

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6968182号  
(P6968182)

(45) 発行日 令和3年11月17日(2021.11.17)

(24) 登録日 令和3年10月28日(2021.10.28)

(51) Int.Cl.	F I
<b>BO1J 23/887 (2006.01)</b>	BO1J 23/887 Z
<b>BO1J 37/00 (2006.01)</b>	BO1J 37/00 F
<b>BO1J 37/08 (2006.01)</b>	BO1J 37/08
<b>BO1J 37/16 (2006.01)</b>	BO1J 37/16
<b>C07C 253/26 (2006.01)</b>	C07C 253/26

請求項の数 19 (全 21 頁) 最終頁に続く

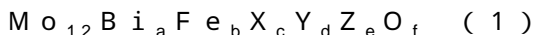
(21) 出願番号	特願2019-540113 (P2019-540113)	(73) 特許権者	000000033
(86) (22) 出願日	平成31年2月21日 (2019.2.21)		旭化成株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2019/006650		東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(87) 国際公開番号	W02019/187840	(74) 代理人	100079108
(87) 国際公開日	令和1年10月3日 (2019.10.3)		弁理士 稲葉 良幸
審査請求日	令和1年7月24日 (2019.7.24)	(74) 代理人	100109346
審査番号	不服2020-2710 (P2020-2710/J1)		弁理士 大貫 敏史
審査請求日	令和2年2月28日 (2020.2.28)	(74) 代理人	100117189
(31) 優先権主張番号	特願2018-68563 (P2018-68563)		弁理士 江口 昭彦
(32) 優先日	平成30年3月30日 (2018.3.30)	(74) 代理人	100134120
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		弁理士 内藤 和彦
早期審査対象出願		(72) 発明者	飯塚 ちひろ
			東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
		(72) 発明者	福澤 章喜
			東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒、触媒の製造方法、アクリロニトリルの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1)で表される金属酸化物と、  
前記金属酸化物を担持するシリカ担体と、  
を含む、プロピレンのアンモ酸化反応用触媒であって、  
前記触媒が、粒子状であり、  
前記触媒を粉砕せずに行うX線回折分析において、 $2\theta = 22.9 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度をP、 $2\theta = 26.6 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度をRとした場合、 $P/R$ が0.10以下である、触媒。



(式(1)中、Xは、ニッケル並びに、コバルト又はマグネシウムであり、

Yは、セリウムであり、

Zは、ルビジウムであり、

a、b、c、d及びeは、それぞれ、 $0.1 \leq a \leq 2.0$ 、 $0.1 \leq b \leq 4.0$ 、 $0.1 \leq c \leq 10.0$ 、 $0.1 \leq d \leq 3.0$ 、及び $0.01 \leq e \leq 2.0$ を満たし、

fは、存在する他の元素の原子価要求を満足させるのに必要な酸素の原子数である。)

【請求項2】

$P/R$ が0.09以下である、請求項1に記載の触媒。

【請求項3】

$P/R$ が0.08以下である、請求項1に記載の触媒。

## 【請求項 4】

P / R が 0 . 0 7 以下である、請求項 1 に記載の触媒。

## 【請求項 5】

X 線回折分析において、 $2\theta = 28.0 \pm 0.1^\circ$  のピーク強度を Q、 $2\theta = 26.6 \pm 0.2^\circ$  のピーク強度を R とした場合、Q / R が 0 . 0 6 以上である、請求項 1 に記載の触媒。

## 【請求項 6】

Q / R が 0 . 0 7 以上である、請求項 5 に記載の触媒。

## 【請求項 7】

Q / R が 0 . 0 8 以上である、請求項 5 に記載の触媒。

10

## 【請求項 8】

式 ( 1 ) 中、a が、 $0.1 < a < 0.7$  を満たす、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の触媒。

## 【請求項 9】

式 ( 1 ) 中、X が ニッケル及びマグネシウム である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の触媒。

## 【請求項 10】

前記シリカ担体の含有量が 40 ~ 60 質量% である、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の触媒。

## 【請求項 11】

粒子径が 10 ~ 150  $\mu\text{m}$  である、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の触媒。

20

## 【請求項 12】

流動床反応器で用いられる、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の触媒。

## 【請求項 13】

Mo、Bi、Fe を含むスラリーを噴霧乾燥し、乾燥粒子を得る工程と、前記乾燥粒子を空気中で焼成し、さらに酸素とアンモニアを含み、且つ水分量が 0 . 1 ~ 9 体積% であるガスの存在下で処理する工程と、を含む、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の触媒の製造方法。

## 【請求項 14】

請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の触媒の存在下、プロピレンと、分子状酸素と、アンモニアと、を反応させる工程を含む、アクリロニトリルの製造方法。

30

## 【請求項 15】

流動床反応器により実施する、請求項 14 に記載のアクリロニトリルの製造方法。

## 【請求項 16】

プロピレンに対するアンモニア及び空気のモル比は、プロピレン / アンモニア / 空気の比で、 $1.0 / (0.8 \sim 2.5) / (7.0 \sim 12.0)$  の範囲である、請求項 14 又は 15 に記載のアクリロニトリルの製造方法。

## 【請求項 17】

プロピレンに対するアンモニア及び空気のモル比は、プロピレン / アンモニア / 空気の比で、 $1.0 / (0.8 \sim 1.4) / (8.0 \sim 11.0)$  の範囲である、請求項 14 又は 15 に記載のアクリロニトリルの製造方法。

40

## 【請求項 18】

反応を 300 ~ 550 の温度範囲で実施する、請求項 14 ~ 17 のいずれか一項に記載のアクリロニトリルの製造方法。

## 【請求項 19】

反応を 400 ~ 500 の温度範囲で実施する、請求項 14 ~ 18 のいずれか一項に記載のアクリロニトリルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

50

本発明は、触媒、触媒の製造方法、アクリロニトリルの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

アクリロニトリルを製造する方法として、プロピレンをアンモ酸化する方法が知られている。また、このアンモ酸化によって、アクリロニトリルと共にシアン化水素を得ることができる。

アンモ酸化用の触媒としては、モリブデン、ビスマス及び鉄を含む酸化物触媒や、アンチモン及び鉄を含む酸化物触媒が利用されており、これらの基本的な組成を有する触媒に対して、アンモ酸化反応の効率を向上させることを目的に様々な改良が加えられている。

【0003】

例えば、特許文献1に記載の、X線回折分析において特定のピーク状態を形成する触媒は、高いアクリロニトリル選択率を示し、長時間の反応においても活性、選択率が低下しにくいとされている。また、特許文献2に記載の特定の金属を含み、且つ、X線回折分析において特定のピーク状態を有する触媒は、プロピレン、イソブテン又は3級ブタノールのアンモ酸化反応において、副反応生成物として生じるCO<sub>2</sub>及びCOの生成反応を抑制し、目的物の選択率の低下を抑制できるとされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2016-120468号公報

【特許文献2】特開2012-245484号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

アクリロニトリル及びシアン化水素の製造において、一般的に原料のプロピレンに対し、アンモニアを過剰に使用する必要がある。アンモニアを過剰に使用することによって、アクリロニトリル及びシアン化水素の製造にかかるコストが高くなる。したがって、アンモニアを効率よく反応させ、アクリロニトリル及びシアン化水素の生産性を上げることが課題となっている。

【0006】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、アクリロニトリル及びシアン化水素を製造するアンモ酸化反応において、アンモニアを効率的に変換し、アクリロニトリル及びシアン化水素の生産性を上げることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定の金属種を少なくとも含み、X線回折分析におけるピーク強度の比が特定の範囲である触媒は、アクリロニトリル及びシアン化水素を製造するアンモ酸化反応において、アンモニアを効率的に変換できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下のとおりである。

【0008】

[1]

Mo、Bi、Feを含む触媒であって、

X線回折分析において、 $2\theta = 22.9 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度をP、 $2\theta = 26.6 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度をRとした場合、 $P/R$ が0.10以下である、触媒。

[2]

Mo、Bi、Feを含む触媒であって、

X線回折分析において、 $2\theta = 28.0 \pm 0.1^\circ$ のピーク強度をQ、 $2\theta = 26.6 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度をRとした場合、 $Q/R$ が0.06以上である、[1]に記載の触媒。

10

20

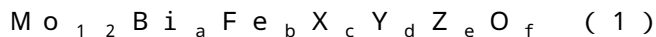
30

40

50

[ 3 ]

式(1)で表される、[ 1 ]又は[ 2 ]に記載の触媒。



(式(1)中、Xは、ニッケル、コバルト、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム、バリウム及びタングステンからなる群より選ばれる1種以上の元素であり、

Yは、セリウム、クロム、ランタン、ネオジウム、イットリウム、プラセオジウム、サマリウム、アルミニウム、ホウ素、ガリウム及びインジウムからなる群より選ばれる1種以上の元素であり、

Zは、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群より選ばれる1種以上の元素であり、

a、b、c、d及びeは、それぞれ、 $0 \leq a < 2.0$ 、 $0 \leq b < 4.0$ 、 $0 \leq c < 10.0$ 、 $0 \leq d < 3.0$ 、及び $0 \leq e < 2.0$ を満たし、

fは、存在する他の元素の原子価要求を満足させるのに必要な酸素の原子数である。)

[ 4 ]

式(1)中、aが、 $0 \leq a < 0.7$ を満たす、[ 3 ]に記載の触媒。

[ 5 ]

さらにシリカを含む、[ 1 ] ~ [ 4 ]のいずれかに記載の触媒。

[ 6 ]

Mo、Bi、Feを含むスラリーを噴霧乾燥し、乾燥粒子を得る工程と、

前記乾燥粒子を空气中で焼成し、さらに酸素とアンモニアを含み、且つ水分量が0.1 ~ 9体積%であるガスの存在下で処理する工程と、を含む、[ 1 ] ~ [ 5 ]のいずれかに記載の触媒の製造方法。

[ 7 ]

Mo、Bi、Feを含むスラリーを噴霧乾燥し、乾燥粒子を得る工程と、

前記乾燥粒子を空气中で焼成し、さらに還元ガス及び酸素存在下で処理する工程と、を含む、[ 1 ] ~ [ 5 ]のいずれかに記載の触媒の製造方法。

[ 8 ]

還元ガスに対する酸素の量(酸素/還元ガス比)が、還元ガスが完全に燃焼する化学量論比の0.3 ~ 0.95倍である、[ 7 ]に記載の触媒の製造方法。

[ 9 ]

[ 1 ] ~ [ 5 ]のいずれかに記載の触媒の存在下、プロピレンと、分子状酸素と、アンモニアと、を反応させる工程を含む、アクリロニトリルの製造方法。

[ 10 ]

流動床反応器により実施する、[ 9 ]に記載のアクリロニトリルの製造方法。

[ 11 ]

プロピレンに対するアンモニア及び空気のモル比は、プロピレン/アンモニア/空気の比で、 $1.0 / (0.8 \sim 2.5) / (7.0 \sim 12.0)$ の範囲である、[ 9 ]又は[ 10 ]に記載のアクリロニトリルの製造方法。

[ 12 ]

反応を300 ~ 550 の温度範囲で実施する、[ 9 ] ~ [ 11 ]のいずれかに記載のアクリロニトリルの製造方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明の触媒によれば、プロピレンをアンモ酸化する工程を含む製造方法において、アンモニアを効率的に反応させることができ、プロピレンのアンモ酸化の生成物であるアクリロニトリル及びシアン化水素の生産性を向上できる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の触媒のX線回折分析によって得られるスペクトルを模式的に表した図である。

10

20

30

40

50

## 【発明を実施するための形態】

## 【0011】

以下、本発明の実施の形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の本実施形態に制限されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。なお、本明細書において、「～」を用いてその前後に数値又は物性値を挟んで表現する場合、その前後の値を含むものとして用いる。例えば「 $1 \sim 100$ 」との数値範囲の表記は、その上限値「 $100$ 」及び下限値「 $1$ 」の双方を包含するものとする。また、他の数値範囲の表記も同様である。

## 【0012】

## [触媒]

本実施形態の触媒は、Mo、Bi、Feを含む触媒であって、当該触媒のX線回折分析において、 $2\theta = 22.9 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度をP、 $2\theta = 26.6 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度をRとした場合、 $P/R$ が $0.10$ 以下である、触媒である。

本実施形態の触媒をプロピレンのアンモ酸化に用いることにより、反応基質であるアンモニアを効率的に反応させることができる。

## 【0013】

また、本実施形態の触媒は、当該触媒のX線回折分析において、 $2\theta = 28.0 \pm 0.1^\circ$ のピーク強度をQ、 $2\theta = 26.6 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度をRとした場合、 $Q/R$ が $0.03$ 以上であることが好ましい。

## 【0014】

本実施形態の触媒は、X線回折分析において特有のピークを示す。

本実施形態におけるX線回折分析では、対陰極にCuK $\alpha$ 線をX線源とし、図1に模式的に示すようなスペクトルが得られる。このとき、縦軸は回折X線強度であり、横軸は $2\theta$ 値である。なお、図1に示すスペクトルは、本実施形態の触媒のX線回折分析におけるピーク強度P、Q、Rを説明するための模式図であり、本発明を限定することを意図していない。

本実施形態における $2\theta = 22.9 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度Pとは、図1に示すように、回折パターン上の $2\theta = 22.9 \pm 0.2^\circ$ のピークトップである点Pと、点Pから垂線をベースラインへ下ろした際の交点Aにおける回折X線強度との差であり、線分PAの大きさに相当する。

また、 $2\theta = 28.0 \pm 0.1^\circ$ のピーク強度Qとは、図1に示すように、回折パターン上の $2\theta = 28.0 \pm 0.1^\circ$ のピークトップである点Qと、点Qから垂線をベースラインへ下ろした際の交点Bにおける回折X線強度との差であり、線分QBの大きさに相当する。

さらに、 $2\theta = 26.6 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度Rとは、図1に示すように、回折パターン上の $2\theta = 26.6 \pm 0.2^\circ$ のピークトップである点Rと、点Rから垂線をベースラインへ下ろした際の交点Cにおける回折X線強度との差であり、線分RCの大きさに相当する。

本明細書におけるピークトップとは、所定の $2\theta$ の範囲内のスペクトルにおいて、極大値を示す位置を意味する。所定の $2\theta$ の範囲内にピークトップが複数存在するとき、本明細書におけるピークトップは、最も極大値が大きいピークにおけるピークトップである。

## 【0015】

ベースラインとは、例えば $2\theta = 10^\circ \sim 15^\circ$ 付近のピークの無いポイントと、 $2\theta = 35^\circ \sim 40^\circ$ のピークの無いポイントを結んだ線である。

なお、上記「ピークの無いポイント」とは、XRD測定において、縦軸に回折X線強度を取り、横軸に $2\theta$ を取ったチャートにおけるいわゆるベースライン上のポイントを意味し、ピークの存在しないポイントを示す。通常、XRD測定においては、あるレベルのノイズ等を含むので、ピークの無い（回折点が無い）箇所でもあるレベルの回折X線強度を示す。そこで、測定機器の計算、すなわち、全体の分析結果からノイズ、バックグラウンドを計算することにより、回折X線強度がほぼゼロのラインを機械的に求め、これをベー

10

20

30

40

50

スラインとする。

また、ベースラインが 2θ を示す X 軸に対して著しく傾いているような場合には、測定に用いた XRD 装置付属の解析ソフトを用いて、ベースラインが X 軸に対して平行になるよう適宜チャートを補正し、P、Q、R 各々のピーク強度を定めることができる。

【0016】

本実施形態における P/R は、2θ = 22.9 ± 0.2° のピーク強度 P と、2θ = 26.6 ± 0.2° のピーク強度 R との比であり、上記ピーク強度 P を上記ピーク強度 R で除した値である。P/R は、0.10 以下であり、好ましくは 0.09 以下であり、より好ましくは 0.08 以下であり、さらに好ましくは 0.07 以下である。P/R の下限は、特に制限されないが、通常 0 以上であればよい。また、P/R の下限は、0.01 以上でもよく、0.03 以上でもよく、0.05 以上でもよい。P/R を 0.10 以下とすることにより、アンモニア変換効率及びシアン化水素の収率を向上させることができる。

10

また、P/R の範囲は、0 以上 0.10 以下であってもよく、0.01 以上 0.10 以下であってもよく、0.03 以上 0.10 以下であってもよく、0.05 以上 0.10 以下であってもよく、0.05 以上 0.09 以下であってもよい。

【0017】

本実施形態における Q/R は、2θ = 28.0 ± 0.1° のピーク強度 Q と、2θ = 26.6 ± 0.2° のピーク強度 R との比であり、上記ピーク強度 Q を上記ピーク強度 R で除した値である。Q/R は、好ましくは 0.03 以上であり、より好ましくは 0.06 以上であり、さらに好ましくは 0.08 以上であり、よりさらに好ましくは 0.10 以上である。Q/R の上限は、特に制限されないが、通常 0.30 以下であればよい。Q/R の上限は、0.28 以下でもよく、0.25 以下でもよい。

20

また、Q/R の範囲は、0.03 以上 0.30 以下であってもよく、0.06 以上 0.30 以下であってもよく、0.08 以上 0.30 以下であってもよく、0.10 以上 0.30 以下であってもよく、0.10 以上 0.28 以下であってもよい。

【0018】

P/R、又は、P/R 及び Q/R を上記の範囲とすることにより、アンモニア変換効率及びシアン化水素の収率が向上するとともに、アクリロニトリル収率とシアン化水素収率の合計における、アクリロニトリル収率の割合を高めることができる。また、Q/R を 0.06 以上とすることにより、アクリロニトリル収率とシアン化水素収率の合計における、アクリロニトリル収率の割合を一層高めることができる。

30

P/R を 0.10 以下に、及び Q/R を 0.03 以上に制御する方法としては、例えば、Mo、Bi、Fe を含む触媒における還元度を高くするよう調整する方法等が挙げられる。

【0019】

本実施形態の触媒は、少なくとも Mo、Bi、Fe を含んでいれば特に制限されず、その他の元素を含んでもよい。

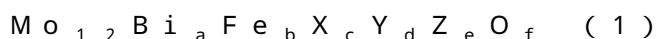
その他の元素としては、例えば、マグネシウム等やアルカリ金属等が挙げられる。

例えば、マグネシウムを含むことによって、結晶相を安定化させることができ、流動床反応に供した際の性能低下につながる結晶相の劣化を抑える傾向にある。アルカリ金属を含むことによって、副生成物の生成を抑えたり、触媒の焼成温度を好ましい領域に保ったりする傾向にある。

40

【0020】

本実施形態の触媒は、式(1)で表される触媒であることが好ましい。



【0021】

式(1)中、X は、ニッケル、コバルト、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム、バリウム及びタングステンからなる群より選ばれる 1 種以上の元素であり、

Y は、セリウム、クロム、ランタン、ネオジウム、イットリウム、プラセオジウム、サマリウム、アルミニウム、ホウ素、ガリウム及びインジウムからなる群より選ばれる 1 種以上

50

の元素であり、

Zは、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群より選ばれる1種以上の元素であり、

a、b、c、d及びeは、それぞれ、 $0.1 \leq a \leq 2.0$ 、 $0.1 \leq b \leq 4.0$ 、 $0.1 \leq c \leq 10.0$ 、 $0.1 \leq d \leq 3.0$ 、及び $0.01 \leq e \leq 2.0$ を満たし、

fは、存在する他の元素の原子価要求を満足させるのに必要な酸素の原子数である。

なお、本実施形態の触媒は、上記以外の元素をさらに含んでもよい。

#### 【0022】

モリブデン12原子に対するビスマスの原子比aは、 $0.1 \leq a \leq 2.0$ 、好ましくは $0.1 \leq a \leq 0.7$ であり、より好ましくは $0.15 \leq a \leq 0.7$ である。

aが0.1以上2.0以下であることにより、アクリロニトリル及びシアン化水素を製造する収率が高くなり、反応の安定性も優れる傾向にある。

#### 【0023】

モリブデン12原子に対する鉄の原子比bは、 $0.1 \leq b \leq 4.0$ 、好ましくは $0.5 \leq b \leq 3.5$ であり、より好ましくは $1.0 \leq b \leq 3.5$ である。

モリブデン12原子に対する元素Xの原子比cは、 $0.1 \leq c \leq 10.0$ であり、好ましくは $3.0 \leq c \leq 9.0$ であり、より好ましくは $4.0 \leq c \leq 8.5$ である。元素Xは、ニッケル、コバルト、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム、バリウム及びタングステンからなる群より選ばれる1種以上である。

モリブデン12原子に対する元素Yの原子比dは、 $0.1 \leq d \leq 3.0$ であり、好ましくは $0.2 \leq d \leq 2.0$ であり、より好ましくは $0.3 \leq d \leq 1.5$ である。元素Yは、セリウム、クロム、ランタン、ネオジム、イットリウム、プラセオジウム、サマリウム、アルミニウム、ホウ素、ガリウム及びインジウムからなる群より選ばれる1種以上である。

モリブデン12原子に対する元素Zの原子比eは、 $0.01 \leq e \leq 2.0$ であり、好ましくは $0.05 \leq e \leq 1.5$ である。元素Zは、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群より選ばれる1種以上の元素である。

また、モリブデン12原子に対する酸素の原子比fは、存在する他の元素の原子価要求を満足させるのに必要な酸素の原子数であればよい。

#### 【0024】

本実施形態の触媒は、金属酸化物が担体に担持されてのものであってもよい。アンモ酸化物触媒の担体としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア等の酸化物が用いられるが、目的物の選択性の低下が小さく、形成した触媒粒子の耐摩耗性、粒子強度が良好となる観点から、シリカが好適である。すなわち、本実施形態の触媒の好ましい態様の一つは、さらにシリカを含む触媒である。

シリカ担体の量は、シリカ担体と金属酸化物の合計質量に対して通常20質量%～80質量%、好ましくは30質量%～70質量%、さらに好ましくは40質量%～60質量%の範囲で用いられる。

シリカ担体の原料としては特に限定されないが、例えば、シリカゾル(コロイダルシリカとも呼ばれる)、粉末状シリカ等が挙げられる。シリカ担体の原料としては、取り扱いの容易さの観点から、シリカゾルが好ましい。シリカゾルに含まれるシリカの平均一次粒子径は特に限定されない。また、シリカ担体としては、異なる平均一次粒子径を有するシリカゾルを混合して使用してもよい。

#### 【0025】

##### [触媒の製造方法]

本実施形態の触媒は、Mo、Bi、Feを含むスラリーを噴霧乾燥し、乾燥粒子を得る工程と、前記乾燥粒子を空気中で焼成し、さらに酸素とアンモニアを含み、且つ水分量が0.1～9体積%であるガスの存在下で処理する工程と、を含む、製造方法(以下、第一の製造方法ともいう)によって、製造することができる。

#### 【0026】

また、本実施形態の触媒は、Mo、Bi、Feを含むスラリーを噴霧乾燥し、乾燥粒子

10

20

30

40

50

を得る工程と、前記乾燥粒子を空气中で焼成し、さらに還元ガス及び酸素存在下で処理する工程とを、含む、製造方法（以下、第二の製造方法ともいう）によって、製造することもできる。

【0027】

第一及び第二の製造方法におけるMo、Bi、Feを含むスラリーは、触媒の原料と、溶媒とを混合することにより得られる。溶媒は水であることが好ましく、上記スラリーは水性スラリーであることが好ましい。担体にシリカを用いる場合は、シリカを含んだ水溶液に対してモリブデンを含んだ水溶液を混合攪拌し、その後、ビスマス及び他の金属を含んだ溶液を混合攪拌する調製法が好ましく用いられる。

また、各原料の溶液やスラリー調製時に添加剤を加えることも可能である。添加剤としては、例えば、有機酸等が挙げられる。

10

【0028】

スラリーを調製するためのモリブデン、ビスマス、鉄、また、任意で含んでいてもよい、セリウム、ニッケル、コバルト、マグネシウム、亜鉛、カリウム、ルビジウム、及びセシウム等の、触媒を構成する各元素の原料は、水又は硝酸に可溶性の塩であればよく、各金属のアンモニウム塩、硝酸塩、塩酸塩、硫酸塩、有機酸塩等が挙げられる。

モリブデンを含む原料としてはアンモニウム塩が好適に用いられ、ビスマス、セリウム、鉄、ニッケル、マグネシウム、亜鉛、カリウム、ルビジウム、及びセシウムを含む原料としては硝酸塩が好適に用いられる。

【0029】

20

第一及び第二の製造方法におけるMo、Bi、Feを含むスラリーは噴霧乾燥され、乾燥粒子が調製される。

噴霧乾燥では、上記スラリーを噴霧乾燥して球状の粒子が得られる。水性スラリーの噴霧は、工業的に通常用いられる遠心方式、二流体ノズル方式、高圧ノズル方式等の方法により行うことができ、遠心方式により行うことが好ましい。乾燥には加熱された空気を用いることが好ましく、乾燥のための熱源としてはスチーム、電気ヒーター等が挙げられる。乾燥機の入口温度は、好ましくは100～400、より好ましくは150～300である。乾燥機の出口温度は、好ましくは100～180、より好ましくは110～170である。

【0030】

30

上述のように得られた乾燥粒子は、空气中で焼成される。

乾燥粒子の空气中での焼成は、好ましくは150～750の範囲の温度で焼成され、特に条件の制限はないが、好ましくは前段焼成、後段焼成に分けて焼成が行われる。前段焼成においては、150～450、30分～10時間の条件で焼成が行われるのが好ましく、後段焼成においては、500～700、好ましくは520～650、1時間～20時間の条件で焼成が行われるのが好ましい。焼成の際の雰囲気ガスとしては、空気が用いられる。空气中での焼成には、電気炉等の焼成炉を用いることができる。

【0031】

前述のとおり、本実施形態における触媒はP/Rが0.10以下である。このような触媒を得る手段としては、例えば、Mo、Bi、Feを含む触媒における還元度を高くするよう調整する方法等が挙げられる。

40

【0032】

具体的には、例えば、焼成に続き、酸素とアンモニア（アンモニアガス）を含み、水分量が0.1～9体積%であるガスを供給し、これらのガスの存在下で処理する方法が挙げられる（第一の製造方法）。酸素としては、空気を用いることが好ましい。また、上記ガスは、酸素、アンモニア、水分の他のガスを含んでいても構わない。

【0033】

上記「酸素とアンモニアを含み、水分量が0.1～9体積%であるガスの存在下で処理」とは、焼成後の乾燥粒子を酸素及びアンモニアを含み、水分量が0.1～9体積%であるガスと接触させることを指す。上記処理は、具体的には、焼成後の乾燥粒子を酸素とア

50



ンモニアとを含み、水分量が0.1～9体積%であるガスの存在下で加熱することによって好適に行われる。加熱温度は、好ましくは430～550である。また、処理の時間は、好ましくは0.5時間から72時間である。酸素とアンモニアガスとを含み、水分量が0.1～9体積%であるガスの存在下での処理は、空気中での焼成に用いた焼成炉で連続して行う、流動層装置を用いて行う等が可能であり、流動層装置を用いて行うことが好ましい。

#### 【0034】

第一の製造方法におけるガスに含まれる酸素の量は、特に制限されないが、通常5～50体積%であり、好ましくは10～30体積%であり、より好ましくは12～20体積%である。また、第一の製造方法におけるガスに含まれるアンモニアの量は、特に制限されないが、通常5～50体積%であり、好ましくは10～30体積%であり、より好ましくは12～20体積%である。

10

#### 【0035】

第一の製造方法におけるアンモニアと酸素との体積比、即ちアンモニア/酸素は、特に制限されないが、好ましくは0.005～2.5、より好ましくは0.01～2.3、さらに好ましくは0.02～2.0である。

#### 【0036】

焼成後の乾燥粒子と接触するガス中に含まれる水分量は、好ましくは0.1～9体積%であり、より好ましくは0.15～8体積%、さらに好ましくは0.2～7体積%、最も好ましくは0.25～6体積%である。水分量を上記の範囲とすることによって、触媒を用いてアンモ酸化反応を行った場合、アンモニアの使用効率が高まり、アクリロニトリル及びシアン化水素の収率に優れる傾向にある。焼成後の乾燥粒子と接触するガス中に含まれる水分量が得られる触媒の構造(P/R等)に及ぼす影響は明確にはなっていないが、水分量が上記範囲であると、触媒に含まれるFeの還元やMoの逃散が適度に進行し、本実施形態の触媒の結晶構造が形成されると推定される。

20

#### 【0037】

還元度を高くする方法としては、他には、焼成に続き、還元ガス及び酸素存在下で処理することも挙げられる(第二の製造方法)。

上記還元ガスとは、還元性を示す気体状の化合物であり、例えば、アンモニアガス、水素ガス、一酸化炭素ガス等が挙げられる。これらの還元ガスは、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの還元ガスの中でも好ましくはアンモニアガスである。

30

上記「還元ガス及び酸素存在下で処理」とは、焼成後の乾燥粒子を還元ガス及び分子状酸素と接触させることを指す。分子状酸素源としては、空気を用いることが好ましい。上記処理は、具体的には、焼成後の乾燥粒子を還元ガス及び酸素存在下で加熱することによって好適に行われる。加熱温度は、好ましくは350～500である。また、処理の時間は、好ましくは0.5時間～72時間である。

還元ガス及び酸素存在下での処理は、空気中での焼成に用いた焼成炉で連続して行うことが好ましい。

#### 【0038】

還元ガス及び酸素は、焼成炉に供給される。還元ガスに対する酸素の量は、還元ガスが完全に燃焼する化学量論比の、通常0.3～0.95倍、好ましくは0.4～0.9倍、より好ましくは0.5～0.85倍供給する。還元ガスに対する酸素の量を上記の範囲とすることによって、触媒を用いてアンモ酸化反応を行った場合、アンモニアの使用効率が高まり、アクリロニトリル及びシアン化水素の収率に優れる傾向にある。

40

#### 【0039】

また、還元度を高くする方法として、スラリー調製時に還元剤を添加し、不活性ガス雰囲気下で焼成を行うことも可能である。還元剤とは、酸化還元反応において他の化学種に電子を供給する物質のことである。還元剤の還元力の強度については標準電極電位を目安にすることができる。3価又は2価鉄の標準電極電位を踏まえると、還元剤の標準電極電

50

位は  $0.77 \text{ V} / \text{SHE}$  (SHE : 標準水素電極) 以下であることが好ましい。還元剤の標準電極電位の下限は、特に限定されないが、例えば、 $-3.0 \text{ V} / \text{SHE}$  以上である。還元剤はスラリー調製工程のどの段階で添加してもよいが、金属成分及び担体等のアンモ酸化用触媒を構成する成分を全て混合した後に、還元剤を最後に添加することが好ましい。また、還元剤添加後のスラリーの酸化還元電位が  $300 \text{ mV} / \text{AgCl}$  以下、 $-300 \text{ mV} / \text{AgCl}$  以上であることが好ましい。なお、酸化還元電位は複合電極(白金電極及び塩化銀電極)を用いた酸化還元電位(ORP)計により測定することが可能である。

#### 【0040】

還元剤としては、特に制限はないが、後の噴霧乾燥工程や焼成工程において、加熱下で分解し、最終的に得られる触媒粉に還元剤由来の成分が残存しない還元剤が好ましい。その観点から、還元剤としては、具体的には、没食子酸、シュウ酸、蟻酸、アスコルビン酸、ヒドラジン水和物及び/又はヒドラジン塩等を含むヒドラジン誘導体等が挙げられる。これらの還元剤の中でもヒドラジン誘導体が好ましい。

10

#### 【0041】

還元剤を添加したスラリーを噴霧乾燥後、焼成する際のガス雰囲気は、不活性ガス雰囲気下が好ましい。不活性ガスとしては、窒素等が挙げられる。不活性ガス雰囲気下での焼成中、触媒粉中の金属塩や還元剤及び添加剤の分解に伴い発生する気体を拡散させるために、焼成系中に不活性ガスが供給、排出され続ける状況が好ましい。不活性ガス雰囲気下での焼成には、電気炉等の焼成炉を用いることができる。

#### 【0042】

20

本実施形態の触媒の形状及び粒子の大きさとしては、特に制限はないが、流動床触媒として使用する場合、流動性の観点から、球状が好ましく、 $10 \sim 150 \mu\text{m}$ の粒子径を有することが好ましい。

#### 【0043】

##### [アクリロニトリル及びシアン化水素の製造方法]

本実施形態のアクリロニトリルの製造方法は、本実施形態の触媒を用いるものである。すなわち、本実施形態のアクリロニトリルの製造方法は、本実施形態の触媒の存在下、プロピレンと、分子状酸素と、アンモニアと、を反応させる工程を含む。本実施形態の製造方法は、流動床アンモ酸化反応させることが好ましい。

本実施形態の製造方法によって、アクリロニトリル及びシアン化水素を製造することができる。

30

#### 【0044】

本実施形態のアクリロニトリルの製造方法は、例えば、通常用いられる流動層反応器内で行われることが好ましい。原料のプロピレン及びアンモニアは、必ずしも高純度である必要はなく、工業グレードのものを使用することができる。また、分子状酸素源としては、通常空気を用いることが好ましく、酸素を空気と混合する等して酸素濃度を高めたガスを用いることもできる。

#### 【0045】

本実施形態に係るアクリロニトリルの製造方法における分子状酸素源が空気である場合、原料ガスの組成(プロピレンに対するアンモニア及び空気のマール比)は、プロピレン/アンモニア/空気の比で、好ましくは  $1.0 / (0.8 \sim 2.5 / (7.0 \sim 12.0))$  の範囲であり、より好ましくは  $1 / (0.8 \sim 1.4) / (8 \sim 11)$  の範囲である。

40

#### 【0046】

本実施形態に係るアクリロニトリルの製造方法における反応温度は、好ましくは  $300 \sim 550$  の範囲であり、より好ましくは  $400 \sim 500$  の範囲である。反応圧力は、好ましくは常圧  $\sim 0.3 \text{ MPa}$  の範囲である。原料ガスと触媒との接触時間は、好ましくは  $0.5 \sim 20 (\text{sec} \cdot \text{g} / \text{cc})$ 、より好ましくは  $1 \sim 10 (\text{sec} \cdot \text{g} / \text{cc})$  である。

#### 【0047】

本実施形態の触媒を用いることにより、プロピレンと、分子状酸素と、アンモニアと、

50

を反応させる方法において、プロピレンのアンモ酸化の生成物であるシアン化水素の収率を向上させることができ、かつアンモニアを効率的に変換させることができる。ここで、アンモニア使用効率とは、AN収率と、そのAN収率が得られる際のアンモニア/プロピレンのモル比(N/C)との比、「AN収率/N/C」で表される。AN収率/N/Cが大であるとアンモニア使用効率は高く、小であると、効率が低いことを意味する。

【0048】

また、アクリロニトリル及びシアン化水素の製造において、主な目的生成物であるアクリロニトリルの割合を「AN割合」として示す。これは、下記式で算出される値である。

AN割合 =  $100 \times (\text{アクリロニトリル収率} / (\text{アクリロニトリル収率} + \text{シアン化水素収率}))$  上記製造においては、主な目的生成物であるアクリロニトリルの収率を著しく低下させることなく、シアン化水素の収率を高めることが好ましい。即ち、AN割合の数値が大であると、生成物におけるアクリロニトリルの割合が高いことを示し、数値が小であると、割合が低いことを意味する。

10

【0049】

アクリロニトリルの収率、シアン化水素の収率各々の値が大きく、上記N/Cの値が小さく、上記AN割合の値が大きい状態が好ましい。

【実施例】

【0050】

以下に実施例を挙げて本実施形態をより具体的に説明するが、本実施形態はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。また、各種物性の評価方法は下記に示すとおりである。

20

【0051】

[ X線回折分析 (XRD分析) ]

実施例及び比較例で得られた触媒のXRD分析は下記条件で実施した。触媒は、粉碎せずにそのまま測定した。触媒を粉碎した場合、衝撃により型の2価の金属モリブデート結晶相が型へ転移し、本来の回折パターンが得られない。

測定条件

検出器 : 半導体検出器  
管球 : Cu  
管電圧 : 40 kV  
管電流 : 40 mA  
発散スリット : 0.3°  
ステップ幅 : 0.02° / step  
計測時間 : 0.5 sec / step

30

【0052】

[ プロピレンのアンモ酸化反応によるアクリロニトリル及びシアン化水素の製造条件及び収率 ]

実施例及び比較例で得られた触媒を用いて、プロピレンのアンモ酸化反応によりアクリロニトリル及びシアン化水素を製造した。その際に使用する反応管としては、10メッシュの金網を1cm間隔で16枚内蔵した内径25mmのパイレックス(登録商標)ガラス管を使用した。

40

触媒量50cc、反応温度430、反応圧力0.17MPaに設定し、プロピレン/アンモニア/空気の混合ガスを全ガス流量として250~450cc/sec(NTP換算)で供給して反応を実施した。その際、混合ガス中のプロピレンの含有量は9容積%とし、プロピレン/アンモニア/空気のモル比は1/(0.7~1.4)/(8.0~13.5)として、その範囲内で、下記式で定義される硫酸原単位が $20 \pm 2 \text{ kg/T-AN}$ となるようにアンモニア流量を、また、反応器出口ガスの酸素濃度が $0.2 \pm 0.02$ 容積%になるように空気流量を、適宜変更した。この時のアンモニア/プロピレンのモル比をN/Cと定義した。また、混合ガス全体の流速を変更することにより、下記式で定義さ

50

れる接触時間を変更し、下記式で定義されるプロピレン転化率が  $99.3 \pm 0.2\%$  となるように設定した。

反応によって生成するアクリロニトリル収率及びシアン化水素の収率は、下記式のように定義される値とした。

【0053】

【数1】

硫酸原単位 (kg/T-AN)

$$= \frac{\text{未反応のアンモニアを中和するのに必要な硫酸の重量 (kg)}}{\text{アクリロニトリルの生産重量 (T)}}$$

10

接触時間 (sec.)

$$= \frac{\text{触媒量 (cc)}}{\text{混合ガス流量 (cc-NTP/sec.)}} \times \frac{273}{273 + \text{反応温度 (°C)}} \\ \times \frac{\text{反応圧力 (MPa)}}{0.10}$$

プロピレン転化率 (%)

$$= \frac{\text{消費されたプロピレン (mol)}}{\text{供給されたプロピレン (mol)}} \times 100$$

20

アクリロニトリル収率 (%)

$$= \frac{\text{生成したアクリロニトリル (mol)}}{\text{供給されたプロピレン (mol)}} \times 100$$

シアン化水素収率 (%)

$$= \frac{\text{生成したシアン化水素 (mol)}}{\text{供給されたプロピレン (mol)}} \times 100$$

【0054】

また、AN割合は、アクリロニトリル収率とシアン化水素収率から、以下の式より算出した。

30

AN割合 =  $100 \times (\text{アクリロニトリル収率} / (\text{アクリロニトリル収率} + \text{シアン化水素収率}))$  アンモニア使用効率、AN収率と、そのAN収率が得られる際のアンモニア/プロピレンのモル比(N/C)との比とから、「AN収率/N/C」より算出した値を指標とした。

【0055】

[実施例1]

まず、その組成が  $\text{Mo}_{0.12}\text{Bi}_{0.25}\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{3.0}\text{Co}_{5.8}\text{Ce}_{0.40}\text{Rb}_{0.12}\text{O}_f$  となるよう原料の仕込質量を調整して製造した金属酸化物60質量%を、40質量%のシリカ( $\text{SiO}_2$ )に担持した触媒を、以下の手順で製造した。

40

一次粒子の平均粒子直径が12nmである $\text{SiO}_2$ を30質量%含む水性シリカゾル666.7gと、一次粒子の平均粒子直径が41nmである $\text{SiO}_2$ を40質量%含む水性シリカゾル500gとを混合して、2種シリカの混合液を得た。

次に、水870gに486.2gのパラモリブデン酸アンモニウム〔 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 〕を溶解させた液を上記シリカゾルの混合液に加えた。

次いで、16.6質量%濃度の硝酸液400gに、28.09gの硝酸ビスマス〔 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 〕、131.1gの硝酸鉄〔 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 〕、202.9gの硝酸ニッケル〔 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕、392.6gの硝酸コバルト〔 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕、39.62gの硝酸セリウム〔 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot$

50

6 H<sub>2</sub>O]、4.038 gの硝酸ルビジウム〔RbNO<sub>3</sub>〕を溶解させて得られた液を、上記の混合液に加えて水性原料混合物（原料スラリー）を得た。次に、乾燥器上部中央に設置された皿型回転子を備えた噴霧装置を用い、入口温度約230、出口温度約120の条件で上記水性原料混合物の噴霧乾燥を行った。次いで、乾燥した触媒前駆体に電気炉を用いて、空気雰囲気下、320で2時間の前焼成を施した後、空気雰囲気下、600で2時間の本焼成を施した。さらに、16.3体積%の酸素、17.3体積%のNH<sub>3</sub>を含み、水分量が5.2体積%であるガスの存在下において、490で4時間の処理を施した。

得られた触媒の平均粒子径は54 μmであった。平均粒子径は堀場製作所製のレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置LA-300を用いて測定した。なお、以降の実施例及び比較例における触媒の平均粒子径は52 μm～55 μmであった。

得られた触媒についてXRD分析を前記記載の方法により行い、P/R、Q/Rの値を得た。P/R、Q/Rの値を表1に示す。

また、得られた触媒を用いてプロピレンのアンモ酸化反応によりアクリロニトリルを製造し、アクリロニトリル（AN）収率、シアン化水素（HCN）収率、AN割合、AN収率とアンモニア/プロピレンのモル比（N/C）の比（AN収率/N/C）を求めた。AN収率、HCN収率、AN割合、AN収率/N/Cの結果を表1に示す。

以下の実施例及び比較例においても実施例1と同様に、P/R、Q/Rの値、AN収率、HCN収率、AN割合、AN収率/N/Cを求めた。

#### 【0056】

##### [実施例2]

15.8体積%の酸素、16.8体積%のNH<sub>3</sub>を含み、水分量が8.1体積%であるガスの存在下において、460で5時間の処理を施したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られた触媒の各特性の測定結果を表1に示す。

#### 【0057】

##### [実施例3]

まず、その組成がMo<sub>1.2</sub>Bi<sub>0.39</sub>Fe<sub>1.6</sub>Ni<sub>7.0</sub>Mg<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.63</sub>Rb<sub>0.17</sub>O<sub>f</sub>となるよう原料の仕込質量を調整して製造した金属酸化物60質量%を、40質量%のシリカ（SiO<sub>2</sub>）に担持した触媒を、以下の手順で製造した。

一次粒子の平均粒子直径が12 nmのSiO<sub>2</sub>を30質量%含むシリカゾル1333 gに、水200 gに溶解させたシュウ酸二水和物25.0 gを加え、873.5 gの水に溶解させた485.9 gのパラモリブデン酸アンモニウム〔(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O〕を攪拌下で加え、モリブデンとシリカを含む混合液を得た。

次いで、16.6質量%の硝酸396.7 gに、43.1 gの硝酸ビスマス〔Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O〕、148.0 gの硝酸鉄〔Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O〕、464.7 gの硝酸ニッケル〔Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O〕、45.5 gの硝酸マグネシウム〔Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O〕、62.6 gの硝酸セリウム〔Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O〕、5.89 gの硝酸ルビジウム〔RbNO<sub>3</sub>〕を溶解させて得られた液を、上記の混合液に加えて水性原料混合物（原料スラリー）を得た。次に、乾燥器上部中央に設置された皿型回転子を備えた噴霧装置を用い、入口温度約230、出口温度約120の条件で上記水性原料混合物の噴霧乾燥を行った。次いで、乾燥した触媒前駆体に電気炉を用いて、200で5分間保持し、200から450まで2.5/分で昇温し、450で20分間保持することで前焼成を施した後、空気雰囲気下、580で2時間の本焼成を施した。さらに、16.3体積%の酸素、17.4体積%のNH<sub>3</sub>を含み、水分量が4.8体積%であるガスの存在下において、480で3時間の処理を施した。得られた触媒の各特性の測定結果を表1に示す。

#### 【0058】

##### [実施例4]

まず、その組成がMo<sub>1.2</sub>Bi<sub>0.30</sub>Fe<sub>1.7</sub>Ni<sub>3.5</sub>Co<sub>4.4</sub>Ce<sub>0.61</sub>Rb<sub>0.14</sub>O<sub>f</sub>となるよう原料の仕込質量を調整して製造した金属酸化物60質量%を

10

20

30

40

50

、40質量%のシリカ( $\text{SiO}_2$ )に担持した触媒を、以下の手順で製造した。

一次粒子の平均粒子直径が12nmである $\text{SiO}_2$ を33質量%含む水性シリカゾル952.4gと、一次粒子の平均粒子直径が41nmである $\text{SiO}_2$ を40質量%含む水性シリカゾル198gとを混合して、2種シリカの混合液を得た。この2種シリカ混合溶液に、水287.5gに溶解させたシュウ酸二水和物25.0gを加え、866.8gの水に溶解させた485.6gのパラモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を攪拌下で加え、モリブデンとシリカを含む混合液を得た。

次いで、16.6質量%の硝酸396gに、33.8gの硝酸ビスマス $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、158.2gの硝酸鉄 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、235.1gの硝酸ニッケル $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、292.2gの硝酸コバルト $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、60.8gの硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、4.63gの硝酸ルビジウム $[\text{RbNO}_3]$ を溶解させて得られた液を、上記の混合液に加えて水性原料混合物(原料スラリー)を得た。次に、乾燥器上部中央に設置された皿型回転子を備えた噴霧装置を用い、入口温度約230、出口温度約120の条件で上記水性原料混合物の噴霧乾燥を行った。次いで、乾燥した触媒前駆体に電気炉を用いて、空気雰囲気下、320で2時間の前焼成を施した後、空気雰囲気下、605で2時間の本焼成を施した。さらに、16.5体積%の酸素、17.6体積%の $\text{NH}_3$ を含み、水分量が3.9体積%であるガスの存在下において、465で9時間の処理を施した。得られた触媒の各特性の測定結果を表1に示す。

【0059】

[実施例5]

まず、その組成が $\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{0.29}\text{Fe}_{1.6}\text{Ni}_{3.3}\text{Co}_{4.1}\text{Ce}_{0.58}\text{Rb}_{0.12}\text{O}_f$ となるよう原料の仕込質量を調整して製造した金属酸化物60質量%を、40質量%のシリカ( $\text{SiO}_2$ )に担持した触媒を、以下の手順で製造した。

一次粒子の平均粒子直径が12nmである $\text{SiO}_2$ を33質量%含む水性シリカゾル952.4gと、一次粒子の平均粒子直径が41nmである $\text{SiO}_2$ を40質量%含む水性シリカゾル198gとを混合して、2種シリカの混合液を得た。

次に、水883gに494.886gのパラモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を溶解させた液を上記シリカゾルの混合液に加えた。

次いで、16.6質量%濃度の硝酸液395gに、32.61gの硝酸ビスマス $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、152.6gの硝酸鉄 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、225.4gの硝酸ニッケル $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、281gの硝酸コバルト $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、58.62gの硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、4.145gの硝酸ルビジウム $[\text{RbNO}_3]$ を溶解させて得られた液を、上記の混合液に加えて水性原料混合物(原料スラリー)を得た。次に、乾燥器上部中央に設置された皿型回転子を備えた噴霧装置を用い、入口温度約230、出口温度約120の条件で上記水性原料混合物の噴霧乾燥を行った。次いで、乾燥した触媒前駆体に電気炉を用いて、空気雰囲気下、320で2時間の前焼成を施した後、空気雰囲気下、590で2時間の本焼成を施した。17.0体積%の酸素、18.6体積%の $\text{NH}_3$ を含み、水分量が0.5体積%であるガスの存在下において、530で12時間の処理を施した。得られた触媒の各特性の測定結果を表1に示す。

【0060】

[実施例6]

まず、その組成が $\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{0.19}\text{Fe}_{2.1}\text{Ni}_{3.5}\text{Co}_{4.3}\text{Ce}_{0.37}\text{Rb}_{0.13}\text{O}_f$ となるよう原料の仕込質量を調整して製造した金属酸化物60質量%を、40質量%のシリカ( $\text{SiO}_2$ )に担持した触媒を、以下の手順で製造した。

一次粒子の平均粒子直径が12nmである $\text{SiO}_2$ を33質量%含む水性シリカゾル595.2gと、一次粒子の平均粒子直径が41nmである $\text{SiO}_2$ を40質量%含む水性シリカゾル495.1gとを混合して、2種シリカの混合液を得た。この2種シリカ混合溶液に、水287.5gに溶解させたシュウ酸二水和物25.0gを加え、879.34

gの水に溶解させた492.6gのパラモリブデン酸アンモニウム $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ を攪拌下に加え、モリブデンとシリカを含む混合液を得た。

次いで、16.6質量%の硝酸398.9gに、21.2gの硝酸ビスマス $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ 、195.0gの硝酸鉄 $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ 、237.0gの硝酸ニッケル $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ 、295.6gの硝酸コバルト $[Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ 、37.6gの硝酸セリウム $[Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$ 、4.36gの硝酸ルビジウム $[RbNO_3]$ を溶解させて得られた液を、上記の混合液に加えて水性原料混合物(原料スラリー)を得た。次に、乾燥器上部中央に設置された皿型回転子を備えた噴霧装置を用い、入口温度約230、出口温度約120の条件で上記水性原料混合物の噴霧乾燥を行った。次いで、乾燥した触媒前駆体に電気炉を用いて、空気雰囲気下、320で2時間の前焼成を施した後、空気雰囲気下、605で2時間の本焼成を施した。さらに、16.5体積%の酸素、17.5体積%の $NH_3$ を含み、水分量が4.1体積%であるガスの存在下において、500で3時間の処理を施した。得られた触媒の各特性の測定結果を表1に示す。

#### 【0061】

##### [実施例7]

まず、その組成が $Mo_{1.2}Bi_{0.18}Fe_{2.0}Ni_{3.3}Co_{4.1}Ce_{0.35}Rb_{0.12}O_f$ となるよう原料の仕込質量を調整して製造した金属酸化物60質量%、40質量%のシリカ( $SiO_2$ )に担持した触媒を、以下の手順で製造した。

一次粒子の平均粒子直径が12nmである $SiO_2$ を33質量%含む水性シリカゾル1190.5gに、895.4gの水に溶解させた501.6gのパラモリブデン酸アンモニウム $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ を攪拌下に加え、モリブデンとシリカを含む混合液を得た。

次いで、16.6質量%濃度の硝酸液398gに、20.46gの硝酸ビスマス $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ 、187.9gの硝酸鉄 $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ 、228.4gの硝酸ニッケル $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ 、284.9gの硝酸コバルト $[Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ 、36.23gの硝酸セリウム $[Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$ 、4.201gの硝酸ルビジウム $[RbNO_3]$ を溶解させて得られた液を、上記の混合液に加えて水性原料混合物(原料スラリー)を得た。次に、乾燥器上部中央に設置された皿型回転子を備えた噴霧装置を用い、入口温度約230、出口温度約120

の条件で上記水性原料混合物の噴霧乾燥を行った。次いで、乾燥した触媒前駆体に電気炉を用いて、空気雰囲気下、320で2時間の前焼成を施した後、空気雰囲気下、595で2時間の本焼成を施した。さらに、16.6体積%の酸素、18.5体積%の $NH_3$ を含み、水分量が2.7体積%であるガスの存在下において、515で7時間の処理を施した。得られた触媒の各特性の測定結果を表1に示す。

#### 【0062】

##### [比較例1]

触媒に、酸素、 $NH_3$ 、水分量が存在するガス雰囲気下での処理を施さなかったこと以外は実施例1と同様の操作を行った。得られた触媒の各特性の測定結果を表1に示す。

#### 【0063】

##### [比較例2]

0体積%の酸素、91.9体積%の $NH_3$ を含み、水分量が8.1体積%であるガスの存在下において、460で5時間の処理を施したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られた触媒の各特性の測定結果を表1に示す。

#### 【0064】

##### [比較例3]

15.5体積%の酸素、15.8体積%の $NH_3$ を含み、水分量が10.3体積%であるガスの存在下において、480で3時間の処理を施したこと以外は、実施例3と同様の操作を行った。得られた触媒の各特性の測定結果を表1に示す。

#### 【0065】

10

20

30

40

50

## [ 比較例 4 ]

17.2体積%の酸素、17.9体積%の $\text{NH}_3$ を含み、水分量が0体積%であるガスの存在下において、465 で9時間の処理を施したこと以外は、実施例4と同様の操作を行った。得られた触媒の各特性の測定結果を表1に示す。

【0066】

## [ 比較例 5 ]

20.9体積%の酸素、0体積%の $\text{NH}_3$ を含み、水分量が0.5体積%であるガスの存在下において、530 で12時間の処理を施したこと以外は、実施例5と同様の操作を行った。得られた触媒の各特性の測定結果を表1に示す。

【0067】

10

## [ 実施例 8 ]

実施例1と同様にして得られた本焼成後の触媒前駆体に対し、さらに還元ガスとして $\text{NH}_3$ を用い、酸素/ $\text{NH}_3$ の比が0.6となるガス雰囲気下において、470 で5時間の処理を施した。得られた触媒の各特性の測定結果を表2に示す。

【0068】

## [ 実施例 9 ]

実施例3と同様にして得られた本焼成後の触媒前駆体に対し、さらに還元ガスとして $\text{NH}_3$ を用い、酸素/ $\text{NH}_3$ の比が0.65となるガス雰囲気下において、485 で5時間の処理を施した。得られた触媒の各特性の測定結果を表2に示す。

【0069】

20

## [ 実施例 10 ]

実施例4と同様にして得られた本焼成後の触媒前駆体に対し、さらに還元ガスとして $\text{NH}_3$ を用い、酸素/ $\text{NH}_3$ の比が0.7となるガス雰囲気下において、465 で8時間の処理を施した。得られた触媒の各特性の測定結果を表2に示す。

【0070】

## [ 実施例 11 ]

実施例5と同様にして得られた本焼成後の触媒前駆体に対し、さらに還元ガスとして $\text{NH}_3$ を用い、酸素/ $\text{NH}_3$ の比が0.7となるガス雰囲気下において、450 で5時間の処理を施した。得られた触媒の各特性の測定結果を表2に示す。

【0071】

30

## [ 実施例 12 ]

実施例6と同様にして得られた本焼成後の触媒前駆体に対し、さらに還元ガスとして $\text{H}_2$ を用い、酸素/ $\text{H}_2$ の比が0.4となるガス雰囲気下において、460 で4時間の処理を施した。得られた触媒の各特性の測定結果を表2に示す。

【0072】

## [ 実施例 13 ]

実施例7と同様にして得られた本焼成後の触媒前駆体に対し、さらに還元ガスとして $\text{H}_2$ を用い、酸素/ $\text{H}_2$ の比が0.36となるガス雰囲気下において、450 で5時間の処理を施した。得られた触媒の各特性の測定結果を表2に示す。

【0073】

40

## [ 比較例 6 ]

触媒に、 $\text{NH}_3$ と酸素が存在するガス雰囲気下での処理を施さなかったこと以外は、実施例9と同様の操作を行った。得られた触媒の各特性の測定結果を表2に示す。

【0074】

## [ 比較例 7 ]

実施例4と同様にして得られた本焼成後の触媒前駆体に対し、さらに空気雰囲気下において465 で8時間の処理を施した。得られた触媒の各特性の測定結果を表2に示す。

【0075】

## [ 比較例 8 ]

実施例5と同様にして得られた本焼成後の触媒前駆体に対し、さらに還元ガスとして $\text{N}$

50



H<sub>3</sub>を用い、酸素/NH<sub>3</sub>の比が1.2となるガス雰囲気下において、450 で5時間の処理を施した。得られた触媒の各特性の測定結果を表2に示す。

【0076】

[実施例14]

まず、その組成がMo<sub>1.2</sub>Bi<sub>0.33</sub>Ce<sub>0.73</sub>Fe<sub>3.97</sub>Ni<sub>2.40</sub>Co<sub>2.99</sub>Rb<sub>0.08</sub>となるよう原料の仕込質量を調整して製造した金属酸化物60質量%を、40質量%のシリカ(SiO<sub>2</sub>)に担持した触媒を、以下の手順で製造した。

30質量%のSiO<sub>2</sub>を含有するシリカゾル200.0gを40 に保持した。別の容器に72.3gのパラモリブデン酸アンモニウム[(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O]を入れ、109.1gの60 の温水に溶解させた。45 に冷却した後に、5.4gの15質量%のアンモニア水溶液を添加し、モリブデン水溶液とした。さらに、別の容器に10.8gの硝酸セリウム[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O]、54.8gの硝酸鉄[Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O]、24.0gの硝酸ニッケル[Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]、29.7gの硝酸コバルト[Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]、及び0.38gの硝酸ルビジウム[RbNO<sub>3</sub>]を水60.5gに溶解後に、5.6gの硝酸ビスマス[Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O]と乳酸3.1gとを30gの水に溶解させた溶液と混合し、金属塩水溶液とした。上記シリカゾルを攪拌しながら、上記モリブデン水溶液を添加してシリカ・モリブデン水溶液を得た。さらに、シリカ・モリブデン水溶液を攪拌しながら上記金属塩水溶液を添加し、スラリーを調製した。その後、ヒドラジン1水和物(ヒドラジンの標準電極電位: -0.33V/SHE)20.6gを添加し、スラリーを60 で90分間攪拌することにより、前駆体スラリーを調製した。次に、乾燥器上部中央に設置された皿形回転子を備えた噴霧装置を用い、入口温度約230、出口温度約120 の条件で上記水性原料混合物の噴霧乾燥を行った。次いで、乾燥した触媒前駆体を真空下、90 で15時間保持した。さらに、真空下で保持後の触媒前駆体を窒素雰囲気下で30 から640 まで9時間かけて昇温し、640 で3時間30分間焼成して、触媒を得た。

得られた触媒のP/Rは0.09、Q/Rは0.05であった。また、AN収率は83.2%、HCN収率は3.5%、AN割合は96.2%、N/Cは1.19、AN収率/N/Cは70であった。

【0077】

10

20

【 表 1 】

	触媒組成										酸素、NH <sub>3</sub> 、水分を含むガスでの処理条件					X線回折		反応評価結果			
	Mo	Bi	Fe	Ni	Co	Ce	Mg	Rb	シリカ [wt.%]	酸素 [体積%]	NH <sub>3</sub> [体積%]	水分 [体積%]	温度 [°C]	時間 [h]	P/R	Q/R	AN収率 [%]	HON収率 [%]	AN割合 [%]	N/C	AN収率 /N/C
実施例1	12	0.25	1.4	3.0	5.8	0.40	—	0.12	40	16.3	17.3	5.2	490	4	0.08	0.21	83.8	3.2	96.3	1.12	75
実施例2	12	0.25	1.4	3.0	5.8	0.40	—	0.12	40	15.8	16.8	8.1	460	5	0.06	0.22	83.6	3.4	96.1	1.11	75
実施例3	12	0.39	1.6	7.0	—	0.63	0.8	0.17	40	16.3	17.4	4.8	480	3	0.07	0.10	83.7	3.3	96.2	1.12	75
実施例4	12	0.30	1.7	3.5	4.4	0.61	—	0.14	40	16.5	17.6	3.9	465	9	0.08	0.07	83.6	3.4	96.1	1.20	70
実施例5	12	0.29	1.6	3.3	4.1	0.58	—	0.12	40	17.0	18.6	0.5	530	12	0.09	0.03	83.7	3.8	95.7	1.19	70
実施例6	12	0.19	2.1	3.5	4.3	0.37	—	0.13	40	16.5	17.5	4.1	500	3	0.08	0.08	83.4	3.7	95.8	1.19	70
実施例7	12	0.18	2.0	3.3	4.1	0.35	—	0.12	40	16.6	18.5	2.7	515	7	0.07	0.04	82.6	3.9	95.5	1.14	72
比較例1	12	0.25	1.4	3.0	5.8	0.40	—	0.12	40	—	—	—	—	—	0.18	0.08	84.2	3.0	96.6	1.23	68
比較例2	12	0.25	1.4	3.0	5.8	0.40	—	0.12	40	0	91.9	8.1	460	5	0.14	0.05	78.1	3.7	95.5	1.18	66
比較例3	12	0.39	1.6	7.0	—	0.63	0.8	0.17	40	15.5	15.8	10.3	460	3	0.11	0.04	81.9	3.2	96.2	1.18	69
比較例4	12	0.30	1.7	3.5	4.4	0.61	—	0.14	40	17.2	17.9	0	465	9	0.11	0.06	83.3	3.2	96.3	1.22	68
比較例5	12	0.29	1.6	3.3	4.1	0.58	—	0.12	40	20.9	0	0.5	530	12	0.12	0.03	83.9	3.1	96.4	1.31	64

【 表 2 】

	触媒組成										還元ガス処理条件				X線回折		反応評価結果			
	Mo	Bi	Fe	Ni	Co	Ce	Mg	Rb	シリカ [wt.%]	還元 ガス種	酸素 /還元ガス比	温度 [°C]	時間 [h]	P/R	Q/R	AN収率 [%]	HCN収率 [%]	AN割合 [%]	N/C	AN収率 /N/C
実施例8	12	0.25	1.4	3.0	5.8	0.40	—	0.12	40	NH <sub>3</sub>	0.6	470	5	0.06	0.22	83.8	3.4	96.1	1.13	74
実施例9	12	0.39	1.6	7.0	0.0	0.63	0.8	0.17	40	NH <sub>3</sub>	0.65	485	5	0.06	0.12	83.7	3.5	96.0	1.12	75
実施例10	12	0.30	1.7	3.5	4.4	0.61	—	0.14	40	NH <sub>3</sub>	0.7	465	8	0.07	0.07	83.6	3.6	95.9	1.20	70
実施例11	12	0.29	1.6	3.3	4.1	0.58	—	0.12	40	NH <sub>3</sub>	0.7	450	5	0.06	0.05	83.6	3.9	95.5	1.19	70
実施例12	12	0.19	2.1	3.5	4.3	0.37	—	0.13	40	H <sub>2</sub>	0.4	460	4	0.07	0.04	83.3	3.9	95.5	1.18	71
実施例13	12	0.18	2.0	3.3	4.1	0.35	—	0.12	40	H <sub>2</sub>	0.36	450	5	0.06	0.03	82.6	4.1	95.3	1.14	72
比較例6	12	0.39	1.6	7.0	—	0.63	0.8	0.17	40	—	—	—	—	0.13	0.05	84	3.2	96.3	1.21	69
比較例7	12	0.30	1.7	3.5	4.4	0.61	—	0.14	40	—	—	465	8	0.12	0.05	84.1	3.0	96.5	1.23	68
比較例8	12	0.29	1.6	3.3	4.1	0.58	—	0.12	40	NH <sub>3</sub>	1.2	450	5	0.14	0.04	84.1	2.9	96.7	1.31	64

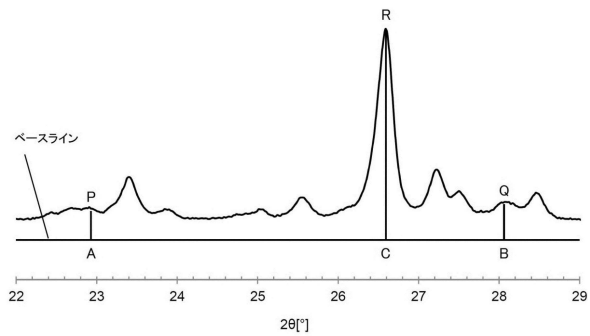
本出願は、2018年3月30日出願の日本特許出願（特願2018-068563号）に基づくものであり、それらの内容はここに参照として取り込まれる。

【産業上の利用可能性】

【0080】

本発明の触媒は、プロピレンをアンモ酸化する工程を含むアクリロニトリル及びシアン化水素の製造において産業上の利用可能性を有する。

【図1】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 7 C 255/08 (2006.01) C 0 7 C 255/08  
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

合議体

審判長 宮澤 尚之

審判官 伊藤 真明

審判官 後藤 政博

(56)参考文献 特開2018-44855(JP,A)  
国際公開第2018/047978(WO,A1)  
国際公開第2018/051840(WO,A1)  
特開2017-220301(JP,A)  
特開2016-213181(JP,A)  
特開2017-199631(JP,A)  
特開平4-12058(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)  
B01J21/00-38/74