

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-285581

(P2009-285581A)

(43) 公開日 平成21年12月10日(2009.12.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1J 23/88 (2006.01)	BO1J 23/88 Z	4G169
BO1J 27/192 (2006.01)	BO1J 27/192 Z	4H006
BO1J 35/10 (2006.01)	BO1J 35/10 3O1G	4H039
CO7C 253/26 (2006.01)	CO7C 253/26	
CO7C 255/08 (2006.01)	CO7C 255/08	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-141457 (P2008-141457)	(71) 出願人	303046314 旭化成ケミカルズ株式会社 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(22) 出願日	平成20年5月29日 (2008.5.29)	(74) 代理人	100079108 弁理士 稲葉 良幸
		(74) 代理人	100093861 弁理士 大賀 眞司
		(74) 代理人	100109346 弁理士 大貫 敏史
		(72) 発明者	福澤 章喜 岡山県倉敷市潮通3丁目13番地 旭化成ケミカルズ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 流動床用アンモ酸化触媒及びそれを用いたアクリロニトリル又はメタクリロニトリルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 プロピレン等のアンモ酸化反応によるアクリロニトリル等の製造に際し、プロピレン等に対して過剰量のアンモニアが少ない条件下でアクリロニトリル等を高収率で長期安定的に生産することができる触媒の提供。

【解決手段】 プロピレン等と分子状酸素とアンモニアとを反応させてアクリロニトリル等を製造する際に用い、下記一般式(1)



(式中、EはNi等、JはMg等、GはSb等、LはK等、a~iはそれぞれ各元素の原子比(特定の数値範囲)をそれぞれ表す。)

で表される元素組成を有し、各元素の原子比から下記式(2)、(3)により算出される及びが0.02 0.08、0.08 0.35を満たす酸化物と、その酸化物を担持する担体とを備える流動床用アンモ酸化触媒。

$$= 1.5(b+c) / (1.5d+e+f) \dots (2)$$

$$= 1.5d / (e+f) \dots (3)$$

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プロピレン、イソブテン又は 3 級ブタノールと、分子状酸素と、アンモニアとを反応させてアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを製造する際に用いる触媒であって、下記一般式 (1)



(式 (1) 中、E はニッケル及びコバルトからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素を表し、J はマグネシウム、亜鉛及びマンガンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素を表し、G はアンチモン及びリンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素を表し、L はカリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素を表し、a、b、c、d、e、f、g 及び h は、それぞれ各元素の原子比を表し、10

10

$a = 1.4, 0.03$ 、 $b = 1, 0.03$ 、 $c = 1, 0.5$ 、 $d = 4, 2$ 、 $e = 10, 0$ 、 $f = 8, 0$ 、 $g = 2, 0.02$ 、 $h = 1$ であり、i は酸素以外の構成元素の原子価を満足する酸素原子の原子比を表す。)

で表される元素組成を有し、各元素の前記原子比から下記式 (2) 及び (3) により算出される a が 0.02 、 0.08 、 0.08 、 0.35 を同時に満たす酸化物と、その酸化物を担持した担体と、を備える流動床用アンモ酸化触媒。

$$= 1.5 (b + c) / (1.5 d + e + f) \cdots (2)$$

$$= 1.5 d / (e + f) \cdots (3)$$

20

【請求項 2】

各元素の前記原子比から下記式 (4) により算出される a が、 -1 から 1.5 を満たす、請求項 1 に記載の流動床用アンモ酸化触媒。

$$= a - 1.5 (b + c + d) + e + f + g \cdots (4)$$

【請求項 3】

前記担体がシリカを含有する、請求項 1 又は 2 に記載の流動床用アンモ酸化触媒。

【請求項 4】

前記担体のシリカ量が 30 ~ 70 質量% である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の流動床用アンモ酸化触媒。

【請求項 5】

細孔直径 1 ~ 200 nm の細孔の占める全細孔容積を基準として、細孔直径 8 nm 以下の細孔の占める細孔容積が 20 % 以下である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の流動床用アンモ酸化触媒。

30

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の流動床用アンモ酸化触媒を用い、プロピレン、イソブテン又は 3 級ブタノールと、分子状酸素と、アンモニアとを反応させてアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを製造するアクリロニトリル又はメタ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】

本発明は、プロピレン、イソブテン又は 3 級ブタノールと、分子状酸素と、アンモニアとを反応させてアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを製造する際に用いる流動床用アンモ酸化触媒、並びに、これを用いたアクリロニトリル又はメタクリロニトリルの製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

プロピレン、イソブテン又は 3 級ブタノールと、分子状酸素と、アンモニアとの反応である、いわゆるアンモ酸化反応によりアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを製造する方法はよく知られている。このアンモ酸化反応に用いられる触媒も多数提案されている。

50

【 0 0 0 3 】

アクリロニトリル又はメタクリロニトリルを製造する際に用いられる触媒には、様々な元素が適用され、その例示される成分の数も多く、多元素系の複合酸化物触媒として成分の組合せや組成の改良が進められていることが過去の文献から理解される。特許文献 1 には、モリブデン、ビスマス、セリウム、鉄、亜鉛の他、Ni、Co、Mg、Ca、Sr、Ba、Cd から選ばれた 1 種以上の元素、及び Na、K、Rb、Cs、Tl から選ばれた 1 種以上の元素を必須成分として含有するアンモ酸化用触媒組成物が記載されている。

【 0 0 0 4 】

元素の種類や成分濃度の範囲を規定する他、それらの元素と他の元素との関係式を導き出している例もある。モリブデン、ビスマス、鉄の他、セリウムを含み、そのビスマスとセリウムとの原子比率を、ある一定範囲に収めることを特徴とする触媒が特許文献 2、特許文献 3、特許文献 4 に開示されている。これらの開示された技術は、アクリロニトリル又はメタクリロニトリルの製造に際して、アクリロニトリル又はメタクリロニトリルの高い収率を得るための方法及びアクリロニトリル又はメタクリロニトリルの高い収率を得るために用いる触媒として開示されたものである。

10

【 0 0 0 5 】

特許文献 1 ~ 4 には、近年開発されている触媒を用いた際に得られるアクリロニトリル、メタアクリロニトリルの収率として、高い値が示されている。ただし、開示例からも明らかなように、反応における副生成物は未だに存在し、目的生成物であるアクリロニトリルやメタアクリロニトリルを製造する際に副生成物の回収や処理が伴うのも事実である。従来技術に満足することなく、アクリロニトリルやメタアクリロニトリルを製造する上で少しでも副生成物が少ない方法、つまりは高収率を達成できる方法及び触媒が求められている。

20

【 0 0 0 6 】

また、その一方で、アクリロニトリルやメタアクリロニトリルを高収率で得られる触媒が完成しても、その高収率が初期の反応性能に限られ、触媒劣化により短期に収率低下を起こすものや、形状や強度に問題があり、実用プロセスで用いることができない触媒は事実上利用できない。そのため、実用性、取扱性に優れた触媒であることも必要である。

【特許文献 1】特許第 3 4 9 7 5 5 8 号公報

【特許文献 2】特許第 3 2 1 4 9 7 5 号公報

【特許文献 3】特許第 3 2 1 4 9 8 4 号公報

【特許文献 4】特許第 3 8 3 8 7 0 5 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

アクリロニトリル又はメタクリロニトリルを高収率で得るために、原料のプロピレン等に対するアンモニアのモル比を高めて、目的生成物の収率を向上させることが知られている。原料のアンモニアは、原料のプロピレン等のニトリル化に消費される他、酸化分解して窒素に変換されたり、反応で消費されずに未反応分として残存したりする。未反応のアンモニアが残存する条件、すなわちアンモニアを過剰に使用する条件を適用した場合、目的生成物の収率は高められるものの、未反応のアンモニアを処理するために多量の硫酸が必要になったり、硫酸処理により生じる硫酸アンモニウム塩の処理がさらに必要になったりする。そのため、過剰量のアンモニアが少ない条件においても、良好な収率を示す触媒が望ましいと本発明者は考察した。

40

すなわち、本発明は、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よるアクリロニトリル又はメタクリロニトリルの製造に際して、過剰量のアンモニアが少ない条件下でアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを高収率で長期安定的に生産することができる触媒を得ることを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

50

本発明者は上記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、プロピレン、イソブテン又は3級ブタノールを分子状酸素及びアンモニアと反応させてアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを製造する際に用いる触媒として、以下に示す触媒が、高いアクリロニトリル又はメタクリロニトリルの反応収率を示し、ライフ安定性、取扱性の面でも高性能を示すことを見出した。本発明者は、この知見に基づいて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。

[1] プロピレン、イソブテン又は3級ブタノールと、分子状酸素と、アンモニアとを反応させてアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを製造する際に用いる触媒であって、下記一般式(1)



(式(1)中、Eはニッケル及びコバルトからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表し、Jはマグネシウム、亜鉛及びマンガンからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表し、Gはアンチモン及びリンからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表し、Lはカリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表し、a、b、c、d、e、f、g及びhは、それぞれ各元素の原子比を表し、 $1.0 < a < 1.4$ 、 $0.03 < b < 1$ 、 $0.03 < c < 1$ 、 $0.5 < d < 4$ 、 $2 < e < 10$ 、 $0 < f < 8$ 、 $0 < g < 2$ 、 $0.02 < h < 1$ であり、iは酸素以外の構成元素の原子価を満足する酸素原子の原子比を表す。)

で表される元素組成を有し、各元素の前記原子比から下記式(2)及び(3)により算出される $\frac{a}{f}$ が $0.02 < \frac{a}{f} < 0.08$ 、 $0.08 < \frac{a}{f} < 0.35$ を同時に満たす酸化物と、その酸化物を担持した担体と、を備える流動床用アンモ酸化触媒。

$$= 1.5(b+c) / (1.5d+e+f) \cdots (2)$$

$$= 1.5d / (e+f) \cdots (3)$$

[2] 各元素の前記原子比から下記式(4)により算出される $\frac{a}{f}$ が、 $-1 < \frac{a}{f} < 1.5$ を満たす、[1]の流動床用アンモ酸化触媒。

$$= a - 1.5(b+c+d) + e + f + g \cdots (4)$$

[3] 前記担体がシリカを含有する、[1]又は[2]の流動床用アンモ酸化触媒。

[4] 前記酸化物を担持する担体を更に備え、該担体のシリカ量が30~70質量%である、[1]~[3]のいずれか一つの流動床用アンモ酸化触媒。

[5] 細孔分布測定において細孔直径1~200nmの細孔の占める全細孔容積を基準として、細孔直径8nm以下の細孔の占める細孔容積が20%以下である、[1]~[4]のいずれか一つの流動床用アンモ酸化触媒。

[6] [1]~[5]のいずれか一つの流動床用アンモ酸化触媒を用い、プロピレン、イソブテン又は3級ブタノールと、分子状酸素と、アンモニアとを反応させてアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを製造するアクリロニトリル又はメタクリロニトリルの製造方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明の流動床アンモ酸化触媒を用いれば、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よるアクリロニトリル又はメタクリロニトリルの製造に際して、プロピレン、イソブテン又は3級ブタノールに対して過剰量のアンモニアが少ない条件下でアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを高収率で長期安定的に生産することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明を実施するための最良の形態(以下、単に「本実施形態」という。)について詳細に説明する。

【0011】

本実施形態の流動床用アンモ酸化触媒は、下記一般式(1)で表される元素組成を有する酸化物を備える。その酸化物を構成する各元素の原子比から下記式(2)及び(3)に

10

20

30

40

50

より算出される a 及び b は、 0.02 0.08 、 0.08 0.35 を同時に満たす。

$$\begin{aligned} M o_a B i_b C e_c F e_d E_e J_f G_g L_h O_i \cdots (1) \\ = 1.5 (b + c) / (1.5 d + e + f) \cdots (2) \\ = 1.5 d / (e + f) \cdots (3) \end{aligned}$$

式中、 $M o$ はモリブデン、 $B i$ はビスマス、 $C e$ はセリウム、 $F e$ は鉄、 O は酸素、 E はニッケル及びコバルトからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 J はマグネシウム、亜鉛及びマンガンからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 G はアンチモン及びリンからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 L はカリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表す。 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 及び h は、それぞれ各元素の原子比を表し、 $10^{-3} a = 1.4$ 、 $0.03 b = 1$ 、 $0.03 c = 1$ 、 $0.5 d = 4$ 、 $2 e = 10$ 、 $0 f = 8$ 、 $0 g = 2$ 、 $0.02 h = 1$ である。 i は酸化物を構成する元素（構成元素）のうち、酸素以外の構成元素の原子価を満足する酸素原子の原子比を表す。

10

20

30

40

50

【0012】

本実施形態の流動床用アンモ酸化触媒は、 $M o_a B i_b C e_c F e_d E_e J_f G_g L_h$ の金属組成を有する。すなわち、この触媒は、モリブデン、ビスマス、セリウム、鉄を必須元素とし、ニッケル及びコバルトからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、並びに、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少なくとも1種の元素をも必須元素として、少なくとも6種の金属元素を存在させることを特徴とする。各元素には、それぞれに役割が備わっており、その元素の持つ働きを代替できる元素、代替できない元素、働きの補助的作用をもたらす元素など、その触媒の元素構成や組成によって適宜選択的に加えた方がよい元素及び組成比率が変化する。

【0013】

例えば、セリウムはビスマスモリブデートというプロピレン、イソブテン又は3級ブタノールを活性化させる酸化物の働きに作用し、その構造安定化に効果を示すと考えられており、反応安定化においても必要な元素となる。また、ニッケル、コバルトは鉄モリブデートの働き（例えば、分子状酸素を触媒の構造内に取り込み、反応で消費される格子酸素を補い、触媒が過還元されて劣化するのを抑制するという働き）を補助する役割や、モリブデン、ビスマス、鉄などの、反応に主に寄与する成分の希釈効果、分散効果、構造安定化効果があると考えられている。そして、カリウム、ルビジウム、セシウムは金属複合酸化物中に形成される酸点や反応基質の吸着点に作用して、分解活性を抑制する上で必要な成分となる。

【0014】

さらに上記必須元素に加え、下記の元素が、本発明者が提唱する組成領域において、必要に応じて使用されるべき元素として挙げられる。すなわち、マグネシウム、亜鉛、マンガンは、ニッケルやコバルトの上記役割をさらに強めたり弱めたり、安定化させたりする働きがある。アンチモンは鉄の状態変化に作用を及ぼし、リンはモリブデンのその他の金属との複合酸化物やシリカに影響を与え、組成効果の他、形状効果などの働きに作用する。

【0015】

本実施形態の触媒は、上記一般式(1)における各元素の原子比を上記式(2)及び(3)に代入した場合に、 0.02 0.08 、 0.08 0.35 を同時に満たす触媒である。前述のように、各元素には、それぞれに役割が備わっており、その元素の持つ働きを代替できる元素、代替できない元素、働きの補助的作用をもたらす元素などがあると考えられる。そして、それらの各元素の働きをバランス良く有する触媒が、目的生成物を高収率で安定的に得る上で重要となる。上記式(2)で表される a は、反応基質を活性化させる力と酸化還元を促進する力とのバランス関係を示すものであり、上記式(3)で表される b は、酸化還元作用の強い鉄とその強さを調整する元素とのバランス関係を示すものである。よって、これら a 及び b の値が、触媒性能に関するバランスの指標とし

て重要な数値となる。

【0016】

はプロピレン、イソブテン又は3級ブタノールを活性化させる役割を持つと考えられる酸化物と、その酸化物の還元が反応によって進み過ぎないようにする働きを持つ元素との量的関係を表している。よって、 $\frac{a}{b}$ は好ましくは0.02 $\frac{c}{d}$ 0.08の条件を満足し、より好ましくは0.04 $\frac{e}{f}$ 0.07の条件を満足する。 $\frac{g}{h}$ が0.02未満になると、触媒の反応活性が低下し、さらにニトリル化の反応も進まなくなるため、アクリロニトリルやメタアクリロニトリルの選択率が低下し、アクリロニトリルやメタクリロニトリルの収率が低い結果となる。また、 $\frac{i}{j}$ が0.08を超えると、 $\frac{k}{l}$ が低いときのような低活性にはならないものの、反応において副生成物の一酸化炭素や二酸化炭素が増える。このことから、プロピレン、イソブテン又は3級ブタノールの分解活性が高くなり、アクリロニトリルやメタアクリロニトリルの収率が低い結果となる。

10

【0017】

一方、 $\frac{m}{n}$ は0.08 $\frac{o}{p}$ 0.35の条件を満足することが好ましい。より好ましくは $\frac{q}{r}$ が0.15 $\frac{s}{t}$ 0.3の条件を満足することである。 $\frac{u}{v}$ は触媒組成における鉄元素の原子比に対する、ニッケル及びコバルトからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の原子比と、マグネシウム、亜鉛及びマンガンからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の原子比とを足し合せた総和の関係を表している。つまり、 $\frac{w}{x}$ は、鉄と鉄の働きをサポートする役割を担っている元素の比率が触媒性能に影響を及ぼす指標を示す。 $\frac{y}{z}$ が0.08未満であると活性が低くなりすぎる。一方、 $\frac{aa}{ab}$ が0.35を越えると目的生成物の収率が低下する。

20

【0018】

上述から明らかのように、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けるアクリロニトリル又はメタクリロニトリルの製造に際して、アクリロニトリル又はメタクリロニトリルを高収率で得ることができ、さらに長期に反応性能の安定性を維持することを可能とするには、触媒成分の種類とその組成が重要である。すなわち、モリブデン、ピスマス、セリウム、鉄を必須元素とし、ニッケル及びコバルトからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、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少なくとも1種の元素をも必須元素として、マグネシウム、亜鉛、マンガン、アンチモン、リンなどを選択的に加えた元素組成において、各元素の原子比を上記式(2)及び(3)に代入した場合に、 $\frac{ac}{ad}$ 0.02 $\frac{ae}{af}$ 0.08、 $\frac{ag}{ah}$ 0.08 $\frac{ai}{aj}$ 0.35を同時に満たすことが重要となる。

30

【0019】

本実施形態の流動床用アンモ酸化触媒は、触媒を構成する成分の各金属元素の原子比を下記式(4)に代入した場合に、 $\frac{ak}{al}$ が-1 $\frac{am}{an}$ 1.5の関係を満足することが好ましい。

$$= a - 1.5 (b + c + d) + e + f + g \cdots (4)$$

$\frac{ao}{ap}$ は、酸化モリブデンとして、モリブデンの複合酸化物を形成しない分のモリブデンの原子比率を表すものとして、触媒性能をさらに高める上で重要である。 $\frac{aq}{ar}$ が-1よりも低いとモリブデン元素との複合酸化物を形成できない金属元素の量が増え、分解活性が増加し、目的生成物の反応選択性が低下しやすくなる。一方、 $\frac{as}{at}$ が1.5よりも高くなると酸化モリブデンの量が増加し、触媒形状が悪化したり、反応時に触媒粒子から酸化モリブデンが析出し、流動性が悪化したりし、取扱性上、問題が発生しやすくなる。そのため、反応性と取扱性の両面を向上させるために、上記式(4)で計算される $\frac{au}{av}$ は、-1 $\frac{aw}{ax}$ 1.5の関係を満足することが好ましく、より好ましくは-0.5 $\frac{ay}{az}$ 1の関係を満足することである。これにより、さらに耐磨耗強度、粒子形状など取扱性も良好な工業的実用性に優れた触媒になり、さらに長期に反応性能の安定性を維持できることが可能となる。

40

【0020】

本実施形態の触媒は上記酸化物を担持する担体を備える担持型触媒である。その担体としてはシリカを用いることが好ましい。シリカは、アルミナ、シリカ-アルミナ、ジルコ

50

ニア、チタニアに比べそれ自体不活性であり、反応の目的生成物に対する活性触媒成分の選択性を減ずることなく、活性触媒成分である上記酸化物に対し良好なバインド作用を有する。ただし、担体は、その全部がシリカであると最も好ましいが、そのことに限定されるものではなく、触媒の形状や耐磨耗性、圧縮強度を向上させる上でジルコニア、チタニア等、通常一般的に触媒の担体に用いられる成分をシリカに対して数質量%用いることも可能である。担体におけるシリカの含有量は、担体の全質量に対して90~100質量%であると好ましい。

【0021】

担体の全部がシリカである場合、触媒中の担体の含有量は、触媒の全質量に対して30~70質量%であると好ましく、40~60質量%であるとより好ましい。担体の含有量がこの範囲であると、担体をより有効に用いることができる。担体の役割として触媒の強度を上げ、実用条件下において、耐破碎性を向上させることや耐磨耗性を上げることが挙げられる。担体の含有量が30質量%よりも低くなると耐破碎性や耐磨耗性といった強度が弱くなり、実用的に使用し難くなる。一方、担体の含有量が70質量%よりも高くなると触媒の見掛比重が軽くなり、流動床触媒として実用的でなくなる傾向にある。

10

【0022】

触媒の見掛比重は0.85~1.15 g/ccの範囲にあることが好ましい。触媒の見掛比重が0.85 g/ccを下回ると、反応器に投入する触媒がかさ高くなり、巨大な反応器の容積が必要となってくる他、反応器から外部に飛散する触媒量が増えて触媒ロスが発生しやすくなる。また、触媒の見掛比重が1.15 g/ccを超えると触媒の流動状態が悪くなり、反応性能の低下に繋がる。

20

【0023】

本実施形態の流動床アンモ酸化触媒は、細孔分布測定において細孔直径1~200 nmの細孔の占める全細孔容積を基準として、細孔直径8 nm以下の細孔の占める細孔容積、すなわち積算容積が20%以下になることが好ましい。細孔直径8 nm以下の細孔の細孔容積が大きいということは、そのような小さな細孔が多いことを意味する。このような細孔分布では、反応場が増加して活性が向上するため反応に有利となり、さらに大きな細孔が多く存在する触媒に対して破碎強度も強くなるという利点もある。しかしながら、アクリロニトリル又はメタアクリロニトリルといった目的生成物の収率が低下するというマイナスの影響もある。これらのバランスを考慮して、上述のとおり、細孔直径8 nm以下の細孔の占める細孔容積が20%以下であると好ましい。

30

【0024】

本実施形態の流動床アンモ酸化触媒の平均粒径は、30~70 μmが好ましく、より好ましくは、40~60 μmである。なお、この触媒の粒径分布としては、粒子直径5~200 μmの触媒粒子の量が該触媒の全質量に対して90~100質量%であることが好ましい。

【0025】

本実施形態の触媒は、公知の方法、例えば原料スラリーを調製する第1の工程、該原料スラリーを噴霧乾燥する第2の工程、及び第2の工程で得られた乾燥品を焼成する第3の工程を包含する方法によって得ることができる。

40

【0026】

第1の工程では、触媒原料を調合して原料スラリーを得るが、モリブデン、ビスマス、セリウム、鉄、ニッケル、マグネシウム、亜鉛、マンガン、アンチモン、リン、カリウム、ルビジウム、セシウムの各元素の元素源としては、水又は硝酸に可溶性アンモニウム塩、硝酸塩、塩酸塩、硫酸塩、有機酸塩などが挙げられる。特にモリブデンの原料としてはアンモニウム塩が、ビスマス、セリウム、鉄、ニッケル、マグネシウム、亜鉛、マンガン、カリウム、ルビジウム、セシウムの各元素の元素源としては硝酸塩が、アンチモンの原料としては三酸化アンチモンが、リンの原料としては、そのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩又はリン酸が挙げられる。リンの原料としてはリン酸が好ましい。

50

【 0 0 2 7 】

一方、担体の原料は通常用いられる担体の原料であれば特に限定されないが、担体がシリカである場合、シリカゾルを原料として用いることが好ましい。シリカゾルとしては、純度、不純物の違い、PH、粒径等、様々な種類を用いることができる。これらのうち、不純物としてアルミニウムを含むシリカゾルの場合、好ましくはケイ素100原子当たり0.04原子以下のアルミニウム、より好ましくはケイ素100原子当たり0.02原子以下のアルミニウムを含むシリカゾルを用いる。シリカのPHについては、原料スラリーの粘性に影響するため、用いる金属塩の量、PHによって適宜選択すればよい。また、シリカ粒径についても比表面積、細孔容積、細孔分布等に影響を与えるほか、触媒の破碎強度、圧縮強度、耐磨耗性などの実用性にも影響を与えるため、触媒成分、組成、調製法による違いによって適宜選択すればよい。

10

【 0 0 2 8 】

例えば、本実施形態において、細孔直径1~200nmを有する細孔の占める全細孔容積を基準として、細孔直径8nm以下の細孔容積が20%以下である触媒を得るために、シリカゾルにおけるシリカの一次粒子径の大きさを選定する方法が挙げられる。シリカの一次粒子径が比較的小さいと、細孔直径8nm以下を有する細孔の細孔容積は20%を越えやすく、また、シリカの一次粒子径が比較的大き過ぎると触媒の物理的強度が落ちる。そのため、シリカの一次粒子径が、シリカ一次粒子の平均粒子直径として20~100nmであるシリカゾルと20nm以下であるシリカゾルとを混ぜ合わせて使用すると、上述のような細孔分布を有する触媒を得ることができる。

20

【 0 0 2 9 】

原料スラリーの調合方法は例えば下記のとおりである。まず、水に溶解させたモリブデンのアンモニウム塩をシリカゾルに添加する。次に、ピスマス、セリウム、鉄、ニッケル、マグネシウム、亜鉛、マンガン、カリウム、ルビジウム、セシウムなど各元素の元素源の硝酸塩を水又は硝酸水溶液に溶解させた溶液をそこに加える。また、アンチモンはクエン酸、蔞酸、酒石酸及び過酸化水素などの水溶性キレート剤を使って溶解した液を用いて、リンはリン酸を用いて、適宜上記溶液を加える前又は加えた後にシリカゾルに投入することができる。このようにして原料スラリーが得られる。

【 0 0 3 0 】

なお、上述の原料スラリーの調合方法に対して、各元素源の添加の手順を変えたり、硝酸濃度の調整やアンモニア水をスラリー（シリカゾル）中に添加してスラリーのPHや粘度を改質させたりすることができる。また、ポリエチレングリコール、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドなどの水溶性ポリマーやアミン類、アミノカルボン酸類、しゅう酸、マロン酸、コハク酸などの多価カルボン酸、グリコール酸、りんご酸、酒石酸、クエン酸などの有機酸を適宜添加することもできる。

30

【 0 0 3 1 】

次に第2の工程では、上記の第1の工程で得られた原料スラリーを噴霧乾燥して触媒前駆体である球状の粒子を得る。原料スラリーの噴霧化は、通常工業的に実施される遠心方式、二流体ノズル方式及び高圧ノズル方式等の方法によって行うことができるが、特に遠心方式で行うことが望ましい。噴霧乾燥の熱源としては、スチーム、電気ヒーター等が挙げられ、この熱源によって加熱された空気を用いた乾燥機入口の温度は好ましくは100~400、より好ましくは150~300である。

40

【 0 0 3 2 】

第3の工程では、第2の工程で得られた乾燥粒子を焼成することで所望の触媒組成物を得る。この第3の工程では、必要に応じて、例えば150~500で乾燥粒子の前焼成を行い、その後好ましくは500~730、より好ましくは550~730の温度範囲で1~20時間本焼成を行う。焼成は回転炉、トンネル炉、マッフル炉等の焼成炉を用いて行うことができる。

【 0 0 3 3 】

本実施形態の触媒を用いるプロピレン、イソブテン又は3級ブタノールと、分子状酸素

50

と、アンモニアとの反応によるアクリロニトリル又はメタクリロニトリルの製造方法は、通常用いられる流動層反応器内で行われる。原料のプロピレン、イソブテン、3級ブタノール及びアンモニアは、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、通常空気を用いるのが好ましいが、酸素を空気と混合するなどして酸素濃度を高めたガスを用いることもできる。

【0034】

分子状酸素源が空気である場合の原料ガスの組成について、プロピレン、イソブテン又は3級ブタノールに対するアンモニア及び空気のモル比は、(プロピレン、イソブテン又は3級ブタノール)/アンモニア/空気で、好ましくは1/(0.8~1.4)/(7~12)、より好ましくは1/0.9~1.3/8~11の範囲である。

10

また、反応温度は好ましくは350~550、より好ましくは400~500の範囲である。

反応圧力は、好ましくは微減圧~0.3MPa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0.5~20(sec·g/cc)、より好ましくは1~10(sec·g/cc)である。

【0035】

以上、本発明を実施するための最良の形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。本発明は、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

20

【実施例】

【0036】

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明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。

【0037】

(触媒の反応性能評価)

反応装置は外径23mmのバイレックス(登録商標)ガラス製流動層反応管を用いた。反応温度Tは430、反応圧力Pは0.15MPa、充填触媒量Wは40~60g、全供給ガス量Fは250~450cc/sec(NTT換算)条件とした。また、供給した原料ガスの組成は、プロピレン/アンモニア/空気のモル比を1/(0.7~1.4)/(8.0~11.0)とし、反応ガス中の未反応アンモニア濃度が0.5%以下、未反応酸素濃度が0.2%以下になるよう供給ガス組成を上記範囲内で適宜変更して反応を実施した。原料ガスの組成は表2、4に示す。原料供給開始より24時間後の反応ガスをガスクロマトグラフィーで分析し触媒の反応性能を求めた。なお、実施例及び比較例において、接触時間及び反応成績を表すために用いた転化率、選択率、収率は、下記式で定義される。

30

$$\text{接触時間 (sec} \cdot \text{g/cc)} = (W/F) \times 273 / (273 + T) \times P / 0.10$$

$$\text{プロピレンの転化率 (\%)} = M/L \times 100$$

$$\text{アクリロニトリルの選択率 (\%)} = N/M \times 100$$

$$\text{アクリロニトリルの収率 (\%)} = N/L \times 100$$

ここで、Lは供給したプロピレンのモル数、Mは反応したプロピレンのモル数、Nは生成したアクリロニトリルのモル数を表す。なお、供給したプロピレンのモル数から反応ガス中のプロピレンのモル数を差し引いたモル数を、反応したプロピレンのモル数とした。

40

【0038】

(触媒の細孔分布測定)

ユアサ・アイオニクス社製のオートソープ3MP装置を用い、窒素ガス吸着により触媒の細孔分布を測定した。なお、細孔径及び細孔分布はBJH法による脱着データを用い、細孔容積はP/P0, Maxでの吸着量を採用した。

【0039】

(触媒の粒子径測定)

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を用いて触媒の粒

50

子径を測定した。

【0040】

(形状観察)

日立製作所製 X - 650 型走査型電子顕微鏡を用いて触媒の形状を観察した。

【0041】

(耐摩耗性強度測定)

“ Test Method for Synthetic Fluid Cracking Catalyst ” (American Cyanamid Co. Ltd. 6 / 31 - 4 m - 1 / 57) に記載の方法 (以下「ACC法」と称する。) に準じて、摩耗損失として触媒の耐摩耗性強度 (アトリッション強度) の測定を行った。

アトリッション強度は摩擦損失で評価され、この摩耗損失は以下のように定義される。

$$\text{摩耗損失}(\%) = R / (S - Q) \times 100$$

上記式において、Q は 0 ~ 5 時間の間に外部に摩耗飛散した触媒の質量 (g)、R は通常 5 ~ 20 時間の間に外部に摩耗飛散した触媒の質量 (g) である。S は試験に供した触媒の質量 (g) である。この摩耗損失の値が 3 % 以下であることをもって、工業使用に適用できると判断した。

【0042】

(見掛比重測定)

ホソカワミクロン KK 製パウダーテスターを用い、100 cc の計量カップ容器に漏斗を通して篩った触媒を落下させ、容器が一杯になったところで、振動を与えないように表面をすり切り計量し、質量 / 容量 (g / cc) の計算により求めた。

【0043】

(実施例 1)

金属組成 (仕込み比。以下同様。) が $\text{Mo}_{0.12.2} \text{Bi}_{0.035} \text{Ce}_{0.023} \text{Fe}_{1.34} \text{Ni}_{6.5} \text{Mg}_{2.6} \text{K}_{0.2}$ ($\text{Mo} = 0.08$ 、 $\text{Bi} = 0.22$ 、 $\text{Ce} = 0.22$) で表される金属酸化物を 40 質量 % のシリカ担体に担持した触媒を下記のようにして調製した。

【0044】

シリカ一次粒子の平均粒子直径が 12 nm の SiO_2 を 30 質量 % 含む水性シリカゾル 666.7 g と、シリカ一次粒子の平均粒子直径が 41 nm の SiO_2 を 40.6 質量 % 含む水性シリカゾル 492.6 g とを混合して第 1 の混合液を得た。次に、水 1008.1 g に 504.0 g 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第 1 の混合液に加え第 2 の混合液を得た。次いで、16.6 質量 % 濃度の硝酸 416.2 g に 40.1 g の硝酸ビスマス [$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$]、23.2 g の硝酸セリウム [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]、128.0 g の硝酸鉄 [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$]、448.2 g の硝酸ニッケル [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]、158.0 g の硝酸マグネシウム [$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]、4.72 g の硝酸カリウム [KNO_3] を溶解させて得られた液を、上記第 2 の混合液に加えて水性原料混合物 (原料スラリー) を得た (第 1 の工程)。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 250、出口温度約 140 の条件で上記水性原料混合物の噴霧乾燥を行った (第 2 の工程)。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、580 で 2 時間の本焼成を施して (第 3 の工程)、最終的に 815 g の触媒を得た。

【0045】

得られた触媒の一部を取り出し細孔分布を測定したところ、細孔直径 1 ~ 200 nm の細孔の占める細孔容積が 0.226 cc、細孔直径 8 nm 以下の細孔の占める細孔容積が 0.008 cc / g となり、全細孔容積に対する細孔直径 80 nm 以下の細孔の積算容積 (細孔率) は 3.5 % となった。また、触媒の形状は中実球であり、平均粒径は 58 μm 、見掛比重は 1.10 g / cc という結果が得られた。次に、この触媒 50 g を用いて、接触時間 = 4.4 (sec · g / cc) でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から 24 時間後のプロピレンの転化率は 99.3 % となり、アクリロニトリル (表 2

、4中、「AN」と表記。)選択率は86.3%、アクリロニトリル収率は85.7%となった。

また、上記触媒50gについてACC法に準じて耐摩耗性強度を測定したところ、摩耗損失(%)は0.8%であった。

触媒組成(金属組成、シリカ(SiO₂)担体量、
、
。以下同様。)と焼成温度を表1に、反応結果及び物性測定結果を表2に示す。

【0046】

(実施例2)

金属組成がMo_{0.12.4}Bi_{0.15}Ce_{0.10}Fe_{1.51}Ni_{6.69}Mg_{2.67}K_{0.2}(
=0.03、
=0.24、
=0.40)で表される金属酸化物を40質量%のシリカ担体に担持した触媒を下記のようにして調製した。

【0047】

シリカ一次粒子の平均粒子直径が12nmのSiO₂を30質量%含む水性シリカゾル666.7gと、シリカ一次粒子の平均粒子直径が41nmのSiO₂を40.6質量%含む水性シリカゾル492.6gとを混合して第1の混合液を得た。次に、水1028gに514gのパラモリブデン酸アンモニウム[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O]を溶解させた液を上記第1の混合液に加え第2の混合液を得た。次いで、16.6質量%濃度の硝酸419.6gに17.2gの硝酸ビスマス[Bi(NO₃)₃·5H₂O]、10.1gの硝酸セリウム[Ce(NO₃)₃·6H₂O]、144.7gの硝酸鉄[Fe(NO₃)₃·9H₂O]、462.9gの硝酸ニッケル[Ni(NO₃)₂·6H₂O]、162.8gの硝酸マグネシウム[Mg(NO₃)₂·6H₂O]、4.74gの硝酸カリウム[KNO₃]を溶解させて得られた液を、上記第2の混合液に加えて水性原料混合物(原料スラリー)を得た(第1の工程)。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250、出口温度約140の条件で上記水性原料混合物の噴霧乾燥を行った(第2の工程)。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、615で2時間の本焼成を施して(第3の工程)、最終的に803gの触媒を得た。

【0048】

得られた触媒の一部を取り出し細孔分布を測定したところ、細孔直径1~200nmの細孔の占める細孔容積が0.218cc、細孔直径8nm以下の細孔の占める細孔容積が0.004cc/gとなり、全細孔容積に対する細孔直径80nm以下の細孔の積算容積(細孔率)は1.8%となった。また、触媒の形状は中実球であり、平均粒径は61μm、見掛比重は0.94g/ccという結果が得られた。次に、この触媒50gを用いて、接触時間=4.1(sec·g/cc)でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から24時間後のプロピレンの転化率は99.2%となり、アクリロニトリル選択率は86.2%、アクリロニトリル収率は85.5%となった。

また、上記触媒50gについてACC法に準じて耐摩耗性強度を測定したところ、摩耗損失(%)は0.9%であった。

触媒組成と焼成温度を表1に、反応結果及び物性測定結果を表2に示す。

【0049】

(実施例3)

金属組成がMo_{0.12}Bi_{0.28}Ce_{0.19}Fe_{1.8}Ni_{6.2}Mg_{2.5}Cs_{0.08}(
=0.06、
=0.31、
=-0.11)で表される金属酸化物を40質量%のシリカ担体に担持した触媒を下記のようにして調製した。

【0050】

シリカ一次粒子の平均粒子直径が12nmのSiO₂を30質量%含む水性シリカゾル666.7gとシリカ一次粒子の平均粒子直径が41nmのSiO₂を40.6質量%含む水性シリカゾル492.6gとを混合して第1の混合液を得た。次に、水1007gに503.5gのパラモリブデン酸アンモニウム[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O]を溶解させた液を上記第1の混合液に加え第2の混合液を得た。次いで、16.6質量%濃度の

硝酸 417.9 g に 32.6 g の硝酸ビスマス〔 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 〕、19.5 g の硝酸セリウム〔 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕、174.6 g の硝酸鉄〔 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 〕、434.2 g の硝酸ニッケル〔 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕、154.3 g の硝酸マグネシウム〔 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕、3.72 g の硝酸セシウム〔 CsNO_3 〕を溶解させて得られた液を、上記第 2 の混合液に加えて水性原料混合物（原料スラリー）を得た（第 1 の工程）。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 250、出口温度約 140 の条件で上記水性原料混合物の噴霧乾燥を行った（第 2 の工程）。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て（第 3 の工程）、最終的に 814 g の触媒を得た。

10

【0051】

得られた触媒の一部を取り出し細孔分布を測定したところ、細孔直径 1 ~ 200 nm の細孔の占める細孔容積が 0.215 cc、細孔直径 8 nm 以下の細孔の占める細孔容積が 0.009 cc / g となり、全細孔容積に対する細孔直径 80 nm 以下の細孔の積算容積（細孔率）は 4.2 % となった。また、触媒の形状は中実球であり、平均粒径は 66 μm、見掛比重は 1.01 g / cc という結果が得られた。次に、この触媒 50 g を用いて、接触時間 = 4.1 (sec · g / cc) でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から 24 時間後のプロピレンの転化率は 99.0 % となり、アクリロニトリル選択率は 85.4 %、アクリロニトリル収率は 84.5 % となった。

また、上記触媒 50 g について ACC 法に準じて耐摩耗性強度を測定したところ、摩耗損失 (%) は 1.5 % であった。

20

触媒組成と焼成温度を表 1 に、反応結果及び物性測定結果を表 2 に示す。

【0052】

（実施例 4）

金属組成が $\text{Mo}_{0.12}\text{Bi}_{0.22}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{1.1}\text{Ni}_{7.0}\text{Mg}_{2.8}\text{Rb}_{0.15}$ ($\alpha = 0.05$ 、 $\beta = 0.17$ 、 $\gamma = 0$) で表される金属酸化物を 50 質量% のシリカ担体に担持した触媒を下記のようにして調製した。

【0053】

シリカ一次粒子の平均粒子直径が 12 nm の SiO_2 を 30 質量% 含む水性シリカゾル 833.3 g と、シリカ一次粒子の平均粒子直径が 41 nm の SiO_2 を 40.6 質量% 含む水性シリカゾル 615.8 g とを混合して第 1 の混合液を得た。次に、水 840 g に 419.9 g 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第 1 の混合液に加え第 2 の混合液を得た。次いで、16.6 質量% 濃度の硝酸 411.5 g に 21.3 g の硝酸ビスマス〔 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 〕、12.8 g の硝酸セリウム〔 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕、89 g の硝酸鉄〔 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 〕、408.8 g の硝酸ニッケル〔 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕、144.1 g の硝酸マグネシウム〔 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕、4.36 g の硝酸ルビジウム〔 RbNO_3 〕を溶解させて得られた液を、上記第 2 の混合液に加えて水性原料混合物（原料スラリー）を得た（第 1 の工程）。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 250、出口温度約 140 の条件で上記水性原料混合物の噴霧乾燥を行った（第 2 の工程）。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、675 で 2 時間の本焼成を施して（第 3 の工程）、最終的に 802 g の触媒を得た。

30

40

【0054】

得られた触媒の一部を取り出し細孔分布を測定したところ、細孔直径 1 ~ 200 nm の細孔の占める細孔容積が 0.211 cc、細孔直径 8 nm 以下の細孔の占める細孔容積が 0.002 cc / g となり、全細孔容積に対する細孔直径 80 nm 以下の細孔の積算容積（細孔率）は 0.9 % となった。また、触媒の形状は中実球であり、平均粒径は 65 μm、見掛比重は 0.99 g / cc という結果が得られた。次に、この触媒 50 g を用いて、接触時間 = 4.7 (sec · g / cc) でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応

50

開始から24時間後のプロピレンの転化率は99.3%となり、アクリロニトリル選択率は86.6%、アクリロニトリル収率は86.0%となった。

また、上記触媒50gについてACC法に準じて耐摩耗性強度を測定したところ、摩耗損失(%)は0.8%であった。

触媒組成と焼成温度を表1に、反応結果及び物性測定結果を表2に示す。

【0055】

(実施例5)

金属組成が $Mo_{12}Bi_{0.29}Ce_{0.20}Fe_{1.5}Ni_{6.5}Mg_{2.6}Rb_{0.12}$ ($\alpha = 0.06$ 、 $\beta = 0.25$ 、 $\gamma = -0.08$)で表される金属酸化物を40質量%のシリカ担体に担持した触媒を下記のようにして調製した。

【0056】

シリカ一次粒子の平均粒子直径が41nmの SiO_2 を40.6質量%含む水性シリカゾル985.2gを準備した。次に、水1004gに502.2gのパラモリブデン酸アンモニウム〔 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 〕を溶解させた液を上記水性シリカゾルに加え混合液を得た。次いで、16.6質量%濃度の硝酸417.3gに33.7gの硝酸ピスマス〔 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 〕、20.5gの硝酸セリウム〔 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 〕、145.1gの硝酸鉄〔 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 〕、454.0gの硝酸ニッケル〔 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 〕、160.1gの硝酸マグネシウム〔 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 〕、4.17gの硝酸ルビジウム〔 $RbNO_3$ 〕を溶解させて得られた液を、上記混合液に加えて水性原料混合物(原料スラリー)を得た(第1の工程)。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250、出口温度約140の条件で上記水性原料混合物の噴霧乾燥を行った(第2の工程)。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、630で2時間の本焼成を施して(第3の工程)、最終的に822gの触媒を得た。

【0057】

得られた触媒の一部を取り出し細孔分布を測定したところ、細孔直径1~200nmの細孔の占める細孔容積が0.248cc、細孔直径8nm以下の細孔の占める細孔容積が0.002cc/gとなり、全細孔容積に対する細孔直径80nm以下の細孔の積算容積(細孔率)は0.8%となった。また、触媒の形状は中実球であり、平均粒径は64 μ m、見掛比重は0.98g/ccという結果が得られた。次に、この触媒50gを用いて、接触時間 = 4.4(sec·g/cc)でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から24時間後のプロピレンの転化率は99.2%となり、アクリロニトリル選択率は87.3%、アクリロニトリル収率は86.6%となった。

また、上記触媒50gについてACC法に準じて耐摩耗性強度を測定したところ、摩耗損失(%)は1.7%であった。

触媒組成と焼成温度を表1に、反応結果及び物性測定結果を表2に示す。

【0058】

(実施例6)

金属組成が $Mo_{12.2}Bi_{0.22}Ce_{0.14}Fe_{1.45}Ni_{6.63}Mg_{2.65}K_{0.18}$ ($\alpha = 0.05$ 、 $\beta = 0.23$ 、 $\gamma = 0.21$)で表される金属酸化物を40質量%のシリカ担体に担持した触媒を下記のようにして調製した。

【0059】

シリカ一次粒子の平均粒子直径が12nmの SiO_2 を30質量%含む水性シリカゾル666.7gと、シリカ一次粒子の平均粒子直径が41nmの SiO_2 を40.6質量%含む水性シリカゾル492.6gとを混合して第1の混合液を得た。次に、水1018gに509.1gのパラモリブデン酸アンモニウム〔 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 〕を溶解させた液を上記第1の混合液に加え第2の混合液を得た。次いで、16.6質量%濃度の硝酸418.6gに25.5gの硝酸ピスマス〔 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 〕、14.3gの硝酸セリウム〔 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 〕、139.9gの硝酸鉄〔 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 〕、

)₃ · 9 H₂O]、461.7 gの硝酸ニッケル [Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O]、162.7 gの硝酸マグネシウム [Mg(NO₃)₂ · 6 H₂O]、4.29 gの硝酸カリウム [KNO₃] を溶解させて得られた液を、上記第2の混合液に加えて水性原料混合物(原料スラリー)を得た(第1の工程)。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250、出口温度約140の条件で上記水性原料混合物の噴霧乾燥を行った(第2の工程)。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、610で2時間の本焼成を施して(第3の工程)、最終的に819 gの触媒を得た。

【0060】

得られた触媒の一部を取り出し細孔分布を測定したところ、細孔直径1~200 nmの細孔の細孔容積が0.203 cc、細孔直径8 nm以下の細孔の占める細孔容積が0.005 cc/gとなり、全細孔容積に対する細孔直径80 nm以下の細孔の積算容積(細孔率)は2.5%となった。また、触媒の形状は中実球であり、平均粒径は57 μm、見掛比重は1.04 g/ccという結果が得られた。次にこの触媒50 gを用いて、接触時間 = 3.3 (sec · g/cc) でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から24時間後のプロピレンの転化率は99.1%となり、アクリロニトリル選択率は86.7%、アクリロニトリル収率は85.9%となった。

また、上記触媒50 gについてACC法に準じて耐摩耗性強度を測定したところ、摩耗損失(%)は0.8%であった。

触媒組成と焼成温度を表1に、反応結果及び物性測定結果を表2に示す。

【0061】

(実施例7)

金属組成が Mo_{0.124} Bi_{0.24} Ce_{0.16} Fe_{1.52} Ni_{6.5} Mg_{2.6} Rb_{0.15} (= 0.05、 = 0.25、 = 0.42) で表される金属酸化物を40質量%のシリカ担体に担持した触媒を下記のようにして調製した。

【0062】

シリカ一次粒子の平均粒子直径が12 nmのSiO₂を30質量%含む水性シリカゾル666.7 gと、シリカ一次粒子の平均粒子直径が41 nmのSiO₂を40.6質量%含む水性シリカゾル492.6 gとを混合して第1の混合液を得た。次に、水1020 gに510.2 gのパラモリブデン酸アンモニウム [(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4 H₂O] を溶解させた液を上記第1の混合液に加え第2の混合液を得た。次いで、16.6質量%濃度の硝酸417.7 gに27.4 gの硝酸ビスマス [Bi(NO₃)₃ · 5 H₂O]、16.1 gの硝酸セリウム [Ce(NO₃)₃ · 6 H₂O]、144.6 gの硝酸鉄 [Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O]、446.4 gの硝酸ニッケル [Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O]、157.4 gの硝酸マグネシウム [Mg(NO₃)₂ · 6 H₂O]、5.13 gの硝酸ルビジウム [RbNO₃] を溶解させて得られた液を、上記第2の混合液に加えて水性原料混合物(原料スラリー)を得た(第1の工程)。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250、出口温度約140の条件で上記水性原料混合物の噴霧乾燥を行った(第2の工程)。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て(第3の工程)、最終的に821 gの触媒を得た。

【0063】

得られた触媒の一部を取り出し細孔分布を測定したところ、細孔直径1~200 nmの細孔の占める細孔容積が0.220 cc、細孔直径8 nm以下の細孔の占める細孔容積が0.006 cc/gとなり、全細孔容積に対する細孔直径80 nm以下の細孔の積算容積(細孔率)は2.7%となった。また、触媒の形状は中実球であり、平均粒径は60 μm、見掛比重は1.00 g/ccという結果が得られた。次に、この触媒50 gを用いて、接触時間 = 4.5 (sec · g/cc) でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から24時間後のプロピレンの転化率は99.4%となり、アクリロニトリル選択率は86.5%、アクリロニトリル収率は86.0%となった。さらに、このままの条件で

反応を継続し、反応開始から1200時間後の反応ガスの分析を実施したところ、プロピレンの転化率は99.6%となり、アクリロニトリル選択率は86.0%、アクリロニトリル収率は85.7%となり、24時間後の性能とほとんど変化がないことを確認できた。また、上記触媒50gについてACC法に準じて耐摩耗性強度を測定したところ、摩耗損失(%)は0.8%であった。

触媒組成と焼成温度を表1に、反応結果及び物性測定結果を表2に示す。

【0064】

(実施例8)

金属組成が $Mo_{12.3}Bi_{0.2}Ce_{0.08}Fe_{0.7}Ni_{7.75}Mg_{2.6}Rb_{0.08}$ ($\alpha = 0.04$ 、 $\beta = 0.10$ 、 $\gamma = 0.48$)で表される金属酸化物を40質量%のシリカ担体に担持した触媒を下記のようにして調製した。

10

【0065】

シリカ一次粒子の平均粒子直径が12nmの SiO_2 を30質量%含む水性シリカゾル666.7gと、シリカ一次粒子の平均粒子直径が41nmの SiO_2 を40.6質量%含む水性シリカゾル492.6gとを混合して第1の混合液を得た。次に、水1018gに509.1gのパラモリブデン酸アンモニウム〔 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 〕を溶解させた液を上記第1の混合液に加え第2の混合液を得た。次いで、16.6質量%濃度の硝酸417gに23.0gの硝酸ビスマス〔 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 〕、8.10gの硝酸セリウム〔 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 〕、67gの硝酸鉄〔 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 〕、535.4gの硝酸ニッケル〔 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 〕、158.3gの硝酸マグネシウム〔 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 〕、2.75gの硝酸ルビジウム〔 $RbNO_3$ 〕を溶解させて得られた液を、上記第2の混合液に加えて水性原料混合物(原料スラリー)を得た(第1の工程)。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250、出口温度約140の条件で上記水性原料混合物の噴霧乾燥を行った(第2の工程)。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、580で2時間の本焼成を施して(第3の工程)、最終的に798gの触媒を得た。

20

【0066】

得られた触媒の一部を取り出し細孔分布を測定したところ、細孔直径1~200nmの細孔の占める細孔容積が0.224cc、細孔直径8nm以下の細孔の占める細孔容積が0.005cc/gとなり、全細孔容積に対する細孔直径80nm以下の細孔の積算容積(細孔率)は2.2%となった。また、触媒の形状は中実球であり、平均粒径は55 μm 、見掛比重は0.96g/ccという結果が得られた。次に、この触媒50gを用いて、接触時間 $\tau = 5$ (sec \cdot g/cc)でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から24時間後のプロピレンの転化率は99.5%となり、アクリロニトリル選択率は85.3%、アクリロニトリル収率は84.9%となった。また、上記触媒50gについてACC法に準じて耐摩耗性強度を測定したところ、摩耗損失(%)は1.1%であった。

30

触媒組成と焼成温度を表1に、反応結果及び物性測定結果を表2に示す。

【0067】

(比較例1)

金属組成が $Mo_{13.0}Bi_{0.73}Fe_{0.35}Ni_{6.23}Mg_{4.16}K_{0.07}$ ($\alpha = 0.10$ 、 $\beta = 0.05$ 、 $\gamma = 0.99$)で表される金属酸化物を50質量%のシリカ担体に担持した触媒を下記のようにして調製した。

40

【0068】

シリカ一次粒子の平均粒子直径が12nmの SiO_2 を30質量%含む水性シリカゾル1666.7gを準備した。次に、水854gに427.2gのパラモリブデン酸アンモニウム〔 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 〕を溶解させた液を上記シリカゾルに加え混合液を得た。次いで、16.6質量%濃度の硝酸409.1gに66.5gの硝酸ビスマス〔 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 〕、26.6gの硝酸鉄〔 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 〕、341.7gの硝酸ニッケル〔 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 〕、201.1gの硝酸マグネシウム

50

$[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、1.32 gの硝酸カリウム $[\text{KNO}_3]$ を溶解させて得られた液を、上記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250、出口温度約140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、560で2時間の本焼成を施して、最終的に811 gの触媒を得た。

【0069】

得られた触媒の一部を取り出し細孔分布を測定したところ、細孔直径1~200 nmの細孔の占める細孔容積が0.192 cc、細孔直径8 nm以下の細孔の占める細孔容積が0.052 cc/gとなり、全細孔容積に対する細孔直径80 nm以下の細孔の積算容積(細孔率)は27.1%となった。また、触媒の形状は中実球であり、平均粒径は64 μm、見掛比重は1.08 g/ccという結果が得られた。次に、この触媒50 gを用いて、接触時間 = 6.0 (sec · g/cc)でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から24時間後のプロピレンの転化率は99.3%となり、アクリロニトリル選択率は74.6%、アクリロニトリル収率は74.1%となった。

また、上記触媒50 gについてACC法に準じて耐摩耗性強度を測定したところ、摩耗損失(%)は0.3%であった。

触媒組成と焼成温度を表1に、反応結果及び物性測定結果を表2に示す。

【0070】

(比較例2)

金属組成が $\text{Mo}_{12.5}\text{Bi}_{0.3}\text{Fe}_{2.6}\text{Ni}_{6.2}\text{Mg}_{2.5}\text{Cs}_{0.07}\text{K}_{0.3}$ ($\text{Si} = 0.04$ 、 $\text{Al} = 0.45$ 、 $\text{Ca} = 0.62$)で表される金属酸化物を50質量%のシリカ担体に担持した触媒を下記のようにして調製した。

【0071】

シリカ一次粒子の平均粒子直径が12 nmの SiO_2 を30質量%含む水性シリカゾル1666.7 gを準備した。次に、水834 gに417.0 g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水性シリカゾルに加え混合液を得た。次いで、16.6質量%濃度の硝酸413.3 gに27.8 gの硝酸ビスマス $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、200.5 gの硝酸鉄 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、345.2 gの硝酸ニッケル $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、122.7 gの硝酸マグネシウム $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、2.59 gの硝酸セシウム $[\text{CsNO}_3]$ 、5.72 gの硝酸カリウム $[\text{KNO}_3]$ を溶解させて得られた液を、上記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250、出口温度約140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、640で2時間の本焼成を施して、最終的に798 gの触媒を得た。

【0072】

得られた触媒の一部を取り出し細孔分布を測定したところ、細孔直径1~200 nmの細孔の占める細孔容積が0.201 cc、細孔直径8 nm以下の細孔の占める細孔容積が0.049 cc/gとなり、全細孔容積に対する細孔直径80 nm以下の細孔の積算容積(細孔率)は24.4%となった。また、触媒の形状は中実球であり、平均粒径は62 μm、見掛比重は1.02 g/ccという結果が得られた。次に、この触媒50 gを用いて、接触時間 = 5.5 (sec · g/cc)でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から24時間後のプロピレンの転化率は99.4%となり、アクリロニトリル選択率は82.2%、アクリロニトリル収率は81.7%となった。さらに、このままの条件で反応を継続し、反応開始から1000時間後の反応ガスの分析を実施したところ、プロピレンの転化率は98.3%となり、アクリロニトリル選択率は81.7%、アクリロニトリル収率は80.3%となり、24時間後の性能に対して低下していることがわかった。

。

10

20

30

40

50

また、上記触媒 50 g について ACC 法に準じて耐摩耗性強度を測定したところ、摩耗損失 (%) は 0.3 % であった。

触媒組成と焼成温度を表 1 に、反応結果及び物性測定結果を表 2 に示す。

【0073】

(比較例 3)

金属組成が $M o_{0.12} B i_{0.24} C e_{0.16} F e_{2.28} N i_{5.7} M g_{2.3} R b_{0.15}$ ($x = 0.05$ 、 $y = 0.43$ 、 $z = 0$) で表される金属酸化物を 40 質量% のシリカ担体に担持した触媒を下記のようにして調製した。

【0074】

シリカ一次粒子の平均粒子直径が 12 nm の $S i O_2$ を 30 質量% 含む水性シリカゾル 666.7 g と、シリカ一次粒子の平均粒子直径が 41 nm の $S i O_2$ を 40.6 質量% 含む水性シリカゾル 492.6 g とを混合して第 1 の混合液を得た。次に、水 1014 g に 507.2 g のパラモリブデン酸アンモニウム [$(N H_4)_6 M o_7 O_{24} \cdot 4 H_2 O$] を溶解させた液を上記第 1 の混合液に加え第 2 の混合液を得た。次いで、16.6 質量% 濃度の硝酸 419 g に 28.1 g の硝酸ビスマス [$B i (N O_3)_3 \cdot 5 H_2 O$]、16.5 g の硝酸セリウム [$C e (N O_3)_3 \cdot 6 H_2 O$]、222.8 g の硝酸鉄 [$F e (N O_3)_3 \cdot 9 H_2 O$]、402.1 g の硝酸ニッケル [$N i (N O_3)_2 \cdot 6 H_2 O$]、143.0 g の硝酸マグネシウム [$M g (N O_3)_2 \cdot 6 H_2 O$]、5.27 g の硝酸ルビジウム [$R b N O_3$] を溶解させて得られた液を、上記第 2 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 250、出口温度約 140 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、580 で 2 時間の本焼成を施して、最終的に 818 g の触媒を得た。

【0075】

得られた触媒の一部を取り出し細孔分布を測定したところ、細孔直径 1 ~ 200 nm の細孔の占める細孔容積が 0.214 cc、細孔直径 8 nm 以下の細孔の占める細孔容積が 0.01 cc / g となり、全細孔容積に対する細孔直径 80 nm 以下の細孔の積算容積 (細孔率) は 4.7 % となった。また、触媒の形状は中実球であり、平均粒径は 61 μm 、見掛比重は 1.00 g / cc という結果が得られた。次に、この触媒 50 g を用いて、接触時間 = 4.8 (sec · g / cc) でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から 24 時間後のプロピレンの転化率は 99.2 % となり、アクリロニトリル選択率は 82.9 %、アクリロニトリル収率は 82.2 % となった。

また、上記触媒 50 g について ACC 法に準じて耐摩耗性強度を測定したところ、摩耗損失 (%) は 1.0 % であった。

触媒組成と焼成温度を表 1 に、反応結果及び物性測定結果を表 2 に示す。

【0076】

(比較例 4)

金属組成が $M o_{0.12} B i_{0.42} C e_{0.1} F e_{2.8} N i_{5.61} M g_{1.4} K_{0.25}$ ($x = 0.07$ 、 $y = 0.60$ 、 $z = 0.01$) で表される金属酸化物を 46 質量% のシリカ担体に担持した触媒を下記のようにして調製した。

【0077】

シリカ一次粒子の平均粒子直径が 12 nm の $S i O_2$ を 30 質量% 含む水性シリカゾル 766.7 g と、シリカ一次粒子の平均粒子直径が 41 nm の $S i O_2$ を 40.6 質量% 含む水性シリカゾル 566.5 g とを混合して第 1 の混合液を得た。次に、水 903 g に 451.4 g のパラモリブデン酸アンモニウム [$(N H_4)_6 M o_7 O_{24} \cdot 4 H_2 O$] を溶解させた液を上記第 1 の混合液に加え第 2 の混合液を得た。次いで、16.6 質量% 濃度の硝酸 413 g に 43.8 g の硝酸ビスマス [$B i (N O_3)_3 \cdot 5 H_2 O$]、9.20 g の硝酸セリウム [$C e (N O_3)_3 \cdot 6 H_2 O$]、243.5 g の硝酸鉄 [$F e (N O_3)_3 \cdot 9 H_2 O$]、352.2 g の硝酸ニッケル [$N i (N O_3)_2 \cdot 6 H_2 O$]、77.5 g の硝酸

酸マグネシウム〔 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 〕、5.38gの硝酸カリウム〔 KNO_3 〕を溶解させて得られた液を、上記第2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250、出口温度約140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て、最終的に820gの触媒を得た。

【0078】

得られた触媒の一部を取り出し細孔分布を測定したところ、細孔直径1~200nmの細孔の占める細孔容積が0.206cc、細孔直径8nm以下の細孔の占める細孔容積が0.009cc/gとなり、全細孔容積に対する細孔直径80nm以下の細孔の積算容積（細孔率）は4.4%となった。また、触媒の形状は中実球であり、平均粒径は69 μm 、見掛比重は0.96g/ccという結果が得られた。次に、この触媒50gを用いて、接触時間 = 3.9 (sec · g / cc) でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から24時間後のプロピレンの転化率は99.4%となり、アクリロニトリル選択率は82.8%、アクリロニトリル収率は82.3%となった。

また、上記触媒50gについてACC法に準じて耐摩耗性強度を測定したところ、摩耗損失(%)は0.8%であった。

触媒組成と焼成温度を表1に、反応結果及び物性測定結果を表2に示す。

【0079】

(比較例5)

金属組成が $Mo_{11.5}Bi_{1.94}Ce_{0.34}Fe_{1.32}Ni_{5.27}Mg_{1.32}K_{0.2}$ ($\delta = 0.40$ 、 $\epsilon = 0.30$ 、 $\zeta = -0.49$)で表される金属酸化物を46質量%のシリカ担体に担持した触媒を下記のようにして調製した。

【0080】

シリカ一次粒子の平均粒子直径が12nmの SiO_2 を30質量%含む水性シリカゾル766.7gと、シリカ一次粒子の平均粒子直径が41nmの SiO_2 を40.6質量%含む水性シリカゾル566.5gとを混合して第1の混合液を得た。次に、水810gに405.2gのパラモリブデン酸アンモニウム〔 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 〕を溶解させた液を上記第1の混合液に加え第2の混合液を得た。次いで、16.6質量%濃度の硝酸394.5gに189.5の硝酸ビスマス〔 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 〕、29.3gの硝酸セリウム〔 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 〕、107.5gの硝酸鉄〔 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 〕、309.9gの硝酸ニッケル〔 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 〕、68.4gの硝酸マグネシウム〔 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 〕、4.03gの硝酸カリウム〔 KNO_3 〕を溶解させて得られた液を、上記第2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250、出口温度約140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て最終的に807gの触媒を得た。

【0081】

得られた触媒の一部を取り出し細孔分布を測定したところ、細孔直径1~200nmの細孔の占める細孔容積が0.217cc、細孔直径8nm以下の細孔の占める細孔容積が0.012cc/gとなり、全細孔容積に対する細孔直径80nm以下の細孔の積算容積（細孔率）は5.5%となった。また、触媒の形状は中実球であり、平均粒径は64 μm 、見掛比重は0.97g/ccという結果が得られた。次に、この触媒50gを用いて、接触時間 = 4.3 (sec · g / cc) でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から24時間後のプロピレンの転化率は99.0%となり、アクリロニトリル選択率は83.3%、アクリロニトリル収率は82.5%となった。

また、上記触媒50gについてACC法に準じて耐摩耗性強度を測定したところ、摩耗

損失 (%) は 0.7% であった。

触媒組成と焼成温度を表 1 に、反応結果及び物性測定結果を表 2 に示す。

【0082】

(比較例 6)

金属組成が $\text{Mo}_{13.6}\text{Bi}_{0.03}\text{Ce}_{0.05}\text{Fe}_{1.32}\text{Ni}_{9.9}\text{Cs}_{0.04}$ ($\alpha = 0.01$, $\beta = 0.2$, $\gamma = 1.6$) で表される金属酸化物を 50 質量% のシリカ担体に担持した触媒を下記のようにして調製した。

【0083】

シリカ一次粒子の平均粒子直径が 12 nm の SiO_2 を 30 質量% 含む水性シリカゾル 1667 g を準備した。次に、水 856 g に 428.2 g 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水性シリカゾルに加え混合液を得た。次いで、16.6 質量% 濃度の硝酸 408 g に 2.62 g の硝酸ビスマス $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、3.85 g の硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、96.08 g の硝酸鉄 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、520.3 g の硝酸ニッケル $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、1.395 g の硝酸セシウム $[\text{CsNO}_3]$ を溶解させて得られた液を、上記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 250、出口温度約 140 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て、最終的に 788 g の触媒を得た。

10

20

【0084】

得られた触媒の一部を取り出し細孔分布を測定したところ、細孔直径 1 ~ 200 nm の細孔の占める細孔容積が 0.197 cc、細孔直径 8 nm 以下の細孔の占める細孔容積が 0.061 cc/g となり、全細孔容積に対する細孔直径 80 nm 以下の細孔の積算容積 (細孔率) は 31.0% となった。また、触媒の形状は中実球であり、平均粒径は 63 μm 、見掛比重は 1.01 g/cc という結果が得られた。次に、この触媒 50 g を用いて、接触時間 $\tau = 3.5$ (sec · g/cc) でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から 24 時間後のプロピレンの転化率は 99.2% となり、アクリロニトリル選択率は 45.4%、アクリロニトリル収率は 45.0% となった。

また、上記触媒 50 g について ACC 法に準じて耐摩耗性強度を測定したところ、摩耗損失 (%) は 0.2% であった。

30

触媒組成と焼成温度を表 1 に、反応結果及び物性測定結果を表 2 に示す。

【0085】

(実施例 9)

金属組成が $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.33}\text{Ce}_{0.22}\text{Fe}_{1.95}\text{Ni}_{6.2}\text{Mg}_{2.5}\text{Sb}_{0.3}\text{Rb}_{0.15}$ ($\alpha = 0.07$, $\beta = 0.34$, $\gamma = -0.75$) で表される金属酸化物を 50 質量% のシリカ担体に担持した触媒を下記のようにして調製した。

【0086】

シリカ一次粒子の平均粒子直径が 41 nm の SiO_2 を 40.6 質量% 含む水性シリカゾル 1232 g を準備した。次に、水 815 g に 407.6 g 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水性シリカゾルに加え混合液を得た。次いで、16.6 質量% 濃度の硝酸 427.6 g に 31.1 g の硝酸ビスマス $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、18.3 g の硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、153.1 g の硝酸鉄 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、351.4 g の硝酸ニッケル $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、124.9 g の硝酸マグネシウム $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、4.23 g 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混合液に加え、さらにそこに、8.52 g の三酸化アンチモン $[\text{Sb}_2\text{O}_3]$ を 175 g の 20 質量% 酒石酸水溶液に溶解した液を最後に加えて水性原料混合物 (原料スラリー) を得た (第 1 の工程)。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 250、出口温度約 140 の条件で上記水性原料混合物の噴霧乾燥を行った (

40

50

第2の工程)。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、655で2時間の本焼成を施して(第3の工程)、最終的に801gの触媒を得た。

【0087】

得られた触媒の一部を取り出し細孔分布を測定したところ、細孔直径1~200nmの細孔の占める細孔容積が0.209cc、細孔直径8nm以下の細孔の占める細孔容積が0.006cc/gとなり、全細孔容積に対する細孔直径80nm以下の細孔の積算容積(細孔率)は2.9%となった。また、触媒の形状は中実球であり、平均粒径は62μm、見掛比重は0.90g/ccという結果が得られた。次に、この触媒50gを用いて、接触時間 = 4.3(sec·g/cc)でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から24時間後のプロピレンの転化率は99.2%となり、アクリロニトリル選択率は85.3%、アクリロニトリル収率は84.6%となった。

また、上記触媒50gについてACC法に準じて耐摩耗性強度を測定したところ、摩耗損失(%)は1.6%であった。

触媒組成と焼成温度を表3に、反応結果及び物性測定結果を表4に示す。

【0088】

(実施例10)

金属組成が $Mo_{0.12}Bi_{0.22}Ce_{0.15}Fe_{1.4}Ni_7Mg_{2.8}Sb_{0.3}Rb_{0.15}$ ($\alpha = 0.05$ 、 $\beta = 0.21$ 、 $\gamma = -0.76$)で表される金属酸化物を50質量%のシリカ担体に担持した触媒を下記のようにして調製した。

【0089】

シリカ一次粒子の平均粒子直径が41nmの SiO_2 を40.6質量%含む水性シリカゾル1232gを準備した。次に、水818gに409.0gのパラモリブデン酸アンモニウム〔 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 〕を溶解させた液を上記水性シリカゾルに加え混合液を得た。次いで、16.6質量%濃度の硝酸429gに20.8gの硝酸ビスマス〔 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 〕、12.5gの硝酸セリウム〔 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 〕、110.3gの硝酸鉄〔 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 〕、398.2gの硝酸ニッケル〔 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 〕、140.4gの硝酸マグネシウム〔 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 〕、4.25gの硝酸ルビジウム〔 $RbNO_3$ 〕を溶解させて得られた液を上記混合液に加え、さらにそこに、8.55gの三酸化アンチモン〔 Sb_2O_3 〕を176gの20質量%酒石酸水溶液に溶解した液を最後に加えて水性原料混合物(原料スラリー)を得た(第1の工程)。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250、出口温度約140の条件で上記水性原料混合物の噴霧乾燥を行った(第2の工程)。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、670で2時間の本焼成を施して(第3の工程)、最終的に821gの触媒を得た。

【0090】

得られた触媒の一部を取り出し細孔分布を測定したところ、細孔直径1~200nmの細孔の占める細孔容積が0.222cc、細孔直径8nm以下の細孔の占める細孔容積が0.007cc/gとなり、全細孔容積に対する細孔直径80nm以下の細孔の積算容積(細孔率)は3.2%となった。また、触媒の形状は中実球であり、平均粒径は65μm、見掛比重は0.91g/ccという結果が得られた。次に、この触媒50gを用いて、接触時間 = 4.2(sec·g/cc)でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から24時間後のプロピレンの転化率は99.2%となり、アクリロニトリル選択率は85.7%、アクリロニトリル収率は85.0%となった。

また、上記触媒50gについてACC法に準じて耐摩耗性強度を測定したところ、摩耗損失(%)は0.5%であった。

触媒組成と焼成温度を表3に、反応結果及び物性測定結果を表4に示す。

【0091】

(実施例11)

10

20

30

40

50

金属組成が $M o_{1.2} B i_{0.3} C e_{0.27} F e_{1.7} N i_{6.5} M g_{2.6} P_{0.3} R b_{0.1}$ ($\alpha = 0.07$ 、 $\beta = 0.28$ 、 $\gamma = -0.81$) で表される金属酸化物を 40 質量% のシリカ担体に担持した触媒を下記のようにして調製した。

【0092】

シリカ一次粒子の平均粒子直径が 41 nm の $S i O_2$ を 40.6 質量% 含む水性シリカゾル 985.2 g に 7.99 g のリン酸を滴下して第 1 の混合液を得た。次いで、水 985 g に 492.7 g のパラモリブデン酸アンモニウム [$(N H_4)_6 M o_7 O_{24} \cdot 4 H_2 O$] を溶解させた液を上記第 1 の混合液に加え第 2 の混合液を得た。さらに、16.6 質量% 濃度の硝酸 416 g に 34.2 g の硝酸ピスマス [$B i (N O_3)_3 \cdot 5 H_2 O$]、27.1 g の硝酸セリウム [$C e (N O_3)_3 \cdot 6 H_2 O$]、161.3 g の硝酸鉄 [$F e (N O_3)_3 \cdot 9 H_2 O$]、445.4 g の硝酸ニッケル [$N i (N O_3)_2 \cdot 6 H_2 O$]、157 g の硝酸マグネシウム [$M g (N O_3)_2 \cdot 6 H_2 O$]、3.41 g の硝酸ルビジウム [$R b N O_3$] を溶解させて得られた液を上記第 2 の混合液に加えて水性原料混合物 (原料スラリー) を得た (第 1 の工程)。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 250、出口温度約 140 の条件で上記水性原料混合物の噴霧乾燥を行った (第 2 の工程)。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、620 で 2 時間の本焼成を施して (第 3 の工程)、最終的に 797 g の触媒を得た。

10

【0093】

得られた触媒の一部を取り出し細孔分布を測定したところ、細孔直径 1 ~ 200 nm の細孔の占める細孔容積が 0.213 cc、細孔直径 8 nm 以下の細孔の占める細孔容積が 0.005 cc/g となり、全細孔容積に対する細孔直径 80 nm 以下の細孔の積算容積 (細孔率) は 2.3% となった。また、触媒の形状は中実球であり、平均粒径は 60 μm 、見掛比重は 1.01 g/cc という結果が得られた。次に、この触媒 50 g を用いて、接触時間 = 3.9 (sec · g/cc) でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から 24 時間後のプロピレンの転化率は 99.2% となり、アクリロニトリル選択率は 85.5%、アクリロニトリル収率は 84.8% となった。

20

また、上記触媒 50 g について ACC 法に準じて耐摩耗性強度を測定したところ、摩耗損失 (%) は 1.8% であった。

触媒組成と焼成温度を表 3 に、反応結果及び物性測定結果を表 4 に示す。

30

【0094】

(実施例 12)

金属組成が $M o_{12.4} B i_{0.24} C e_{0.16} F e_{1.52} N i_{3.9} C o_{2.6} M g_{2.65} R b_{0.15}$ ($\alpha = 0.05$ 、 $\beta = 0.25$ 、 $\gamma = 0.37$) で表される金属酸化物を 40 質量% のシリカ担体に担持した触媒を下記のようにして調製した。

【0095】

シリカ一次粒子の平均粒子直径が 12 nm の $S i O_2$ を 30 質量% 含む水性シリカゾル 666.7 g と、シリカ一次粒子の平均粒子直径が 41 nm の $S i O_2$ を 40.6 質量% 含む水性シリカゾル 492.6 g とを混合して第 1 の混合液を得た。次に、水 1019 g に 509.7 g のパラモリブデン酸アンモニウム [$(N H_4)_6 M o_7 O_{24} \cdot 4 H_2 O$] を溶解させた液を上記第 1 の混合液に加え第 2 の混合液を得た。さらに、16.6 質量% 濃度の硝酸 418 g に 27.4 g の硝酸ピスマス [$B i (N O_3)_3 \cdot 5 H_2 O$]、16.1 g の硝酸セリウム [$C e (N O_3)_3 \cdot 6 H_2 O$]、144.4 g の硝酸鉄 [$F e (N O_3)_3 \cdot 9 H_2 O$]、267.6 g の硝酸ニッケル [$N i (N O_3)_2 \cdot 6 H_2 O$]、178.5 g の硝酸コバルト [$C o (N O_3)_2 \cdot 6 H_2 O$]、160.2 g の硝酸マグネシウム [$M g (N O_3)_2 \cdot 6 H_2 O$]、5.12 g の硝酸ルビジウム [$R b N O_3$] を溶解させて得られた液を、上記第 2 の混合液に加えて水性原料混合物 (原料スラリー) を得た (第 1 の工程)。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 250、出口温度約 140 の条件で上記水性原料混合物の噴霧乾燥を行った (第 2 の工程)。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

40

50

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て(第3の工程)、最終的に791gの触媒を得た。

【0096】

得られた触媒の一部を取り出し細孔分布を測定したところ、細孔直径1~200nmの細孔の占める細孔容積が0.199cc、細孔直径8nm以下の細孔の占める細孔容積が0.007cc/gとなり、全細孔容積に対する細孔直径80nm以下の細孔の積算容積(細孔率)は3.5%となった。また、触媒の形状は中実球であり、平均粒径は60μm、見掛比重は1.00g/ccという結果が得られた。次に、この触媒50gを用いて、接触時間 = 4.8(sec·g/cc)でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から24時間後のプロピレンの転化率は99.1%となり、アクリロニトリル選択率は85.2%、アクリロニトリル収率は84.4%となった。

また、上記触媒50gについてACC法に準じて耐摩耗性強度を測定したところ、摩耗損失(%)は1.0%であった。

触媒組成と焼成温度を表3に、反応結果及び物性測定結果を表4に示す。

【0097】

(実施例13)

金属組成が $\text{Mo}_{12.5}\text{Bi}_{0.22}\text{Ce}_{0.09}\text{Fe}_{1.82}\text{Ni}_{6.17}\text{Mg}_{1.64}\text{Zn}_{1.0}\text{Rb}_{0.13}$ ($\text{SiO}_2 = 0.04$ 、 $\text{SiO}_2 = 0.31$ 、 $\text{SiO}_2 = 0.50$)で表される金属酸化物を45質量%のシリカ担体に担持した触媒を下記のようにして調製した。

【0098】

シリカ一次粒子の平均粒子直径が12nmの SiO_2 を30質量%含む水性シリカゾル1500gを準備した。次に、水929gに464.6gのパラモリブデン酸アンモニウム[(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水性シリカゾルに加えて混合液を得た。さらに、16.6質量%濃度の硝酸413gに22.7gの硝酸ビスマス[$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$]、8.18gの硝酸セリウム[$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]、156.4gの硝酸鉄[$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$]、382.7gの硝酸ニッケル[$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]、89.7gの硝酸マグネシウム[$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]、62.8gの硝酸亜鉛[$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]、4.01gの硝酸ルビジウム[RbNO_3]を溶解させて得られた液を、上記混合液に加えて水性原料混合物(原料スラリー)を得た(第1の工程)。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250、出口温度約140の条件で上記水性原料混合物の噴霧乾燥を行った(第2の工程)。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て(第3の工程)、最終的に814gの触媒を得た。

【0099】

得られた触媒の一部を取り出し細孔分布を測定したところ、細孔直径1~200nmの細孔の占める細孔容積が0.206cc、細孔直径8nm以下の細孔の占める細孔容積が0.051cc/gとなり、全細孔容積に対する細孔直径80nm以下の細孔の積算容積(細孔率)は24.8%となった。また、触媒の形状は中実球であり、平均粒径は61μm、見掛比重は0.99g/ccという結果が得られた。次に、この触媒50gを用いて、接触時間 = 4.2(sec·g/cc)でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から24時間後のプロピレンの転化率は99.2%となり、アクリロニトリル選択率は84.7%、アクリロニトリル収率は84.0%となった。

また、上記触媒50gについてACC法に準じて耐摩耗性強度を測定したところ、摩耗損失(%)は0.2%であった。

触媒組成と焼成温度を表3に、反応結果及び物性測定結果を表4に示す。

【0100】

(比較例7)

金属組成が $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.45}\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_{1.80}\text{Ni}_5\text{Mg}_2\text{Sb}_{0.5}\text{Rb}_{0.15}$ ($\text{SiO}_2 = 0.21$ 、 $\text{SiO}_2 = 0.39$ 、 $\text{SiO}_2 = 0.23$)で表される金属酸化物を40質量%のシリカ担体に担

10

20

30

40

50

持した触媒を下記のようにして調製した。

【0101】

シリカ一次粒子の平均粒子直径が12nmのSiO₂を30質量%含む水性シリカゾル666.7gと、シリカ一次粒子の平均粒子直径が41nmのSiO₂を40.6質量%含む水性シリカゾル492.6gとを混合して第1の混合液を得た。次に、水961gに480.4gのパラモリブデン酸アンモニウム〔(NH₄)₆Mo₇O₂₄・4H₂O〕を溶解させた液を上記第1の混合液に加えて第2の混合液を得た。次いで、16.6質量%濃度の硝酸442.7gに50.0gの硝酸ビスマス〔Bi(NO₃)₃・5H₂O〕、88.1gの硝酸セリウム〔Ce(NO₃)₃・6H₂O〕、166.6gの硝酸鉄〔Fe(NO₃)₃・9H₂O〕、334.1gの硝酸ニッケル〔Ni(NO₃)₂・6H₂O〕、117.8gの硝酸マグネシウム〔Mg(NO₃)₂・6H₂O〕、4.99gの硝酸カリウム〔KNO₃〕を溶解させて得られた液を、上記第2の混合液に加え、さらにそこに、16.74gの三酸化アンチモン〔Sb₂O₃〕を344.2gの20質量%酒石酸水溶液に溶解した液を最後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250、出口温度約140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、615で2時間の本焼成を施して、最終的に793gの触媒を得た。

10

【0102】

得られた触媒の一部を取り出し細孔分布を測定したところ、細孔直径1~200nmの細孔の占める細孔容積が0.210cc、細孔直径8nm以下の細孔の占める細孔容積が0.006cc/gとなり、全細孔容積に対する細孔直径80nm以下の細孔の積算容積(細孔率)は2.9%となった。また、触媒の形状は中実球であり、平均粒径は56μm、見掛比重は0.98g/ccという結果が得られた。次に、この触媒50gを用いて、接触時間4.9(sec・g/cc)でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から24時間後のプロピレンの転化率は99.2%となり、アクリロニトリル選択率は82.2%、アクリロニトリル収率は81.5%となった。

20

また、上記触媒50gについてACC法に準じて耐摩耗性強度を測定したところ、摩耗損失(%)は0.9%であった。

触媒組成と焼成温度を表3に、反応結果及び物性測定結果を表4に示す。

30

【0103】

(比較例8)

金属組成がMo_{0.12}Bi_{0.4}Ce_{0.26}Fe_{2.1}Ni₆Mg_{2.4}P_{0.3}Rb_{0.1}($\alpha = 0.09$ 、 $\beta = 0.38$ 、 $\gamma = 0.84$)で表される金属酸化物を40質量%のシリカ担体に担持した触媒を下記のようにして調製した。

【0104】

シリカ一次粒子の平均粒子直径が41nmのSiO₂を40.6質量%含む水性シリカゾル985.2gに7.96gのリン酸を滴下して混合液を得た。次いで、水982gに491.2gのパラモリブデン酸アンモニウム〔(NH₄)₆Mo₇O₂₄・4H₂O〕を溶解させた液を上記混合液に加え、さらにそこに、16.6質量%濃度の硝酸416gに45.4gの硝酸ビスマス〔Bi(NO₃)₃・5H₂O〕、26.0gの硝酸セリウム〔Ce(NO₃)₃・6H₂O〕、198.7gの硝酸鉄〔Fe(NO₃)₃・9H₂O〕、409.9gの硝酸ニッケル〔Ni(NO₃)₂・6H₂O〕、144.5gの硝酸マグネシウム〔Mg(NO₃)₂・6H₂O〕、3.40gの硝酸ルビジウム〔RbNO₃〕を溶解させて得られた液を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250、出口温度約140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、580で2時間の本焼成を施して、最終的に804gの触媒を得た。

40

【0105】

50

得られた触媒の一部を取り出し細孔分布を測定したところ、細孔直径1~200nmの細孔の占める細孔容積が0.221cc、細孔直径8nm以下の細孔の占める細孔容積が0.004cc/gとなり、全細孔容積に対する細孔直径80nm以下の細孔の積算容積(細孔率)は1.8%となった。また、触媒の形状は中実球であり、平均粒径は60 μ m、見掛比重は1.00g/ccという結果が得られた。次に、この触媒50gを用いて、接触時間 = 3.6(sec·g/cc)でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から24時間後のプロピレンの転化率は99.3%となり、アクリロニトリル選択率は82.1%、アクリロニトリル収率は81.5%となった。

また、上記触媒50gについてACC法に準じて耐摩耗性強度を測定したところ、摩耗損失(%)は3.7%であって、工業使用に適用可能な強度は示さなかった。

10

触媒組成と焼成温度を表3に、反応結果及び物性測定結果を表4に示す。

【0106】

(実施例14)

金属組成が $M o_{0.12} B i_{0.22} C e_{0.15} F e_{1.2} N i_7 M g_{2.8} R b_{0.12}$ ($\alpha = 0.05$ 、 $\beta = 0.18$ 、 $\gamma = -0.16$)で表される金属酸化物を35質量%のシリカ担体に担持した触媒を下記のようにして調製した。

【0107】

シリカ一次粒子の平均粒子直径が41nmの $S i O_2$ を40.6質量%含む水性シリカゾル862.1gを準備した。次に、水1089gに544.7gのパラモリブデン酸アンモニウム〔 $(N H_4)_6 M o_7 O_{24} \cdot 4 H_2 O$ 〕を溶解させた液を上記水性シリカゾルに加えて混合液を得た。次いで、16.6質量%濃度の硝酸421.4gに27.7gの硝酸ビスマス〔 $B i (N O_3)_3 \cdot 5 H_2 O$ 〕、16.6gの硝酸セリウム〔 $C e (N O_3)_3 \cdot 6 H_2 O$ 〕、125.9gの硝酸鉄〔 $F e (N O_3)_3 \cdot 9 H_2 O$ 〕、530.4gの硝酸ニッケル〔 $N i (N O_3)_2 \cdot 6 H_2 O$ 〕、187.0gの硝酸マグネシウム〔 $M g (N O_3)_2 \cdot 6 H_2 O$ 〕、4.52gの硝酸ルビジウム〔 $R b N O_3$ 〕を溶解させて得られた液を、上記混合液に加えて水性原料混合物(原料スラリー)を得た(第1の工程)。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250、出口温度約140の条件で上記水性原料混合物の噴霧乾燥を行った(第2の工程)。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、640で2時間の本焼成を施して(第3の工程)、最終的に811gの触媒を得た。

20

30

【0108】

得られた触媒の一部を取り出し細孔分布を測定したところ、細孔直径1~200nmの細孔の占める細孔容積が0.229cc、細孔直径8nm以下の細孔の占める細孔容積が0.005cc/gとなり、全細孔容積に対する細孔直径80nm以下の細孔の積算容積(細孔率)は2.2%となった。また、触媒の形状は中実球であり、平均粒径は66 μ m、見掛比重は1.02g/ccという結果が得られた。次に、この触媒50gを用いて、接触時間 = 4.9(sec·g/cc)でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から24時間後のプロピレンの転化率は99.2%となり、アクリロニトリル選択率は86.9%、アクリロニトリル収率は86.2%となった。

40

また、上記触媒50gについてACC法に準じて耐摩耗性強度を測定したところ、摩耗損失(%)は1.7%であった。

触媒組成と焼成温度を表3に、反応結果及び物性測定結果を表4に示す。

【0109】

(実施例15)

金属組成が $M o_{12.2} B i_{0.24} C e_{0.16} F e_{1.52} N i_{6.5} M g_{2.6} K_{0.19}$ ($\alpha = 0.05$ 、 $\beta = 0.25$ 、 $\gamma = 0.22$)で表される金属酸化物を65質量%のシリカ担体に担持した触媒を下記のようにして調製した。

【0110】

シリカ一次粒子の平均粒子直径が12nmの $S i O_2$ を30質量%含む水性シリカゾル

50

1083 gと、シリカ一次粒子の平均粒子直径が41 nmのSiO₂を40.6質量%含む水性シリカゾル800.5 gとを混合して第1の混合液を得た。次に、水593 gに296.7 gのパモリブデン酸アンモニウム〔(NH₄)₆Mo₇O₂₄・4H₂O〕を溶解させた液を上記第1の混合液に加えて第2の混合液を得た。次いで、16.6質量%濃度の硝酸402.5 gに16.2 gの硝酸ビスマス〔Bi(NO₃)₃・5H₂O〕、9.51 gの硝酸セリウム〔Ce(NO₃)₃・6H₂O〕、85.4 gの硝酸鉄〔Fe(NO₃)₃・9H₂O〕、263.8 gの硝酸ニッケル〔Ni(NO₃)₂・6H₂O〕、93.01 gの硝酸マグネシウム〔Mg(NO₃)₂・6H₂O〕、2.64 gの硝酸カリウム〔KNO₃〕を溶解させて得られた液を、上記第2の混合液に加えて水性原料混合物(原料スラリー)を得た(第1の工程)。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250、出口温度約140の条件で上記水性原料混合物の噴霧乾燥を行った(第2の工程)。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て(第3の工程)、最終的に788 gの触媒を得た。

10

20

30

40

50

【0111】

得られた触媒の一部を取り出し細孔分布を測定したところ、細孔直径1~200 nmの細孔の占める細孔容積が0.219 cc、細孔直径8 nm以下の細孔の占める細孔容積が0.008 cc/gとなり、全細孔容積に対する細孔直径80 nm以下の細孔の積算容積(細孔率)は3.7%となった。また、触媒の形状は中実球であり、平均粒径は59 μm、見掛比重は1.04 g/ccという結果が得られた。次に、この触媒50 gを用いて、接触時間 = 4.1 (sec・g/cc)でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から24時間後のプロピレンの転化率は99.4%となり、アクリロニトリル選択率は86.9%、アクリロニトリル収率は86.4%となった。

また、上記触媒50 gについてACC法に準じて耐摩耗性強度を測定したところ、摩耗損失(%)は0.4%であった。

触媒組成と焼成温度を表3に、反応結果及び物性測定結果を表4に示す。

【0112】

(比較例9)

金属組成がMo_{0.11.2}Bi_{0.35}Ce_{0.35}Fe_{0.15}Ni_{8.92}Mg_{2.24}K_{0.13}(= 0.09、 = 0.02、 = -1.24)で表される金属酸化物を80質量%のシリカ担体に担持した触媒を下記のようにして調製した。

【0113】

シリカ一次粒子の平均粒子直径が12 nmのSiO₂を30質量%含む水性シリカゾル2667 gを準備した。次に、水315 gに157.7 gのパモリブデン酸アンモニウム〔(NH₄)₆Mo₇O₂₄・4H₂O〕を溶解させた液を上記水性シリカゾルに加えて混合液を得た。次いで、16.6質量%濃度の硝酸391 gに13.66 gの硝酸ビスマス〔Bi(NO₃)₃・5H₂O〕、12.05 gの硝酸セリウム〔Ce(NO₃)₃・6H₂O〕、4.88 gの硝酸鉄〔Fe(NO₃)₃・9H₂O〕、209.6 gの硝酸ニッケル〔Ni(NO₃)₂・6H₂O〕、46.39 gの硝酸マグネシウム〔Mg(NO₃)₂・6H₂O〕、1.05 gの硝酸カリウム〔KNO₃〕を溶解させて得られた液を、上記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250、出口温度約140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て、最終的に781 gの触媒を得た。

この触媒の形状は中実球のもの、穴があいたもの、球体表面所々に窪みがあり歪な形状をしたものが混ざった粉体であることが確認された。また、この触媒の平均粒径を測定したところ60 μmであったが、見掛比重が0.83 g/ccと低い結果となった。

次に、この触媒50 gを用いてプロピレンのアンモ酸化反応を行おうと試みたが、接触時間 = 6 (sec・g/cc)にしても全く反応が進まないため中止した。なお、細孔

分布測定は行わなかった。

触媒組成と焼成温度を表3に、物性測定結果を表4に示す。

【0114】

(比較例10)

金属組成が $\text{Mo}_{11.6}\text{Bi}_{1.85}\text{Fe}_{2.05}\text{Ni}_{6.15}\text{K}_{0.3}$ ($\alpha = 0.30$, $\beta = 0.50$, $\gamma = 0.40$) で表される金属酸化物を25質量%のシリカ担体に担持した触媒を下記のようにして調製した。

【0115】

シリカ一次粒子の平均粒子直径が12nmの SiO_2 を30質量%含む水性シリカゾル833.3gを準備した。次に、水1130gに565.0g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水性シリカゾルに加えて混合液を得た。次いで、16.6質量%濃度の硝酸401.3gに249.8gの硝酸ビスマス〔 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 〕、230.8gの硝酸鉄〔 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 〕、499.9gの硝酸ニッケル〔 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕、8.35gの硝酸カリウム〔 KNO_3 〕を溶解させて得られた液を、上記混合液に加えて水性原料混合物(原料スラリー)を得た。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250、出口温度約140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て、最終的に808gの触媒を得た。この触媒の形状は中実球であり、平均粒径を測定したところ63 μm であり、見掛比重は1.10g/ccという結果になった。次に、この触媒50gを用いて、接触時間 = 4.4(sec·g/cc)でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から24時間後のプロピレンの転化率は99.2%となり、アクリロニトリル選択率は80.6%、アクリロニトリル収率は80.0%となった。

ただし、上記触媒50gについてACC法に準じて耐摩耗性強度を測定したところ、摩耗損失(%)は4.2%であり、工業使用に適用可能な強度は示さなかった。

触媒組成と焼成温度を表3に、反応結果及び物性測定結果を表4に示す。

【0116】

【表1】

	Mo	Bi	Ce	Fe	E	J	L	SiO2 担体量 wt%	α	β	γ	焼成 温度 °C
実施例1	12.2	0.35	0.23	1.34	Ni6.5	Mg2.6	K0.2	40	0.08	0.22	0.22	580
実施例2	12.4	0.15	0.10	1.51	Ni6.69	Mg2.67	K0.2	40	0.03	0.24	0.40	615
実施例3	12.0	0.28	0.19	1.80	Ni6.2	Mg2.5	Cs0.08	40	0.06	0.31	-0.11	590
実施例4	12.0	0.22	0.15	1.10	Ni7	Mg2.8	Rb0.15	50	0.05	0.17	0	675
実施例5	12.0	0.29	0.20	1.50	Ni6.5	Mg2.6	Rb0.12	40	0.06	0.25	-0.08	630
実施例6	12.2	0.22	0.14	1.45	Ni6.63	Mg2.65	K0.18	40	0.05	0.23	0.21	610
実施例7	12.4	0.24	0.16	1.52	Ni6.5	Mg2.6	Rb0.15	40	0.05	0.25	0.42	590
実施例8	12.3	0.20	0.08	0.70	Ni7.75	Mg2.6	Rb0.08	40	0.04	0.10	0.48	580
比較例1	13.0	0.73	-	0.35	Ni6.23	Mg4.16	K0.07	50	0.10	0.05	0.99	560
比較例2	12.5	0.30	-	2.60	Ni6.2	Mg2.5	Cs0.07K0.3	50	0.04	0.45	-0.55	640
比較例3	12.0	0.24	0.16	2.28	Ni5.7	Mg2.3	Rb0.15	40	0.05	0.43	0	580
比較例4	12.0	0.42	0.10	2.80	Ni5.61	Mg1.4	K0.25	46	0.07	0.60	0.01	590
比較例5	11.5	1.94	0.34	1.32	Ni5.27	Mg1.32	K0.2	46	0.40	0.30	-0.49	600
比較例6	13.6	0.03	0.05	1.32	Ni9.9	-	Cs0.04	50	0.01	0.20	1.60	600

【 0 1 1 7 】

【 表 2 】

	反応条件および結果					物性測定結果				
	Θ (s·g/cc)	原料組成(モル比) C3H6/NH3/Air	プロピレン 転化率(%)	AN選択率 (%)	AN収率 (%)	細孔容積 cc/g	8nm以下の 細孔率(%)	アトクション 強度(%)	見掛比重 g/ml	平均粒径 μm
実施例1	4.4	1/1.19/8.85	99.3	86.3	85.7	0.226	3.5	0.8	1.10	58
実施例2	4.1	1/1.22/8.76	99.2	86.2	85.5	0.218	1.8	0.9	0.94	61
実施例3	4.1	1/1.10/8.45	99.0	85.4	84.5	0.215	4.2	1.5	1.01	66
実施例4	4.7	1/1.31/9.25	99.3	86.6	86.0	0.211	0.9	0.8	0.99	65
実施例5	4.4	1/1.14/8.38	99.2	87.3	86.6	0.248	0.8	1.7	0.98	64
実施例6	3.3	1/1.21/8.83	99.1	86.7	85.9	0.203	2.5	0.8	1.04	57
実施例7	4.5	1/1.21/8.95	99.4	86.5	86.0	0.220	2.7	0.8	1.00	60
実施例8	5.0	1/1.25/9.23	99.5	85.3	84.9	0.224	2.2	1.1	0.96	55
比較例1	6.0	1/1.09/10.3	99.3	74.6	74.1	0.192	27.1	0.3	1.08	64
比較例2	5.5	1/1.13/8.95	99.4	82.2	81.7	0.201	24.4	0.3	1.02	62
比較例3	4.8	1/1.04/8.44	99.2	82.9	82.2	0.214	4.7	1.0	1.00	61
比較例4	3.9	1/1.13/8.89	99.4	82.8	82.3	0.206	4.4	0.8	0.96	69
比較例5	4.3	1/1.33/10.0	99.0	83.3	82.5	0.217	5.5	0.7	0.97	64
比較例6	3.5	1/0.72/12.7	99.2	45.4	45.0	0.197	31	0.2	1.01	63

10

20

【 0 1 1 8 】

【 表 3 】

	Mo	Bi	Ce	Fe	E	J	G	L	SiO2 担体量 wt%	α	β	γ	焼成 温度 ℃
実施例9	12.0	0.33	0.22	1.95	Ni6.2	Mg2.5	Sb0.3	Rb0.15	50	0.07	0.34	-0.75	655
実施例10	12.0	0.22	0.15	1.40	Ni7	Mg2.8	Sb0.3	Rb0.15	50	0.05	0.21	-0.76	670
実施例11	12.0	0.30	0.27	1.70	Ni6.5	Mg2.6	P0.3	Rb0.1	40	0.07	0.28	-0.81	620
実施例12	12.4	0.24	0.16	1.52	Ni3.9Co2.6	Mg2.65	-	Rb0.15	40	0.05	0.25	0.37	590
実施例13	12.5	0.22	0.09	1.82	Ni6.17	Mg1.64Zn1	-	Rb0.13	45	0.04	0.31	0.50	600
比較例7	12.0	0.45	0.90	1.80	Ni5	Mg2	Sb0.5	Rb0.15	40	0.21	0.39	-0.23	615
比較例8	12.0	0.40	0.26	2.10	Ni6	Mg2.4	P0.3	Rb0.1	40	0.09	0.38	-0.84	580
実施例14	12.0	0.22	0.15	1.20	Ni7	Mg2.8	-	Rb0.12	35	0.05	0.18	-0.16	640
実施例15	12.2	0.24	0.16	1.52	Ni6.5	Mg2.6	-	K0.19	65	0.05	0.25	0.22	590
比較例9	11.2	0.35	0.35	0.15	Ni8.92	Mg2.24	-	K0.13	80	0.09	0.02	-1.24	600
比較例10	11.6	1.85	-	2.05	Ni6.15	-	-	K0.3	25	0.30	0.50	-0.40	600

30

40

【 0 1 1 9 】

【表 4】

	反応条件および結果					物性測定結果				
	Θ (s·g/cc)	原料組成(モル比) C ₃ H ₆ /NH ₃ /Air	プロピレン 転化率(%)	AN選択率 (%)	AN収率 (%)	細孔容積 cc/g	8nm以下の 細孔率(%)	アトリクション 強度(%)	見掛比重 g/ml	平均粒径 μ m
実施例9	4.3	1/1.23/8.80	99.2	85.3	84.6	0.209	2.9	1.6	0.90	62
実施例10	4.2	1/1.19/8.52	99.2	85.7	85.0	0.222	3.2	0.5	0.91	65
実施例11	3.9	1/1.11/8.30	99.2	85.5	84.8	0.213	2.3	1.8	1.01	60
実施例12	4.8	1/1.13/8.72	99.1	85.2	84.4	0.199	3.5	1.0	1.00	60
実施例13	4.2	1/1.15/8.90	99.2	84.7	84.0	0.206	24.8	0.2	0.99	61
比較例7	4.9	1/1.17/9.15	99.2	82.2	81.5	0.210	2.9	0.9	0.98	56
比較例8	3.6	1/1.10/8.28	99.3	82.1	81.5	0.221	1.8	3.7	1.00	60
実施例14	4.9	1/1.17/8.55	99.2	86.9	86.2	0.229	2.2	1.7	1.02	66
実施例15	4.1	1/1.26/8.93	99.4	86.9	86.4	0.219	3.7	0.4	1.04	59
比較例9	活性が低すぎて評価できなかった。					-	-	-	0.83	60
比較例10	4.4	1/1.08/8.55	99.2	80.6	80.0	-	-	4.2	1.10	63

10

【産業上の利用可能性】

20

【0120】

本発明の流動床用アンモ酸化触媒は、プロピレン、イソブテン又は3級ブタノールに対して過剰量のアンモニアが少ない条件下で目的生成物の収率が高く、また、工業的に使用する場合における耐摩耗性、見掛比重、粒径等の取扱性も良く、反応安定性にも優れている。本発明の触媒を用いて流動床反応器でプロピレン、イソブテン又は3級ブタノールのアンモ酸化反応を行うことにより、高収率で安定的にアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを製造することができ、工業的に有利である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

Fターム(参考) 4G169 AA01 AA03 AA08 BA02A BA02B BB06A BB06B BC03A BC03B BC05A
BC05B BC06A BC06B BC10A BC10B BC25A BC25B BC26A BC26B BC35A
BC35B BC43A BC43B BC59A BC59B BC62A BC66A BC66B BC67A BC67B
BC68A BC68B BD07A BD07B CB53 DA08 EC06Y EC09Y EC21Y ED03
FA01 FA02 FB14 FB30 FB57 FC08
4H006 AA02 AC54 BA02 BA06 BA07 BA08 BA13 BA14 BA19 BA20
BA21 BA27 BA30 BA55 QN26
4H039 CA70 CL50