平11-33400号公報に記載の方法を適用することが出来る。

【0021】

これらモリブデン含有物は連続的にまたは断続的に時々反応器に加える。添加時期並びに添加量は反応の推移と操作性との関係から適宜決めればよいが、一時に添加する量は、充填触媒に対して、モリブデンとして0.05～2重量%の範囲とするのが良い。一時に多量に加えても、いたずらに反応系外へ逃散し無駄に消費されてしまう上、反応器内へ沈着堆積したり、熱交換器部へ付着したりして運転上問題を生じたりするので注意が必要である。

10

【0022】

メタノールのアンモ酸化は、通常、メタノール/アンモニア/酸素が1/0.9～1.3/0.8～10(モル比)の組成範囲の供給ガスを用い、反応温度370～500、反応圧力常圧～500kPaで行う。見掛け接触時間は0.1～20秒である。酸素源としては、空気を用いるのが便利であるが、これを水蒸気、炭酸ガス、飽和炭化水素等で希釈して用いても良いし、酸素で富化して用いても良い。

【0023】

20

【実施例】

以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明する。

【0024】

触媒の活性試験

メタノールのアンモ酸化によるシアン化水素合成を行って触媒の活性評価をした。

触媒流動部の内径が25mm、高さ400mmの流動層反応器に触媒を充填し、組成がモル比でメタノール / アンモニア / 空気 = 1 / 1.2 / 9.5 (酸素として2.0) の混合ガスをガス線速度4.5cm/secで送入した。反応圧力は100kPaとした。

なお、反応時にモリブデン含有物を適宜添加した。モリブデン含有物については、いくつかのモリブデン化合物並びにモリブデン成分を富化した触媒を用いて、充填触媒に対して、モリブデンとして0.1～0.2重量%を50～150時間の間隔で加えた。

30

【0025】

実施例、比較例中の接触時間及びシアン化水素収率は下記のように定義される。

接触時間(sec) = 見掛け嵩密度基準の触媒容積 (ml) / 反応条件に換算した供給ガス流量 (ml/sec)

シアン化水素収率(%) = 生成したシアン化水素のモル数 / 供給したメタノールのモル数 × 100

【0026】

実施例1

組成が、Fe₁₀ Sb_{9.2} Mo₁₅ Bi_{0.6} K_{0.3} Co_{2.25} Ni₆ Cr_{1.2} Ce_{0.6} P_{0.3}B_{0.30x}(SiO₂)₅₅(酸素の原子比xは他の元素の価数により自然に決まる値であるので、以降は酸素の原子比の記述を省略する。)である触媒を以下の様にして調製した。

40

純水3000gにパラモリブデン酸アンモニウム304.9gを溶解し、ついで85%磷酸2.9g及び無水硼酸1.2gをそれぞれ加える。この液へ3.3%硝酸270gに硝酸ピスマス33.5g、硝酸カリウム3.5g、硝酸コバルト75.4g、硝酸ニッケル200.9g、硝酸クロム55.3g、硝酸セリウム30g、クエン酸24.9gを溶解した液を混合した。別に純水270gに硝酸鉄76.8gとクエン酸25gを溶解した液を調製し、これに加えた。ついで20%シリカゾル1902.5gを加えた。このスラリーを攪拌しつつ15%アンモニア水を加え、pHを2に調整した。これを98℃で1.5時間加熱処理した。さらに別途調製した20%アンチモン酸鉄スラリー1198.5gを加えた。

【0027】

50

この様にして調製したスラリーを回転円盤式噴霧乾燥機で、入口温度330、出口温度160として噴霧乾燥した。この乾燥粒子を250 2時間、400 2時間熱処理し、最終的に670 3時間流動焼成した。

なお、ここに用いたアンチモン酸鉄スラリーは、次の様にして調製した。

硝酸(65重量%)1815gと純水1006gとを混合し、これに電解鉄粉218gを少しずつ加える。鉄粉が完全に溶解した後、三酸化アンチモン粉末625gを混合し、攪拌しつつ10%アンモニア水を滴下し、pHを1.8に調製した。このスラリーを攪拌しつつ98 3時間加熱した。このスラリーを噴霧乾燥機により入口温度330、出口温度160として乾燥後、250 2時間、400 2時間焼成した。さらに850 3時間窒素気流中で焼成した。焼成後、粉碎し、純水と混合して20%アンチモン酸鉄スラリーとした。以下の実施例、比較例でもこの様にして調製したアンチモン酸鉄スラリーを用いた。

10

【0028】

実施例2

組成がFe₁₀ Sb_{9.2} Mo₁₅ Bi_{0.6} K_{0.3} Ni_{8.25} Cr_{0.75} Ga_{0.45} Ce_{0.6} P_{0.3} (SiO₂)₅₅である触媒を実施例1と同様の方法により調製した。但し、ガリウム原料として硝酸ガリウムを使用し、最終焼成温度は530とした。

【0029】

実施例3

組成がFe₁₀ Sb_{8.6} Mo₂₀ Bi_{0.8} K_{0.4} Ni₈ Ca_{0.6} Zn_{0.4} Cr_{2.4} Al_{0.2} In_{0.2} La_{0.2} Ce_{0.6} Ge_{0.4} B_{0.4} (SiO₂)₇₀である触媒を実施例1と同様の方法により調製した。但しCa, Zn, Al, In, La, Geの各原料としてそれぞれの硝酸塩を使用し、最終焼成温度は540とした。

20

【0030】

実施例4

組成がFe₁₀ Sb_{8.0} Mo₂₅ Bi_{1.25} K_{0.75} Ni_{12.5} Mg_{2.5} Cr₁ Ce₁ Pr_{0.25} (SiO₂)₁₀₀である触媒を実施例1と同様の方法により調製した。但しMg, Prの原料としてそれぞれの硝酸塩を使用し、最終焼成温度は560とした。

【0031】

実施例5

組成がFe₁₀ Sb_{6.9} Mo₂₅ Bi_{1.25} K_{0.5} Ni_{12.5} Cr_{1.75} Ce_{1.25} Rb_{0.25} P_{0.25} B_{0.25} (SiO₂)₉₀である触媒を以下の様にして調製した。

30

純水3000gにパラモリブデン酸アンモニウム352.8gを溶解し、ついで85%リン酸2.3g及び無水硼酸1.2gを加える。この液と3.3%硝酸270gに硝酸ピスマス48.5g、硝酸カリウム4.0g、硝酸ニッケル290.5g、硝酸クロム56.0g、硝酸セリウム43.4g、硝酸ルビジウム2.9g、クエン酸25gを溶解した液とを混合した。ついで20%シリカゾル2161.1gを加えて、攪拌しつつ15%アンモニア水を滴下しpHを7.7に調整した。

これを98 1.5時間加熱処理した。別に純水270gに硝酸鉄121.1gとクエン酸25gを溶解した液を調製し、加熱処理後のスラリーに加え、さらに、別途調製した20%アンチモン酸鉄スラリー623.5gを加えた。

【0032】

この様にして調製したスラリーを回転円盤式噴霧乾燥機で、入口温度330、出口温度160として噴霧乾燥した。この乾燥粒子を250 2時間、400 2時間加熱処理し、最終的に560 3時間流動焼成した。

40

【0033】

実施例6

組成が、Fe₁₀ Sb_{7.7} Mo₃₀ Bi_{1.2} K_{0.9} Ni_{16.5} Cr_{1.2} Ce_{2.4} W_{1.5} P_{0.6} (SiO₂)₁₁₀である触媒を以下の様にして調製した。

純水3000gにパラタングステン酸アンモニウム25.5gを溶解し、ついでパラモリブデン酸アンモニウム344.8gを混合溶解し、さらに85%リン酸4.5gを加えた。この液と3.3%硝酸270gに硝酸ピスマス37.9g、硝酸カリウム5.9g、硝酸ニッケル312.4g、硝酸クロム31.3g、硝酸セリウム67.8g、クエン酸25gを溶解した液を混合した。ついで20%シリカゾル2151.7gを混

50

合した。このスラリーを攪拌しつつ15%アンモニア水を滴下し、pH5に調整した。これを環流下98 1.5時間加熱処理した。別に純水270gに硝酸鉄78.9gとクエン酸25gを溶解して調製した液を加熱処理後のスラリーに加え、さらに別途調製した20%アンチモン酸鉄スラリー567.5gを加えた。

【0034】

この様にして調製したスラリーを回転円盤式噴霧乾燥機で、入口温度330、出口温度160の条件下に噴霧乾燥した。この乾燥粒子を250で2時間、400で2時間熱処理し、最終的に570で3時間流動焼成した。

【0035】

実施例7

組成がFe₁₀ Sb_{4.4} Mo₃₀ Bi_{1.2} K_{0.6} Mg₃ Ni_{10.5} Mn_{1.5} Cr_{1.2} Ce_{1.2} Nb_{0.3} (SiO₂)₁₅₀である触媒を実施例6と同様の方法により調製した。但し、Mg, Mn原料は硝酸塩、Nb原料は遷酸水素ニオブを使用し、最終焼成温度は530とした。

【0036】

実施例8

組成がFe₁₀ Sb_{7.4} Mo₃₀ Bi_{1.5} K_{0.6} Co₃ Ni_{13.5} Cr_{2.4} Ce_{2.1} Cs_{0.3} P_{0.3} (SiO₂)₁₂₀である触媒を実施例6と同様の方法により調製した。但し、Co, Csの原料として硝酸塩を使用し、最終焼成温度は520とした。

【0037】

実施例9

組成がFe₁₀ Sb_{7.2} Mo₃₅ Bi_{1.4} K_{1.05} Ni₂₁ Cr_{2.45} Ce_{1.4} Nd_{0.35} Zr_{0.7} P_{0.7} (SiO₂)₁₂₅である触媒を実施例6と同様の方法により調製した。但し、Nd原料は硝酸塩、Zrはオキシ硝酸ジルコニウムを使用し、最終焼成温度は510とした。

【0038】

実施例10

組成がFe₁₀ Sb_{7.5} Mo₄₀ Bi₂ K₁ Ni₂₄ Cr_{2.8} Ce_{1.6} Sm_{0.4} V_{0.4} Te_{0.8} (SiO₂)₁₄₀である触媒を実施例6と同様の方法により調製した。但し、Sm原料は硝酸塩、V原料はメタバナジン酸アンモニウム、Te原料はテルル酸を使用し、最終焼成温度は540とした。

【0039】

比較例1

組成がFe₁₀ Sb_{9.2} Mo₁₅ Bi_{0.6} K_{0.3} Ni_{8.25} P_{0.3} (SiO₂)₅₅である触媒を実施例1と同様の方法により調製した。

【0040】

比較例2

組成がFe₁₀ Sb_{9.2} Mo₁₅ Bi_{0.6} K_{0.3} Ni_{8.25} La_{0.3} Ce_{0.6} P_{0.3} O_{90.1} (SiO₂)₅₅である触媒を実施例1と同様の方法により調製した。但し、La原料は硝酸塩を使用し、最終焼成温度は530とした。

【0041】

比較例3

組成がFe₁₀ Sb_{7.4} Mo₃₀ Bi_{1.5} K_{0.6} Co₃ Ni_{13.5} Cr_{2.4} P_{0.3} (SiO₂)₁₁₀である触媒を実施例6と同様の方法により調製した。但し、Co原料は硝酸塩を使用した。

【0042】

比較例4

組成がFe₁₀ Sb_{7.4} Mo₃₀ Bi_{1.5} K_{0.6} Co₃ Ni_{13.5} Cr_{2.4} Ce_{0.3} P_{0.3} (SiO₂)₁₁₀である触媒を実施例6と同様の方法により調製した。但し、Co原料は硝酸塩を使用し、最終焼成温度は530とした。

【0043】

なお、実施例7~10及び比較例3~4に用いたモリブデン富化触媒は、それぞれの触媒をベースにパラモリブデン酸アンモニウム水溶液を含浸後、乾燥、焼成して調製したものである。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 4 】

これら実施例並びに比較例の触媒を用い、上記の反応条件下、メタノールのアンモ酸化反応をおこなった。

結果を下表に示した。

【 0 0 4 5 】

【 表 1 】

	触媒組成(原子比)														焼成条件				反応条件 HCN収率 [%]				添加モリブデンの形態
	Fe	Sb	Mo	Bi	K	F	G	H	Q	R	T	SiO ₂	h/c	温度 [°C]	時間 [hr]	温度 [°C]	接触時間 [sec.]	経過時間 [hr]					
	10	9.2	15	0.6	0.3	Ni 6 Co 2.25	Cr 1.2	Ce 0.6			P 0.3 B 0.3	55	0.04	550	3	430	0.2	5	100	200			
実施例 1	10	9.2	15	0.6	0.3	Ni 6 Co 2.25	Cr 1.2	Ce 0.6			P 0.3 B 0.3	55	0.04	550	3	430	0.2	5	100	200	パラモリブデン酸 アンモニウム		
2	10	9.2	15	0.6	0.3	Ni 8.25	Cr 0.75 Ga 0.45	Ce 0.6			P 0.3	55	0.04	530	3	430	0.2	86.7	86.8		三酸化 モリブデン		
3	10	8.6	20	0.8	0.4	Ni 8 Ca 0.6 Zn 0.4	Cr 2.4 Al 0.2 In 0.2	Ce 0.6 La 0.2	Ge 0.4		B 0.4	70	0.04	540	3	430	0.15	87.1	87.1	87.1	モリブデン 富化触媒		
4	10	8	25	1.25	0.75	Ni 12.5 Mg 2.5	Cr 1	Ce 1	Pr 0.25			100	0.05	560	3	430	0.2	82.7	82.5	82.5	三酸化 モリブデン		
5	10	6.9	25	1.25	0.5	Ni 12.5	Cr 1.75	Ce 1.25		Rb 0.25 B 0.25	P 0.25	90	0.05	560	3	430	0.2	83.9	83.7	83.8	パラモリブデン酸 アンモニウム		
6	10	7.7	30	1.2	0.9	Ni 16.5	Cr 1.2	Ce 2.4	W 1.5		P 0.6	110	0.08	570	3	430	0.2	84.2	84.3	84.1	パラモリブデン酸 アンモニウム		
7	10	4.4	30	1.2	0.6	Ni 10.5 Mg 3 Mn 1.5	Cr 1.2	Ce 1.2	Nb 0.3			150	0.04	530	3	430	0.15	81.5	81.6	81.6	モリブデン 富化触媒		
8	10	7.4	30	1.5	0.6	Ni 13.5 Co 3	Cr 2.4	Ce 2.1		Cs 0.3	P 0.3	120	0.07	520	3	430	0.1	86.1	85.9	86.0	モリブデン 富化触媒		
9	10	7.2	35	1.4	1.05	Ni 21	Cr 2.45	Ce 1.4 Nd 0.35	Zr 0.7		P 0.7	125	0.05	510	3	430	0.1	82.4	82.2	82.4	モリブデン 富化触媒		
10	10	7.5	40	2	1	Ni 24	Cr 2.8	Ce 1.6 Sm 0.4	V 0.4		Te 0.8	140	0.05	540	3	430	0.2	83.9	84.0	84.0	モリブデン 富化触媒		
比較例 1	10	9.2	15	0.6	0.3	Ni 8.25					P 0.3	55	0	550	3	430	0.15	79.2	79.0	78.6	パラモリブデン酸 アンモニウム		
2	10	9.2	15	0.6	0.3	Ni 8.25		Ce 0.6 La 0.3			P 0.3	55	0.06	530	3	430	0.1	76.1	75.4	74.4	パラモリブデン酸 アンモニウム		
3	10	7.4	30	1.5	0.6	Ni 13.5 Co 3	Cr 2.4				P 0.3	110	0	570	3	430	0.2	78.8	78.1	77.2	モリブデン 富化触媒		
4	10	7.4	30	1.5	0.6	Ni 13.5 Co 3	Cr 2.4	Ce 0.3			P 0.3	110	0.01	530	3	430	0.2	82.1	81.3	80.0	モリブデン 富化触媒		

【発明の効果】

本発明のシアン化水素の製法は、高いシアン化水素収率を与えると共に、触媒構造が安定なものであるため、反応の経時安定性が向上し、モリブデン成分を補給添加する事により長期にわたり触媒性能維持が可能である。