

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4530595号  
(P4530595)

(45) 発行日 平成22年8月25日(2010.8.25)

(24) 登録日 平成22年6月18日(2010.6.18)

(51) Int.Cl.

F I

**B O 1 J 23/28 (2006.01)**  
**C O 7 C 51/215 (2006.01)**  
**C O 7 C 57/05 (2006.01)**  
**C O 7 C 253/24 (2006.01)**  
**C O 7 C 255/08 (2006.01)**

B O 1 J 23/28 Z  
 C O 7 C 51/215  
 C O 7 C 57/05  
 C O 7 C 253/24  
 C O 7 C 255/08

請求項の数 15 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-375891 (P2001-375891)  
 (22) 出願日 平成13年12月10日(2001.12.10)  
 (65) 公開番号 特開2002-239382 (P2002-239382A)  
 (43) 公開日 平成14年8月27日(2002.8.27)  
 審査請求日 平成16年11月29日(2004.11.29)  
 (31) 優先権主張番号 特願2000-378530 (P2000-378530)  
 (32) 優先日 平成12年12月13日(2000.12.13)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

前置審査

(73) 特許権者 303046314  
 旭化成ケミカルズ株式会社  
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番  
 地  
 (74) 代理人 100108693  
 弁理士 鳴井 義夫  
 (74) 代理人 100103436  
 弁理士 武井 英夫  
 (74) 代理人 100151965  
 弁理士 松井 佳章  
 (72) 発明者 日名子 英範  
 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成  
 株式会社内

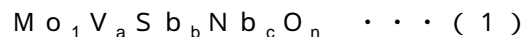
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化またはアンモ酸化用酸化物触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

プロパンまたはイソブタンの気相接触酸化反応または気相接触アンモ酸化反応に用いる、下記式(1)：



(式中、a、b、cおよびnはそれぞれモリブデン(Mo)に対するバナジウム(V)、アンチモン(Sb)、ニオブ(Nb)、および酸素(O)の原子比を表し、 $0.1 < a < 0.4$ 、 $0.1 < b < 0.4$ 、 $0.05 < c < 0.15$ 、但し、 $a < b$ 、およびnは他の元素の原子価によって決まる数である。)で表される組成を含む酸化物触媒。

【請求項2】

式(1)中のaが $0.1 < a < 0.3$ という関係を満足することを特徴とする請求項1記載の酸化物触媒。

【請求項3】

式(1)中のbが $0.1 < b < 0.35$ という関係を満足することを特徴とする請求項1又は2記載の酸化物触媒。

【請求項4】

式(1)中のaが $0.15 < a < 0.28$ という関係を満足することを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の酸化物触媒。

【請求項5】

式(1)中のbが $0.2 < b < 0.33$ という関係を満足することを特徴とする、請求

10

20

項 1 ~ 4 のいずれかに記載の酸化物触媒。

【請求項 6】

式 (1) 中の a、b および c が、

$$0.15 \leq a \leq 0.28 ;$$

$$0.2 \leq b \leq 0.33 ;$$

$$0.05 \leq c \leq 0.15 ;$$

$$0.5 \leq a + b + c \leq 0.69 ;$$

【数 1】

$$\frac{a}{a+b+c} \geq 0.23 ; \text{および}$$

10

$$0.59 - \frac{0.528a}{a+b+c} \leq \frac{b}{a+b+c}$$

$$\leq 0.7 - \frac{0.524a}{a+b+c}$$

20

という関係を満足することを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の酸化物触媒。

【請求項 7】

式 (1) 中の a、b および c が、

$$0.16 \leq a \leq 0.28 ;$$

$$0.24 \leq b \leq 0.33 ;$$

$$0.07 \leq c \leq 0.15 ;$$

$$0.53 \leq a + b + c \leq 0.67 ;$$

【数 2】

30

$$\frac{a}{a+b+c} \geq 0.26 ; \text{および}$$

$$0.63 - \frac{0.549a}{a+b+c} \leq \frac{b}{a+b+c}$$

$$\leq 0.68 - \frac{0.529a}{a+b+c}$$

40

という関係を満足することを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の酸化物触媒。

【請求項 8】

式 (1) 中の a、b および c が、

$$0.16 \leq a \leq 0.26 ;$$

$$0.24 \leq b \leq 0.30 ;$$

$$0.08 \leq c \leq 0.12 ;$$

50

0.57 a + b + c 0.60 ;  
【数 3】

$$\frac{a}{a+b+c} \geq 0.28 ; \text{および}$$

$$0.67 - \frac{0.5975a}{a+b+c} \leq \frac{b}{a+b+c}$$

$$\leq 0.67 - \frac{0.5352a}{a+b+c}$$

10

という関係を満足することを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の酸化物触媒。

【請求項 9】

CuK 線を X 線源として得られる X 線回折図において、回折角 (  $2\theta$  ) が：

22.1 ± 0.3°、28.1 ± 0.3°、36.1 ± 0.3° および 45.2 ± 0.3° の位置；

20

7.8 ± 0.3°、8.9 ± 0.3°、22.1 ± 0.3°、27.1 ± 0.3°、35.2 ± 0.3°、45.2 ± 0.3° の位置；または

7.8 ± 0.3°、8.9 ± 0.3°、22.1 ± 0.3°、27.1 ± 0.3°、28.1 ± 0.3°、35.2 ± 0.3°、36.1 ± 0.3° および 45.2 ± 0.3° の位置にピークを示すことを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の酸化物触媒。

【請求項 10】

シリカ担体を更に含有し、該シリカ担体に担持されてなる酸化物触媒であって、該シリカ担体の含有量が、SiO<sub>2</sub>換算で、該酸化物触媒と SiO<sub>2</sub>換算の該シリカ担体との合計重量に対し 20 ~ 60 重量%であることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の酸化物触媒。

30

【請求項 11】

モリブデン、バナジウム、アンチモン、ニオブのそれぞれの化合物を含有する水性原料混合物を提供し、該水性原料混合物を乾燥し、そして焼成する工程を包含する方法によって製造されることを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の酸化物触媒。

【請求項 12】

焼成を、500 ~ 700 で、実質的に分子状酸素を含まない不活性ガス雰囲気下で行うことを特徴とする、請求項 11 記載の酸化物触媒。

【請求項 13】

該水性原料混合物がシュウ酸を更に含有し、ニオブ換算の該ニオブ化合物に対する該シュウ酸のモル比が 1 ~ 10 であることを特徴とする、請求項 11 又は 12 記載の酸化物触媒。

40

【請求項 14】

請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の酸化物触媒の存在下で、プロパンまたはイソブタンをアンモニアおよび分子状酸素と気相で反応させることを包含することを特徴とする、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリルの製造方法。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の酸化物触媒の存在下で、プロパンまたはイソブタンを分子状酸素と気相で反応させることを包含することを特徴とする、アクリル酸またはメタクリル酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

50

## 【 0 0 0 1 】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、プロパンまたはイソブタンの気相接触酸化反応または気相接触アンモ酸化反応に用いる酸化物触媒に関する。

より詳細には、本発明は、モリブデン (Mo)、バナジウム (V)、アンチモン (Sb)、ニオブ (Nb)、酸素 (O)、並びに、タングステン、クロム、チタン、アルミニウム、タンタル、ジルコニウム、ハフニウム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、亜鉛、硼素、インジウム、ゲルマニウム、スズ、鉛、ビスマス、イットリウム、ガリウム、希土類元素およびアルカリ土類金属よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であるZを特定の比率で含有し、Sb/Mo原子比(b)がV/Mo原子比(a)よりも大きく、Sb/Mo原子比(b)が0.4を越えないことを特徴とする、プロパンまたはイソブタンの気相接触酸化反応または気相接触アンモ酸化反応に用いる酸化物触媒に関する。

10

本発明の酸化物触媒を用いてプロパンまたはイソブタンの気相接触酸化反応または気相接触アンモ酸化反応を行うと、(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリロニトリルに対する選択率が高く、またその高選択率が長期間維持されるので、(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリロニトリルを長期にわたって効率よく製造することができる。

また、本発明は、上記酸化物触媒を用いて不飽和カルボン酸または不飽和ニトリルを製造する方法に関する。

20

## 【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

従来、プロピレンまたはイソブチレンのアンモ酸化反応によって(メタ)アクリロニトリルを製造する方法や、プロピレンまたはイソブチレンの酸化反応によって(メタ)アクリル酸を製造する方法が周知である。

最近、プロピレンまたはイソブチレンに代わってプロパンまたはイソブタンを原料とし、気相接触アンモ酸化反応や気相接触酸化反応によって(メタ)アクリロニトリルや(メタ)アクリル酸を製造する技術が着目されており、多数の触媒が提案されている。

## 【 0 0 0 3 】

それらの中でも特に注目されている触媒系は、比較的揮散し難い元素で構成され、気相接触アンモ酸化反応や気相接触酸化反応を低い反応温度で実施でき、また(メタ)アクリロニトリルや(メタ)アクリル酸の選択率、収率が比較的高いMo-V-Sb-Nbを含む触媒系である。

30

この触媒系に属する酸化物触媒(以降「Mo-V-Sb-Nb系酸化物触媒」と称する)を用いた(メタ)アクリロニトリルの製造方法が、特開平9-157241号公報(米国特許第5,750,760号明細書とEP特許第0767,164A1号明細書に対応)、特開平10-28862号公報、特開平10-81660号公報、特開平10-310539号公報、特開平10-330343号公報、特開平11-42434号公報、特開平11-43314号公報、特開平11-57479号公報、特開平11-263745号公報、特開平2000-1464号公報、特開2000-143244号公報、WO特許第0012,209A1号明細書(DE第1998325T号に対応)、米国特許第6,043,185号明細書等に関示されている。

40

## 【 0 0 0 4 】

また、Mo-V-Sb-Nb系酸化物触媒を用いた(メタ)アクリル酸の製造方法が、特開平9-316023号公報、特開平10-118491号公報、日本国特開平10-120617号公報(米国特許第5,994,580号明細書と米国特許第6,060,422号明細書に対応)、特開平10-137585号公報、特開平11-285637号公報、特開平11-343261号公報、特開2000-51693号公報、特開平11-343262号公報、特開平10-36311号公報、特開平10-45664号公報、特開平9-278680号公報、特開平10-128112号公報等に関示されている。

50

これらの文献に開示されているMo - V - Sb - Nb系酸化物触媒における、Mo、V、Sb、NbおよびOの組成は、下記式(a)で表わされる。

$Mo_p V_q Sb_r Nb_m O_n \cdots (a)$

(式中、p、q、rおよびmは、それぞれ、V、Sb、Nb及びOのMoに対する原子比を表す。)

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

従来のMo - V - Sb - Nb系酸化物触媒は、

(i) V/Mo原子比がSb/Mo原子比と等しいか、Sb/Mo原子比よりも大きいもの、即ち、上記式(a)中のpおよびqが $p = q$ という関係を満足するもの、および

(ii) Sb/Mo原子比がV/Mo原子比よりも大きく、即ち、上記式(a)中のpおよびqが、 $p < q$ という関係を満足し、

Sb/Mo原子比が0.5以上である、

即ち、 $q = 0.5$ であるものの2群に分類される。

しかし、従来のMo - V - Sb - Nb系酸化物触媒を用いると、(メタ)アクリロニトリルまたは(メタ)アクリル酸の選択率(以降「目的物の選択率」と称する)が比較的高い場合もあるものの、いまだ不十分である。

また、上記(i)の酸化物触媒のうち、比較的高い目的物の選択率が得られるものは安定性が不十分で、特に、プロパン分圧の高い原料混合ガスを用いて、気相接触アンモ酸化反応や気相接触酸化反応をリサイクル方式の反応条件下で行うと、目的物の選択率が経時的に低下するという問題があった。

【0006】

上記(i)の酸化物触媒の安定性を向上し、目的物の選択率を維持するための方法として、(イ) 反応生成ガスよりも酸素濃度が高い気体が酸化物触媒と接触するゾーンを有する反応器を用いて、酸化物触媒を連続的に酸化処理し、再生させる方法(特開平11-263745号公報)、および

(ロ) 触媒原料液調製、噴霧乾燥、焼成という工程を経由して得られた上記(i)の触媒を、MoおよびCoを含む水溶液と混合し、得られた水性混合物を再度噴霧乾燥・焼成することにより、Mo - Co複合酸化物を多く含む触媒に変換する方法(特開平11-57479号公報)

が提案されている。

しかし、前者の方法では気相接触アンモ酸化反応や気相接触酸化反応のためのプロセスが複雑になる。また後者の方法は、酸化物触媒の製造工程が複雑になり過ぎる上、多量のMo - Co複合酸化物を含むことに伴い、十分な量のシリカを含有させ、酸化物触媒の強度を高めることが困難である。

このため、特に、流動層反応において用いられる、強度が必要とされる酸化物触媒に対し、後者の方法を適用することは困難である。

一方、上記(ii)の酸化物触媒には、目的物の選択率が低いという問題があった。

以上から明かなように、従来の酸化またはアンモ酸化用Mo - V - Sb - Nb系酸化物触媒では、目的物を長期間安定して高選択率で製造することは困難であった。

【0007】

【課題を解決するための手段】

このような状況下において、本発明者らは、(メタ)アクリロニトリルまたは(メタ)アクリル酸に対する選択率が高く、その高選択率が長期間維持される安定なMo - V - Sb - Nb系酸化物触媒を開発すべく鋭意研究を行った。その結果意外にも、特定の組成を有するMo - V - Sb - Nb系酸化物触媒を用いて気相接触アンモ酸化反応や気相接触酸化反応を行うと、目的物が高選択率で得られる上、その高選択率が長期間維持されることを見出した。

この酸化物触媒は、モリブデン(Mo)、バナジウム(V)、アンチモン(Sb)、ニオブ(Nb)、酸素(O)、並びに、タングステン、クロム、チタン、アルミニウム、タン

10

20

30

40

50

タル、ジルコニウム、ハフニウム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、亜鉛、硼素、インジウム、ゲルマニウム、スズ、鉛、ビスマス、イットリウム、ガリウム、希土類元素およびアルカリ土類金属よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であるZを特定の比率で含有し、Sb/Mo原子比(b)がV/Mo原子比(a)よりも大きく、Sb/Mo原子比(b)が0.4を越えない。

以上の知見に基づき、本発明を完成した。

【0008】

従って、本発明の1つの目的は、(メタ)アクリロニトリルまたは(メタ)アクリル酸を、長期間にわたって高選択率で安定に製造するために好ましく用いることのできるMo-V-Sb-Nb系酸化物触媒を提供することにある。本発明の他の1つの目的は、上記酸化物触媒を用いてアンモ酸化反応を行なうことを包含する(メタ)アクリロニトリルを製造する方法と、上記酸化物触媒を用いて酸化反応を行なうことを包含する(メタ)アクリル酸を製造する方法を提供することにある。即ち、本発明は、以下の通りのものである。

1. プロパンまたはイソブタンの気相接触酸化反応または気相接触アンモ酸化反応に用いる、下記式(1)：

$$\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Sb}_c\text{Nb}_d\text{O}_n \quad \dots (1)$$

(式中、a、b、cおよびnはそれぞれモリブデン(Mo)に対するバナジウム(V)、アンチモン(Sb)、ニオブ(Nb)、および酸素(O)の原子比を表し、 $0.1 < a < 0.4$ 、 $0.1 < b < 0.4$ 、 $0.05 < c < 0.15$ 、但し、 $a < b$ 、およびnは他の元素の原子価によって決まる数である。)で表される組成を含む酸化物触媒。

2. 式(1)中のaが $0.1 < a < 0.3$ という関係を満足することを特徴とする前記1記載の酸化物触媒。

3. 式(1)中のbが $0.1 < b < 0.35$ という関係を満足することを特徴とする前記1又は2記載の酸化物触媒。

4. 式(1)中のaが $0.15 < a < 0.28$ という関係を満足することを特徴とする、前記1～3のいずれかに記載の酸化物触媒。

5. 式(1)中のbが $0.2 < b < 0.33$ という関係を満足することを特徴とする、前記1～4のいずれかに記載の酸化物触媒。

6. 式(1)中のa、bおよびcが、

$$0.15 < a < 0.28 ;$$

$$0.2 < b < 0.33 ;$$

$$0.05 < c < 0.15 ;$$

$$0.5 < a + b + c < 0.69 ;$$

【数4】

$$\frac{a}{a+b+c} \geq 0.23 ; \text{および}$$

$$0.59 - \frac{0.528a}{a+b+c} \leq \frac{b}{a+b+c}$$

$$\leq 0.7 - \frac{0.524a}{a+b+c}$$

という関係を満足することを特徴とする、前記1～5のいずれかに記載の酸化物触媒。

7. 式(1)中のa、bおよびcが、

0.16 a 0.28 ;

0.24 b 0.33 ;

0.07 c 0.15 ;

0.53 a + b + c 0.67 ;

【数5】

$$\frac{a}{a+b+c} \geq 0.26 ; \text{および}$$

10

$$0.63 - \frac{0.549a}{a+b+c} \leq \frac{b}{a+b+c}$$

$$\leq 0.68 - \frac{0.529a}{a+b+c}$$

20

という関係を満足することを特徴とする、前記1~6のいずれかに記載の酸化物触媒。

8. 式(1)中のa、bおよびcが、

0.16 a 0.26 ;

0.24 b 0.30 ;

0.08 c 0.12 ;

0.57 a + b + c 0.60 ;

【数6】

$$\frac{a}{a+b+c} \geq 0.28 ; \text{および}$$

30

$$0.67 - \frac{0.5975a}{a+b+c} \leq \frac{b}{a+b+c}$$

$$\leq 0.67 - \frac{0.5352a}{a+b+c}$$

40

という関係を満足することを特徴とする、前記1~7のいずれかに記載の酸化物触媒。

9. Cu K 線をX線源として得られるX線回折図において、回折角(2θ)が：

22.1 ± 0.3°、28.1 ± 0.3°、36.1 ± 0.3°および45.2 ± 0.3°の位置；

7.8 ± 0.3°、8.9 ± 0.3°、22.1 ± 0.3°、27.1 ± 0.3°、35.2 ± 0.3°、45.2 ± 0.3°の位置；または

7.8 ± 0.3°、8.9 ± 0.3°、22.1 ± 0.3°、27.1 ± 0.3°、28.1 ± 0.3°、35.2 ± 0.3°、36.1 ± 0.3°および45.2 ± 0.3°の位置にピークを示すことを特徴とする、前記1~8のいずれかに記載の酸化物触媒。

10. シリカ担体を更に含有し、該シリカ担体に担持されてなる酸化物触媒であって、

50

該シリカ担体の含有量が、 $\text{SiO}_2$ 換算で、該酸化物触媒と $\text{SiO}_2$ 換算の該シリカ担体との合計重量に対し20～60重量%であることを特徴とする、前記1～9のいずれかに記載の酸化物触媒。

11. モリブデン、バナジウム、アンチモン、ニオブのそれぞれの化合物を含有する水性原料混合物を提供し、該水性原料混合物を乾燥し、そして焼成する工程を包含する方法によって製造されることを特徴とする、前記1～10のいずれかに記載の酸化物触媒。

12. 焼成を、500～700 で、実質的に分子状酸素を含まない不活性ガス雰囲気で行うことを特徴とする、前記11記載の酸化物触媒。

13. 該水性原料混合物がシュウ酸を更に含有し、ニオブ換算の該ニオブ化合物に対する該シュウ酸のモル比が1～10であることを特徴とする、前記11又は12記載の酸化物触媒。

10

14. 前記1～13のいずれかに記載の酸化物触媒の存在下で、プロパンまたはイソブタンをアンモニアおよび分子状酸素と気相で反応させることを包含することを特徴とする、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリルの製造方法。

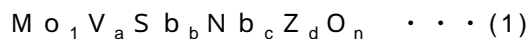
15. 前記1～13のいずれかに記載の酸化物触媒の存在下で、プロパンまたはイソブタンを分子状酸素と気相で反応させることを包含することを特徴とする、アクリル酸またはメタクリル酸の製造方法。

#### 【0009】

本発明の目的、特徴ならびに有利性は、添付の図面を参照して明細書中の特許請求の範囲及び発明の詳細な説明の項の説明から明らかである。

20

本発明によれば、プロパンまたはイソブタンの気相接触酸化反応または気相接触アンモ酸化反応に用いる、下記式(1)：



(式中、Zはタングステン、クロム、チタン、アルミニウム、タンタル、ジルコニウム、ハフニウム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、亜鉛、硼素、インジウム、ゲルマニウム、スズ、鉛、ビスマス、イットリウム、ガリウム、希土類元素およびアルカリ土類金属よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し；

a、b、c、dおよびnはそれぞれモリブデン(Mo)に対するバナジウム(V)、アンチモン(Sb)、ニオブ(Nb)、Zおよび酸素(O)の原子比を表し、

30

$$0.1 \leq a < 0.4、$$

$$0.1 < b \leq 0.4、$$

$$0.01 \leq c \leq 0.3、$$

$$0 \leq d \leq 1、$$

但し、 $a < b$ 、

および

nは他の元素の原子価によって決まる数である。)

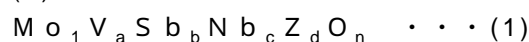
で表される組成を含む酸化物触媒が提供される。

#### 【0010】

次に、本発明の理解を容易にするために、まず本発明の基本的諸特徴及び好ましい態様を列挙する。

40

(1) プロパンまたはイソブタンの気相接触酸化反応または気相接触アンモ酸化反応に用いる、下記式(1)：



(式中、Zはタングステン、クロム、チタン、アルミニウム、タンタル、ジルコニウム、ハフニウム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、亜鉛、硼素、インジウム、ゲルマニウム、スズ、鉛、ビスマス、イットリウム、ガリウム、希土類元素およびアルカリ土類金属よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し；

a、b、c、dおよびnはそれぞれモリブデン(Mo)に対するバナジウム(V)、ア

50



ンチモン (Sb)、ニオブ (Nb)、Z および酸素 (O) の原子比を表し、

$0.1 \leq a \leq 0.4$ 、

$0.1 < b \leq 0.4$ 、

$0.01 \leq c \leq 0.3$ 、

$0 \leq d \leq 1$ 、

但し、 $a < b$ 、

および

n は他の元素の原子価によって決まる数である。) )

で表される組成を含む酸化物触媒を提供する。また、

【0011】

(2) 上記(1)において、式(1)中の a が  $0.1 \leq a \leq 0.3$  という関係を満足する点にも特徴を有する。また、

(3) 上記(1)又は(2)において、式(1)中の b が  $0.1 < b \leq 0.35$  という関係を満足する点にも特徴を有する。また、

(4) 上記(1)～(3)のいずれかにおいて、式(1)中の c が  $0.05 \leq c \leq 0.2$  という関係を満足する点にも特徴を有する。また、

(5) 上記(1)～(4)のいずれかにおいて、式(1)中の a が  $0.15 \leq a \leq 0.28$  という関係を満足する点にも特徴を有する。また、

(6) 上記(1)～(5)のいずれかにおいて、式(1)中の b が  $0.2 \leq b \leq 0.33$  という関係を満足する点にも特徴を有する。また、

(7) 上記(1)～(6)のいずれかにおいて、式(1)中の c が  $0.05 \leq c \leq 0.15$  という関係を満足する点にも特徴を有する。また、

【0012】

(8) 上記(1)～(7)のいずれかにおいて、式(1)中の a、b および c が、

$0.15 \leq a \leq 0.28$  ;

$0.2 \leq b \leq 0.33$  ;

$0.05 \leq c \leq 0.15$  ;

$0.5 \leq a + b + c \leq 0.69$  ;

【数7】

$$\frac{a}{a+b+c} \geq 0.23 ; \text{および}$$

$$0.59 - \frac{0.528a}{a+b+c} \leq \frac{b}{a+b+c}$$

$$\leq 0.7 - \frac{0.524a}{a+b+c}$$

という関係を満足する点にも特徴を有する。また、

(9) 上記(1)～(8)のいずれかにおいて、式(1)中の a、b および c が、

$0.16 \leq a \leq 0.28$  ;

$0.24 \leq b \leq 0.33$  ;

$0.07 \leq c \leq 0.15$  ;

$0.53 \leq a + b + c \leq 0.67$  ;

【数8】

$$\frac{a}{a+b+c} \geq 0.26 ; \text{および}$$

$$0.63 - \frac{0.549a}{a+b+c} \leq \frac{b}{a+b+c}$$

$$\leq 0.68 - \frac{0.529a}{a+b+c}$$

10

という関係を満足する点にも特徴を有する。また、

(10) 上記(1)～(9)のいずれかにおいて、式(1)中のa、bおよびcが、

$$0.16 \leq a \leq 0.26 ;$$

$$0.24 \leq b \leq 0.30 ;$$

$$0.08 \leq c \leq 0.12 ;$$

$$0.57 \leq a+b+c \leq 0.60 ;$$

20

【数9】

$$\frac{a}{a+b+c} \geq 0.28 ; \text{および}$$

$$0.67 - \frac{0.5975a}{a+b+c} \leq \frac{b}{a+b+c}$$

$$\leq 0.67 - \frac{0.5352a}{a+b+c}$$

30

という関係を満足する点にも特徴を有する。また、

【0013】

(11) 上記(1)～(10)のいずれかにおいて、Cu K $\alpha$ 線をX線源として得られるX線回折図において、回折角(2 $\theta$ )が：

22.1 $\pm$ 0.3 $^{\circ}$ 、28.1 $\pm$ 0.3 $^{\circ}$ 、36.1 $\pm$ 0.3 $^{\circ}$ および45.2 $\pm$ 0.3 $^{\circ}$ の位置；

40

7.8 $\pm$ 0.3 $^{\circ}$ 、8.9 $\pm$ 0.3 $^{\circ}$ 、22.1 $\pm$ 0.3 $^{\circ}$ 、27.1 $\pm$ 0.3 $^{\circ}$ 、35.2 $\pm$ 0.3 $^{\circ}$ 、45.2 $\pm$ 0.3 $^{\circ}$ の位置；または

7.8 $\pm$ 0.3 $^{\circ}$ 、8.9 $\pm$ 0.3 $^{\circ}$ 、22.1 $\pm$ 0.3 $^{\circ}$ 、27.1 $\pm$ 0.3 $^{\circ}$ 、28.1 $\pm$ 0.3 $^{\circ}$ 、35.2 $\pm$ 0.3 $^{\circ}$ 、36.1 $\pm$ 0.3 $^{\circ}$ および45.2 $\pm$ 0.3 $^{\circ}$ の位置にピークを示す点にも特徴を有する。また、

(12) 上記(1)～(11)のいずれかにおいて、シリカ担体を更に含有し、該シリカ担体に担持されてなる酸化物触媒であって、該シリカ担体の含有量が、SiO<sub>2</sub>換算で、該酸化物触媒とSiO<sub>2</sub>換算の該シリカ担体との合計重量に対し20～60重量%である点にも特徴を有する。また、

(13) 上記(1)～(12)のいずれかにおいて、式(1)における元素Zが、タングステン、ク

50

ロム、チタン、アルミニウム、タンタル、ジルコニウム、鉄、硼素、インジウム、ゲルマニウムおよびスズよりなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である点にも特徴を有する。また、

【0014】

(14) 上記(1)～(13)のいずれかにおいて、モリブデン、バナジウム、アンチモン、ニオブおよび場合によりZのそれ

ぞれの化合物を含有する水性原料混合物を提供し、該水性原料混合物を乾燥し、そして焼成する工程を包含する方法によって製造される点にも特徴を有する。また、

(15) 上記(14)において、焼成を、500～700 で、実質的に分子状酸素を含まない不活性ガス雰囲気下で行う点にも特徴を有する。また、

(16) 上記(14)又は(15)において、該水性原料混合物がシュウ酸を更に含有し、ニオブ換算の該ニオブ化合物に対する該シュウ酸のモル比が1～10である点にも特徴を有する。また、

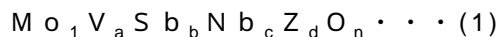
(17) 上記(1)～(16)のいずれかに記載の酸化物触媒の存在下で、プロパンまたはイソブタンをアンモニアおよび分子状酸素と気相で反応させることを包含する、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリルの製造方法を提供する。また、

(18) 上記(1)～(16)のいずれかに記載の酸化物触媒の存在下で、プロパンまたはイソブタンを分子状酸素と気相で反応させることを包含する、アクリル酸またはメタクリル酸の製造方法を提供する。

【0015】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の酸化物触媒は、プロパンまたはイソブタンの気相接触酸化反応また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、下記式(1)：



で表される組成を含む。

式(1)において、Zはタングステン、クロム、チタン、アルミニウム、タンタル、ジルコニウム、ハフニウム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、亜鉛、硼素、インジウム、ゲルマニウム、スズ、鉛、ビスマス、イットリウム、ガリウム、希土類元素およびアルカリ土類金属よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を表す。

Zは、タングステン、クロム、チタン、アルミニウム、タンタル、ジルコニウム、鉄、硼素、インジウム、ゲルマニウムおよびスズよりなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であることが好ましく、タングステン、チタン、アルミニウム、鉄および硼素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であることが特に好ましい。

a、b、c、dおよびnはそれぞれモリブデン(Mo)に対するバナジウム(V)、アンチモン(Sb)、ニオブ(Nb)、Zおよび酸素(O)の原子比である。原子比a、b、cおよびdは、後述する本発明の酸化物触媒の製造における原料化合物の仕込み比率によって決まる。

【0016】

aは、0.1 a < 0.4、好ましくは0.1 a 0.3、特に好ましくは0.15 a 0.28という関係を満足する。

a < 0.1 又は a 0.4 であると、(メタ)アクリロニトリルまたは(メタ)アクリル酸の選択率が低いか、反応中に経時的に低下する。

bは0.1 < b 0.4、好ましくは0.1 < b 0.35、特に好ましくは0.2 b 0.33という関係を満足する。

b 0.1 又は b > 0.4 であると、(メタ)アクリロニトリルまたは(メタ)アクリル酸の選択率が低いか、反応中に経時的に低下する。

cは0.01 c 0.3、好ましくは0.05 c 0.2、特に好ましくは0.05 c 0.15という関係を満足する。

c < 0.01 又は c > 0.3 であると、(メタ)アクリロニトリルまたは(メタ)アクリ

10

20

30

40

50

ル酸の選択率が低い、反応中に経時的に低下する。

dは0 ≤ d ≤ 1、好ましくは0 ≤ d ≤ 0.4、特に好ましくは0.01 ≤ d ≤ 0.1という関係を満足する。

ZとしてA1を用いる場合、dは0 ≤ d ≤ 0.1という関係を満足することが好ましく、0.01 ≤ d ≤ 0.05という関係を満足することが特に好ましい。

上記aおよびbは、a < bという関係を満足する。

a ≤ bであると、アクリロニトリルまたは(メタ)アクリル酸の選択率が低い、反応中に経時的に低下する。

nは、他の元素の原子価によって決まる数である。

【0017】

10

式(1)中のa、bおよびcが、いずれも上記の特に好ましい範囲にあることがより好ましい。即ち、a、bおよびcが、

0.15 ≤ a ≤ 0.28 ;

0.2 ≤ b ≤ 0.33 ; および

0.05 ≤ c ≤ 0.15 ;

という関係を満足することがより好ましい。

【0018】

また、式(1)中のa、bおよびcがいずれも特定の好ましい範囲にあり、且つ特定の関係を満足することが特に好ましい。即ち、a、bおよびcが0.15 ≤ a ≤ 0.28 ;

0.2 ≤ b ≤ 0.33 ;

0.05 ≤ c ≤ 0.15 ;

0.5 ≤ a + b + c ≤ 0.69 ;

20

【数10】

$$\frac{a}{a+b+c} \geq 0.23 ; \text{および}$$

$$0.59 - \frac{0.528a}{a+b+c} \leq \frac{b}{a+b+c}$$

30

$$\leq 0.7 - \frac{0.524a}{a+b+c}$$

という関係を満足することが好ましく、0.16 ≤ a ≤ 0.28 ;

0.24 ≤ b ≤ 0.33 ;

0.07 ≤ c ≤ 0.15 ;

0.53 ≤ a + b + c ≤ 0.67 ;

40

【数11】

$$\frac{a}{a+b+c} \geq 0.26 ; \text{および}$$

$$0.63 - \frac{0.549a}{a+b+c} \leq \frac{b}{a+b+c}$$

$$\leq 0.68 - \frac{0.529a}{a+b+c}$$

10

という関係を満足することがより好ましく、 $0.16 \leq a \leq 0.26$  ;

$0.24 \leq b \leq 0.30$  ;

$0.08 \leq c \leq 0.12$  ;

$0.57 \leq a+b+c \leq 0.60$  ;

【数12】

20

$$\frac{a}{a+b+c} \geq 0.28 ; \text{および}$$

$$0.67 - \frac{0.5975a}{a+b+c} \leq \frac{b}{a+b+c}$$

$$\leq 0.67 - \frac{0.5352a}{a+b+c}$$

30

という関係を満足することが特に好ましい。

【0019】

本発明の酸化物触媒は、Cu K 線をX線源として得られるX線回折図において、回折角(2θ)が：

$22.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $28.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $36.1 \pm 0.3^\circ$  および  $45.2 \pm 0.3^\circ$  の位置；

$7.8 \pm 0.3^\circ$ 、 $8.9 \pm 0.3^\circ$ 、 $22.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $27.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $35.2 \pm 0.3^\circ$ 、 $45.2 \pm 0.3^\circ$  の位置；または

$7.8 \pm 0.3^\circ$ 、 $8.9 \pm 0.3^\circ$ 、 $22.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $27.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $28.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $35.2 \pm 0.3^\circ$ 、 $36.1 \pm 0.3^\circ$  および  $45.2 \pm 0.3^\circ$  の位置にピークを示すことが好ましい。

40

特に、回折角(2θ)が  $7.8 \pm 0.3^\circ$ 、 $8.9 \pm 0.3^\circ$ 、 $22.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $27.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $28.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $35.2 \pm 0.3^\circ$ 、 $36.1 \pm 0.3^\circ$  および  $45.2 \pm 0.3^\circ$  の位置にピークを示すことが好ましい。

【0020】

なお、本発明においては、X線回折は以下の条件下で行う。

管電圧 : 40 kV

管電流 : 190 mA

50

発散スリット :  $1^{\circ}$   
 散乱スリット :  $1^{\circ}$   
 受光スリット :  $0.3 \text{ mm}$   
 スキャン速度 :  $5^{\circ} / \text{分}$   
 サンプリング幅 :  $0.02^{\circ}$

X線回折図において上記のような位置にピークを示す酸化物触媒は、活性および目的物の選択率が高いので特に好ましい。

#### 【0021】

このような酸化物触媒の活性および目的物の選択率が高い理由は明らかではないが、このような酸化物触媒には、Cu K 線をX線源として得られるX線回折図において、回折角 ( $2\theta$ ) が  $22.1 \pm 0.3^{\circ}$ 、 $28.1 \pm 0.3^{\circ}$ 、 $36.1 \pm 0.3^{\circ}$  および  $45.2 \pm 0.3^{\circ}$  の位置にピークを示す酸化物；

10

および/またはCu K 線をX線源として得られるX線回折図において、回折角 ( $2\theta$ ) が  $7.8 \pm 0.3^{\circ}$ 、 $8.9 \pm 0.3^{\circ}$ 、 $22.1 \pm 0.3^{\circ}$ 、 $27.1 \pm 0.3^{\circ}$ 、 $35.2 \pm 0.3^{\circ}$ 、 $45.2 \pm 0.3^{\circ}$  の位置にピークを示す酸化物が含まれており、これが酸化物触媒の性能向上に寄与しているものと推定される。

#### 【0022】

本発明の酸化物触媒は、触媒としての使用に支障がない限り、Cu K 線をX線源として得られるX線回折図において、上記以外の強いピークを示すものであってもよい。

以降、Cu K 線をX線源として得られるX線回折図において、回折角 ( $2\theta$ ) が  $x \pm 0.3^{\circ}$  の位置に観測されるピークを「 $P^x$ 」と称する。

20

例えば、回折角 ( $2\theta$ ) が  $7.8 \pm 0.3^{\circ}$  の位置に観測されるピークを「 $P^{7.8}$ 」と称する。

#### 【0023】

本発明においては、 $P^{22.1}$ の強度を100としたとき、

$P^{7.8}$ の強度が  $0.5 \sim 30$ 、

$P^{8.9}$ の強度が  $0.5 \sim 30$ 、

$P^{27.1}$ の強度が  $3 \sim 90$ 、

$P^{28.1}$ の強度が  $10 \sim 300$ 、

$P^{35.2}$ の強度が  $0.5 \sim 30$ 、

30

$P^{36.1}$ の強度が  $5 \sim 50$ 、

$P^{45.2}$ の強度が  $3 \sim 30$

の範囲にあることが好ましい。

ピークの強度は以下のようにして求めることができる。

例として、 $P^{27.1}$ および $P^{28.1}$ の強度を求める方法につき、図1のX線回折図（実施例1で得られたアンモ酸化触媒のX線回折図）の拡大図である図2を参照しながら説明する。

#### 【0024】

図2には、回折角 ( $2\theta$ ) が約  $25 \sim 30^{\circ}$  の範囲が示されている。

図2において、 $A_1$ と $A_2$ はそれぞれ、 $P^{27.1}$ および $P^{28.1}$ の頂点を表わす。

$B_1$ 、 $B_2$ および $B_3$ はそれぞれ、回折角 ( $2\theta$ ) が  $26.4^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$  の範囲、 $27.6^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$  の範囲および  $28.8^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$  の範囲において、X線回折図の曲線が最小の強度値を示す点を表わす。

40

これらの回折角 ( $2\theta$ ) の範囲は、適切なベースライン（即ち、 $B_1$ 、 $B_2$ および $B_3$ を結ぶ線）を求めるために選択されたものである。

本発明においては通常、X線回折図の曲線が最小の強度値を示す点は、2 軸および強度軸を軸とする座標においてX線回折図を見たとき、X線回折図の曲線に対する接線の傾きが負から正に変化する点、またはX線回折図の曲線に対する接線の傾きが0に収束する点に相当する。

#### 【0025】

$C_1$ は、 $P^{27.1}$ の頂点 $A_1$ から2 軸に向かって下ろした垂線と、上記点 $B_1$ と $B_2$ とを結ぶ

50

線分の交点であり、

$C_2$ は、 $P^{28.1}$ の頂点 $A_2$ から2 軸に向かって下ろした垂線と、上記点 $B_2$ と $B_3$ とを結ぶ線分の交点である。

$P^{27.1}$ の強度は、このピークの頂点 $A_1$ から点 $C_1$ に至る線分 $A_1C_1$ の長さである。

また $P^{28.1}$ の強度は、このピークの頂点 $A_2$ から点 $C_2$ に至る線分 $A_2C_2$ の長さである。

その他のピークの強度も同様に定義される。

#### 【0026】

$P^{7.8}$ の強度は、回折角(2 )が $7.1^\circ \pm 0.3^\circ$ の範囲において、X線回折図の曲線が最小の強度値を示す点と、回折角(2 )が $9.1^\circ \pm 0.3^\circ$ の範囲において、X線回折図の曲線が最小の強度値を示す点とを結ぶ線分と、 $P^{7.8}$ の頂点から2 軸に向か

10

って下ろした垂線との交点から、 $P^{8.9}$ の強度は、回折角(2 )が $7.1^\circ \pm 0.3^\circ$ の範囲において、X線回折図の曲線が最小の強度値を示す点と、回折角(2 )が $9.1^\circ \pm 0.3^\circ$ の範囲において、X線回折図の曲線が最小の強度値を示す点とを結ぶ線分と、 $P^{8.9}$ の頂点から2 軸に向か

って下ろした垂線との交点から、 $P^{22.1}$ の強度は、回折角(2 )が $21.1 \pm 0.3^\circ$ の範囲において、X線回折図の曲線が最小の強度値を示す点と、回折角(2 )が $22.9 \pm 0.3^\circ$ の範囲において、X線回折図の曲線が最小の強度値を示す点とを結ぶ線分と、 $P^{22.1}$ の頂点から2 軸に向か

#### 【0027】

20

$P^{35.2}$ の強度は、回折角(2 )が $34.5 \pm 0.3^\circ$ の範囲において、X線回折図の曲線が最小の強度値を示す点と、回折角(2 )が $35.7 \pm 0.3^\circ$ の範囲において、X線回折図の曲線が最小の強度値を示す点とを結ぶ線分と、 $P^{35.2}$ の頂点から2 軸に向か

って下ろした垂線との交点から、 $P^{36.1}$ の強度は、回折角(2 )が $35.7 \pm 0.3^\circ$ の範囲において、X線回折図の曲線が最小の強度値を示す点と、回折角(2 )が $36.5 \pm 0.3^\circ$ の範囲において、X線回折図の曲線が最小の強度値を示す点とを結ぶ線分と、 $P^{36.1}$ の頂点から2 軸に向か

って下ろした垂線との交点から、 $P^{45.2}$ の強度は、回折角(2 )が $44.5 \pm 0.3^\circ$ の範囲において、X線回折図の曲線が最小の強度値を示す点と、回折角(2 )が $45.8 \pm 0.3^\circ$ の範囲において、X線回折図の曲線が最小の強度値を示す点とを結ぶ線分と、 $P^{45.2}$ の頂点から2 軸に向か

30

#### 【0028】

本発明においては、下記式(2)：

$$R = I^{27.1} / (I^{27.1} + I^{28.1}) \cdots (2)$$

〔式中、 $I^{27.1}$ は $P^{27.1}$ (回折角(2 )が $27.1 \pm 0.3^\circ$ の位置に観測されるピーク)の強度を表わし、

$I^{28.1}$ は $P^{28.1}$ (回折角(2 )が $28.1 \pm 0.3^\circ$ の位置に観測されるピーク)の強度を表わす。〕

によって定義される強度比Rが、 $0.01 \sim 0.80$ の範囲にあることが好ましく、 $0.03 \sim 0.50$ の範囲にあることがより好ましく、 $0.05 \sim 0.20$ の範囲にあることが特に好ましい。

40

#### 【0029】

本発明の酸化物触媒は、シリカ担体を更に含有し、該シリカ担体に担持されていることが好ましい。即ち、本発明の酸化物触媒は、シリカ担持触媒であることが好ましい。

シリカ担体の量は、酸化物触媒とシリカ担体の合計重量に対して、好ましくは $20 \sim 60$ 重量%、特に好ましくは $25 \sim 55$ 重量%、最も好ましくは $40 \sim 50\%$ である。

シリカ担体の重量%は、下記式(3)で定義される。

$$\text{シリカ担体の重量\%} = \{W_2 / (W_1 + W_2)\} \times 100 \cdots (3)$$

(但し、 $W_1$ は仕込み組成と仕込み成分元素の酸化数に基づいて算出された酸化物触媒の

50

重量である。W2はSiO<sub>2</sub>換算のシリカ担体の重量である。)

シリカ担体の量が20重量%未満では酸化物触媒の強度が小さく、また(メタ)アクリロニトリルまたは(メタ)アクリル酸の選択率および収率が低い。

また、シリカ担体の量が60重量%より大であると、触媒の強度は大きいものの、(メタ)アクリロニトリルまたは(メタ)アクリル酸の選択率および収率が低い。

#### 【0030】

次に、本発明の酸化物触媒の製造に用いる成分元素の原料化合物、即ち、モリブデン、バナジウム、アンチモン、ニオブおよび任意成分元素であるZ成分の原料化合物について説明する。

モリブデン原料としては、ヘプタモリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸化物、モリブデン酸、モリブデンのオキシ塩化物、モリブデンの塩化物、モリブデンのアルコキシド等を用いることができ、好ましくはヘプタモリブデン酸アンモニウムである。

バナジウム原料としては、メタバナジン酸アンモニウム、酸化バナジウム(V)、バナジウムのオキシ塩化物、バナジウムのアルコキシド等を用いることができ、好ましくはメタバナジン酸アンモニウム、酸化バナジウム(V)である。

アンチモン原料としては、酸化アンチモン(III)、酸化アンチモン(IV)、酸化アンチモン(V)、メタアンチモン酸(III)、アンチモン酸(V)、アンチモン酸アンモニウム(V)、塩化アンチモン(III)、塩化酸化アンチモン(III)、硝酸酸化アンチモン(III)、アンチモンのアルコキシド、アンチモンの酒石酸塩等の有機酸塩、金属アンチモン等を用いることができ、好ましくは酸化アンチモン(III)である。

ニオブ原料としては、ニオブ酸、酸化ニオブ、塩化ニオブ、ニオブのアルコキシド(Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>等)、ニオブの有機酸塩等を用いることができ、好ましくはニオブ酸である。

Z成分の原料としては、Z成分のシュウ酸塩、水酸化物、酸化物、硝酸塩、酢酸塩、アンモニウム塩、炭酸塩、アルコキシド等を用いることができる。

上記原料化合物の好適な量は用いる化合物の種類によって異なり、式(I)で表される組成を含む酸化物触媒が得られるような量を適宜選択することができる。

#### 【0031】

担体としてシリカを用いる場合は、原料としてシリカゾルが好適に用いられる。アンモニウムイオンで安定化したゾルを用いることが好ましい。

本発明の酸化物触媒の製造方法には特に限定されないが、モリブデン、バナジウム、アンチモン、ニオブおよび場合によりZのそれぞれの化合物を含有する水性原料混合物を提供し、該水性原料混合物を乾燥し、そして焼成する工程を包含する方法によって製造されることが好ましい。

この水性原料混合物には、上記原料化合物として用いたモリブデン、バナジウム、アンチモン、ニオブおよび場合によりZのそれぞれの化合物が、未変化のまま含まれていてもよく、化学反応(例えば、原料化合物同士の間の化学反応)により原料化合物とは異なる化合物に変化した状態で含まれていてもよい。

#### 【0032】

以下、水性原料混合物を提供する工程(水性原料混合物の調製工程)、該水性原料混合物を乾燥する工程及び焼成工程の3つの工程について、具体例を挙げて説明する。

<水性原料混合物の調製工程>

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、酸化アンチモン(III)を含有する水性混合物を、好ましくは70~100℃で、1~5時間攪拌しながら反応させる。得られたモリブデン、バナジウム、アンチモンを含有する水性混合物を空気酸化、または過酸化水素等によって液相酸化し水性混合物(A)を得る。

目視で濃紺色からオレンジ色~茶色になるまで酸化するのが好ましい。

過酸化水素水を用いて液相酸化を行う場合、過酸化水素/アンチモンのモル比を0.5~2とすることが好ましい。



水性混合物 (A) におけるモリブデンの濃度は、好ましくは  $0.2 \text{ mol/kg}$  以上、特に好ましくは  $0.5 \text{ mol/kg}$  以上である。

または、ヘプタモリブデン酸アンモニウムを溶解させた水溶液に、酸化アンチモン (III) と  $0.01 \sim 30$  重量%濃度の過酸化水素水 (好ましくは  $0.1 \sim 10$  重量%濃度の過酸化水素水) を添加し、 $50 \sim 80$  で攪拌する。このとき、過酸化水素 / アンチモンのモル比を  $0.5 \sim 5$  とすることが好ましい。

#### 【0033】

得られた水溶液にメタバナジン酸アンモニウムを添加し水性混合物 (A') を得る。

水性混合物 (A') におけるモリブデンの濃度は  $0.2 \text{ mol/kg}$  以上、特に好ましくは  $0.5 \text{ mol/kg}$  以上である。

一方、ニオブ酸をシュウ酸水溶液に溶解してニオブ含有水性混合物 (B) を調製する。

ニオブ含有水性混合物 (B) におけるニオブの濃度は好ましくは  $0.05 \text{ mol/kg}$  以上、特に好ましくは  $0.15 \text{ mol/kg}$  以上である。

シュウ酸 / ニオブのモル比は、好ましくは  $1 \sim 10$  であり、より好ましくは  $2 \sim 6$  であり、特に好ましくは  $2 \sim 4$  である。

特に、上記のような X 線回折図において特定のピークを示す酸化物触媒を製造する場合には、シュウ酸 / ニオブのモル比を  $2 \sim 4$  とすることが好ましい。

後述する焼成工程において前焼成を行う場合には、シュウ酸 / ニオブのモル比が  $2 \sim 4$  なくても、上記のような酸化物触媒を得ることができるが、シュウ酸 / ニオブのモル比は  $1 \sim 10$  であることが好ましい。

#### 【0034】

得られたニオブ含有水性混合物 (B) には過酸化水素を添加してもよい。

この過酸化水素水の添加により、得られる酸化物触媒の性能が更に向上し、プロパンまたはイソブタンの気相接触酸化反応または気相接触アンモ酸化反応における空時収率や、目的物の選択率が向上する。

過酸化水素を添加する場合、ニオブ換算のニオブ酸に対する過酸化水素のモル比は  $0.5 \sim 10$  が好ましく、より好ましくは  $2 \sim 6$  である。

上記水性混合物 (A) または (A') に、得られたニオブ含有水性混合物 (B) を添加することにより、水性原料混合物を得ることができる。得られた水性原料混合物を、後述する乾燥工程に付す。

シリカ担持酸化物触媒を製造する場合には、上記調製操作のいずれかのステップにおいてシリカゾルを添加することによって、シリカゾルを含有する水性原料混合物を得、これを後述する乾燥工程に付す。

任意成分である Z 成分を含む酸化物触媒を製造する場合には、上記調製操作のいずれかのステップにおいて Z 成分を含む原料化合物を添加することによって、Z 成分を含む原料化合物を含有する水性原料混合物を得、これを後述する乾燥工程に付す。

#### 【0035】

##### < 乾燥工程 >

得られた水性原料混合物を噴霧乾燥法または蒸発乾固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 (two-phase flow nozzle method) または高圧ノズル方式を採用することができる。

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。このとき熱風の乾燥機入口温度は  $150 \sim 300$  が好ましい。

噴霧乾燥は簡便には  $100 \sim 300$  に加熱された鉄板上へ水性原料混合物を噴霧することによって行うこともできる。

上記のような、X 線回折図において特定のピークを示す酸化物触媒を製造する場合には、噴霧乾燥法が特に好ましい。

#### 【0036】

##### < 焼成工程 >

上記乾燥工程で得られた乾燥粉体を焼成することによって、本発明の酸化物触媒を得ることができる。

焼成は回転炉、トンネル炉、管状炉、流動床焼成炉等を用い、実質的に酸素を含まない窒素等の不活性ガス雰囲気下、または酸素を含むガス等の酸化性ガスとプロパン、イソブタン等の有機化合物やアンモニア等の還元性ガスの共存する雰囲気下で行なうことができる。

実質的に酸素を含まない窒素等の不活性ガスの雰囲気下で焼成することが好ましく、不活性ガスを流通させながら、400～700、好ましくは570～670で焼成することが特に好ましい。

焼成時間は0.5～10時間、好ましくは1～3時間である。

不活性ガス中の酸素濃度は、ガスクロマトグラフィーまたは微量酸素分析計で測定して1000ppm以下、好ましくは100ppm以下、特に好ましくは10ppm以下である。

焼成は反復することができる。焼成の前に、大気雰囲気下または大気流通下、200～420、好ましくは250～350で10分～5時間前焼成することができる。また焼成の後に、大気雰囲気下、200～400で5分～5時間後焼成することもできる。

#### 【0037】

このようにして製造された酸化物触媒は、プロパンまたはイソブタンを気相接触アンモ酸化して(メタ)アクリロニトリルを製造する際の触媒として使用できる。

また、プロパンまたはイソブタンを気相接触酸化させて、(メタ)アクリル酸を製造する際の触媒としても使用できる。好ましくは(メタ)アクリロニトリルの製造用の触媒として使用することである。特に好ましくはアクリロニトリルの製造用の触媒として使用することである。

(メタ)アクリル酸の製造に用いるプロパンまたはイソブタンや、(メタ)アクリロニトリルの製造に用いるプロパンまたはイソブタンとアンモニアは必ずしも高純度である必要はなく、工業グレードのガスを使用することができる。

#### 【0038】

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

気相接触アンモ酸化の場合は、反応系に供給されるアンモニアのプロパンまたはイソブタンに対するモル比は0.1～1.5、好ましくは0.2～1.2である。リサイクル方式で気相接触アンモ酸化を行う場合には、反応器入り口のガス組成は、アンモニアのプロパンまたはイソブタンに対するモル比を0.2～1.0とすることが好ましく、0.5～0.8とすることがより好ましい。

また、反応系に供給する分子状酸素のプロパンまたはイソブタンに対するモル比は、0.2～6とすることが好ましく、0.4～4とすることがより好ましい。リサイクル方式で気相接触アンモ酸化を行う場合には、反応器入り口のガス組成は、分子状酸素のプロパンまたはイソブタンに対するモル比は0.8～2.2が好ましく、特に好ましくは1.5～1.9である。

一方気相接触酸化の場合は、反応系に供給される分子状酸素のプロパンまたはイソブタンに対するモル比は、0.1～10、好ましくは0.1～5である。また反応系に水蒸気を添加することが好ましく、その場合反応系に供給される水蒸気のプロパンまたはイソブタンに対するモル比は0.1～70、好ましくは3～40である。

#### 【0039】

気相接触酸化と気相接触アンモ酸化のいずれについても、反応圧力は絶対圧で0.01～1MPa、好ましくは0.1～0.3MPaである。

気相接触アンモ酸化の反応温度は300～600、好ましくは380～470である。

10

20

30

40

50

気相接触酸化の反応温度は300 ~ 600、好ましくは350 ~ 440である。  
 気相接触酸化と気相接触アンモ酸化のいずれについても、接触時間は0.1 ~ 30 (g・sec/ml)、好ましくは0.5 ~ 10 (g・sec/ml)である。接触時間は下記の式で定義される。

$$\text{接触時間 (g・sec/ml)} = W / F \times 60 \times 273$$

$$/ (273 + T) \times ((P + 0.101) / 0.101)$$

〔ただし、Wは酸化物触媒の重量(g)、Fは原料混合ガスの流量(ml/min)、Tは反応温度(°C)、Pは反応圧力(ゲージ圧)(MPa)を表わす。〕

気相接触酸化と気相接触アンモ酸化のいずれについても、反応は、固定床、流動床、移動床など従来方式を採用できるが流動床が好ましい。反応は単流方式でもリサイクル方式でもよいが、リサイクル方式が好ましい。

10

【0040】

【実施例】

以下に、実施例と比較例によって本発明を更に詳細に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

1 プロパン転化率、アクリロニトリル選択率およびアクリル酸選択率；

実施例と比較例においては、プロパン転化率、アクリロニトリル選択率およびアクリル酸選択率は、それぞれ次の定義に従う。

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) × 100

20

アクリロニトリル選択率(%) = (生成したアクリロニトリルのモル数) / (反応したプロパンのモル数) × 100

アクリル酸選択率(%) = (生成したアクリル酸のモル数) / (反応したプロパンのモル数) × 100

2 酸化物触媒のX線回折(XRD)；

酸化物触媒を日本国マックサイエンス(株)製MXP-18型X線回折装置を用いるX線回折に付し、X線回折図を得た。

【0041】

試料の調製方法とX線回折の条件は以下の通りである。

(試料の調製)

30

酸化物触媒約0.5gをメノウ乳鉢にとり、メノウ乳棒を用いて2分間徒手的に粉砕した後に分級し、粒子径53μm以下の触媒粉末を得た。

得られた触媒粉末を、XRD測定用の試料台の表面にある窪み(長さ20mm、幅16mmの長方形、深さ0.2mm)に乗せ、平板状のステンレス製スパチュラを用いて押しつけて、表面を平らにした。

【0042】

(測定条件)

X線回折図は以下の条件で得た。

X線源 : CuK<sub>1</sub> + CuK<sub>2</sub>

検出器 : シンチレーションカウンター

40

分光結晶 : グラファイト

管電圧 : 40kV

管電流 : 190mA

発散スリット : 1°

散乱スリット : 1°

受光スリット : 0.3mm

スキャン速度 : 5°/分

サンプリング幅 : 0.02°

スキャン法 : 2θ法

回折角(2θ)の補正は、シリコン粉末について得られたX線回折データを用いてキャリ

50

ブレーションすることにより行った。またX線回折図のスミージング処理を行った。

得られたX線回折図に関し、強度比Rを下記式によって定義する。

$$R = I^{27.1} / (I^{27.1} + I^{28.1})$$

(式中、 $I^{27.1}$ は $P^{27.1}$ (回折角(2θ)が $27.1 \pm 0.3^\circ$ の位置に観測されるピーク)の強度を表わし、

$I^{28.1}$ は $P^{28.1}$ (回折角(2θ)が $28.1 \pm 0.3^\circ$ の位置に観測されるピーク)の強度を表わす。)

【0043】

(実施例1)

<触媒調製>

組成式が $Mo_{0.1}V_{0.23}Sb_{0.26}Nb_{0.09}O_n/SiO_2$ (45重量%)で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。

水1000gにヘプタモリブデン酸アンモニウム( $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ )250g、メタバナジン酸アンモニウム( $NH_4VO_3$ )38.1g、酸化アンチモン(III)( $Sb_2O_3$ )53.6gを添加し、油浴を用いて100℃で2時間、大気下で還流して反応させ、この後、50℃に冷却し、続けてシリカ含有量30重量%のシリカゾルを829g添加した。30分攪拌した後、5重量%過酸化水素水250gを添加し、50℃で1時間攪拌することによって酸化処理を行い、水性混合物(A)を得た。この酸化処理によって液色は濃紺色から茶色へと変化した。

一方、水150gに $Nb_2O_5$ 含量が76重量%のニオブ酸22.3gおよびシュウ酸二水和物( $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ )43.4gを加え、攪拌下、60℃にて加熱して溶解させた後、30℃にて冷却してニオブ-シュウ酸水溶液(B)を得た。

【0044】

上記ニオブ-シュウ酸水溶液(B)を上記水性混合物(A)に添加し、空気雰囲気下、50℃で30分間攪拌して水性原料混合物を得た。

得られた水性原料混合物を、遠心式噴霧乾燥器を用い、入口温度230℃と出口温度120℃の条件で乾燥して微小球状の乾燥粉体を得た。

得られた乾燥粉体100gを石英容器に充填し、炉に入れ、容器を回転させながら600Nm<sup>3</sup>/min。(Nm<sup>3</sup>は標準状態で測定したm<sup>3</sup>である)の窒素ガス流通下、640℃で2時間焼成して酸化物触媒を得た。

用いた窒素ガスの酸素濃度は微量酸素分析計(306WA型、米国テレダインアナリティカルインスツルメント社製)を用いて測定した結果、1ppmであった。酸化物触媒の組成と主要な製造条件を表1に記載した。

得られた酸化物触媒に関し、CuKα線をX線源として得られたX線回折図を図1に示す。

得られた酸化物触媒は、X線回折図において、回折角(2θ)が $7.8 \pm 0.3^\circ$ 、 $8.9 \pm 0.3^\circ$ 、 $22.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $27.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $28.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $35.2 \pm 0.3^\circ$ 、 $36.1 \pm 0.3^\circ$ および $45.2 \pm 0.3^\circ$ の位置にピークを示し、 $R = 0.08$ であった。

【0045】

<プロパンのアンモ酸化反応試験>

酸化物触媒W=0.35gを内径4mmの固定床型反応管に充填し、反応温度T=420℃(外温)、プロパン:アンモニア:酸素:ヘリウムのモル比=1:0.7:1.7:5.3の原料混合ガスを、流量F=3.6(ml/min)で流した。

このとき圧力Pはゲージ圧で0MPaであった。接触時間は2.3(g·sec/ml)である( $=W/F \times 60 \times 273 / (273 + T) \times ((P + 0.101) / 0.101)$ )。

反応ガスの分析はオンラインガスクロマトグラフィーで行った。得られた結果を表1に示す。

【0046】

## (実施例 2)

## &lt; 触媒調製 &gt;

組成式が  $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.23}\text{Sb}_{0.25}\text{Nb}_{0.09}\text{O}_n / \text{SiO}_2$  (45 重量%) で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。

酸化アンチモン (III) の添加量 53.6 g を 51.6 g に、5 重量% 過酸化水素水の添加量 250 g を 241 g に、シリカゾルの添加量 829 g を 823 g に変更した以外は実施例 1 の触媒調製を反復して、酸化物触媒を調製した。酸化物触媒の組成と主要な製造条件を表 1 に記載した。

得られた酸化物触媒は、X 線回折図において、回折角 ( $2\theta$ ) が  $7.8 \pm 0.3^\circ$ 、 $8.9 \pm 0.3^\circ$ 、 $22.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $27.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $28.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $35.2 \pm 0.3^\circ$ 、 $36.1 \pm 0.3^\circ$  および  $45.2 \pm 0.3^\circ$  の位置にピークを示し、 $R = 0.09$  であった。

## &lt; プロパンのアンモ酸化反応試験 &gt;

得られた酸化物触媒について、プロパンのアンモ酸化反応試験を実施例 1 と同じ条件下にて行った。得られた結果を表 1 に示す。

【0047】

## (実施例 3)

## &lt; 触媒調製 &gt;

組成式が  $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.24}\text{Sb}_{0.25}\text{Nb}_{0.09}\text{O}_n / \text{SiO}_2$  (45 重量%) で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。

メタバナジン酸アンモニウムの添加量 38.1 g を 39.7 g に、酸化アンチモン (III) の添加量 53.6 g を 51.6 g に、5 重量% 過酸化水素水の添加量 250 g を 241 g に、シリカゾルの添加量 829 g を 827 g に変更した以外は実施例 1 の触媒調製を反復して、酸化物触媒を調製した。酸化物触媒の組成と主要な製造条件を表 1 に記載した。

得られた酸化物触媒は、X 線回折図において、回折角 ( $2\theta$ ) が  $7.8 \pm 0.3^\circ$ 、 $8.9 \pm 0.3^\circ$ 、 $22.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $27.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $28.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $35.2 \pm 0.3^\circ$ 、 $36.1 \pm 0.3^\circ$  および  $45.2 \pm 0.3^\circ$  の位置にピークを示し、 $R = 0.09$  であった。

## &lt; プロパンのアンモ酸化反応試験 &gt;

得られた酸化物触媒について、プロパンのアンモ酸化反応試験を実施例 1 と同じ条件下にて行った。得られた結果を表 1 に示す。

【0048】

## (実施例 4)

## &lt; 触媒調製 &gt;

組成式が  $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.24}\text{Sb}_{0.26}\text{Nb}_{0.09}\text{O}_n / \text{SiO}_2$  (45 重量%) で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。

メタバナジン酸アンモニウムの添加量 38.1 g を 39.7 g に、シリカゾルの添加量 829 g を 833 g に変更した以外は実施例 1 の触媒調製を反復して、酸化物触媒を調製した。酸化物触媒の組成と主要な製造条件を表 1 に記載した。

得られた酸化物触媒は、X 線回折図において、回折角 ( $2\theta$ ) が  $7.8 \pm 0.3^\circ$ 、 $8.9 \pm 0.3^\circ$ 、 $22.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $27.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $28.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $35.2 \pm 0.3^\circ$ 、 $36.1 \pm 0.3^\circ$  および  $45.2 \pm 0.3^\circ$  の位置にピークを示し、 $R = 0.10$  であった。

## &lt; プロパンのアンモ酸化反応試験 &gt;

得られた酸化物触媒について、プロパンのアンモ酸化反応試験を実施例 1 と同じ条件下にて行った。得られた結果を表 1 に示す。

【0049】

## (実施例 5)

## &lt; 触媒調製 &gt;

組成式が  $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.25}\text{Sb}_{0.26}\text{Nb}_{0.09}\text{O}_n / \text{SiO}_2$  (45重量%) で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。

メタバナジン酸アンモニウムの添加量 38.1 g を 41.4 g に、シリカゾルの添加量 829 g を 836 g に変更した以外は実施例 1 の触媒調製を反復して、酸化物触媒を調製した。酸化物触媒の組成と主要な製造条件を表 1 に記載した。

得られた酸化物触媒は、X 線回折図において、回折角 (2 $\theta$ ) が  $7.8 \pm 0.3^\circ$ 、 $8.9 \pm 0.3^\circ$ 、 $22.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $27.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $28.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $35.2 \pm 0.3^\circ$ 、 $36.1 \pm 0.3^\circ$  および  $45.2 \pm 0.3^\circ$  の位置にピークを示し、 $R = 0.10$  であった。

< プロパンのアンモ酸化反応試験 >

得られた酸化物触媒について、プロパンのアンモ酸化反応試験を実施例 1 と同じ条件下にて行った。得られた結果を表 1 に示す。

【0050】

(実施例 6)

< 触媒調製 >

組成式が  $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.20}\text{Sb}_{0.29}\text{Nb}_{0.11}\text{O}_n / \text{SiO}_2$  (45重量%) で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。

水性混合物 (A) の調製において、メタバナジン酸アンモニウムの添加量 38.1 g を 33.1 g に、酸化アンチモン (III) の添加量 53.6 g を 59.8 g に、5重量%過酸化水素水の添加量 250 g を 279 g に、シリカゾルの添加量 829 g を 846 g に変更し、ニオブ-シュウ酸水溶液 (B) の調製において、水の量 150 g を 180 g に、ニオブ酸の添加量 22.3 g を 27.2 g に、シュウ酸二水和物の添加量 43.4 g を 53.0 g に変更した以外は実施例 1 の触媒調製を反復して、酸化物触媒を調製した。酸化物触媒の組成と主要な製造条件を表 1 に記載した。

得られた酸化物触媒は、X 線回折図において、回折角 (2 $\theta$ ) が  $7.8 \pm 0.3^\circ$ 、 $8.9 \pm 0.3^\circ$ 、 $22.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $27.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $28.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $35.2 \pm 0.3^\circ$ 、 $36.1 \pm 0.3^\circ$  および  $45.2 \pm 0.3^\circ$  の位置にピークを示し、 $R = 0.14$  であった。

< プロパンのアンモ酸化反応試験 >

得られた酸化物触媒について、プロパンのアンモ酸化反応試験を、原料混合ガスの流量  $F = 3.6$  (ml/min) を  $3.3$  (ml/min) に、接触時間  $2.3$  (g·sec/ml) を  $2.5$  (g·sec/ml) に変更した以外は実施例 1 と同じ条件下にて行った。得られた結果を表 1 に示す。

【0051】

(実施例 7)

< 触媒調製 >

組成式が  $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.22}\text{Sb}_{0.26}\text{Nb}_{0.09}\text{O}_n / \text{SiO}_2$  (45重量%) で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。

メタバナジン酸アンモニウムの添加量 38.1 g を 36.4 g に、シリカゾルの添加量 829 g を 825 g に変更した以外は実施例 1 の触媒調製を反復して、酸化物触媒を調製した。酸化物触媒の組成と主要な製造条件を表 1 に記載した。

得られた酸化物触媒は、X 線回折図において、回折角 (2 $\theta$ ) が  $7.8 \pm 0.3^\circ$ 、 $8.9 \pm 0.3^\circ$ 、 $22.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $27.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $28.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $35.2 \pm 0.3^\circ$ 、 $36.1 \pm 0.3^\circ$  および  $45.2 \pm 0.3^\circ$  の位置にピークを示し、 $R = 0.08$  であった。

< プロパンのアンモ酸化反応試験 >

得られた酸化物触媒について、プロパンのアンモ酸化反応試験を実施例 1 と同じ条件下にて行った。得られた結果を表 1 に示す。

【0052】

(実施例 8)

10

20

30

40

50

## &lt; 触媒調製 &gt;

組成式が  $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.22}\text{Sb}_{0.27}\text{Nb}_{0.10}\text{O}_n / \text{SiO}_2$  (45重量%) で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。

水性混合物 (A) の調製において、メタバナジン酸アンモニウムの添加量 38.1 g を 36.4 g に、酸化アンチモン (III) の添加量 53.6 g を 55.7 g に、5重量%過酸化水素水の添加量 250 g を 260 g に、シリカゾルの添加量 829 g を 836 g に変更し、ニオブ - シュウ酸水溶液 (B) の調製において、水の量 150 g を 165 g に、ニオブ酸の添加量 22.3 g を 24.7 g に、シュウ酸二水和物の添加量 43.4 g を 48.2 g に変更した以外は実施例 1 の触媒調製を反復して、酸化物触媒を調製した。酸化物触媒の組成と主要な製造条件を表 1 に記載した。

10

得られた酸化物触媒は、X 線回折図において、回折角 ( $2\theta$ ) が  $7.8 \pm 0.3^\circ$ 、 $8.9 \pm 0.3^\circ$ 、 $22.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $27.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $28.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $35.2 \pm 0.3^\circ$ 、 $36.1 \pm 0.3^\circ$  および  $45.2 \pm 0.3^\circ$  の位置にピークを示し、 $R = 0.12$  であった。

## &lt; プロパンのアンモ酸化反応試験 &gt;

得られた酸化物触媒について、プロパンのアンモ酸化反応試験を、原料混合ガスの流量  $F = 3.6$  (ml/min) を  $3.4$  (ml/min) に、接触時間  $2.3$  (g·sec/ml) を  $2.4$  (g·sec/ml) に変更した以外は実施例 1 と同じ条件下にて行った。得られた結果を表 1 に示す。

20

## 【0053】

## (実施例 9)

## &lt; 触媒調製 &gt;

組成式が  $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.17}\text{Sb}_{0.30}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_n / \text{SiO}_2$  (45重量%) で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。

水性混合物 (A) の調製において、メタバナジン酸アンモニウムの添加量 38.1 g を 28.2 g に、酸化アンチモン (III) の添加量 53.6 g を 61.9 g に、5重量%過酸化水素水の添加量 250 g を 289 g に、シリカゾルの添加量 829 g を 846 g に変更し、ニオブ - シュウ酸水溶液 (B) の調製において、水の量 150 g を 200 g に、ニオブ酸の添加量 22.3 g を 29.7 g に、シュウ酸二水和物の添加量 43.4 g を 57.8 g に変更した以外は実施例 1 の触媒調製を反復して、酸化物触媒を調製した。酸化物触媒の組成と主要な製造条件を表 1 に記載した。

30

得られた酸化物触媒は、X 線回折図において、回折角 ( $2\theta$ ) が  $7.8 \pm 0.3^\circ$ 、 $8.9 \pm 0.3^\circ$ 、 $22.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $27.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $28.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $35.2 \pm 0.3^\circ$ 、 $36.1 \pm 0.3^\circ$  および  $45.2 \pm 0.3^\circ$  の位置にピークを示し、 $R = 0.16$  であった。

## &lt; プロパンのアンモ酸化反応試験 &gt;

得られた酸化物触媒について、プロパンのアンモ酸化反応試験を、原料混合ガスの流量  $F = 3.6$  (ml/min) を  $3.2$  (ml/min) に、接触時間  $2.3$  (g·sec/ml) を  $2.6$  (g·sec/ml) に変更した以外は実施例 1 と同じ条件下にて行った。得られた結果を表 1 に示す。

40

## 【0054】

## (実施例 10)

## &lt; 触媒調製 &gt;

組成式が  $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.23}\text{Sb}_{0.25}\text{Nb}_{0.09}\text{O}_n / \text{SiO}_2$  (40重量%) で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。

酸化アンチモン (III) の添加量 53.6 g を 51.6 g に、5重量%過酸化水素水の添加量 250 g を 241 g に、シリカゾルの添加量 829 g を 671 g に変更した以外は実施例 1 の触媒調製を反復して、酸化物触媒を調製した。酸化物触媒の組成と主要な製造条件を表 1 に記載した。

得られた酸化物触媒は、X 線回折図において、回折角 ( $2\theta$ ) が  $7.8 \pm 0.3^\circ$ 、 $8.9 \pm 0.3^\circ$ 、 $22.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $27.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $28.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $35.2 \pm 0.3^\circ$ 、 $36.1 \pm 0.3^\circ$  および  $45.2 \pm 0.3^\circ$  の位置にピークを示し、 $R = 0.12$  であった。

50

$9 \pm 0.3^\circ$ 、 $22.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $27.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $28.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $35.2 \pm 0.3^\circ$ 、 $36.1 \pm 0.3^\circ$  および  $45.2 \pm 0.3^\circ$  の位置にピークを示し、 $R = 0.10$  であった。

#### <プロパンのアンモ酸化反応試験>

得られた酸化物触媒について、プロパンのアンモ酸化反応試験を、原料混合ガスの流量  $F = 3.6 \text{ (ml/min)}$  を  $4.0 \text{ (ml/min)}$  に、接触時間  $2.3 \text{ (g} \cdot \text{sec/ml)}$  を  $2.1 \text{ (g} \cdot \text{sec/ml)}$  に変更した以外は実施例 1 と同じ条件下にて行った。得られた結果を表 1 に示す。

#### 【0055】

(実施例 11)

#### <触媒調製>

組成式が  $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.23}\text{Sb}_{0.26}\text{Nb}_{0.09}\text{O}_n / \text{SiO}_2$  (45 重量%) で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。

ニオブ-シウ酸水溶液 (B) に 5 重量% 過酸化水素水 173 g を更に添加して用いた以外は実施例 1 の触媒調製を反復して、酸化物触媒を調製した。酸化物触媒の組成と主要な製造条件を表 1 に記載した。

得られた酸化物触媒は、X 線回折図において、回折角 ( $2\theta$ ) が  $7.8 \pm 0.3^\circ$ 、 $8.9 \pm 0.3^\circ$ 、 $22.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $27.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $28.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $35.2 \pm 0.3^\circ$ 、 $36.1 \pm 0.3^\circ$  および  $45.2 \pm 0.3^\circ$  の位置にピークを示し、 $R = 0.08$  であった。

#### <プロパンのアンモ酸化反応試験>

得られた酸化物触媒について、プロパンのアンモ酸化反応試験を、原料混合ガスの流量  $F = 3.6 \text{ (ml/min)}$  を  $4.7 \text{ (ml/min)}$  に、接触時間  $2.3 \text{ (g} \cdot \text{sec/ml)}$  を  $1.7 \text{ (g} \cdot \text{sec/ml)}$  に変更した以外は実施例 1 と同じ条件下にて行った。得られた結果を表 1 に示す。

#### 【0056】

(比較例 1)

#### <触媒調製>

組成式が  $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.30}\text{Sb}_{0.23}\text{Nb}_{0.07}\text{O}_n / \text{SiO}_2$  (45 重量%) で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。

水性混合物 (A) の調製において、メタバナジン酸アンモニウムの添加量 38.1 g を 49.7 g に、酸化アンチモン (III) の添加量 53.6 g を 47.5 g に、5 重量% 過酸化水素水の添加量 250 g を 221 g に、シリカゾルの添加量 829 g を 826 g に変更し、ニオブ-シウ酸水溶液 (B) の調製において、水の量 150 g を 116 g に、ニオブ酸の添加量 22.3 g を 17.3 g に、シウ酸二水和物の添加量 43.4 g を 33.7 g に変更した以外は実施例 1 の触媒調製を反復して、酸化物触媒を調製した。酸化物触媒の組成と主要な製造条件を表 2 に記載した。

得られた酸化物触媒は、X 線回折図において、回折角 ( $2\theta$ ) が  $7.8 \pm 0.3^\circ$ 、 $8.9 \pm 0.3^\circ$ 、 $22.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $27.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $28.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $35.2 \pm 0.3^\circ$ 、 $36.1 \pm 0.3^\circ$  および  $45.2 \pm 0.3^\circ$  の位置にピークを示し、 $R = 0.18$  であった。

#### <プロパンのアンモ酸化反応試験>

得られた酸化物触媒について、プロパンのアンモ酸化反応試験を実施例 1 と同じ条件下にて行った。得られた結果を表 2 に示す。

#### 【0057】

(比較例 2)

#### <触媒調製>

組成式が  $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.30}\text{Sb}_{0.15}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_n / \text{SiO}_2$  (45 重量%) で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。

水性混合物 (A) の調製において、メタバナジン酸アンモニウムの添加量 38.1 g を 4

10

20

30

40

50



9.7 g に、酸化アンチモン ( I I I ) の添加量 53.6 g を 30.9 g に、5 重量% 過酸化水素水の添加量 250 g を 144 g に、シリカゾルの添加量 829 g を 771 g に変更し、ニオブ - シュウ酸水溶液 ( B ) の調製において、水の量 150 g を 83 g に、ニオブ酸の添加量 22.3 g を 12.4 g に、シュウ酸二水和物の添加量 43.4 g を 24.1 g に変更した以外は実施例 1 の触媒調製を反復して、酸化物触媒を調製した。酸化物触媒の組成と主要な製造条件を表 2 に記載した。

得られた酸化物触媒は、X 線回折図において、回折角 (  $2\theta$  ) が  $7.8 \pm 0.3^\circ$ 、 $8.9 \pm 0.3^\circ$ 、 $22.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $27.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $28.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $35.2 \pm 0.3^\circ$ 、 $36.1 \pm 0.3^\circ$  および  $45.2 \pm 0.3^\circ$  の位置にピークを示し、 $R = 0.10$  であった。

< プロパンのアンモ酸化反応試験 >

得られた酸化物触媒について、プロパンのアンモ酸化反応試験を、原料混合ガスの流量  $F = 3.6$  ( ml / min ) を  $3.7$  ( ml / min ) に、接触時間  $2.3$  ( g · sec / ml ) を  $2.2$  ( g · sec / ml ) に変更した以外は実施例 1 と同じ条件下にて行った。得られた結果を表 2 に示す。

【 0058 】

( 比較例 3 )

< 触媒調製 >

組成式が  $Mo_{0.1}V_{0.30}Sb_{0.20}Nb_{0.05}O_n / SiO_2$  ( 45 重量% ) で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。

水性混合物 ( A ) の調製において、メタバナジン酸アンモニウムの添加量 38.1 g を 49.7 g に、酸化アンチモン ( I I I ) の添加量 53.6 g を 41.3 g に、5 重量% 過酸化水素水の添加量 250 g を 192 g に、シリカゾルの添加量 829 g を 800 g に変更し、ニオブ - シュウ酸水溶液 ( B ) の調製において、水の量 150 g を 83 g に、ニオブ酸の添加量 22.3 g を 12.4 g に、シュウ酸二水和物の添加量 43.4 g を 24.1 g に変更した以外は実施例 1 の触媒調製を反復して、酸化物触媒を調製した。酸化物触媒の組成と主要な製造条件を表 2 に記載した。

得られた酸化物触媒は、X 線回折図において、回折角 (  $2\theta$  ) が  $7.8 \pm 0.3^\circ$ 、 $8.9 \pm 0.3^\circ$ 、 $22.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $27.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $28.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $35.2 \pm 0.3^\circ$ 、 $36.1 \pm 0.3^\circ$  および  $45.2 \pm 0.3^\circ$  の位置にピークを示し、 $R = 0.12$  であった。

< プロパンのアンモ酸化反応試験 >

得られた酸化物触媒について、プロパンのアンモ酸化反応試験を実施例 1 と同じ条件下にて行った。得られた結果を表 2 に示す。

【 0059 】

( 比較例 4 )

< 触媒調製 >

組成式が  $Mo_{0.1}V_{0.25}Sb_{0.5}Nb_{0.125}O_n / SiO_2$  ( 45 重量% ) で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。

水性混合物 ( A ) の調製において、メタバナジン酸アンモニウムの添加量 38.1 g を 41.4 g に、酸化アンチモン ( I I I ) の添加量 53.6 g を 103.2 g に、5 重量% 過酸化水素水の添加量 250 g を 481 g に、シリカゾルの添加量 829 g を 989 g に変更し、ニオブ - シュウ酸水溶液 ( B ) の調製において、水の量 150 g を 210 g に、ニオブ酸の添加量 22.3 g を 30.9 g に、シュウ酸二水和物の添加量 43.4 g を 60.3 g に変更した以外は実施例 1 の触媒調製を反復して、酸化物触媒を調製した。酸化物触媒の組成と主要な製造条件を表 2 に記載した。

得られた酸化物触媒は、X 線回折図において、回折角 (  $2\theta$  ) が  $22.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $28.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $36.1 \pm 0.3^\circ$  および  $45.2 \pm 0.3^\circ$  の位置にピークを示したが、回折角 (  $2\theta$  ) が  $7.8 \pm 0.3^\circ$ 、 $8.9 \pm 0.3^\circ$ 、 $27.1 \pm 0.3^\circ$  および  $35.2 \pm 0.3^\circ$  の位置にはピークを示さなかった。

< プロパンのアンモ酸化反応試験 >

得られた酸化物触媒について、プロパンのアンモ酸化反応試験を、原料混合ガスの流量  $F = 3.6 \text{ (ml/min)}$  を  $2.0 \text{ (ml/min)}$  に、接触時間  $2.3 \text{ (g} \cdot \text{sec/ml)}$  を  $4.2 \text{ (g} \cdot \text{sec/ml)}$  に変更した以外は実施例 1 と同じ条件下にて行った。得られた結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 0 】

( 比較例 5 )

< 触媒調製 >

組成式が  $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.3}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_n / \text{SiO}_2$  ( 45 重量% ) で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。

水性混合物 ( A ) の調製において、メタバナジン酸アンモニウムの添加量  $38.1 \text{ g}$  を  $49.7 \text{ g}$  に、酸化アンチモン ( III ) の添加量  $53.6 \text{ g}$  を  $61.9 \text{ g}$  に、5 重量% 過酸化水素水の添加量  $250 \text{ g}$  を  $289 \text{ g}$  に、シリカゾルの添加量  $829 \text{ g}$  を  $881 \text{ g}$  に変更し、ニオブ - シュウ酸水溶液 ( B ) の調製において、水の量  $150 \text{ g}$  を  $166 \text{ g}$  に、ニオブ酸の添加量  $22.3 \text{ g}$  を  $24.7 \text{ g}$  に、シュウ酸二水和物の添加量  $43.4 \text{ g}$  を  $48.2 \text{ g}$  に変更した以外は実施例 1 の触媒調製を反復して、酸化物触媒を調製した。酸化物触媒の組成と主要な製造条件を表 2 に記載した。

得られた酸化物触媒は、X 線回折図において、回折角 (  $2\theta$  ) が  $7.8 \pm 0.3^\circ$ 、 $8.9 \pm 0.3^\circ$ 、 $22.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $27.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $28.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $35.2 \pm 0.3^\circ$ 、 $36.1 \pm 0.3^\circ$  および  $45.2 \pm 0.3^\circ$  の位置にピークを示し、 $R = 0.06$  であった。

< プロパンのアンモ酸化反応試験 >

得られた酸化物触媒について、プロパンのアンモ酸化反応試験を実施例 1 と同じ条件下にて行った。得られた結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 1 】

( 比較例 6 )

< 触媒調製 >

組成式が  $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.3}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_n / \text{SiO}_2$  ( 45 重量% ) で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。

水性混合物 ( A ) の調製において、メタバナジン酸アンモニウムの添加量  $38.1 \text{ g}$  を  $49.7 \text{ g}$  に、酸化アンチモン ( III ) の添加量  $53.6 \text{ g}$  を  $61.9 \text{ g}$  に、5 重量% 過酸化水素水の添加量  $250 \text{ g}$  を  $289 \text{ g}$  に、シリカゾルの添加量  $829 \text{ g}$  を  $855 \text{ g}$  に変更し、ニオブ - シュウ酸水溶液 ( B ) の調製において、水の量  $150 \text{ g}$  を  $84 \text{ g}$  に、ニオブ酸の添加量  $22.3 \text{ g}$  を  $12.4 \text{ g}$  に、シュウ酸二水和物の添加量  $43.4 \text{ g}$  を  $24.1 \text{ g}$  に変更した以外は実施例 1 の触媒調製を反復して、酸化物触媒を調製した。酸化物触媒の組成と主要な製造条件を表 2 に記載した。

得られた酸化物触媒は、X 線回折図において、回折角 (  $2\theta$  ) が  $7.8 \pm 0.3^\circ$ 、 $8.9 \pm 0.3^\circ$ 、 $22.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $27.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $28.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $35.2 \pm 0.3^\circ$ 、 $36.1 \pm 0.3^\circ$  および  $45.2 \pm 0.3^\circ$  の位置にピークを示し、 $R = 0.12$  であった。

< プロパンのアンモ酸化反応試験 >

得られた酸化物触媒について、プロパンのアンモ酸化反応試験を、原料混合ガスの流量  $F = 3.6 \text{ (ml/min)}$  を  $2.0 \text{ (ml/min)}$  に、接触時間  $2.3 \text{ (g} \cdot \text{sec/ml)}$  を  $4.2 \text{ (g} \cdot \text{sec/ml)}$  に変更した以外は実施例 1 と同じ条件下にて行った。得られた結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 2 】

( 比較例 7 )

< 触媒調製 >

組成式が  $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.3}\text{O}_n / \text{SiO}_2$  ( 45 重量% ) で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。

水性混合物 ( A ) の調製において、メタバナジン酸アンモニウムの添加量 38.1 g を 49.7 g に、酸化アンチモン ( I I I ) の添加量 53.6 g を 61.9 g に、5 重量 % 過酸化水素水の添加量 250 g を 289 g に、シリカゾルの添加量 829 g を 830 g に変更し、ニオブ - シュウ酸水溶液 ( B ) を用いなかった以外は実施例 1 の触媒調製を反復して、酸化物触媒を調製した。酸化物触媒の組成と主要な製造条件を表 2 に記載した。

得られた酸化物触媒は、X 線回折図において、回折角 (  $2\theta$  ) が  $22.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $27.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $28.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $35.2 \pm 0.3^\circ$ 、 $36.1 \pm 0.3^\circ$  および  $45.2 \pm 0.3^\circ$  の位置にピークを示したが、 $7.8 \pm 0.3^\circ$  および  $8.9 \pm 0.3^\circ$  の位置にはピークを示さなかった。

< プロパンのアンモ酸化反応試験 >

10

得られた酸化物触媒について、プロパンのアンモ酸化反応試験を、原料混合ガスの流量  $F = 3.6 \text{ (ml/min)}$  を  $2.0 \text{ (ml/min)}$  に、接触時間  $2.3 \text{ (g} \cdot \text{sec/ml)}$  を  $4.2 \text{ (g} \cdot \text{sec/ml)}$  に変更した以外は実施例 1 と同じ条件下にて行った。得られた結果を表 2 に示す。

【 0063 】

【 表 1 】

表 1

	触媒組成	製造条件 (*1)			プロパンのアンモ酸化試験 (*2)		
		H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Nb	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Sb	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Nb	接触時間 (S)	プロパン転化率 (%)	アクリロニトリル選択率 (%)
実施例 1	Mo <sub>1</sub> V <sub>0.23</sub> Sb <sub>0.26</sub> Nb <sub>0.09</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub> (45wt%)	2.7	1	0	2.3	48.5	66.4
実施例 2	Mo <sub>1</sub> V <sub>0.23</sub> Sb <sub>0.26</sub> Nb <sub>0.09</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub> (45wt%)	2.7	1	0	2.3	48.4	66.4
実施例 3	Mo <sub>1</sub> V <sub>0.24</sub> Sb <sub>0.26</sub> Nb <sub>0.09</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub> (45wt%)	2.7	1	0	2.3	48.6	66.1
実施例 4	Mo <sub>1</sub> V <sub>0.24</sub> Sb <sub>0.26</sub> Nb <sub>0.09</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub> (45wt%)	2.7	1	0	2.3	48.2	66.2
実施例 5	Mo <sub>1</sub> V <sub>0.26</sub> Sb <sub>0.26</sub> Nb <sub>0.09</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub> (45wt%)	2.7	1	0	2.3	48.1	66.0
実施例 6	Mo <sub>1</sub> V <sub>0.20</sub> Sb <sub>0.23</sub> Nb <sub>0.11</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub> (45wt%)	2.7	1	0	2.5	48.9	64.8
実施例 7	Mo <sub>1</sub> V <sub>0.22</sub> Sb <sub>0.26</sub> Nb <sub>0.09</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub> (45wt%)	2.7	1	0	2.3	48.7	65.8
実施例 8	Mo <sub>1</sub> V <sub>0.22</sub> Sb <sub>0.27</sub> Nb <sub>0.10</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub> (45wt%)	2.7	1	0	2.4	48.7	65.5
実施例 9	Mo <sub>1</sub> V <sub>0.17</sub> Sb <sub>0.30</sub> Nb <sub>0.12</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub> (45wt%)	2.7	1	0	2.6	48.2	64.8
実施例 10	Mo <sub>1</sub> V <sub>0.23</sub> Sb <sub>0.26</sub> Nb <sub>0.09</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub> (40wt%)	2.7	1	0	2.1	49.0	66.8
実施例 11	Mo <sub>1</sub> V <sub>0.23</sub> Sb <sub>0.26</sub> Nb <sub>0.09</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub> (45wt%)	2.7	1	2	1.7	49.5	68.0

【 0 0 6 4 】

【 表 2 】

10

20

30

40

表 2

	触媒組成	製造条件 (*1)			プロパンのアンモ酸化試験 (*2)		
		H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Nb	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Sb	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Nb	接触時間 (S)	プロパン 転化率 (%)	アクリロ ニトリル 選択率 (%)
比較例 1	Mo <sub>1</sub> V <sub>0.30</sub> Sb <sub>0.23</sub> Nb <sub>0.07</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub> (45wt%)	2.7	1	0	2.3	48.3	63.3
比較例 2	Mo <sub>1</sub> V <sub>0.30</sub> Sb <sub>0.15</sub> Nb <sub>0.05</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub> (45wt%)	2.7	1	0	2.2	48.8	61.3
比較例 3	Mo <sub>1</sub> V <sub>0.30</sub> Sb <sub>0.20</sub> Nb <sub>0.05</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub> (45wt%)	2.7	1	0	2.3	48.6	62.8
比較例 4	Mo <sub>1</sub> V <sub>0.25</sub> Sb <sub>0.5</sub> Nb <sub>0.125</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub> (45wt%)	2.7	1	0	4.2	9.0	23.0
比較例 5	Mo <sub>1</sub> V <sub>0.3</sub> Sb <sub>0.3</sub> Nb <sub>0.1</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub> (45wt%)	2.7	1	0	2.3	40.0	53.0
比較例 6	Mo <sub>1</sub> V <sub>0.3</sub> Sb <sub>0.3</sub> Nb <sub>0.05</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub> (45wt%)	2.7	1	0	4.2	34.0	49.1
比較例 7	Mo <sub>1</sub> V <sub>0.3</sub> Sb <sub>0.3</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub> (45wt%)	2.7	1	0	4.2	4.5	5.2

(注)

\* 1 : H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Nb ; ニオブ - シュウ酸水溶液(B) におけるシュウ酸 / ニオブのモル比  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Sb ; 水性混合物(A) 調製における酸化処理の際の過酸化水素 / アンチモンのモル比  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Nb ; ニオブ - シュウ酸水溶液(B) における過酸化水素 / ニオブのモル比

\* 2 : プロパンのアンモ酸化反応の条件は以下の通り。

反応混合ガス組成 ; プロパン : アンモニア : 酸素 : ヘリウム = 1 : 0.7 : 1.7 : 5.

10

20

30

40

50

3

反応温度：420

【0065】

(実施例12)

<プロパンのアンモ酸化反応試験>

内径25mmのバイコールガラス流動床型反応管に、実施例1で得られた酸化物触媒30gを充填し、反応温度440(内温)と反応圧力0.049MPa(ゲージ圧)の条件下に、プロパン：アンモニア：酸素：ヘリウムのモル比=1：0.70：1.68：5.32の原料混合ガスを420(ml/min)の流量で流した。接触時間は2.4(g・sec/ml)である。

10

反応開始から24時間後、240時間後、400時間後および1000時間後に、反応ガスの分析をオンラインクロマトグラフィーを用いて行った。得られた結果を表3に示す。

【0066】

(実施例13)

<プロパンのアンモ酸化反応試験>

実施例1で得られた酸化物触媒30gを実施例11で得られた酸化物触媒25gに、原料混合ガスの流量420(ml/min)を460(ml/min)に、接触時間2.4(g・sec/ml)を1.8(g・sec/ml)に変更した以外は実施例12と同じ条件下にてプロパンのアンモ酸化反応試験を行った。得られた結果を表3に示す。

20

実施例12および13の結果より明らかなように、本発明の酸化物触媒を用いると、プロパン分圧の高い原料混合ガスを用いて気相接触アンモ酸化反応を連続的行っても、目的物であるアクリロニトリルの選択率が維持される。

【0067】

(比較例8)

<プロパンのアンモ酸化反応試験>

実施例1で得られた酸化物触媒30gを比較例1で得られた酸化物触媒(比較例で得られた酸化物触媒の中で、プロパンのアンモ酸化反応試験において最も高いアクリロニトリル選択率を示したもの)30gに、接触時間2.4(g・sec/ml)を2.8(g・sec/ml)に変更した以外は実施例12と同じ条件下にてプロパンのアンモ酸化反応試験を行った。

30

但し、使用した酸化物触媒の経時的な劣化が認められたため、プロパン転化率が約50%に維持されるよう、原料混合ガスの流量を適宜調節した。反応開始から240時間後の流量は380(ml/min)、反応開始から400時間後の流量は360(ml/min)であった。

しかし、アクリロニトリル選択率の低下が大きかったため、反応を400時間で停止した。得られた結果を表3に示す。

【0068】

【表3】

表 3

	触媒組成	プロパンのアンモ酸化試験 (*1)					
		反応開始から 24時間後		反応開始から 240時間後		反応開始から 400時間後	
		プロパン 転化率 (%)	アクリロ ニトリル 選択率 (%)	プロパン 転化率 (%)	アクリロ ニトリル 選択率 (%)	プロパン 転化率 (%)	アクリロ ニトリル 選択率 (%)
実施例 12	Mo <sub>1</sub> Y <sub>0.23</sub> Sb <sub>0.25</sub> Nb <sub>0.08</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub> (45wt%)	50.2	60.1	50.0	59.6	50.0	59.7
実施例 13	Mo <sub>1</sub> Y <sub>0.23</sub> Sb <sub>0.25</sub> Nb <sub>0.08</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub> (45wt%)	50.1	61.8	50.2	61.4	50.0	61.4
比較例 8	Mo <sub>1</sub> Y <sub>0.30</sub> Sb <sub>0.23</sub> Nb <sub>0.07</sub> O <sub>n</sub> /SiO <sub>2</sub> (45wt%)	50.0	57.6	50.0	54.5	50.0	52.7

\* 1 : プロパンのアンモ酸化反応の条件は以下の通り。

反応混合ガス組成 ; プロパン : アンモニア : 酸素 : ヘリウム = 1 : 0.7 : 1.68 : 5.32

反応温度 : 440

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 9 】

( 実施例 1 4 )

## &lt; 触媒調製 &gt;

組成式が  $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.23}\text{Sb}_{0.26}\text{Nb}_{0.09}\text{O}_n / \text{SiO}_2$  ( 4 1 重量% ) で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。

シリカゾルの添加量 8 2 9 g を 7 0 4 g に変更した以外は実施例 1 の触媒調製を反復して、酸化物触媒を調製した。酸化物触媒の組成と主要な製造条件を表 4 に記載した。

得られた酸化物触媒は、X 線回折図において、回折角 (  $2\theta$  ) が  $7.8 \pm 0.3^\circ$ 、 $8.9 \pm 0.3^\circ$ 、 $22.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $27.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $28.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $35.2 \pm 0.3^\circ$ 、 $36.1 \pm 0.3^\circ$  および  $45.2 \pm 0.3^\circ$  の位置にピークを示し、 $R = 0.08$  であった。

10

## &lt; プロパンの酸化反応試験 &gt;

酸化物触媒  $W = 0.35$  g を内径 4 mm の固定床型反応管に充填し、反応温度  $T = 380$  ( 外温 )、プロパン：酸素：水蒸気：ヘリウムのモル比 = 1 : 3 : 1 4 : 1 0 の原料混合ガスを、流量  $F = 4.5$  (  $\text{ml} / \text{min}$  ) で流した。このとき圧力  $P$  はゲージ圧で 0 MPa であった。接触時間は 2.0 (  $\text{g} \cdot \text{sec} / \text{ml}$  ) である。反応ガスの分析はガスクロマトグラフィーで行った。得られた結果を表 4 に示す。

## 【 0 0 7 0 】

( 比較例 9 )

## &lt; 触媒調製 &gt;

20

組成式が  $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.30}\text{Sb}_{0.23}\text{Nb}_{0.07}\text{O}_n / \text{SiO}_2$  ( 4 1 重量% ) で示される酸化物触媒を次のようにして調製した。

シリカゾルの添加量 8 2 9 g を 7 0 2 g に変更した以外は比較例 1 の触媒調製を反復して、酸化物触媒を調製した。酸化物触媒の組成と主要な製造条件を表 4 に記載した。

得られた酸化物触媒は、X 線回折図において、回折角 (  $2\theta$  ) が  $7.8 \pm 0.3^\circ$ 、 $8.9 \pm 0.3^\circ$ 、 $22.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $27.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $28.1 \pm 0.3^\circ$ 、 $35.2 \pm 0.3^\circ$ 、 $36.1 \pm 0.3^\circ$  および  $45.2 \pm 0.3^\circ$  の位置にピークを示し、 $R = 0.18$  であった。

## &lt; プロパンの酸化反応試験 &gt;

得られた酸化物触媒について、プロパンの酸化反応試験を実施例 1 4 と同じ条件下にて行った。得られた結果を表 4 に示す。

30

## 【 0 0 7 1 】

【 表 4 】



表 4

	触媒組成	製造条件 (*1)			プロパンの酸化試験 (*2)		
		H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Nb	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Sb	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Nb	接触時間 (S)	プロパン 転化率 (%)	アクリル酸 選択率 (%)
実施例 14	Mo <sub>1</sub> V <sub>0.23</sub> Sb <sub>0.26</sub> Nb <sub>0.09</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> (41wt%)	2.7	1	0	2.0	63.8	51.5
比較例 9	Mo <sub>1</sub> V <sub>0.30</sub> Sb <sub>0.23</sub> Nb <sub>0.07</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> (41wt%)	2.7	1	0	2.0	63.5	48.1

(注)

\* 1 : H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Nb ; ニオブ - シュウ酸水溶液(B) におけるシュウ酸 / ニオブのモル比  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Sb ; 水性混合物(A) 調製における酸化処理の際の過酸化水素 / アンチモンのモル比  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Nb ; ニオブ - シュウ酸水溶液(B) における過酸化水素 / ニオブのモル比

10

20

30

40

50

\* 2 : プロパンのアンモ酸化反応の条件は以下の通り。

反応混合ガス組成 ; プロパン : 酸素 : 水蒸気 : ヘリウム = 1 : 3 : 14 : 10

反応温度 : 380

【0072】

【発明の効果】

本発明の酸化物触媒を用いてプロパンまたはイソブタンの気相接触酸化反応または気相接触アンモ酸化反応を行うと、(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリロニトリルに対する選択率が高く、またその高選択率が長期間維持されるので、(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリロニトリルを長期にわたって効率よく製造することができる。

【図面の簡単な説明】

10

【図1】実施例1で得られた酸化物触媒のX線回折図である。

【図2】ピーク強度比の求め方を説明するための、図1のX線回折図の、回折角(2 $\theta$ ) 25 ~ 30°の範囲の拡大図である。

【符号の説明】

A<sub>1</sub>: Cu K $\alpha$ 線をX線源として得られるX線回折図において、回折角(2 $\theta$ )が27.1 $\pm$ 0.3°の位置に観測されるピークの頂点

A<sub>2</sub>: Cu K $\alpha$ 線をX線源として得られるX線回折図において、回折角(2 $\theta$ )が28.1 $\pm$ 0.3°の位置に観測されるピークの頂点

B<sub>1</sub>: 回折角(2 $\theta$ )が26.4° $\pm$ 0.3°の範囲の範囲において、X線回折図の曲線が最小の強度値を示す点

20

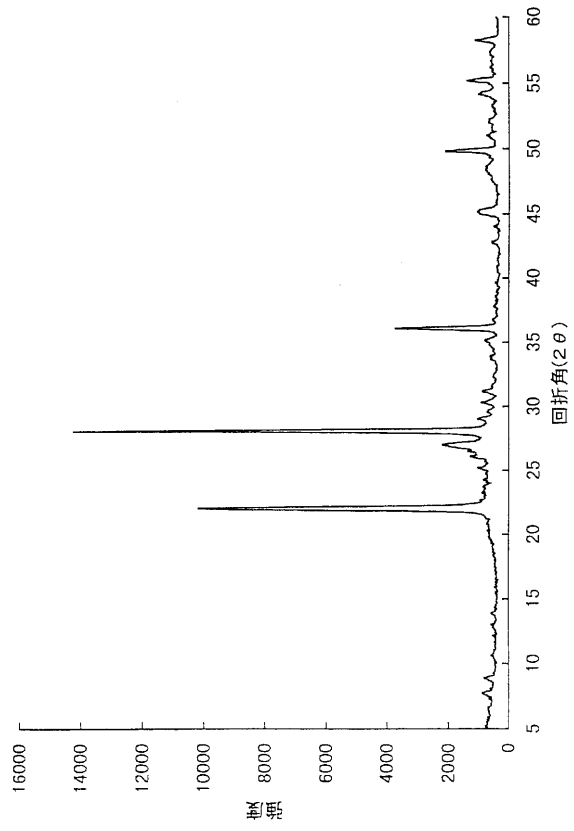
B<sub>2</sub>: 回折角(2 $\theta$ )が27.6° $\pm$ 0.3°の範囲の範囲において、X線回折図の曲線が最小の強度値を示す点

B<sub>3</sub>: 回折角(2 $\theta$ )が28.8° $\pm$ 0.3°の範囲において、X線回折図の曲線が最小の強度値を示す点

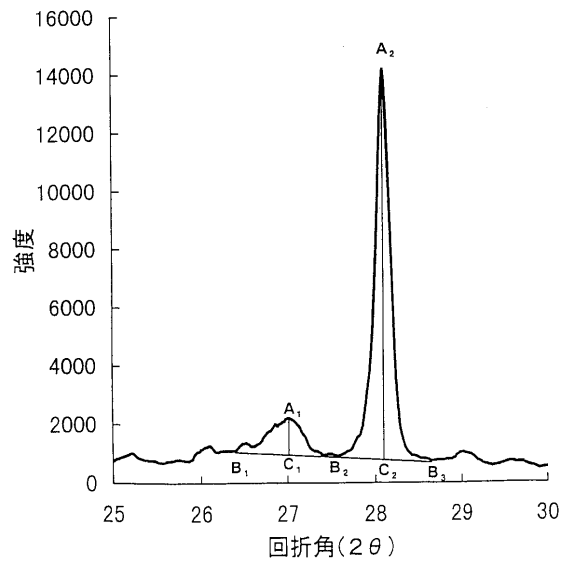
C<sub>1</sub>: 上記頂点A<sub>1</sub>から2 $\theta$ 軸に向かって下ろした垂線と、上記点B<sub>1</sub>とB<sub>2</sub>とを結ぶ線分の交点

C<sub>2</sub>: 上記頂点A<sub>2</sub>から2 $\theta$ 軸に向かって下ろした垂線と、上記点B<sub>2</sub>とB<sub>1</sub>とを結ぶ線分の交点

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

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

(72)発明者 渡辺 守  
岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成株式会社内

審査官 後藤 政博

(56)参考文献 特開2000-239248(JP,A)  
特開平11-239725(JP,A)  
特開平11-169716(JP,A)  
特開平10-128112(JP,A)  
特開平09-157241(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B01J 21/00 - 38/74  
C07C 51/215  
C07C 57/05  
C07C 253/24  
C07C 255/08  
C07B 61/00