



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 B01J 23/28, 37/12, C07C 255/08, 253/24</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/12209</p> <p>(43) 国際公開日 2000年3月9日(09.03.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04686</p> <p>(22) 国際出願日 1999年8月30日(30.08.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/243739 1998年8月28日(28.08.98) JP 特願平10/267958 1998年9月22日(22.09.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 井上朋也(INOUE, Tomoya)[JP/JP] 〒710-0833 岡山県倉敷市西中新田361-1 えとあタウンB101 Okayama, (JP) 石田 浩(ISHIDA, Hiroshi)[JP/JP] 〒710-0807 岡山県倉敷市西阿知町1272-15 Okayama, (JP)</p> <p>(74) 代理人 吉岡正志(YOSHIOKA, Masashi) 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目3番5号 赤坂アビタシオンビル3階 Tokyo, (JP)</p>	<p>(81) 指定国 AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54)Title: METHOD FOR PRODUCING OXIDE CATALYST FOR USE IN PRODUCING ACRYLONITRILE OR METHACRYLONITRILE FROM PROPANE OR ISOBUTANE</p> <p>(54)発明の名称 プロパン又はイソブタンからアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを製造するための酸化物触媒の製造方法</p> <p>(57) Abstract A method for producing an oxide catalyst comprising a composite oxide containing molybdenum (Mo), vanadium (V), and antimony (Sb) as essential elements for use in producing acrylonitrile or methacrylonitrile by vapor phase catalytic ammoxidation of propane or isobutane, which comprises subjecting a solution or slurry of a raw material mixture containing a Mo compound, V compound and Sb compound as essential materials, having water and/or an alcohol as a liquid medium, to a specific oxidation treatment using an oxidizing gas and/or oxidizing liquid, prior to subjecting it to drying and calcination; and a method comprising a step of treating the resulting catalyst obtained by the above method with a basic aqueous solution.</p>		

(57)要約

プロパン又はイソブタンの気相接触アンモ酸化反応によっ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ための、モリブデン (Mo)、バナジウム (V) 及びアンチモン (Sb) を必須成分元素として含有する複合酸化物からなる酸化物触媒の製造方法であって、Mo化合物、V化合物及びSb化合物を必須原料として含む原料混合物の水及び/又はアルコールを液体媒体とする溶液又はスラリーを、乾燥及び焼成に付す前に、酸化性ガス及び/又は酸化性液体を用いる特定の酸化処理に付すことを包含する製造方法が開示される。また、上記の方法で得られた酸化物触媒を塩基性水溶液を用いて処理する工程を包含する方法が開示される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	DE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサオ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノールウェー	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

明 細 書

プロパン又はイソブタンからアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを製造するための酸化物触媒の製造方法

技術分野

本発明は、プロパン又はイソブタンからアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを製造するための酸化物触媒の製造方法に関する。更に詳しくは、本発明はプロパン又はイソブタンの気相接触アンモ酸化反応によっ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ために用いる、モリブデン（Mo）、バナジウム（V）及びアンチモン（Sb）を含有し、場合によっては任意成分元素である元素Xを更に含有する複合酸化物からなる酸化物触媒の製造方法であって、Mo化合物、V化合物及びSb化合物を含み、場合によっては、X元素化合物を更に含む原料混合物の水及び／又はアルコールを液体媒体とする溶液又はスラリーを、乾燥及び焼成に付す前に、酸化性ガス及び／又は酸化性液体を用いる特定の酸化処理に付すことを包含することを特徴とする方法に関する。本発明の方法によって製造された酸化物触媒を用いると、アクリロニトリル又はメタクリロニトリルを高収率及び高空時収量で得られるだけでなく、触媒劣化が抑制されるためアクリロニトリル又はメタクリロニトリルの製造を長時間安定に

行うことができる。

従来技術

最近、プロピレンまたはイソブチレンに代わってプロパンまたはイソブタンを原料とし、気相接触アンモ酸化反応によっ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技術が注目されており、多数の触媒が提案されている。

例えば、Mo-V-Te-Nbを含む複合酸化物触媒が日本国特開平2-257号公報（米国特許第5,049,692号に対応）、日本国特開平5-148212号公報（米国特許第5,231,214号に対応）、日本国特開平5-208136号公報（EP特許第529,853号に対応）、日本国特開平6-227819号公報、日本国特開平6-285372号公報（米国特許第5,422,328号に対応）、日本国特開平7-144132号公報、日本国特開平7-232071号公報、日本国特開平8-57319号公報、日本国特開平8-141401号公報等が開示されている。これらの公報が開示された触媒を用いた場合においては、（メタ）アクリロニトリルの収率が高く、空時収量も大きいですが、触媒成分であるテルルが飛散して、触媒劣化の原因となるという問題がある。そのため、以下に述べるように、飛散しやすいテルルの代わりにアンチモンを用いたMo-V-Sb又はMo-V-Sb-Nbからなる酸化物触媒が提案され

ている。例えば、日本国特開平 9 - 1 5 7 2 4 1 号公報（米国特許第 5, 7 5 0, 7 6 0 号に対応）、日本国特開平 1 0 - 2 8 8 6 2 号公報等に Mo - V - Sb - Nb を含有する酸化触媒（Nb は任意成分）が開示されている。これらの公報に記載の触媒はモリブデン化合物、バナジウム化合物及びアンチモン化合物を含有し、又、場合によってはニオブ化合物を更に含有する水溶液を用いて調製されている。調製方法としてバナジウムの 5 価の化合物とアンチモンの 3 価の化合物とを混合し、バナジウムを還元するか、又はモリブデンの 6 価の化合物とアンチモンの 3 価とを混合して、モリブデンを還元した後に、他の元素の化合物を加え、得られた混合物を乾燥及び焼成する方法が教示されている。具体的な製造方法としては、5 価のバナジウムと 3 価のアンチモンを含む水性スラリーを加熱熟成後、モリブデン化合物及びニオブ化合物を添加して水性混合物を得、得られた水性混合物を場合によっては冷却し、次いで乾燥及び焼成を行う方法等が記載されている。上記の方法で製造された触媒は、（メタ）アクリロニトリルの収率は比較的高いが、空時収量が $0.11 \sim 0.22$ [$\mu\text{mol} / \{ (\text{g} \cdot \text{sec} / \text{ml}) \cdot \text{g} \}]$

$$= \frac{\text{生成した（メタ）アクリロニトリルのモル数（} \mu\text{mol）}}{\text{原料と触媒の接触時間（} \text{g} \cdot \text{sec} / \text{ml）} \times \text{触媒重量（} \text{g）}}$$

と小さく、反応器あたりの生産性が低くなるという問題がある。

一方、空時収量を大きくするために反応温度を高くすると、(メタ)アクリロニトリルの選択率が下がり、その結果収率も下がるという問題が生じる。

日本国特開平5-293374号公報(米国特許第5,094,989号に対応)には、V、Sbを主成分としMoを微量添加した酸化物触媒が記載されている。しかし、この触媒を用いると、反応温度が高い上に(メタ)アクリロニトリルの収率が低いという問題がある。

New Developments in Selective Oxidation pp. 515~525 (1990)において、 $Mo/V/Sb = 1/0.14/0.71$ のモル比を持つ複合酸化物をアルミナに担持して調製した触媒についてプロパンのアンモ酸化反応の成績が報告されているが、選択性および活性が低いという問題がある。

米国特許第4760159号明細書には、主成分としてピスマス、バナジウム及びアンチモンを含有し、モリブデンを微量含有する酸化物触媒が記載されている。この触媒を用いると、反応温度が高い上に(メタ)アクリロニトリルの収率が低いという問題がある。

上記から明らかのようにMo-V-Sb又はMo-V-Sb-Nbからなる酸化物触媒は、触媒劣化少ないが、(メタ)アクリロニトリルの収率や空時収量が低いという問題があっ

た。

また、Mo-V-Sb又はMo-V-Sb-Nbからなる酸化物触媒は、以下のような問題も有している。Applied Catalysis A General 157, 143-172 (1997)に記載されているように、アンモニアはプロパンのアンモ酸化反応の目的生成物であるアクリロニトリルに転化されるだけではなく、副生成物のアセトニトリルと青酸、そして酸化分解物としての窒素に転換される。Mo-V-Sb又はMo-V-Sb-Nbからなる酸化物触媒は、アンモ酸化反応を行う際にアンモニアから窒素への分解率が大きく、それにより、アンモニアの利用効率が低いという問題があった。

発明の概要

本発明者らは、従来技術の上記の問題点を解決すべく鋭意研究を行った結果、少なくともモリブデン(Mo)、バナジウム(V)及びアンチモン(Sb)を含有する複合酸化物からなる酸化物触媒を製造する際に、少なくともMo化合物、V化合物及びSb化合物を含む原料混合物の水及び/又はアルコールを液体媒体とする溶液又はスラリーを特定の酸化処理に付した後に、該酸化処理で得られた酸化原料混合物の溶液又はスラリーの乾燥工程、及び該乾燥工程で得られた乾燥触媒前駆体の焼成工程を行うと、触媒劣化が抑制され、しか

も、アクリロニトリル又はメタクリロニトリルを高収率及び高空時収量で得られ、アクリロニトリル又はメタクリロニトリルの製造を効率よく且つ長時間安定に行うことを可能にする酸化物触媒を製造することができることを知見した。また、本発明者らは上記のようにして得られる酸化物触媒を塩基性水溶液を用いて処理するとことによって得られる塩基処理酸化物触媒を用いてプロパン又はイソブタンの気相接触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を行うと、上記の優れた効果に加えて、アクリロニトリル又はメタクリロニトリルの製造のための原料の1つであるアンモニアの窒素への分解を抑制し、それによりアンモニアの利用効率を向上させることが可能になることを知見した。これらの知見に基づき本発明を完成した。

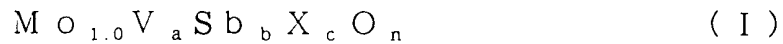
従って、本発明の1つの目的は、触媒劣化が抑制され、しかも、アクリロニトリル又はメタクリロニトリルを高収率及び高空時収量で得られ、アクリロニトリル又はメタクリロニトリルの製造を効率よく且つ長時間安定に行うことを可能にする優れた酸化物触媒の製造方法を提供することにある。

本発明の他の1つの目的は、上記の優れた効果に加えて、アクリロニトリル又はメタクリロニトリルを製造するための原料の1つであるアンモニアの窒素への分解を抑制し、それによりアンモニアの利用効率を向上させること可能にする酸化物触媒の製造方法を提供することにある。

本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴ならびに諸利益は、以下の詳細な説明及び請求の範囲の記載から明らかになる。

発明の詳細な説明

本発明によれば、プロパン又はイソブタンの気相接触アンモ酸化反応によっ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ために用いる、下記式 (I) :



(式中、Xはニオブ、タングステン、クロム、チタン、タンタル、ジルコニウム、ハフニウム、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、亜鉛、ホウ素、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、スズ、テルル、リン、鉛、ビスマス、希土類元素及びアルカリ土類金属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及びnはそれぞれモリブデン (Mo) に対するバナジウム (V)、アンチモン (Sb)、X及び酸素 (O) の原子比を表し、

$$0.1 \leq a \leq 1.0、$$

$$0.01 \leq b \leq 0.6、$$

$$0 \leq c \leq 1.0、及び$$

n は該複合酸化物中に存在する他の元素の原子価によって決まる数である。)

で表される複合酸化物からなる酸化物触媒の製造方法であって、以下の工程 (1) ~ (5) を包含することを特徴とする方法が提供される。

(1) 水及びアルコールからなる群より選ばれる少なくとも1種の液体媒体を用いた原料混合物の溶液又はスラリーを提供する。該原料混合物はモリブデン (Mo) 化合物、バナジウム (V) 化合物及びアンチモン (Sb) 化合物を含み、場合によっては、式 (I) において X として定義された元素の化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の X 元素化合物を含んでいる。

(2) 該原料混合物の溶液又はスラリーを、

(2-a) 50 ~ 300 °C にて、酸化性ガスの存在下で1時間以上行う加熱処理、及び

(2-b) 酸化性液体による処理、よりなる群から選ばれる少なくとも1つの酸化処理に付し、これにより酸化原料混合物の溶液又はスラリーを得る。

(3) 場合によっては、式 (I) において X で示した元素の化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の X 元素化合物を工程 (2) で得られた該酸化原料混合物の溶液又はスラリーに添加する。

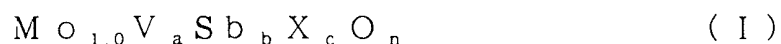
(4) 工程 (2) で得られた該酸化原料混合物の溶液又は

スラリー、又は工程（３）で得られた該 X 元素化合物を添加含有する酸化原料混合物の溶液又はスラリー、を乾燥し、乾燥触媒前駆体を得る。次に、

（５）該乾燥触媒前駆体を焼成して、上記式（I）の複合酸化物からなる酸化物触媒を得る。

次に、本発明の理解を容易にするために、まず、本発明の基本的特徴および好ましい諸態様を列挙する。

1. プロパン又はイソブタンの気相接触アンモ酸化反応によっ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ために用いる、下記式（I）：



（式中、X はニオブ、タングステン、クロム、チタン、タンタル、ジルコニウム、ハフニウム、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、亜鉛、ホウ素、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、スズ、テルル、リン、鉛、ビスマス、希土類元素及びアルカリ土類金属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 及び n はそれぞれモリブデン（Mo）に対するバナジウム（V）、アンチモン（Sb）、X 及び酸素（O）の原子比を表し、

10

$$0.1 \leq a \leq 1.0,$$

$$0.01 \leq b \leq 0.6,$$

$$0 \leq c \leq 1.0, \text{ 及び}$$

n は該複合酸化物中に存在する他の元素の原子価によって決まる数である。)

で表される複合酸化物からなる酸化物触媒の製造方法であって、以下の工程(1)～(5)を包含することを特徴とする方法。

(1) 水及びアルコールからなる群より選ばれる少なくとも1種の液体媒体を用いた原料混合物の溶液又はスラリーを提供する。該原料混合物の溶液又はスラリーはモリブデン(Mo)化合物、バナジウム(V)化合物及びアンチモン(Sb)化合物を含み、場合によっては、式(I)においてXとして定義された元素の化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のX元素化合物を含んでいる。

(2) 該原料混合物の溶液又はスラリーを、

(2-a) 50～300℃にて、酸化性ガスの存在下で1時間以上行う加熱処理、及び

(2-b) 酸化性液体による処理、

よりなる群から選ばれる少なくとも1つの酸化処理に付し、これにより酸化原料混合物の溶液又はスラリーを得る。

(3) 場合によっては、式(I)においてXで示した元素の化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のX元素化

合物を工程（２）で得られた該酸化原料混合物の溶液又はスラリーに添加する。

（４）工程（２）で得られた該酸化原料混合物の溶液又はスラリー、又は工程（３）で得られた該 X 元素化合物を添加含有する酸化原料混合物の溶液又はスラリー、を乾燥し、乾燥触媒前駆体を得る。次に、

（５）該乾燥触媒前駆体を焼成して、上記式（I）の複合酸化物からなる酸化物触媒を得る。

２．該酸化性ガスが酸素、空気、及び窒素酸化物からなる群より選ばれる少なくとも１種のガスであることを特徴とする前項 1 に記載の方法。

３．該酸化性液体が過酸化水素、硝酸、及び次亜塩素酸からなる群より選ばれる少なくとも１種の酸化剤化合物の水溶液であることを特徴とする前項 1 又は 2 に記載の方法。

４．該酸化性液体の量が、該少なくとも１種の酸化剤化合物の、工程（１）で提供される該原料混合物の溶液又はスラリー中に存在するアンチモンに対するモル比で、 $0.01 \sim 2$ であることを特徴とする前項 3 に記載の方法。

５．該酸化性液体が過酸化水素の水溶液であることを特徴と

する前項 3 又は 4 に記載の方法。

6. 工程 (5) における焼成を実質的に分子状酸素を含まない不活性ガス雰囲気下で行うことを特徴とする前項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

7. 工程 (5) における焼成を 400℃ ~ 700℃で行うことを特徴とする前項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

8. 工程 (5) で得られた該酸化物触媒を塩基性水溶液と接触させて塩基処理酸化物触媒を含有する接触混合物を得る工程 (6)、該接触混合物から該塩基処理酸化物触媒を分離、回収する工程 (7) を更に包含することを特徴とする前項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

9. 該塩基性水溶液が、アンモニア、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ土類金属炭酸塩、アルカリ金属有機酸塩、アルカリ土類金属有機酸塩及びアミンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物の水溶液であることを特徴とする前項 8 に記載の方法。

10. 該塩基性水溶液が、アンモニア水溶液であることを特

徴とする前項 9 に記載の方法。

11. 工程 (7) で回収した該塩基処理酸化物触媒を焼成する工程 (8) を更に包含することを特徴とする前項 8 ~ 10 のいずれかに記載の方法。

12. 工程 (8) における焼成を実質的に分子状酸素を含まない不活性ガス雰囲気下で行うことを特徴とする前項 11 に記載の方法。

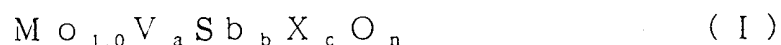
13. 工程 (8) における焼成を 400℃ ~ 700℃で行うことを特徴とする前項 11 又は 12 に記載の方法。

14. 前項 1 ~ 13 のいずれかに記載の方法によって製造されたものと実質的に同じである、プロパン又はイソブタンの気相接触アンモ酸化反応によっ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ために用いる酸化物触媒。

15. 前項 14 に記載の酸化物触媒の存在下で、プロパン又はイソブタンをアンモニア及び分子状酸素と気相で反応させることを包含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。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の方法によって製造する酸化物触媒の複合酸化物は、下記式 (I) で示される組成を有する。



(式中、Xはニオブ、タングステン、クロム、チタン、タンタル、ジルコニウム、ハフニウム、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、亜鉛、ホウ素、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、スズ、テルル、リン、鉛、ビスマス、希土類元素及びアルカリ土類金属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及びnはそれぞれモリブデン (Mo) に対するバナジウム (V)、アンチモン (Sb)、X及び酸素 (O) の原子比を表し、

$$0.1 \leq a \leq 1.0、$$

$$0.01 \leq b \leq 0.6、$$

$$0 \leq c \leq 1.0、及び$$

nは該複合酸化物中に存在する他の元素の原子価によって決まる数である。)

式 (I) において、Xとしては、ニオブ (Nb)、タングステン (W)、スズ (Sn) 及びチタン (Ti) が好ましく、Nb及びTiが特に好ましい。バナジウム (V) のMoに対する原子比 (a) は、好ましくは $0.1 \leq a \leq 0.5$ 、特に

好ましくは $0.2 \leq a \leq 0.4$ である。アンチモン (Sb) の Mo に対する原子比 (b) は、好ましくは $0.1 \leq b \leq 0.3$ 、特に好ましくは $0.1 \leq b \leq 0.25$ である。また、X の Mo に対する原子比 (c) は、好ましくは $0.1 \leq c \leq 0.5$ 、特に好ましくは $0.01 \leq c \leq 0.2$ である。但し、上記複合酸化物中に X としてテルル (Te) が存在する際は、Te の Mo に対する原子比 (c') は、一般的には $0.001 \leq c' \leq 0.07$ 、好ましくは $0.001 \leq c' \leq 0.03$ 、特に好ましくは $0.001 \leq c' \leq 0.01$ である。

従来、Mo、V 及び Sb を含有する酸化物触媒は、Mo 化合物、V 化合物及び Sb 化合物を含有する原料混合物溶液又はスラリーを調製し、原料混合物溶液又はスラリーを乾燥することにより乾燥触媒前駆体を得（乾燥工程）、次いで得られた乾燥触媒前駆体の焼成する（焼成工程）ことによって製造される。本発明の方法の特徴は、少なくとも Mo、V 及び Sb を含有する上記の式 (I) で表される複合酸化物よりなる酸化物触媒の製造方法において、少なくとも Mo 化合物、V 化合物及び Sb 化合物を含有する原料混合物の溶液又はスラリーを乾燥工程及び焼成工程に先立って、後述する酸化処理に付すことによって、Mo、V 及び Sb の酸化を著しく促進することにある。これにより、触媒劣化が少ないだけでなく、(メタ) アクリロニトリルの収率及び空時収量が高い酸化物触媒を得ることが出来る。

本発明の方法は、（１）モリブデン化合物、バナジウム化合物及びアンチモン化合物を含み、場合によって任意成分であるX元素化合物を含む原料混合物の溶液又はスラリーを提供する工程、（２）該原料混合物の溶液又はスラリーを特定の酸化処理に付して酸化原料混合物の溶液又はスラリーを得る工程、（３）場合によって、任意成分であるX元素化合物を工程（２）で得られた該酸化原料混合物の溶液又はスラリーに添加する工程、（４）工程（２）又は（３）で得られた、場合によってX元素化合物を含有する該酸化原料混合物の溶液又はスラリーを乾燥して乾燥触媒前駆体を得る工程、及び（５）該乾燥触媒前駆体を焼成して、上記式（I）の複合酸化物からなる酸化物触媒を得る工程、を包含する。

以下、本発明の方法の各工程に関して詳細に説明する。

工程（１）．原料混合物調製工程

本発明の方法の工程（１）においては、モリブデン化合物、バナジウム化合物、アンチモン化合物、及び場合によっては式（I）のXで示される任意成分元素の化合物を含有する原料混合物を水及びアルコールからなる群より選ばれる少なくとも1種の液体媒体に溶解又は分散させて調製した原料混合物溶液又はスラリーを提供する。

液体媒体としては、水及びアルコールからなる群より選ばれる少なくとも1つを用いることができる。本発明で用いるアルコールの例としては炭素数1～4のアルコール及びベン

ジルアルコール等が挙げられる。用いる液体媒体の量は、特に限定はなく、原料混合物をその溶液又はスラリーとするのに十分な量であれば良い。しかし、各元素の原料化合物の液体媒体への溶解性や、液体媒体中でおこる反応を促進する観点から、触媒製造のための原料混合物中のモリブデン原料 1 g に対して、4 ~ 20 g であることが好ましい。水とアルコールとの混合物を液体媒体として用いる場合、水とアルコールの混合比は原料混合物中の化合物の水及びアルコールに対する溶解性を考慮して適宜決定することができる。

本発明の複合酸化物よりなる酸化物触媒の製造方法において用いる各成分元素の原料としては、下記の化合物を用いることができる。

モリブデン源の例としてはヘプタモリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸化物、モリブデンのオキシ塩化物、モリブデンの塩化物、モリブデンのアルコキシド等を挙げることができる。これらの内、6 価のモリブデン化合物を用いることが好ましく、ヘプタモリブデン酸アンモニウムが特に好ましい。

バナジウム源の例としてはメタバナジン酸アンモニウム、酸化バナジウム（5 価）、バナジウムのオキシ塩化物、バナジウムのアルコキシド等を挙げることができる。これらの内、5 価のバナジウム化合物を用いることが好ましく、メタバナジン酸アンモニウム及び酸化バナジウム（5 価）が特に好ま

しい。

アンチモン源の例としては酸化アンチモン（3価）、酸化アンチモン（3価）アンチモン（5価）、塩化アンチモン（3価）、塩化酸化アンチモン（3価）、硝酸酸化アンチモン（3価）、アンチモンのアルコキシド及びアンチモンの酒石酸塩等の有機酸塩等を挙げることができる。これらの内、3価のアンチモン化合物が好ましく、酸化アンチモン（3価）が特に好ましい。

Xの原料の例としては、Xとして用いる元素のジカルボン酸塩、水酸化物、酸化物、硝酸塩、酢酸塩、アンモニウム塩、炭酸塩、アルコキシド等を用いることができる。Xとしてニオブ及び／又はチタンを用いる場合は、ジカルボン酸塩の水溶液を好適に用いることができる。ニオブの原料としてはニオブ酸が好ましい。「ニオブ酸」とは、「水酸化ニオブ」又は「酸化ニオブ水和物」としても知られている、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表される水和物である。EP 0 895 809 A1に開示されているニオブ含有水溶液を用いることが特に好ましい。このニオブ含有水溶液は、水、及びそこに溶解してなるジカルボン酸、ニオブ化合物、及び任意にアンモニアからなり、ジカルボン酸のニオブに対するモル比が1～4であって、アンモニアのニオブに対するモル比が0～2である。ただし、本発明においては、上記のジカルボン酸のニオブに対するモル比が4を超えても、10以下のものであれば用いる

ことができる。本発明において用いるニオブ含有水溶液における好ましいジカルボン酸のニオブモル比は、2～6である。上記のジカルボン酸としてはシュウ酸を用いることが好ましい。

モリブデン化合物、バナジウム化合物、アンチモン化合物及び任意成分としての元素Xの化合物の好適な量は、用いる化合物の種類によって異なり、式(I)で表される組成を有する複合酸化物が得られるような量を適宜選択することができる。

上記液体媒体、モリブデン化合物、バナジウム化合物、アンチモン化合物及び任意成分としての元素Xの化合物を混合して原料混合物を調製するための方法には特に限定はないが、原料混合物の調製方法の具体例として以下のような方法を挙げることができる。メタバナジン酸アンモニウム及び酸化アンチモン(3価)を含有する二元系混合物の水溶液又は水性スラリーを空気下にて加熱しつつ反応させる。この際、水溶液又は水性スラリーを上記を70～110℃まで加熱することが好ましい。該水溶液又は水性スラリーの加熱は蒸散する水分を補給しつつ行ってもよいし、または冷却管を反応容器に取り付けて還流条件で行ってもよい。加熱時間は3時間以上、特に好ましくは4～50時間である。バナジウム源として、メタバナジン酸アンモニウムを用いるかわりに酸化バナジウム(5価)の過酸化水素水溶液を用いてもよく、また前

記した他のバナジウム源の水溶液を用いてもよい。このようにして得たバナジウム化合物及びアンチモン化合物を含有する二元系混合物の水溶液又は水性スラリーにヘプタモリブデン酸アンモニウム、またはその水溶液を添加することによりモリブデン化合物、バナジウム化合物及びアンチモン化合物を含有する原料混合物の水溶液又は水性スラリーを得ることができる。

また、ヘプタモリブデン酸アンモニウムと酸化アンチモン（3価）を含んだ二元系混合物の水溶液又は水性スラリーを加熱しつつ反応させて、次いでバナジウム化合物またはその水溶液を添加してモリブデン化合物、バナジウム化合物及びアンチモン化合物を含有する原料混合物の水溶液又は水性スラリーを得ることもできる。

任意成分としてのX元素化合物を含有する原料混合物を調製する際は、X元素化合物を原料混合物の他の成分と混合するタイミングに特に限定はなく、例えば、上記の二元系混合物の水溶液又は水性スラリーに添加しても良く、また原料混合物の水溶液又は水性スラリーに添加しても良い。

なお、モリブデン、バナジウム及び／又はアンチモンの原料としてアルコキシドを用いた場合、液体媒体として水を用いるとアルコキシドが加水分解してしまうため、アルコールを液体媒体として用いることが好ましい。

工程（2）．酸化処理工程

21

本発明の工程（２）においては、上記のようにして調製した原料混合物の溶液又はスラリーを（２－a）５０～３００℃にて、酸化性ガスの存在下で１時間以上行う加熱処理、及び（２－b）酸化性液体による処理よりなる群から選ばれる少なくとも１つの酸化処理に付し、これにより酸化原料混合物の溶液又はスラリーを得る。

まず、（２－a）の酸化処理について以下に説明する。

酸化性ガスに関しては特に限定はないが、酸素、空気、窒素酸化物からなる群より選ばれる少なくとも１種を用いることが好ましい。窒素酸化物とは亜酸化窒素、一酸化窒素、二酸化窒素等である。酸化性ガスとして、好ましいのは酸素あるいは空気である。空気は酸素富化して用いてもよい。

加熱温度は５０～３００℃であり、好ましくは５０～２００℃、さらに好ましくは７０～１１０℃である。加熱時間は１時間以上であり、好ましくは３時間以上、さらに好ましくは４～１５時間である。

酸化性ガスの存在下での原料混合物の溶液又はスラリーの加熱処理（２－a）は、還流器を備えた装置やオートクレーブ等を用いて、液体媒体が蒸発することによる原料混合物の乾固が起きないような条件で行うことが好ましい。

加熱処理（２－a）は、例えば、以下の方法で行うことができる。還流器を備えた装置を用いて、酸化性ガスの存在下、原料混合物の溶液又はスラリーを７０℃～１１０℃に加熱し

て酸化処理を行うことができる。原料混合物の溶液又はスラリーと酸化性ガスとの接触面積を増やして酸化の進行を促進するために、酸化性ガス雰囲気下、原料混合物の溶液又はスラリーを攪拌することが好ましく、酸化性ガスを原料混合物の溶液又はスラリー中に吹き込むことが更に好ましい。還流器を用いない場合には、適宜水を補給して原料混合物の乾固が生じないようにすることが好ましい。また、オートクレーブを用いて、原料混合物の溶液又はスラリーをオートクレーブに添加したのち酸化性ガスを導入し100～300℃以上で酸化処理を行うこともできる。この際、加熱温度は100～150℃が好ましい。液体媒体として、アルコールを用いる場合には、50～150℃で還流器を備えた装置で加熱することができる。加熱時間は、好ましくは2時間以上、さらに好ましくは4時間以上15時間以下である。

次に、(2-b)の酸化処理方法について説明する。

酸化性液体としては特に限定はないが、過酸化水素、硝酸、次亜塩素酸からなる群より選ばれる少なくとも1つの酸化剤化合物の水溶液を用いることが好ましい。これらの内、好ましいのは過酸化水素の水溶液(即ち、過酸化水素水)である。用いる酸化性液体の量は限定されないが、酸化性液体に含まれる上記の少なくとも1種の酸化剤化合物の、上記原料混合物の溶液又はスラリー中に含まれるアンチモンに対するモル比として、0.01～2であることが好ましく、0.1～1

であることが更に好ましい。

酸化性液体を原料混合物の溶液又はスラリーに添加したのち、原料混合物の溶液又はスラリー中の液体媒体が凝固しない温度、例えば液体媒体として水を用いる場合は0～20℃に該混合液を冷却して攪拌してもよいし、室温程度、例えば20～30℃で攪拌してもよいし、100℃以下の温度に加熱しても良い。液体媒体の沸点以上に加熱する場合は、オートクレーブを用いて酸化処理を行うことができる。酸化処理する時間は、好ましくは30分間以上、さらに好ましくは1時間～2時間である。

上記(2-a)及び/又は(2-b)の方法で酸化処理して得られた酸化原料混合物の溶液又はスラリーは、不活性ガス雰囲気下で保存することが好ましい。

上記の日本国特開平9-157241号公報及び日本国特開平10-28862号公報等に記載されている酸化物触媒の調製方法において、大気下で触媒を調製する場合にMo化合物、V化合物、Sb化合物及び任意にNb化合物を含む原料混合物の溶液又はスラリーを調製する際に若干の酸化が起きると考えられるが、Mo、V及びSbの酸化状態を高めるための特別な処理は行われていない。本発明においては、少なくともMo化合物、V化合物及びSb化合物を含有する原料混合物の溶液又はスラリーを上記の特定の酸化処理に付すことによって、原料混合物の溶液又はスラリー中のMo、V

及び S b の酸化状態を著しく高める。これによって、（メタ）アクリロニトリルの収率及び空時収量が高く、触媒劣化が少ない酸化触媒を得ることが可能になる。

工程（３）．任意成分である X 元素化合物添加工程

工程（３）において、場合によっては、任意成分としての X 元素化合物を、この段階で、工程（２）で得られた酸化原料混合物の溶液又はスラリーに添加することができる。また、工程（１）で X 元素化合物を不十分な量含有する原料混合物の溶液又はスラリーを調製した際は、この工程（３）において、工程（２）で得られた酸化原料混合物の溶液又はスラリーを後述する乾燥工程に付す前に、X 元素化合物を適当な量補足的に酸化原料混合物の溶液又はスラリーに添加することができる。上記工程（１）で提供される原料混合物の溶液又はスラリーが X 元素化合物を含んでいる場合、X 元素化合物の種類によって上記の酸化工程において酸化される場合と酸化されない場合がある。しかし、X 元素化合物は酸化されても、酸化されなくても、本発明の効果には影響しない。

工程（４）．乾燥工程

本発明の工程（４）においては、上記の酸化原料混合物の溶液又はスラリーを乾燥することによって乾燥触媒前駆体を得る。

酸化原料混合物の溶液又はスラリーの乾燥は公知の方法で行うことができ、例えば、噴霧乾燥または蒸発乾固によって

行うことができる。噴霧乾燥は、例えば、乾燥機内で酸化原料混合粒を噴霧化して、これを加熱することによって行うことができる。噴霧化は、遠心方式、二流体ノズル方式または高圧ノズル方式を採用することができる。熱源としては、スチーム、電気ヒーターなどによって加熱された空気を用いることができる。このとき熱源の乾燥機入口温度は150～300℃が好ましい。噴霧乾燥は簡便には100℃～300℃に加熱された鉄板上へ酸化原料混合物の溶液又はスラリーを噴霧することによって行うこともできる。

蒸発乾固に関しては、酸化原料混合物の溶液又はスラリーをビーカー等の容器中で100～300℃に加熱することによって行うことができる。この際、加熱時間は、酸化原料混合物の溶液又はスラリーの組成及び乾燥させる酸化原料混合物の溶液又はスラリーの量等によっても異なるが、一般的に5分～20時間、好ましくは5分～3時間である。

上記の乾燥工程によって、粉体の乾燥触媒前駆体を得ることができる。

工程（5）. 焼成工程

本発明の工程（5）においては、上記の乾燥触媒前駆体を焼成することによって上記式（I）の複合酸化物からなる酸化物触媒を得る。

焼成は公知の方法で行うことができ、例えば、回転炉、トンネル炉、管状炉、流動焼成炉等を用い、常圧で、実質的に

26

酸素を含まない窒素等の不活性ガス雰囲気下、好ましくは、不活性ガスを流通させながら、400～700℃、好ましくは500～700℃、更に好ましくは550～650℃で行うことができる。焼成時間は0.5～5時間、好ましくは1～3時間である。上記の不活性ガス中の酸素濃度は、ガスクロマトグラフィーまたは微量酸素分析計で測定して1000ppm以下、好ましくは、100ppm以下であることが好ましい。焼成は反復することができる。この焼成の前に大気雰囲気下または大気流通下で200℃～420℃、好ましくは250℃～350℃で10分～5時間前焼成することができる。また焼成の後に大気雰囲気下で200℃～400℃、5分～5時間、後焼成しても良い。焼成触媒を粉碎してさらに焼成しても良い。

シリカ担持触媒を製造する場合には、上記工程(1)及び(2)の任意の時点においてシリカゾルを添加する。担持させるシリカ量は、得られる触媒とシリカの重量の合計に対して、一般的に20～60重量%、好ましくは20～40重量%である。シリカゾルに関しては、ゲル化を防ぐためにアンモニウムイオンを導入して安定化したゾルを用いることが好ましい。アンモニウムイオンの量はシリカゾルのpHを9.7前後に保てる程度の量であることが好ましい。

上記工程(1)～(5)を包含する方法で得られる酸化物触媒は十分に高い(メタ)アクリロニトリル収率、および空

時収量を実現できる触媒であるが、該酸化物触媒を塩基性水溶液と接触させて塩基処理酸化物触媒を含有する接触混合物を得る工程（6）、該接触混合物から該塩基処理酸化物触媒分離、回収する工程（7）を更に包含する方法によって得られた酸化物触媒を用いると、更に向上した収率、空時収量で（メタ）アクリロニトリルを製造することが可能になり、しかも（メタ）アクリロニトリルを製造するための原料の1つであるアンモニアが窒素へ分解するのを抑制することが可能になる。このような優れた効果が得られる理由は明確ではないが、以下のようなことと考えられる。工程（5）で得られる酸化物触媒は、非結晶質のモリブデン酸化物等の不純物を含有しており、この不純物がアンモニアや（メタ）アクリロニトリルの燃焼や分解を誘発すると考えられる。しかし、上記の塩基性水溶液による処理によって上記の不純物が除去され、これにより（メタ）アクリロニトリルの収率及び空時収量が向上するだけでなく、アンモニアの窒素へ分解が抑制されるものと考えられる。

上記工程（6）及び（7）からなる塩基性水溶液を用いた処理に関して以下に説明する。

工程（6）においては該酸化物触媒を塩基性水溶液と接触させて塩基処理酸化物触媒を含有する接触混合物を得る。

用いる塩基性水溶液が含有する塩基性物資の例としてはアンモニア；リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及

びセシウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩又は有機酸塩（例えば、シュウ酸塩、酢酸塩及びクエン酸塩）；ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウム等のアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩又は有機酸塩（例えば、シュウ酸塩、酢酸塩及びクエン酸塩）；及びエチルアミン及びメチルアミン等のアミンを挙げることができる。特に好ましくはアンモニア水溶液である。塩基性水溶液中の塩基性物質の濃度は、一般的には0.1～30重量％であり、好ましくは1～10重量％である。

該酸化物触媒を塩基性水溶液と接触させる方法の例としては、回分操作方式と流通操作方式があげられる。

回分操作方式の場合は、槽型反応器を用い該酸化物触媒を塩基性水溶液中に懸濁させて懸濁液である接触混合物を得る。

塩基性水溶液の重量に対する触媒の重量は、好ましくは1～20重量％である。接触させる時間は特に制限はないが、好ましくは2時間以上、さらに好ましくは6時間以上である。塩基性水溶液の温度は0～100℃で好適に用いることができるが、アンモニア水を用いる場合には0～50℃がより好ましい。接触を効率よく行うため、接触混合物を攪拌機を用いて攪拌してもよいし、ガスを吹き込んで攪拌してもよい。この際、上記のガスには特に限定はないが、上記の液体媒体に溶解させたときに酸性を示さないようなガスを用いることが好ましく、例えば、空気、窒素ガス及び希ガス等を用いる

ことができる。流通操作方式としては、酸化物触媒を充填した固定床に塩基性水溶液を流通させる等の方法を用いることができる。

工程（7）において、該接触混合物から該塩基処理酸化物触媒を分離、回収する。分離は遠心分離、濾紙やメンブレンフィルターを用いた濾別、デカンテーション等を行うことができる。該酸化物触媒は、上記接触混合物から分離、回収したのち水洗し、乾燥させることが好ましい。上記の塩基性水溶液で処理後の乾燥は熱風乾燥機又は恒温槽等を用いて、100～150℃で行うことができる。

また、本発明の方法においては、工程（8）として、上記工程（7）で回収した塩基処理酸化物触媒を焼成することが好ましい。この塩基性水溶液で処理後の焼成は、上記の工程（5）における焼成と同様の条件下で行うことができる。即ち、実質的に酸素を含まない窒素等の不活性ガス雰囲気下、好ましくは、不活性ガスを流通させながら、400～700℃、好ましくは500～700℃、更に好ましくは550～650℃で行うことができる。

上記工程（6）及び（7）の塩基性水溶液を用いた処理、及びその後の焼成工程（8）からなる操作を繰り返し行うことができ、これにより（メタ）アクリロニトリルの収率、及び空時収量をさらに大きくすることができる。

以下に、本発明の方法で製造された複合酸化物からなる酸

30

化物触媒の存在下、プロパンまたはイソブタンを気相接触アンモ酸化させて、(メタ)アクリロニトリルを製造する方法に関して説明する。

プロパンまたはイソブタンとアンモニアの供給原料は必ずしも高純度である必要はなく、工業グレードのガスを使用することができる。

反応系に供給する酸素源として空気、酸素を富化した空気、または純酸素を用いることができる。更に、希釈ガスとしてヘリウム、アルゴン、炭酸ガス、水蒸気、窒素などを供給してもよい。

反応系に供給するアンモニアのプロパンまたはイソブタンに対するモル比は、一般的には0.1~1.5、好ましくは0.2~1.2である。

反応系に供給する分子状酸素のプロパンまたはイソブタンに対するモル比は、一般的には0.2~6、好ましくは0.4~4である。

反応圧力は、一般的には0.1~10 atm、好ましくは1~3 atmである。

反応温度は、一般的には350℃~600℃、好ましくは380℃~470℃である。

原料ガスと酸化触媒との接触時間は0.1~30 (g・sec/ml)、好ましくは0.5~10 (g・sec/ml) である。本発明において、接触時間は下記式によって求

31

められる。

$$\begin{aligned} & \text{接触時間 (g} \cdot \text{s e c / m l)} \\ = & (W / F) \times 60 \times \frac{273}{(273 + T)} \times P \end{aligned}$$

[但し、W：反応器中の触媒重量 (g)

F：原料混合ガス流量 (m l / s) {標準温度・圧条件 (0℃、1 a t m) 換算}

T：反応温度 (℃)

P：反応圧力 (a t m)]

反応は、固定床、流動床、移動床など従来的方式を採用できる。反応は単流方式でもリサイクル方式でもよい。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例及び比較例によって、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

尚、実施例及び比較例において、プロパンのアンモ酸化反応の結果を評価するために用いるプロパン転化率、アクリロニトリル選択率、アクリロニトリル収率およびアクリロニトリルの空時収量は、それぞれ下記式によって定義される。

プロパン転化率 (%)

$$= \frac{\text{反応したプロパンのモル数}}{\text{供給されたプロパンのモル数}} \times 100$$

アクリロニトリル選択率 (%)

$$= \frac{\text{生成したアクリロニトリルのモル数}}{\text{反応したプロパンのモル数}} \times 100$$

アクリロニトリル収率 (%)

$$= \frac{\text{生成したアクリロニトリルのモル数}}{\text{供給されたプロパンのモル数}} \times 100$$

アクリロニトリルの空時収量

$$[\mu\text{mol} / \{ (\text{g} \cdot \text{sec} / \text{ml}) \cdot \text{g} \}]$$

33

$$= \frac{\text{生成したアクリロニトリルのモル数} (\mu \text{mol})}{\text{接触時間} (\text{g} \cdot \text{sec} / \text{ml}) \times \text{触媒重量} (\text{g})}$$

アンモニア分解率 (%)

$$= \frac{2 \times (\text{生成した窒素のモル数})}{\text{供給されたアンモニアのモル数}} \times 100$$

実施例 1

<触媒の調製>

下記式：



[但し、nは、複合酸化物中に存在する他の元素の原子価によってきまる数であり、この定義は、以下の実施例及び比較例で得られる複合酸化物を表すいずれの式のnについても適用される。]

で表される複合酸化物からなる酸化物触媒を、次のようにして調製した。

水80gに、メタバナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3) 2.19gと酸化アンチモン(3価) (Sb_2O_3) 1.41gを添加し、油浴を用いて100℃で24時間、攪拌しつつ常圧下で還流して得られた2元系混合物スラリーに、ヘプタモリブデン酸アンモニウム [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]

34

O] を 10.0 g 添加してモリブデン (Mo)、バナジウム (V) 及びアンチモン (Sb) を含有する原料混合物溶液を得、これを大気雰囲気下、水浴を用いて常圧下で 85℃ に保ちつつ 4 時間攪拌することにより酸化処理を行い酸化原料混合物溶液を得た。得られた酸化原料混合物溶液を室温まで冷却した。

水 25 g に、ニオブ酸 (Nb_2O_5 含有量 : 76 重量%) 0.50 g とシュウ酸二水和物 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.96 g を加えて 70℃ で加熱溶解した後、30℃ で 30 分間放冷して得たニオブ含有水溶液を上記の酸化原料混合物溶液に添加した後、30℃ の大気雰囲気下で 30 分間攪拌して、ニオブ含有酸化原料混合物溶液を得た。得られたニオブ含有酸化原料混合物溶液を 140℃ に加熱したテフロンコーティング鉄板上に噴霧することによって噴霧乾燥して乾燥触媒前駆体の粉体を得た。得られた乾燥触媒前駆体 2.2 g を、300℃ の恒温槽にて空気を流通させながら 1 時間加熱処理した後、内径 20 mm の石英管に充填し、350 $\text{Nm l} / \text{min}$ (Nm l は標準状態で測定した ml である) の流量の窒素ガス流通下、600℃ で 2 時間焼成して、上記の式で表される複合酸化物からなる酸化物触媒を得た。用いた窒素ガスの酸素濃度を微量酸素分析計 (306 WA 型、米国テレダインアナリティカルインスツルメント社製) で測定した結果、1 ppm であった。

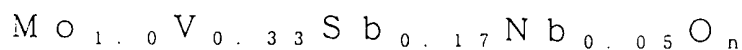
<プロパンのアンモ酸化反応>

上記のようにして得られた複合酸化物からなる酸化物触媒 0.3 g を内径 4 mm の固定床型反応管に充填し、反応温度 (T) が 430 °C、原料混合ガス (モル比でプロパン : アンモニア : 酸素 : ヘリウム = 1 : 1.2 : 2.8 : 12) の流量 (F) が 5.5 Nm³ / min、反応圧力 (P) が 1 atm、そして触媒と原料混合ガスとの接触時間が 1.17 g · sec / ml の条件で、プロパンのアンモ酸化反応を行った。反応生成物の分析はオンラインガスクロマトグラフィー [GC-14B、日本国 (株) 島津製作所製] で行った。アンモ酸化反応の結果を表 1 に示す。

実施例 2

<触媒の調製>

原料混合物溶液を水浴を用いて大気雰囲気下、常圧下で 100 °C に保ちつつ 6 時間攪拌した後室温まで冷却することにより酸化処理を行うこと以外は実施例 1 と同様の方法で、下記式 :



で表される複合酸化物からなる酸化物触媒を調製した。

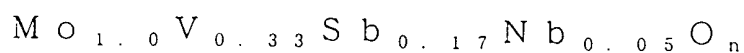
<プロパンのアンモ酸化反応>

得られた酸化物触媒を用いて、実施例1と同様の条件でプロパンのアンモ酸化反応を行った。アンモ酸化反応の結果を表1に示す。

実施例3

<触媒の調製>

原料混合物溶液を水浴を用いて大気雰囲気下、常圧下で75℃に保ちつつ8時間攪拌することにより酸化処理を行うこと以外は実施例1と同様の方法で、下記式：



で表される複合酸化物からなる酸化物触媒を調製した。

<プロパンのアンモ酸化反応>

得られた酸化物触媒を用いて、原料混合ガスの流量(F)を4.3 Nm³/minに、そして接触時間を1.50 g·sec/mlに変えた以外は実施例1と同様の条件で、プロパンのアンモ酸化反応を行った。アンモ酸化反応の結果を表1に示す。

実施例4

<触媒の調製>

原料混合物溶液を水浴を用いて大気雰囲気下、常圧下で95℃に保ちつつ10時間攪拌することにより酸化処理を行う

以外は実施例 1 と同様の方法で、下記式：



で表される複合酸化物からなる酸化物触媒を調製した。

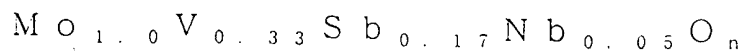
<プロパンのアンモ酸化反応>

得られた酸化物触媒を用いて、実施例 1 と同様の条件でプロパンのアンモ酸化反応を行った。アンモ酸化反応の結果を表 1 に示す。

実施例 5

<触媒の調製>

原料混合物溶液を空気と共にテフロン製の内筒を備えた 500 ml のオートクレーブに封入し、攪拌しながら 0.8 MPa の圧力で、150℃の温度で 2 時間加熱することにより酸化処理を行うこと以外は実施例 1 と同様の方法で、下記式：



で表される複合酸化物からなる酸化物触媒を調製した。

<プロパンのアンモ酸化反応>

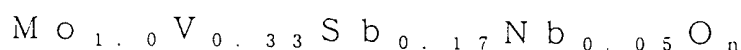
得られた酸化物触媒を用いて、原料混合ガスの流量 (F) を 4.6 Nm³/min に、そして接触時間を 1.40 g·sec/ml に変えた以外は実施例 1 と同様の条件で、プロ

パンのアンモ酸化反応を行った。アンモ酸化反応の結果を表1に示す。

実施例6

<触媒の調製>

原料混合物溶液に5% (w/w) 過酸化水素水0.8gを添加し、常圧下で30℃で30分間攪拌することにより酸化処理を行うこと以外は実施例1と同様の方法で、下記式：



で表される複合酸化物からなる酸化物触媒を調製した。上記の酸化処理に用いた過酸化水素の、原料混合物溶液中のアンチモン (Sb) に対するモル比 (以下、屢々 “H₂O₂/Sbモル比” と称す) は0.12であった。

<プロパンのアンモ酸化反応>

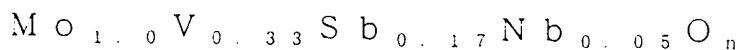
得られた酸化物触媒を用いて、実施例1と同様の条件でプロパンのアンモ酸化反応を行った。アンモ酸化反応の結果を表2に示す。

実施例7

<触媒の調製>

原料混合物溶液に5% (w/w) 過酸化水素水3.4gを添加し、常圧下で30℃で1時間攪拌することにより酸化処

理を行うこと以外は実施例6と同様の方法で、下記式：



で表される複合酸化物からなる酸化物触媒を調製した。上記の酸化処理において、 H_2O_2 / S b モル比は0.52であった。

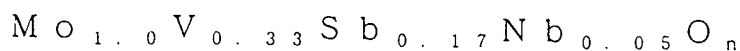
<プロパンのアンモ酸化反応>

得られた酸化物触媒を用いて、実施例1と同様の条件でプロパンのアンモ酸化反応を行った。アンモ酸化反応の結果を表2に示す。

実施例8

<触媒の調製>

原料混合物溶液に5% (w/w) 過酸化水素水2.0gを添加し、常圧下で20℃で2時間攪拌することによって酸化処理を行うこと以外は実施例6と同様の方法で、下記式：



で表される複合酸化物からなる酸化物触媒を調製した。上記の酸化処理において、 H_2O_2 / S b モル比は0.30であった。

<プロパンのアンモ酸化反応>

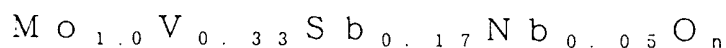
得られた酸化物触媒を用いて、実施例1と同様の条件でプ

ロパンのアンモ酸化反応を行った。アンモ酸化反応の結果を表2に示す。

実施例9

<触媒の調製>

原料混合物溶液に5% (w/w) 過酸化水素水5.5gを添加し、大気雰囲気下、常圧下で25℃で45分間攪拌することにより酸化処理を行うこと以外は実施例6と同様の方法で、下記式：



で表される複合酸化物からなる酸化物触媒を調製した。上記の酸化処理において、 H_2O_2 / Sbモル比は0.83であった。

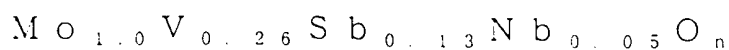
<プロパンのアンモ酸化反応>

得られた酸化物触媒を用いて、実施例1と同様の条件でプロパンのアンモ酸化反応を行った。アンモ酸化反応の結果を表2に示す。

実施例10

<触媒の調製>

下記式：



41

で表される複合酸化物を、シリカ (SiO_2) に担持してなる触媒 (該複合酸化物とシリカ担体の合計量に対するシリカの量 : 30 重量%) のを、次のようにして調製した。

水 50 g に、メタバナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3) 0.86 g と酸化アンチモン (3価) (Sb_2O_3) 0.54 g を添加し、油浴を用いて 120 °C で 8 時間、攪拌しつつ大気雰囲気下、常圧下で還流して得られた 2 元系混合物スラリーに、ヘプタ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 5.00 g 添加して Mo、V 及び Sb を含有する原料混合物溶液を得、これを大気雰囲気下で、水浴を用いて常圧下で 80 °C に保ちつつ 4 時間攪拌することにより酸化処理を行い、酸化原料混合物溶液を得た。攪拌終了後、白色沈殿物は確認されなかった。得られた酸化原料混合物溶液を 30 °C まで冷却した後、30% (w/w) の過酸化水素水 0.96 g を添加し、40 分間攪拌することにより更に酸化処理を行った。上記の酸化処理における H_2O_2 / Sb モル比は 2.3 であった。得られた酸化原料混合物溶液に、シリカ含有量 30 重量% のシリカゾル 7.89 g を攪拌しながら添加することによりシリカ含有酸化原料混合物溶液を得た。

水 5.0 g に、ニオブ酸 (Nb_2O_5 含有量 : 76 重量%) 0.25 g とシュウ酸二水和物 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.48 g を加え 70 °C で加熱溶解した後、30 °C で放冷して得たニオブ含有水溶液を、上で得られたシリカ含有酸化原料混

42

合物溶液に添加した後、30℃の大気雰囲気中で30分間攪拌した。得られたニオブ及びシリカを含有する酸化原料混合物溶液を140℃に加熱したテフロンコーティング鉄板上に噴霧することによって噴霧乾燥して乾燥触媒前駆体の粉体を得た。得られた乾燥触媒前駆体2.2gを、300℃の恒温槽にて空気を流通させながら1時間加熱処理した後、内径20mmの石英管に充填し、350Nm³/minの流量の窒素ガス流通下、600℃で2時間焼成して、上記の式で表される複合酸化物がシリカに担持されてなる触媒を得た。用いた窒素ガスの酸素濃度を微量酸素分析計（306WA型、米国テレダインアナリティカルインスツルメント社製）で測定した結果、1ppmであった。

＜プロパンのアンモ酸化反応＞

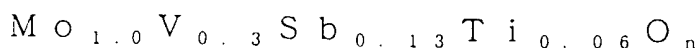
上記のようにして得られたシリカ担持触媒0.3gを内径4mmの固定床型反応管に充填し、反応温度（T）が430℃、原料混合ガス（モル比でプロパン：アンモニア：酸素：ヘリウム＝1：0.95：2.57：10.65）の流量（F）が5.0Nm³/min、反応圧力（P）が1atm、そして触媒と原料混合ガスとの接触時間が1.29g・sec/mlの条件で、プロパンのアンモ酸化反応を行った。反応ガスの分析はオンラインガスクロマトグラフィー〔GC-14B、日本国（株）島津製作所製〕で行った。アンモ酸

化反応の結果を表2に示す。

実施例 1 1

<触媒の調製>

下記式：



で表される複合酸化物からなる酸化物触媒を、次のようにして調製した。

水 109.5 g に、メタバナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3) 5.48 g と酸化アンチモン (3価) (Sb_2O_3) 2.96 g を添加し、油浴を用いて 100℃ で 8 時間、攪拌しつつ大気雰囲気下、常圧下で還流して得られた 2 元系混合物スラリーに、ヘプタ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 27.47 g 添加して Mo、V 及び Sb を含有する 3 元系混合物水溶液を得、これを水浴を用いて大気雰囲気下、常圧下で 80℃ に保ちつつ 4 時間攪拌して原料混合物溶液を得た。攪拌終了後、白色沈殿は確認されなかった。さらに、得られた原料混合物溶液を 30℃ まで冷却した後、30% (w/w) の過酸化水素水 0.96 g を添加し、40 分間攪拌することにより酸化処理を行い、酸化原料混合物溶液を得た。上記の酸化処理において H_2O_2 / Sb モル比は 0.42 であった。

次いで、水 12.5 g に、シュウ酸チタニルアンモニウム

44

$[(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ 2.44 g を添加して得た Ti 含有水溶液を、上で得られた酸化原料混合物溶液に添加した後、30℃の大気雰囲気中で30分間攪拌してTi含有酸化原料混合物溶液を得た。得られたTi含有酸化原料混合物溶液を140℃に加熱したテフロンコーティング鉄板上に噴霧することによって噴霧乾燥して乾燥触媒前駆体の粉体を得た。得られた乾燥触媒前駆体3.0 g を、300℃の恒温槽にて空気を流通させながら1時間加熱処理した後、内径20 mm の石英管に充填し、350 Nm l / m i n の流量の窒素ガス流通下、600℃で2時間焼成して、上記の式で表される複合酸化物からなる酸化物触媒を得た。用いた窒素ガスの酸素濃度を微量酸素分析計（306 WA 型、米国テレダインアナリティカルインスツルメント社製）で測定した結果、1 ppm であった。

<プロパンのアンモ酸化反応>

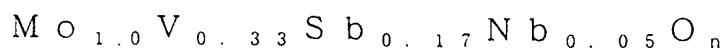
上記のようにして得られた酸化物触媒1.5 g を内径9.5 mm の固定床型反応管に充填し、反応温度（T）が430℃、原料混合ガス（モル比でプロパン：アンモニア：酸素：ヘリウム = 1 : 1.2 : 2.7 : 12.3）の流量（F）が23.3 Nm l / m i n、反応圧力（P）が1 atm、そして触媒と原料混合ガスとの接触時間が1.67 g · s e c / m l の条件で、プロパンのアンモ酸化反応を行

った。反応ガスの分析はオンラインガスクロマトグラフィー〔GC-14B、日本国（株）島津製作所製〕で行った。アンモ酸化反応の結果を表2に示す。

比較例1

<触媒の調製>

原料混合物溶液を、酸化処理を行わずに、水浴を用いて30分間で30℃まで冷却して以外は実施例1と同様の方法で、下記式：



で表される複合酸化物からなる酸化物触媒を調製した。

<プロパンのアンモ酸化反応>

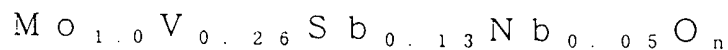
得られた酸化物触媒を用いて、原料混合ガスの流量（F）を2.75 Nm³/minに、そして接触時間を2.33 g·sec/mlに変えた以外は実施例1と同様の条件で、プロパンのアンモ酸化反応を行った。アンモ酸化反応の結果を表2に示す。

比較例2

<触媒の調製>

原料混合物溶液を、大気雰囲気下で加熱することによる酸化処理を行わずに、直ちに30℃まで冷却し、更に過酸化

水素水の添加を行なわなかった以外は実施例10と同様の方法で、下記式：



で表される複合酸化物を、シリカ（ S i O_2 ）に担持してなる触媒（該複合酸化物とシリカ担体の合計量に対するシリカの量：30重量%）のを、次のようにして調製した。

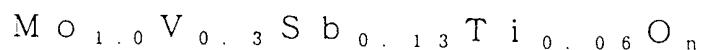
<プロパンのアンモ酸化反応>

得られたシリカ担持触媒を用いて、実施例10と同様の条件でプロパンのアンモ酸化反応を行った。アンモ酸化反応の結果を表2に示す。

比較例3

<触媒の調製>

原料混合物溶液を、大気雰囲気下で加熱することによる酸化処理を行なわずに、直ちに10℃まで冷却し、更に過酸化水素水の添加を行なわない以外は実施例11と同様の方法で、下記式：



で表される複合酸化物からなる酸化物触媒を調製した。

<プロパンのアンモ酸化反応>

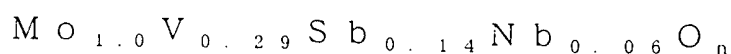
得られた酸化物触媒を用いて、実施例11と同様の条件で

プロパンのアンモ酸化反応を行った。アンモ酸化反応の結果を表2に示す。

実施例 12

<触媒の調製>

下記式：



で表される複合酸化物からなる酸化物触媒を、次のようにして調製した。

水80gに、メタバナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3) 1.92gと酸化アンチモン(3価) (Sb_2O_3) 1.16gを添加し、油浴を用いて100℃で8時間攪拌しつつ大気雰囲気下、常圧下で還流して得られた2元系混合物スラリーに、ヘプタ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10.0g添加してMo、V及びSbを含有する3元系混合物溶液を得、これを大気雰囲気下で水浴を用いて常圧下で85℃に保ちつつ4時間攪拌することにより酸化処理を行ない、酸化原料混合物溶液を得た。得られた酸化原料混合物溶液を、室温まで冷却した。

水25gに、ニオブ酸 (Nb_2O_5 含有量：76重量%) 0.60gとシュウ酸二水和物 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.96gを加えて70℃で加熱溶解した後、30℃で放冷して得たニオブ含有水溶液を、上で得られた酸化原料混合物溶液に

添加した後、30℃の大気雰囲気です30分間攪拌してニオブ含有酸化原料混合物溶液を得た。得られたニオブ含有酸化原料混合物溶液を140℃に加熱したテフロンコーティング鉄板上に噴霧することによって噴霧乾燥して乾燥触媒前駆体の粉体を得た。得られた乾燥触媒前駆体12.0gを、300℃の恒温槽にて空気を流通させながら1時間加熱処理した後、内径20mmの石英管に充填し、350Nm³/minの流量の窒素ガス流通下、600℃で2時間焼成して、上記の式で表される複合酸化物からなる酸化物触媒を得た。用いた窒素ガスの酸素濃度を微量酸素分析計（306WA型、米国テレダインアナリティカルインスツルメント社製）で測定した結果、1ppmであった。

<プロパンのアンモ酸化反応>

上記のようにして得られた酸化物触媒0.3gを内径4mmの固定床型反応管に充填し、反応温度（T）が430℃、原料混合ガス（モル比でプロパン：アンモニア：酸素：ヘリウム＝1：1.2：2.9：11.9）の流量（F）が6Nm³/min、反応圧力（P）は1atm、そして触媒と原料混合ガスとの接触時間が1.17g・sec/mlの条件で、プロパンのアンモ酸化反応を行った。反応ガスの分析はオンラインガスクロマトグラフィーで行った。アンモ酸化反応の結果を表3に示す。

実施例 1 3

＜塩基性水溶液による触媒の処理＞

実施例 1 2 で得られた酸化物触媒 3.0 g を、5 重量%のアンモニア水溶液 50.0 g に添加して懸濁液を得た。得られた懸濁液を大気雰囲気下で常圧下 25℃で 8 時間攪拌して得られる塩基処理酸化物触媒が懸濁されてなる懸濁液を、吸引濾過することによってアンモニア水溶液を分離除去し、塩基処理酸化物触媒を濾別した後、50 ml の純水を 4 回注ぐことによって塩基処理酸化物触媒を洗浄した。次いで、洗浄した塩基処理酸化物触媒を 200℃の恒温槽で空気流通下で乾燥させた後、全量を内径 20 mm の石英管に充填し、350 Nm l / m i n の流量の窒素ガス流通下、550℃で 2 時間焼成した。尚、焼成で用いた窒素ガスは、実施例 1 2 における焼成で用いたものと同じである。

＜プロパンのアンモ酸化反応＞

得られた塩基処理酸化物触媒を用いて、実施例 1 2 と同様の条件でプロパンのアンモ酸化反応を行った。アンモ酸化反応の結果を表 3 に示す。

実施例 1 4

＜塩基性水溶液による触媒の処理＞

50

実施例 12 で得られた酸化物触媒 4.5 g を、5 重量%のアンモニア水溶液 80 g に添加して懸濁液を得た。得られた懸濁液を大気雰囲気下、常圧下 25℃で 15 時間攪拌して得られる塩基処理酸化物触媒が懸濁されてなる懸濁液を、吸引濾過することによってアンモニア水溶液を分離除去し、塩基処理酸化物触媒を濾別した後、50 ml の純水を 4 回注ぐことによって塩基処理酸化物触媒を洗浄した。次いで、洗浄した塩基処理酸化物触媒を 200℃の恒温槽で空気流通下で乾燥させた後、全量を内径 20 mm の石英管に充填し、500 Nm l / m i n の流量の窒素ガス流通下、550℃で 2 時間焼成した。尚、焼成で用いた窒素ガスは、実施例 12 における焼成で用いたものと同じである。

<プロパンのアンモ酸化反応>

得られた塩基処理酸化物触媒を用いて、原料混合ガスの流量 (F) を 6.4 Nm l / m i n に、そして接触時間を 1.10 g · s e c / m l に変えた以外は実施例 12 と同様の条件で、プロパンのアンモ酸化反応を行った。アンモ酸化反応の結果を表 3 に示す。

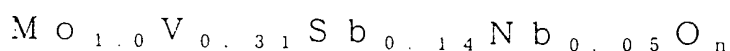
実施例 15

<触媒の調製>

メタバナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3) を 2.05 g、

51

酸化アンチモン（3価）（ Sb_2O_3 ）を1.16g、そしてニオブ酸（ Nb_2O_5 含有量：76重量%）を0.50g用いた以外は実施例12と同様の方法で、下記式：



で表される複合酸化物からなる酸化物触媒を調製した。

<プロパンのアンモ酸化反応>

得られた酸化物触媒を用いて、実施例12と同様の条件でプロパンのアンモ酸化反応を行った。アンモ酸化反応の結果を表3に示す。

実施例16

<塩基性水溶液による触媒の処理>

実施例15で得られた酸化物触媒3.0gを、10重量%のアンモニア水溶液50.0gに添加して懸濁液を得た。得られた懸濁液を大気雰囲気下、常圧下で25℃で6時間攪拌して得られた塩基処理酸化物触媒が懸濁されてなる懸濁液を、吸引濾過することによってアンモニア水溶液を分離除去し、塩基処理酸化物触媒を濾別した後、50mlの純水を4回注ぐことによって塩基処理酸化物触媒を洗浄した。次いで、洗浄した塩基処理酸化物触媒を200℃の恒温槽で空気流通下にて乾燥させた後、全量を内径20mmの石英管に充填し、500Nml/minの流量の窒素ガス流通下、550℃で

5 2

2 時間焼成した。尚、焼成で用いた窒素ガスは、実施例 1 2 における焼成で用いたものと同じである。

< プロパンのアンモ酸化反応 >

得られた塩基処理酸化物触媒を用いて、実施例 1 2 と同様の条件でプロパンのアンモ酸化反応を行った。アンモ酸化反応の結果を表 3 に示す。

実施例 1 7

< 塩基性水溶液による触媒の処理 >

実施例 1 5 で得られた酸化物触媒 1 . 5 g を、2 重量 % のアンモニア水溶液 5 0 . 0 g に添加して懸濁液を得た。得られた懸濁液を大気雰囲気下、常圧下で 2 5 ° C で 6 時間攪拌して得られる塩基処理酸化物触媒が懸濁されてなる懸濁液を、吸引濾過することによってアンモニア水溶液を分離除去し、塩基処理酸化物触媒を濾別した後、5 0 m l の純水を 4 回注ぐことによって塩基処理酸化物触媒を洗浄した。次いで、洗浄した塩基処理酸化物触媒を 2 0 0 ° C の恒温槽で空気流通下で乾燥させた後、全量を内径 2 0 m m の石英管に充填し、3 5 0 N m l / m i n の流量の窒素ガス流通下、5 5 0 ° C で 2 時間焼成した。尚、焼成で用いた窒素ガスは、実施例 1 2 における焼成で用いたものと同じである。

<プロパンのアンモ酸化反応>

得られた塩基処理酸化物触媒を用いて、実施例12と同様の条件でプロパンのアンモ酸化反応を行った。アンモ酸化反応の結果を表3に示す。

実施例18

<塩基性水溶液による触媒の処理>

実施例13で得られた酸化物触媒1.5gを、5重量%のアンモニア水溶液25gに添加して懸濁液を得た。得られた懸濁液を大気雰囲気下、常圧下で25℃で8時間攪拌して得られる塩基処理酸化物触媒が懸濁されてなる懸濁液を、吸引濾過することによってアンモニア水溶液を分離除去し、塩基処理酸化物触媒を濾別した後、50mlの純水を4回注ぐことによって塩基処理酸化物触媒を洗浄した。次いで、洗浄した塩基処理酸化物触媒を200℃の恒温槽で空気流通下にて乾燥させた後、全量を内径20mmの石英管に充填し、350Nm³/minの流量の窒素ガス流通下、550℃で2時間焼成した。尚、焼成で用いた窒素ガスは、実施例12における焼成で用いたものと同じである。

<プロパンのアンモ酸化反応>

得られた塩基処理酸化物触媒を用いて、触媒重量を0.1gに、原料混合ガスの流量(F)を12.0Nm³/min

54

に、そして接触時間を $0.58 \text{ g} \cdot \text{sec} / \text{ml}$ に変えた以外は実施例 12 と同様の条件で、プロパンのアンモ酸化反応を行った。アンモ酸化反応の結果を表 3 に示す。

表 1

	酸化処理条件		接触時間 (g · s / ml)	プロパンのアンモ酸化反応の結果			
	原料混合物溶液 温度 (°C)	加熱攪拌時間 (時間)		プロパン 転化率 (%)	アクリロ ニトリル 選択率 (%)	アクリロ ニトリル 収率 (%)	アクリロニトリル 空時収量 [$\mu\text{mol} /$ ($\text{g} \cdot \text{s} / \text{ml}) \cdot \text{g}$]
実施例 1	85	4	1. 17	79. 3	58. 7	46. 6	0. 374
実施例 2	100	6	1. 17	78. 3	57. 0	44. 6	0. 358
実施例 3	75	8	1. 50	86. 4	50. 7	43. 8	0. 274
実施例 4	95	10	1. 17	83. 4	51. 9	43. 5	0. 349
実施例 5	150	2	1. 40	85. 0	51. 3	43. 6	0. 292

表2

	酸化処理条件		接触時間 (g·s/ml)	プロパンのアンモ酸化反応の結果			
	H ₂ O ₂ /Sb (モル比)	液温および 攪拌時間		プロパン 転化率 (%)	アクリロ ニトリル 選択率 (%)	アクリロ ニトリル 収率 (%)	アクリロニトリル 空時収量 [$\mu\text{mol}/$ ($\text{g}\cdot\text{s}/\text{ml})\cdot\text{g}$]
実施例6	0.12	30℃、30分	1.17	77.3	56.2	43.4	0.348
実施例7	0.52	30℃、1時間	1.17	78.5	55.7	43.7	0.350
実施例8	0.30	20℃、2時間	1.17	79.9	54.6	43.6	0.350
実施例9	0.83	25℃、45分	1.17	83.2	53.9	44.8	0.359
実施例10	2.3	30℃、30分	1.29	80.4	57.2	45.9	0.373
実施例11	0.42	30℃、30分	1.67	87.1	46.8	40.8	0.226
比較例1	0	30℃、30分	2.33	70.0	30.0	21.0	0.084
比較例2	0	30℃、40分	1.29	32.4	38.1	12.3	0.100
比較例3	0	30℃、40分	1.67	68.0	39.7	27.0	0.150

表 3

	触媒の塩基性水溶液処理			プロパンのアンモ酸化反応の結果						
	塩基性水溶液 (濃度)	処理条件	処理 回数	接触時間 (g・s/ml)	プロパン 転化率 (%)	アクリロ ニトリル 選択率 (%)	アクリロ ニトリル 収率 (%)	アクリロ ニトリル 空時収量 [$\mu\text{mol}/\{(\text{g}\cdot\text{s})/\text{ml}\}\cdot\text{g}\}$]	アンモニア 分解率 (%)	
実施例 12	なし	なし	なし	1. 17	79. 2	58. 7	46. 6	0. 374	45. 6	
実施例 13	アンモニア水 (5重量%)	25℃、8時間	1	1. 17	91. 5	57. 2	52. 3	0. 420	32. 1	
実施例 14	アンモニア水 (5重量%)	25℃、15時間	1	1. 10	87. 9	59. 2	52. 1	0. 445	38. 0	
実施例 15	なし	なし	なし	1. 17	79. 1	55. 5	43. 9	0. 304	50. 2	
実施例 16	アンモニア水 (10重量%)	25℃、6時間	1	1. 17	89. 8	57. 3	51. 4	0. 412	32. 8	
実施例 17	アンモニア水 (2重量%)	25℃、6時間	1	1. 17	91. 0	56. 3	51. 2	0. 410	33. 5	
実施例 18	アンモニア水 (5重量%)	25℃、8時間	2	0. 58	89. 3	58. 5	52. 2	0. 729	38. 4	

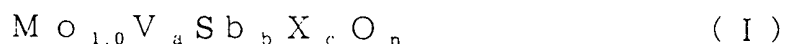
産業上の利用可能性

本発明の方法によって製造された酸化物触媒を用いると、触媒劣化が抑制され、しかも、アクリロニトリル又はメタクリロニトリルを高収率及び高空時収量で得られ、アクリロニトリル又はメタクリロニトリルの製造を効率よく且つ長時間安定に行うことができる。

また、上記の酸化物触媒を塩基性水溶液を用いて処理することによって得られる塩基処理酸化物触媒を用いると、上記の優れた効果に加えて、アクリロニトリル又はメタクリロニトリルの製造のための原料の1つであるアンモニアの窒素への分解を抑制し、それによりアンモニアの利用効率を向上させることが可能になる。

請 求 の 範 囲

1. プロパン又はイソブタンの気相接触アンモ酸化反応によっ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ために用いる、下記式 (I) :



(式中、Xはニオブ、タングステン、クロム、チタン、タンタル、ジルコニウム、ハフニウム、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、亜鉛、ホウ素、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、スズ、テルル、リン、鉛、ビスマス、希土類元素及びアルカリ土類金属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及びnはそれぞれモリブデン (Mo) に対するバナジウム (V)、アンチモン (Sb)、X及び酸素 (O) の原子比を表し、

$$0.1 \leq a \leq 1.0、$$

$$0.01 \leq b \leq 0.6、$$

$$0 \leq c \leq 1.0、及び$$

nは該複合酸化物中に存在する他の元素の原子価によって決まる数である。)

で表される複合酸化物からなる酸化物触媒の製造方法であつ

て、以下の工程（１）～（５）を包含することを特徴とする方法。

（１）水及びアルコールからなる群より選ばれる少なくとも１種の液体媒体を用いた原料混合物の溶液又はスラリーを提供する。該原料混合物の溶液又はスラリーはモリブデン（Mo）化合物、バナジウム（V）化合物及びアンチモン（Sb）化合物を含み、場合によっては、式（I）においてXとして定義された元素の化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種のX元素化合物を含んでいる。

（２）該原料混合物の溶液又はスラリーを、

（２-a）50～300℃にて、酸化性ガスの存在下で1時間以上行う加熱処理、及び

（２-b）酸化性液体による処理、

よりなる群から選ばれる少なくとも１つの酸化処理に付し、これにより酸化原料混合物の溶液又はスラリーを得る。

（３）場合によっては、式（I）においてXで示した元素の化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種のX元素化合物を工程（２）で得られた該酸化原料混合物の溶液又はスラリーに添加する。

（４）工程（２）で得られた該酸化原料混合物の溶液又はスラリー、又は工程（３）で得られた該X元素化合物を添加含有する酸化原料混合物の溶液又はスラリー、を乾燥し、乾燥触媒前駆体を得る。次に、

(5) 該乾燥触媒前駆体を焼成して、上記式(I)の複合酸化物からなる酸化物触媒を得る。

2. 該酸化性ガスが酸素、空気、及び窒素酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1種のガスであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

3. 該酸化性液体が過酸化水素、硝酸、及び次亜塩素酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の酸化剤化合物の水溶液であることを特徴とする請求項1又は2に記載の方法。

4. 該酸化性液体の量が、該少なくとも1種の酸化剤化合物の、工程(1)で提供される該原料混合物の溶液又はスラリー中に存在するアンチモンに対するモル比で、0.01~2であることを特徴とする請求項3に記載の方法。

5. 該酸化性液体が過酸化水素の水溶液であることを特徴とする請求項3又は4に記載の方法。

6. 工程(5)における焼成を実質的に分子状酸素を含まない不活性ガス雰囲気下で行うことを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の方法。

7. 工程（5）における焼成を400℃～700℃で行うことを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の方法。

8. 工程（5）で得られた該酸化物触媒を塩基性水溶液と接触させて塩基処理酸化物触媒を含有する接触混合物を得る工程（6）、該接触混合物から該塩基処理酸化物触媒を分離、回収する工程（7）を更に包含することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の方法。

9. 該塩基性水溶液が、アンモニア、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ土類金属炭酸塩、アルカリ金属有機酸塩、アルカリ土類金属有機酸塩及びアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物の水溶液であることを特徴とする請求項8に記載の方法。

10. 該塩基性水溶液が、アンモニア水溶液であることを特徴とする請求項9に記載の方法。

11. 工程（7）で回収した該塩基処理酸化物触媒を焼成する工程（8）を更に包含することを特徴とする請求項8～10のいずれかに記載の方法。

63

12. 工程（8）における焼成を実質的に分子状酸素を含まない不活性ガス雰囲気下で行うことを特徴とする請求項11に記載の方法。

13. 工程（8）における焼成を400℃～700℃で行うことを特徴とする請求項11又は12に記載の方法。

14. 請求項1～13のいずれかに記載の方法によって製造されたものと実質的に同じである、プロパン又はイソブタンの気相接触アンモ酸化反応によっ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ために用いる酸化物触媒。

15. 請求項14に記載の酸化物触媒の存在下で、プロパン又はイソブタンをアンモニア及び分子状酸素と気相で反応させることを包含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。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04686

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ B01J23/28, 37/12, C07C255/08, 253/24		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁶ B01J21/00-38/74, C07C255/08, 253/24, C07B61/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-1999		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 2-261544, A (The Standard Oil company), 24 October, 1990 (24.10.90), Claims; Examples; specification, page 8, upper right column, line 7 & EP, 389701, A	1, 2, 14, 15
X	JP, 5-293374, A (The Standard Oil company), 09 November, 1993 (09.11.93), Claims; examples 1, 19 & US, 5094989, A & EP, 492805, A1 & CA, 2056923, A & BR, 9105578, A & CN, 1063240, A & DE, 69102258, E	1, 3, 5, 14, 15
P, X	JP, 11-226408, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 24 August, 1999 (24.08.99), Full text (Family: none)	1- 3, 5-7, 14, 15
A	JP, 57-75147, A (Ube Industries, Ltd.), 11 May, 1982 (11.05.82), Claims; specification, page 4, upper right column, line 6 to lower right column, line 1; Examples 11, 12 (Family: none)	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 November, 1999 (22.11.99)		Date of mailing of the international search report 07 December, 1999 (07.12.99)
Name and mailing address of the ISA: Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl.⁶ B01J 23/28, 37/12, C07C 255/08, 253/24</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl.⁶ B01J 21/00-38/74, C07C 255/08, 253/24, C07B 61/00</p>														
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1926-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-1999年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-1999年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案掲載公報</td> <td>1996-1999年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1926-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-1999年	日本国登録実用新案公報	1994-1999年	日本国実用新案掲載公報	1996-1999年				
日本国実用新案公報	1926-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-1999年													
日本国登録実用新案公報	1994-1999年													
日本国実用新案掲載公報	1996-1999年													
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP, 2-261544, A(ザ スタンダード オイル カンパニー)24.10月.1990(24.10.90), 特許請求の範囲, 実施例, 明細書第8頁右上欄第7行&EP, 389701, A</td> <td>1, 2, 14, 15</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP, 5-293374, A(ザ スタンダード オイル カンパニー)9.11月.1993(09.11.93), 特許請求の範囲, 実施例1, 19&US, 509498 9, A&EP, 492805, A1&CA, 2056923, A&BR, 9105578, A&CN, 1063240, A&DE, 69102258, E</td> <td>1, 3, 5, 14, 15</td> </tr> <tr> <td>P, X</td> <td>JP, 11-226408, A(三菱化学株式会社)24.8月.1999(24.08.99), 全文参照(ファミリーなし)</td> <td>1-3, 5-7, 14, 15</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	X	JP, 2-261544, A(ザ スタンダード オイル カンパニー)24.10月.1990(24.10.90), 特許請求の範囲, 実施例, 明細書第8頁右上欄第7行&EP, 389701, A	1, 2, 14, 15	X	JP, 5-293374, A(ザ スタンダード オイル カンパニー)9.11月.1993(09.11.93), 特許請求の範囲, 実施例1, 19&US, 509498 9, A&EP, 492805, A1&CA, 2056923, A&BR, 9105578, A&CN, 1063240, A&DE, 69102258, E	1, 3, 5, 14, 15	P, X	JP, 11-226408, A(三菱化学株式会社)24.8月.1999(24.08.99), 全文参照(ファミリーなし)	1-3, 5-7, 14, 15
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号												
X	JP, 2-261544, A(ザ スタンダード オイル カンパニー)24.10月.1990(24.10.90), 特許請求の範囲, 実施例, 明細書第8頁右上欄第7行&EP, 389701, A	1, 2, 14, 15												
X	JP, 5-293374, A(ザ スタンダード オイル カンパニー)9.11月.1993(09.11.93), 特許請求の範囲, 実施例1, 19&US, 509498 9, A&EP, 492805, A1&CA, 2056923, A&BR, 9105578, A&CN, 1063240, A&DE, 69102258, E	1, 3, 5, 14, 15												
P, X	JP, 11-226408, A(三菱化学株式会社)24.8月.1999(24.08.99), 全文参照(ファミリーなし)	1-3, 5-7, 14, 15												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <tr> <td>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</td> <td>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献													
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>22.11.99</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>07.12.99</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>関 美 祝</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3416</p>	<p>4G 9045</p>												

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 57-75147, A (宇部興産株式会社) 11. 5月. 1982 (11. 05. 8 2), 特許請求の範囲, 明細書第4頁右上欄第6行-右下欄第1行, 実施 例11, 12参照 (ファミリーなし)	1-15