

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007年10月25日 (25.10.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/119376 A1

- (51) 国際特許分類:  
B01J 23/34 (2006.01) C07C 255/08 (2006.01)  
B01J 23/30 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)  
C07C 253/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/055251
- (22) 国際出願日: 2007年3月15日 (15.03.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2006-077557 2006年3月20日 (20.03.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成ケミカルズ株式会社 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008440 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 竹下 恵理 (TAKESHITA, Eri) [JP/JP]; 〒1008440 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP). 駒田 悟 (KOMADA, Satoru) [JP/JP]; 〒1008440 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 稲葉 良幸, 外 (INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 TMI 総合法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: OXIDATION OR AMMOXYDATION CATALYST AND METHOD OF PREPARING THE SAME

(54) 発明の名称: 酸化又はアンモ酸化用触媒及びその製造方法

(57) Abstract: Novel oxide catalysts for production of unsaturated acids and unsaturated nitriles that exhibit high reaction performance, being capable of stably maintaining high yield for a prolonged period of time; a method of preparing them; and a process for producing unsaturated acids and unsaturated nitriles therewith. There are provided oxide catalysts of the composition formula (1):  $Mo_1V_aSb_bNb_cMn_dW_eY_fO_n$  (1) wherein Y is at least one element selected from among alkaline earth metals and rare earth metals, and each of a, b, c, d, e, f and n is the atomic ratio per mol. atom, provided that  $0.1 \leq a \leq 1$ ,  $0.01 \leq b \leq 1$ ,  $0.01 \leq c \leq 1$ ,  $0 \leq d \leq 0.1$ ,  $0 \leq e \leq 0.1$ ,  $0 < (d+e) \leq 0.1$  and  $0 \leq f \leq 1$  and n is a numeral determined depending on the atomic valence of constituent metals.

(57) 要約: 本発明の目的は、反応成績が良く、長時間高収率を安定して維持することが可能な、不飽和酸又は不飽和ニトリル製造用の新規な酸化触媒及びその調製方法と、これを用いて不飽和酸又は不飽和ニトリルを製造する方法を提供する。本発明によれば、下記の組成式(1)で表される酸化触媒:

$Mo_1V_aSb_bNb_cMn_dW_eY_fO_n$  (1) (式中、Yはアルカリ土類金属及び希土類金属から選ばれる少なくとも1種以上の元素であり、a、b、c、d、e、f、nはMo 1原子当たりの原子比を表し、 $0.1 \leq a \leq 1$ 、 $0.01 \leq b \leq 1$ 、 $0.01 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 0.1$ 、 $0 \leq e \leq 0.1$ 、かつ $0 < (d+e) \leq 0.1$ 、 $0 \leq f \leq 1$ であり、nは構成金属の原子価によって決まる数である。)が提供される。

WO 2007/119376 A1

## 明 細 書

## 酸化又はアンモ酸化用触媒及びその製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、プロパン又はイソブタンの気相接触酸化又は気相接触アンモ酸化反応に用いる酸化物触媒、及びこれを用いる不飽和酸又は不飽和ニトリルの製造方法に関する。

## 背景技術

[0002] 従来、プロピレン又はイソブチレンを気相接触酸化又は気相接触アンモ酸化して対応する不飽和カルボン酸又は不飽和ニトリルを製造する方法がよく知られている。近年、プロピレン又はイソブチレンに替わって、プロパン又はイソブタンを気相接触酸化又は気相接触アンモ酸化によって対応する不飽和カルボン酸又は不飽和ニトリルを製造する方法が着目されており、種々の触媒及び反応方法が提案されている。

[0003] 例えば、Mo-V-Nb-Sb又はMo-V-Nb-Teを含む酸化物触媒が、特許文献1～7に開示されている。これらの公報のうち、例えば特許文献1にはMo-V-Nb-Te又はMo-V-Nb-Sbに特定の元素(Al又はW)及び/又はその酸化物がルチル型構造を形成する元素を含んでもよいことが記載されている。しかし、実質的に開示された酸化物触媒の中心組成は、Mo-V-Nb-Sb-Ti又はMo-V-Nb-Sb-Alであり、その収率は未だ不十分である。

[0004] また、特許文献2には、二酸化テルル、ヘプタモリブデン酸アンモニウムの混合物を、水熱的に100℃で1.5時間処理した後、硝酸マンガン(II)、硫酸バナジル水和物、アンモニウム・ニオブウム・オキサレートを攪拌しながら加え、水熱的に175℃で4日間処理した触媒を用いて、プロパンからアクリル酸を得る実施例が記載されているが、十分なアクリル酸収率を示すに至っていない。加えて、触媒調製の際に、高温かつ長時間の水熱処理を必要としており、加圧・ろ過・洗浄・乾燥等の多数の工程を経るため、作業工程が複雑であり、工業化するにあたり困難を伴う問題もある。

[0005] 一方、気相接触酸化/アンモ酸化反応を工業的に実施するにあたっては、高い収率を長時間維持することが重要である。特許文献3においては、中心組成がMo-V

—Nb—Teの触媒に、W、希土類元素及びアルカリ土類金属等を含浸し、高い収率が得られる実施例が開示されているが、反応中に触媒に含まれるTeが揮発するため、長期にわたって高い収率を維持することは困難である。また、Mo—V—Nb—Sb系の収率は未だ低く、収率・寿命両方を同時に満たす開示はない。

[0006] その他の公報、例えば特許文献4～7においては、マンガン(Mn)、タングステン(W)を使用する記載があるが、反応成績も不十分であった。

特許文献1:WO 01/096016号パンフレット

特許文献2:特開2004?148302号公報

特許文献3:特開平10?28862号公報

特許文献4:特開2002?239382号公報

特許文献5:特開平11?253801号公報

特許文献6:特開平07?315842号公報

特許文献7:特開2001?206870号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、長時間高収率を安定して維持することが可能な、不飽和酸又は不飽和ニトリル製造用の新規な酸化物触媒及びその製造方法と、これを用いて不飽和酸又は不飽和ニトリルを製造する方法を提供することである。

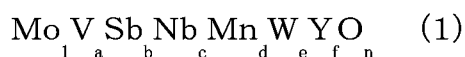
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、プロパン又はイソブタンの気相接触酸化又は気相接触アンモ酸化反応に用いる触媒について鋭意検討した結果、Sb、Mo、V、Nb、Mn及び／又はWを適切な組成で含む触媒を用いることによって、上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明の第1の態様では、

[1] プロパン又はイソブタンの気相接触酸化又は気相接触アンモ酸化反応に用いる酸化物触媒であって、

下記の組成式(1)で表される酸化物触媒:



(式中、Yは、アルカリ土類金属及び希土類金属から選ばれる少なくとも1種以上の元素であり、a、b、c、d、e、f、nは、Mo1原子当たりの原子比を表し、

$0.1 \leq a \leq 1$ 、 $0.01 \leq b \leq 1$ 、 $0.01 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 0.1$ 、 $0 \leq e \leq 0.1$ 、かつ、 $0 < (d+e) \leq 0.1$ 、 $0 \leq f \leq 1$ であり、nは、構成金属の原子価によって決まる数である。)、

[2] 前記組成式(1)において、 $e=0$ 、かつ、 $0 < d \leq 0.08$ である、前項[1]に記載の酸化物触媒、

[3] 前記組成式(1)において、 $d=0$ 、かつ、 $0 < e \leq 0.08$ である、前項[1]に記載の酸化物触媒、

[4] 前記組成式(1)において、 $0 < d$ 、 $0 < e$ 、かつ、 $(d+e) \leq 0.08$ である、前項[1]に記載の酸化物触媒、

[5] 前記組成式(1)において、Yがセリウムであり、かつ、 $f > 0$ である、前項[1]～[4]のいずれか1項に記載の酸化物触媒、

[6] シリカに担持されており、前記シリカの重量比が前記シリカ及び前記酸化物触媒の合計に対し、SiO<sub>2</sub>換算で10～80重量%である、前項[1]～[5]のいずれか1項に記載の酸化物触媒、

を提供する。

[0010] また、本発明の第2の態様では、

[7] Mo、V、Sb、Nb及びY(Yは、アルカリ土類金属及び希土類金属から選ばれた少なくとも1種以上の元素)と、Mn及び/又はWとを含有する混合物を乾燥する工程を有する、前項[1]～[6]のいずれか1項に記載の酸化物触媒の製造方法、

[8] ジカルボン酸/ニオブの化合物のモル比が1～5のニオブ含有液と、Mo、V及びSbを含有する溶液とを混合する工程を有する、前項[1]～[6]のいずれか1項に記載の酸化物触媒の製造方法、

[9] Mo、V、Sb及びNbを含む触媒前駆体を得、Mn及び/又はWを含む溶液に浸漬する、前項[1]～[6]のいずれか1項に記載の酸化物触媒の製造方法、

[10] 前記触媒前駆体が、Mn及び/又はWを含む、前項[9]に記載の酸化物触媒の製造方法、

[11] 前記触媒前駆体が、Y(Yは、アルカリ土類金属及び希土類金属から選ばれた少なくとも1種以上の元素)を含む、前項[9]又は[10]に記載の酸化物触媒の製造方法、

[12] 前記Mn及び／又はWを含む溶液のpHが、7以下である、前項[9]又は[10]に記載の酸化物触媒の製造方法、  
を提供する。

[0011] さらに、本発明の第3の態様では、

[13] プロパン又はイソブタンを気相接触酸化又は気相接触アンモ酸化反応させる、不飽和酸又は不飽和ニトリルの製造方法であって、

前項[1]～[6]のいずれか1項に記載の酸化物触媒と、前記プロパン又はイソブタンとを接触させる工程を含む製造方法、  
を提供する。

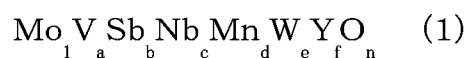
### 発明の効果

[0012] 本発明に係る酸化物触媒を、プロパン又はイソブタンの気相接触酸化反応又は気相接触アンモ酸化反応に用いることにより、当該気相接触酸化反応又は気相接触アンモ酸化反応が高収率で進行する。本発明に係る酸化物触媒自体の寿命が長いいため、当該気相接触酸化反応又は気相接触アンモ酸化反応を長時間安定して行うことができる。

### 発明を実施するための最良の形態

[0013] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に係る酸化物触媒は、下記の組成式(1)で示される酸化物触媒である。



(式中、Yは、アルカリ土類金属及び希土類金属から選ばれる少なくとも1種以上の元素であり、a、b、c、d、e、f、nは、Mo1原子当たりの原子比を表し、 $0.1 \leq a \leq 1$ 、 $0.01 \leq b \leq 1$ 、 $0.01 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 0.1$ 、 $0 \leq e \leq 0.1$ 、かつ、 $0 < (d+e) \leq 0.1$ 、 $0 \leq f \leq 1$ であり、nは、構成金属の原子価によって決まる数である。)

[0014] Mo1原子当たりの原子比a～fは、それぞれ、好ましくは、 $0.1 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.08$ 、 $0 \leq e \leq 0.08$ 、 $0.001 \leq f \leq 0.2$ 、より好

ましくは、 $0.1 \leq a \leq 0.45$ 、 $0.1 \leq b \leq 0.45$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.4$ 、 $0 \leq d \leq 0.05$ 、 $0 \leq e \leq 0.07$ 、 $0.001 \leq f \leq 0.1$ である。なお、Mo1原子当たりの原子比a～fの値は、構成元素の仕込み組成比を示す。

[0015] 本発明に係る酸化物触媒の好ましい一の態様では、前記組成式(1)において、 $e = 0$ 、かつ、 $0 < d \leq 0.08$ である。より好ましくは、 $0 < d \leq 0.06$ 、さらに好ましくは $0 < d \leq 0.04$ である。また、本発明に係る酸化物触媒の好ましい別の態様では、前記組成式(1)において、 $d = 0$ 、かつ、 $0 < e \leq 0.08$ 、である。より好ましくは、 $0 < e \leq 0.07$ 、さらに好ましくは $0 < e \leq 0.05$ である。くわえて、本発明に係る酸化物触媒の好ましいさらに別の態様では、前記組成式(1)において、 $0 < d$ 、 $0 < e$ 、かつ、 $0 < (d + e) \leq 0.08$ である。より好ましくは、 $0 < (d + e) \leq 0.07$ 、さらに好ましくは $0 < (d + e) \leq 0.06$ である。

[0016] 本発明に係る酸化物触媒は、シリカ担持触媒であることが好ましい。本発明に係る酸化物触媒がシリカ担持触媒の場合、高い機械的強度を有するので、流動床反応器を用いたアンモ酸化反応に好適である。シリカ担体の含有量は、触媒構成元素の酸化物とシリカ担体からなるシリカ担持酸化物触媒の全重量に対して、 $\text{SiO}_2$ 換算で10～80重量%であることが好ましく、より好ましくは20～70重量%、さらに好ましくは30～70重量%である。

[0017] 本発明に係る酸化物触媒を製造するための成分金属の原料は、特に限定されないが、例えば、MoとVの原料は、それぞれ、ヘプタモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ と、メタバナジン酸アンモニウム $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ とを好適に用いることができる。Nbの原料としては、ニオブ酸、ニオブの無機酸塩及びニオブの有機酸塩を用いることができ、ニオブ酸が好ましい。ニオブ酸は $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表され、ニオブ水酸化物又は酸化ニオブ水和物とも称される。さらに、ジカルボン酸/ニオブのモル比が1～5、好ましくは1.5～4.5のニオブ酸含有水性混合液として用いることが好ましく、ジカルボン酸はシュウ酸が好ましい。

[0018] 触媒中にMnを含む場合、Mnの原料としては硝酸マンガ $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、シュウ酸マンガ $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 、酢酸マンガ $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 、過マンガ $[\text{KMnO}_4]$ 酸カリウム等を用いることができるが、特に硝酸マンガ $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ が好ましい。触媒中にWを含む場合、Wの原料としてはメタタングス

テン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]\cdot n\text{H}_2\text{O}]$ が好ましい。Sbの原料としてはアンチモン酸化物が好適であり、特に三酸化二アンチモン $[\text{Sb}_2\text{O}_3]$ が好ましい。前記組成式(1)中の成分Yは、アルカリ土類金属又は希土類金属から選ばれる少なくとも1つの元素、好ましくは希土類金属、より好ましくはCeである。成分Yの原料は、酸化物や硝酸塩を用いることができ、硝酸塩が好ましい。触媒がシリカ担体に担持された場合のシリカの原料は、シリカゾルを好適に用いることができるが、シリカ原料の一部又は全量に、粉体シリカを用いることもできる。この粉体シリカは高熱法で製造されたものが好ましい。さらに、前記粉体シリカは水に分散させて使用することが好ましい。

- [0019] 原料混合物の水性媒体として通常は水を用いるが、原料化合物の水性媒体に対する溶解性を調節するため、得られる触媒に悪影響のない範囲でアルコールを水に混合して用いてもよい。用いることのできるアルコールの例としては、炭素数1～4のアルコールが挙げられる。
- [0020] 本発明に係る酸化物触媒の製造方法は、組成式(1)を構成する元素の原料化合物を含む混合液を乾燥すること以外は、特に限定されず、一般的な方法で調製することができる。ここで、本明細書中、「組成式(1)を構成する元素を含む混合物を乾燥する」とは、原料化合物を含む混合物を乾燥させて触媒前駆体の固体を得ることをいう。この製造方法によると、原料を含む溶液又はスラリーを単に乾燥するだけで触媒前駆体を得ることができるので、水熱合成の場合のように、溶液又はスラリーを加圧したり長時間に渡って高温にして固体を析出させる必要がない。
- [0021] 本発明に係る酸化物触媒の第1の製造方法として、(i-a)原料を調合する工程、(i)工程(i-a)で得られた原料混合物を乾燥し、触媒前駆体を得る工程、(iii)工程(ii)で得られた触媒前駆体を焼成する工程の3つの工程を経る方法がある。また、第2の製造方法として、(i-b)Mo、V、Sb及びNbを含む原料混合物を乾燥した後、(iv)得られた触媒前駆体をMn及び／又はWを含む溶液に浸漬する工程を有する方法が挙げられる。また、浸漬後、乾燥、焼成することもできる。
- [0022] 第1の製造方法  
(工程i-a:原料調合工程)  
ヘプタモリブデン酸アンモニウム、メタバナジン酸アンモニウム、三酸化二アンチモ

ン粉末を水に添加し、80℃以上に加熱して混合液(A)を調製する。成分Y、例えば硝酸セリウムを用いる場合は、同時に添加することができる。

ニオブ酸とシュウ酸を水中で加熱攪拌して混合液(B)を調製する。混合液(B)は以下に示す方法で得られる。すなわち、水にニオブ酸とシュウ酸を加え、攪拌することによって予備的ニオブ水溶液又は予備的ニオブ水性懸濁液を得る。懸濁する場合は、少量のアンモニア水を添加するか、又は加熱することによってニオブ化合物の溶解を促進することができる。このとき、ジカルボン酸の使用量は、ニオブ換算のニオブ化合物に対するジカルボン酸のモル比が3～6程度となるようにすることが好ましい。ジカルボン酸の使用量が多すぎると、ニオブ化合物は充分溶解するが、得られた予備的ニオブ含有水溶液又は水性懸濁液を冷却した際に過剰のジカルボン酸が多量に析出する。その結果、添加したジカルボン酸のうち実際に利用される量が少なくなる。逆に、ジカルボン酸の使用量が少なすぎると、ニオブ化合物が充分溶解しないために、添加したニオブ化合物のうち実際に利用される量が少なくなる。また、加熱する場合の加熱温度は通常は50～100℃、好ましくは70～99℃、更に好ましくは80～98℃である。上記予備的ニオブ水溶液又は予備的ニオブ水性懸濁液におけるニオブ化合物の濃度(ニオブ換算)は、0.2～0.8(mol-Nb/Kg-液)程度とすることが好ましい。次いで、この水溶液又は水性懸濁液を冷却し、濾別することによって、ニオブ原料液を得る。冷却は簡便には水冷によって、濾別は簡便にはデカンテーション又は濾過によって実施できる。得られたニオブ原料液にシュウ酸を適宜加え、好適なシュウ酸/ニオブ比に調製することもできる。シュウ酸/ニオブのモル比は2～5、特に2～4が好ましい。さらに、得られたニオブ混合液(B<sub>0</sub>)に過酸化水素を添加し、混合液(B)を調製してもよい。このとき、過酸化水素/ニオブのモル比は0.5～20、特に1～10が好ましい。

目的とする組成に合わせて、混合液(A)、混合液(B)を好適に混合して、原料混合物を得る。組成式(1)にMnやWを含む場合、MnやWを含む化合物を好適に混合して原料混合物を得る。MnやWを含む化合物としては、通常、硝酸塩、カルボン酸塩、カルボン酸アンモニウム塩、シュウ酸塩、ペルオキシカルボン酸アンモニウム塩等を使用することができる。好ましくは、硝酸マンガンをメタタングステン酸アンモニウム

が使用される。Mnを含む化合物やWを含む化合物は、混合液(A)の中に添加することもできるし、混合液(B)と(A)を混合する際に、混合液(B)や(A)とは別に添加することもできる。本発明の酸化又はアンモ酸化用触媒がシリカ担持触媒の場合、シリカゾルを含むように原料混合物が調製され、シリカゾルは適宜添加することができる。

また、混合液(A)又は調合途中の混合液(A)の成分を含む液に、過酸化水素を添加することが好ましい。このとき、 $H_2O_2/Sb$ (モル比)は0.01~5、特に0.05~4が好ましい。また、このとき、30°C~70°Cで、30分~2時間攪拌を続けることが好ましい。このようにして得られる原料混合物は均一な溶液の場合もあるが、通常はスラリーである。

[0023] (工程ii: 乾燥工程)

原料調合工程で得られた混合物を噴霧乾燥法によって乾燥させ、乾燥粉体を得る。噴霧乾燥法における噴霧化は、遠心方式、二流体ノズル方式又は高圧ノズル方式によって行うことができる。乾燥熱源は、スチーム、電気ヒーターなどによって加熱された空気を用いることができる。熱風の乾燥機入口温度は150~300°Cが好ましい。得られた乾燥粉体は、通常、すみやかに次の焼成工程に供給される。乾燥粉体を保管する必要がある場合は、吸湿しないように保管することが好ましい。

[0024] (工程iii: 焼成工程)

乾燥工程で得られた乾燥粉体を焼成することによって酸化物触媒を得る。焼成は窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガスなどの実質的に酸素を含まない不活性ガス雰囲気下あるいは真空下、好ましくは、不活性ガスを流通させながら実施する。一方、焼成雰囲気中に酸化性成分又は還元性成分を添加してもよい。焼成工程は、前段焼成と本焼成に分けることが可能である。本焼成とは、触媒とするために焼成された過程の中で最も高い温度で保持された段階をいい、前段焼成とはそれ以前の焼成段階をいう。前段焼成は、不活性ガス流通下、250°C~450°C、好ましくは300°C~400°Cで、一旦保持することが好ましい。保持時間は30分以上、好ましくは3~8時間である。前段焼成が更に数段に分かれていてもよい。焼成をバッチ式で行う場合は、不活性ガスの供給量は乾燥触媒前駆体1kg当たり、50Nリットル/Hr以上である。好ましくは50~5000Nリットル/Hr、更に好ましくは50~3000Nリットル/Hrで

ある(Nリットルは、標準温度・圧力条件、即ち0℃、1気圧で測定したリットルを意味する)。

焼成を連続式で行う場合は、不活性ガスの供給量は乾燥触媒前駆体1kg当たり、50Nリットル以上である。好ましくは50～5000Nリットル、更に好ましくは50～3000Nリットルである。連続流通式焼成の場合、焼成管に供給される乾燥粉体とともに空気が混入する可能性があるが、不活性ガスを向流で流通すれば問題ない。前段焼成後に粉体を焼成装置から回収する場合は、空気と接触させないように回収することが好ましい。本焼成は、酸素不存在下、好ましくは500～800℃、より好ましくは550～720℃で実施することができる。焼成時間は0.5～40時間、好ましくは1～30時間である。

焼成は、回転炉(ロータリーキルン)、トンネル炉、管状炉、流動焼成炉等を用いて行うことができる。焼成は反復することができる。特に回転炉(ロータリーキルン)、流動焼成炉を好適に用いることが出来る。乾燥触媒前駆体を静置したまま焼成すると、均一に焼成され難く、割れ、ひびなどが生じ易い。

#### [0025] 第2の製造方法

(工程i-b:原料調合工程、工程ii:乾燥工程、及び工程iii:焼成工程)

第2の製造方法における原料調合工程i-bは、原料混合物がMn及び/又はWを含有しないようにしてもよい以外、第1の製造方法における原料調合工程i-aと同じでよい。

また原料混合物を乾燥する工程ii及び焼成する工程iiiも第1の製造方法と同じでよい。

(工程iv:浸漬工程)

焼成後の触媒を、Mn及び/又はWを含有する溶液に浸漬する。前述の原料調合工程i-bにおいて、原料混合物がMnを含有しない場合、浸漬工程ivにおいて触媒前駆体をMn含有溶液に浸漬させるのが好ましい。逆に、原料混合物がWを含有しない場合、浸漬工程ivにおいて触媒前駆体をW含有溶液に浸漬させるのが好ましい。原料混合物がMn及びWを含有しない場合、浸漬工程ivにおいて触媒前駆体をMn及び/又はWを含有する溶液に浸漬させる。

本明細書中、「浸漬」とは、触媒又は触媒前駆体を溶液に入れた状態にすることを言う。触媒又は触媒前駆体が入れられた溶液を1分以上攪拌するのが好ましい。また溶液を大気圧以下に減圧するのが好ましい。溶液を1分程度攪拌した後で減圧してもよいし、攪拌しながら減圧してもよい。減圧にすることによって、触媒細孔内が脱気され、浸漬溶液が入り込み易くなると考えられる。減圧にする時間は2分～60分が好ましい。

第2の製造方法による場合、原料混合物Mn及び／又はWを触媒表面に局在化させることができると考えられる。

溶液のpHは適宜調整してもよい。pHの調整には、一般的に用いられる酸やアルカリを使用することができる。酸・アルカリの種類は特に限定されないが、酸性に調整する場合は、硝酸が好ましい。溶液のpHは、好ましくは $\text{pH} \leq 6$ 、さらに好ましくは $0 \leq \text{pH} \leq 4$ 、得に好ましくは $0 \leq \text{pH} \leq 3$ である。

浸漬後、溶液をろ過又は蒸発させることにより触媒を取り出し、乾燥させる。乾燥の方法は、通常行われる方法でよく、特に限定されないが、 $30^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ で20分以上行うことが好ましい。乾燥の後、窒素などの不活性ガス、空気、酸素雰囲気下、適切な温度で再度焼成することもできる。焼成は不活性雰囲気が好ましく、 $200 \sim 750^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $250 \sim 690^{\circ}\text{C}$ で0.5～30時間、より好ましくは1～20時間実施する事が好ましい。

- [0026] 酸化物触媒の存在下、プロパン又はイソブタンを気相接触酸化又は気相接触アンモ酸化反応させて、対応する不飽和酸又は不飽和ニトリルを製造することができる。好ましくはプロパン又はイソブタンを気相接触アンモ酸化反応させて、不飽和ニトリルを製造することができる。触媒は焼成後そのまま反応に用いることもできるし、焼成後浸漬を行ってから用いることもできる。
- [0027] プロパン又はイソブタンとアンモニアの供給原料は必ずしも高純度である必要はなく、工業グレードのガスを使用できる。供給酸素源として空気、酸素を富化した空気又は純酸素を用いることができる。さらに、希釈ガスとしてヘリウム、アルゴン、炭酸ガス、水蒸気、窒素などを供給してもよい。
- [0028] 反応に供給するアンモニアのアルカンに対するモル比は0.3～1.5、好ましくは0

. 6～1. 2である。反応に供給する酸素のアルカンに対するモル比は0. 1～6、好ましくは0. 1～4である。反応圧力は0. 5～5atm、好ましくは1～3atmである。反応温度は350℃～550℃、好ましくは380℃～500℃である。

[0029] プロパン又はイソブタンの気相接触酸化は以下の条件で行うことができる。プロパン又はイソブタンの供給原料は必ずしも高純度である必要はなく、工業グレードのガスを使用できる。

供給酸素源としては、空気、純酸素又は純酸素で富化した空気を用いることができる。さらに、希釈ガスとしてヘリウム、ネオン、アルゴン、炭酸ガス、水蒸気、窒素などを供給してもよい。

アンモ酸化反応の場合は、反応系に供給するアンモニアのプロパン又はイソブタンに対するモル比は0. 3～1. 5好ましくは0. 8～1. 2である。

酸化反応とアンモ酸化反応のいずれについても、反応系に供給する分子状酸素のプロパン又はイソブタンに対するモル比は0. 1～6、好ましくは0. 1～4である。

酸化反応とアンモ酸化反応のいずれについても、反応圧力は0. 5～5atm、好ましくは1～3atmである。

酸化反応とアンモ酸化反応のいずれについても、反応温度は350℃～500℃、好ましくは380℃～470℃である。

酸化反応とアンモ酸化反応のいずれについても、接触時間は0. 1～10(sec・g/cc)、好ましくは0. 5～5(sec・g/cc)である。接触時間は次式で定義される。

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

ここで、W=充填触媒量(g)、F=標準状態(0℃、1. 13\*10<sup>5</sup>Pa)での原料混合ガス流量(Ncc/sec)、T=反応温度(℃)である。

[0030] 反応方式は、固定床、流動床、移動床など従来の方式を採用できるが、反応熱の除去が容易な流動床反応器が好ましい。また、本発明の反応は、単流式であってもリサイクル式であってもよい。

## 実施例

[0031] 以下に本発明の酸化物触媒について、触媒の調製実施例及びプロパンの気相接触アンモ酸化反応によるアクリロニトリルの製造実施例、並びにプロパンの気相接触

酸化反応によるアクリル酸の製造実施例を用いて説明する。

- [0032] プロパンのアンモ酸化反応及び／又は酸化反応の成績は、反応ガスを分析した結果を基に、次式で定義されるプロパン転化率及びアクリロニトリル及び／又はアクリル酸の選択率を指標として評価した。

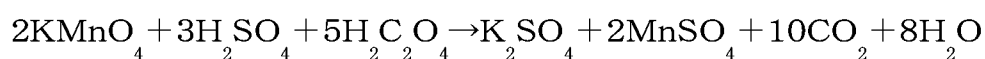
プロパン転化率(%) = (反応したプロパンのモル数) / (供給したプロパンのモル数) X100

アクリロニトリル(アクリル酸)選択率(%) = (生成したアクリロニトリル(アクリル酸)のモル数) / (反応したプロパンのモル数) X100

- [0033] (ニオブ原料液の調製)

以下の方法でニオブ原料液を調製した。水5630gに $\text{Nb}_2\text{O}_5$ として80.2重量%を含有するニオブ酸860gとシュウ酸二水和物 $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 3270gを混合した。仕込みのシュウ酸／ニオブのモル比は5.0、仕込みのニオブ濃度は0.53(mol-Nb/kg-液)である。この混合液を95℃で1時間加熱攪拌することによって、ニオブが溶解した水溶液を得た。この水溶液を静置、氷冷後、固体を吸引濾過によって濾別し、均一なニオブ含有液を得た。このニオブ含有液のシュウ酸／ニオブのモル比は下記の分析により2.28であった。

るつばにこのニオブ含有液10gを精秤し、95℃で一夜乾燥後、600℃で1時間熱処理し、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0.8912gを得た。この結果から、ニオブ濃度は0.6706(mol-Nb/kg-液)であった。300mlのガラスビーカーにこのニオブ含有液3gを精秤し、約80℃の熱水200mlを加え、続いて1:1硫酸10mlを加えた。得られた溶液をホットスターラー上で液温70℃に保ちながら、攪拌下、1/4規定 $\text{KMnO}_4$ を用いて滴定した。 $\text{KMnO}_4$ によるかすかな淡桃色が約30秒以上続く点を終点とした。シュウ酸の濃度は、滴定量から次式に従って計算した結果、1.527(mol-シュウ酸/Kg)であった。



得られたニオブ含有液は、シュウ酸／ニオブのモル比を調整することなく、下記の触媒調製のニオブ原料液として用いた。

- [0034] (実施例1)

## (触媒の調製)

仕込み組成式が、 $\text{Mo}_1 \text{V}_{0.25} \text{Sb}_{0.28} \text{Nb}_{0.085} \text{Mn}_{0.0025} \text{W}_{0.01} \text{Ce}_{0.01} \text{O}_n / 42\text{wt}\% - \text{SiO}_2$ で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。水1485gにヘプタモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を300.6g、メタバナジン酸アンモニウム $[\text{NH}_4 \text{VO}_3]$ を49.5g、三酸化二アンチモン $[\text{Sb}_2 \text{O}_3]$ を69.4g、硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 7.94gを加え、攪拌しながら90°Cで1時間30分間加熱した後、約70°Cまで冷却して混合液A-1を得た。得られた混合液A-1に $\text{SiO}_2$ として29.3wt%を含有するシリカゾル621.2gを添加した。更に、 $\text{H}_2\text{O}_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水80.5gを添加し、52°Cで1時間攪拌を続けた。別の容器に、粉体シリカ91.0gを水1300gに分散させ、室温で3時間以上攪拌混合した粉体シリカ分散液を調製した。次に、前述にて調製したニオブ原料液214.4gにシュウ酸15.9g、 $\text{H}_2\text{O}_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水32.6gを混合したもの、硝酸マンガン $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 1.22g、 $\text{WO}_3$ として50重量%を含むメタタングステン酸アンモニウム7.84g、粉体シリカ分散液を添加して原料混合物を得た。得られた原料混合物を、遠心式噴霧乾燥器に供給して乾燥し、微小球状の乾燥粉体を得た。乾燥機の入口温度は210°C、そして出口温度は120°Cであった。得られた乾燥粉体500gを直径3インチのSUS製キルン炉に充填し、800Ncc/minの窒素ガス流通下、640°Cで2時間焼成して触媒を得た。

## [0035] (プロパンのアンモ酸化反応)

内径25mmのバイコールガラス流動床型反応管に、実施例1(触媒の調製)工程で得られた触媒を35g充填し、反応温度440°C、反応圧力常圧下にプロパン:アンモニア:酸素:ヘリウム=1:0.8:2.8:15のモル比の混合ガスを接触時間2.8(sec・g/cc)で供給した。反応時間5時間後の結果を表1に、反応時間1200、3600時間後の結果を表2に示す。

## [0036] (実施例2)

## (触媒の調製)

仕込み組成式が、 $\text{Mo}_1 \text{V}_{0.25} \text{Sb}_{0.28} \text{Nb}_{0.085} \text{Mn}_{0.003} \text{Ce}_{0.01} \text{O}_n / 42\text{wt}\% - \text{SiO}_2$ で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。水1500gにヘプタモリブデン酸アンモニウ

ム $[(\text{NH})_4\text{Mo}_6\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を303.8g、メタバナジン酸アンモニウム $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ を50.0g、三酸化二アンチモン $[\text{Sb}_2\text{O}_3]$ を70.1g、硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 7.57gを加え、攪拌しながら90°Cで1時間30分間加熱した後、約70°Cまで冷却して混合液A-2を得た。得られた混合液A-2に $\text{SiO}_2$ として29.3wt%を含有するシリカゾル621.2gを添加した。さらに、 $\text{H}_2\text{O}_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水81.4gを添加し、52°Cで1時間攪拌を続けた。別の容器に、粉体シリカ91.0gを水1300gに分散させ、室温で3時間以上攪拌混合した粉体シリカ分散液を調製した。次に、前述にて調製したニオブ原料液216.6gにシュウ酸16.1g、 $\text{H}_2\text{O}_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水32.9gを混合したもの、硝酸マンガン $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 1.47g、粉体シリカ分散液を添加して原料混合物を得た。得られた原料混合物を、遠心式噴霧乾燥器に供給して乾燥し、微小球状の乾燥粉体を得た。乾燥機の入口温度は210°C、そして出口温度は120°Cであった。得られた乾燥粉体500gを直径3インチのSUS製キルン炉に充填し、800Ncc/minの窒素ガス流通下、640°Cで2時間焼成して触媒を得た。

[0037] (プロパンのアンモ酸化反応)

実施例2で得られた触媒を用いて、実施例1と同様な方法でアンモ酸化反応を行った。反応時間5時間後の結果を表1に、反応時間1200、3600時間後の結果を表2に示す。

[0038] (実施例3)

(触媒の調製)

仕込み組成式が、 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Sb}_{0.28}\text{Nb}_{0.085}\text{W}_{0.03}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n / 42\text{wt}\% - \text{SiO}_2$ で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。水1455gにヘプタモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH})_4\text{Mo}_6\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を294.8g、メタバナジン酸アンモニウム $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ を48.5g、三酸化二アンチモン $[\text{Sb}_2\text{O}_3]$ を68.0g、硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 7.35gを加え、攪拌しながら90°Cで1時間30分間加熱した後、約70°Cまで冷却して混合液A-3を得た。得られた混合液A-3に $\text{SiO}_2$ として29.3wt%を含有するシリカゾル621.2gを添加した。さらに、 $\text{H}_2\text{O}_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水79.0gを添加し、52°Cで1時間攪拌を続けた。別の容器に、粉体シリカ91.0gを水130

0gに分散させ、室温で3時間以上攪拌混合した粉体シリカ分散液を調製した。次に、前述にて調製したニオブ原料液210.2gに $H_2O_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水32.0g、シュウ酸15.6gを混合したもの、 $WO_3$ として50重量%を含むメタタングステン酸アンモニウム23.1g、粉体シリカ分散液を添加して原料混合物を得た。得られた原料混合物を、遠心式噴霧乾燥器に供給して乾燥し、微小球状の乾燥粉体を得た。乾燥機の入口温度は210°C、そして出口温度は120°Cであった。得られた乾燥粉体500gを直径3インチのSUS製キルン炉に充填し、1000Ncc/minの窒素ガス流通下、640°Cで2時間焼成し、触媒を得た。

[0039] (プロパンのアンモ酸化反応)

実施例3で得られた触媒を用いて、実施例1と同様な方法でアンモ酸化反応を行った。反応時間5時間後の結果を表1に、反応時間1200、3600時間後の結果を表2に示す。

[0040] (実施例4)

(触媒の調製)

仕込み組成式が、 $Mo_1 V_{0.25} Sb_{0.28} Nb_{0.085} Mn_{0.004} W_{0.01} O_n / 42wt\% - SiO_2$ で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。水1500gにヘプタモリブデン酸アンモニウム $[(NH_4)_6 Mo_7 O_{24} \cdot 4H_2O]$ を302.8g、メタバナジン酸アンモニウム $[NH_4 VO_3]$ を49.8g、三酸化二アンチモン $[Sb_2 O_3]$ を69.8g加え、攪拌しながら90°Cで1時間30分間加熱した後、約70°Cまで冷却して混合液A-4を得た。得られた混合液A-4に $SiO_2$ として29.3wt%を含有するシリカゾル621.2gを添加した。更に、 $H_2O_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水81.1gを添加し、52°Cで1時間攪拌を続けた。別の容器に、粉体シリカ91.0gを水1300gに分散させ、室温で3時間以上攪拌混合した粉体シリカ分散液を調製した。次に、前述にて調製したニオブ原料液215.9gにシュウ酸16.0g、 $H_2O_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水32.8gを混合したもの、 $WO_3$ として50重量%を含むメタタングステン酸アンモニウム7.90g、硝酸マンガ1.96g、粉体シリカ分散液を添加して原料混合物を得た。得られた原料混合物を、遠心式噴霧乾燥器に供給して乾燥し、微小球状の乾燥粉体を得た。乾燥機の入口温度は210°C、そして出口温度は120°Cであった。得られた乾燥粉体500gを直径3イ

ンチのSUS製キルン炉に充填し、1000Ncc/minの窒素ガス流通下、640°Cで2時間焼成し、触媒を得た。

[0041] (プロパンのアンモ酸化反応)

実施例4で得られた触媒を用いて、実施例1と同様な方法でアンモ酸化反応を行った。反応時間5時間後の結果を表1に、反応時間1200、3600時間後の結果を表2に示す。

[0042] (比較例1)

(触媒の調製)

仕込み組成式が、 $\text{Mo}_1 \text{V}_{0.25} \text{Sb}_{0.28} \text{Nb}_{0.085} \text{Ce}_{0.01} \text{O}_n / 42\text{wt}\% - \text{SiO}_2$ で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。水1501gにヘプタモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を304.1g、メタバナジン酸アンモニウム $[\text{NH}_4 \text{VO}_3]$ を50.0g、三酸化二アンチモン $[\text{Sb}_2 \text{O}_3]$ を70.1g、硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 7.58gを加え、攪拌しながら90°Cで1時間30分間加熱した後、約70°Cまで冷却して混合液A-5を得た。得られた混合液A-5に $\text{SiO}_2$ として29.3wt%を含有するシリカゾル621.2gを添加した。更に、 $\text{H}_2\text{O}_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水81.5gを添加し、52°Cで1時間攪拌を続けた。別の容器に、粉体シリカ91.0gを水1300gに分散させ、室温で3時間以上攪拌混合した粉体シリカ分散液を調製した。次に、前述にて調製したニオブ原料液216.8gにシュウ酸16.1g、 $\text{H}_2\text{O}_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水33.0gを混合したもの、粉体シリカ分散液を添加して原料混合物を得た。得られた原料混合物を、遠心式噴霧乾燥器に供給して乾燥し、微小球状の乾燥粉体を得た。乾燥機の入口温度は210°C、そして出口温度は120°Cであった。得られた乾燥粉体500gを直径3インチのSUS製キルン炉に充填し、1000Ncc/minの窒素ガス流通下、640°Cで2時間焼成して触媒を得た。

[0043] (プロパンのアンモ酸化反応)

比較例1で得られた触媒を用いて、実施例1と同様な方法でアンモ酸化反応を行った。反応時間5時間後の結果を表1に、反応時間1200、3600時間後の結果を表2に示す。

[0044] (比較例2)

## (触媒の調製)

仕込み組成式が、 $\text{Mo}_1 \text{V}_{0.25} \text{Sb}_{0.28} \text{Nb}_{0.085} \text{Mn}_{0.2} \text{O}_n / 42\text{wt}\% - \text{SiO}_2$  で示される酸化物触媒を次のように調製した。水1420gにヘプタモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を287.7g、メタバナジン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_3 \text{VO}_3]$ を47.3g、三酸化二アンチモン $[\text{Sb}_2 \text{O}_3]$ を66.4g加え、攪拌しながら90°Cで1時間30分間加熱した後、約70°Cまで冷却して混合液A-6を得た。得られた混合液A-6に $\text{SiO}_2$ として29.3wt%を含有するシリカゾル621.2gを添加した。更に、 $\text{H}_2\text{O}_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水77.1gを添加し、52°Cで1時間攪拌を続けた。別の容器に、粉体シリカ91.0gを水1300gに分散させ、室温で3時間以上攪拌混合した粉体シリカ分散液を調製した。次に、前述にて調製したニオブ原料液205.1gにシュウ酸15.2g、 $\text{H}_2\text{O}_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水31.2gを混合したもの、硝酸マンガン $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 93.0g、粉体シリカ分散液を添加して原料混合物を得た。得られた原料混合物を、遠心式噴霧乾燥器に供給して乾燥し、微小球状の乾燥粉体を得た。乾燥機の入口温度は210°C、そして出口温度は120°Cであった。得られた乾燥粉体500gを直径3インチのSUS製キルン炉に充填し、1000Ncc/minの窒素ガス流通下、640°Cで2時間焼成して触媒を得た。

## [0045] (プロパンのアンモ酸化反応)

比較例2で得られた触媒を用いて、実施例1と同様な方法でアンモ酸化反応を行った。反応時間5時間後の結果を表1に、反応時間1200、3600時間後の結果を表2に示す。

## [0046] (比較例3)

## (触媒の調製)

仕込み組成式が、 $\text{Mo}_1 \text{V}_{0.25} \text{Sb}_{0.28} \text{Nb}_{0.085} \text{W}_{0.2} \text{Ce}_{0.01} \text{O}_n / 42\text{wt}\% - \text{SiO}_2$  で示される酸化物触媒を次のように調製した。水1240gにヘプタモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を251.2g、メタバナジン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_3 \text{VO}_3]$ を41.3g、三酸化二アンチモン $[\text{Sb}_2 \text{O}_3]$ を58.0g、硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 6.26gを加え、攪拌しながら90°Cで1時間30分間加熱した後、約70°Cまで冷却して混合液A-7を得た。得られた混合液A-7に $\text{SiO}_2$ として29.3wt%を含有するシリカゾル6

21. 2gを添加した。さらに、 $H_2O_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水67.3gを添加し、52°Cで1時間攪拌を続けた。別の容器に、粉体シリカ91.0gを水1300gに分散させ、室温で3時間以上攪拌混合した粉体シリカ分散液を調製した。次に、前述にて調製したニオブ原料液179.1gにシュウ酸13.3g、 $H_2O_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水27.2gを混合したもの、 $WO_3$ として50重量%を含むメタタングステン酸アンモニウム131.1g、粉体シリカ分散液を添加して原料混合物を得た。得られた原料混合物を、遠心式噴霧乾燥器に供給して乾燥し、微小球状の乾燥粉体を得た。乾燥機の入口温度は210°C、そして出口温度は120°Cであった。得られた乾燥粉体500gを直径3インチのSUS製キルン炉に充填し、1000Ncc/minの窒素ガス流通下、640°Cで2時間焼成して触媒を得た。

[0047] (プロパンのアンモ酸化反応)

比較例3で得られた触媒を用いて、実施例1と同様な方法でアンモ酸化反応を行った。反応時間5時間後の結果を表1に、反応時間1200、3600時間後の結果を表2に示す。

[0048] (比較例4)

(触媒の調製)

仕込み組成式が、 $Mo_1 V_{0.24} Sb_{0.28} Nb_{0.085} Mn_{0.08} W_{0.08} Ce_{0.01} O_n / 42wt\% - SiO_2$ で示される酸化物触媒を次のように調製した。水1353gにヘプタモリブデン酸アンモニウム $[(NH_4)_6 Mo_7 O_{24} \cdot 4H_2O]$ を274.0g、メタバナジン酸アンモニウム $[NH_4 VO_3]$ を45.1g、三酸化二アンチモン $[Sb_2 O_3]$ を63.2g、硝酸セリウム $[Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$ 6.83gを加え、攪拌しながら90°Cで1時間30分間加熱した後、約70°Cまで冷却して混合液A-8を得た。得られた混合液A-8に $SiO_2$ として29.3wt%を含有するシリカゾル621.2gを添加した。さらに、 $H_2O_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水73.4gを添加し、52°Cで1時間攪拌を続けた。別の容器に、粉体シリカ91.0gを水1300gに分散させ、室温で3時間以上攪拌混合した粉体シリカ分散液を調製した。次に、前述にて調製したニオブ原料液195.3gに $H_2O_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水29.7gを混合したもの、 $WO_3$ として50重量%を含むメタタングステン酸アンモニウム57.2g、硝酸マンガン $[Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ 35.4g、粉体シリカ分散液を添加

して原料混合物を得た。得られた原料混合物を、遠心式噴霧乾燥器に供給して乾燥し、微小球状の乾燥粉体を得た。乾燥機の入口温度は210°C、そして出口温度は120°Cであった。得られた乾燥粉体500gを直径3インチのSUS製キルン炉に充填し、1000Ncc/minの窒素ガス流通下、640°Cで2時間焼成して触媒を得た。

[0049] (プロパンのアンモ酸化反応)

比較例4で得られた触媒を用いて、実施例1と同様な方法でアンモ酸化反応を行った。反応時間5時間後の結果を表1に、反応時間1200、3600時間後の結果を表2に示す。

[0050] (比較例5)

(触媒の調製)

仕込み組成式が、 $\text{Mo}_1 \text{V}_{0.21} \text{Sb}_{0.25} \text{Nb}_{0.09} \text{Ce}_{0.005} \text{O}_n / 45\text{wt}\% - \text{SiO}_2$  で示される酸化物触媒を次のように調製した。水1502gにヘプタモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を304.3g、メタバナジン酸アンモニウム $[\text{NH}_4 \text{VO}_3]$ を50.1g、三酸化二アンチモン $[\text{Sb}_2 \text{O}_3]$ を70.2g、硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 3.79gを加え、攪拌しながら90°Cで1時間30分間加熱した後、約70°Cまで冷却して混合液A-9を得た。得られた混合液A-9に $\text{SiO}_2$ として29.3wt%を含有するシリカゾル665.5gを添加した。さらに、 $\text{H}_2 \text{O}_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水81.5gを添加し、52°Cで1時間攪拌を続けた。別の容器に、粉体シリカ97.5gを水1270gに分散させ、室温で3時間以上攪拌混合した粉体シリカ分散液を調製した。次に、前述にて調製したニオブ原料液229.7gに $\text{H}_2 \text{O}_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水34.9gを混合したもの、粉体シリカ分散液を添加して原料混合物を得た。得られた原料混合物を、遠心式噴霧乾燥器に供給して乾燥し、微小球状の乾燥粉体を得た。乾燥機の入口温度は210°C、そして出口温度は120°Cであった。得られた乾燥粉体500gを直径3インチのSUS製キルン炉に充填し、1000Ncc/minの窒素ガス流通下、640°Cで2時間焼成して触媒を得た。

[0051] (プロパンのアンモ酸化反応)

比較例5で得られた触媒を用いて、実施例1と同様な方法でアンモ酸化反応を行った。反応時間5時間後の結果を表1に、反応時間1200、3600時間後の結果を表2

に示す。

[0052] (比較例6)

(触媒の調製)

仕込み組成式が、 $\text{Mo}_1 \text{V}_{0.32} \text{Sb}_{0.23} \text{Nb}_{0.07} \text{Ti}_{0.85} \text{W}_{0.05} \text{O}_n / 41.3\text{wt}\% - \text{SiO}_2$  で示される酸化物触媒を次のように調製した。水1502gにヘプタモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を314.3g、メタバナジン酸アンモニウム $[\text{NH}_4 \text{VO}_3]$ を66.2g、三酸化二アンチモン $[\text{Sb}_2 \text{O}_3]$ を59.4g、酸化チタン120.0gを加え、攪拌しながら90℃で1時間30分間加熱した後、約70℃まで冷却して混合液A-10を得た。得られた混合液A-10に $\text{SiO}_2$ として29.3wt%を含有するシリカゾル649.7gを添加した。さらに、 $\text{H}_2 \text{O}_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水65.6gを添加し、52℃で1時間攪拌を続けた。別の容器に、粉体シリカ89.5gを水1342gに分散させ、室温で3時間以上攪拌混合した粉体シリカ分散液を調製した。次に、前述にて調製したニオブ原料液186.8gに $\text{H}_2 \text{O}_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水28.4gを混合したもの、粉体シリカ分散液を添加して原料混合物を得た。得られた原料混合物を、遠心式噴霧乾燥器に供給して乾燥し、微小球状の乾燥粉体を得た。乾燥機の入口温度は210℃、そして出口温度は120℃であった。得られた乾燥粉体500gを直径3インチのSUS製キルン炉に充填し、1000Ncc/minの窒素ガス流通下、640℃で2時間焼成して触媒を得た。

[0053] (プロパンのアンモ酸化反応)

比較例6で得られた触媒を用いて、実施例1と同様な方法でアンモ酸化反応を行った。反応時間5時間後の結果を表1に、反応時間1200、3600時間後の結果を表2に示す。

[0054] (実施例5)

(触媒の調製)

組成式が $\text{Mo}_1 \text{V}_{0.25} \text{Sb}_{0.28} \text{Nb}_{0.085} \text{Mn}_{0.002} \text{Ce}_{0.01} \text{O}_n / 42\text{wt}\% - \text{SiO}_2$  で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。水1501gにヘプタモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を304.1g、メタバナジン酸アンモニウム $[\text{NH}_4 \text{VO}_3]$ を50.0g、三酸化二アンチモン $[\text{Sb}_2 \text{O}_3]$ を70.1g、硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 7.58gを加

え、攪拌しながら90°Cで1時間30分間加熱した後、約70°Cまで冷却して混合液A-11を得た。得られた混合液A-11に $\text{SiO}_2$ として29.3wt%を含有するシリカゾル621.2gを添加した。更に、 $\text{H}_2\text{O}_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水81.5gを添加し、52°Cで1時間攪拌を続けた。別の容器に、粉体シリカ91.0gを水1300gに分散させ、室温で3時間以上攪拌混合した粉体シリカ分散液を調製した。次に、前述にて調製したニオブ原料液216.8gにシュウ酸16.1g、 $\text{H}_2\text{O}_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水33.0gを混合したもの、粉体シリカ分散液を添加して原料混合物を得た。得られた原料混合物を、遠心式噴霧乾燥器に供給して乾燥し、微小球状の乾燥粉体を得た。乾燥機の入口温度は210°C、そして出口温度は120°Cであった。得られた乾燥粉体500gを直径3インチのSUS製キルン炉に充填し、1000Ncc/minの窒素ガス流通下、640°Cで2時間焼成して触媒を得た。次に、水225gに硝酸マンガ1.38gと1規定の硝酸25mlを加えてpH=1に調整し、攪拌して混合液C-1を得た。この混合液C-1に得られた触媒50gを添加し、5分攪拌した後、吸引瓶の中に容器ごと入れて10分吸引した。ろ過して触媒を回収後、乾燥機に入れ100°Cで3h乾燥し、触媒を得た。触媒の組成式は、蛍光X線分析(Rigaku RINT1000 Cr管球管電圧50kV 管電流 50mA)により測定した。

[0055] (プロパンのアンモ酸化反応)

実施例5で得られた触媒を用いて、実施例1と同様な方法でアンモ酸化反応を行った。反応時間5時間後の結果を表3に、反応時間1200、3600時間後の結果を表4に示す。

[0056] (実施例6)

(触媒の調製)

組成式が、 $\text{Mo}_1 \text{V}_{0.25} \text{Sb}_{0.28} \text{Nb}_{0.085} \text{W}_{0.005} \text{Ce}_{0.01} \text{O}_n / 42\text{wt}\% - \text{SiO}_2$ で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。水1501gにヘプタモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を304.1g、メタバナジン酸アンモニウム $[\text{NH}_4 \text{VO}_3]$ を50.0g、三酸化ニアンチモン $[\text{Sb}_2 \text{O}_3]$ を70.1g、硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 7.58gを加え、攪拌しながら90°Cで1時間30分間加熱した後、約70°Cまで冷却して混合液A-12を得た。得られた混合液A-12に $\text{SiO}_2$ として29.3wt%を含有するシリカゾル62

1. 2gを添加した。更に、 $H_2O_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水81.5gを添加し、52°Cで1時間攪拌を続けた。別の容器に、粉体シリカ91.0gを水1300gに分散させ、室温で3時間以上攪拌混合した粉体シリカ分散液を調製した。次に、前述にて調製したニオブ原料液216.8gにシュウ酸16.1g、 $H_2O_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水33.0gを混合したもの、粉体シリカ分散液を添加して原料混合物を得た。得られた原料混合物を、遠心式噴霧乾燥器に供給して乾燥し、微小球状の乾燥粉体を得た。乾燥機の入口温度は210°C、そして出口温度は120°Cであった。得られた乾燥粉体500gを直径3インチのSUS製キルン炉に充填し、1000Ncc/minの窒素ガス流通下、640°Cで2時間焼成して触媒を得た。次に、水225gに $WO_3$ として50重量%を含むメタタングステン酸アンモニウム11.9gと1規定の硝酸25mlを加えてpH=1に調整し、攪拌して混合液C-2を得た。この混合液C-2に得られた触媒50gを添加し、5分攪拌した後、吸引瓶の中に容器ごと入れて10分吸引した。ろ過して触媒を回収後、乾燥機に入れ100°Cで3h乾燥し、触媒を得た。触媒の組成式は、(実施例5)と同様に測定した。

[0057] (プロパンのアンモ酸化反応)

実施例6で得られた触媒を用いて、実施例1と同様な方法でアンモ酸化反応を行った。反応時間5時間後の結果を表3に、反応時間1200、3600時間後の結果を表4に示す。

[0058] (実施例7)

(触媒の調製)

組成式が、 $Mo_1 V_{0.25} Sb_{0.28} Nb_{0.085} Mn_{0.0018} W_{0.005} Ce_{0.01} O_n / 42wt\% - SiO_2$ で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。水1500gにヘプタモリブデン酸アンモニウム $[(NH_4)_6 Mo_7 O_{24} \cdot 4H_2O]$ を303.9g、メタバナジン酸アンモニウム $[NH_4 VO_3]$ を50.0g、三酸化二アンチモン $[Sb_2 O_3]$ を70.1g、硝酸セリウム $[Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$ 7.57gを加え、攪拌しながら90°Cで1時間30分間加熱した後、約70°Cまで冷却して混合液A-13を得た。得られた混合液A-13に $SiO_2$ として29.3wt%を含有するシリカゾル621.2gを添加した。更に、 $H_2O_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水81.4gを添加し、52°Cで1時間攪拌を続けた。別の容器に、粉体シリカ91.0gを水13

00gに分散させ、室温で3時間以上攪拌混合した粉体シリカ分散液を調製した。次に、前述にて調製したニオブ原料液216.7gにシュウ酸16.1g、 $H_2O_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水33.6gを混合したもの、硝酸マンガン $[Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ 0.88g、粉体シリカ分散液を添加して原料混合物を得た。得られた原料混合物を、遠心式噴霧乾燥器に供給して乾燥し、微小球状の乾燥粉体を得た。乾燥機の入口温度は210°C、そして出口温度は120°Cであった。得られた乾燥粉体500gを直径3インチのSUS製キルン炉に充填し、1000Ncc/minの窒素ガス流通下、640°Cで2時間焼成して触媒を得た。次に、水225gに $WO_3$ として50重量%を含むメタタングステン酸アンモニウム8.06gと1規定の硝酸25mlを加えてpH=1に調整し、攪拌して混合液C-3を得た。この混合液C-3に得られた触媒50gを添加し、5分攪拌した後、吸引瓶の中に容器ごと入れて10分吸引した。ろ過して触媒を回収後、乾燥機に入れ100°Cで3h乾燥し、触媒を得た。触媒の組成式は、(実施例5)と同様に測定した。

[0059] (プロパンのアンモ酸化反応)

実施例7で得られた触媒を用いて、実施例1と同様な方法でアンモ酸化反応を行った。反応時間5時間後の結果を表3に、反応時間1200、3600時間後の結果を表4に示す。

[0060] (実施例8)

(触媒の調製)

組成式が、 $Mo_1 V_{0.25} Sb_{0.28} Nb_{0.085} Mn_{0.002} W_{0.025} Ce_{0.01} O_n / 42wt\% - SiO_2$ で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。水1501gにヘプタモリブデン酸アンモニウム $[(NH_4)_6 Mo_7 O_{24} \cdot 4H_2O]$ を304.1g、メタバナジン酸アンモニウム $[NH_4 VO_3]$ を50.0g、三酸化二アンチモン $[Sb_2 O_3]$ を70.1g、硝酸セリウム $[Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$ 7.58gを加え、攪拌しながら90°Cで1時間30分間加熱した後、約70°Cまで冷却して混合液A-14を得た。得られた混合液A-14に $SiO_2$ として29.3wt%を含有するシリカゾル621.2gを添加した。更に、 $H_2O_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水81.5gを添加し、52°Cで1時間攪拌を続けた。別の容器に、粉体シリカ91.0gを水1300gに分散させ、室温で3時間以上攪拌混合した粉体シリカ分散液を調製した。次に

、前述にて調製したニオブ原料液216.8gにシュウ酸16.1g、 $H_2O_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水33.0gを混合したもの、粉体シリカ分散液を添加して原料混合物を得た。得られた原料混合物を、遠心式噴霧乾燥器に供給して乾燥し、微小球状の乾燥粉体を得た。乾燥機の入口温度は210°C、そして出口温度は120°Cであった。得られた乾燥粉体500gを直径3インチのSUS製キルン炉に充填し、1000Ncc/minの窒素ガス流通下、640°Cで2時間焼成して触媒を得た。次に、水225gに硝酸マンガン0.72gと1規定の硝酸25mlを加えてpH=1に調整し、攪拌して混合液C-4を得た。この混合液C-4に得られた触媒50gを添加し、5分攪拌した後、吸引瓶の中に容器ごと入れて10分吸引した。ろ過して触媒を回収後、乾燥機に入れ100°Cで3h乾燥し、触媒を得た。触媒の組成式は、(実施例5)と同様に測定した。

[0061] (プロパンのアンモ酸化反応)

実施例8で得られた触媒を用いて、実施例1と同様な方法でアンモ酸化反応を行った。反応時間5時間後の結果を表3に、反応時間1200、3600時間後の結果を表4に示す。

[0062] (実施例9)

(触媒の調製)

組成式が、 $Mo_1 V_{0.25} Sb_{0.28} Nb_{0.085} Mn_{0.001} W_{0.006} Ce_{0.01} O_n / 42wt\% - SiO_2$ で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。水1500gにヘプタモリブデン酸アンモニウム $[(NH_4)_6 Mo_7 O_{24} \cdot 4H_2O]$ を303.9g、メタバナジン酸アンモニウム $[NH_4 VO_3]$ を50.0g、三酸化二アンチモン $[Sb_2 O_3]$ を70.1g、硝酸セリウム $[Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$ 7.57gを加え、攪拌しながら90°Cで1時間30分間加熱した後、約70°Cまで冷却して混合液A-15を得た。得られた混合液A-15に $SiO_2$ として29.3wt%を含有するシリカゾル621.2gを添加した。更に、 $H_2O_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水81.4gを添加し、52°Cで1時間攪拌を続けた。別の容器に、粉体シリカ91.0gを水1300gに分散させ、室温で3時間以上攪拌混合した粉体シリカ分散液を調製した。次に、前述にて調製したニオブ原料液216.7gにシュウ酸16.1g、 $H_2O_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水33.6gを混合したもの、粉体シリカ分散液を添加して原料混合物を得た。得られた原料混合物を、遠心式噴霧乾燥器に供給して乾燥し、微小球

状の乾燥粉体を得た。乾燥機の入口温度は210℃、そして出口温度は120℃であった。得られた乾燥粉体500gを直径3インチのSUS製キルン炉に充填し、1000Ncc/minの窒素ガス流通下、640℃で2時間焼成して触媒を得た。次に、水225gに $W O_3$ として50重量%を含むメタタングステン酸アンモニウム15.8g、硝酸マンガン0.34gと1規定の硝酸25mlを加えてpH=1に調整し、攪拌して混合液C-5を得た。この混合液C-5に得られた触媒50gを添加し、5分攪拌した後、吸引瓶の中に容器ごと入れて10分吸引した。ろ過して触媒を回収後、乾燥機に入れ100℃で3h乾燥し、触媒を得た。触媒の組成式は、(実施例5)と同様に測定した。

[0063] (プロパンのアンモ酸化反応)

実施例9で得られた触媒を用いて、実施例1と同様な方法でアンモ酸化反応を行った。反応時間5時間後の結果を表3に、反応時間1200、3600時間後の結果を表4に示す。

[0064] (比較例7)

(触媒の調製)

組成式が、 $Mo_1 V_{0.25} Sb_{0.28} Nb_{0.085} Ce_{0.01} O_n / 42wt\% - SiO_2$ で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。水1500gにヘプタモリブデン酸アンモニウム $[(NH_4)_6 Mo_7 O_{24} \cdot 4H_2O]$ を303.9g、メタバナジン酸アンモニウム $[NH_4 VO_3]$ を50.0g、三酸化二アンチモン $[Sb_2 O_3]$ を70.1g、硝酸セリウム $[Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$ 7.57gを加え、攪拌しながら90℃で1時間30分間加熱した後、約70℃まで冷却して混合液A-16を得た。得られた混合液A-16に $SiO_2$ として29.3wt%を含有するシリカゾル621.2gを添加した。更に、 $H_2 O_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水81.4gを添加し、52℃で1時間攪拌を続けた。別の容器に、粉体シリカ91.0gを水1300gに分散させ、室温で3時間以上攪拌混合した粉体シリカ分散液を調製した。次に、前述にて調製したニオブ原料液216.7gにシュウ酸16.1g、 $H_2 O_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水33.6gを混合したもの、粉体シリカ分散液を添加して原料混合物を得た。得られた原料混合物を、遠心式噴霧乾燥器に供給して乾燥し、微小球状の乾燥粉体を得た。乾燥機の入口温度は210℃、そして出口温度は120℃であった。得られた乾燥粉体500gを直径3インチのSUS製キルン炉に充填し、1000Ncc/minの

窒素ガス流通下、640℃で2時間焼成して触媒を得た。次に、水250gに得られた触媒50gを添加し、5分攪拌した後、吸引瓶の中に容器ごと入れて10分吸引した。ろ過して触媒を回収後、乾燥機に入れ100℃で3h乾燥し、触媒を得た。触媒の組成式は、(実施例5)と同様に測定した。

[0065] (プロパンのアンモ酸化反応)

比較例7で得られた触媒を用いて、実施例1と同様な方法でアンモ酸化反応を行った。反応時間5時間後の結果を表3に、反応時間1200、3600時間後の結果を表4に示す。

[0066] (比較例8)

(触媒の調製)

組成式が、 $\text{Mo}_1 \text{V}_{0.25} \text{Sb}_{0.28} \text{Nb}_{0.085} \text{Ce}_{0.01} \text{O}_n / 42\text{wt}\% - \text{SiO}_2$ で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。水1500gにヘプタモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を303.9g、メタバナジン酸アンモニウム $[\text{NH}_4 \text{VO}_3]$ を50.0g、三酸化二アンチモン $[\text{Sb}_2 \text{O}_3]$ を70.1g、硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 7.57gを加え、攪拌しながら90℃で1時間30分間加熱した後、約70℃まで冷却して混合液A-17を得た。得られた混合液A-17に $\text{SiO}_2$ として29.3wt%を含有するシリカゾル621.2gを添加した。更に、 $\text{H}_2 \text{O}_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水81.4gを添加し、52℃で1時間攪拌を続けた。別の容器に、粉体シリカ91.0gを水1300gに分散させ、室温で3時間以上攪拌混合した粉体シリカ分散液を調製した。次に、前述にて調製したニオブ原料液216.7gにシュウ酸16.1g、 $\text{H}_2 \text{O}_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水33.6gを混合したもの、粉体シリカ分散液を添加して原料混合物を得た。得られた原料混合物を、遠心式噴霧乾燥器に供給して乾燥し、微小球状の乾燥粉体を得た。乾燥機の入口温度は210℃、そして出口温度は120℃であった。得られた乾燥粉体500gを直径3インチのSUS製キルン炉に充填し、1000Ncc/minの窒素ガス流通下、640℃で2時間焼成して触媒を得た。次に、1規定の硝酸水溶液25gと水225gを混合してpH=1に調整した硝酸水溶液中に得られた触媒50gを添加し、5分攪拌した後、吸引瓶の中に容器ごと入れて10分吸引した。ろ過して触媒を回収後、乾燥機に入れ100℃で3h乾燥し、触媒を得た。触媒の組成式は、(実施例5)

と同様に測定した。

[0067] (プロパンのアンモ酸化反応)

比較例8で得られた触媒を用いて、実施例1と同様な方法でアンモ酸化反応を行った。反応時間5時間後の結果を表3に、反応時間1200、3600時間後の結果を表4に示す。

[0068] (比較例9)

(触媒の調製)

組成式が、 $\text{Mo}_1 \text{V}_{0.25} \text{Sb}_{0.28} \text{Nb}_{0.085} \text{Mn}_{0.15} \text{Ce}_{0.01} \text{O}_n / 42\text{wt}\% - \text{SiO}_2$ で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。水1500gにヘプタモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を303.9g、メタバナジン酸アンモニウム $[\text{NH}_4 \text{VO}_3]$ を50.0g、三酸化二アンチモン $[\text{Sb}_2 \text{O}_3]$ を70.1g、硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 7.57gを加え、攪拌しながら90°Cで1時間30分間加熱した後、約70°Cまで冷却して混合液A-18を得た。得られた混合液A-18に $\text{SiO}_2$ として29.3wt%を含有するシリカゾル621.2gを添加した。更に、 $\text{H}_2\text{O}_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水81.4gを添加し、52°Cで1時間攪拌を続けた。別の容器に、粉体シリカ91.0gを水1300gに分散させ、室温で3時間以上攪拌混合した粉体シリカ分散液を調製した。次に、前述にて調製したニオブ原料液216.7gにシュウ酸16.1g、 $\text{H}_2\text{O}_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水33.6gを混合したもの、粉体シリカ分散液を添加して原料混合物を得た。得られた原料混合物を、遠心式噴霧乾燥器に供給して乾燥し、微小球状の乾燥粉体を得た。乾燥機の入口温度は210°C、そして出口温度は120°Cであった。得られた乾燥粉体500gを直径3インチのSUS製キルン炉に充填し、1000Ncc/minの窒素ガス流通下、640°Cで2時間焼成して触媒を得た。次に、水155gに硝酸マンガン70.3gと1規定の硝酸25mlを加えてpH=1に調整し、攪拌して混合液C-6を得た。この混合液C-6に得られた触媒50gを添加し、5分攪拌した後、吸引瓶の中に容器ごと入れて10分吸引した。乾燥機に入れ100°Cで3h乾燥し、触媒を得た。触媒の組成式は、(実施例5)と同様に測定した。

[0069] (プロパンのアンモ酸化反応)

比較例9で得られた触媒を用いて、実施例1と同様な方法でアンモ酸化反応を行っ

た。反応時間5時間後の結果を表3に、反応時間1200、3600時間後の結果を表4に示す。

[0070] (比較例10)

(触媒の調製)

組成式が、 $\text{Mo}_1 \text{V}_{0.25} \text{Sb}_{0.28} \text{Nb}_{0.085} \text{W}_{0.18} \text{Ce}_{0.01} \text{O}_n / 42\text{wt}\% - \text{SiO}_2$ で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。水1262gにヘプタモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を255.7g、メタバナジン酸アンモニウム $[\text{NH}_4 \text{VO}_3]$ を42.1g、三酸化二アンチモン $[\text{Sb}_2 \text{O}_3]$ を59.0g、硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 6.37gを加え、攪拌しながら90°Cで1時間30分間加熱した後、約70°Cまで冷却して混合液A-19を得た。得られた混合液A-19に $\text{SiO}_2$ として29.3wt%を含有するシリカゾル621.2gを添加した。更に、 $\text{H}_2\text{O}_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水68.5gを添加し、52°Cで1時間攪拌を続けた。別の容器に、粉体シリカ91.0gを水1300gに分散させ、室温で3時間以上攪拌混合した粉体シリカ分散液を調製した。次に、前述にて調製したニオブ原料液182.3gにシュウ酸13.5g、 $\text{H}_2\text{O}_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水27.7gを混合したもの、粉体シリカ分散液を添加して原料混合物を得た。得られた原料混合物を、遠心式噴霧乾燥器に供給して乾燥し、微小球状の乾燥粉体を得た。乾燥機の入口温度は210°C、そして出口温度は120°Cであった。得られた乾燥粉体500gを直径3インチのSUS製キルン炉に充填し、1000Ncc/minの窒素ガス流通下、640°Cで2時間焼成して触媒を得た。次に、水225gに $\text{WO}_3$ として50重量%を含むメタタングステン酸アンモニウム120gと1規定の硝酸25mlを加えてpH=1に調整し、攪拌して混合液C-7を得た。この混合液C-7に得られた触媒50gを添加し、5分攪拌した後、吸引瓶の中に容器ごと入れて10分吸引した。乾燥機に入れ100°Cで3h乾燥し、触媒を得た。触媒の組成式は、(実施例5)と同様に測定した。

[0071] (プロパンのアンモ酸化反応)

比較例10で得られた触媒を用いて、実施例1と同様な方法でアンモ酸化反応を行った。反応時間5時間後の結果を表3に、反応時間1200、3600時間後の結果を表4に示す。

## [0072] (比較例11)

## (触媒の調製)

組成式が、 $\text{Mo}_1 \text{V}_{0.25} \text{Sb}_{0.28} \text{Nb}_{0.085} \text{Mn}_{0.07} \text{W}_{0.08} \text{Ce}_{0.01} \text{O}_n / 42\text{wt}\% - \text{SiO}_2$ で示される酸化触媒を次のようにして調製した。水1360gにヘプタモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を274.8g、メタバナジン酸アンモニウム $[\text{NH}_4 \text{VO}_3]$ を45.2g、三酸化二アンチモン $[\text{Sb}_2 \text{O}_3]$ を63.4g、硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 6.85gを加え、攪拌しながら90°Cで1時間30分間加熱した後、約70°Cまで冷却して混合液A-20を得た。得られた混合液A-20に $\text{SiO}_2$ として29.3wt%を含有するシリカゾル621.2gを添加した。更に、 $\text{H}_2\text{O}_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水73.6gを添加し、52°Cで1時間攪拌を続けた。別の容器に、粉体シリカ91.0gを水1300gに分散させ、室温で3時間以上攪拌混合した粉体シリカ分散液を調製した。次に、前述にて調製したニオブ原料液195.9gにシュウ酸14.5g、 $\text{H}_2\text{O}_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水29.8gを混合したもの、粉体シリカ分散液を添加して原料混合物を得た。得られた原料混合物を、遠心式噴霧乾燥器に供給して乾燥し、微小球状の乾燥粉体を得た。乾燥機の入口温度は210°C、そして出口温度は120°Cであった。得られた乾燥粉体500gを直径3インチのSUS製キルン炉に充填し、1000Ncc/minの窒素ガス流通下、640°Cで2時間焼成して触媒を得た。次に、水137gに $\text{W}_2\text{O}_3$ として50重量%を含むメタタングステン酸アンモニウム57.3g、硝酸マンガン31.1gと1規定の硝酸25mlを加えてpH=1に調整し、攪拌して混合液C-8を得た。この混合液C-8に得られた触媒50gを添加し、5分攪拌した後、吸引瓶の中に容器ごと入れて10分吸引した。乾燥機に入れ100°Cで3h乾燥し、触媒を得た。触媒の組成式は、(実施例5)と同様に測定した。

## [0073] (プロパンのアンモ酸化反応)

比較例11で得られた触媒を用いて、実施例1と同様な方法でアンモ酸化反応を行った。反応時間5時間後の結果を表3に、反応時間1200、3600時間後の結果を表4に示す。

## [0074] [表1]

	触媒組成	プロパン 転化率 [%]	アクリロ ニトリル 収率 [%]
実施例 1	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.065}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.0025}\text{W}_{0.01}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42\text{wt}\%-\text{SiO}_2$	89.0	54.8
実施例 2	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.065}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.003}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42\text{wt}\%-\text{SiO}_2$	88.9	53.6
実施例 3	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.065}\text{Sb}_{0.28}\text{W}_{0.03}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42\text{wt}\%-\text{SiO}_{2n}$	89.1	53.8
実施例 4	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.065}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.004}\text{W}_{0.01}\text{O}_n/42\text{wt}\%-\text{SiO}_2$	88.5	54.0
比較例 1	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.065}\text{Sb}_{0.28}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42\text{wt}\%-\text{SiO}_2$	87.0	52.4
比較例 2	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.065}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.2}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42\text{wt}\%-\text{SiO}_2$	85.9	49.9
比較例 3	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.065}\text{Sb}_{0.28}\text{W}_{0.2}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42\text{wt}\%-\text{SiO}_2$	78.1	49.2
比較例 4	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.065}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.06}\text{W}_{0.06}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42\text{wt}\%-\text{SiO}_2$	76.3	44.9
比較例 5	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.09}\text{Sb}_{0.25}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_n/45\text{wt}\%-\text{SiO}_2$	88.1	53.0
比較例 6	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.32}\text{Nb}_{0.07}\text{Sb}_{0.23}\text{Ti}_{0.65}\text{W}_{0.05}\text{O}_n/41.3\text{wt}\%-\text{SiO}_2$	87.8	52.3

[0075] [表2]

	触媒組成	1200 時間後の アクリロ ニトリル 収率 [%]	3600 時間後の アクリロ ニトリル 収率 [%]
実施例 1	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.0025}\text{W}_{0.01}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42\text{wt}\% - \text{SiO}_2$	54.6	54.5
実施例 2	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.003}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42\text{wt}\% - \text{SiO}_2$	53.3	53.2
実施例 3	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{W}_{0.03}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42\text{wt}\% - \text{SiO}_2$	53.4	53.2
実施例 4	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.004}\text{W}_{0.01}\text{O}_n/42\text{wt}\% - \text{SiO}_2$	53.3	52.7
比較例 1	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42\text{wt}\% - \text{SiO}_2$	49.8	48.4
比較例 2	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.2}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42\text{wt}\% - \text{SiO}_2$	48.9	47.3
比較例 3	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{W}_{0.2}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42\text{wt}\% - \text{SiO}_2$	46.7	42.2
比較例 4	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.08}\text{W}_{0.08}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42\text{wt}\% - \text{SiO}_2$	42.0	37.4
比較例 5	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.09}\text{Sb}_{0.25}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_n/45\text{wt}\% - \text{SiO}_2$	52.0	51.5
比較例 6	$b_0 \text{Mo}_1\text{V}_{0.32}\text{Nb}_{0.07}\text{Sb}_{0.23}\text{Ti}_{0.55}\text{W}_{0.05}\text{O}_n/41.3\text{wt}\% -$	51.7	50.5

[0076] [表3]

	触媒組成	プロパン 転化率 [%]	アクリロ ニトリル 収率 [%]
実施例 5	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.002}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42\text{wt}\%-\text{SiO}_2$	88.7	53.8
実施例 6	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{W}_{0.005}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42\text{wt}\%-\text{SiO}_2$	88.9	54.6
実施例 7	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.0018}\text{W}_{0.005}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42\text{wt}\%-\text{SiO}_{2n}$	89.0	55.2
実施例 8	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.002}\text{W}_{0.025}\text{O}_n/42\text{wt}\%-\text{SiO}_2$	87.9	54.2
実施例 9	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.30}\text{Mn}_{0.001}\text{W}_{0.006}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42\text{wt}\%-\text{SiO}_2$	88.1	53.9
比較例 7	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42\text{wt}\%-\text{SiO}_2$	85.0	49.5
比較例 8	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42\text{wt}\%-\text{SiO}_2$	85.5	50.7
比較例 9	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42\text{wt}\%-\text{SiO}_2$	77.3	47.3
比較例 10	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{W}_{0.18}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42\text{wt}\%-\text{SiO}_2$	75.5	48.5
比較例 11	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.09}\text{Sb}_{0.25}\text{Mn}_{0.07}\text{W}_{0.08}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_n/42\text{wt}\%-\text{SiO}_2$	71.5	46.4

[0077] [表4]

	触媒組成	1200 時間後の アクリロ ニトリル 収率 [%]	3600 時間後の アクリロ ニトリル 収率 [%]
実施例 5	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.002}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42\text{wt}\%-\text{SiO}_2$	53.8	53.5
実施例 6	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{W}_{0.005}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42\text{wt}\%-\text{SiO}_2$	54.6	54.4
実施例 7	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.0018}\text{W}_{0.005}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42\text{wt}\%-\text{SiO}_{2n}$	55.2	55.1
実施例 8	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.002}\text{W}_{0.025}\text{O}_n/42\text{wt}\%-\text{SiO}_2$	54.2	54.0
実施例 9	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.30}\text{Mn}_{0.001}\text{W}_{0.006}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42\text{wt}\%-\text{SiO}_2$	53.9	53.6
比較例 7	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42\text{wt}\%-\text{SiO}_2$	49.5	48.8
比較例 8	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42\text{wt}\%-\text{SiO}_2$	50.7	49.8
比較例 9	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42\text{wt}\%-\text{SiO}_2$	47.3	45.1
比較例 10	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{W}_{0.18}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42\text{wt}\%-\text{SiO}_2$	48.5	46.9
比較例 11	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.09}\text{Sb}_{0.25}\text{Mn}_{0.07}\text{W}_{0.08}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_n/42\text{wt}\%-\text{SiO}_2$	46.4	41.2

### 産業上の利用可能性

[0078] 本発明に係る酸化物触媒は、プロパン、イソブタンなどの気相接触酸化反応又は気相接触アンモ酸化反応に好適に利用できる。

## 請求の範囲

- [1] プロパン又はイソブタンの気相接触酸化又は気相接触アンモ酸化反応に用いる酸化物触媒であって、  
 下記の組成式(1)で表される酸化物触媒:
- $$\text{Mo}_1 \text{V}_a \text{Sb}_b \text{Nb}_c \text{Mn}_d \text{W}_e \text{Y}_f \text{O}_n \quad (1)$$
- (式中、Yは、アルカリ土類金属及び希土類金属から選ばれる少なくとも1種以上の元素であり、a、b、c、d、e、f、nは、Mo1原子当たりの原子比を表し、  
 $0.1 \leq a \leq 1$ 、 $0.01 \leq b \leq 1$ 、 $0.01 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 0.1$ 、 $0 \leq e \leq 0.1$ 、かつ、 $0 < (d+e) \leq 0.1$ 、 $0 \leq f \leq 1$ であり、nは、構成金属の原子価によって決まる数である。)
- [2] 前記組成式(1)において、 $e=0$ 、かつ、 $0 < d \leq 0.08$ である、請求項1に記載の酸化物触媒。
- [3] 前記組成式(1)において、 $d=0$ 、かつ、 $0 < e \leq 0.08$ である、請求項1に記載の酸化物触媒。
- [4] 前記組成式(1)において、 $0 < d$ 、 $0 < e$ 、かつ、 $(d+e) \leq 0.08$ である、請求項1に記載の酸化物触媒。
- [5] 前記組成式(1)において、Yがセリウムであり、かつ、 $f > 0$ である、請求項1～4のいずれか1項に記載の酸化物触媒。
- [6] シリカに担持されており、前記シリカの重量比が前記シリカ及び前記酸化物触媒の合計に対し、SiO<sub>2</sub>換算で10～80重量%である、請求項1～5のいずれか1項に記載の酸化物触媒。
- [7] Mo、V、Sb、Nb及びY(Yは、アルカリ土類金属及び希土類金属から選ばれた少なくとも1種以上の元素)と、Mn及び/又はWとを含有する混合物を乾燥する工程を有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の酸化物触媒の製造方法。
- [8] ジカルボン酸/ニオブの化合物のモル比が1～5のニオブ含有液と、Mo、V及びSbを含有する溶液とを混合する工程を有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の酸化物触媒の製造方法。
- [9] Mo、V、Sb及びNbを含む触媒前駆体を得、Mn及び/又はWを含む溶液に浸漬

する、請求項1～6のいずれか1項に記載の酸化物触媒の製造方法。

- [10] 前記触媒前駆体が、Mn及び／又はWを含む、請求項9に記載の酸化物触媒の製造方法。
- [11] 前記触媒前駆体が、Y(Yは、アルカリ土類金属及び希土類金属から選ばれた少なくとも1種以上の元素)を含む、請求項9又は10に記載の酸化物触媒の製造方法。
- [12] 前記Mn及び／又はWを含む溶液のpHが、7以下である、請求項9又は10に記載の酸化物触媒の製造方法。
- [13] プロパン又はイソブタンを気相接触酸化又は気相接触アンモ酸化反応させる、不飽和酸又は不飽和ニトリルの製造方法であって、  
請求項1～6のいずれか1項に記載の酸化物触媒と、前記プロパン又はイソブタンとを接触させる工程を含む製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/055251

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/34(2006.01)i, B01J23/30(2006.01)i, C07C253/24(2006.01)i,  
C07C255/08(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J23/34, B01J23/30, C07C253/24, C07C255/08, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

REGISTRY (STN), CA (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-211844 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 11 August, 2005 (11.08.05), (Family: none)	1-13
A	JP 2004-066024 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 04 March, 2004 (04.03.04), (Family: none)	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 April, 2007 (12.04.07)

Date of mailing of the international search report

01 May, 2007 (01.05.07)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. B01J23/34(2006.01)i, B01J23/30(2006.01)i, C07C253/24(2006.01)i, C07C255/08(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n</p>												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. B01J23/34, B01J23/30, C07C253/24, C07C255/08, C07B61/00</p>												
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年	
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2007年											
日本国実用新案登録公報	1996-2007年											
日本国登録実用新案公報	1994-2007年											
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p> <p>REGISTRY (STN)、CA (STN)</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width:70%;">引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th style="width:20%;">関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align:center;">A</td> <td>JP 2005-211844 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2005.08.11 (ファミリーなし)</td> <td style="text-align:center;">1-13</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">A</td> <td>JP 2004-066024 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2004.03.04 (ファミリーなし)</td> <td style="text-align:center;">1-13</td> </tr> </tbody> </table>				引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	A	JP 2005-211844 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2005.08.11 (ファミリーなし)	1-13	A	JP 2004-066024 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2004.03.04 (ファミリーなし)	1-13
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号										
A	JP 2005-211844 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2005.08.11 (ファミリーなし)	1-13										
A	JP 2004-066024 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2004.03.04 (ファミリーなし)	1-13										
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&amp;」 同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align:center;">12.04.2007</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align:center;">01.05.2007</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align:center;">日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:60%;">特許庁審査官 (権限のある職員)</td> <td style="width:10%; text-align:center;">4G</td> <td style="width:30%; text-align:center;">3637</td> </tr> <tr> <td colspan="3" style="text-align:center;">繁田 えい子</td> </tr> <tr> <td colspan="3">電話番号 03-3581-1101 内線 3416</td> </tr> </table>		特許庁審査官 (権限のある職員)	4G	3637	繁田 えい子			電話番号 03-3581-1101 内線 3416		
特許庁審査官 (権限のある職員)	4G	3637										
繁田 えい子												
電話番号 03-3581-1101 内線 3416												