



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201420185 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：102135181

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 27 日

(51)Int. Cl.：

**B01J23/76 (2006.01)**

**B01J37/00 (2006.01)**

**C07C45/29 (2006.01)**

**C07C5/48 (2006.01)**

**C07C253/26 (2006.01)**

(30)優先權：2012/09/28

日本

2012-216071

2012/11/19

日本

2012-253243

2013/02/22

日本

2013-033663

(71)申請人：旭化成化學股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION  
(JP)

日本

(72)發明人：吉田淳 YOSHIDA, JUN (JP)；山口辰男 YAMAGUCHI, TATSUO (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：16 共 109 頁

(54)名稱

氧化物催化劑及其製造方法、以及不飽和醛、二烯烴及不飽和腈之製造方法

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種即便在工業上之長時間運轉下，亦可抑制催化劑之還原劣化，且不飽和醛產率、二烯烴產率或不飽和腈產率之降低較小之氧化物催化劑及其製造方法，以及使用上述氧化物催化劑之不飽和醛、二烯烴及不飽和腈之製造方法。本發明係一種氧化物催化劑，其係由烯烴及/或醇製造不飽和醛、二烯烴或不飽和腈時所使用者，且滿足下述(1)~(3)：(1)含有鉬、鈹、鐵、鈷及離子半徑大於  $0.96 \text{ \AA}$  之元素 A(其中，鉀、鉍及銣除外)；(2)上述鈹相對於上述鉬 12 原子之原子比  $a$  為  $1 \leq a \leq 5$ ，上述鐵相對於上述鉬 12 原子之原子比  $b$  為  $1.5 \leq b \leq 6$ ，上述元素 A 相對於上述鉬 12 原子之原子比  $c$  為  $1 \leq c \leq 5$ ，上述鈷相對於上述鉬 12 原子之原子比  $d$  為  $1 \leq d \leq 8$ ；(3)含有無序相，該無序相包含含有上述鉬、上述鈹、上述鐵及上述元素 A 之結晶系。

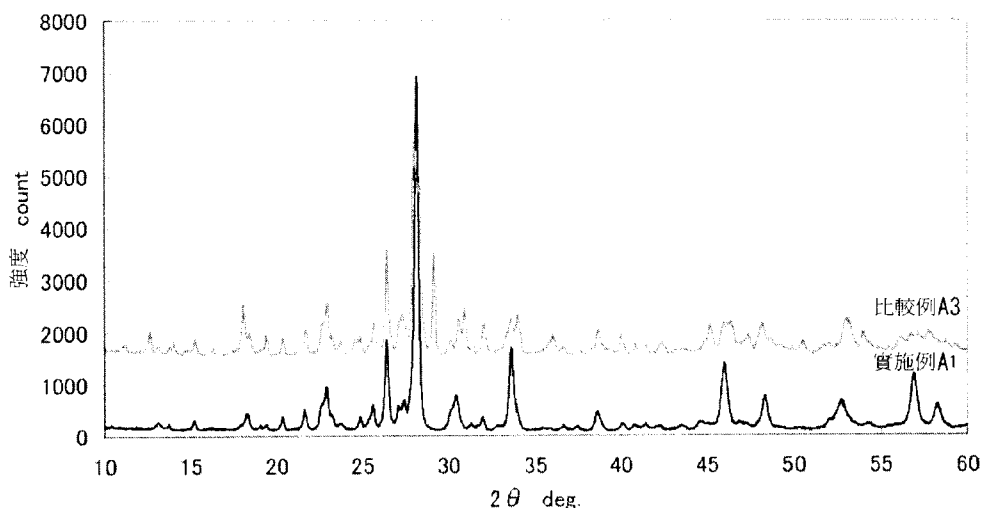


圖5



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201420185 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：102135181

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 27 日

(51)Int. Cl.：

*B01J23/76 (2006.01)*

*B01J37/00 (2006.01)*

*C07C45/29 (2006.01)*

*C07C5/48 (2006.01)*

*C07C253/26 (2006.01)*

(30)優先權：2012/09/28

日本

2012-216071

2012/11/19

日本

2012-253243

2013/02/22

日本

2013-033663

(71)申請人：旭化成化學股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION  
(JP)

日本

(72)發明人：吉田淳 YOSHIDA, JUN (JP)；山口辰男 YAMAGUCHI, TATSUO (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：16 共 109 頁

(54)名稱

氧化物催化劑及其製造方法、以及不飽和醛、二烯烴及不飽和腈之製造方法

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種即便在工業上之長時間運轉下，亦可抑制催化劑之還原劣化，且不飽和醛產率、二烯烴產率或不飽和腈產率之降低較小之氧化物催化劑及其製造方法，以及使用上述氧化物催化劑之不飽和醛、二烯烴及不飽和腈之製造方法。本發明係一種氧化物催化劑，其係由烯烴及/或醇製造不飽和醛、二烯烴或不飽和腈時所使用者，且滿足下述(1)~(3)：(1)含有鉬、鈹、鐵、鈷及離子半徑大於  $0.96 \text{ \AA}$  之元素 A(其中，鉀、鉍及銣除外)；(2)上述鈹相對於上述鉬 12 原子之原子比  $a$  為  $1 \leq a \leq 5$ ，上述鐵相對於上述鉬 12 原子之原子比  $b$  為  $1.5 \leq b \leq 6$ ，上述元素 A 相對於上述鉬 12 原子之原子比  $c$  為  $1 \leq c \leq 5$ ，上述鈷相對於上述鉬 12 原子之原子比  $d$  為  $1 \leq d \leq 8$ ；(3)含有無序相，該無序相包含含有上述鉬、上述鈹、上述鐵及上述元素 A 之結晶系。

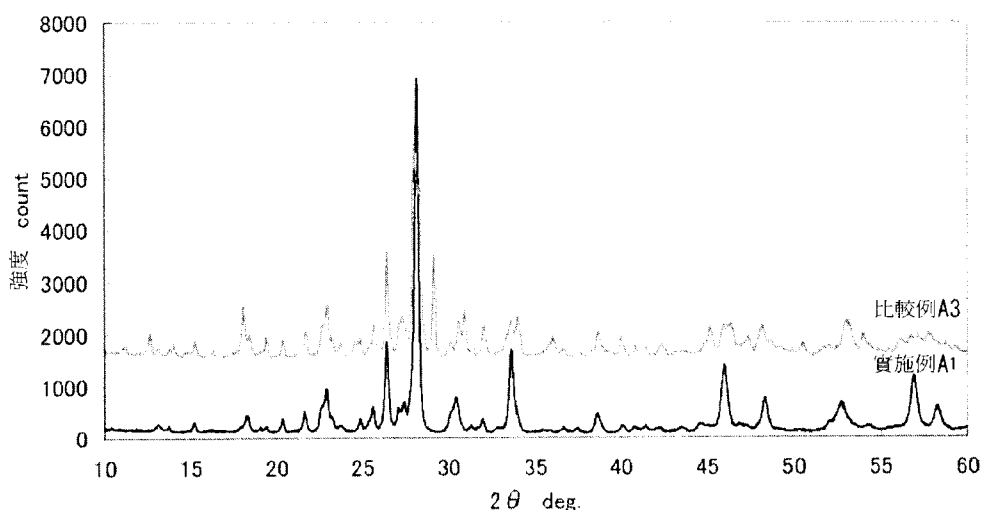


圖5

## 發明摘要

B01J23/76 (2006.01)

B01J37/00 (2006.01)

C07C45/29 (2006.01)

C07C5/48 (2006.01)

C07C253/26 (2006.01)

※ 申請案號： 102135181

※ 申請日：

102.9.27

※IPC 分類：B01J; C07C

## 【發明名稱】

氧化物催化劑及其製造方法、以及不飽和醛、二烯烴及不飽和腓之製造方法

## 【中文】

○ 本發明之目的在於提供一種即便在工業上之長時間運轉下，亦可抑制催化劑之還原劣化，且不飽和醛產率、二烯烴產率或不飽和腓產率之降低較小之氧化物催化劑及其製造方法，以及使用上述氧化物催化劑之不飽和醛、二烯烴及不飽和腓之製造方法。本發明係一種氧化物催化劑，其係由烯烴及/或醇製造不飽和醛、二烯烴或不飽和腓時所使用者，且滿足下述(1)~(3)：

(1)含有鉬、鉍、鐵、鈷及離子半徑大於0.96 Å之元素A(其中，鉀、銫及銣除外)；

○ (2)上述鉍相對於上述鉬12原子之原子比a為 $1 \leq a \leq 5$ ，上述鐵相對於上述鉬12原子之原子比b為 $1.5 \leq b \leq 6$ ，上述元素A相對於上述鉬12原子之原子比c為 $1 \leq c \leq 5$ ，上述鈷相對於上述鉬12原子之原子比d為 $1 \leq d \leq 8$ ；

(3)含有無序相，該無序相包含含有上述鉬、上述鉍、上述鐵及上述元素A之結晶系。

## 【英文】

無

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（5）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】

氧化物催化劑及其製造方法、以及不飽和醛、二烯烴及不飽和腈之製造方法

## 【技術領域】

本發明係關於一種氧化物催化劑及其製造方法、以及使用上述氧化物催化劑之不飽和醛、二烯烴及不飽和腈之製造方法。

## 【先前技術】

關於以不飽和醛為主成分進行製造時所使用之氧化物催化劑，迄今為止已提出有很多種。例如，眾所周知以前由Sohio公司發現之含有Mo、Bi作為必需成分之複合氧化物催化劑。又，於專利文獻1中，揭示有作為構成催化劑之金屬而著眼於Mo、Bi、Ce、K、Fe、Co、Mg、Cs、Rb之催化劑。

不飽和醛之製造方法例如應用於如下方法等中：將選自由丙烯、異丁烯、異丁醇及第三丁醇所組成之群中之至少1種作為原料，並將丙烯醛或甲基丙烯醛等不飽和醛作為中間物，藉由氧化酯化反應製造丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯等(甲基)丙烯酸酯。作為製造該(甲基)丙烯酸酯之方法，眾所周知稱作直接氧化酯化法之包括2個反應步驟之方法、以及稱作直接氧化法(Direct Oxidation Process)之包括3個反應步驟之方法。直接氧化法係藉由3個步驟製造(甲基)丙烯酸酯之製程(例如，參照非專利文獻1)。直接氧化法之第1氧化步驟係在催化劑之存在下，使選自由丙烯、異丁烯及第三丁醇所組成之群中之至少一種起始物質與分子狀氧進行氣相接觸氧化反應而製造丙烯醛或甲基丙烯醛等不飽和醛之步驟。又，第2氧化步驟係在催化劑之存在下，

使第1氧化步驟中所獲得之不飽和醛與分子狀氧進行氣相接觸氧化反應而製造(甲基)丙烯酸之步驟。最後之酯化步驟係將第2氧化步驟中所獲得之(甲基)丙烯酸進而進行酯化而獲得(甲基)丙烯酸酯之步驟。於酯化時使用甲醇等作為醇之情形時，可獲得丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯。

與此相對，直接氧化酯化法包括2個催化劑反應步驟：第1反應步驟，其將選自由丙烯、異丁烯、異丁醇及第三丁醇所組成之群中之至少1種作為原料與含有分子狀氧之氣體進行氣相接觸氧化反應，製造丙烯醛或甲基丙烯醛等不飽和醛；以及第2反應步驟，其使所獲得之不飽和醛、甲醇等醇及分子狀氧進行反應，一舉製造丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯等(甲基)丙烯酸酯。

使用此類氧化物催化劑之反應方式有固定層、流動層及移動層。該等之中，固定層反應方式能有效運用使原料氣體之流動狀態接近於按壓流動而可提高反應產率之優點，故而於工業上被大量採用。

然而，固定層反應方式存在如下問題：傳熱性較低，不適於必需除熱或加熱之發熱反應或吸熱反應，尤其是於如氧化反應般激烈之發熱反應中，溫度急劇上升而陷入難以控制之境地，從而有反應失控之虞。進而，亦存在由於此類急劇之溫度上升，使得催化劑受到損害，導致提前劣化之問題。

與此相對，流動層反應方式具有如下優點：藉由使催化劑粒子於反應器內激烈流動，可使傳熱性較高，於伴有大量發熱或吸熱之反應時亦可大致均勻地保持反應器內溫度，可抑制反應過度進行。又，具有如下優點：由於能抑制能量之局部累積，故而可使爆發範圍內之原料氣體進行反應，提高原料濃度而提高生產性。因此，流動層反應方式係適合於作為高發熱反應之烯烴及/或醇之接觸氧化反應之反應方式。儘管如上所述之流動層反應方式之有利方面眾所周知，但通常

於將不飽和烴轉化為不飽和醛之情形時，例如專利文獻2及3中揭示有較佳為使用固定層催化劑。利用烯烴及/或醇之接觸氧化反應而製造不飽和醛時，雖揭示有該文獻所揭示之催化劑可使用於固定層、移動層、流動層之任一方法中，但並未具體揭示固定層以外之反應方式。

又，作為1,3-丁二烯等二烯烴之製造方法，石腦油熱分解為主流方法，但近年來隨著向石油代替資源之轉換，對利用氣相氧化反應進行製造之需求日益提高。作為利用氣相氧化反應之二烯烴之製造方法，可列舉在催化劑之存在下，使正丁烯或異戊烯等碳數為4以上之單烯烴與分子狀氧進行接觸氧化脫氫反應，製造與單烯烴相對應之1,3-丁二烯或異戊二烯等共軛二烯烴之方法。作為此類反應中所使用之催化劑，例如專利文獻4中，作為單烯烴之氧化脫氫反應之催化劑，揭示有含有Mo、Bi、Fe、Ce、Ni、Mg、Rb之氧化物催化劑。

進而，作為丙烯腈或甲基丙烯腈等不飽和腈之製造方法，眾所周知在催化劑之存在下，使選自由丙烯、異丁烯、異丁醇及第三丁醇所組成之群中之1種以上、分子狀氧及氨進行反應之方法。該方法作為「氨氧化製程」而廣為人知，目前正以工業規模進行實施。

為以工業規模更高效率地實施不飽和腈之製造方法，業界對氨氧化製程中所使用之催化劑進行各種研究。作為此類氨氧化用催化劑，眾所周知包含Mo-Bi-Fe-Ni系、Mo-Bi-Fe-Sb系等之複合金屬氧化物者，且為提高性能，亦多番研究於該等必需金屬中添加其他成分之組成。例如，於專利文獻5中，揭示有除鉬、鉍、鐵、鈾、鎳以外，添加有其他成分之催化劑。又，於專利文獻6中，揭示有除鉬、鉍、鐵、鎢、鎳、鉻以外，添加有其他成分之催化劑。

根據非專利文獻2，所謂無序相(disorder phase)係無秩序相或準穩定結構，其特徵為：例如Bi、Mo、Fe之3成分系之複合氧化物之情形時，Mo部位無規取代成Fe之結構，Mo原子與Fe原子形成相同之氧

四面體結構。另一方面，所謂有序相係組成與無序相相同，但結構不同，係秩序相或穩定結構，藉由較無序相更高溫之熱處理而獲得，Fe原子與Mo原子各別形成四面體。即，Fe原子形成氧四面體，Mo原子形成與Fe原子不同之氧四面體。於非專利文獻2中，揭示有 $\text{Bi}_3\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之無序相係在 $450^\circ\text{C}$ 下形成，但在 $475^\circ\text{C}$ 之反應溫度下相轉移成有序相。

### 1)無序相 $\text{Bi}_3\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$

將非專利文獻2所揭示之無序相 $\text{Bi}_3\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之結晶結構示於圖1。其係矽藻土型結晶( $\text{CaWO}_4$ 型)之正方晶系，關於單位胞之晶格常數，2根之長度相等，3根分別所形成之角為 $90^\circ$ ( $A=B \neq C$ ， $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ )。又，具有被氧四面體包圍之X部位、並未被氧包圍之Y部位之2個部位，Mo及Fe無規或者具有一定概率分佈而佔有X部位。Bi及其他元素或晶格缺陷無規或者具有一定概率分佈而佔有Y部位。於AB面內之各層，X部位與Y部位形成分別與A軸、B軸方向之晶格常數相等長度之平面正方晶格，交錯地在面內各以晶格常數之 $1/2$ 佔據A軸方向、B軸方向上分別錯開之位置。C軸方向之積層係反覆重疊著使各AB面內之層分別錯開( $A/2, 0$ )、( $0, B/2$ )而成。於積層時，X部位周圍之氧四面體係以內含之原子為中心沿著C軸之周圍各旋轉 $90^\circ$ 之同時所配置。

將無序相 $\text{Bi}_3\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之X射線繞射(XRD)示於圖3。若利用X射線繞射(XRD)測定無序相之結晶之X射線繞射角 $2\theta = 10^\circ \sim 60^\circ$ 之範圍，則至少於 $18.30^\circ \pm 0.2^\circ$ (101)面、 $28.20^\circ \pm 0.2^\circ$ (112)面、 $33.65^\circ \pm 0.2^\circ$ (200)面、 $46.15^\circ \pm 0.2^\circ$ (204)面表示單一波峰。

### 2)有序相 $\text{Bi}_3\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$

為了進行比較，將有序相 $\text{Bi}_3\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之結晶結構示於圖2，但其係變形之矽藻土結構之單斜晶系，關於單位胞之晶格常數，各邊之

長度分別不同。3根之基本向量所形成之角中，2個為90度，1個不同 ( $A \neq B \neq C$ ， $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ， $\beta \neq 90^\circ$ )。具有被氧四面體包圍之不等價之2個部位X1、X2及未被氧包圍之Y部位之3個部位，Mo及其他元素或晶格缺陷佔有X1部位，Fe及其他元素或晶格缺陷佔有X2部位，Bi及其他元素或晶格缺陷佔有Y部位。

### 3)無序相 $\text{Bi}_3\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 與有序相 $\text{Bi}_3\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之結構之不同點

於無序相 $\text{Bi}_3\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 中，X部位或Y部位分別等價，或者無規配位有異種元素。另一方面，於有序相中，在X部位或Y部位，不同之元素種或缺陷均勻地佔有所決定之部位，區別成2種部位。因此，於有序相之X射線繞射中波峰分裂，與此相對，無序相中檢測出單一波峰(圖3之箭頭所示)。若測定X射線繞射角 $2\theta = 10^\circ \sim 60^\circ$ 之範圍，則無序相 $\text{Bi}_3\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之 $18.30^\circ \pm 0.05^\circ$ (101)面之波峰在 $18.15^\circ \pm 0.05^\circ$ (310)面及 $18.50^\circ \pm 0.05^\circ$ (111)面產生波峰分裂，無序相之 $28.20^\circ \pm 0.05^\circ$ (112)面之波峰在 $28.05^\circ \pm 0.05^\circ$ (221)面及 $28.40^\circ \pm 0.05^\circ$ (42-1)面產生波峰分裂，無序相之 $33.65^\circ \pm 0.05^\circ$ (200)面之波峰在 $33.25^\circ \pm 0.05^\circ$ (600)面及 $34.10^\circ \pm 0.05^\circ$ (202)面產生波峰分裂，無序相之 $46.15^\circ \pm 0.05^\circ$ (204)面之波峰在 $45.85^\circ \pm 0.05^\circ$ (640)面及 $46.50^\circ \pm 0.05^\circ$ (242)面產生波峰分裂。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]國際公開95/35273號說明書

[專利文獻2]日本專利特開昭49-14392號公報

[專利文獻3]日本專利特公昭61-12488號公報

[專利文獻4]日本專利特開2010-120933號公報

[專利文獻5]日本專利特開2006-61888號公報

[專利文獻6]日本專利特開2010-253414號公報

[非專利文獻]

[非專利文獻1]石油化學製程 石油學會編，第172～176頁，  
Kodansha Scientific

[非專利文獻2]Acta. Cryst(1976). B32, p1163-p1170

### 【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

專利文獻4、5及6所揭示之氧化物催化劑雖能大幅改善反應之初始產率，但關於工業上長時間運轉下之產率仍無法得到充分滿足。不飽和醛、二烯烴或不飽和腈之製造方法具有如下問題：於長時間使用催化劑時，催化劑會被丙烯、異丁烯、異丁醇、正丁烯、第三丁醇及氨等還原而發生劣化。

又，就不飽和醛之生產性之觀點而言，期望較高之異丁烯濃度、較高之反應溫度之反應條件，但該情形時，亦存在如下問題：催化劑更容易發生還原劣化，又，所製造之不飽和醛亦可分解，故而不飽和醛之產率下降。

進而，若考慮工業上之實施，則認識到有利於反應器內之溫度控制之流動層反應方式較為適合，但實際應用中卻採用固定層反應方式，關於其理由本發明者推測如下。作為目標產物之不飽和醛之反應性非常高，故而在高溫且存在氧氣之環境下，於反應器內容易受到燃燒分解直至到達反應器出口為止，導致逐步分解成不飽和羧酸或二氧化碳。並且，於產物與催化劑接觸之流動層反應方式中，必需大部分催化劑流動存在之濃厚層及作為用以降低線速度以實現催化劑分離之空間分的稀薄層。因此，自催化劑層(濃厚層)出來後之於反應器內之滯留時間比固定層反應器長10倍以上。由此，可想像到會進一步促進作為目標產物之不飽和醛於反應器內之分解。其結果，流動層反應方式存在無法避免不飽和醛之產率下降之問題。

即，先前以來利用就溫度控制之觀點而言理應於工業上有利之

流動層反應方式的烯烴及/或醇之接觸氧化反應來製造不飽和醛並未被實用化，可認為主要利用固定層反應方式之原因在於：未發現防止反應性較高之不飽和醛分解之方法。即，推察出為了防止產物之分解而確保必要之產率，即便犧牲工業上之效率，亦不得不採用產物之回收優異之固定層反應方式。

本發明係鑒於上述問題點而成者，其目的在於提供一種即便在工業上之長時間運轉下，亦可抑制催化劑之還原劣化，且不飽和醛產率、二烯烴產率或不飽和腈產率之降低較小之氧化物催化劑及其製造方法，以及使用上述氧化物催化劑之不飽和醛、二烯烴及不飽和腈之製造方法。

#### [解決問題之技術手段]

如非專利文獻1所示般，無序相在熱方面上不穩定，故而認為在高溫下進行之氣相氧化反應中所使用之催化劑具有無序相之情況不具有任何優點。

然而，根據本發明者等人之研究，清楚明白無序相中有即便在高溫下亦可穩定存在，且在還原性環境下亦可極長時間內穩定存在者。基於該發現進行銳意研究，結果發現藉由將特定之離子半徑之元素較佳地導入至結晶結構中，可獲得具有即便在高溫下亦穩定且耐還原性較高之無序相的催化劑，從而完成了本發明。

即，本發明為如下所述。

[1]一種氧化物催化劑，其係由烯烴及/或醇製造不飽和醛、二烯烴或不飽和腈時所使用者，且滿足下述(1)~(3)：

(1)含有鋁、鉍、鐵、鈷及離子半徑大於 $0.96 \text{ \AA}$ 之元素A(其中，鉀、銫及銣除外)；

(2)上述鉍相對於上述鋁12原子之原子比 $a$ 為 $1 \leq a \leq 5$ ，上述鐵相對於上述鋁12原子之原子比 $b$ 為 $1.5 \leq b \leq 6$ ，上述元素A相對於上述鋁

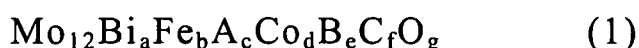
12原子之原子比 $c$ 為 $1 \leq c \leq 5$ ，上述鈷相對於上述鉬12原子之原子比 $d$ 為 $1 \leq d \leq 8$ ；

(3)含有無序相，該無序相包含含有上述鉬、上述鉍、上述鐵及上述元素A之結晶系。

[2]如前項[1]之氧化物催化劑，其中X射線繞射中之繞射角( $2\theta$ )在 $18.30^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $28.20^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $33.65^\circ \pm 0.2^\circ$ 及 $46.15^\circ \pm 0.2^\circ$ 之範圍內具有單一波峰，且

$2\theta = 33.65^\circ \pm 0.2^\circ$ 之波峰a之強度( $I_a$ )與 $2\theta = 34.10^\circ \pm 0.2^\circ$ 之波峰b之強度( $I_b$ )之強度比( $I_a/I_b$ )為2.0以上。

[3]如前項[1]或[2]之氧化物催化劑，其具有下述組成式(1)所表示之組成，



(式中，Mo為鉬，Bi為鉍，Fe為鐵，元素A為離子半徑大於 $0.96 \text{ \AA}$ 之元素(其中，鉀、銫及銣除外)，Co為鈷，元素B為選自由鎂、鋅、銅、鎳、錳、鉻及錫所組成之群中之至少1種元素，元素C為選自由鉀、銫及銣所組成之群中之至少1種元素， $a \sim g$ 為各元素相對於Mo 12原子之原子比，Bi相對於Mo 12原子之原子比 $a$ 為 $1 \leq a \leq 5$ ，Fe相對於Mo 12原子之原子比 $b$ 為 $1.5 \leq b \leq 6$ ，元素A相對於Mo 12原子之原子比 $c$ 為 $1 \leq c \leq 5$ ，Co相對於Mo 12原子之原子比 $d$ 為 $1 \leq d \leq 8$ ，元素B相對於Mo 12原子之原子比 $e$ 為 $0 \leq e < 3$ ，元素C相對於Mo 12原子之原子比 $f$ 為 $0 \leq f \leq 2$ ，Fe/Co之比為 $0.8 \leq b/d$ ， $g$ 為根據除氧以外之構成元素之原子價所決定之氧之原子數)。

[4]如前項[1]至[3]中任一項之氧化物催化劑，其進而含有選自由二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦及氧化鋯所組成之群中之至少1種作為載體。

[5]一種氧化物催化劑之製造方法，其包括：

混合步驟，其將構成含有鉬、鉍、鐵、鈷及離子半徑大於0.96 Å之元素A(其中，鉀、銻及銻除外)之催化劑之原料進行混合而獲得原料漿料；

乾燥步驟，其將所獲得之該原料漿料進行乾燥而獲得乾燥體；  
以及

焙燒步驟，其將所獲得之該乾燥體進行焙燒；且

上述焙燒步驟包括將上述乾燥體歷時1小時以上自100°C緩慢升溫至200°C為止之升溫步驟。

[6]如前項[5]之氧化物催化劑之製造方法，其中上述原料漿料之pH值為8以下。

[7]如前項[5]或[6]之氧化物催化劑之製造方法，其中上述焙燒步驟包括：

預焙燒步驟，其在200～300°C之溫度下進行預焙燒而獲得預焙燒體；以及

正式焙燒步驟，其將所獲得之預焙燒體在300°C以上之溫度下進行正式焙燒而獲得催化劑。

[8]一種不飽和醛之製造方法，其包括不飽和醛製造步驟，係使用如前項[1]至[4]中任一項之氧化物催化劑，將烯烴及/或醇進行氧化而獲得不飽和醛。

[9]如前項[8]之不飽和醛之製造方法，其中上述烯烴及/或上述醇為選自由丙烯、異丁烯、丙醇、異丙醇、異丁醇及第三丁醇所組成之群中之至少1種。

[10]如前項[8]或[9]之不飽和醛之製造方法，其中上述不飽和醛製造步驟包括流出步驟：於流動層反應器中，使上述烯烴及/或上述醇與氧源進行氣相接觸氧化反應，自上述流動層反應器流出含有上述不飽和醛之生成氣體。

[11]如前項[8]至[10]中任一項之不飽和醛之製造方法，其中上述氣相接觸氧化反應之反應溫度為400～500℃，

自上述流動層反應器流出之上述生成氣體中之氧濃度為0.03～0.5體積%。

[12]一種二烯烴之製造方法，其包括二烯烴製造步驟，係使用如前項[1]至[4]中任一項之氧化物催化劑，將碳數4以上之單烯烴進行氧化而獲得二烯烴。

[13]一種不飽和腓之製造方法，其包括不飽和腓製造步驟，係使用如前項[1]至[4]中任一項之氧化物催化劑，於流動層反應器內，使選自由丙烯、異丁烯、丙醇、異丙醇、異丁醇及第三丁醇所組成之群中之1種以上、分子狀氧及氨進行反應而獲得不飽和腓。

[發明之效果]

根據本發明，可提供一種即便在工業上之長期運轉下，亦可抑制催化劑之還原劣化，且不飽和醛產率、二烯烴產率或不飽和腓產率之降低較小之氧化物催化劑及其製造方法，以及使用上述氧化物催化劑之不飽和醛、二烯烴及不飽和腓之製造方法。

### 【圖式簡單說明】

圖1係表示無序相 $\text{Bi}_3\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之結晶結構之圖。

圖2係表示有序相 $\text{Bi}_3\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之結晶結構之圖。

圖3係表示無序相 $\text{Bi}_3\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 與有序相 $\text{Bi}_3\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之X射線繞射之圖。

(a)無序相 $\text{Bi}_3\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$

(b)有序相 $\text{Bi}_3\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$

圖4表示無序相含有率與波峰a、波峰b之關係。

圖5係表示實施例A1及比較例A3中所獲得之催化劑之X射線繞射之圖。

圖6表示圖5中之X射線繞射之 $2\theta = 15 \sim 30^\circ$ 之範圍之放大圖。

圖7表示圖5中之X射線繞射之 $2\theta = 30 \sim 50^\circ$ 之範圍之放大圖。

圖8係表示比較例A6之烯烴之氣相接觸氧化反應前與反應後之氧化物催化劑之X射線繞射( $2\theta = 25 \sim 27^\circ$ )之圖。

圖9表示實施例B1及比較例B1中所獲得之催化劑之X射線繞射波峰。

圖10表示圖9中之X射線繞射波峰之 $2\theta = 15 \sim 30^\circ$ 之範圍之放大圖。

圖11表示圖9中之X射線繞射波峰之 $2\theta = 30 \sim 50^\circ$ 之範圍之放大圖。

圖12係表示實施例C1之烯烴之氣相接觸氧化反應前與反應後之氧化物催化劑之XRD( $2\theta = 10 \sim 60^\circ$ )之圖。

圖13係圖12之 $2\theta = 25 \sim 27^\circ$ 時之放大圖。

圖14係表示比較例C1之烯烴之氣相接觸氧化反應前與反應後之氧化物催化劑之XRD( $2\theta = 10 \sim 60^\circ$ )之圖。

圖15係圖14之 $2\theta = 25 \sim 27^\circ$ 時之放大圖。

圖16表示實施例C1及比較例C2中所獲得之催化劑之X射線繞射波峰。

### 【實施方式】

以下，對用以實施本發明之第1～第3實施形態進行詳細說明。再者，本發明並不限制於以下之實施形態，可於其主旨之範圍內進行各種變化而實施。

#### [第1實施形態]

#### [氧化物催化劑]

對第1實施形態之氧化物催化劑進行說明。

第1實施形態之氧化物催化劑係一種由烯烴及/或醇製造不飽和醛

或二烯烴時所使用之氧化物催化劑，且滿足下述(1)~(3)：

(1)含有鉬(以下，亦稱作「Mo」)、鉍(以下，亦稱作「Bi」)、鐵(以下，亦稱作「Fe」)、鈷(以下，亦稱作「Co」)及離子半徑大於0.96 Å之元素A(其中，鉀、銻及銻除外)；

(2)上述鉍相對於上述鉬12原子之原子比 $a$ 為 $1 \leq a \leq 5$ ，上述鐵相對於上述鉬12原子之原子比 $b$ 為 $1.5 \leq b \leq 6$ ，上述元素A相對於上述鉬12原子之原子比 $c$ 為 $1 \leq c \leq 5$ ，上述鈷相對於上述鉬12原子之原子比 $d$ 為 $1 \leq d \leq 8$ ；

(3)含有無序相，該無序相包含含有上述鉬、上述鉍、上述鐵及上述元素A之結晶系。

(原料)

作為製造不飽和醛或二烯烴時所使用之成為原料之烯烴，並無特別限定，例如可列舉丙烯、正丁烯、異丁烯、正戊烯、正己烯、環己烯等。其中，較佳為丙烯及異丁烯。

作為製造不飽和醛或二烯烴時所使用之成為原料之醇，並無特別限定，例如可列舉丙醇、異丙醇、丁醇、異丁醇、第三丁醇等。其中，較佳為異丁醇及第三丁醇。

於第1實施形態中，例如於使用丙烯、丙醇、異丙醇作為原料之情形時，可製造丙烯醛、丙烯酸，於使用異丁烯、異丁醇、第三丁醇作為原料之情形時，可製造甲基丙烯醛、甲基丙烯酸。

又，於使用正丁烯作為原料之情形時，可製造丁二烯。再者，成為原料之烯烴及醇中亦可含有水、氮氣、以及丙烷、丁烷及異丁烷等烷烴。

烯烴及/或醇可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

(I)組成

第1實施形態之氧化物催化劑含有鉬、鉍、鐵、鈷及離子半徑大

於0.96 Å之元素A(其中，鉀、銻及銻除外)。於Bi與Mo一併形成活性物質之鉍鉬系(Bi-Mo)催化劑中，就使各金屬元素進行複合化之觀點而言，Mo、Bi、Fe之存在不可或缺。

Bi相對於Mo 12原子之原子比 $a$ 為 $1 \leq a \leq 5$ 。就進一步提高不飽和醛及/或二烯烴之選擇率之觀點而言，原子比 $a$ 較佳為 $1 \leq a \leq 4$ ，更佳為 $1 \leq a \leq 3$ 。

就不會降低不飽和醛及/或二烯烴之選擇率而提高催化劑活性之觀點而言，Fe與Mo、Bi同樣地係於工業上合成不飽和醛及/或二烯烴之必須元素，但若Fe含量增多，則存在生成有 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 而CO或 $\text{CO}_2$ 等副產物增加之傾向，使得不飽和醛及/或二烯烴之選擇率下降。又，亦存在即便增加Fe含量亦不會生成 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 之情形，但此時生成的是Fe-Mo-O之2成分系之複合氧化物，其係不顯示催化劑活性之惰性成分。就上述觀點而言，於第1實施形態之氧化物催化劑中，Fe相對於Mo 12原子之原子比 $b$ 為 $1.5 \leq b \leq 6$ ，較佳為 $1.5 \leq b \leq 5$ ，進而較佳為 $1.5 \leq b \leq 4$ 。

Bi與Mo容易形成被視為氣相接觸氧化、氨氧化、氧化脫氫反應等之活性物質之 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 等複合氧化物。包含該等複合氧化物之催化劑之不飽和醛或二烯烴之選擇率較高，但活性下降。另一方面，Fe與Mo形成 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 等複合氧化物。包含該等複合氧化物之催化劑係活性及選擇率均較低。然而，若將Mo、Bi及Fe適當地進行複合化，則形成有活性較高且含有不飽和醛及二烯烴之選擇率較高之無序相 $\text{Bi}_3\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之三成分複合氧化物。

本發明者等人為獲得即便在較高之溫度下保持上述特徵性結構之耐熱性亦優異之氧化物催化劑而進行銳意研究，結果發現藉由將鉀、銻及銻除外之離子半徑大於0.96 Å之元素A(以下，亦簡稱作「元素A」)導入至氧化物催化劑之結構，可使氧化物催化劑之耐熱性提

高。即，發現氧化物催化劑含有以下無序相之情況對提高耐熱性有用，即包含含有鉬、鉍、鐵及元素A之結晶系之無序相。

作為元素A，只要係鉀、鉍及銣除外之離子半徑大於0.96 Å之元素，則無特別限定，例如可列舉選自由鉍、鐳、釷、釷、鎢、釷、鉍、鎢等鑷系元素所組成之群中之至少1種元素、或者彼等之混合物；選自由鉛、釷等元素所組成之群中之至少1種元素、或者彼等之混合物；以及選自由鈣、鋁、鋁等鹼土金屬所組成之群中之至少1種元素、或者彼等之混合物等。其中，就穩定性與反應性之平衡之觀點而言，較佳為選自由鑷、鉍、鐳、釷、釷、鎢、釷、鉍、鎢、鈣、鉛所組成之群中之至少1種元素、或者彼等之混合物，更佳為選自由鑷、鉍、鐳、釷、鈣、鉛所組成之群中之至少1種元素、或者彼等之混合物。

元素A相對於Mo 12原子之原子比 $c$ 為 $1 \leq c \leq 5$ ，較佳為 $1 \leq c \leq 4$ ，更佳為 $1 \leq c \leq 3$ 。藉由使原子比 $c$ 在上述範圍內，可形成含有無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之四成分複合氧化物。若列舉使用La作為元素A之情形，則形成有含有無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{La}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之四成分複合氧化物。藉由使La與含有無序相 $\text{Bi}_3\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之三成分複合氧化物適當地進行複合化，可獲得 $\text{Bi}^{3+}$ (離子半徑為0.96 Å)被取代成離子半徑更大之 $\text{La}^{3+}$ ，具有耐熱性且兼具較高之活性與選擇率之氧化物催化劑。於不存在 $\text{La}^{3+}$ 之三成分複合氧化物之情形時，在500℃以上之較高溫度下相轉移成有序相，但若共存離子半徑些許大於Bi之La，則抑制相轉移成有序相，從而維持無序相結構。發揮該向有序相之相轉移抑制效果之元素並不限定於La，只要係上述所列舉之元素A，則可發揮相同之效果。

為對第1實施形態之氧化物催化劑賦予耐還原性，Co不可或缺。若存在Co，則於 $\text{CoMoO}_4$ 中導入2價鐵而形成 $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-Mo-O}$ 之3成分

系之結晶結構。因該導入之鐵係準穩定結構，故而容易在反應環境下進行氧化而恢復成3價。因此，推測出於反應中循環進行氧化還原而抑制還原劣化。

於反應剛起始後，含有 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 或無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之四成分複合氧化物之Fe之價數為3價，但反應中反覆進行氧化還原，使得鐵還原成2價。於不存在Co之情形時，形成有2價鐵與鉬之複合氧化物( $\text{FeMoO}_4$ )及 $\text{MoO}_2$ 。因該 $\text{FeMoO}_4$ 係穩定結構，故而在反應環境下難以變成3價。推測出藉由該等穩定化合物之形成，鐵已穩定，使得反應中不循環進行氧化還原而引起還原劣化。

Co相對於Mo 12原子之原子比d為 $1 \leq d \leq 8$ ，較佳為 $2 \leq d \leq 8$ ，更佳為 $2 \leq d \leq 6$ ，進而較佳為 $3 \leq d \leq 5$ 。若原子比d超過8，則存在難以形成含有無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之四成分複合氧化物之傾向。

## (2)結晶結構

第1實施形態之氧化物催化劑較佳為包含含有無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之四成分複合氧化物。作為含有無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之四成分複合氧化物之生成指標，可使用X射線繞射(XRD)。與含有無序相 $\text{Bi}_3\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之三成分複合氧化物之情形同樣地，若在結晶之X射線繞射之繞射角 $2\theta = 10^\circ \sim 60^\circ$ 之範圍內測定第1實施形態之氧化物催化劑，則較佳為至少於 $18.30^\circ \pm 0.2^\circ$ (101)面、 $28.20^\circ \pm 0.2^\circ$ (112)面、 $33.65^\circ \pm 0.2^\circ$ (200)面、 $46.15^\circ \pm 0.2^\circ$ (204)面具有單一波峰。尤其較佳為單一波峰位於各基準值 $\pm 0.05^\circ$ 以內之位置。

又，就進一步抑制催化劑之分解，以更高產率獲得不飽和醛及/或二烯烴之觀點而言， $2\theta = 33.65^\circ \pm 0.2^\circ$ 之波峰a之強度(Ia)與 $2\theta = 34.10^\circ \pm 0.2^\circ$ 之波峰b之強度(Ib)之強度比(Ia/Ib)較佳為2.0以上，更佳為2.5以上，進而較佳為3.0以上。於100%有序相之情形時，強度比(Ia/Ib) = 1.1，於100%無序相之情形時，強度比(Ia/Ib) = 3.3。 $2\theta =$

34.10±0.2°之波峰b之強度(Ib)亦包括源自微量存在之Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub>之波峰強度。強度比(Ia/Ib)為2.0以上，由此氧化物催化劑中存在規定比例之無序相，故而不飽和羧酸之產率下降而不飽和醛及/或二烯烴之產率提高。圖4中表示無序相含有率與波峰a、波峰b之關係。

認為無序相Bi<sub>3-x</sub>A<sub>x</sub>Fe<sub>1</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>12</sub>生成之機制雖然不明確，但作為將Bi與Mo之複合氧化物進行熱處理之步驟之中間物生成，進而藉由熱處理而使Fe及元素A熱擴散到Bi與Mo之複合氧化物中進行取代固溶，由此形成有經複合化之無序相Bi<sub>3-x</sub>A<sub>x</sub>Fe<sub>1</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>12</sub>。

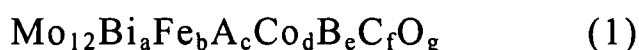
(單一波峰)

於本說明書中，所謂「單一波峰」並不嚴格進行判斷，只要該繞射角內所檢測出之主要波峰並未分裂，便可判斷為單一波峰。即，即便波峰具有彎曲點之情形時，亦可看作單一波峰。又，於與主要波峰相比明確存在較小波峰之情形時，較理想的是較小波峰除外，破斷主要波峰是否為單一或者分裂。所謂「較小波峰」意指在規定範圍之繞射角內，具有未達主要波峰之強度之50%之強度之波峰。

再者，所謂「主要波峰」意指在規定範圍之繞射角內存在之波峰中之最大波峰。例如，於18.30°±0.2°之範圍之繞射角內，在18.35°之位置檢測出最大波峰之情形時，將該波峰判斷為18.30°±0.2°中之主要波峰。

第1實施形態之氧化物催化劑較佳為具有下述組成式(1)所表示之組成。於氧化物催化劑具有下述組成式(1)所表示之組成之情形時，存在抑制不飽和羧酸或二氧化碳之生成，不飽和醛及/或二烯烴之選擇率進一步提高之傾向。

下述組成式(1)



(式中，Mo為鉬，Bi為鉍，Fe為鐵，元素A為離子半徑大於0.96

A之元素(其中，鉀、銻及銣除外)，Co為鈷，元素B為選自由鎂、鋅、銅、鎳、錳、鉻及錫所組成之群中之至少1種元素，元素C為選自由鉀、銻及銣所組成之群中之至少1種元素， $a \sim g$ 為各元素相對於Mo 12原子之原子比，Bi相對於Mo 12原子之原子比 $a$ 為 $1 \leq a \leq 5$ ，Fe相對於Mo 12原子之原子比 $b$ 為 $1.5 \leq b \leq 6$ ，元素A相對於Mo 12原子之原子比 $c$ 為 $1 \leq c \leq 5$ ，Co相對於Mo 12原子之原子比 $d$ 為 $1 \leq d \leq 8$ ，元素B相對於Mo 12原子之原子比 $e$ 為 $0 \leq e < 3$ ，元素C相對於Mo 12原子之原子比 $f$ 為 $0 \leq f \leq 2$ ，Fe/Co之比為 $0.8 \leq b/d$ ， $g$ 為根據除氧以外之構成元素之原子價所決定之氧之原子數)。

於上述組成式(1)中，元素B表示選自由鎂、鋅、銅、鎳、錳、鉻及錫所組成之群中之至少1種元素，推測氧化物催化劑中取代成一部分鈷。就保持與無序相之結晶生成之平衡之觀點而言，B對Mo 12原子之原子比 $e$ 較佳為 $0 \leq e < 3$ ，更佳為 $0 \leq e < 2$ 。元素B雖然並不必須，但是有助於催化劑活性之提高、或者催化劑中之 $\text{CoMoO}_4$ 之結晶結構之穩定化。例如，銅具有提高催化劑活性之效果，鎳、鎂、鋅及錳具有使 $\text{CoMoO}_4$ 之結晶結構穩定化且抑制壓力或溫度所引起之相轉移等之效果。

於第1實施形態之氧化物催化劑中，Co係與Mo、Bi、Fe同樣地工業上合成不飽和醛及/或二烯烴之觀點而言屬於必須元素。Co形成複合氧化物 $\text{CoMoO}_4$ ，並發揮作為用以使Bi-Mo-O等活性物質進行高分散之載體之作用，以及自氣相導入氧而供給到Bi-Mo-O等之作用。就以高產率獲得不飽和醛及/或二烯烴之觀點而言，較佳為使Co與Mo進行複合化而形成複合氧化物 $\text{CoMoO}_4$ 。就減少 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 或CoO等單獨氧化物之形成之觀點而言，Co相對於Mo 12原子之原子比 $d$ 較佳為 $1 \leq d \leq 8$ ，更佳為 $2 \leq d \leq 8$ ，進而較佳為 $2 \leq d \leq 7$ ，更進而較佳為 $2 \leq d \leq 5$ 。

又，Fe/Co之比較佳為 $0.8 \leq b/d$ ，更佳為 $0.8 \leq b/d \leq 1.5$ ，進而較佳

為  $0.9 \leq b/d \leq 1.2$ 。Fe/Co之比在上述範圍內，由此存在難以生成有  $\text{Co}_3\text{O}_4$  或  $\text{CoO}$  等單獨氧化物之傾向。

元素A係鉀、銨及銣除外之離子半徑大於  $0.96 \text{ \AA}$  之元素。元素A相對於Mo 12原子之原子比c較佳為  $1 \leq c \leq 5$ ，更佳為  $1 \leq c \leq 4$ ，進而較佳為  $1 \leq c \leq 3$ 。

又，元素C表示選自由鉀、銨及銣所組成之群中之至少1種元素。認為元素C表示在氧化物催化劑中將未經複合化之  $\text{MoO}_3$  等之酸點進行中和之作用。是否含有元素C並不會直接影響下述無序相之結晶結構。元素C相對於Mo 12原子之原子比f係就催化劑活性之觀點而言，較佳為  $0 \leq f \leq 2$ ，更佳為  $0.01 \leq f \leq 2$ ，進而較佳為  $0.01 \leq f \leq 1$ 。原子比f為0以上，由此存在中和效果進一步提高之傾向。又，原子比f為2以下，由此存在氧化物催化劑由鹼性變成中性之傾向，存在作為原料之烯烴或醇容易吸附於氧化物催化劑而顯現更高之催化劑活性之傾向。

作為其他金屬成分，亦可含有不抑制無序相  $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$  之形成之程度之任意成分。

元素B及元素C形成與下述無序相之結晶結構不同之結晶結構，故而不會直接影響無序相之結晶結構。

### (3)除金屬氧化物以外之成分

第1實施形態中之氧化物催化劑亦可含有用以擔載金屬氧化物之載體。含有載體之催化劑係就金屬氧化物之高分散化之方面、以及對所擔載之金屬氧化物賦予較高之耐磨性之方面而言較佳。此處，於利用按壓成型法成型催化劑之情形時，較佳為含有載體，但利用固定層反應器製造甲基丙烯醛時，製成經打錠成型之催化劑之情形時，亦可不含有載體。

作為載體，並無特別限定，但例如可列舉選自由二氧化矽、氧

化鋁、二氧化鈦及氧化鋯所組成之群中之至少1種。將氧化物催化劑擔載於此類載體，由此存在可進一步提高所謂粒子形狀、大小、分佈、流動性及機械強度之適合於流動層反應之物理特性的傾向。其中，載體較佳為二氧化矽。通常，二氧化矽係除可賦予適合於流動層反應之物理特性之特性以外，與其他載體相比呈惰性，就不會降低對不飽和醛及/或二烯烴之選擇性而具有對金屬氧化物良好之黏合作用之方面而言，屬於較佳之載體。進而，二氧化矽載體係就對所擔載之金屬氧化物容易賦予較高之耐磨性之方面而言亦較佳。

作為二氧化矽源，較佳為二氧化矽溶膠。未混合有其他成分之原料之狀態下之二氧化矽溶膠之濃度係就二氧化矽粒子之分散性之觀點而言，較佳為10～50質量%。二氧化矽溶膠係就不飽和醇之選擇率之觀點而言，較佳為包含二氧化矽1次粒子之平均粒子直徑為20～未達55 nm、較佳為20～50 nm之至少1種二氧化矽溶膠(a)40～100質量%及二氧化矽1次粒徑之平均粒子直徑為5 nm～未達20 nm之至少1種二氧化矽溶膠(b)60～0質量%者。

載體之含量係相對於載體與氧化物催化劑之合計100質量%，較佳為20～80質量%，更佳為30～70質量%，進而較佳為40～60質量%，更進而較佳為5～10質量%。載體之含量在上述範圍內，由此存在不飽和醛及/或二烯烴之產率進一步提高之傾向。

#### (4)氧化物催化劑之成型

於將第1實施形態之氧化物催化劑進行成型後使用之情形時，利用打錠成型或按壓成型等眾所周知之方法進行成型。作為成型時之形狀，可列舉錠劑、顆粒、球、CDS(Computer Designed Shape，電腦設計)、三葉、四葉、環、HGS(High Geometric Surface，高幾何表面)、三葉草、蜂窩等。其中，就強度之觀點而言，較佳為CDS、環。

氧化物催化劑之比表面積較佳為2～5 m<sup>2</sup>/g，更佳為2～4 m<sup>2</sup>/g。

於使用二氧化矽等載體之情形時，存在比表面積大於 $2\sim 5\text{ m}^2/\text{g}$ 之傾向，但不含有載體之僅金屬氧化物之比表面積較佳為 $2\sim 5\text{ m}^2/\text{g}$ 。

## [2]氧化物催化劑之製造方法

如上所述，本發明者等人著眼於獲得含有元素A、Bi、Fe及Mo之無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之情況，對其組成比或製備方法進行綜合研究。

如稱作鉍鉬系(Bi-Mo)催化劑般，Bi係用以與Mo一併形成活性物質之必須元素，故而就活性之觀點而言，大量含有較為有利。然而，知曉若增加Bi含量，則催化劑變得不均質。例如，先前工業上使用之作爲Bi原料之硝酸Bi係水難溶性物質，爲溶解硝酸Bi，需要大量之硝酸。其結果，焙燒後之催化劑組成變得不均質，故而利用先前之催化劑製備技術增加Bi含量受到限制。即，存在生成有 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 等單獨氧化物而無法獲得均質之催化劑，使得不飽和醛及/或二烯烴之產率下降之問題。

又，就不會降低不飽和醛及/或二烯烴之選擇率便提高催化劑活性之觀點而言，自以前提出有Fe係與Mo或Bi同樣地在工業上合成不飽和醛及/或二烯烴之方面上屬於必須元素。然而，如國際公開95/35273號說明書所提出般，若Fe之添加量增多，則存在CO或 $\text{CO}_2$ 等副產物增加之傾向，導致不飽和醛及/或二烯烴之選擇率下降，故而Fe之添加量少量爲最佳。

本發明者等人爲解決該問題反覆進行試誤，結果發現利用下述氧化物催化劑之製造方法抑制有序相生成，容易形成無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之結晶。

第1實施形態中之氧化物催化劑之製造方法包括：

混合步驟，其將構成含有鉬、鉍、鐵、鈷及離子半徑大於 $0.96\text{ \AA}$ 之元素A(其中，鉀、銻及銣除外)之催化劑之原料進行混合而獲得原

料漿料；

乾燥步驟，其將所獲得之該原料漿料進行乾燥而獲得乾燥體；  
以及

焙燒步驟，其將所獲得之該乾燥體進行焙燒；且

上述焙燒步驟包括將上述乾燥體以1小時以上自100℃緩慢升溫至200℃為止之升溫步驟。

#### (1)混合步驟

混合步驟係將構成含有鉬、鉍、鐵、鈷及離子半徑大於0.96 Å之元素A(其中，鉀、銻及銣除外)之催化劑之各金屬元素之催化劑原料進行混合而獲得原料漿料之步驟。作為鉬、鉍、鐵、鈷、元素A、銣、銻、鉀、鎂、銅、鎳、鉻、錳、鉛、鹼土金屬及稀土類元素之各元素源，可列舉可溶於水或硝酸之鉍鹽、硝酸鹽、鹽酸鹽、有機酸鹽、氧化物、氫氧化物、碳酸鹽。

於使用各元素源之氧化物之情形時，較佳為用作將氧化物分散至水或有機溶劑之分散液，更佳為用作將氧化物分散至水之氧化物分散液。於將氧化物分散至水之情形時，為使氧化物分散，亦可含有高分子等分散穩定劑。氧化物之粒徑較佳為1～500 nm，更佳為10～80 nm。

就使原料漿料中之催化劑原料均勻分散之觀點而言，原料漿料中亦可適當添加聚乙二醇、甲基纖維素、聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚丙烯醯胺等水溶性聚合物；胺類、胺基羧酸類、草酸、丙二酸、琥珀酸等多元羧酸；以及/或者，乙醇酸、蘋果酸、酒石酸、檸檬酸等有機酸。水溶性聚合物及/或有機酸之添加量並無特別限定，但就均勻性與生產量之平衡之觀點而言，相對於催化劑原料100質量%，較佳為30質量%以下。

原料漿料之製備方法只要係通常使用之方法，則無特別限定，

例如可藉由將使鉬之鉍鹽溶解於溫水之溶液與使鉍、鐵、鈷及元素A等除鉬以外之金屬成分作為硝酸鹽溶解於水之溶液或溶解於硝酸水溶液之溶液進行混合而製備。於氧化物催化劑含有載體之情形時，可於將使鉬之鉍鹽溶解於溫水之溶液與使除鉬以外之金屬成分溶解於水或硝酸水溶液之溶液進行混合之前後，添加二氧化矽溶膠等。混合後之原料漿料中之金屬元素濃度係就均勻性與生產量之平衡之觀點而言，相對於原料漿料100質量%，通常為1～50質量%，較佳為10～40質量%，更佳為20～40質量%。

上述原料漿料之製備步驟為一例並非限定，亦可改變各元素源之添加順序，或者硝酸濃度之調整或者將氨水添加到原料漿料中而改變原料漿料之pH值或黏度。為形成無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之結晶結構，較佳為使原料漿料變得均質。就該觀點而言，原料漿料之pH值較佳為8.0以下，更佳為7.0以下，進而較佳為6.0以下。原料漿料之pH值為8.0以下，由此存在可抑制鉍化合物之沈澱生成，進一步促進無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之結晶結構之生成之傾向。

## (2)乾燥步驟

乾燥步驟係將混合步驟中所獲得之原料漿料進行乾燥而獲得乾燥體之步驟。乾燥方法並無特別限制，可利用通常使用之方法進行，例如可列舉蒸乾法、噴霧乾燥法、減壓乾燥法等任意方法。作為噴霧乾燥法，並無特別限定，但例如可列舉通常工業上實施之離心方式、二流體噴嘴方式及高壓噴嘴方式等方法。作為此時之乾燥熱源，較佳為使用蒸汽、利用電熱器等進行加熱之空氣。此時，噴霧乾燥裝置之乾燥機入口之溫度通常為150～400℃，較佳為180～400℃，更佳為200～350℃。

## (3)焙燒步驟

焙燒步驟係將乾燥步驟中所獲得之乾燥體進行焙燒之步驟。焙

燒係可使用旋轉爐、隧道爐、馬弗爐等焙燒爐而進行。焙燒步驟包括將乾燥體以1小時以上自100℃緩慢升溫至200℃為止之升溫步驟。藉由經由該升溫步驟，將Bi、Mo、Fe及元素A之4成分之元素按原子等級均勻混合，容易生成有無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之結晶結構。於本說明書中，所謂「緩慢升溫」意指關於升溫時間通常以1 h~10 h升溫至設定溫度為止。升溫速度不必始終固定。升溫時間通常為1 h~10 h，較佳為1 h~5 h，更佳為2 h~4 h。

乾燥體之焙燒方法根據所使用之原料而有所不同。例如，於原料中含有硝酸離子之情形時，較佳為以預焙燒與正式焙燒之2段焙燒進行。具體而言，較佳為進行在200~300℃之溫度下進行預焙燒而獲得預焙燒體之預焙燒步驟及將所獲得之預焙燒體在300℃以上之溫度下進行正式焙燒而獲得催化劑之正式焙燒步驟。再者，於預焙燒步驟前，進行上述升溫步驟，其後，通常以1 h以上升溫至200℃~300℃之溫度範圍為止。

於預焙燒步驟中，在200℃~300℃之溫度範圍內進行焙燒。預焙燒時間通常為1 h~10 h，較佳為2 h~8 h，更佳為3 h~6 h。預焙燒之目的在於使殘存於乾燥體中之硝酸緩慢燃燒。藉由進行預焙燒，存在均勻形成有無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之結晶結構之傾向。再者，於未設置100~200℃之升溫步驟，最初起在200℃~300℃之溫度範圍內進行預焙燒之情形時，有難以生成無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之結晶結構而導致生成有序相或 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{A}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 等2成分系之氧化物之虞。

於預焙燒後，容易形成無序相之結晶結構，故而使用所獲得之預焙燒體進行第2段之正式焙燒。根據本發明者等人之見解，結晶結構之生成依賴於焙燒溫度與焙燒時間之乘積。因此，較佳為適當地設定焙燒溫度與焙燒時間。正式焙燒之溫度高於預焙燒之溫度，較佳為

300℃以上，更佳為300℃以上700℃以下，進而較佳為300～650℃，更進而較佳為400℃～600℃，尤其較佳為450℃～600℃。正式焙燒溫度在上述範圍內，由此存在更容易生成無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之結晶結構之傾向。

在此類溫度下進行正式焙燒之情形時，就適當地設定焙燒溫度與焙燒時間之乘積而促進結晶生成之觀點而言，正式焙燒之時間通常為0.1～72小時，較佳為2～48小時，更佳為3～24小時。

就為了結晶結構之生成而適當地設定焙燒溫度×焙燒時間之觀點而言，於正式焙燒之溫度為400℃以下之低溫之情形時，正式焙燒之時間例如較佳為24～72小時，於正式焙燒之溫度為600℃以上之高溫之情形時，就防止有序相之生成之觀點而言，正式焙燒之時間較佳為3小時以下。

將以上之步驟全部進行，由此容易形成有無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之結晶結構。

於正式焙燒步驟中，生成有無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之結晶結構之情況係可藉由對利用正式焙燒所獲得之氧化物催化劑進行X射線結構解析之處理而確認。於第1實施形態之氧化物催化劑之X射線繞射分析中，只要至少於 $18.30^\circ \pm 0.2^\circ$ (101)面、 $28.20^\circ \pm 0.2^\circ$ (112)面、 $33.65^\circ \pm 0.2^\circ$ (200)面、 $46.15^\circ \pm 0.2^\circ$ (204)面之範圍之繞射角( $2\theta$ )具有單一波峰，且 $2\theta = 33.65^\circ \pm 0.2^\circ$ 之波峰強度(Ia)與 $2\theta = 34.10^\circ \pm 0.2^\circ$ 之波峰強度(Ib)之強度比(Ia/Ib)為2.0以上，就判斷為生成有無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之結晶結構。

### [3]不飽和醛之製造方法

使用第1實施形態之氧化物催化劑，將選自由丙烯及異丁烯所組成之群中之至少1種烯烴及/或異丁醇、第三丁醇進行氧化反應，由此可製造不飽和醛。以下，對其具體例進行說明，但不飽和醛之製造方

法並不限定於以下之具體例。

### (1) 甲基丙烯醛之製造方法

甲基丙烯醛係例如可藉由使用第1實施形態之氧化物催化劑，進行異丁烯、異丁醇、第三丁醇之氣相接觸氧化反應而獲得。氣相接觸氧化反應係可藉由在氧化物催化劑存在下，將相對於1～10容量%之異丁烯、異丁醇、第三丁醇或該等之混合氣體，以使分子狀氧濃度成為1～20容量%之方式添加有含有分子狀氧之氣體與稀釋氣體之原料氣體，導入至固定層反應器內之催化劑層而進行。可設定反應溫度為250～480℃，反應壓力為常壓～5氣壓之壓力，空間速度為400～4000/hr[Normal temperature pressure(NTP，標準溫度壓力)條件下]。氧與異丁烯、異丁醇、第三丁醇或該等之混合氣體之莫耳比(氧/異丁烯、異丁醇、第三丁醇或該等之混合氣體)係就為提高不飽和醛之產率而控制反應器之出口氧濃度之觀點而言，通常為1.0～2.0，較佳為1.1～1.8，更佳為1.2～1.8。

作為含有分子狀氧之氣體，並無特別限定，但例如可列舉純氧氣體、 $N_2O$ 及空氣等含有氧之氣體。其中，就工業上之觀點而言，較佳為空氣。

作為稀釋氣體，並無特別限定，但例如可列舉氮氣、二氧化碳、水蒸氣及該等之混合氣體。含有分子狀氧之氣體與稀釋氣體之混合比按體積比較佳為 $0.01 < \text{分子狀氧} / (\text{含有分子狀氧之氣體} + \text{稀釋氣體}) < 0.3$ 。進而，分子狀氧之含量係相對於原料氣體100容量%，較佳為1～20容量%。

原料氣體中之水蒸氣係就防止對催化劑之焦化之方面而言有效，但為抑制甲基丙烯酸或乙酸等羧酸之副生，較佳為儘可能降低稀釋氣體中之水蒸氣濃度。水蒸氣之含量係相對於原料氣體100容量%，通常為0～30容量%。

## (2) 丙烯醛之製造方法

對藉由丙烯之氣相接觸氧化製造丙烯醛時之條件等並無特別限制，於藉由丙烯之氣相接觸氧化製造丙烯醛時，可利用通常使用之方法而進行。例如，將含有丙烯1～15容量%、分子狀氧3～30容量%、水蒸氣0～60容量%、以及氮氣及碳酸氣體等惰性氣體20～80容量%等之混合氣體，在250～450℃、0.1～1 MPa之加壓下，以空間速度(SV)300～5000 hr<sup>-1</sup>導入至反應器之催化劑層即可。又，關於反應器，可使用通常之固定層反應器、流動層反應器或移動層反應器。

## (3) 二烯烴之製造方法

第1實施形態之二烯烴之製造方法包括二烯烴製造步驟，該二烯烴製造步驟係使用第1實施形態之氧化物催化劑，將碳數4以上之單烯烴進行氧化而獲得二烯烴。更具體而言，二烯烴製造步驟係藉由在第1實施形態之氧化物催化劑之存在下，將碳數4以上之單烯烴與氧源進行氣相接觸氧化反應而獲得二烯烴之步驟。

作為氣相接觸氧化反應中之氧源，並無特別限定，但例如可使用含有分子狀氧之氣體與稀釋氣體之混合氣體。

作為碳數4以上之單烯烴，並無特別限定，但例如可列舉正丁烯。

所獲得之二烯烴係根據所使用之碳數4以上之單烯烴而有所不同，例如使用正丁烯之情形時，可獲得丁二烯。

作為上述含有分子狀氧之氣體，並無特別限定，但例如可列舉純氧氣體、空氣等含有氧之氣體。其中，較佳為使用空氣作為含有分子狀氧之氣體。藉由使用空氣，存在就成本等工業上之觀點而言更優異之傾向。

作為上述稀釋氣體，並無特別限定，但例如可列舉氮氣、二氧化碳、水蒸氣及將該等2種以上混合而成之氣體。

供給到二烯烴製造步驟之原料氣體較佳為相對於1~10容量%之碳數4以上之單烯烴，以使分子狀氧濃度成為1~20容量%之方式添加含有分子狀氧之氣體與稀釋氣體而成者。

作為反應器，並無特別限定，但例如可列舉固定層反應器。反應溫度較佳為250~450℃，反應壓力較佳為常壓~5氣壓，空間速度較佳為400~4000/hr[Normal temperature pressure(NTP)條件下]。

#### [第2實施形態]

對第2實施形態之氧化物催化劑(以下，亦稱作「氮氧化催化劑」)，進行說明。

第2實施形態之氧化物催化劑係一種由烯烴及/或醇製造不飽和腈時所使用之氧化物催化劑，且滿足下述(1)~(3)：

(1)含有鉬、鉍、鐵、鈷及離子半徑大於0.96 Å之元素A(鉀、鉍及銻除外)；

(2)上述鉍對上述鉬12原子之原子比 $a$ 為 $1 \leq a \leq 5$ ，上述鐵對上述鉬12原子之原子比 $b$ 為 $1.5 \leq b \leq 6$ ，上述元素A對上述鉬12原子之原子比 $c$ 為 $1 \leq c \leq 5$ ，上述鈷對上述鉬12原子之原子比 $d$ 為 $1 \leq d \leq 8$ ；

(3)包含由含有上述鉬、上述鉍、上述鐵及上述元素A之結晶系所構成之無序相。

#### (原料)

作為製造不飽和腈時所使用之成為原料之烯烴，並無特別限定，但例如可列舉丙烯、正丁烯、異丁烯、正戊烯、正己烯、環己烯等。其中，較佳為丙烯及異丁烯。

作為製造不飽和腈時所使用之成為原料之醇，並無特別限定，但例如可列舉丙醇、丁醇、異丁醇、第三丁醇等。其中，較佳為異丁醇及第三丁醇。

於第2實施形態中，例如使用丙烯、丙醇作為原料之情形時，可

製造丙烯腈，於使用異丁烯、異丁醇、第三丁醇作為原料之情形時，可製造甲基丙烯腈。

烯烴及/或醇亦可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

作為不飽和腈，並無特別限定，但例如可列舉丙烯腈及甲基丙烯腈。

### (1)組成

第1實施形態之氧化物催化劑含有鉬、鉍、鐵、鈷及離子半徑大於0.96 Å之元素A(鉀、銻及銻除外)。於Bi與Mo一併形成活性物質之鉍鉬系(Bi-Mo)催化劑中，就使各金屬元素進行複合化之觀點而言，Mo、Bi、Fe之存在不可或缺。

Bi相對於Mo 12原子之原子比 $a$ 為 $1 \leq a \leq 5$ ，較佳為 $1 \leq a \leq 4$ ，更佳為 $2 \leq a \leq 4$ 。Bi相對於Mo 12原子之原子比 $a$ 在上述範圍內，由此存在不飽和腈之選擇率進一步提高之傾向。

就不會降低不飽和腈之選擇率即可提高催化劑活性之觀點而言，Fe係與Mo、Bi同樣地在工業上合成不飽和腈之方面上屬於必須元素，但若Fe含量增多，則存在生成有 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 而CO或 $\text{CO}_2$ 等副產物增加之傾向，使得不飽和腈之選擇率下降。又，亦存在即便增加Fe含量亦不會生成 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 之情形，但此時生成的是 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 之2成分系之複合氧化物，其係不顯示催化劑活性之惰性成分。就上述觀點而言，第2實施形態中之氮氧化催化劑之Fe相對於Mo 12原子之原子比 $b$ 較佳為 $1.5 \leq b \leq 6$ ，更佳為 $2.0 \leq b \leq 5$ ，進而較佳為 $3 \leq b \leq 5$ 。

Bi與Mo容易形成作為氮氧化反應之活性物種之 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 及 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 等複合氧化物，不飽和腈之選擇率較高，但存在活性下降之傾向。另一方面，Fe與Mo形成 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 等複合氧化物，但包含該等複合氧化物之催化劑係活性及選擇率均較低。已知若將Mo、Bi及Fe進行複合化，則會形成有序相 $\text{Bi}_3\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ ，但若使用具有該結構之

催化劑工業上長時間進行氨氧化反應，則初始產率雖然較高，但是由於反應中催化劑被還原，使得活性下降，不飽和腓之產率下降。本發明者等人如下般推測該還原劣化之理由。反應剛起始後之 $\text{Bi}_3\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 中所含之鐵之價數為3價之狀態，但反應中反覆進行氧化還原，使得鐵還原成2價，形成有2價鐵與鉬之複合氧化物( $\text{FeMoO}_4$ )。又，Mo或Bi形成 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 或金屬Bi。推測出藉由該等穩定化合物之形成，使鐵穩定化，使得反應中不循環進行氧化還原而引起還原劣化。

本發明者等人對即便在較高之還原環境下亦可保持上述結構且耐還原性優異之氧化物催化劑進行積極研究，結果發現除Mo、Bi及Fe之3成分以外，將離子半徑大於0.96 Å之元素A進而導入至氧化物催化劑之結構中，由此形成無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ ，而使耐還原性提高。已知具有該結構之四成分系複合氧化物不僅活性較高，不飽和腓之選擇率較高，而且即便在長時間之運轉下亦不會生成引起還原劣化之穩定的2價鐵與鉬之複合氧化物( $\text{FeMoO}_4$ )，而具有耐還原性。即，進而使元素A與Mo、Bi及Fe之3成分進行複合化之情形時，反應中元素A與Fe引起氧化還原，故而Fe不會完全變成2價，而是以如 $\text{Fe}^{3-\delta}$ 般比3價更低價數之還原側之形態存在。因此，推測出容易實現氧化還原，其結果抑制了還原劣化。

作為元素A，只要係鉀、銣及銣除外之離子半徑大於0.96 Å之元素，則無特別限定，例如可列舉選自由包含銻、鐳、釷、釷、鎢、釷、釷、鐳之鑷系元素所組成之群中之至少1種元素、或者彼等之混合物；選自由錫、鉛、氧化釷之元素所組成之群中之至少1種元素、或者彼等之混合物；以及選自由鈣、鋇、鋇之鹼土金屬所組成之群中之至少1種元素、或者彼等之混合物等，就穩定性與反應性之平衡之觀點而言，較佳為選自由鑷、銻、鐳、釷、釷、鎢、釷、釷、鐳、

鈣、鉛所組成之群中之至少1種元素、或者彼等之混合物，更佳為選自由鐳、鈾、鐳、釷、鈣、鉛所組成之群中之至少1種元素、或者彼等之混合物。

元素A對鉬12原子之原子比 $c$ 為 $1 \leq c \leq 5$ ，較佳為 $1 \leq d \leq 4$ ，更佳為 $1.5 \leq d \leq 3$ 。原子比 $c$ 在上述範圍內之情形時，容易形成有經複合化之含有無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之四成分複合氧化物。若列舉使用La作為元素A之情形，則形成有含有無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{La}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之四成分複合氧化物。使La與含有無序相 $\text{Bi}_3\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之三成分複合氧化物適當地進行複合化，由此可獲得 $\text{Bi}^{3+}$  (離子半徑為0.96 Å)取代成離子半徑更大之 $\text{La}^{3+}$ ，不僅具有較高之活性及選擇率，而且亦兼具耐還原性的氮氧化催化劑。於不含有 $\text{La}^{3+}$ 之情形時，有序相 $\text{Bi}_3\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 係由於工業上長期間運轉下之反應氣體所引起之還原而導致分解成 $\text{FeMoO}_4$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 或金屬Bi，但若較Bi相比離子半徑些許更大之La共存，則Fe與La之間引起氧化還原，故而抑制反應氣體之還原所引起之分解，維持無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{La}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之結構，故而不會分解成 $\text{FeMoO}_4$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 或金屬Bi。

再者，離子半徑例如揭示於「陶瓷化學」、柳田博明編、第14～17頁、丸善股份有限公司等。

## (2)結晶結構

第2實施形態之氮氧化催化劑較佳為包含含有無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之四成分複合氧化物。作為含有無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之四成分複合氧化物之生成指標，可使用X射線繞射(XRD)。與含有無序相 $\text{Bi}_3\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之三成分複合氧化物之情形同樣地，若在X射線繞射之繞射角 $2\theta = 10^\circ \sim 60^\circ$ 之範圍內測定第2實施形態之氮氧化催化劑之結晶，則生成有含有無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之四成分複合氧化物之情形時，可至少於 $18.30^\circ \pm 0.2^\circ$ (101)面、 $28.20^\circ \pm 0.2^\circ$ (112)面、 $33.65^\circ \pm$

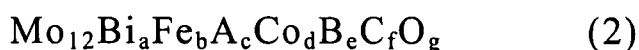
0.2°(200)面、46.15°±0.2°(204)面確認單一波峰。尤其較佳為單一波峰位於各基準值±0.05°以內之位置。

又，就抑制催化劑之還原劣化之觀點而言， $2\theta = 33.65^\circ \pm 0.2^\circ$ 之波峰a之強度(Ia)與 $2\theta = 34.10^\circ \pm 0.2^\circ$ 之波峰b之強度(Ib)之強度比(Ia/Ib)較佳為2.0以上，更佳為2.5以上，進而較佳為3.0以上。於100%有序相之情形時，強度比(Ia/Ib) = 1.1，於100%無序相之情形時，強度比(Ia/Ib) = 3.3。 $2\theta = 34.10^\circ \pm 0.2^\circ$ 之波峰b之強度(Ib)亦包括源自微量存在之 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 之波峰強度Ib。強度比(Ia/Ib)為2.0以上，由此氧化物催化劑中存在規定比例之無序相，故而存在工業上長期運轉下催化劑難以受到還原劣化，使得不飽和腈之產率進一步提高之傾向。圖4中表示無序相含有率與波峰a、波峰b之關係。

認為無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 生成之機制雖然不明確，但作為將Bi與Mo之複合氧化物進行熱處理之步驟之中間物生成，進而藉由熱處理而使Fe及元素A熱擴散到Bi與Mo之複合氧化物中進行取代固溶，由此形成有經複合化之無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 。

「單一波峰」及「主要波峰」之定義與第1實施形態相同。

第2實施形態之氮氧化催化劑較佳為包含具有下述組成式(2)所表示之組成之金屬氧化物。氮氧化催化劑包含具有下述組成式(2)所表示之組成之金屬氧化物，由此存在不飽和腈之選擇率提高之傾向。



(式中，Mo為鉬，Bi為鉍，Fe為鐵，元素A為離子半徑大於0.96 Å之元素(其中，鉀、銫及銣除外)，Co為鈷，元素B為選自由鎂、鋅、銅、鎳、錳、鉻及錫所組成之群中之至少1種元素，元素C為選自由鉀、銫及銣所組成之群中之至少1種元素，a~g為各元素相對於Mo 12原子之原子比，Bi相對於Mo 12原子之原子比a為 $1 \leq a \leq 5$ ，Fe相對於Mo 12原子之原子比b為 $1.5 \leq b \leq 6$ ，元素A相對於Mo 12原子之原

子比 $c$ 爲 $1 \leq c \leq 5$ ，Co相對於Mo 12原子之原子比 $d$ 爲 $1 \leq d \leq 8$ ，元素B相對於Mo 12原子之原子比 $e$ 爲 $0 \leq e < 3$ ，元素C相對於Mo 12原子之原子比 $f$ 爲 $0 \leq f \leq 2$ ，Fe/Co之比爲 $0.8 \leq b/d$ ， $g$ 爲根據除氧以外之構成元素之原子價所決定之氧之原子數)。

於第2實施形態之氮氧化催化劑中，Co係與Mo、Bi、Fe同樣地工業上合成不飽和腈之觀點而言屬於必須元素。Co形成複合氧化物 $\text{CoMoO}_4$ ，並發揮作爲用以使Bi-Mo-O等活性物質進行高分散之載體之作用，以及自氣相導入氧而供給到Bi-Mo-O等之作用。就以高產率獲得不飽和腈之觀點而言，較佳爲使Co與Mo進行複合化而形成複合氧化物 $\text{CoMoO}_4$ 。就減少 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 或CoO等單獨氧化物之形成之觀點而言，Co相對於Mo 12原子之原子比 $d$ 較佳爲 $1 \leq d \leq 8$ ，更佳爲 $2 \leq d \leq 8$ ，進而較佳爲 $2 \leq d \leq 6$ ，更進而較佳爲 $2 \leq d \leq 4$ 。

於上述組成式(2)中，B表示選自由鎂、鋅、銅、鎳、鉻及錳所組成之群中之至少1種元素，推測氧化物催化劑中取代成一部分鈷。就保持與無序相之結晶生成之平衡之觀點而言，B對Mo 12原子之原子比 $e$ 較佳爲 $0 \leq e < 3$ ，更佳爲 $0 \leq e \leq 2$ 。B所表示之元素雖然並不必須，但是存在有助於催化劑中之 $\text{CoMoO}_4$ 之結晶結構之穩定化之傾向。

元素A係鉀、銻及銣除外之離子半徑大於 $0.96 \text{ \AA}$ 之元素。元素A相對於Mo 12原子之原子比 $c$ 較佳爲 $1 \leq c \leq 5$ ，更佳爲 $1 \leq c \leq 4$ ，進而較佳爲 $1 \leq c \leq 3$ 。

又，認爲元素C表示選自由鉀、銻及銣所組成之群中之至少1種元素，並表示在氮氧化催化劑中將未經複合化之 $\text{MoO}_3$ 等之酸點進行中和之作用。是否含有鉀、銻及/或銣並不會直接影響下述無序相之結晶結構。元素C相對於Mo 12原子之原子比 $f$ 係就催化劑活性之觀點而言，較佳爲 $0 \leq f \leq 2$ ，更佳爲 $0.01 \leq f \leq 2$ ，進而較佳爲 $0.01 \leq f \leq 1$ 。原子比 $f$ 爲0以上，由此存在中和效果進一步提高之傾向。又，原子比 $f$

為2以下，由此存在氧化物催化劑容易由鹼性變成中性側，作為原料之丙烯、異丁烯、異丁醇及第三丁醇容易吸附於氧化物催化劑之傾向，存在催化劑活性進一步提高之傾向。

元素B及C形成與下述無序相之結晶結構不同之結晶結構，故而不會直接影響無序相之結晶結構。

作為其他金屬成分，亦可含有不抑制無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之形成之程度之任意成分。

### (3)除金屬氧化物以外之成分

第2實施形態中之氨氧化催化劑亦可含有用以擔載金屬氧化物之載體。含有載體之催化劑係就金屬氧化物之高分散化之方面、以及對所擔載之金屬氧化物賦予較高之耐磨性之方面而言較佳。

作為載體，並無特別限定，但例如可列舉選自由二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦及氧化鋯所組成之群中之至少1種。將氧化物催化劑擔載於此類載體，由此存在可進一步提高所謂粒子形狀、大小、分佈、流動性及機械強度之適合於流動層反應之物理特性的傾向。其中，載體較佳為二氧化矽。通常，二氧化矽係除可賦予適合於流動層反應之物理特性之特性以外，與其他載體相比其本身呈惰性，就不會降低對不飽和腈之選擇性而具有對金屬氧化物良好之黏合作用之方面而言，屬於較佳之載體。進而，二氧化矽載體係就對所擔載之金屬氧化物容易賦予較高之耐磨性之方面而言亦較佳。

作為二氧化矽源，較佳為二氧化矽溶膠。未混合有其他成分之原料之狀態下之二氧化矽溶膠之濃度係就二氧化矽粒子之分散性之觀點而言，較佳為10～50質量%。二氧化矽溶膠係就不飽和腈之選擇率之觀點而言，較佳為包含二氧化矽1次粒子之平均粒子直徑為20～未達55 nm、較佳為20～50 nm之至少1種二氧化矽溶膠(a)40～100質量%及二氧化矽1次粒徑之平均粒子直徑為5 nm～未達20 nm之至少1種二

氧化矽溶膠(b)60~0質量%者。

載體之含量係相對於載體與氧化物催化劑之合計100質量%，較佳為20~80質量%，更佳為30~70質量%，進而較佳為40~60質量%。載體之含量在上述範圍內，由此存在不飽和腈之產率進一步提高之傾向。

## [2]氮氧化催化劑之製造方法

第2實施形態中之氮氧化催化劑之製造方法包括：

混合步驟，其將構成含有鉬、鈹、鐵、鈷及離子半徑大於0.96 Å之元素A(其中，鉀、銻及銻除外)之催化劑之原料進行混合而獲得原料漿料；

乾燥步驟，其將所獲得之該原料漿料進行乾燥而獲得乾燥體；以及

焙燒步驟，其將所獲得之該乾燥體進行焙燒；且

上述焙燒步驟包括將上述乾燥體以1小時以上自100℃緩慢升溫至200℃為止之升溫步驟。第2實施形態之氮氧化催化劑之製造方法之詳細情況與第1實施形態相同。

## [3]不飽和腈之製造方法

第2實施形態之不飽和腈之製造方法包括不飽和腈製造步驟，該不飽和腈製造步驟係使用第2實施形態之氧化物催化劑，於流動層反應器內，使烯烴及/或醇、分子狀氧及氮進行反應而獲得不飽和腈。

作為烯烴及/或醇，並無特別限定，但例如可列舉選自由丙烯、異丁烯、丙醇、異丙醇、異丁醇及第三丁醇所組成之群中之1種以上。

使用第2實施形態之氮氧化催化劑，使選自由丙烯、異丁烯、異丁醇及第三丁醇所組成之群中之1種以上與分子狀氧及氮進行反應，由此可製造丙烯腈或甲基丙烯腈。反應較佳為使用流動層反應器而實

施。原料之丙烯、異丁烯、異丁醇、第三丁醇及氨並不必須為高純度，可使用工業等級者。

又，作為分子狀氧源，通常較佳為使用空氣，但亦可使用將氧氣與空氣進行混合之處理等而提高氧濃度之氣體。作為原料氣體之組成，相對於丙烯、異丁烯、異丁醇及第三丁醇之氨及分子狀氧之莫耳比[(丙烯、異丁烯、異丁醇及第三丁醇)/氨/分子狀氧]較佳為1/0.8～1.4/1.4～2.4，更佳為1/0.9～1.3/1.6～2.2。

又，反應溫度較佳為350～550℃，更佳為400～500℃。

反應壓力較佳為常壓～0.3 MPa。

原料氣體與催化劑之接觸時間較佳為0.5～20 sec·g/cc，更佳為1～10 sec·g/cc。

[第3實施形態]

[不飽和醛之製造方法]

第3實施形態之不飽和醛之製造方法包括：

不飽和醛製造步驟，其使用第1實施形態之氧化物催化劑，將烯烴及/或醇進行氧化而獲得不飽和醛。

又，上述不飽和醛製造步驟較佳為包括流出步驟，該流出步驟係於流動層反應器中，使上述烯烴及/或上述醇與氧源進行氣相接觸氧化反應，自上述流動層反應器流出含有上述不飽和醛之生成氣體。

上述烯烴及/或上述醇較佳為選自由丙烯、異丁烯、丙醇、異丙醇、異丁醇及第三丁醇所組成之群中之至少1種。

進而較佳為上述氣相接觸氧化反應之反應溫度為400～500℃，

自上述流動層反應器流出之上述生成氣體中之氧濃度為0.03～0.5體積%。

以下，進行更詳細說明。

[烯烴]

作為原料之烯烴，並無特別限定，但例如可列舉丙烯、正丁烯、異丁烯、正戊烯、正己烯、環己烯等。其中，較佳為選自由丙烯及異丁烯所組成之群中之1種以上之化合物。藉由使用此類烯烴，存在不飽和醛之產率進一步提高之傾向。

#### [醇]

作為原料之醇，並無特別限定，但例如可列舉丙醇、丁醇、異丁醇、第三丁醇等。其中，較佳為選自由丙醇、異丁醇及第三丁醇所組成之群中之1種以上之化合物。藉由使用此類醇，存在不飽和醛之產率進一步提高之傾向。

導入至流動層反應器之烯烴及/或醇之濃度之下限較佳為導入至流動層反應器之氣體全體之5.0體積%以上，更佳為6.0體積%以上，進而較佳為7.0體積%以上。濃度之下限在上述範圍內，由此存在不飽和醛之生產性進一步提高之傾向。又，上限較佳為10體積%以下，更佳為9.5體積%以下，進而較佳為9.0體積%以下。濃度之上限在上述範圍內，由此存在不飽和醛之產率進一步提高之傾向。

於第3實施形態之不飽和醛之製造方法中，例如使用丙烯或丙醇作為原料之情形時，可製造丙烯醛。又，於使用異丁烯、異丁醇或第三丁醇作為原料之情形時，可製造甲基丙烯醛。再者，烯烴及醇中亦可含有水、氮、以及作為烷烴之丙烷、丁烷、異丁烷等。

#### [氧源]

於第3實施形態之不飽和醛之製造方法中，使烯烴及/或醇與氧源使用氧化物催化劑進行氣相接觸氧化反應，從而製造不飽和醛。作為該氣相接觸反應中之氧源，並無特別限定，但例如可使用含有分子狀氧之氣體與稀釋氣體之混合氣體。

作為上述含有分子狀氧之氣體，並無特別限定，但例如可列舉純氧氣體、空氣等含有氧之氣體。其中，較佳為使用空氣作為含有分

子狀氧之氣體。藉由使用空氣，存在就成本等工業上之觀點而言更優異之傾向。

作為上述稀釋氣體，並無特別限定，但例如可列舉氮氣、二氧化碳、水蒸氣及將該等2種以上混合而成之氣體。

關於上述混合氣體中之含有分子狀氧之氣體與稀釋氣體之混合比，較佳為按體積比滿足下述不等式之條件。

$$0.01 < \text{含有分子狀氧之氣體} / (\text{含有分子狀氧之氣體} + \text{稀釋氣體}) < 0.3$$

於氣相接觸氧化反應之反應溫度為高溫之情形時，存在容易進行氧化反應而使氧氣不夠之傾向。因此，供給到氧化物催化劑之氧源較佳為多於烯烴及/或醇。又，於提高烯烴及/或醇濃度而進行氣相接觸氧化反應時，較佳為對氧化物催化劑充分供給氧氣，並且亦為了防止氧化物催化劑之過度還原，供給充分量之氧源。然而，若過度供給氧源，則成為不飽和醛之分解反應及燃燒反應之主要原因，存在反而降低生產量之傾向。因此，氧源較佳為以適當比例供給。就上述觀點而言，於第3實施形態中之製造方法中，較佳為以使供給到催化劑層之空氣與烯烴及/或醇之莫耳比成為7.0～10.5之方式供給氧源，更佳為以成為8.0～9.5之方式供給，進而較佳為以成為8.0～9.0之方式供給。供給到催化劑層之空氣之莫耳比相對於烯烴及/或醇為7.0以上，由此存在烯烴及/或醇濃度下降而可進一步抑制氧化物催化劑之還原劣化之傾向。另一方面，供給到催化劑層之空氣之莫耳比為10.5以下，由此存在供給到催化劑層之氧濃度下降而可進一步抑制氧化物催化劑之氧化劣化之傾向。

烯烴、醇及含有分子狀氧之氣體亦可含有水蒸氣。藉由含有水蒸氣，存在可進一步防止對氧化物催化劑之焦化之傾向。

又，稀釋氣體亦可含有水蒸氣。稀釋氣體中之水蒸氣之含有率

越低越佳。藉由含有水蒸氣，存在可進一步抑制乙酸等副產物產生之傾向。

供給到反應器之氣體全體中所含之水蒸氣較佳為0.01～30體積%。

#### [流動層反應器]

第3實施形態之不飽和醛之製造方法較佳為使用流動層反應器(以下，亦簡稱作「反應器」)。所謂流動層反應器係指反應器內包括氣體分散器、內插物、旋風分離器作為主要構成要素，且具有使氧化物催化劑流動而與作為原料之氣體相接觸之結構的裝置。更具體而言，可使用流動層手冊(培風館股份有限公司刊，1999年)等所揭示之流動層反應器等。其中，尤其適合的是氣泡流動層方式之流動層反應器。所產生之反應熱之除熱係可使用內插至流動層反應器之冷卻管而進行。

#### [氣相接觸氧化反應之反應溫度]

於第3實施形態之不飽和醛之製造方法中，氣相接觸反應之反應溫度較佳為400～500℃，更佳為420～470℃，進而較佳為430～450℃。反應溫度為400℃以上，由此存在轉化率及反應速度進一步提高而使不飽和醛之產率進而提高之傾向。反應溫度為500℃以下，由此存在進一步抑制所生成之不飽和醛之燃燒分解之傾向。氣相接觸氧化反應之反應溫度係可利用內插至流動層反應器之溫度計而測定。

通常，氣相接觸反應為發熱反應，故而較佳為以成為較佳之反應溫度之方式，於流動層反應器內同時設置有用以除熱之冷卻裝置。反應溫度係可藉由利用冷卻管之反應熱之除熱或利用加熱裝置之供熱而調整為上述範圍內。

#### [烯烴及/或醇、以及氧源之導入方法]

烯烴及/或醇、以及氧源之導入方法並無特別限定，例如向填充

有氧化物催化劑之流動層反應器內，亦可將含有烯烴及/或醇之氣體與空氣或提高氧濃度之氣體預先進行混合後導入，亦可將各個氣體獨立導入。供給到反應之氣體亦可於導入至反應器後升溫至規定之反應溫度，亦可進行預熱後導入至反應器內。其中，爲了連續高效率地進行反應，較佳爲進行預熱後導入至反應器內。

[自流動層反應器流出之生成氣體中之氧濃度]

自流動層反應器流出之生成氣體中之氧濃度較佳爲0.03~0.5體積%，更佳爲0.03~0.2體積%，進而較佳爲0.05~0.1體積%。反應器出口氧濃度爲0.5體積%以下，由此存在可進一步抑制催化劑過度還原之傾向。又，0.03體積%以上，由此存在抑制催化劑過度氧化，即便任一種情形時均進一步提高不飽和醛之產率之傾向。將反應器出口氧濃度調整爲上述範圍內，由此不會破壞氧化還原度之平衡，便可抑制不飽和醛之燃燒分解。

含有目標不飽和醛之生成氣體係自反應器出口流出。以下，將自流動層反應器流出之生成氣體中之氧濃度亦稱作「反應器出口氧濃度」。此處，所謂「反應器出口氧濃度」意指自反應器出口流出之含有不飽和醛之生成氣體中之氧濃度。反應器出口氧濃度之測定係可於流動層反應器之出口附近之生成氣體中之氧比率不改變之範圍內進行測定，不必嚴格到自流動層反應器流出生成氣體之部分或其附近。因此，反應器之出口氧濃度係自反應器下游或反應器剛流出之前起至剛供給到純化操作之前爲止之氣體中進行測定即可。例如將生成氣體進行急速冷卻後，吸附於水而利用萃取蒸餾進行純化之情形時，可利用反應器與設置於反應器下游之急冷塔之間之配管採樣測定反應器出口氧濃度之生成氣體。反應器出口氧濃度係可利用包括導熱型檢測器(TCD)之氣相層析法進行測定。

反應器出口氧濃度會影響反應器內之不飽和醛之分解或二次反

應，故而重要的是控制為上述範圍內。反應器出口氧濃度係可藉由變更供給到流動層反應器之氧源與烯烴及/或醇之莫耳比、供給到流動層反應器之含有氧之氣體之量、反應溫度、反應器內之壓力、原料混合氣體與氧化物催化劑之接觸時間、催化劑量、供給到反應器之總氣體量而進行調整。其中，較佳為藉由控制供給到流動層反應器之含有分子狀氧之氣體、例如空氣之量而進行調整。

例如，於將 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{2.0}\text{Ce}_{2.0}\text{Fe}_{3.4}\text{Co}_{3.0}\text{Cs}_{0.16}\text{O}_x$ 所表示之氧化物40 g作為催化劑，且在反應溫度 $440^\circ\text{C}$ 、反應壓力0.05 MPa、流量 $595\text{ cm}^3/\text{min}$ (NTP換算)之條件下供給原料氣體之情形時，將原料氣體之莫耳比組成由異丁烯/空氣/氮氣=1/9.2/平衡(異丁烯濃度=8體積%)變更為異丁烯/空氣/氮氣=1/8.1/平衡(異丁烯濃度=8體積%)，由此可使反應器出口氣體中之氧濃度由0.4體積%變化成0.05體積%。再者，所謂「異丁烯/空氣/氮氣=1/8.1/平衡(異丁烯濃度=8體積%)」，表示以異丁烯/空氣=1/8.1且異丁烯濃度滿足8體積%之方式決定氮氣量。

作為調整反應器出口氧濃度之條件，除轉化率以外，如上所述可列舉催化劑量、接觸時間、反應壓力及空間速度等。將該等條件進行複合調節，由此可將反應器出口氧濃度調整為任意值。例如，將反應溫度調整為 $430^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 、且將烯烴及/或醇濃度調整為6~10體積%之範圍內而進行反應之情形時，為了將反應器出口氧濃度調整為上述範圍內，根據下述式所定義之接觸時間較佳為 $5.0(\text{g} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2)$ 以下，更佳為 $4.0(\text{g} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2)$ 以下，進而較佳為 $3.0(\text{g} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2)$ 以下。

$$\text{接觸時間}(\text{g} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2) = W/F \cdot 60 \cdot 273.15 / (273.15 + T) \cdot (P \cdot 1000 + 101.325) / 101.325$$

(式中，W表示流動層反應器中之催化劑填充量(g)，F表示原料混合氣體流量( $\text{cm}^3/\text{min}$ ，NTP換算)，T表示反應溫度( $^\circ\text{C}$ )，P表示反應壓力(MPa))。

又，爲了將反應器出口氧濃度調整爲上述範圍內，反應壓力較佳爲常壓～5氣壓。又，空間速度較佳爲400～4000/hr[Normal temperature pressure(NTP)條件下]。

#### [氧化物催化劑]

作爲第3實施形態中所使用之氧化物催化劑，使用第1實施形態之氧化物催化劑。其中，較佳爲使用含有鉬、鉍、鐵、鈷及鏷系元素，鐵對鈷之原子比Fe/Co滿足 $\text{Fe/Co} \geq 1$ ，更含有載體之氧化物催化劑。

再者，氧化物催化劑中之各元素之存在有無、各元素之原子比係可利用螢光X射線元素分析法(XRF)而進行鑑定。

Mo、Bi、Fe及Co係形成氧化物催化劑所需之必需成分，藉由該氧化物催化劑中之晶格氧，烯烴及/或醇進行氧化反應，製造不飽和醛。通常，若氧化反應中消耗氧化物催化劑中之晶格氧，則氧化物催化劑中產生氧空孔，結果隨著氧化反應之進行，亦進行氧化物催化劑之還原，使得已還原之氧化物催化劑失去活性。因此，必須將受到還原之氧化物催化劑快速進行再氧化。認爲含有Mo、Bi、Fe及Co之氧化物係除烯烴及/或醇與氧源之反應性優異以外，將氣相中之分子狀氧進行解離吸附而導入至氧化物內，進行所消耗之晶格氧之再生的再氧化作用亦優異。因此，認爲即便長期進行氧化反應之情形時，亦可維持再氧化作用，不會使氧化物催化劑失去活性，便可由烯烴及/或醇穩定地製造不飽和醛。

於Mo-Bi系之金屬氧化物中，含有Mo、Bi、Fe、Co，由此可將各金屬元素進行複合化。於第3實施形態之氧化物催化劑中，Bi相對於Mo 12原子之原子比a爲 $1 \leq a \leq 5$ ，較佳爲 $1.5 \leq a \leq 4$ ，更佳爲 $1.8 \leq a \leq 4$ 。a在上述範圍內，由此目標產物之選擇率進一步提高。Bi與Mo較佳爲形成作爲氣相接觸氧化、氨氧化反應等之活性物質之

$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 等Bi-Mo-O複合氧化物。

Fe係與Mo及Bi同樣地在工業上合成不飽和醛之方面上屬於必須元素。氧化物催化劑之Fe相對於Mo 12原子之原子比 $b$ 為 $1.5 \leq b \leq 6$ ，較佳為 $2 \leq b \leq 5.5$ ，更佳為 $3 \leq b \leq 5$ 。 $b$ 在上述範圍內，由此成為藉由利用3價與2價之氧化還原而使 $\text{CoMoO}_4$ 中固溶有鐵，即便在氧量較少之反應器內亦具有耐還原性之催化劑。

認為Co係與上述同樣地在工業上合成不飽和醛之方面上屬於必須元素，形成複合氧化物 $\text{CoMoO}_4$ 等與Mo之複合氧化物，並發揮自氣相導入氧而供給到Bi-Mo-O等之作用。就此類觀點而言，Co相對於Mo 12原子之原子比 $d$ 較佳為 $1 \leq d \leq 8$ ，更佳為 $2 \leq d \leq 7$ ，進而較佳為 $2.5 \leq d \leq 6$ 。

若 $\text{CoMoO}_4$ 中固溶有鐵，則氧化物催化劑之耐還原性提高。因此，第3實施形態中所使用之氧化物催化劑中之鐵與鈷之原子比 $\text{Fe/Co}$ 較佳為 $\text{Fe/Co} \geq 0.8$ ，更佳為 $\text{Fe/Co} \geq 1$ ，進而較佳為 $\text{Fe/Co} \geq 1.05$ ，更進而較佳為 $\text{Fe/Co} \geq 1.1$ 。又， $\text{Fe/Co}$ 之上限較佳為 $3 \geq \text{Fe/Co}$ ，更佳為 $2 \geq \text{Fe/Co}$ ，進而較佳為 $1.5 \geq \text{Fe/Co}$ 。通常，若鐵進行氧化，則變成3價。3價鐵難以固溶於 $\text{CoMoO}_4$ 中，僅藉由單單增加鐵，則難以獲得耐還原性較高之氧化物催化劑。然而，知曉若使用具有 $\text{Fe/Co} \geq 0.8$ 之組成之氧化物催化劑，在 $400^\circ\text{C}$ 以上 $500^\circ\text{C}$ 以下之溫度下使烯烴及/或醇進行氣相接觸氧化反應，則3價鐵進行還原而固溶於 $\text{CoMoO}_4$ 中，使得氧化物催化劑之耐還原性提高。 $\text{CoMoO}_4$ 中固溶有鐵之情況係可藉由 $\text{CoMoO}_4$ 之XRD(X ray diffraction, X射線繞射)之波峰移位而判斷。更具體而言，可利用實施例所揭示之方法而確認 $\text{CoMoO}_4$ 中固溶有鐵之情況。

第3實施形態中所使用之氧化物催化劑較佳為具有下述式(1)所表示之組成。



(式中，Mo爲鉬，Bi爲鉍，Fe爲鐵，Co爲鈷，

A表示選自由鐳、鈾、釷及釷所組成之群中之至少1種鐳系元素，

B表示選自由鎂、鋅、銅、鎳、錳、鈣、鋇、鋇、錫及鉛所組成之群中之至少1種元素，

C表示選自由鉀、銨及銨所組成之群中之至少1種元素，

a~g表示各元素對鉬12原子之原子比，滿足 $1 \leq a \leq 5$ 、 $1.5 \leq b \leq 6$ 、 $1 \leq d \leq 6$ 、 $\text{Fe/Co} \geq 1$ 、 $1 \leq c \leq 5$ 、 $0 \leq e < 3$ 、以及 $0.01 \leq f \leq 2$ ，

g爲根據除氧以外之構成元素之原子價所決定之氧之原子數)。

於上述式(1)中，A爲鐳系元素，表示選自由鐳、鈾、釷及釷所組成之群中之至少1種元素。上述Bi與Mo形成Bi-Mo-O之複合氧化物，但催化劑活性雖然較高，但是熔點較低，耐熱性較低。另一方面，鐳系元素與Mo難以形成A-Mo-O等複合氧化物，但熔點較高，耐熱性非常高。若將兩者適當地進行複合化，則Bi、元素A及Mo進行複合化而形成具有耐熱性之Bi-A-Mo-O，形成有兼具作爲流動層催化劑適合之較高之活性與耐熱性之複合氧化物。

於上述式(1)中，B表示選自由鎂、鋅、銅、鎳、錳、鈣、鋇、鋇、錫及鉛所組成之群中之至少1種元素。推測出B在氧化物催化劑中取代成一部分鈷。B所表示之元素雖然並不必須，但是有助於催化劑活性之提高、或者催化劑中之 $\text{CoMoO}_4$ 之結晶結構之穩定化。例如，銅具有提高催化劑活性之效果，鎳、鎂、鋅及錳具有使 $\text{CoMoO}_4$ 之結晶結構穩定化且抑制壓力或溫度所引起之相轉移等之效果。此類B對Mo 12原子之原子比e較佳爲 $0 \leq e < 3$ ，更佳爲 $0 \leq e < 2$ ，進而較佳爲 $0 \leq e < 1.5$ 。e在上述範圍內，由此不會破壞 $\text{CoMoO}_4$ 中固溶有鐵之結構，便可顯現效果。

於上述式(1)中，C表示選自由鉍、銦及鉀所組成之群中之至少1種元素。認為C表示在氧化物催化劑中將未經複合化之 $\text{MoO}_3$ 等之酸點進行中和之作用。C對Mo 12原子之原子比f較佳為 $0 \leq f \leq 2$ ，更佳為 $0.01 \leq f \leq 2$ ，進而較佳為 $0.05 \leq f \leq 0.5$ 。f在上述範圍內，由此存在催化劑活性進一步提高之傾向。尤其是，原子比f為2以下，由此存在氧化物催化劑難以變成鹼性，於烯烴及/或醇之氧化反應中，作為原料之烯烴及/或醇容易吸附於氧化物催化劑而使催化劑活性進一步提高之傾向。

#### (載體)

第3實施形態中所使用之氧化物催化劑擔載於載體。載體係相對於載體與氧化物催化劑之合計質量，較佳為20～80質量%，更佳為30～70質量%，進而較佳為40～60質量%。載體之含量在上述範圍內，由此存在不飽和醛之產率進一步提高之傾向。包含含有Mo、Bi、Fe、Co及鐳系元素原子之氧化物的擔載催化劑係可利用眾所周知之方法，例如包含製備原料漿料之混合步驟、將該原料漿料進行噴霧乾燥之乾燥步驟、以及將乾燥步驟中所獲得之乾燥品進行焙燒之焙燒步驟的方法而獲得。

載體並無特別限定，但例如較佳為選自由二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦及氧化鋯所組成之群中之至少1種。將氧化物催化劑擔載於此類載體，由此存在可賦予所謂粒子形狀、大小、分佈、流動性及機械強度之適合於流動層反應之物理特性的傾向。其中，載體較佳為二氧化矽。二氧化矽係除可賦予適合於流動層反應之物理特性之特性以外，與其他載體相比呈惰性之載體，且不會降低對目標產物之催化劑之活性或選擇性，便具有與催化劑良好之結合作用。

#### [氧化物催化劑之製造方法]

第3實施形態中所使用之氧化物催化劑並無特別限定，可利用眾

所周知之方法而製造。第3實施形態中所使用之氧化物催化劑係可利用例如包括製備原料漿料之混合步驟、將該原料漿料進行噴霧乾燥而獲得乾燥體之乾燥步驟、以及將該乾燥體進行焙燒之焙燒步驟的製造方法而獲得。以下，對包括上述步驟之氧化物催化劑之製造方法之較佳態樣，進行說明。

於混合步驟中，使用催化劑原料而製備原料漿料。作為催化劑原料，可列舉鉬、鉍、鐵、鈷、以及鐳、鈾、鐳及釷等鐳系元素。作為除此以外之催化劑原料，並無特別限定，但例如可列舉錳、鎳、銅、鋅、鉛、鹼金屬元素、鎂、鈣、鋇、鋇、除上述以外之稀土類元素。該等原料可用作可溶於水或硝酸之鉍鹽、硝酸鹽、鹽酸鹽、硫酸鹽、有機酸鹽。尤其是，作為鉍之元素源，較佳為鉍鹽。又，作為除鉍以外之各元素源，較佳為含有各個元素之硝酸鹽。

如上所述，作為氧化物之載體，可使用二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦、氧化鋯等，但作為較佳之載體，使用二氧化矽。作為二氧化矽源，較佳為二氧化矽溶膠。

原料漿料等未混合有其他成分之狀態下之二氧化矽溶膠之較佳濃度較佳為10～50質量%，更佳為15～45質量%，進而較佳為20～40質量%。濃度在上述範圍內，由此存在二氧化矽粒子之分散性更優異之傾向。

二氧化矽溶膠係就目標產物之選擇率之觀點而言，較佳為包含二氧化矽1次粒子之平均粒子直徑為20～55 nm、較佳為20～50 nm之至少1種二氧化矽溶膠(a)40～100質量%及二氧化矽1次粒徑之平均粒子直徑為5 nm～20 nm之至少1種二氧化矽溶膠(b)60～0質量%。

擔載所獲得之氧化物催化劑的二氧化矽載體之量係相對於氧化物催化劑與二氧化矽載體之合計質量，較佳為20～80質量%，更佳為30～70質量%，進而較佳為40～60質量%。

原料漿料之製備係可藉由將溶解於水之鉬之鉍鹽添加到二氧化矽溶膠中，其次添加將除鉬以外之各元素源之硝酸鹽溶解於水或硝酸水溶液之溶液而進行。上述添加之順序亦可適當變更。

於乾燥步驟中，將上述混合步驟中所獲得之該原料漿料進行噴霧乾燥而獲得乾燥體(乾燥粒子)。原料漿料之噴霧化係可利用通常工業上實施之離心方式、二流體噴嘴方式及高壓噴嘴方式等而進行。其中，較佳為以離心方式進行。其次，將利用噴霧所獲得之粒子進行乾燥。作為乾燥熱源，較佳為使用蒸汽、利用電熱器等進行加熱之空氣。乾燥機入口之溫度較佳為100～400℃，更佳為150～300℃。

於焙燒步驟中，藉由將乾燥步驟中所獲得之乾燥粒子進行焙燒而獲得所需之催化劑。乾燥粒子之焙燒較佳為視需要在150～400℃下進行前焙燒，其後在400～700℃、較佳為500～700℃之溫度範圍內進行正式焙燒1～20小時。焙燒係可使用旋轉爐、隧道爐、馬弗爐等焙燒爐而進行。催化劑之粒徑較佳為分佈於10～150  $\mu\text{m}$ 之範圍。

#### [實施例]

#### [實施例A]

以下，表示實施例A，對第1實施形態進行更詳細說明，但第1實施形態並不限定於以下所揭示之實施例A。再者，氧化物催化劑中之氧原子之原子比係根據其他元素之原子價條件而決定，於實施例及比較例中，表示催化劑之組成之式中，省略氧原子之原子比。又，氧化物催化劑中之各元素之組成比係根據饋入之組成比而算出。

再者，於以下之實施例A及比較例A中，於使用各種金屬之水分散液作為催化劑原料之情形時，氧化鉍、氧化鐵及氧化鈷水分散液係使用CIK NanoTek股份有限公司製造之水分散液，氧化釧及氧化鈾水分散液係使用多木化學股份有限公司製造之水分散液。

#### <平均粒徑之測定>

平均粒徑係依據以下之式藉由計算而求得。

$$\text{平均粒徑}[\text{nm}] = 6000 / (\text{表面積}[\text{m}^2/\text{g}] \times \text{真密度}(8.99 \text{ g/cm}^3))$$

#### < pH值之測定 >

使用AS ONE製造之pH METER KR5E(pH計KR5E)進行測定。

#### < X射線繞射角度之測定 >

XRD之測定係測定規定National Institute of Standards & Technology(美國國家標準與技術局)作為標準參照物質660時之LaB<sub>6</sub>化合物之(111)面、(200)面，以使各個值成為37.441°、43.506°之方式進行標準化。

作為XRD之裝置，使用Bruker・D8 ADVANCE。設定XRD之測定條件為X射線輸出：40 kV-40 mA，發散狹縫(DS)：0.3°，Step幅度：0.02°/step，計數Time：2.0 sec，測定範圍：2θ = 5°～60°。

#### < 轉化率、選擇率、產率 >

於實施例A及比較例A中，為表示反應成績所使用之轉化率、選擇率、產率係根據次式作出定義。

$$\text{轉化率} = (\text{所反應之原料之莫耳數} / \text{所供給之原料之莫耳數}) \times 100$$

$$\text{選擇率} = (\text{所生成之化合物之莫耳數} / \text{所反應之原料之莫耳數}) \times 100$$

$$\text{產率} = (\text{所生成之化合物之莫耳數} / \text{所供給之原料之莫耳數}) \times 100$$

#### < 還原性評價 >

還原性評價係為了加速評價催化劑之耐還原性而實施。不含氧之氣體環境之還原處理中催化劑進行還原，恢復到反應評價條件，由此催化劑進行再氧化。藉由反覆進行此操作，可加速評價催化劑之耐還原性。

使2容量%之烯烴及/或醇與氮氣98容量%之混合氣體以每秒3.0 cc(NTP換算)之流速流通5 min，由此實施還原處理，其後，恢復到上

述反應評價條件，使其流通5 min。將此處理設為1組，實施合計100組，進行反應評價。進而實施100組，進行反應評價，評價耐還原性。再者，甲基丙烯醛反應之還原性評價在430℃下進行，丙烯醛反應之還原性評價在320℃下進行，二烯烴反應之還原性評價在360℃下進行。

與初始性能相比，若維持轉化率及選擇率，則可判斷為未進行還原劣化，若下降，則可判斷為已進行還原劣化。

又，實施例A及比較例A中所使用之元素A之離子半徑為如下。

La 1.14 Å

Ce 1.07 Å

Ca 1.03 Å

Pb 1.24 Å

V 0.56 Å

#### [實施例A1]

於離子交換水90.5 g與濃度30質量%之過氧化氫水127.5 g之混合液中，放入三氧化鉬54.5 g，在約70℃下進行攪拌混合，使其溶解而獲得溶液(A液)。又，將10質量%之平均粒徑51 nm之氧化鈹水分散液204.75 g、15質量%之平均粒徑22 nm之氧化鈷水分散液54.3 g、15質量%之平均粒徑39 nm之氧化鐵水分散液57.1 g、10質量%之平均粒徑40 nm之氧化釧水分散液71.9 g及10質量%之氫氧化鈉液4.3 g進行混合而獲得溶液(B液)。

將A液與B液之兩液進行混合所獲得之混合液中添加氨水，將pH值調整為3.2，進行攪拌混合約3小時左右，獲得原料漿料。將該原料漿料送入噴霧乾燥器內，在入口溫度250℃、出口溫度約140℃下進行噴霧乾燥，獲得氧化物催化劑前驅物。將所獲得之氧化物催化劑前驅物，於空氣中以3 h自100℃升溫至200℃為止後，以1小時升溫至

250℃爲止，保持3小時而獲得預焙燒體。將所獲得之預焙燒體打錠成型成直徑5 mm、高度4 mm、內徑2 mm之環狀，於空氣中在520℃下進行正式焙燒6小時，獲得催化劑。將催化劑之組成示於表1，並將粉末X射線繞射之測定結果示於表2。

作爲催化劑之反應評價，將催化劑4.0 g填充到直徑14 mm之附帶套管之SUS(Steel Use Stainless，日本不鏽鋼標準)製反應管內，在反應溫度430℃下使包含異丁烯8容量%、氧氣12.8容量%、水蒸氣3.0容量%及氮氣76.2容量%之混合氣體以120 mL/min(NTP)之流量流通，進行甲基丙烯醛合成反應。將反應評價結果示於表3。又，將實施加速還原評價100組及200組後之反應評價結果亦同樣地示於表3。

#### [實施例A2]

使約90℃之溫水202.6 g中溶解七鉬酸鉍67.5 g(A液)。又，使硝酸鉍37.0 g、硝酸鈾22.0 g、硝酸鐵51.3 g、硝酸鉍0.55 g及硝酸鈾37.2 g溶解於18質量%之硝酸水溶液41.9 g中，添加約90℃之溫水206.2 g(B液)。

將A液與B液之兩液進行混合，添加氨水，將pH值調整爲4.1，在約55℃下進行攪拌混合約4小時左右而獲得原料漿料。將該原料漿料送入噴霧乾燥器內，在入口溫度250℃、出口溫度約140℃下進行噴霧乾燥，獲得氧化物催化劑前驅物。將所獲得之氧化物催化劑前驅物，於空氣中以2 h自100℃升溫至200℃爲止後，以1小時升溫至250℃爲止，保持3小時而獲得預焙燒體。將所獲得之預焙燒體打錠成型成直徑5 mm、高度4 mm、內徑2 mm之環狀，於空氣中在540℃下進行正式焙燒6小時，獲得催化劑。將催化劑之組成示於表1，並將粉末X射線繞射之測定結果示於表2。

作爲催化劑之反應評價，將催化劑4.5 g填充到反應管內，在與實施例A1相同之條件下，進行甲基丙烯醛合成反應。將反應評價結

果示於表3。

#### [實施例A3]

使約90℃之溫水199.2 g中溶解七鉬酸鉍66.4 g(A液)。又，使硝酸鉍47.0 g、硝酸鈾13.5 g、硝酸鈣7.4 g、硝酸鐵42.8 g、硝酸鈾1.56 g及硝酸鈷32.0 g溶解於18質量%之硝酸水溶液41.5 g中，添加約90℃之溫水209.0 g(B液)。將A液與B液之兩液進行混合，添加氨水，將pH值調整為4.0，在約55℃下進行攪拌混合約3小時左右而獲得原料漿料。將該原料漿料送入噴霧乾燥器內，在入口溫度250℃、出口溫度約140℃下進行噴霧乾燥，獲得氧化物催化劑前驅物。將所獲得之氧化物催化劑前驅物，於空氣中以3 h自100℃升溫至200℃為止後，以1小時升溫至250℃為止，保持3小時而獲得預焙燒體。將所獲得之預焙燒體打錠成型成直徑5 mm、高度4 mm、內徑2 mm之環狀，於空氣中在530℃下進行正式焙燒5小時，獲得催化劑。將催化劑之組成示於表1，並將粉末X射線繞射之測定結果示於表2。

作為催化劑之反應評價，將催化劑4.8 g填充到反應管內，在與實施例A1相同之條件下，進行甲基丙烯醛合成反應。將反應評價結果示於表3。

#### [實施例A4]

於離子交換水90.6 g與濃度30質量%之過氧化氫水127.6 g之混合液中，放入三氧化鉬54.5 g，在約70℃下進行攪拌混合，使其溶解而獲得溶液(A液)。又，將10質量%之平均粒徑51 nm之氧化鉍水分散液155.48 g、硝酸鉛4.2 g、15質量%之平均粒徑22 nm之氧化鈷水分散液62.4 g、15質量%之平均粒徑39 nm之氧化鐵水分散液50.4 g、10質量%之平均粒徑40 nm之氧化釩水分散液92.6 g及10質量%之氫氧化鉀液4.3 g進行混合而獲得溶液(B液)。

將A液與B液之兩液進行混合所獲得之混合液中添加氨水，將pH

值調整為3.6，進行攪拌混合約3小時左右，獲得原料漿料。將該原料漿料送入噴霧乾燥器內，在入口溫度250℃、出口溫度約140℃下進行噴霧乾燥，獲得氧化物催化劑前驅物。將所獲得之氧化物催化劑前驅物，於空氣中以3 h自100℃升溫至200℃為止後，以1小時升溫至250℃為止，保持3小時而獲得預焙燒體。將所獲得之預焙燒體打錠成型成直徑5 mm、高度4 mm、內徑2 mm之環狀，於空氣中在520℃下進行正式焙燒6小時，獲得催化劑。將催化劑之組成示於表1，並將粉末X射線繞射之測定結果示於表2。

作為催化劑之反應評價，將催化劑4.5 g填充到反應管內，在與實施例A1相同之條件下，進行甲基丙烯醛合成反應。將反應評價結果示於表3。

#### [實施例A5]

使約90℃之溫水207.2 g中溶解七鉬酸鉍69.1 g(A液)。又，使硝酸鉍45.7 g、硝酸鈾14.0 g、硝酸錳2.3 g、硝酸鐵48.5 g、硝酸鈾0.57 g及硝酸鈷27.6 g溶解於18質量%之硝酸水溶液40.9 g中，添加約90℃之溫水195.4 g(B液)。將A液與B液之兩液進行混合，添加氨水，將pH值調整為4.0，在約55℃下進行攪拌混合約3小時左右而獲得原料漿料。將該原料漿料送入噴霧乾燥器內，在入口溫度250℃、出口溫度約140℃下進行噴霧乾燥，獲得氧化物催化劑前驅物。將所獲得之氧化物催化劑前驅物，於空氣中以5 h自100℃升溫至200℃為止後，以1小時升溫至250℃為止，保持3小時而獲得預焙燒體。將所獲得之預焙燒體打錠成型成直徑5 mm、高度4 mm、內徑2 mm之環狀，於空氣中在540℃下進行正式焙燒5小時，獲得催化劑。將催化劑之組成示於表1，並將粉末X射線繞射之測定結果示於表2。

作為催化劑之反應評價，將催化劑4.2 g填充到反應管內，在與實施例A1相同之條件下，進行甲基丙烯醛合成反應。將反應評價結

果示於表3。

[實施例A6]

使約90℃之溫水211.2 g中溶解七鉬酸銨70.4 g(A液)。又，使硝酸鉍34.0 g、硝酸銻21.6 g、硝酸鐵35.0 g、硝酸鉍0.58 g及硝酸鈷44.8 g溶解於18質量%之硝酸水溶液35.3 g中，添加約90℃之溫水140.8 g(B液)。

將A液與B液之兩液進行混合，添加氨水，將pH值調整為4.1，在約55℃下進行攪拌混合約4小時左右而獲得原料漿料。將該原料漿料送入噴霧乾燥器內，在入口溫度250℃、出口溫度約140℃下進行噴霧乾燥，獲得氧化物催化劑前驅物。將所獲得之氧化物催化劑前驅物，於空氣中以2 h自100℃升溫至200℃為止後，以1小時升溫至250℃為止，保持3小時而獲得預焙燒體。將所獲得之預焙燒體打錠成型成直徑5 mm、高度4 mm、內徑2 mm之環狀，於空氣中在540℃下進行正式焙燒6小時，獲得催化劑。將催化劑之組成示於表1，並將粉末X射線繞射之測定結果示於表2。

[實施例A7]

使約90℃之溫水193.1 g中溶解七鉬酸銨64.4 g(A液)。又，使硝酸鉍37.0 g、硝酸銻23.7 g、硝酸鐵36.9 g、硝酸鉍0.41 g及硝酸鈷54.3 g溶解於18質量%之硝酸水溶液34.1 g中，添加約90℃之溫水128.7 g(B液)。

將A液與B液之兩液進行混合，添加氨水，將pH值調整為4.0，在約55℃下進行攪拌混合約4小時左右而獲得原料漿料。將該原料漿料送入噴霧乾燥器內，在入口溫度250℃、出口溫度約140℃下進行噴霧乾燥，獲得氧化物催化劑前驅物。將所獲得之氧化物催化劑前驅物，於空氣中以3 h自100℃升溫至200℃為止後，以1小時升溫至250℃為止，保持3小時而獲得預焙燒體。將所獲得之預焙燒體打錠成型成直

徑5 mm、高度4 mm、內徑2 mm之環狀，於空氣中在540℃下進行正式焙燒5小時，獲得催化劑。將催化劑之組成示於表1，並將粉末X射線繞射之測定結果示於表2。

#### [比較例A1]

使約90℃之溫水208.8 g中溶解七鉬酸鉍69.6 g(A液)。又，使硝酸鉍28.6 g、硝酸鈾28.3 g、硝酸鎂10.9 g、硝酸鐵38.3 g、硝酸鉀1.43 g及硝酸鎳38.5 g溶解於18質量%之硝酸水溶液41.9 g中，添加約90℃之溫水200.3 g(B液)。將A液與B液之兩液進行混合，添加氨水，將pH值調整為4.2，在約55℃下進行攪拌混合約3小時左右而獲得原料漿料。將該原料漿料送入噴霧乾燥器內，在入口溫度250℃、出口溫度約140℃下進行噴霧乾燥，獲得氧化物催化劑前驅物。將所獲得之氧化物催化劑前驅物，於空氣中以5 h自100℃升溫至200℃為止後，以1小時升溫至250℃為止，保持3小時而獲得預焙燒體。將所獲得之預焙燒體打錠成型成直徑5 mm、高度4 mm、內徑2 mm之環狀，於空氣中在530℃下進行正式焙燒5小時，獲得催化劑。將催化劑之組成示於表1，並將粉末X射線繞射之測定結果示於表2。

作為催化劑之反應評價，將催化劑5.0 g填充到反應管內，在與實施例A1相同之條件下，進行甲基丙烯醛合成反應。將反應評價結果示於表3。

#### [比較例A2]

使約90℃之溫水216.9 g中溶解七鉬酸鉍72.3 g(A液)。又，使硝酸鉍28.1 g、硝酸鈾14.7 g、硝酸鉀0.35 g、硝酸鐵19.2 g、硝酸鉍2.0 g及硝酸鈷69.8 g溶解於18質量%之硝酸水溶液40.6 g中，添加約90℃之溫水181.7 g(B液)。將A液與B液之兩液進行混合，添加氨水，將pH值調整為4.3，在約55℃下進行攪拌混合約3小時左右而獲得原料漿料。將該原料漿料送入噴霧乾燥器內，在入口溫度250℃、出口溫度

約140℃下進行噴霧乾燥，獲得氧化物催化劑前驅物。將所獲得之氧化物催化劑前驅物，於空氣中以3 h自100℃升溫至200℃為止後，以1小時升溫至250℃為止，保持3小時而獲得預焙燒體。將所獲得之預焙燒體打錠成型成直徑5 mm、高度4 mm、內徑2 mm之環狀，於空氣中在520℃下進行正式焙燒5小時，獲得催化劑。將催化劑之組成示於表1，並將粉末X射線繞射之測定結果示於表2。

作為催化劑之反應評價，將催化劑5.2 g填充到反應管內，在與實施例A1相同之條件下，進行甲基丙烯醛合成反應。將反應評價結果示於表3。

#### [比較例A3]

使約90℃之溫水197.2 g中溶解七鉬酸銨65.7 g(A液)。又，使硝酸鉍64.5 g、硝酸鐵42.4 g、硝酸鉍0.54 g及硝酸鈷30.8 g溶解於18質量%之硝酸水溶液40.6 g中，添加約90℃之溫水203.6 g(B液)。將A液與B液之兩液進行混合，添加氨水，將pH值調整為4.0，在約55℃下進行攪拌混合約3小時左右而獲得原料漿料。將該原料漿料送入噴霧乾燥器內，在入口溫度250℃、出口溫度約140℃下進行噴霧乾燥，獲得氧化物催化劑前驅物。將所獲得之氧化物催化劑前驅物，於空氣中以3 h自100℃升溫至200℃為止後，以1小時升溫至250℃為止，保持3小時而獲得預焙燒體。將所獲得之預焙燒體打錠成型成直徑5 mm、高度4 mm、內徑2 mm之環狀，於空氣中在540℃下進行正式焙燒5小時，獲得催化劑。將催化劑之組成示於表1，並將粉末X射線繞射之測定結果示於表2。

作為催化劑之反應評價，將催化劑6.1 g填充到反應管內，在與實施例A1相同之條件下，進行甲基丙烯醛合成反應。將反應評價結果示於表3。

#### [比較例A4]

使約90℃之溫水309.9 g中溶解七鉬酸鉍70.0 g及偏釩酸鉍5.4 g(A液)。又，使硝酸鉍46.3 g、硝酸鐵45.2 g、硝酸鉍0.57 g及硝酸鈷32.8 g溶解於18質量%之硝酸水溶液38.6 g中，添加約90℃之溫水170.3 g(B液)。將A液與B液之兩液進行混合，添加氨水，將pH值調整為4.5，在約55℃下進行攪拌混合約3小時左右而獲得原料漿料。將該原料漿料送入噴霧乾燥器內，在入口溫度250℃、出口溫度約140℃下進行噴霧乾燥，獲得氧化物催化劑前驅物。將所獲得之氧化物催化劑前驅物，於空氣中以3 h自100℃升溫至200℃為止後，以1小時升溫至250℃為止，保持3小時而獲得預焙燒體。將所獲得之預焙燒體打錠成型成直徑5 mm、高度4 mm、內徑2 mm之環狀，於空氣中在460℃下進行正式焙燒5小時，獲得催化劑。將催化劑之組成示於表1，並將粉末X射線繞射之測定結果示於表2。

作為催化劑之反應評價，將催化劑6.0 g填充到反應管內，在與實施例A1相同之條件下，進行甲基丙烯醛合成反應。將反應評價結果示於表3。

#### [比較例A5]

於離子交換水90.2 g與濃度30質量%之過氧化氫水127.0 g之混合液中，放入三氧化鉬54.3 g，在約70℃下進行攪拌混合，使其溶解而獲得溶液(A液)。又，將10質量%之平均粒徑51 nm之氧化鉍水分散液168.9 g、15質量%之平均粒徑22 nm之氧化鈷水分散液63.7 g、15質量%之平均粒徑39 nm之氧化鐵水分散液66.9 g、10質量%之平均粒徑20 nm之氧化鈾水分散液84.9 g及10質量%之氫氧化鉍液4.2 g進行混合而獲得溶液(B液)。

將A液與B液之兩液進行混合所獲得之混合液中添加氨水，將pH值調整為3.0，進行攪拌混合約3小時左右，獲得原料漿料。將該原料漿料送入噴霧乾燥器內，在入口溫度250℃、出口溫度約140℃下進行

噴霧乾燥，獲得氧化物催化劑前驅物。將所獲得之氧化物催化劑前驅物，於空氣中以20分鐘自100℃升溫至250℃為止，在250℃下保持3小時，獲得預焙燒體。將所獲得之預焙燒體打錠成型成直徑5 mm、高度4 mm、內徑2 mm之環狀，於空氣中在530℃下進行正式焙燒5小時，獲得催化劑。將催化劑之組成示於表1，並將粉末X射線繞射之測定結果示於表2。

作為催化劑之反應評價，將催化劑4.2 g填充到反應管內，在與實施例A1相同之條件下，進行甲基丙烯醛合成反應。將反應評價結果示於表3。

#### [比較例A6]

如下方式製備組成作為以Mo 12原子為基準之原子比由 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{8.0}\text{Cs}_{0.4}\text{K}_{0.2}$ 所表示之催化劑組合物。使約50℃之溫水1820 g中溶解七鉬酸鉍364 g(A液)。又，使硝酸鉍133 g、硝酸鉕29.8 g、硝酸鐵69.4 g、硝酸鉍13.4 g、硝酸鉀3.46 g及硝酸鈷400 g溶解於15重量%之硝酸水溶液290 g(B液)。將A液與B液之兩液進行攪拌混合約2小時左右而獲得原料漿料。將該原料漿料進行噴霧乾燥，進而將所獲得之噴霧乾燥催化劑組合物前驅物在200℃下進行煅燒3小時。將如此獲得之近似球形粒子狀之煅燒催化劑組合物前驅物打錠成型成直徑5 mm、高度4 mm之圓柱狀，在460℃下進行焙燒3小時，獲得催化劑。將催化劑之組成示於表1，並將粉末X射線繞射之測定結果示於表2。

作為催化劑之反應評價，將催化劑4.2 g填充到反應管內，在與實施例A1相同之條件下，進行甲基丙烯醛合成反應。將反應評價結果示於表3。

圖8中表示比較例A6之烯烴之氣相接觸氧化反應前與反應後之氧化物催化劑之XRD( $2\theta = 25 \sim 27^\circ$ )。比較例A6之烯烴之氣相接觸氧化

反應前之氧化物催化劑之XRD中，源自 $\text{CoMoO}_4(002)$ 之波峰為 $2\theta = 26.46^\circ$ ，反應後之氧化物催化劑之源自 $\text{CoMoO}_4(002)$ 之波峰為 $2\theta = 26.46^\circ$ ，從而可知 $\text{CoMoO}_4$ 中未固溶有2價之Fe。認為其原因在於：鐵對鈷之原子比 $\text{Fe/Co}$ 不滿足 $\text{Fe/Co} \geq 1$ 。

<丙烯醛合成反應>

[實施例A8]

於離子交換水90.7 g與濃度30質量%之過氧化氫水127.8 g之混合液中，放入三氧化鉬54.6 g，在約 $70^\circ\text{C}$ 下進行攪拌混合，使其溶解而獲得溶液(A液)。又，將10質量%之平均粒徑51 nm之氧化鉍水分散液205.3 g、15質量%之平均粒徑22 nm之氧化鈷水分散液54.5 g、15質量%之平均粒徑39 nm之氧化鐵水分散液57.2 g、10質量%之平均粒徑40 nm之氧化釩水分散液72.1 g及10質量%之氫氧化鈉液1.4 g進行混合而獲得溶液(B液)。

將A液與B液之兩液進行混合所獲得之混合液中添加氨水，將pH值調整為3.8，進行攪拌混合約3小時左右，獲得原料漿料。將該原料漿料送入噴霧乾燥器內，在入口溫度 $250^\circ\text{C}$ 、出口溫度約 $140^\circ\text{C}$ 下進行噴霧乾燥，獲得氧化物催化劑前驅物。將所獲得之氧化物催化劑前驅物，於空氣中以5 h自 $100^\circ\text{C}$ 升溫至 $200^\circ\text{C}$ 為止後，以1小時升溫至 $260^\circ\text{C}$ 為止，保持3小時而獲得預焙燒體。將所獲得之預焙燒體打錠成型成直徑5 mm、高度4 mm、內徑2 mm之環狀，於空氣中在 $510^\circ\text{C}$ 下進行正式焙燒5小時，獲得催化劑。將催化劑之組成示於表1，並將粉末X射線繞射之測定結果示於表2。

使用所獲得之催化劑，由丙烯合成丙烯醛。將催化劑20 mL填充到內徑15 mm之附帶SUS製套管之反應管內，使丙烯濃度10容量%、水蒸氣濃度17容量%及空氣濃度73容量%之原料氣體流通，在反應溫度 $320^\circ\text{C}$ 下實施丙烯醛合成反應。將反應評價結果示於表4。

## [比較例A7]

使約90℃之溫水203.1 g中溶解七鉬酸鉍67.7 g(A液)。又，使硝酸鉍37.1 g、硝酸銻22.0 g、硝酸鐵51.4 g、硝酸銻0.19 g及硝酸鈷37.4 g溶解於18質量%之硝酸水溶液41.9 g中，添加約90℃之溫水205.7 g(B液)。將A液與B液之兩液進行混合，添加氨水，將pH值調整為4.0，在約55℃下進行攪拌混合約3小時左右而獲得原料漿料。將該原料漿料送入噴霧乾燥器內，在入口溫度250℃、出口溫度約140℃下進行噴霧乾燥，獲得氧化物催化劑前驅物。將所獲得之氧化物催化劑前驅物，於空氣中以20分鐘自100℃升溫至250℃為止，在250℃下保持3小時，獲得預焙燒體。將所獲得之預焙燒體打錠成型成直徑5 mm、高度4 mm、內徑2 mm之環狀，於空氣中在460℃下進行正式焙燒5小時，獲得催化劑。將催化劑之組成示於表1，並將粉末X射線繞射之測定結果示於表2。

作為催化劑之反應評價，將催化劑20 mL填充到反應管內，在與實施例A8相同之條件下，進行丙烯醛合成反應。將反應評價結果示於表4。

## &lt;丁二烯合成反應&gt;

## [實施例A9]

使用與實施例A2相同之催化劑，如下所述由1-丁烯合成丁二烯。於直徑14 mm之附帶套管之SUS製反應管內填充催化劑6.0 g，在反應溫度360℃下使包含1-丁烯8容量%、氧氣12.8容量%、氮氣79.2容量%之混合氣體以120 mL/min(NTP)之流量流通，進行丁二烯合成反應。將反應評價結果示於表5。

## [比較例A8]

使用與比較例A5相同之催化劑，於反應管內填充催化劑6.0 g，在與實施例A9相同之反應條件下，如下所述由1-丁烯合成丁二烯。將反應評價結果示於表5。

[表1]

|       | 原子組成 |     |     |               |     |               |              |       |
|-------|------|-----|-----|---------------|-----|---------------|--------------|-------|
|       | Mo   | Bi  | Fe  | 元素A           | Co  | 元素B           | 元素C          | Fe/Co |
| 實施例A1 | 12.0 | 2.9 | 3.4 | La 1.4        | 3.4 |               | Cs 0.09      | 1.00  |
| 實施例A2 | 12.0 | 2.4 | 4.0 | Ce 1.6        | 4.0 |               | Cs 0.09      | 1.00  |
| 實施例A3 | 12.0 | 3.1 | 3.4 | Ce 1.0 Ca 1.0 | 3.5 |               | Rb 0.34      | 0.97  |
| 實施例A4 | 12.0 | 2.2 | 3.0 | La 1.8 Pb 0.4 | 3.9 |               | Cs 0.09      | 0.77  |
| 實施例A5 | 12.0 | 2.9 | 3.7 | Ce 1.0        | 2.9 | Mn 0.25       | Cs 0.09      | 1.29  |
| 實施例A6 | 12.0 | 2.1 | 2.6 | Ce 1.5        | 4.6 |               | Cs 0.09      | 0.57  |
| 實施例A7 | 12.0 | 2.5 | 3.0 | Ce 1.8        | 6.1 |               | Cs 0.07      | 0.49  |
| 實施例A8 | 12.0 | 2.9 | 3.4 | La 1.4        | 3.4 |               | Cs 0.03      | 1.00  |
| 實施例A9 | 12.0 | 2.4 | 4.0 | Ce 1.6        | 4.0 |               | Cs 0.09      | 1.00  |
| 比較例A1 | 12.0 | 1.8 | 2.9 | Ce 2.0        |     | Ni 4.0 Mg 1.3 | Rb 0.3       | -     |
| 比較例A2 | 12.0 | 1.7 | 1.4 | Ce 1.0        | 7.0 |               | Cs 0.3 K 0.1 | 0.20  |
| 比較例A3 | 12.0 | 4.3 | 3.4 |               | 3.4 |               | Cs 0.09      | 1.00  |
| 比較例A4 | 12.0 | 2.9 | 3.4 | V 1.4         | 3.4 |               | Cs 0.09      | 1.00  |
| 比較例A5 | 12.0 | 2.4 | 4.0 | Ce 1.6        | 4.0 |               | Cs 0.09      | 1.00  |
| 比較例A6 | 12.0 | 1.6 | 1.0 | Ce 0.4        | 8.0 |               | Cs 0.4 K 0.2 | 0.13  |
| 比較例A7 | 12.0 | 2.4 | 4.0 | Ce 1.6        | 4.0 |               | Cs 0.03      | 1.00  |
| 比較例A8 | 12.0 | 2.4 | 4.0 | Ce 1.6        | 4.0 |               | Cs 0.09      | 1.00  |

[表2]

|       | 結晶結構 | 強度比<br>Ia/Ib | X射線繞射波峰<br>2θ° |             |             |             |
|-------|------|--------------|----------------|-------------|-------------|-------------|
|       |      |              |                |             |             |             |
| 實施例A1 | 無序相  | 3.3          | 18.34          | 28.16       | 33.66       | 46.10       |
| 實施例A2 | 無序相  | 3.3          | 18.33          | 28.12       | 33.60       | 46.19       |
| 實施例A3 | 無序相  | 2.6          | 18.31          | 28.22       | 33.61       | 46.16       |
| 實施例A4 | 無序相  | 2.9          | 18.32          | 28.15       | 33.66       | 46.13       |
| 實施例A5 | 無序相  | 3.1          | 18.33          | 28.14       | 33.64       | 46.14       |
| 實施例A6 | 無序相  | 2.1          | 18.33          | 28.21       | 33.68       | 46.16       |
| 實施例A7 | 無序相  | 2.0          | 18.34          | 28.15       | 33.66       | 46.17       |
| 實施例A8 | 無序相  | 3.3          | 18.34          | 28.21       | 33.69       | 46.19       |
| 實施例A9 | 無序相  | 3.3          | 18.33          | 28.12       | 33.60       | 46.19       |
| 比較例A1 | 無序相  | 2.3          | 18.34          | 28.20       | 33.68       | 46.18       |
| 比較例A2 | 無序相  | 2.1          | 18.34          | 28.16       | 33.66       | 46.17       |
| 比較例A3 | 有序相  | 1.1          | 18.10、18.48    | 28.02、28.35 | 33.30、34.06 | 45.90、46.46 |
| 比較例A4 | 無序相  | 3.2          | 18.38          | 28.23       | 33.68       | 46.17       |
| 比較例A5 | 有序相  | 1.3          | 18.12、18.50    | 28.04、28.37 | 33.34、34.02 | 45.88、46.44 |
| 比較例A6 | 有序相  | 1.4          | 18.13、18.51    | 28.03、28.36 | 33.33、34.05 | 45.91、46.46 |
| 比較例A7 | 有序相  | 1.3          | 18.11、18.48    | 28.05、28.36 | 33.34、34.04 | 45.92、46.48 |
| 比較例A8 | 有序相  | 1.3          | 18.12、18.50    | 28.04、28.37 | 33.34、34.02 | 45.88、46.44 |

[表3]

|       | 初始性能     |                |               | 加速還原評價100組後 |                |               | 加速還原評價200組後 |                |               |
|-------|----------|----------------|---------------|-------------|----------------|---------------|-------------|----------------|---------------|
|       | 轉化率<br>% | 甲基丙烯醛<br>選擇率 % | 甲基丙烯醛<br>產率 % | 轉化率<br>%    | 甲基丙烯醛<br>選擇率 % | 甲基丙烯醛<br>產率 % | 轉化率<br>%    | 甲基丙烯醛<br>選擇率 % | 甲基丙烯醛<br>產率 % |
| 實施例A1 | 95.7     | 88.5           | 84.7          | 96.0        | 88.5           | 85.0          | 96.3        | 88.5           | 85.2          |
| 實施例A2 | 95.6     | 88.2           | 84.3          | 95.8        | 88.1           | 84.4          | 96.0        | 88.2           | 84.7          |
| 實施例A3 | 95.6     | 87.1           | 83.3          | 95.4        | 86.9           | 82.9          | 95.2        | 86.7           | 82.5          |
| 實施例A4 | 95.7     | 87.5           | 83.7          | 95.5        | 87.3           | 83.4          | 95.2        | 87.2           | 83.0          |
| 實施例A5 | 95.6     | 88.0           | 84.1          | 95.5        | 88.0           | 84.0          | 95.4        | 87.8           | 83.8          |
| 實施例A6 | 95.6     | 86.7           | 82.9          | 95.4        | 86.6           | 82.6          | 95.2        | 86.6           | 82.4          |
| 實施例A7 | 95.6     | 86.2           | 82.4          | 95.4        | 86.1           | 82.1          | 95.2        | 86.1           | 82.0          |
| 比較例A1 | 95.7     | 82.4           | 78.9          | 95.3        | 82.2           | 78.3          | 95.0        | 82.0           | 77.9          |
| 比較例A2 | 95.5     | 82.0           | 78.3          | 95.1        | 81.7           | 77.7          | 94.7        | 81.2           | 76.9          |
| 比較例A3 | 95.7     | 80.3           | 76.8          | 87.1        | 74.1           | 64.5          | 80.1        | 68.1           | 54.5          |
| 比較例A4 | 95.6     | 82.2           | 78.6          | 85.0        | 73.1           | 62.1          | 75.7        | 67.7           | 51.2          |
| 比較例A5 | 95.6     | 77.4           | 74.0          | 87.2        | 73.9           | 64.4          | 79.5        | 67.7           | 53.8          |
| 比較例A6 | 95.4     | 83.8           | 79.9          | 95.8        | 83.4           | 79.9          | 96.2        | 83.1           | 79.9          |

[表4]

|       | 初始性能     |              |             | 加速還原評價100組後 |              |             | 加速還原評價200組後 |              |             |
|-------|----------|--------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|--------------|-------------|
|       | 轉化率<br>% | 丙烯醛<br>選擇率 % | 丙烯醛<br>產率 % | 轉化率<br>%    | 丙烯醛<br>選擇率 % | 丙烯醛<br>產率 % | 轉化率<br>%    | 丙烯醛<br>選擇率 % | 丙烯醛<br>產率 % |
| 實施例A8 | 99.1     | 94.9         | 94.0        | 99.1        | 95.0         | 94.1        | 99.1        | 94.9         | 94.0        |
| 比較例A7 | 99.1     | 91.5         | 90.7        | 91.0        | 84.4         | 76.8        | 84.0        | 78.6         | 66.0        |

[表5]

|       | 初始性能     |              |             | 加速還原評價100組後 |              |             | 加速還原評價200組後 |              |             |
|-------|----------|--------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|--------------|-------------|
|       | 轉化率<br>% | 丁二烯<br>選擇率 % | 丁二烯<br>產率 % | 轉化率<br>%    | 丁二烯<br>選擇率 % | 丁二烯<br>產率 % | 轉化率<br>%    | 丁二烯<br>選擇率 % | 丁二烯<br>產率 % |
| 實施例A9 | 98.0     | 93.6         | 91.7        | 98.0        | 93.6         | 91.7        | 98.0        | 93.6         | 91.7        |
| 比較例A8 | 98.0     | 90.1         | 88.3        | 90.2        | 83.4         | 75.2        | 84.3        | 79.9         | 67.4        |

< 實施例A1及比較例A3中所獲得之催化劑之X射線繞射波峰 >

將實施例A1及比較例A3中所獲得之催化劑之X射線繞射波峰示於圖5。又，將圖5中之X射線繞射波峰之 $2\theta = 15 \sim 30^\circ$ 之範圍之放大圖

示於圖6，且將 $2\theta = 30 \sim 50^\circ$ 之範圍之放大圖示於圖7。根據圖5及6，於實施例A1中所獲得之催化劑之X射線繞射中，至少於 $2\theta = 18.34^\circ(101)$ 面、 $28.16^\circ(112)$ 面、 $33.66^\circ(200)$ 面、 $46.10^\circ$ 表示波峰， $2\theta = 33.66^\circ$ 之波峰強度Ia與 $2\theta = 34.06^\circ$ 之波峰強度Ib之強度比(Ia/Ib) = 3.3，從而可判斷實施例A1中所獲得之催化劑中生成有無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之結晶結構。

另一方面，於比較例A3中所獲得之催化劑之X射線繞射中，於 $18.30^\circ \pm 0.05^\circ(101)$ 面、 $28.20^\circ \pm 0.05^\circ(112)$ 面、 $33.65^\circ \pm 0.05^\circ(200)$ 面、 $46.15^\circ \pm 0.05^\circ(204)$ 面未表示波峰。即，可判斷比較例A3中所獲得之催化劑中未生成有無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之結晶結構。

若將實施例A1與比較例A3中所獲得之催化劑之X射線繞射進行比較，則關於實施例A1中所獲得之催化劑之 $18.34^\circ(101)$ 面之波峰，比較例A3中所獲得之催化劑於 $18.10^\circ(310)$ 面及 $18.48^\circ(111)$ 面觀測到波峰分裂，關於實施例A1中所獲得之催化劑之 $28.20^\circ \pm 0.05^\circ(112)$ 面之波峰，比較例A3中所獲得之催化劑於 $28.02^\circ(221)$ 面及 $28.35^\circ(42-1)$ 面觀測到波峰分裂，關於實施例A1中所獲得之催化劑之 $33.65^\circ \pm 0.05^\circ(200)$ 面之波峰，比較例A3中所獲得之催化劑於 $33.30^\circ(600)$ 面及 $34.06^\circ(202)$ 面觀測到波峰分裂，關於實施例A1中所獲得之催化劑之 $46.15^\circ \pm 0.05^\circ(204)$ 面之波峰，比較例A3中所獲得之催化劑於 $45.90^\circ(640)$ 面及 $46.46^\circ(242)$ 面觀測到波峰分裂。 $2\theta = 33.66^\circ$ 之波峰強度Ia與 $2\theta = 34.06^\circ$ 之波峰強度Ib之強度比(Ia/Ib) = 1.1，從而可判斷實施例A1中所獲得之催化劑中生成有無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之結晶結構。與此相對，可判斷比較例A3中所獲得之催化劑中生成有有序相，而非無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 。

#### [實施例B]

以下，表示實施例B，對第2實施形態進行更詳細說明，但第2實

施形態並不限定於以下所揭示之實施例B。再者，氮氧化催化劑中之氧原子之原子比係根據其他元素之原子價條件而決定，於實施例及比較例中，表示催化劑之組成之式中，省略氧原子之原子比。又，氮氧化催化劑中之各元素之組成比係根據饋入之組成比而算出。

再者，於以下之實施例B及比較例B中，於使用各種金屬之水分散液作為催化劑原料之情形時，氧化鉍、氧化鐵及氧化鈷水分散液係使用CIK NanoTek股份有限公司製造之水分散液，氧化釧及氧化鈾水分散液係使用多木化學股份有限公司製造之水分散液。

#### < 平均粒徑之測定 >

平均粒徑係依據以下之式藉由計算而求得。

$$\text{平均粒徑}[\text{nm}] = 6000 / (\text{表面積}[\text{m}^2/\text{g}] \times \text{真密度}(8.99 \text{ g/cm}^3))$$

#### < pH值之測定 >

使用AS ONE製造之pH METER KR5E進行測定。

#### < X射線繞射角度之測定 >

XRD之測定係測定規定National Institute of Standards & Technology作為標準參照物質660時之LaB<sub>6</sub>化合物之(111)面、(200)面，以使各個值成為37.441°、43.506°之方式進行標準化。

作為XRD之裝置，使用Bruker・D8 ADVANCE。設定XRD之測定條件為X射線輸出：40 kV-40 mA，發散狹縫(DS)：0.3°，Step幅度：0.02°/step，計數Time：2.0 sec，測定範圍：2θ = 5°～60°。

#### < 氮氧化反應之反應評價條件 >

於將10網眼之金屬絲網以1 cm間隔內置12片的內徑25 mm之維柯玻璃製流動層反應管內採取40～60 g之催化劑，在反應溫度430℃、反應壓力常壓下，使混合氣體(丙烯或異丁烯：氮氣：氧氣：氬氣之容積比為1：1.2：1.85：7.06)以每秒3.64 cc(NTP換算)之流速穿過。

#### < 轉化率、選擇率、產率 >

爲表示反應成績所使用之轉化率、選擇率、產率係根據次式作出定義。

$$\text{轉化率} = (\text{所反應之原料之莫耳數} / \text{所供給之原料之莫耳數}) \times 100$$

$$\text{選擇率} = (\text{所生成之化合物之莫耳數} / \text{所反應之原料之莫耳數}) \times 100$$

$$\text{產率} = (\text{所生成之化合物之莫耳數} / \text{所供給之原料之莫耳數}) \times 100$$

< 接觸時間 >

接觸時間係根據次式作出定義。

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

式中，W表示催化劑之量(g)，F表示標準狀態(0°C，1 atm)下之原料混合氣體流量(Ncc/sec)，T表示反應溫度(°C)，繼而P表示反應壓力(MPa)。

< 還原性評價 >

還原性評價係爲了加速評價催化劑之耐還原性而實施。不含氧之氣體環境之還原處理中催化劑進行還原，恢復到反應評價條件，由此催化劑進行再氧化。藉由反覆進行此操作，可加速評價催化劑之耐還原性。

在430°C之溫度下，使2容量%之丙烯、異丁烯、異丁醇及/或第三丁醇與氮氣98容量%之混合氣體以每秒3.64 cc(NTP換算)之流速流通5 min，由此實施還原處理，其後，恢復到上述反應評價條件，使其流通5 min。將此處理設爲1組，實施合計100組，進行反應評價。進而實施100組，進行反應評價，評價耐還原性。

又，實施例B及比較例B中所使用之元素A之離子半徑爲如下。

La 1.14 Å

Ce 1.07 Å

Pr 1.06 Å

Ca 1.03 Å

Pb 1.24 Å

V 0.56 Å

### [實施例B1]

將含有26質量%之二氧化矽1次粒子之平均直徑為44 nm之SiO<sub>2</sub>的40質量%之二氧化矽溶膠125.0 g、含有30質量%之二氧化矽1次粒子之平均直徑為12 nm之SiO<sub>2</sub>的34質量%之水性二氧化矽溶膠147.1 g及水61.3 g進行混合而獲得30質量%之二氧化矽原料。

使約90℃之溫水211.0 g中溶解七鉬酸銨70.3 g(A液)。又，使硝酸鉍38.6 g、硝酸鑷22.9 g、硝酸鐵42.7 g、硝酸銩0.51 g及硝酸鈷31.4 g溶解於18質量%之硝酸水溶液36.4 g中，添加約90℃之溫水148.1 g(B液)。

將上述二氧化矽原料及A液與B液之兩液進行混合，添加氨水，將pH值調整為4.1，在約55℃下進行攪拌混合約4小時左右而獲得原料漿料。將該原料漿料送入噴霧乾燥器內，在入口溫度250℃、出口溫度約140℃下進行噴霧乾燥，獲得氧化物催化劑前驅物。將所獲得之氧化物催化劑前驅物，於空氣中以2 h自100℃升溫至200℃為止後，以1小時升溫至260℃為止，保持3小時而獲得預焙燒體。將所獲得之預焙燒體，於空氣中在570℃下進行正式焙燒3小時，獲得催化劑。將催化劑之組成示於表6，並將粉末X射線繞射之測定結果示於表7。

作為催化劑之反應評價，將催化劑55 g填充到內徑25 mm之維柯玻璃製流動層反應管內，以接觸時間4.3(sec·g/cc)進行丙烯之氨氧化反應。將反應評價結果示於表8。又，將實施加速還原評價100組及200組後之反應評價結果亦同樣地示於表8。

### [實施例B2]

將含有26質量%之二氧化矽1次粒子之平均直徑為44 nm之SiO<sub>2</sub>的

40質量%之二氧化矽溶膠125.0 g、含有30質量%之二氧化矽1次粒子之平均直徑為12 nm之SiO<sub>2</sub>的34質量%之水性二氧化矽溶膠147.1 g及水61.3 g進行混合而獲得30質量%之二氧化矽原料。

使約90℃之溫水207.8 g中溶解七鉬酸銨69.3 g(A液)。又，使硝酸鉍41.1 g、硝酸銻19.7 g、硝酸鐵44.7 g、硝酸銻0.50 g及硝酸鈷32.5 g溶解於18質量%之硝酸水溶液40.9 g中，添加約90℃之溫水194.7 g(B液)。

將上述二氧化矽原料及A液與B液之兩液進行混合，添加氨水，將pH值調整為3.3，在約55℃下進行攪拌混合約4小時左右而獲得原料漿料。將該原料漿料送入噴霧乾燥器內，在入口溫度250℃、出口溫度約140℃下進行噴霧乾燥，獲得氧化物催化劑前驅物。將所獲得之氧化物催化劑前驅物，於空氣中以2 h自100℃升溫至200℃為止後，以1小時升溫至250℃為止，保持3小時而獲得預焙燒體。將所獲得之預焙燒體，於空氣中在570℃下進行正式焙燒3小時，獲得催化劑。將催化劑之組成示於表6，並將粉末X射線繞射之測定結果示於表7。

作為催化劑之反應評價，將催化劑55 g填充到內徑25 mm之維柯玻璃製流動層反應管內，以接觸時間4.2(sec·g/cc)進行丙烯之氨氧化反應。將反應評價結果示於表8。又，將實施加速還原評價100組及200組後之反應評價結果亦同樣地示於表8。

### [實施例B3]

將含有26質量%之二氧化矽1次粒子之平均直徑為44 nm之SiO<sub>2</sub>的40質量%之二氧化矽溶膠125.0 g、含有30質量%之二氧化矽1次粒子之平均直徑為12 nm之SiO<sub>2</sub>的34質量%之水性二氧化矽溶膠147.1 g及水61.3 g進行混合而獲得30質量%之二氧化矽原料。

使約90℃之溫水209.1 g中溶解七鉬酸銨69.7 g(A液)。又，使硝酸鉍44.6 g、硝酸鎘17.0 g、硝酸鐵31.8 g、硝酸銻0.57 g及硝酸鈷38.4

g溶解於18質量%之硝酸水溶液40.2 g中，添加約90℃之溫水188.8 g(B液)。

將上述二氧化矽原料及A液與B液之兩液進行混合，添加氨水，將pH值調整為3.6，在約55℃下進行攪拌混合約4小時左右而獲得原料漿料。將該原料漿料送入噴霧乾燥器內，在入口溫度250℃、出口溫度約140℃下進行噴霧乾燥，獲得氧化物催化劑前驅物。將所獲得之氧化物催化劑前驅物，於空氣中以2 h自100℃升溫至200℃為止後，以1小時升溫至270℃為止，保持3小時而獲得預焙燒體。將所獲得之預焙燒體，於空氣中在570℃下進行正式焙燒3小時，獲得催化劑。將催化劑之組成示於表6，並將粉末X射線繞射之測定結果示於表7。

作為催化劑之反應評價，將催化劑57 g填充到內徑25 mm之維柯玻璃製流動層反應管內，以接觸時間4.4(sec·g/cc)進行丙烯之氨氧化反應。將反應評價結果示於表8。又，將實施加速還原評價100組及200組後之反應評價結果亦同樣地示於表8。

#### [實施例B4]

將含有26質量%之二氧化矽1次粒子之平均直徑為44 nm之SiO<sub>2</sub>的40質量%之二氧化矽溶膠125.0 g、含有30質量%之二氧化矽1次粒子之平均直徑為12 nm之SiO<sub>2</sub>的34質量%之水性二氧化矽溶膠147.1 g及水61.3 g進行混合而獲得30質量%之二氧化矽原料。

使約90℃之溫水223.4 g中溶解七鉬酸鉍74.5 g(A液)。又，使硝酸鉍20.4 g、硝酸釷30.3 g、硝酸鐵45.2 g、硝酸鉍0.54 g、硝酸鈣6.6 g及硝酸鈷32.9 g溶解於18質量%之硝酸水溶液34.3 g中，添加約90℃之溫水114.4 g(B液)。

將上述二氧化矽原料及A液與B液之兩液進行混合，添加氨水，將pH值調整為3.6，在約55℃下進行攪拌混合約4小時左右而獲得原料漿料。將該原料漿料送入噴霧乾燥器內，在入口溫度250℃、出口溫

度約140℃下進行噴霧乾燥，獲得氧化物催化劑前驅物。將所獲得之氧化物催化劑前驅物，於空氣中以2 h自100℃升溫至200℃為止後，以1小時升溫至240℃為止，保持4小時而獲得預焙燒體。將所獲得之預焙燒體，於空氣中在580℃下進行正式焙燒3小時，獲得催化劑。將催化劑之組成示於表6，並將粉末X射線繞射之測定結果示於表7。

作為催化劑之反應評價，將催化劑57 g填充到內徑25 mm之維柯玻璃製流動層反應管內，以接觸時間4.5(sec · g/cc)進行丙烯之氨氧化反應。將反應評價結果示於表8。又，將實施加速還原評價100組及200組後之反應評價結果亦同樣地示於表8。

#### [實施例B5]

將含有26質量%之二氧化矽1次粒子之平均直徑為44 nm之SiO<sub>2</sub>的40質量%之二氧化矽溶膠125.0 g、含有30質量%之二氧化矽1次粒子之平均直徑為12 nm之SiO<sub>2</sub>的34質量%之水性二氧化矽溶膠147.1 g及水61.3 g進行混合而獲得30質量%之二氧化矽原料。

使約90℃之溫水202.0 g中溶解七鉬酸鉍67.3 g(A液)。又，使硝酸鉍21.5 g、硝酸銻24.6 g、硝酸鐵42.2 g、硝酸銻0.74 g、硝酸鉛8.4 g及硝酸鈷47.3 g溶解於18質量%之硝酸水溶液39.4 g中，添加約90℃之溫水182.0 g(B液)。

將上述二氧化矽原料及A液與B液之兩液進行混合，添加氨水，將pH值調整為3.6，在約55℃下進行攪拌混合約4小時左右而獲得原料漿料。將該原料漿料送入噴霧乾燥器內，在入口溫度250℃、出口溫度約140℃下進行噴霧乾燥，獲得氧化物催化劑前驅物。將所獲得之氧化物催化劑前驅物，於空氣中以2 h自100℃升溫至200℃為止後，以1小時升溫至250℃為止，保持3小時而獲得預焙燒體。將所獲得之預焙燒體，於空氣中在570℃下進行正式焙燒3小時，獲得催化劑。將催化劑之組成示於表6，並將粉末X射線繞射之測定結果示於表7。

作為催化劑之反應評價，將催化劑57 g填充到內徑25 mm之維柯玻璃製流動層反應管內，以接觸時間4.6(sec · g/cc)進行丙烯之氨氧化反應。將反應評價結果示於表8。又，將實施加速還原評價100組及200組後之反應評價結果亦同樣地示於表8。

#### [實施例B6]

將含有26質量%之二氧化矽1次粒子之平均直徑為44 nm之SiO<sub>2</sub>的40質量%之二氧化矽溶膠125.0 g、含有30質量%之二氧化矽1次粒子之平均直徑為12 nm之SiO<sub>2</sub>的34質量%之水性二氧化矽溶膠147.1 g及水61.3 g進行混合而獲得30質量%之二氧化矽原料。

使約90℃之溫水211.8 g中溶解七鉬酸銨70.6 g(A液)。又，使硝酸鉍37.1 g、硝酸鈾21.5 g、硝酸鐵41.5 g、硝酸銩0.63 g、硝酸鎂10.2 g、硝酸鈷19.5 g及硝酸鎳9.8 g溶解於18質量%之硝酸水溶液41.3 g中，添加約90℃之溫水193.1 g(B液)。

將上述二氧化矽原料及A液與B液之兩液進行混合，添加氨水，將pH值調整為3.6，在約55℃下進行攪拌混合約4小時左右而獲得原料漿料。將該原料漿料送入噴霧乾燥器內，在入口溫度250℃、出口溫度約140℃下進行噴霧乾燥，獲得氧化物催化劑前驅物。將所獲得之氧化物催化劑前驅物，於空氣中以2 h自100℃升溫至200℃為止後，以1小時升溫至250℃為止，保持3小時而獲得預焙燒體。將所獲得之預焙燒體，於空氣中在570℃下進行正式焙燒3小時，獲得催化劑。將催化劑之組成示於表6，並將粉末X射線繞射之測定結果示於表7。

作為催化劑之反應評價，將催化劑57 g填充到內徑25 mm之維柯玻璃製流動層反應管內，以接觸時間4.7(sec · g/cc)進行丙烯之氨氧化反應。將反應評價結果示於表8。又，將實施加速還原評價100組及200組後之反應評價結果亦同樣地示於表8。

#### [實施例B7]

將含有26質量%之二氧化矽1次粒子之平均直徑為44 nm之SiO<sub>2</sub>的40質量%之二氧化矽溶膠125.0 g、含有30質量%之二氧化矽1次粒子之平均直徑為12 nm之SiO<sub>2</sub>的34質量%之水性二氧化矽溶膠147.1 g及水61.3 g進行混合而獲得30質量%之二氧化矽原料。

使約90℃之溫水210.8 g中溶解七鉬酸銨70.3 g(A液)。又，使硝酸鈹27.3 g、硝酸鈾14.3 g、硝酸鐵20.0 g、硝酸銩1.94 g、硝酸鉀0.67 g、硝酸鋅4.9 g及硝酸鈷72.7 g溶解於18質量%之硝酸水溶液40.5 g中，添加約90℃之溫水186.0 g(B液)。

將上述二氧化矽原料及A液與B液之兩液進行混合，添加氨水，將pH值調整為3.6，在約55℃下進行攪拌混合約4小時左右而獲得原料漿料。將該原料漿料送入噴霧乾燥器內，在入口溫度250℃、出口溫度約140℃下進行噴霧乾燥，獲得氧化物催化劑前驅物。將所獲得之氧化物催化劑前驅物，於空氣中以2 h自100℃升溫至200℃為止後，以1小時升溫至250℃為止，保持3小時而獲得預焙燒體。將所獲得之預焙燒體，於空氣中在570℃下進行正式焙燒3小時，獲得催化劑。將催化劑之組成示於表6，並將粉末X射線繞射之測定結果示於表7。

作為催化劑之反應評價，將催化劑57 g填充到內徑25 mm之維柯玻璃製流動層反應管內，以接觸時間4.6(sec·g/cc)進行丙烯之氨氧化反應。將反應評價結果示於表8。又，將實施加速還原評價100組及200組後之反應評價結果亦同樣地示於表8。

#### [比較例B1]

將含有26質量%之二氧化矽1次粒子之平均直徑為44 nm之SiO<sub>2</sub>的40質量%之二氧化矽溶膠125.0 g、含有30質量%之二氧化矽1次粒子之平均直徑為12 nm之SiO<sub>2</sub>的34質量%之水性二氧化矽溶膠147.1 g及水61.3 g進行混合而獲得30質量%之二氧化矽原料。

使約90℃之溫水203.4 g中溶解七鉬酸銨67.8 g(A液)。又，使硝

酸鉍61.9 g、硝酸鐵46.3 g、硝酸鉍0.49 g及硝酸鈷26.2 g溶解於18質量%之硝酸水溶液40.4 g中，添加約90℃之溫水195.7 g(B液)。

將上述二氧化矽原料及A液與B液之兩液進行混合，添加氨水，將pH值調整為4.1，在約55℃下進行攪拌混合約4小時左右而獲得原料漿料。將該原料漿料送入噴霧乾燥器內，在入口溫度250℃、出口溫度約140℃下進行噴霧乾燥，獲得氧化物催化劑前驅物。將所獲得之氧化物催化劑前驅物，於空氣中以2 h自100℃升溫至200℃為止後，以1小時升溫至260℃為止，保持4小時而獲得預焙燒體。將所獲得之預焙燒體，於空氣中在570℃下進行正式焙燒3小時，獲得催化劑。將催化劑之組成示於表6，並將粉末X射線繞射之測定結果示於表7。

作為催化劑之反應評價，將催化劑55 g填充到內徑25 mm之維柯玻璃製流動層反應管內，以接觸時間5.6(sec·g/cc)進行丙烯之氨氧化反應。將反應評價結果示於表8。又，將實施加速還原評價100組及200組後之反應評價結果亦同樣地示於表8。

#### [比較例B2]

將含有26質量%之二氧化矽1次粒子之平均直徑為44 nm之SiO<sub>2</sub>的40質量%之二氧化矽溶膠125.0 g、含有30質量%之二氧化矽1次粒子之平均直徑為12 nm之SiO<sub>2</sub>的34質量%之水性二氧化矽溶膠147.1 g及水61.3 g進行混合而獲得30質量%之二氧化矽原料。

使約90℃之溫水252.6 g中溶解七鉬酸銨84.2 g(A液)。又，使硝酸鉍5.8 g、硝酸鈾3.4 g、硝酸鐵24.0 g、硝酸鉬0.70 g、硝酸鎂26.4 g及硝酸鎳75.6 g溶解於18質量%之硝酸水溶液41.8 g中，添加約90℃之溫水150.8 g(B液)。

將上述二氧化矽原料及A液與B液之兩液進行混合，添加氨水，將pH值調整為3.6，在約55℃下進行攪拌混合約4小時左右而獲得原料漿料。將該原料漿料送入噴霧乾燥器內，在入口溫度250℃、出口溫

度約140℃下進行噴霧乾燥，獲得氧化物催化劑前驅物。將所獲得之氧化物催化劑前驅物，於空氣中以2 h自100℃升溫至200℃為止後，以1小時升溫至250℃為止，保持3小時而獲得預焙燒體。將所獲得之預焙燒體，於空氣中在570℃下進行正式焙燒3小時，獲得催化劑。將催化劑之組成示於表6，並將粉末X射線繞射之測定結果示於表7。

作為催化劑之反應評價，將催化劑57 g填充到內徑25 mm之維柯玻璃製流動層反應管內，以接觸時間5.4(sec·g/cc)進行丙烯之氨氧化反應。將反應評價結果示於表8。又，將實施加速還原評價100組及200組後之反應評價結果亦同樣地示於表8。

### [比較例B3]

將含有26質量%之二氧化矽1次粒子之平均直徑為44 nm之SiO<sub>2</sub>的40質量%之二氧化矽溶膠125.0 g、含有30質量%之二氧化矽1次粒子之平均直徑為12 nm之SiO<sub>2</sub>的34質量%之水性二氧化矽溶膠147.1 g及水61.3 g進行混合而獲得30質量%之二氧化矽原料。

使約90℃之溫水249.9 g中溶解七鉬酸鉍83.3 g(A液)。又，使硝酸鉍8.6 g、硝酸鈾15.2 g、硝酸鐵26.9 g、硝酸鈷0.23 g、硝酸鎂20.1 g、硝酸鈷34.5 g、硝酸鉀0.36 g及硝酸鎳23.0 g溶解於18質量%之硝酸水溶液40.9 g中，添加約90℃之溫水148.1 g(B液)。

將上述二氧化矽原料及A液與B液之兩液進行混合，添加氨水，將pH值調整為3.6，在約55℃下進行攪拌混合約4小時左右而獲得原料漿料。將該原料漿料送入噴霧乾燥器內，在入口溫度250℃、出口溫度約140℃下進行噴霧乾燥，獲得氧化物催化劑前驅物。將所獲得之氧化物催化劑前驅物，於空氣中以2 h自100℃升溫至200℃為止後，以1小時升溫至260℃為止，保持3小時而獲得預焙燒體。將所獲得之預焙燒體，於空氣中在570℃下進行正式焙燒3小時，獲得催化劑。將催化劑之組成示於表6，並將粉末X射線繞射之測定結果示於表7。

作為催化劑之反應評價，將催化劑57 g填充到內徑25 mm之維柯玻璃製流動層反應管內，以接觸時間5.3(sec · g/cc)進行丙烯之氨氧化反應。將反應評價結果示於表8。又，將實施加速還原評價100組及200組後之反應評價結果亦同樣地示於表8。

#### [比較例B4]

將含有26質量%之二氧化矽1次粒子之平均直徑為44 nm之SiO<sub>2</sub>的40質量%之二氧化矽溶膠125.0 g、含有30質量%之二氧化矽1次粒子之平均直徑為12 nm之SiO<sub>2</sub>的34質量%之水性二氧化矽溶膠147.1 g及水61.3 g進行混合而獲得30質量%之二氧化矽原料。

使約90℃之溫水216.3 g中溶解七鉬酸鉍72.1 g及偏釩酸鉍5.2 g(A液)。又，使硝酸鉍44.4 g、硝酸鐵43.8 g、硝酸鉍0.46 g及硝酸鈷31.8 g溶解於18質量%之硝酸水溶液38.3 g中，添加約90℃之溫水161.9 g(B液)。

將上述二氧化矽原料及A液與B液之兩液進行混合，添加氨水，將pH值調整為4.1，在約55℃下進行攪拌混合約4小時左右而獲得原料漿料。將該原料漿料送入噴霧乾燥器內，在入口溫度250℃、出口溫度約140℃下進行噴霧乾燥，獲得氧化物催化劑前驅物。將所獲得之氧化物催化劑前驅物，於空氣中以2 h自100℃升溫至200℃為止後，以1小時升溫至250℃為止，保持3小時而獲得預焙燒體。將所獲得之預焙燒體，於空氣中在580℃下進行正式焙燒3小時，獲得催化劑。將催化劑之組成示於表6，並將粉末X射線繞射之測定結果示於表7。

作為催化劑之反應評價，將催化劑55 g填充到內徑25 mm之維柯玻璃製流動層反應管內，以接觸時間5.9(sec · g/cc)進行丙烯之氨氧化反應。將反應評價結果示於表8。又，將實施加速還原評價100組及200組後之反應評價結果亦同樣地示於表8。

#### [比較例B5]

將與實施例B1相同之氧化物催化劑前驅物，於空氣中以1小時升溫至250℃為止，保持3小時而獲得預焙燒體。將所獲得之預焙燒體，於空氣中在570℃下進行正式焙燒3小時，獲得催化劑。將催化劑之組成示於表6，並將粉末X射線繞射之測定結果示於表7。

作為催化劑之反應評價，將催化劑55 g填充到內徑25 mm之維柯玻璃製流動層反應管內，以接觸時間5.8(sec · g/cc)進行丙烯之氨氧化反應。將反應評價結果示於表8。又，將實施加速還原評價100組及200組後之反應評價結果亦同樣地示於表8。

#### [實施例B8]

使用實施例B1之催化劑，作為反應評價，將催化劑57 g填充到內徑25 mm之維柯玻璃製流動層反應管內，以接觸時間5.4(sec · g/cc)進行異丁烯之氨氧化反應。將反應評價結果示於表9。又，將實施加速還原評價100組及200組後之反應評價結果亦同樣地示於表9。

#### [比較例B6]

使用與比較例B5相同之催化劑，作為反應評價，將催化劑55 g填充到內徑25 mm之維柯玻璃製流動層反應管內，以接觸時間6.0(sec · g/cc)進行異丁烯之氨氧化反應。將反應評價結果示於表9。又，將實施加速還原評價100組及200組後之反應評價結果亦同樣地示於表9。

[表6]

|       | 原子組成 |     |     |                  |     |                  |         |         | SiO <sub>2</sub> 載體量<br>wt% |
|-------|------|-----|-----|------------------|-----|------------------|---------|---------|-----------------------------|
|       | Mo   | Bi  | Fe  | 元素A              | Co  | 元素B              | 元素C     | Fe/Co   |                             |
| 實施例B1 | 12.0 | 2.4 | 3.2 | La 1.6           | 3.2 |                  | Cs 0.08 | 1       | 50                          |
| 實施例B2 | 12.0 | 2.6 | 3.4 | Ce 1.4           | 3.4 |                  | Cs 0.08 | 1       | 50                          |
| 實施例B3 | 12.0 | 2.8 | 2.4 | Pr 1.2           | 4.0 |                  | Cs 0.09 | 0.6     | 50                          |
| 實施例B4 | 12.0 | 1.2 | 3.2 | La 2.0<br>Ca 0.8 | 3.2 |                  | Cs 0.08 | 1       | 50                          |
| 實施例B5 | 12.0 | 1.4 | 3.3 | Ce 1.8<br>Pb 0.8 | 5.1 |                  | Cs 0.12 | 0.64063 | 50                          |
| 實施例B6 | 12.0 | 2.3 | 3.1 | Ce 1.5           | 2.0 | Ni 1.0<br>Mg 1.2 | Rb 0.13 | 1.55    | 50                          |

|       |      |      |     |        |     |                  |                   |         |    |
|-------|------|------|-----|--------|-----|------------------|-------------------|---------|----|
| 實施例B7 | 12.0 | 1.7  | 1.5 | Ce 1.0 | 7.5 | Zn 0.5           | Rb 0.4<br>K 0.2   | 0.2     | 50 |
| 實施例B8 | 12.0 | 2.0  | 3.2 | La 2.0 | 3.2 |                  | Cs 0.08           | 1       | 50 |
| 比較例B1 | 12.0 | 4.0  | 3.6 | 0.0    | 2.8 |                  | Cs 0.08           | 1.28571 | 50 |
| 比較例B2 | 12.0 | 0.3  | 1.5 | Ce 0.2 | 0.0 | Ni 6.5<br>Mg 2.6 | Rb 0.12           | -       | 50 |
| 比較例B3 | 12.0 | 0.45 | 1.7 | Ce 0.9 | 3.0 | Ni 2.0<br>Mg 2.0 | Rb 0.04<br>K 0.09 | 0.56667 | 50 |
| 比較例B4 | 12.0 | 2.7  | 3.2 | V 1.3  | 3.2 |                  | Cs 0.07           | 1       | 50 |
| 比較例B5 | 12.0 | 2.0  | 3.2 | La 2.0 | 3.2 |                  | Cs 0.08           | 1       | 50 |
| 比較例B6 | 12.0 | 2.0  | 3.2 | La 2.0 | 3.2 |                  | Cs 0.08           | 1       | 50 |

[表7]

|       | 結晶結構 | 強度比<br>Ia/Ib | X射線繞射波峰<br>2θ° |                |                |                |
|-------|------|--------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 實施例B1 | 無序相  | 3.3          | 18.34          | 28.16          | 33.66          | 46.10          |
| 實施例B2 | 無序相  | 3.2          | 18.33          | 28.12          | 33.60          | 46.19          |
| 實施例B3 | 無序相  | 2.2          | 18.31          | 28.22          | 33.61          | 46.16          |
| 實施例B4 | 無序相  | 2.9          | 18.32          | 28.15          | 33.66          | 46.13          |
| 實施例B5 | 無序相  | 2.4          | 18.33          | 28.14          | 33.64          | 46.14          |
| 實施例B6 | 無序相  | 2.6          | 18.34          | 28.15          | 33.66          | 46.14          |
| 實施例B7 | 無序相  | 2.0          | 18.34          | 28.20          | 33.68          | 46.18          |
| 實施例B8 | 無序相  | 3.3          | 18.34          | 28.16          | 33.66          | 46.10          |
| 比較例B1 | 有序相  | 1.1          | 18.10<br>18.48 | 28.02<br>28.35 | 33.30<br>34.06 | 45.90<br>46.46 |
| 比較例B2 | 無序相  | 1.6          | 18.33          | 28.14          | 33.64          | 46.14          |
| 比較例B3 | 無序相  | 1.7          | 18.34          | 28.16          | 33.66          | 46.17          |
| 比較例B4 | 無序相  | 3.2          | 18.38          | 28.23          | 33.68          | 46.17          |
| 比較例B5 | 有序相  | 1.3          | 18.12<br>18.50 | 28.04<br>28.37 | 33.34<br>34.02 | 45.88<br>46.44 |
| 比較例B6 | 有序相  | 1.3          | 18.12<br>18.50 | 28.04<br>28.37 | 33.34<br>34.02 | 45.88<br>46.44 |

[表8]

|       | 初始性能     |              |             | 加速還原評價100組後 |              |             | 加速還原評價200組後 |              |             |
|-------|----------|--------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|--------------|-------------|
|       | 轉化率<br>% | 丙烯腈<br>選擇率 % | 丙烯腈<br>產率 % | 轉化率<br>%    | 丙烯腈<br>選擇率 % | 丙烯腈<br>產率 % | 轉化率<br>%    | 丙烯腈<br>選擇率 % | 丙烯腈<br>產率 % |
| 實施例B1 | 99.2     | 87.3         | 86.6        | 99.1        | 87.4         | 86.6        | 99.1        | 87.3         | 86.5        |
| 實施例B2 | 99.2     | 87.1         | 86.4        | 99.1        | 87.0         | 86.2        | 99.0        | 87.0         | 86.1        |
| 實施例B3 | 99.3     | 86.3         | 85.7        | 99.1        | 85.5         | 84.7        | 99.0        | 85.2         | 84.3        |

|       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 實施例B4 | 99.3 | 86.8 | 86.2 | 99.1 | 86.6 | 85.8 | 99.0 | 86.6 | 85.7 |
| 實施例B5 | 99.1 | 86.0 | 85.2 | 99.0 | 85.8 | 84.9 | 98.5 | 85.2 | 83.9 |
| 實施例B6 | 99.3 | 86.6 | 86.0 | 99.1 | 86.3 | 85.5 | 99.0 | 86.1 | 85.2 |
| 實施例B7 | 99.2 | 85.8 | 85.1 | 98.6 | 85.4 | 84.2 | 98.3 | 85.0 | 83.6 |
| 比較例B1 | 99.1 | 77.0 | 76.3 | 90.3 | 71.2 | 64.3 | 85.0 | 66.3 | 56.4 |
| 比較例B2 | 99.2 | 87.2 | 86.5 | 88.7 | 82.0 | 72.7 | 79.0 | 76.0 | 60.0 |
| 比較例B3 | 99.0 | 85.0 | 84.2 | 92.0 | 81.0 | 74.5 | 89.3 | 78.0 | 69.7 |
| 比較例B4 | 99.0 | 83.0 | 82.2 | 90.3 | 73.6 | 66.5 | 84.6 | 70.8 | 59.9 |
| 比較例B5 | 99.0 | 77.2 | 76.4 | 89.8 | 71.8 | 64.5 | 84.6 | 67.9 | 57.4 |

[表9]

|       | 初始性能     |                |               | 加速還原評價100組後 |                |               | 加速還原評價200組後 |                |               |
|-------|----------|----------------|---------------|-------------|----------------|---------------|-------------|----------------|---------------|
|       | 轉化率<br>% | 甲基丙烯酸<br>選擇率 % | 甲基丙烯酸<br>產率 % | 轉化率<br>%    | 甲基丙烯酸<br>選擇率 % | 甲基丙烯酸<br>產率 % | 轉化率<br>%    | 甲基丙烯酸<br>選擇率 % | 甲基丙烯酸<br>產率 % |
| 實施例B8 | 99.2     | 83.0           | 82.3          | 99.1        | 82.9           | 82.2          | 99.1        | 82.8           | 82.1          |
| 比較例B6 | 99.2     | 74.0           | 73.4          | 89.8        | 71.0           | 63.8          | 84.5        | 87.0           | 73.5          |

### < 實施例B1及比較例B1中所獲得之催化劑之X射線繞射波峰 >

將實施例B1及比較例B1中所獲得之催化劑之X射線繞射波峰示於圖9。又，將圖9中之X射線繞射波峰之 $2\theta = 15 \sim 30^\circ$ 之範圍之放大圖示於圖10，且將 $2\theta = 30 \sim 50^\circ$ 之範圍之放大圖示於圖11。根據圖9及10，於實施例B1中所獲得之催化劑之X射線繞射中，至少於 $2\theta = 18.28^\circ(101)$ 面、 $28.16^\circ(112)$ 面、 $33.60^\circ(200)$ 面、 $46.00^\circ$ 表示波峰， $2\theta = 33.60^\circ$ 之波峰強度Ia與 $2\theta = 34.06^\circ$ 之波峰強度Ib之強度比(Ia/Ib) = 3.3，從而可判斷實施例B1中所獲得之催化劑中生成有無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之結晶結構。

另一方面，於比較例B1中所獲得之催化劑之X射線繞射中，於 $18.30^\circ \pm 0.05^\circ(101)$ 面、 $28.20^\circ \pm 0.05^\circ(112)$ 面、 $33.65^\circ \pm 0.05^\circ(200)$ 面、 $46.15^\circ \pm 0.05^\circ(204)$ 面未表示波峰。即，可判斷比較例B1中所獲得之催化劑中未生成有無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之結晶結構。

若將實施例B1與比較例B1中所獲得之催化劑之X射線繞射進行比

較，則關於實施例B1中所獲得之催化劑之 $18.34^\circ(101)$ 面之波峰，比較例B1中所獲得之催化劑於 $18.10^\circ(310)$ 面及 $18.45^\circ(111)$ 面觀測到波峰分裂，關於實施例B1中所獲得之催化劑之 $28.20^\circ \pm 0.2^\circ(112)$ 面之波峰，比較例B1中所獲得之催化劑於 $28.00^\circ(221)$ 面及 $28.35^\circ(42-1)$ 面觀測到波峰分裂，關於實施例B1中所獲得之催化劑之 $33.65^\circ \pm 0.2^\circ(200)$ 面之波峰，比較例B1中所獲得之催化劑於 $33.30^\circ(600)$ 面及 $34.10^\circ(202)$ 面觀測到波峰分裂，關於實施例B1中所獲得之催化劑之 $46.15^\circ \pm 0.2^\circ(204)$ 面之波峰，比較例B1中所獲得之催化劑於 $45.90^\circ(640)$ 面及 $46.45^\circ(242)$ 面觀測到波峰分裂。 $2\theta = 33.60^\circ$ 之波峰強度Ia與 $2\theta = 34.06^\circ$ 之波峰強度Ib之強度比(Ia/Ib) = 1.0，從而可判斷實施例B1中所獲得之催化劑中生成有無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之結晶結構。與此相對，可判斷比較例B1中所獲得之催化劑中生成有有序相，而非無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 。

以下，藉由實施例C，對第3實施形態進行更詳細說明，但第3實施形態並不限定於該等實施例C。再者，氧化物催化劑中之氧原子之原子比係根據其他元素之原子價條件而決定，於實施例C及比較例C中，表示催化劑之組成之式中，省略氧原子之原子比。又，氧化物催化劑中之各元素之組成比係根據饋入之組成比而算出。

於實施例C及比較例C中，為表示反應成績所使用之轉化率、選擇率、產率係根據次式作出定義。再者，所謂式中之「原料之莫耳數」係指烯烴及/或醇之莫耳數。

轉化率(%) = (所反應之烯烴及/或醇之莫耳數/所供給之烯烴及/或醇之莫耳數) × 100

選擇率(%) = (所生成之不飽和醛之莫耳數/所反應之烯烴及/或醇之莫耳數) × 100

產率(%) = (所生成之不飽和醛之莫耳數/所供給之烯烴及/或醇之莫耳數) × 100

## [實施例C1]

將含有26質量%之二氧化矽1次粒子之平均粒徑為44 nm之SiO<sub>2</sub>的濃度40質量%之二氧化矽溶膠125.0 g、含有30質量%之二氧化矽1次粒子之平均粒徑為12 nm之SiO<sub>2</sub>的濃度34質量%之水性二氧化矽溶膠147.1 g及水61.3 g進行混合而獲得30質量%之二氧化矽原料。

使約90℃之溫水211.9 g中溶解七鉬酸銨70.6 g(A液)。又，使硝酸鉍32.3 g、硝酸銻28.7 g、硝酸鐵45.6 g、硝酸銻1.03 g及硝酸鈷29.2 g溶解於18質量%之硝酸水溶液40.9 g中，添加約90℃之溫水190.3 g(B液)。

將上述二氧化矽原料及A液與B液之兩液進行混合，在約55℃下進行攪拌混合約4小時左右而獲得原料漿料。將該原料漿料送入噴霧乾燥器內，在入口溫度250℃、出口溫度約140℃下進行噴霧乾燥，獲得氧化物催化劑前驅物。將所獲得之氧化物催化劑前驅物，於空氣中以1 h以上自100℃升溫至200℃為止，以合計2 h升溫至250℃為止後，在250℃下保持3小時而獲得預焙燒體。將所獲得之預焙燒體，於空氣中在600℃下進行正式焙燒3小時，獲得氧化物催化劑。將所獲得之氧化物催化劑之組成示於表10。

使用如上所述獲得之氧化物催化劑而製造不飽和醛。具體而言，將氧化物催化劑40 g填充到內徑25 mm之維柯玻璃製流動層反應管內，向該反應管，以流量595 cm<sup>2</sup>/min(NTP換算)供給莫耳比組成爲異丁烯/空氣/氮氣 = 1/8.1/平衡之原料混合氣體(異丁烯濃度 = 8體積%)，在反應溫度440℃、反應壓力0.05 MPa之條件下進行甲基丙烯醛合成反應。將此時之反應器出口氧濃度、氧化物催化劑與混合氣體之接觸時間、反應評價結果示於表11。

## [實施例C2]

使用與實施例C1相同之氧化物催化劑40 g，以流量725

cm<sup>2</sup>/min(NTP換算)供給原料混合氣體之莫耳比組成爲異丁烯/空氣/氮氣 = 1/8.8/平衡之原料混合氣體(異丁烯濃度 = 8體積%)，在反應溫度 430℃、反應壓力 0.05 MPa 之條件下進行甲基丙烯醛合成反應。將此時之出口氧濃度、催化劑與混合氣體之接觸時間、反應評價結果示於表 11。

#### [實施例 C3]

使用與實施例 C1 相同之氧化物催化劑 30 g，以流量 794 cm<sup>2</sup>/min(NTP換算)供給原料混合氣體之莫耳比組成爲異丁烯/空氣/氮氣 = 1/9.4/平衡之原料混合氣體(異丁烯濃度 = 8體積%)，在反應溫度 440℃、反應壓力 0.05 MPa 之條件下進行甲基丙烯醛合成反應。將此時之出口氧濃度、催化劑與混合氣體之接觸時間、反應評價結果示於表 11。

#### [實施例 C4]

使用與實施例 C1 相同之氧化物催化劑 40 g，以流量 595 cm<sup>2</sup>/min(NTP換算)供給原料混合氣體之莫耳比組成爲異丁烯/空氣/氮氣 = 1/7.9/平衡之原料混合氣體(異丁烯濃度 = 8體積%)，在反應溫度 440℃、反應壓力 0.05 MPa 之條件下進行甲基丙烯醛合成反應。將此時之出口氧濃度、催化劑與混合氣體之接觸時間、反應評價結果示於表 11。

#### [實施例 C5]

使用與實施例 C1 相同之氧化物催化劑 40 g，以流量 625 cm<sup>2</sup>/min(NTP換算)供給原料混合氣體之莫耳比組成爲異丁烯/空氣/氮氣 = 1/9.5/平衡之原料混合氣體(異丁烯濃度 = 8體積%)，在反應溫度 440℃、反應壓力 0.05 MPa 之條件下進行甲基丙烯醛合成反應。將此時之出口氧濃度、催化劑與混合氣體之接觸時間、反應評價結果示於表 11。

## [實施例C6]

使用與實施例C1相同之氧化物催化劑35 g，以流量595 cm<sup>2</sup>/min(NTP換算)供給原料混合氣體之莫耳比組成爲異丁烯/空氣/氮氣 = 1/8.8/平衡之原料混合氣體(異丁烯濃度 = 8體積%)，在反應溫度460℃、反應壓力0.05 MPa之條件下進行甲基丙烯醛合成反應。將此時之出口氧濃度、催化劑與混合氣體之接觸時間、反應評價結果示於表11。

## [實施例C7]

使用與實施例C1相同之氧化物催化劑40 g，以流量595 cm<sup>2</sup>/min(NTP換算)供給原料混合氣體之莫耳比組成爲異丁烯/空氣/氮氣 = 1/8.1/平衡之原料混合氣體(異丁烯濃度 = 8體積%)，在反應溫度400℃、反應壓力0.05 MPa之條件下進行甲基丙烯醛合成反應。將此時之出口氧濃度、催化劑與混合氣體之接觸時間、反應評價結果示於表11。

## [實施例C8]

將含有26質量%之二氧化矽1次粒子之平均粒徑爲44 nm之SiO<sub>2</sub>的濃度40質量%之二氧化矽溶膠125.0 g、含有30質量%之二氧化矽1次粒子之平均粒徑爲12 nm之SiO<sub>2</sub>的濃度34質量%之水性二氧化矽溶膠147.1 g及水61.3 g進行混合而獲得30質量%之二氧化矽原料。

使約90℃之溫水211.8 g中溶解七鉬酸銨70.6 g(A液)。又，使硝酸鉍25.8 g、硝酸銻18.6 g、硝酸釧18.7 g、硝酸鐵42.9 g、硝酸銩1.03 g及硝酸鈷31.1 g溶解於18質量%之硝酸水溶液37.5 g中，添加約90℃之溫水157.5 g(B液)。

將上述二氧化矽原料及A液與B液之兩液進行混合，在約55℃下進行攪拌混合約4小時左右而獲得原料漿料。將該原料漿料送入噴霧乾燥器內，在入口溫度250℃、出口溫度約140℃下進行噴霧乾燥，獲

得氧化物催化劑前驅物。將所獲得之氧化物催化劑前驅物，於空氣中以1 h以上自100℃升溫至200℃為止，以合計2 h升溫至250℃為止後，在250℃下保持3小時而獲得預焙燒體。將所獲得之預焙燒體，於空氣中在590℃下進行正式焙燒3小時，獲得氧化物催化劑。將氧化物催化劑之組成示於表10。

使用如上所述獲得之氧化物催化劑而製造不飽和醛。具體而言，將氧化物催化劑40 g填充到內徑25 mm之維柯玻璃製流動層反應管內，向該反應管，以流量595 cm<sup>3</sup>/min(NTP換算)供給莫耳比組成爲異丁烯/空氣/氮氣 = 1/8.1/平衡之原料混合氣體(異丁烯濃度 = 8體積%)，在反應溫度440℃、反應壓力0.05 MPa之條件下進行甲基丙烯醛合成反應。將此時之出口氧濃度、催化劑與混合氣體之接觸時間、反應評價結果示於表11。

#### [實施例C9]

將含有26質量%之二氧化矽1次粒子之平均粒徑爲44 nm之SiO<sub>2</sub>的濃度40質量%之二氧化矽溶膠125.0 g、含有30質量%之二氧化矽1次粒子之平均粒徑爲12 nm之SiO<sub>2</sub>的濃度34質量%之水性二氧化矽溶膠147.1 g及水61.3 g進行混合而獲得30質量%之二氧化矽原料。

使約90℃之溫水214.5 g中溶解七鉬酸銨71.5 g(A液)。又，使硝酸鉍18.0 g、硝酸鈾39.2 g、硝酸鎳4.9 g、硝酸鎂3.4 g、硝酸鐵43.4 g、硝酸鉀1.48 g及硝酸鈷31.6 g溶解於18質量%之硝酸水溶液41.6 g中，添加約90℃之溫水192.3 g(B液)。

將上述二氧化矽原料及A液與B液之兩液進行混合，在約55℃下進行攪拌混合約4小時左右而獲得原料漿料。將該原料漿料送入噴霧乾燥器內，在入口溫度250℃、出口溫度約140℃下進行噴霧乾燥，獲得氧化物催化劑前驅物。將所獲得之氧化物催化劑前驅物，於空氣中以1 h以上自100℃升溫至200℃為止，以合計2 h升溫至250℃為止後，

在250℃下保持3小時而獲得預焙燒體。將所獲得之預焙燒體，於空氣中在580℃下進行正式焙燒3小時，獲得氧化物催化劑。將氧化物催化劑之組成示於表10。

使用如上所述獲得之氧化物催化劑而製造不飽和醛。具體而言，將氧化物催化劑40 g填充到內徑25 mm之維柯玻璃製流動層反應管內，向該反應管，以流量595 cm<sup>2</sup>/min(NTP換算)供給莫耳比組成爲異丁烯/空氣/氬氣 = 1/8.1/平衡之原料混合氣體(異丁烯濃度 = 8體積%)，在反應溫度440℃、反應壓力0.05 MPa之條件下進行甲基丙烯醛合成反應。將此時之出口氧濃度、催化劑與混合氣體之接觸時間、反應評價結果示於表11。

#### [實施例C10]

使用與實施例C1相同之氧化物催化劑40 g，以流量595 cm<sup>2</sup>/min(NTP換算)供給原料混合氣體之莫耳比組成爲異丁烯/空氣/氬氣 = 1/10.2/平衡之原料混合氣體(異丁烯濃度 = 8體積%)，在反應溫度440℃、反應壓力0.05 MPa之條件下進行甲基丙烯醛合成反應。將此時之出口氧濃度、催化劑與混合氣體之接觸時間、反應評價結果示於表11。

#### [比較例C1]

將含有26質量%之二氧化矽1次粒子之平均粒徑爲44 nm之SiO<sub>2</sub>的濃度40質量%之二氧化矽溶膠125.0 g、含有30質量%之二氧化矽1次粒子之平均粒徑爲12 nm之SiO<sub>2</sub>的濃度34質量%之水性二氧化矽溶膠147.1 g及水61.3 g進行混合而獲得30質量%之二氧化矽原料。

使約90℃之溫水221.4 g中溶解七鉬酸鉍73.8 g(A液)。又，使硝酸鉍27.0 g、硝酸鈾6.0 g、硝酸鐵14.0 g、硝酸鉍2.68 g、硝酸鉀0.70 g及硝酸鈷81.4 g溶解於18質量%之硝酸水溶液40.4 g中，添加約90℃之溫水175.3 g(B液)。

將上述二氧化矽原料及A液與B液之兩液進行混合，在約55℃下進行攪拌混合約4小時左右而獲得原料漿料。將該原料漿料送入噴霧乾燥器內，在入口溫度250℃、出口溫度約140℃下進行噴霧乾燥，獲得氧化物催化劑前驅物。將所獲得之氧化物催化劑前驅物，於空氣中以2 h升溫至250℃為止後，在250℃下保持3小時而獲得預焙燒體。將所獲得之預焙燒體，於空氣中在570℃下進行正式焙燒2小時，獲得氧化物催化劑。將氧化物催化劑之組成示於表10。

使用如上所述獲得之氧化物催化劑而製造不飽和醛。具體而言，將氧化物催化劑40 g填充到內徑25 mm之維柯玻璃製流動層反應管內，向該反應管，以流量595 cm<sup>2</sup>/min(NTP換算)供給莫耳比組成爲異丁烯/空氣/氮氣 = 1/8.1/平衡之原料混合氣體(異丁烯濃度 = 8體積%)，在反應溫度440℃、反應壓力0.05 MPa之條件下進行甲基丙烯醛合成反應。將此時之出口氧濃度、催化劑與混合氣體之接觸時間、反應評價結果示於表11。

#### [比較例C2]

將含有26質量%之二氧化矽1次粒子之平均粒徑爲44 nm之SiO<sub>2</sub>的濃度40質量%之二氧化矽溶膠125.0 g、含有30質量%之二氧化矽1次粒子之平均粒徑爲12 nm之SiO<sub>2</sub>的濃度34質量%之水性二氧化矽溶膠147.1 g及水61.3 g進行混合而獲得30質量%之二氧化矽原料。

使約90℃之溫水202.8 g中溶解七鉬酸鉍67.6 g(A液)。又，使硝酸鉍61.7 g、硝酸鐵43.6 g、硝酸鉍0.98 g及硝酸鈷28.0 g溶解於18質量%之硝酸水溶液40.3 g中，添加約90℃之溫水195.7 g(B液)。

將上述二氧化矽原料及A液與B液之兩液進行混合，在約55℃下進行攪拌混合約4小時左右而獲得原料漿料。將該原料漿料送入噴霧乾燥器內，在入口溫度250℃、出口溫度約140℃下進行噴霧乾燥，獲得氧化物催化劑前驅物。將所獲得之氧化物催化劑前驅物，於空氣中

以2 h升溫至250℃爲止後，在250℃下保持3小時而獲得預焙燒體。將所獲得之預焙燒體，於空氣中在600℃下進行正式焙燒3小時，獲得氧化物催化劑。將所獲得之氧化物催化劑之組成示於表10。

使用如上所述獲得之氧化物催化劑而製造不飽和醛。具體而言，將氧化物催化劑40 g填充到內徑25 mm之維柯玻璃製流動層反應管內，向該反應管，以流量595 cm<sup>2</sup>/min(NTP換算)供給莫耳比組成爲異丁烯/空氣/氬氣 = 1/8.1/平衡之原料混合氣體(異丁烯濃度 = 8體積%)，在反應溫度440℃、反應壓力0.05 MPa之條件下進行甲基丙烯醛合成反應。將此時之反應器出口氧濃度、氧化物催化劑與混合氣體之接觸時間、反應評價結果示於表11。

[表10]

| 編號     | 原子組成 |     |     |     |                  |                  |                 |       | SiO <sub>2</sub> 載體量<br>wt% | 結晶結構 |
|--------|------|-----|-----|-----|------------------|------------------|-----------------|-------|-----------------------------|------|
|        | Mo   | Bi  | Fe  | Co  | 元素A              | 元素B              | 元素C             | Fe/Co |                             |      |
| 實施例C1  | 12.0 | 2.0 | 3.4 | 3.0 | Ce 2.0           |                  | Cs 0.16         | 1.13  | 50                          | 無序相  |
| 實施例C2  | 12.0 | 2.0 | 3.4 | 3.0 | Ce 2.0           |                  | Cs 0.16         | 1.13  | 50                          | 無序相  |
| 實施例C3  | 12.0 | 2.0 | 3.4 | 3.0 | Ce 2.0           |                  | Cs 0.16         | 1.13  | 50                          | 無序相  |
| 實施例C4  | 12.0 | 2.0 | 3.4 | 3.0 | Ce 2.0           |                  | Cs 0.16         | 1.13  | 50                          | 無序相  |
| 實施例C5  | 12.0 | 2.0 | 3.4 | 3.0 | Ce 2.0           |                  | Cs 0.16         | 1.13  | 50                          | 無序相  |
| 實施例C6  | 12.0 | 2.0 | 3.4 | 3.0 | Ce 2.0           |                  | Cs 0.16         | 1.13  | 50                          | 無序相  |
| 實施例C7  | 12.0 | 2.0 | 3.4 | 3.0 | Ce 2.0           |                  | Cs 0.16         | 1.13  | 50                          | 無序相  |
| 實施例C8  | 12.0 | 1.6 | 3.2 | 3.2 | Ce 1.3<br>La 1.3 |                  | Cs 0.16         | 1.00  | 50                          | 無序相  |
| 實施例C9  | 12.0 | 1.1 | 3.2 | 3.2 | Ce 2.7           | Ni 0.5<br>Mg 0.4 | Rb 0.30         | 1.00  | 50                          | 無序相  |
| 實施例C10 | 12.0 | 2.0 | 3.4 | 3.0 | Ce 2.0           |                  | Cs 0.16         | 1.13  | 50                          | 無序相  |
| 比較例C1  | 12.0 | 1.6 | 1.0 | 8.0 | Ce 0.4           |                  | Cs 0.4<br>K 0.2 | 0.13  | 50                          | 有序相  |
| 比較例C2  | 12.0 | 4.0 | 3.4 | 3.0 |                  |                  | Cs 0.16         | 1.13  | 50                          | 有序相  |

[表11]

|       | 溫度<br>℃ | 出口氧濃度<br>體積 % | 接觸時間 $\theta$<br>秒 | 轉化率<br>% | 甲基丙烯醛<br>選擇率 % | 甲基丙烯醛<br>產率 % |
|-------|---------|---------------|--------------------|----------|----------------|---------------|
| 實施例C1 | 440     | 0.05          | 2.3                | 99.1     | 74.2           | 73.5          |
| 實施例C2 | 430     | 0.1           | 1.9                | 99.1     | 73.8           | 73.1          |

|        |     |      |     |      |      |      |
|--------|-----|------|-----|------|------|------|
| 實施例C3  | 440 | 0.15 | 1.3 | 99.0 | 72.7 | 72.0 |
| 實施例C4  | 440 | 0.03 | 2.3 | 99.2 | 71.8 | 71.2 |
| 實施例C5  | 440 | 0.4  | 2.2 | 99.2 | 70.1 | 69.5 |
| 實施例C6  | 460 | 0.1  | 2.0 | 99.0 | 70.7 | 70.0 |
| 實施例C7  | 400 | 0.05 | 2.4 | 99.3 | 70.2 | 69.7 |
| 實施例C8  | 440 | 0.05 | 2.3 | 99.1 | 74.5 | 73.8 |
| 實施例C9  | 440 | 0.05 | 2.3 | 99.2 | 74.4 | 73.8 |
| 實施例C10 | 440 | 0.6  | 2.3 | 99.2 | 68.2 | 67.7 |
| 比較例C1  | 440 | 0.05 | 2.3 | 90.1 | 70.0 | 63.1 |
| 比較例C2  | 440 | 0.05 | 2.5 | 99.1 | 66.5 | 65.9 |

### < 粉末X射線繞射(XRD)之測定 >

若對氧化物催化劑，利用X射線繞射(XRD)測定X射線繞射角 $2\theta = 5^\circ \sim 60^\circ$ 之範圍，則含有Co及Mo之複合氧化物之(002)面之X射線繞射角( $2\theta$ )所引起之波峰表示於 $26.46^\circ \pm 0.02^\circ$ 。若該Co與Mo之複合氧化物中固溶有2價鐵Fe進行複合，則由於 $\text{Co}^{2+}$ 與 $\text{Fe}^{2+}$ 之離子半徑之不同而引起該波峰之移位。因成為固溶有2價之Fe進行複合化之結構，故而含有Co、Mo及2價之Fe的複合氧化物所引起之波峰並不顯示於 $26.46^\circ$ ，而是以移位值為 $\alpha^\circ$ 顯示於 $26.46^\circ - \alpha^\circ (0 < \alpha)$ 。若於 $26.30 \sim 26.40$ 之範圍內存在波峰，則判斷為生成有 $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Fe}^{2+}$ -Mo-O之3成分之結晶。

基於以上，進行XRD之測定。XRD之測定係測定規定National Institute of Standards & Technology作為標準參照物質660時之 $\text{LaB}_6$ 化合物之(111)面、(200)面，以使各個測定值依序成為 $37.441^\circ$ 、 $43.506^\circ$ 之方式進行標準化。

作為XRD之測定裝置，使用Bruker・D8 ADVANCE。設定XRD之測定條件為X射線輸出：40 kV-40 mA，發散狹縫(DS)： $0.3^\circ$ ，Step幅度： $0.01^\circ/\text{step}$ ，計數Time：2.0 sec，測定範圍： $2\theta = 5^\circ \sim 45^\circ$ 。

圖12中表示實施例C1之烯烴之氣相接觸氧化反應前與反應後之氧化物催化劑之XRD( $2\theta = 10 \sim 60^\circ$ )，圖13中表示圖12之 $2\theta = 25 \sim 27^\circ$

中之放大圖。於實施例C1之烯烴之氣相接觸氧化反應前之氧化物催化劑之XRD中，源自 $\text{CoMoO}_4(002)$ 之波峰為 $2\theta = 26.46^\circ$ ，反應後之氧化物催化劑之源自 $\text{CoMoO}_4(002)$ 之波峰為 $2\theta = 26.34^\circ$ ，從而知曉 $\text{CoMoO}_4$ 中固溶有2價之Fe。

圖14中表示比較例C1之烯烴之氣相接觸氧化反應前與反應後之氧化物催化劑之XRD( $2\theta = 10 \sim 60^\circ$ )，圖15中表示圖14之 $2\theta = 25 \sim 27^\circ$ 中之放大圖。於比較例C1之烯烴之氣相接觸氧化反應前之氧化物催化劑之XRD中，源自 $\text{CoMoO}_4(002)$ 之波峰為 $2\theta = 26.46^\circ$ ，反應後之氧化物催化劑之源自 $\text{CoMoO}_4(002)$ 之波峰為 $2\theta = 26.46^\circ$ ，從而知曉 $\text{CoMoO}_4$ 中未固溶有2價之Fe。認為其原因在於：鐵對鈷之原子比 $b/c$ 不滿足 $b/c \geq 1$ 。

< 實施例C1及比較例C2中所獲得之催化劑之X射線繞射波峰 >

將實施例C1及比較例C2中所獲得之催化劑之X射線繞射波峰示於圖16。根據圖16，於實施例C1中所獲得之催化劑之X射線繞射中，至少於 $2\theta = 18.32^\circ(101)$ 面、 $28.18^\circ(112)$ 面、 $33.66^\circ(200)$ 面、 $46.12^\circ$ 表示波峰， $2\theta = 33.66^\circ$ 之波峰強度 $I_a$ 與 $2\theta = 34.06^\circ$ 之波峰強度 $I_b$ 之強度比 $(I_a/I_b) = 3.2$ ，從而可判斷實施例C1中所獲得之催化劑中生成有無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之結晶結構。

於比較例C2中所獲得之催化劑之X射線繞射中，於 $18.30^\circ \pm 0.05^\circ(101)$ 面、 $28.20^\circ \pm 0.05^\circ(112)$ 面、 $33.65^\circ \pm 0.05^\circ(200)$ 面、 $46.15^\circ \pm 0.05^\circ(204)$ 面未表示波峰。即，可判斷比較例C2中所獲得之催化劑中未生成有無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 之結晶結構。

若將實施例C1與比較例C2中所獲得之催化劑之X射線繞射進行比較，則關於實施例C1中所獲得之催化劑之 $18.30^\circ \pm 0.05^\circ(101)$ 面之波峰，比較例C2中所獲得之催化劑於 $18.06^\circ(310)$ 面及 $18.44^\circ(111)$ 面觀測到波峰分裂，關於實施例C1中所獲得之催化劑之 $28.20^\circ \pm 0.05^\circ(112)$ 面

之波峰，比較例C2中所獲得之催化劑於 $28.00^\circ(221)$ 面及 $28.32^\circ(42-1)$ 面觀測到波峰分裂，關於實施例C1中所獲得之催化劑之 $33.65^\circ \pm 0.05^\circ(200)$ 面之波峰，比較例C2中所獲得之催化劑於 $33.52^\circ(600)$ 面及 $33.98^\circ(202)$ 面觀測到波峰分裂，關於實施例C1中所獲得之催化劑之 $46.15^\circ \pm 0.05^\circ(204)$ 面之波峰，比較例C2中所獲得之催化劑於 $45.82^\circ(640)$ 面及 $46.40^\circ(242)$ 面觀測到波峰分裂。 $2\theta = 33.52^\circ$ 之波峰強度Ia與 $2\theta = 33.98^\circ$ 之波峰強度Ib之強度比(Ia/Ib)=0.94，從而可判斷比較例C2中所獲得之催化劑中生成有有序相，而非無序相 $\text{Bi}_{3-x}\text{A}_x\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 。

本申請案係基於2012年9月28日向日本專利廳提出申請之日本專利申請案(日本專利特願2012-216071)、2012年11月19日向日本專利廳提出申請之日本專利申請案(日本專利特願2012-253243)、以及2013年2月22日向日本專利廳提出申請之日本專利申請案(日本專利特願2013-033663)而成者，將其內容作為參考引用於此。

[產業上之可利用性]

本發明具有作為由烯烴及/或醇製造不飽和醛或二烯烴時所使用之氧化物催化劑的產業上之可利用性。

#### 【符號說明】

無

## 申請專利範圍

1. 一種氧化物催化劑，其係由烯烴及/或醇製造不飽和醛、二烯烴或不飽和腈時所使用者，且滿足下述(1)~(3)：

(1)含有鉬、鉍、鐵、鈷及離子半徑大於0.96 Å之元素A(其中，鉀、銻及銣除外)；

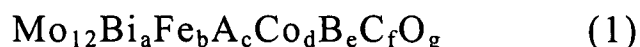
(2)上述鉍相對於上述鉬12原子之原子比 $a$ 為 $1 \leq a \leq 5$ ，上述鐵相對於上述鉬12原子之原子比 $b$ 為 $1.5 \leq b \leq 6$ ，上述元素A相對於上述鉬12原子之原子比 $c$ 為 $1 \leq c \leq 5$ ，上述鈷相對於上述鉬12原子之原子比 $d$ 為 $1 \leq d \leq 8$ ；

(3)含有無序相，該無序相包含含有上述鉬、上述鉍、上述鐵及上述元素A之結晶系。

2. 如請求項1之氧化物催化劑，其中X射線繞射中之繞射角( $2\theta$ )在 $18.30^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $28.20^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $33.65^\circ \pm 0.2^\circ$ 及 $46.15^\circ \pm 0.2^\circ$ 之範圍內具有單一波峰，且

$2\theta = 33.65^\circ \pm 0.2^\circ$ 之波峰a之強度( $I_a$ )與 $2\theta = 34.10^\circ \pm 0.2^\circ$ 之波峰b之強度( $I_b$ )之強度比( $I_a/I_b$ )為2.0以上。

3. 如請求項1或2之氧化物催化劑，其具有下述組成式(1)所表示之組成：



(式中，Mo為鉬，Bi為鉍，Fe為鐵，元素A為離子半徑大於0.96 Å之元素(其中，鉀、銻及銣除外)，Co為鈷，元素B為選自由鎂、鋅、銅、鎳、錳、鉻及錫所組成之群中之至少1種元素，元素C為選自由鉀、銻及銣所組成之群中之至少1種元素， $a \sim g$ 為各元素相對於Mo 12原子之原子比，Bi相對於Mo 12原子之原子比 $a$ 為 $1 \leq a \leq 5$ ，Fe相對於Mo 12原子之原子比 $b$ 為 $1.5 \leq b \leq 6$ ，

元素A相對於Mo 12原子之原子比 $c$ 為 $1 \leq c \leq 5$ ，Co相對於Mo 12原子之原子比 $d$ 為 $1 \leq d \leq 8$ ，元素B相對於Mo 12原子之原子比 $e$ 為 $0 \leq e < 3$ ，元素C相對於Mo 12原子之原子比 $f$ 為 $0 \leq f \leq 2$ ，Fe/Co之比為 $0.8 \leq b/d$ ， $g$ 為根據除氧以外之構成元素之原子價所決定之氧之原子數)。

4. 如請求項1至3中任一項之氧化物催化劑，其進而含有選自由二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦及氧化鋯所組成之群中之至少1種作為載體。

5. 一種氧化物催化劑之製造方法，其包括：

混合步驟，其將構成含有鉬、鈹、鐵、鈷及離子半徑大於0.96 Å之元素A(其中，鉀、銫及銣除外)之催化劑之原料進行混合而獲得原料漿料；

乾燥步驟，其將所獲得之該原料漿料進行乾燥而獲得乾燥體；以及

焙燒步驟，其將所獲得之該乾燥體進行焙燒；且

上述焙燒步驟包括將上述乾燥體歷時1小時以上自100°C緩慢升溫至200°C為止之升溫步驟。

6. 如請求項5之氧化物催化劑之製造方法，其中上述原料漿料之pH值為8以下。

7. 如請求項5或6之氧化物催化劑之製造方法，其中上述焙燒步驟包括：

預焙燒步驟，其在200~300°C之溫度下進行預焙燒而獲得預焙燒體；以及

正式焙燒步驟，其將所獲得之預焙燒體在300°C以上之溫度下進行正式焙燒而獲得催化劑。

8. 一種不飽和醛之製造方法，其包括不飽和醛製造步驟，係使用

如請求項1至4中任一項之氧化物催化劑，將烯烴及/或醇進行氧化而獲得不飽和醛。

9. 如請求項8之不飽和醛之製造方法，其中上述烯烴及/或上述醇為選自由丙烯、異丁烯、丙醇、異丙醇、異丁醇及第三丁醇所組成之群中之至少1種。
10. 如請求項8或9之不飽和醛之製造方法，其中上述不飽和醛製造步驟包括流出步驟，係於流動層反應器中，使上述烯烴及/或上述醇與氧源進行氣相接觸氧化反應，自上述流動層反應器流出含有上述不飽和醛之生成氣體。
11. 如請求項8至10中任一項之不飽和醛之製造方法，其中  
上述氣相接觸氧化反應之反應溫度為400～500℃，  
自上述流動層反應器流出之上述生成氣體中之氧濃度為0.03～0.5體積%。
12. 一種二烯烴之製造方法，其包括二烯烴製造步驟，係使用如請求項1至4中任一項之氧化物催化劑，將碳數4以上之單烯烴進行氧化而獲得二烯烴。
13. 一種不飽和腈之製造方法，其包括不飽和腈製造步驟，係使用如請求項1至4中任一項之氧化物催化劑，於流動層反應器內，使選自由丙烯、異丁烯、丙醇、異丙醇、異丁醇及第三丁醇所組成之群中之1種以上、分子狀氧及氨進行反應而獲得不飽和腈。

圖式

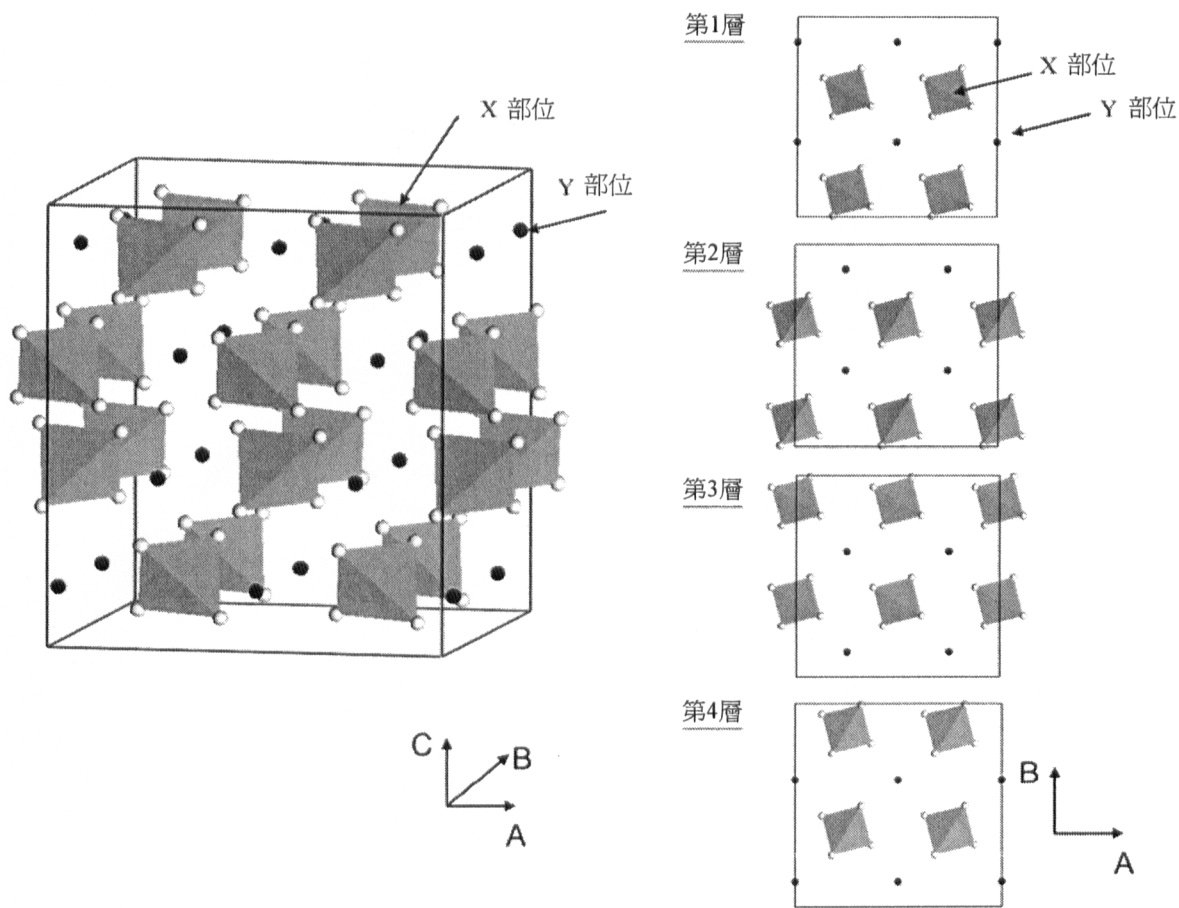


圖1

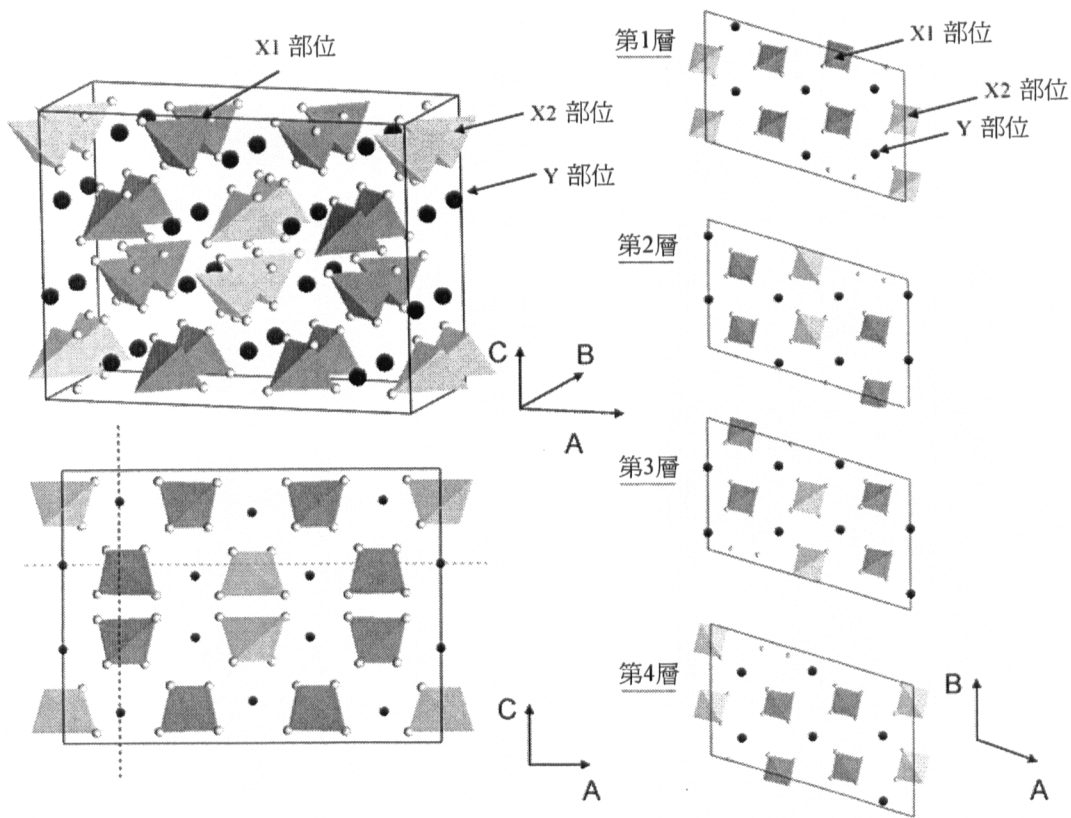


圖2

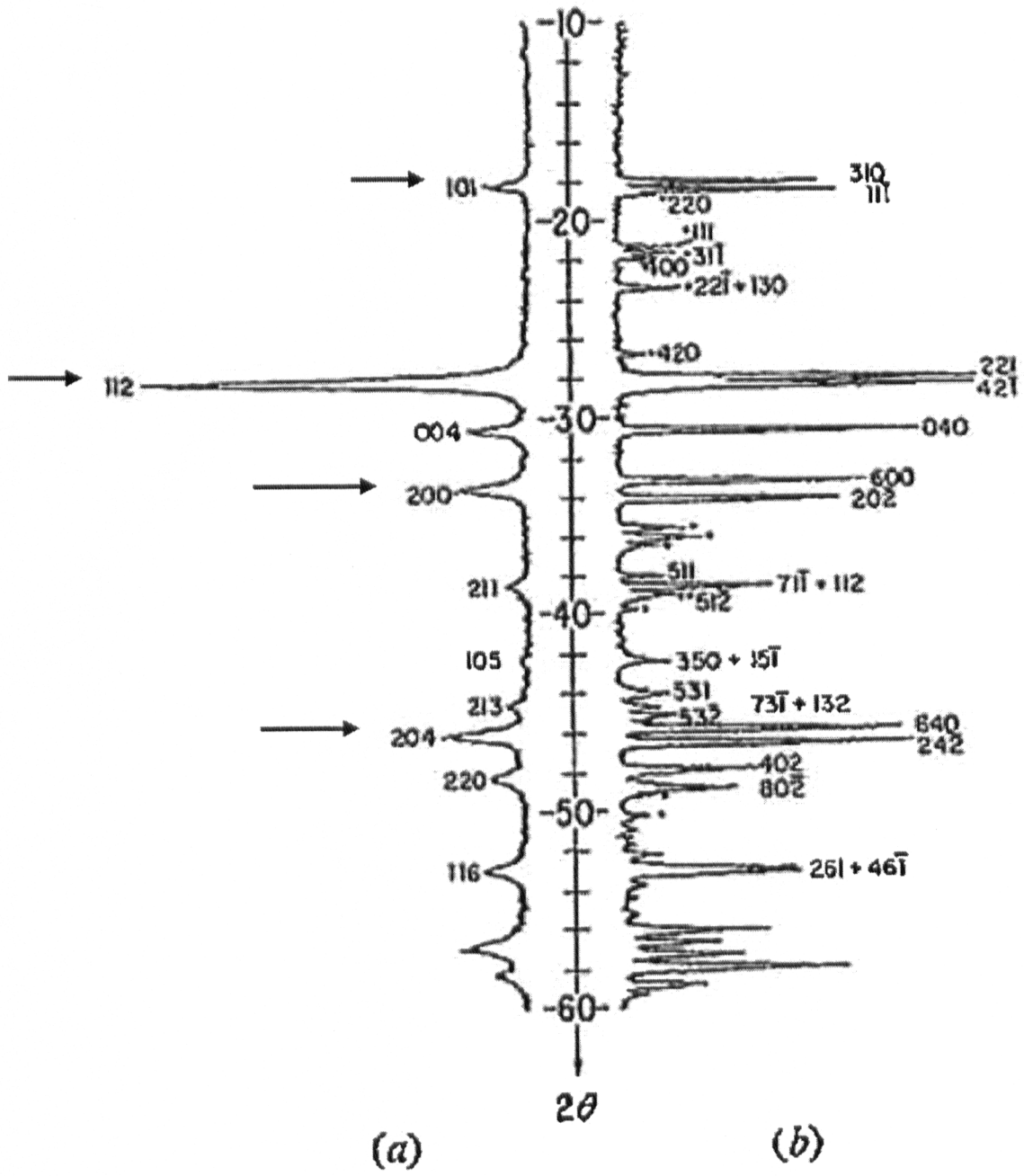


圖3

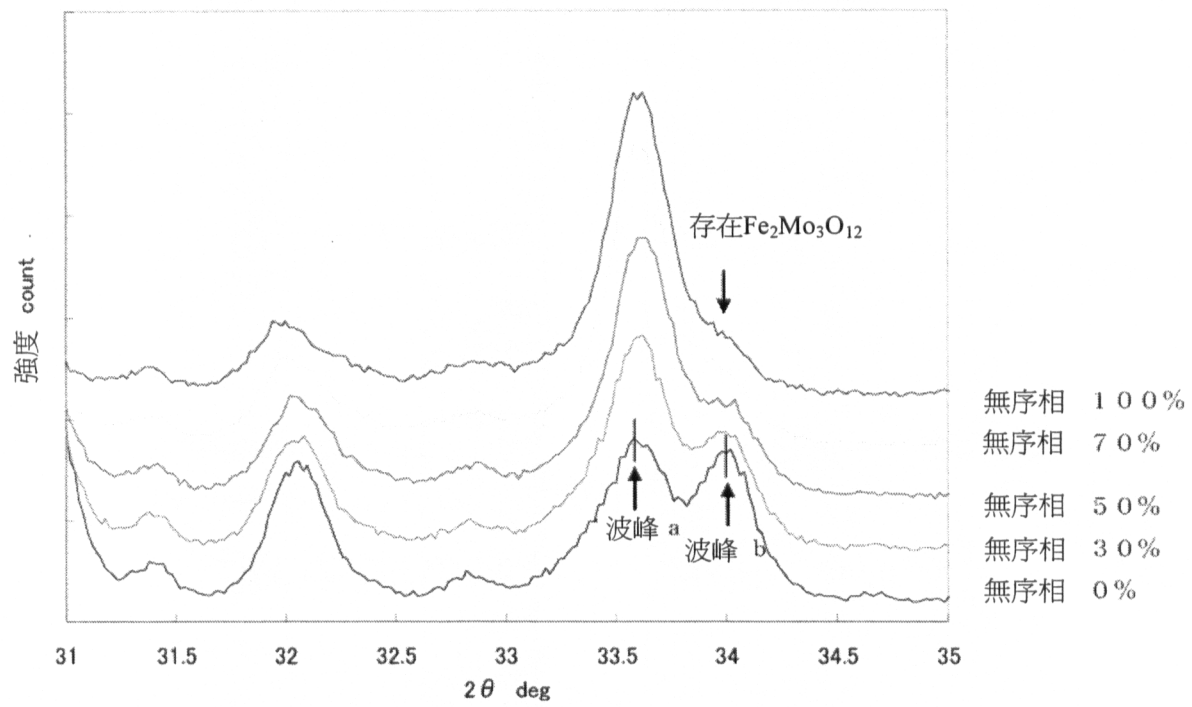


圖4

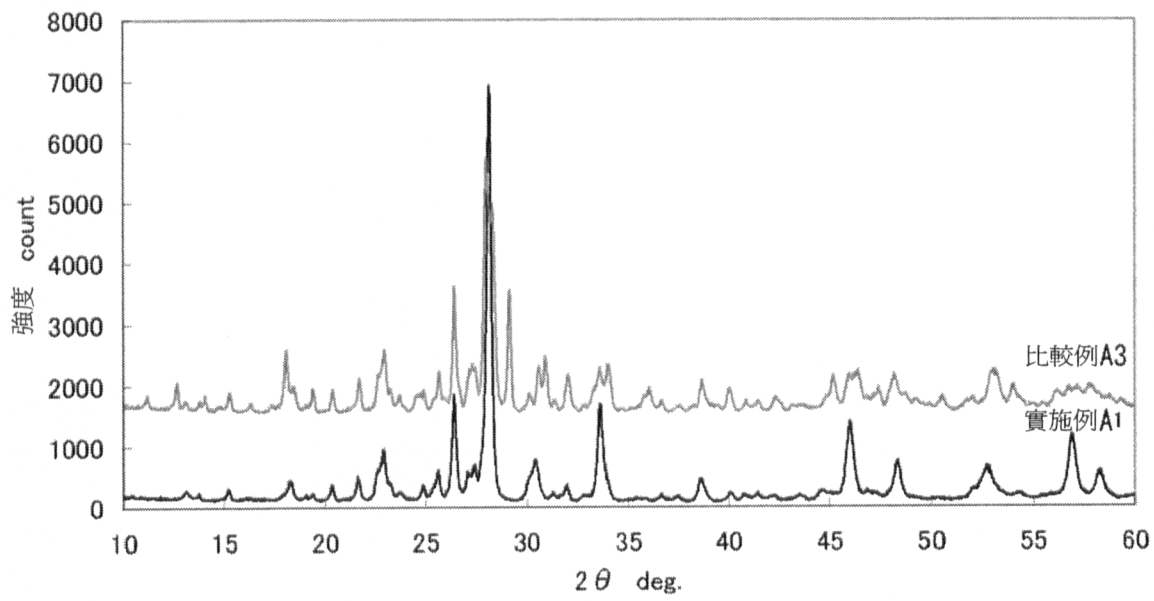


圖5

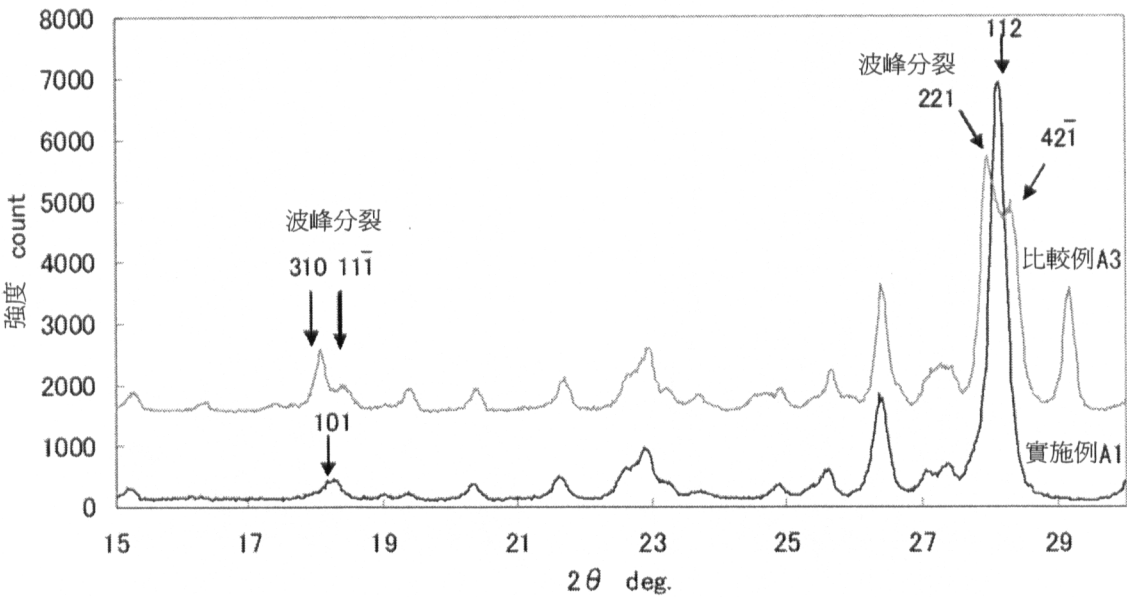


圖6

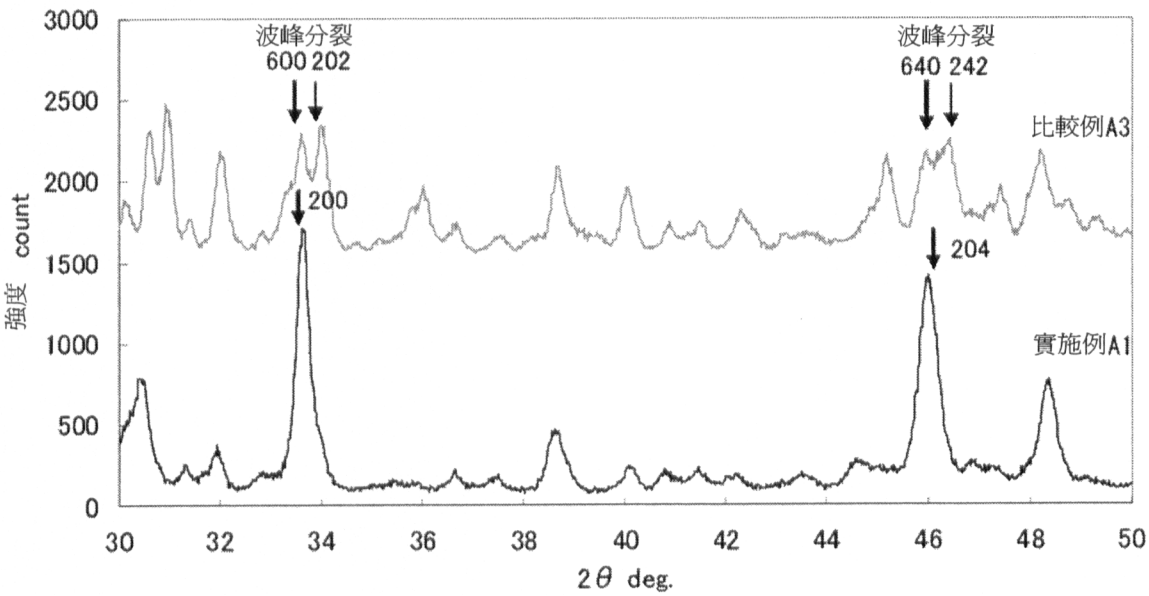


圖7

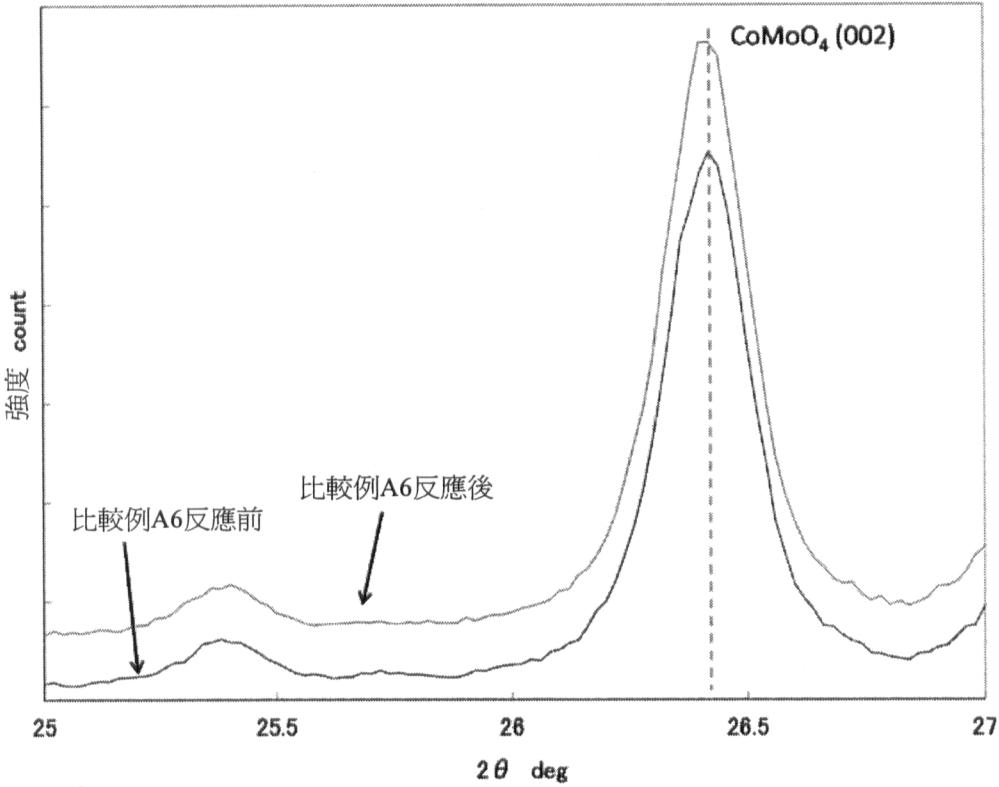


圖8

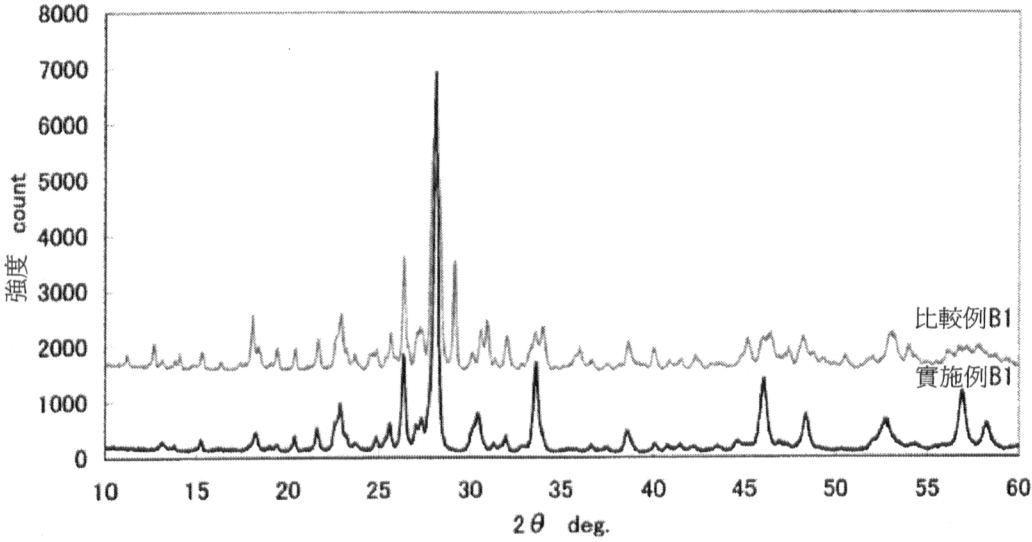


圖9

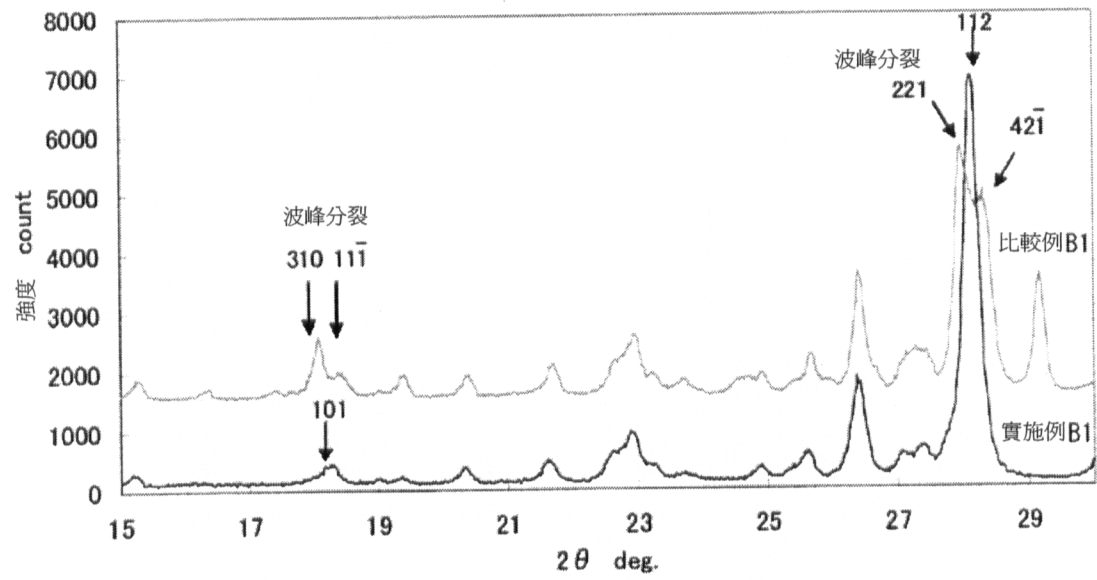


圖10

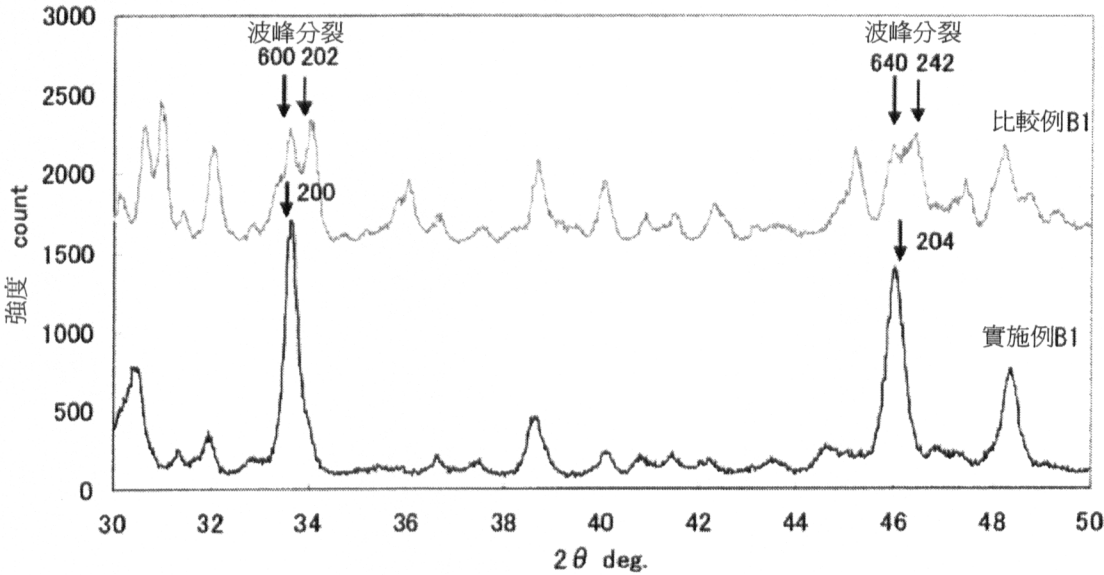


圖11

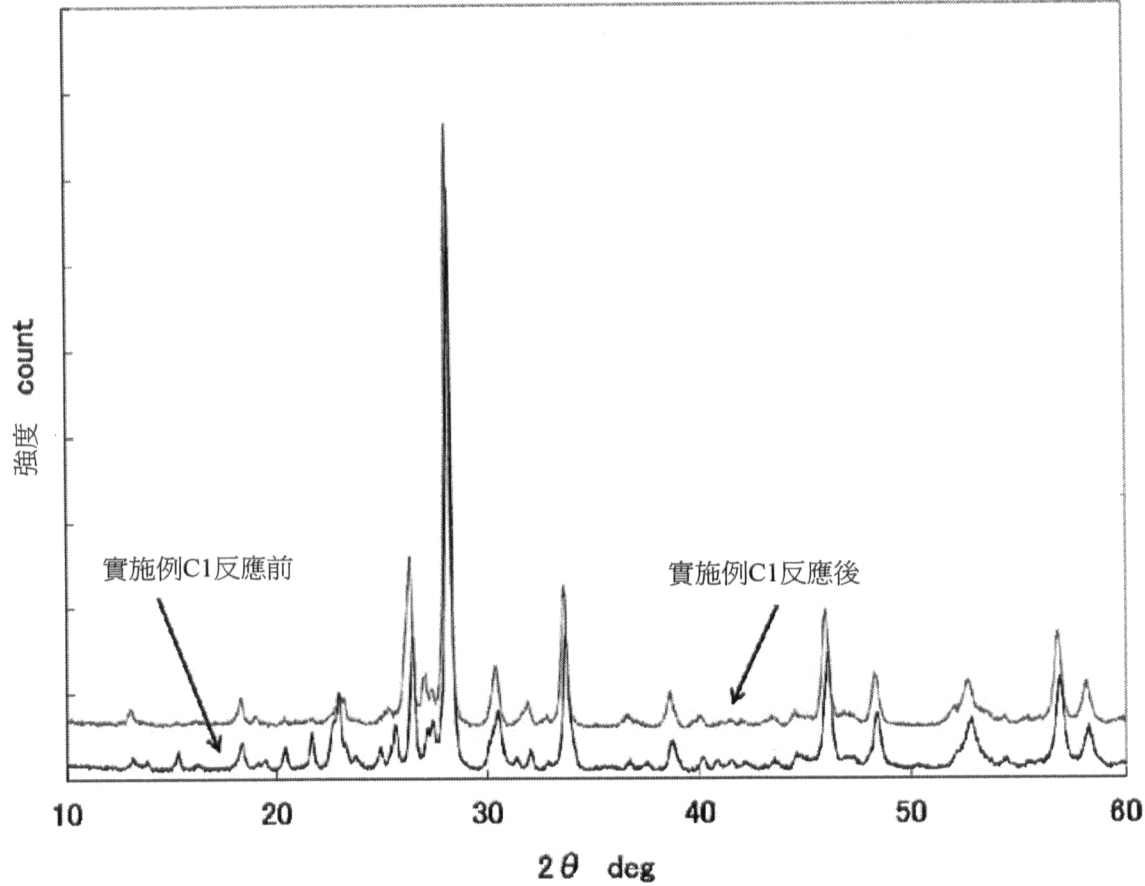


圖12

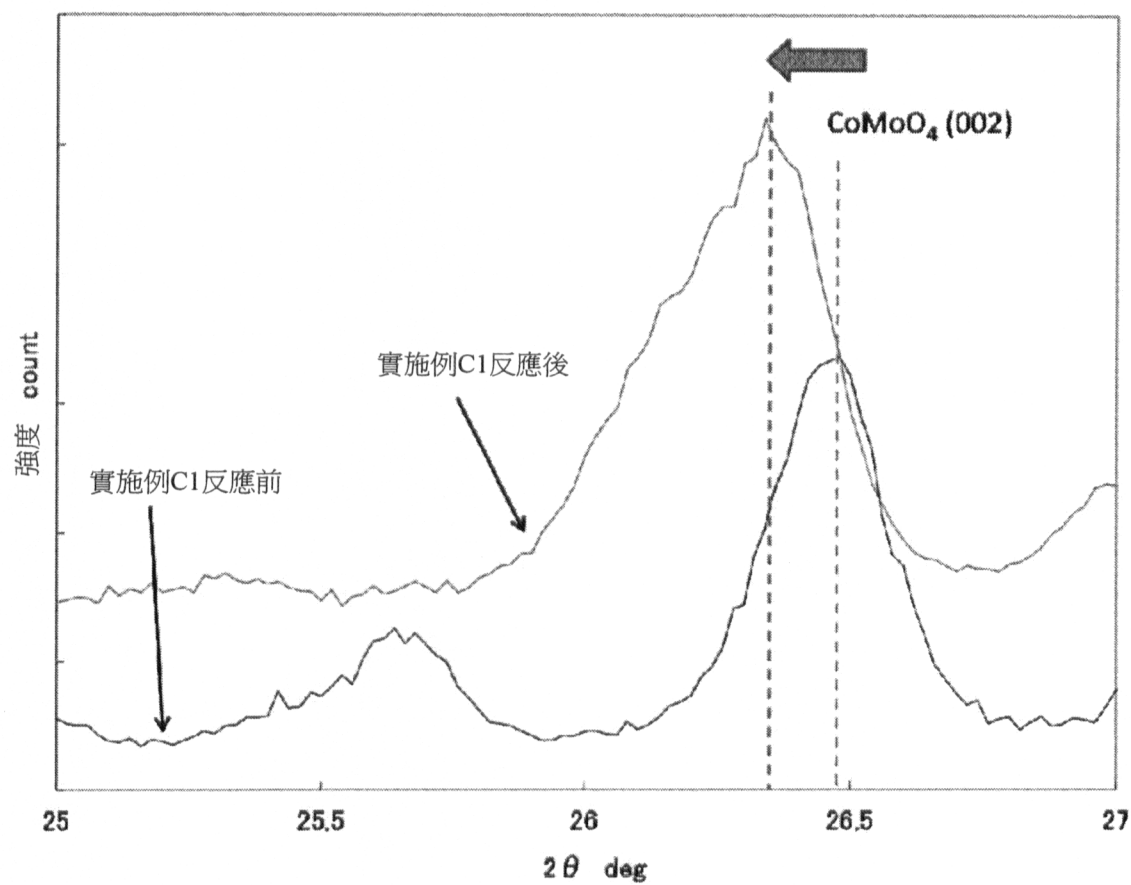


圖13

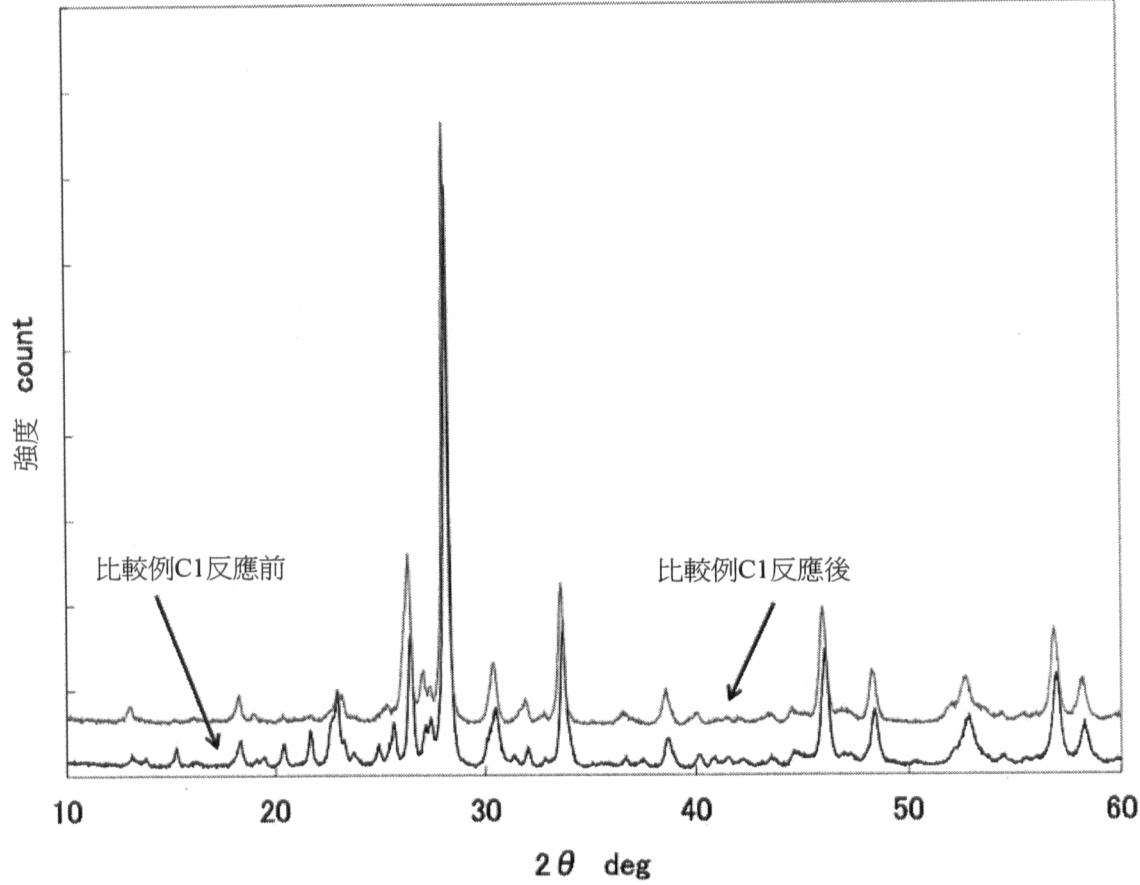


圖14

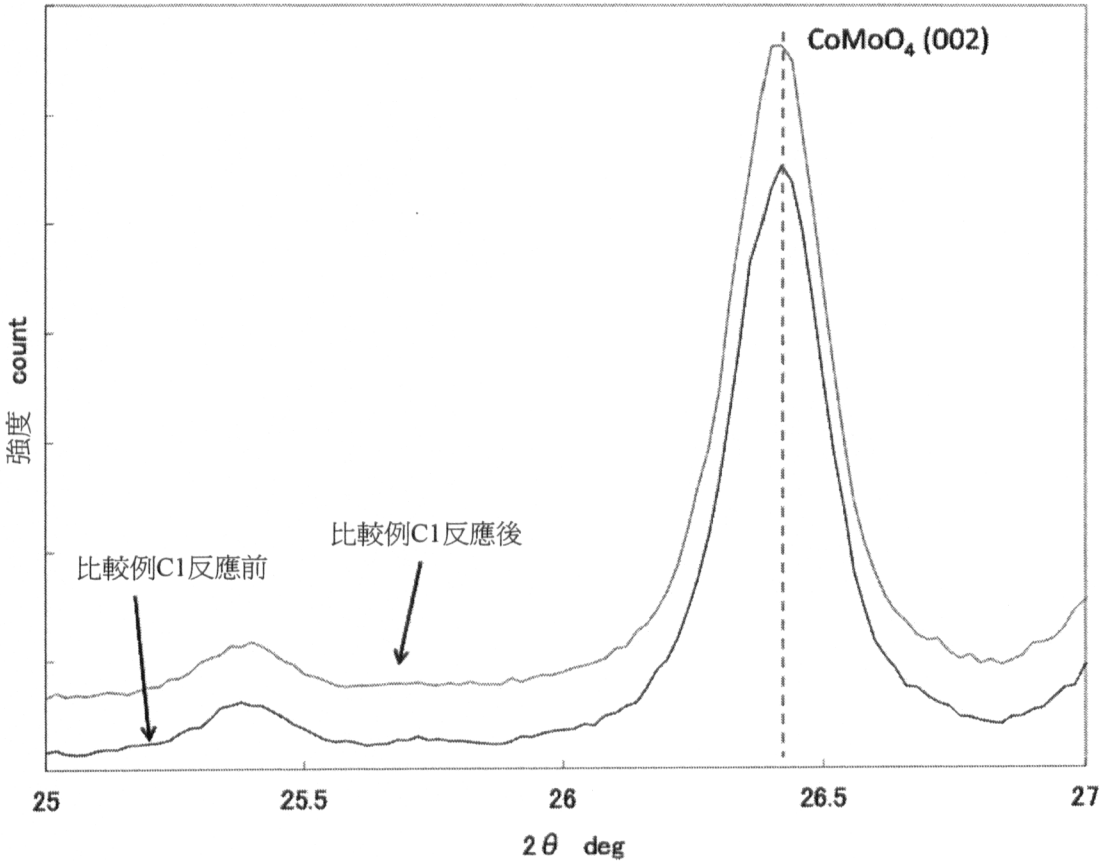


圖15

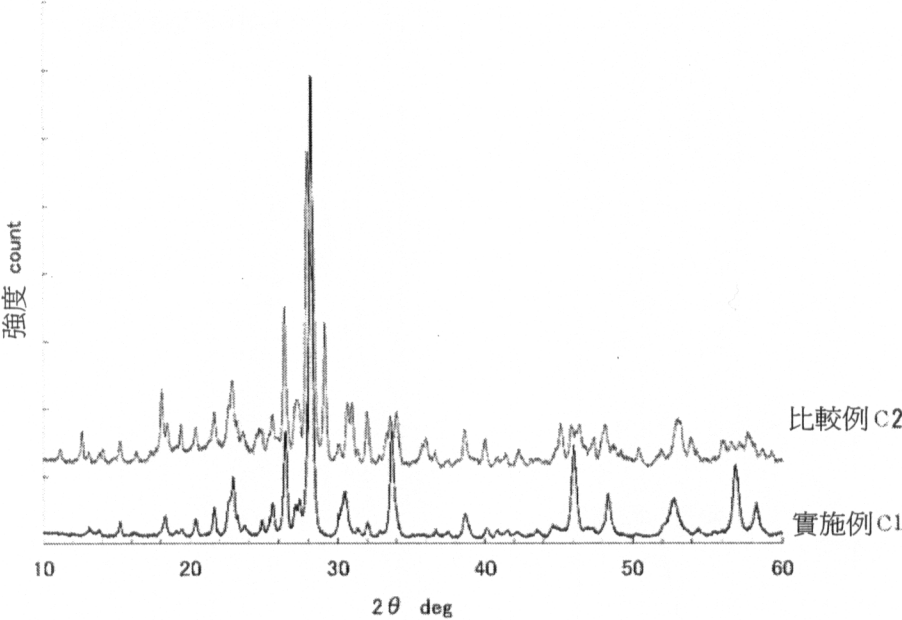


圖16