(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2004 年9 月16 日 (16.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/078344 A1

(51) 国際特許分類[7]: B01J 23/88, 35/10, 37/08, C07C 253/24, 253/26, 255/08

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/002397

(22) 国際出願日: 2004 年2 月27 日 (27.02.2004)

(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2003-057968 2003 年3 月5 日 (05.03.2003) 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): 柳 洋之 (YANAGI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒7100846 岡山県倉敷市上富井296番地の2 Okayama (JP). 緑川 英雄 (MIDORIKAWA, Hideo) [JP/JP]; 〒7100057 岡山県倉敷市昭和1-2-31-410 Okayama (JP). 宇枝 力 (UEDA, Tutomu) [JP/JP]; 〒7100844 岡山県倉敷市福井270番地の9 Okayama (JP).

(74) 代理人: 渡邉 潤三 (WATANABE, Junzo); 〒1070052 東京都港区赤坂1丁目3番5号 赤坂アビタシオンビル 3階 Tokyo (JP).

(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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, 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, IT, LU, MC, NL, 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:** PARTICULATE POROUS AMMOXIDATION CATALYST

(54) 発明の名称: 粒状多孔性アンモ酸化触媒

(57) **Abstract:** A particulate porous ammoxidation catalyst for use in producing acrylonitrile or methacrylonitrile by reacting propylene, isobutene, or tertiary butanol with molecular oxygen and ammonia in a fluidized-bed reactor, characterized in that the catalyst comprises a metal oxide and a silica support on which the metal oxide is supported, that the metal oxide contains at least two elements selected from the group consisting of molybdenum, bismuth, iron, vanadium, antimony, tellurium, and niobium, and that the catalyst has a particle size distribution in which catalyst particles having a particle diameter of 5 to 200 μm account for 90 to 100 wt.% of the catalyst and has a pore size distribution in which the integrated volume of pores having a pore diameter of 80 Å or smaller is up to 20% of the total pore volume of the catalyst and the integrated volume of pores having a pore diameter of 1,000 Å or larger is up to 20% of the total pore volume of the catalyst. Also provided is a process for efficiently producing the catalyst.

(57) 要約: プロピレン、イソブテンまたは３級ブタノールを分子状酸素およびアンモニアと流動床反応器内で反応させてアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを製造する際に用いる粒状多孔性アンモ酸化触媒であって、金属酸化物とそれを担持するシリカ担体を包含し、該金属酸化物が、モリブデン、ビスマス、鉄、バナジウム、アンチモン、テルルおよびニオブよりなる群から選ばれる少なくとも２種の元素を含み、該触媒は、粒子直径５～２００μｍの触媒粒子の量が該触媒の重量に対して９０～１００重量%である粒度分布を有し、また該触媒は、細孔直径８０Å以下の細孔の積算容積が該触媒の全細孔容積に対して２０%以下であり、且つ、細孔直径１０００Å以上の細孔の積算容積が該触媒の全細孔容積に対して２０%以下である細孔分布を有する、ことを特徴とする粒状多孔性アンモ酸化触媒。該触媒の効率的な製造方法。

WO 2004/078344 A1

明　細　書

粒状多孔性アンモ酸化触媒

技術分野

本発明は、プロピレン、イソブテンまたは３級ブタノールを分子状酸素およびアンモニアと流動床反応器内で反応させてアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを製造する際に好適に用いられる粒状多孔性アンモ酸化触媒に関する。さらに詳しくは、本発明は、粒状多孔性アンモ酸化触媒であって、金属酸化物とそれを担持するシリカ担体を包含し、該金属酸化物が、モリブデン、ビスマス、鉄、バナジウム、アンチモン、テルルおよびニオブよりなる群から選ばれる少なくとも２種の元素を含み、該触媒は、粒子直径５～２００μｍの触媒粒子の量が該触媒の重量に対して９０～１００重量％である粒度分布を有し、また該触媒は、細孔直径８０Å以下の細孔の積算容積が該触媒の全細孔容積に対して２０％以下であり、且つ、細孔直径１０００Å以上の細孔の積算容積が該触媒の全細孔容積に対して２０％以下である細孔分布を有する、ことを特徴とする粒状多孔性アンモ酸化触媒に関する。本発明はまた、該触媒の効率的な製造方法に関する。本発明の触媒は、目的生成物の収率が高く、また工業的使用に適した高い耐摩耗強度を有するため、本発明の触媒を用いて流動

床反応器でプロピレン、イソブテンまたは3級ブタノールのアンモ酸化反応を行うと、高収率で安定的にアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを製造することができ、工業的に有利である。

従来技術

プロピレン、イソブテンまたは3級ブタノールと分子状酸素およびアンモニアとの反応である、いわゆるアンモ酸化反応によりアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを製造する方法はよく知られており、このアンモ酸化反応に用いられる触媒も多数提案されている。具体的には、主に、日本国特公昭３８－１７９６７号公報に見られるようなモリブデン、ビスマスおよび鉄を含む酸化物触媒系と日本国特公昭３８－１９１１１号公報に見られるようなアンチモンおよび鉄を含む酸化物触媒系に対して種々の観点から改良が続けられている。

触媒組成に着目した改良が進み、性能向上に寄与してきた一方で、触媒の物理構造に着目した取り組みはあまり知られいないが、そのような取り組みの例としては、日本国特公昭５７－５６３７３号公報（ＵＳＰ４，２６４，４７６に対応）では、モリブデン、ビスマス、鉄、コバルトおよびジルコニウムを必須成分とする触媒に対して、また日本国特開昭５７－７５１４７号公報では、モリブデン、ビスマスおよびアン

チモンを必須成分とする触媒に対して、それぞれ、シリカ担体含量、平均細孔径、全細孔容積および比表面積を特定範囲に規定したプロピレンのアンモ酸化用の触媒が開示されている。

上記２つの特許文献（触媒の物理構造に着目したもの）では、流動床反応器で使用するためのアクリロニトリル製造用触媒に関して物理構造を規定しているが、触媒の細孔分布については何らの開示も無い。

一方、酸化物触媒の細孔分布に着目した提案は、以下に挙げる各特許文献に開示されている。日本国特開昭５７－１１９８３７号公報は、２０００Å以上の平均細孔径を有する、固定床反応器で使用するためのオレフィンの酸化用触媒を開示している。日本国特開昭５８－１１３１４１号公報（ＧＢ２０３０８８５Ａに対応）はメタクロレインの製造方法を開示し、その請求項３において、「触媒の表面積の３％以下が、１００Åより小さい直径を有する気孔により占められる」という記載がある。またＷＯ０３／０３９７４４号公報では、プロピレンを酸化してアクロレインおよびアクリル酸を製造するための工業用触媒に関して、細孔分布を含む物理構造を細かく規定した金属酸化物触媒が開示されている。

しかし、上記日本国特開昭５７－１１９８３７号公報では請求項１に「固定床反応器で使用するための触媒」との記載がある。また、触媒の平均細孔半径が２０００Å以上とかな

り細孔径が大きいので強度が低いと考えられ、また、押出成形触媒（実施例では、直径４ｍｍ、長さ４～８ｍｍの円柱状成形体）であり、流動性に乏しいと考えられることから、この触媒を流動床反応器で使用できないのは明らかである。上記日本国特開昭５８－１１３１４１号公報はメタクロレインの製造法に関するものであり、また、反応形式を規定してはいないが、実施例に「直径４．８ｍｍのペレットとする」と記載されているので、流動性に乏しく、固定床反応であることは明らかであり、この触媒も流動床反応器には使用できない。上記ＷＯ０３／０３９７４４号公報では、反応形式を規定してはいないが、触媒において、細孔直径が０．１～１μｍの範囲内にある細孔により占められる細孔容積が全細孔容積のうちの２０％以上と大細孔割合が大きいので、強度が低いと考えられ、また、実施例に「径５ｍｍ、高さ４ｍｍの錠剤に打錠成形」という記載があり、流動性に乏しいと考えられることから、固定床反応器用の触媒であることが判り、やはり流動床反応器には使用できない。

また、ＵＳＰ３，３９７，１５３号公報と日本国特公平２－４７２６４号公報（ＵＳＰ４，５９０，１７３およびＥＰ０１５３０７７Ｂに対応）は、粒子の平均直径の異なる２種のシリカゾルからなるシリカ原料を用いる焼結低密度触媒の製造法であるが、何れも触媒の細孔分布に関するデータについては何らの開示も無い。前者は低密度化で経済性の向上を

図るのが目的であり、後者はアンチモン含有酸化物触媒における強度の改善が低密度化の目的であり、触媒の細孔分布と目的生成物収率との間の関係については何らの示唆もなく、また、目的生成物収率の改善された酸化物触媒に関しては何らの示唆もない。

なお、これら従来技術の触媒は、いずれも、目的生成物収率が未だ十分満足できるものではない。従って、流動床反応器でのプロピレン、イソブテンまたは3級ブタノールのアンモ酸化反応に用いて、高収率で安定的にアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを製造することができる触媒が望まれていた。

発明の概要

このような状況下において、本発明者らは、従来技術の上記諸問題を解決するために鋭意研究を行った。すなわち、プロピレン、イソブテンまたは3級ブタノールを分子状酸素およびアンモニアと流動床反応器内で反応させてアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを製造する際に用いるアンモ酸化触媒であって、目的生成物を高い収率で安定して工業的に製造することのできる触媒の開発を目指して研究を行った。その結果、意外にも、流動床アンモ酸化反応に用いる粒状触媒において、細孔直径80Å以下の微細孔の積算容積が特定範囲を超えないと目的生成物の高い収率が得られること、ま

た細孔直径１０００Å以上の大細孔の積算容積が特定範囲を超えないと触媒粒子の耐摩耗強度が高くなることを見出した。また、このことから、触媒の細孔分布を特定の範囲に制御することにより、目的生成物の収率が大きく向上し、また、流動床触媒としての工業的使用に適した高い耐摩耗強度が得られることを見出した。これらの知見に基づき、本発明を完成するに至った。

従って、本発明の一つの目的は、プロピレン、イソブテンまたは３級ブタノールの流動床アンモ酸化反応によるアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルの製造に用いる触媒であり、目的生成物の収率が高く、また工業的使用に適した高い耐摩耗強度を有するため、目的生成物を高収率で安定的に製造することができる粒状多孔性アンモ酸化触媒を提供することにある。

本発明の他の一つの目的は、上記の触媒の製造方法を提供することにある。

本発明のさらに他の一つの目的は、上記の触媒を用いた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ことにある。

発明の詳細な説明

本発明の一つの態様によれば、プロピレン、イソブテンまたは３級ブタノールを分子状酸素およびアンモニアと流動床

反応器内で反応させてアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを製造する際に用いる粒状多孔性アンモ酸化触媒であって、

金属酸化物とそれを担持するシリカ担体を包含し、該シリカ担体の量が該金属酸化物と該シリカ担体の合計重量に対して２０～８０重量％であり、該金属酸化物が、モリブデン、ビスマス、鉄、バナジウム、アンチモン、テルルおよびニオブよりなる群から選ばれる少なくとも２種の元素を含み、

該触媒は、粒子直径５～２００μｍの触媒粒子の量が該触媒の重量に対して９０～１００重量％である粒度分布を有し、また

該触媒は、細孔直径８０Å以下の細孔の積算容積が該触媒の全細孔容積に対して２０％以下であり、且つ、細孔直径１０００Å以上の細孔の積算容積が該触媒の全細孔容積に対して２０％以下である細孔分布を有する、

ことを特徴とする粒状多孔性アンモ酸化触媒が提供される。

本発明の他の一つの態様によれば、上記触媒の製造方法であって、

モリブデン化合物、ビスマス化合物、鉄化合物、バナジウム化合物、アンチモン化合物、テルル化合物およびニオブ化合物よりなる群から選ばれる少なくとも２種の化合物およびシリカ原料を含む水性原料混合物を提供し、

該シリカ原料は、シリカ１次粒子の平均粒子直径が２０～

１００ｎｍである少なくとも１種のシリカゾル（ｉ）をシリカ基準で４０～１００重量％とシリカ１次粒子の平均粒子直径が５ｎｍ～２０ｎｍ未満である少なくとも１種のシリカゾル（ｉｉ）をシリカ基準で６０～０重量％からなり、該少なくとも１種のシリカゾル（ｉ）と該少なくとも１種のシリカゾル(ｉｉ)のそれぞれのシリカ基準での合計が１００重量％であり、

該水性原料混合物を噴霧乾燥して、乾燥触媒前駆体を得、そして

該乾燥触媒前駆体を焼成して、上記触媒を得る、

ことを包含することを特徴とする触媒の製造方法が提供される。

本発明の他の一つの態様によれば、上記触媒を用いる流動床反応器内でプロピレン、イソブテンまたは３級ブタノールを分子状酸素およびアンモニアと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が提供される。

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

１．プロピレン、イソブテンまたは３級ブタノールを分子状酸素およびアンモニアと流動床反応器内で反応させてアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを製造する際に用いる

粒状多孔性アンモ酸化触媒であって、

金属酸化物とそれを担持するシリカ担体を包含し、該シリカ担体の量が該金属酸化物と該シリカ担体の合計重量に対して２０～８０重量％であり、該金属酸化物が、モリブデン、ビスマス、鉄、バナジウム、アンチモン、テルルおよびニオブよりなる群から選ばれる少なくとも２種の元素を含み、

該触媒は、粒子直径５～２００μｍの触媒粒子の量が該触媒の重量に対して９０～１００重量％である粒度分布を有し、また

該触媒は、細孔直径８０Å以下の細孔の積算容積が該触媒の全細孔容積に対して２０％以下であり、且つ、細孔直径１０００Å以上の細孔の積算容積が該触媒の全細孔容積に対して２０％以下である細孔分布を有する、

ことを特徴とする粒状多孔性アンモ酸化触媒。

２．該金属酸化物が下記の式（１）で表される前項１に記載の粒状多孔性アンモ酸化触媒。

$$Mo_{12}Bi_aFe_bC_cD_dE_eF_fG_gO_n \qquad (1)$$

（式中：

Ｃは、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を表し、

Ｄは、クロム、タングステン、バナジウム、ニオブ、

ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、燐、アンチモンおよびテルルよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を表し、

Ｅは、希土類元素よりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を表し、

Ｆは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムおよび白金よりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を表し、

Ｇは、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を表し、そして

ａ，ｂ，ｃ，ｄ，ｅ，ｆ，ｇおよびｎは、それぞれ、ビスマス（Ｂｉ）、鉄（Ｆｅ）、Ｃ、Ｄ、Ｅ、Ｆ、Ｇおよび酸素（Ｏ）のモリブデン（Ｍｏ）１２原子に対する原子比を表し、

ａは０．０５～７、

ｂは０．１～７、

ｃは０～１２、

ｄは０～５、

ｅは０～５、

ｆは０～０．２、

ｇは０．０１～５、そして

ｎは酸素以外の構成元素の原子価を満足する酸素原

子の数である。

3．該シリカ担体の製造に用いるシリカ原料が、シリカ1次粒子の平均粒子直径が20～100nmである少なくとも1種のシリカゾル（i）をシリカ基準で40～100重量%とシリカ1次粒子の平均粒子直径が5nm～20nm未満である少なくとも1種のシリカゾル（ii）をシリカ基準で60～0重量%からなり、該少なくとも1種のシリカゾル（i）と該少なくとも1種のシリカゾル（ii）のそれぞれのシリカ基準での合計が100重量%である前項1または2に記載の粒状多孔性アンモ酸化触媒。

4．前項1の触媒の製造方法であって、

モリブデン化合物、ビスマス化合物、鉄化合物、バナジウム化合物、アンチモン化合物、テルル化合物およびニオブ化合物よりなる群から選ばれる少なくとも2種の化合物およびシリカ原料を含む水性原料混合物を提供し、

該シリカ原料は、シリカ1次粒子の平均粒子直径が20～100nmである少なくとも1種のシリカゾル（i）をシリカ基準で40～100重量%とシリカ1次粒子の平均粒子直径が5nm～20nm未満である少なくとも1種のシリカゾル（ii）をシリカ基準で60～0重量%からなり、該少なくとも1種のシリカゾル（i）と該少なくとも1種のシリカゾル(ii)のそれぞれのシリカ基準での合計が100重量%であり、

該水性原料混合物を噴霧乾燥して、乾燥触媒前駆体を得、そして

該乾燥触媒前駆体を焼成して、前項１の触媒を得る、

ことを包含することを特徴とする触媒の製造方法。

５．該焼成が前段焼成と本焼成からなり、該前段焼成を１５０～４３０℃の温度範囲で行い、該本焼成を４５０～７５０℃の温度範囲で行う前項４に記載の方法。

６．前項１～３のいずれかの触媒を用いる流動床反応器内でプロピレン、イソブテンまたは３級ブタノールを分子状酸素およびアンモニアと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。

７．前項４または５の方法で製造した触媒を用いる流動床反応器内でプロピレン、イソブテンまたは３級ブタノールを分子状酸素およびアンモニアと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。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の触媒は、金属酸化物とそれを担持するシリカ担体を包含し、該シリカ担体の量が該金属酸化物と該シリカ担体の合計重量に対して２０～８０重量％であり、該金属酸化物

が、モリブデン、ビスマス、鉄、バナジウム、アンチモン、テルルおよびニオブよりなる群から選ばれる少なくとも２種の元素を含み、

該触媒は、粒子直径５～２００μｍの触媒粒子の量が該触媒の重量に対して９０～１００重量％である粒度分布を有し、また

該触媒は、細孔直径８０Å以下の細孔の積算容積が該触媒の全細孔容積に対して２０％以下であり、且つ、細孔直径１０００Å以上の細孔の積算容積が該触媒の全細孔容積に対して２０％以下である細孔分布を有する、

ことを特徴とする粒状多孔性アンモ酸化触媒である。

好ましくは、シリカ担体に担持された金属酸化物が下記の式（１）で示される粒状多孔性アンモ酸化触媒である。

$$Mo_{12}Bi_aFe_bC_cD_dE_eF_fG_gO_n \qquad (1)$$

式中：

Ｃは、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を表し、

Ｄは、クロム、タングステン、バナジウム、ニオブ、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、燐、アンチモンおよびテルルよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を表し、

Ｅは、希土類元素よりなる群から選ばれる少なくとも

１種の元素を表し、

Ｆは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムおよび白金よりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を表し、

Ｇは、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を表し、そして

ａ，ｂ，ｃ，ｄ，ｅ，ｆ，ｇおよびｎは、それぞれ、ビスマス（Ｂｉ）、鉄（Ｆｅ）、Ｃ、Ｄ、Ｅ、Ｆ、Ｇおよび酸素（Ｏ）のモリブデン（Ｍｏ）１２原子に対する原子比を表し、

ａは０．０５～７、

ｂは０．１～７、

ｃは０～１２、

ｄは０～５、

ｅは０～５、

ｆは０～０．２、

ｇは０．０１～５、そして

ｎは酸素以外の構成元素の原子価を満足する酸素原子の数である。

なお、上記式（１）において、

Ｃは、好ましくは、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｚｎ、ＭｎおよびＭｇよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を表し、

Eは、好ましくは、La、Ce、PrおよびNdよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、

Gは、好ましくは、K、RbおよびCs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は、好ましくは0.1～3、

bは、好ましくは0.1～3、

cは、好ましくは5～10、

eは、好ましくは0.05～2、

gは、好ましくは0.05～1.0である。

また、本発明の触媒の金属酸化物が上記式（1）で表される場合において、金属酸化物が下記の式（2）または式（3）で表されることがさらに好ましい。

$$Mo_{12}(Bi_{1-i}Ce_i)_kFe_lNi_mQ_qR_rO_n \quad (2)$$

式中：

Mo、Bi、Ce、FeおよびNiは、それぞれ、モリブデン、ビスマス、セリウム、鉄およびニッケルを表し、

Qはマグネシウムおよび亜鉛よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、

Rはカリウム、ルビジウムおよびセシウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、そして

k、l、m、q、rおよびnは、それぞれ、ビスマス（Bi）とセリウム（Ce）の合計、鉄（Fe）、ニッケル（Ni）、Q、Rおよび酸素（O）のモリブデン（Mo）12

原子に対する原子比を表し、

k＝０．５～２、

l＝０．１～３、

m＝４～１０、

q＝０～３、

r＝０．０１～０．５、

iはビスマスとセリウムの合計に対するセリウムの原子比率を表し、i＝０．６～０．８であり、そしてnは酸素以外の構成元素の原子価を満足する酸素原子の数である。

$$Mo_{12}Bi_hFe_pNi_sT_tR_rX_xO_n \quad (3)$$

式中：

Moはモリブデンを表し、Biはビスマスを表し、Feは鉄を表し、Niはニッケルを表し、

Tはクロムおよびインジウムよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を表し、

Rはカリウム、ルビジウムおよびセシウムよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を表し、

Xはマンガン、マグネシウム、亜鉛、セリウム、ナトリウムおよびリンよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を表し、そして

h、p、s、t、r、xおよびnはそれぞれ、ビスマス

（Ｂｉ）、鉄（Ｆｅ）、ニッケル（Ｎｉ）、Ｔ、Ｒ、Ｘおよび酸素（Ｏ）のモリブデン１２原子に対する原子比を表し、

ｈ＝０．１～３、

ｐ＝０．１～３、

ｓ＝４～１０、

ｔ＝０．１～２、

ｒ＝０．０１～０．５、

ｘ＝０～３であり、そして

ｎは酸素以外の構成元素の原子価を満足する酸素原子の数である。

本発明の触媒は、粒子直径５～２００μｍの触媒粒子の量が該触媒の重量に対して９０～１００重量％である粒度分布を有する。粒子直径５～２００μｍの触媒粒子の量が該触媒の重量に対して９０重量％未満になると、粒子直径が５μｍより小さい粒子や粒子直径が２００μｍを超える粒子の量が大きくなり過ぎて、触媒の流動性の悪化とそれに伴う反応成績の悪化が生じる。

本発明の触媒の細孔分布に関しては、細孔直径８０Å以下の細孔の積算容積が該触媒の全細孔容積に対して２０％以下であり、且つ、細孔直径１０００Å以上の細孔の積算容積が該触媒の全細孔容積に対して２０％以下である細孔分布であ

る。

細孔直径８０Å以下の細孔の積算容積が該触媒の全細孔容積に対して１５％以下であることがより好ましく、１０％以下であることが更に好ましい。また、細孔直径１０００Å以上の細孔の積算容積が該触媒の全細孔容積に対して１５％以下であることがより好ましく、１０％以下であることが更に好ましい。

細孔直径８０Å以下の細孔の積算容積が該触媒の全細孔容積に対して２０％を超えると、目的生成物（アクリロニトリルまたはメタクリロニトリル）収率の低下が見られる。一方、細孔直径１０００Å以上の細孔の積算容積が該触媒の全細孔容積の２０％を超えると、触媒の耐摩耗強度の低下が見られ、工業用流動床触媒として使用するのに適切な耐摩耗強度が得られず、目的生成物の安定な製造を行なうことができない。なお、細孔直径８０Å以下の細孔の積算容積が該触媒の全細孔容積に対して２０％を超えた場合に目的生成物の収率が下がる原因はまだ解明されていないが、細孔直径８０Å以下の微細孔では、反応生成物の滞留時間が長くなり、反応生成物の分解が促進される結果、目的生成物の収率低下を引き起こすものと考えられる。

触媒の細孔分布の測定方法としては、ガス吸着法や水銀圧入法などが知られているが、測定法によって値が異なる。本発明における細孔分布の値は、水銀圧入法（日本国島津製作

所社製　オートポア９２００を使用）により求めたものである。ここで水銀圧入法とは、触媒粒子内部に水銀を圧入させて、その時の圧力と浸入量の関係から細孔径の分布を測定するものであり、これは１次データとして、細孔の形状が円筒形であると仮定して計算された細孔直径に対する細孔容積の積算カーブを与える。この細孔容積の積算カーブを細孔直径で１次微分した値を対応する細孔直径に対してプロットしたものが、通常、細孔分布と呼ばれるものである。詳しくは、ディラトメーター（膨張計）に試料（触媒）０．３～０．４ｇを入れ、真空ポンプで６．６７Ｐａ以下に脱気した後、水銀を注入し、次いでディラトメーターをオートクレーブに装填し、常圧から徐々に４１３ＭＰａまで圧力をかけて水銀液面の低下を追跡し、圧力と水銀液面の変化（触媒細孔への水銀の圧入量）から細孔分布を測定するものである。

本発明の触媒の場合、水銀圧入法を用いると触媒粒子間の間隙を数万Åから数十万Åの細孔として測定することになるので、本発明では、細孔直径５０００Å以下の細孔の積算容積を全細孔容積とした。

先述の水銀圧入法により得られる細孔直径に対する細孔容積の積算カーブにおいて、細孔直径８０Å以下の細孔の積算容積は、細孔直径が測定下限値（約３０Å）から８０Åまでの細孔の積算容積として計測され、細孔直径１０００Å以上の積算容積は、細孔直径が１０００Åから５０００Åまで

の細孔の積算容積として計測され、全細孔容積は、細孔直径の測定下限値から５０００Åまでの細孔の積算容積として計測される。

細孔分布を制御するための手段としては、シリカ原料であるシリカゾルの粒子径（シリカ１次粒子の平均粒子直径）を変化させたり、触媒におけるシリカ担体と金属酸化物の比率を変えたり、焼成温度を変更したり、シリカ原料の一部としてヒュームドシリカを使用したり、後述する触媒原料水性スラリー（水性原料混合物）の中に、空気中焼成温度以下で燃焼・分解する微細な物質を混入しておき、噴霧乾燥して焼成する、などの手段で達成することが出来る。具体的には、シリカ担体と金属酸化物の比率を変えて細孔分布を制御する場合、金属酸化物比率を高めると細孔分布は大孔径側にシフトする。また、焼成温度の変更によって細孔分布を制御する場合、焼成温度を高めると細孔分布は大孔径側にシフトする。さらに、触媒原料水性スラリー（水性原料混合物）の中に、空気中焼成温度以下で燃焼・分解する微細な物質を混入しておくことによって細孔分布を制御する場合、混入した微細な物質が燃焼・分解して出来る空間が孔となるので、混入する微細な物質の大きさは１００～１０００Å、好ましくは、２００～５００Åで、素材としては、燃焼後に成分の残存が無い有機物を用いるのが好ましい。（このような微細な物質としては、例えば、水分散性の良い結晶性セルロースのゾルや

ポリスチレンのマイクロエマルジョンなどが挙げられる。）シリカ原料であるシリカゾルの粒子径（シリカ１次粒子の平均粒子直径）を変化させることによる方法と、シリカ原料の一部としてヒュームドシリカを使用することによる方法については後述する。なお、本発明の触媒の物理構造要件（細孔分布）を達成するための手段はこれらの例に限定されるものではなく、本発明の触媒の物理構造要件（細孔分布）を達成できる限りどのような手段も用いることができる。

触媒は工業的使用に適する高い耐摩耗強度を有することが重要である。触媒の耐摩耗強度については、流動接触分解触媒の耐摩耗性試験法として知られている“Ｔｅｓｔ　Ｍｅｔｈｏｄ　ｆｏｒ　Ｓｙｎｔｈｅｔｉｃ　Ｆｌｕｉｄ　Ｃｒａｃｋｉｎｇ　Ｃａｔａｌｙｓｔ”（Ａｍｅｒｉｃａｎ　Ｃｙａｎａｍｉｄ　Ｃｏ．Ｌｔｄ．６／３１－４ｍ－１／５７）に記載の方法（以下「ＡＣＣ法」と称する）に準じて摩耗損失として測定を行った。この摩耗損失は以下のように定義される。

摩耗損失（％）＝Ｂ／（Ｃ－Ａ）×１００

[上記式において、Ａは０～５時間に摩耗逃散した触媒の重量（ｇ）、Ｂは通常５～２０時間に摩耗逃散した触媒の重量（ｇ）であるが、本発明では、これを５～１２０時間に摩耗逃散した触媒の重量（ｇ）とする。Ｃは試験に供した触媒の重量（ｇ）である。]

触媒の摩耗損失の値が７％以下である場合、工業的使用に適する高い耐摩耗強度を有すると判断できる。

本発明の触媒においては担体としてシリカが用いられる。シリカは他の担体に比べそれ自身不活性であり、目的生成物に対する選択性を減ずることなく、金属酸化物に対し良好なバインド作用を有する。さらに、担持された金属酸化物に高い耐摩耗性を与えることができるため、本発明の触媒における担体として適切である。シリカ担体の量は、シリカ担体と金属酸化物の合計重量に対して２０～８０重量％、好ましくは３０～７０重量％、更に好ましくは４０～６０重量％の範囲である。

またチタニア、ジルコニア、錫等の酸化物ゾルをシリカゾルに混合して用いることもできるが、この場合は、これらシリカゾル以外の酸化物ゾルの量は、酸化物基準で担体重量の１０％以下となる量であることが好ましく、５％以下であることが更に好ましい。

使用するシリカゾルの不純物としてはアルミニウムが挙げられる。シリカゾルにおける不純物としてのアルミニウムの量は、好ましくは、珪素１００原子当たりアルミニウム０．０４原子以下であり、さらに好ましくは、珪素１００原子当たりアルミニウム０．０２原子以下である。なお、シリカゾルにおけるアルミニウムの量は０でもよいが、珪素１００原子当たりアルミニウム０．０２原子の値よりも小さい値にし

ても、触媒の更なる性能向上に寄与することはない。シリカゾルについては、半導体表面の研磨剤、石英ファイバー用原料、触媒の担体原料などの用途の為に極めて純度の高い製品の製法が発表されている。例えば、特開昭６０－１２７２１６号公報、特開昭６１－１５８８１０号公報、特開昭６３－２８５１１２号公報、特開平４－２３１３１９号公報、特開平５－８５７１８号公報、特公昭５５－１０５３４号公報などに、不純物アルミニウム含量の特に少ないシリカゾルの製法が開示されている。シリカゾル中の不純物としてのアルミニウムの量は、ＩＣＰ（inductively coupled plasma）発光分光分析法で測定できる。

特に、本発明の触媒の物理構造要件（細孔分布）を担体原料であるシリカゾルの変更で達成する場合に有効なのは、該シリカ担体の製造に用いるシリカ原料が、シリカ１次粒子の平均粒子直径が２０～１００ｎｍである少なくとも１種のシリカゾル（ｉ）をシリカ基準で４０～１００重量％とシリカ１次粒子の平均粒子直径が５ｎｍ～２０ｎｍ未満である少なくとも１種のシリカゾル（ｉｉ）をシリカ基準で６０～０重量％からなり、該少なくとも１種のシリカゾル（ｉ）と該少なくとも１種のシリカゾル（ｉｉ）のそれぞれのシリカ基準での合計が１００重量％である、ことである。該シリカゾル（ｉ）のシリカ１次粒子の平均粒子直径が２０ｎｍ以上４０ｎｍ未満である場合は、該シリカゾル（ｉ）の量は、該シリカゾル（ｉ）と該シリカゾル（ｉｉ）のそれぞれのシリカ基

準での合計に対してシリカ基準で８０～１００重量％であることが好ましい。該シリカゾル（ｉ）のシリカ１次粒子の平均粒子直径が４０ｎｍ以上６０ｎｍ未満である場合は、該シリカゾル（ｉ）の量は、該シリカゾル（ｉ）と該シリカゾル（ｉｉ）のそれぞれのシリカ基準での合計に対してシリカ基準で６０重量％以上８０重量％未満であることが好ましい。該シリカゾル（ｉ）のシリカ１次粒子の平均粒子直径が６０～１００ｎｍである場合は、該シリカゾル（ｉ）の量は、該シリカゾル（ｉ）と該シリカゾル（ｉｉ）のそれぞれのシリカ基準での合計に対してシリカ基準で４０重量％以上６０重量％未満であることが好ましい。該シリカゾル（ｉｉ）（シリカ１次粒子の平均粒子直径が５ｎｍ～２０ｎｍ未満である少なくとも１種のシリカゾル）は、シリカ１次粒子の平均粒子直径が７～１５ｎｍであることがより好ましい。

本発明の触媒の物理構造要件（細孔分布）をヒュームドシリカの利用で達成する場合には、シリカ原料の一部として、シリカ１次粒子の平均直径が５～３０ｎｍのヒュームドシリカをシリカ担体の重量に対して１０～５０重量％の量で用いるのが好ましい。ヒュームドシリカの１次粒子の平均直径は１０～２０ｎｍがより好ましい。また、ヒュームドシリカの量は、シリカ担体の重量に対して２０～４０重量％であることがより好ましい。

担体原料となるシリカゾルおよびヒュームドシリカのシリカ１次粒子の平均直径は、ＢＥＴ法、電子顕微鏡法など公知の方法によって求めることができるが、本発明におけるシリ

カ１次粒子の平均直径は、ＢＥＴ法、即ちＢＥＴ吸着等温式（Brunauer-Emmett-Teller adsorption isotherm）で求めたシリカ１次粒子の平均直径のことである。具体的には、シリカゾルの場合は１００～２００℃の温度でゾルの分散媒である水を蒸発させ、粉体とした後に、液体窒素温度で窒素を飽和吸着させ、室温に戻した時の窒素の脱離量より、粉体の比表面積Ｓ（ｍ２/ｇ）を算出する。そして、シリカの１次粒子を全て同一直径Ｄ（ｎｍ）の球形と仮定し、シリカゾル中のシリカ粒子（アモルファスシリカ）の比重（ρ）を２．２とし、１ｇあたりのシリカ１次粒子の個数をｎとすると、直径Ｄ（ｎｍ）は下記式により求めることができる。

$\rho = 4/3 \times \pi \times (D \times 10^{-7}/2)^3 \times n$

$S = 4 \times \pi \times (D \times 10^{-9}/2)^2 \times n$

従って、

$D = 6000 \times \rho / S$

なお、本発明の触媒の物理構造要件を達成するために細孔分布を制御するには、シリカ原料であるシリカゾルのシリカ１次粒子直径を変えるのが最も有効である。一般的に、シリカゾルのシリカ１次粒子直径を大きくすると、得られる触媒の強度が下がる傾向にある。一方、工業的な流動床触媒は高い強度を有することが望ましい。従って、従来は一般に、シリカ原料として、シリカ１次粒子の平均粒子直径が十数ｎｍのシリカゾルが使われていた。そして、このようなシリカゾ

ルを用いると、得られる触媒において細孔直径８０Å以下の細孔の積算容積は該触媒の全細孔容積に対して２０％を越えるので、本発明の触媒の物理構造要件を満足しない。また単一のシリカゾルを用いる場合、シリカ１次粒子の平均粒子直径が比較的小さいと、触媒の細孔直径８０Å以下の細孔の積算容積は触媒の全細孔容積に対して２０％を越えやすく、また、シリカ１次粒子の平均粒子直径が比較的大きいと、触媒の細孔直径１０００Å以上の細孔の積算容積が触媒の全細孔容積に対して２０％を越えやすく、本発明の触媒の物理構造要件を満足することは容易ではない。従って、従来技術の文献に記載される触媒の製造方法では、本発明の触媒の物理構造要件を満足する触媒を得るのは実質的に不可能である。

次に本発明の触媒の製造方法について詳細に説明する。

本発明の触媒は、例えば、以下の製造方法によって効率的に製造することができる。即ち：

本発明の触媒の製造方法であって、

モリブデン化合物、ビスマス化合物、鉄化合物、バナジウム化合物、アンチモン化合物、テルル化合物およびニオブ化合物よりなる群から選ばれる少なくとも２種の化合物およびシリカ原料を含む水性原料混合物を提供し、

該シリカ原料は、シリカ１次粒子の平均粒子直径が２０～１００ｎｍである少なくとも１種のシリカゾル（ｉ）をシリ

力基準で４０～１００重量％とシリカ１次粒子の平均粒子直径が５ｎｍ～２０ｎｍ未満である少なくとも１種のシリカゾル（ｉｉ）をシリカ基準で６０～０重量％からなり、該少なくとも１種のシリカゾル（ｉ）と該少なくとも１種のシリカゾル(ｉｉ)のそれぞれのシリカ基準での合計が１００重量％であり、

該水性原料混合物を噴霧乾燥して、乾燥触媒前駆体を得、そして

該乾燥触媒前駆体を焼成して、本発明の触媒を得る、

ことを包含することを特徴とする触媒の製造方法である。

この製造方法を詳しく説明する。本発明の触媒の製造方法は、水性原料混合物を提供する第１の工程(原料調合工程)、該水性原料混合物を噴霧乾燥して乾燥触媒前駆体を得る第２の工程（乾燥工程）、そして該乾燥触媒前駆体を焼成する第３の工程（焼成工程）を含む。以下、これらの工程を詳しく説明する。

第１工程（原料調合工程）

第１の工程では、触媒原料から触媒原料水性スラリー（水性原料混合物）を得る。モリブデン、ビスマス、鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、クロム、タングステン、バナジウム、ニオブ、珊素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、希土類元素、燐、アンチモン、テルル、ナトリウム、カリウ

ム、ルビジウムおよびセシウムなどの各元素の元素源としては、水または硝酸に可溶なアンモニウム塩、硝酸塩、塩酸塩、硫酸塩、有機酸塩、無機酸などを挙げることができる。特にモリブデン、タングステンおよびバナジウムの各元素の元素源としてはアンモニウム塩が、ビスマス、鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、クロム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、希土類元素、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムの各元素の元素源としては、それぞれの硝酸塩が、ニオブ、硼素、燐およびテルルの各元素の元素源としては無機酸が好ましい。またアンチモンを触媒原料として用いる時には、アンチモン酸化物を好適に用いることができる。

これらの触媒原料の中でアンチモンおよびニオブの元素源などの水に難溶性の原料に関しては、クエン酸、蓚酸、酒石酸および過酸化水素などの水溶性のキレート剤を使うなどして溶解させてから用いるのが好ましい。

なお、難溶性のニオブ酸の溶解性を高めるためには、例えば、日本国特開平１１－４７５９８号公報に記載されている様に、ニオブ酸とジカルボン酸（例えばシュウ酸）とアンモニアを含む水性混合物であり、ジカルボン酸／ニオブのモル比が１～４でアンモニア／ニオブのモル比が２以下であるニオブ酸含有水性混合物として用いることが好ましい。

また三酸化二アンチモンは水に難溶であるが、メタバナジン酸アンモニウム、あるいは、メタバナジン酸アンモニウムとパラモリブデン酸アンモニウムを三酸化二アンチモンと共に水に入れ、得られる水性混合物を８０℃以上沸点以下（沸点は通常約１００℃）に加熱することにより溶解させることができる。

本発明の触媒の製造に用いるシリカ原料は、シリカ１次粒子の平均粒子直径が２０～１００ｎｍである少なくとも１種のシリカゾル（ｉ）をシリカ基準で４０～１００重量％とシリカ１次粒子の平均粒子直径が５ｎｍ～２０ｎｍ未満である少なくとも１種のシリカゾル（ｉｉ）をシリカ基準で６０～０重量％からなり、該少なくとも１種のシリカゾル（ｉ）と該少なくとも１種のシリカゾル（ｉｉ）のそれぞれのシリカ基準での合計が１００重量％である。

触媒原料水性スラリー（水性原料混合物）の調製は、シリカ原料であるシリカゾルに、水に溶解させたモリブデンおよびタングステンなどのアンモニウム塩を加え、次に、ビスマス、鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、クロム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、希土類元素、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムなどの各元素の元素源の硝酸塩を水または硝酸水溶液に溶解させた溶液を加えることによって行なうことができる。シリカ原料の一部としてヒュームドシリカを用いる場合や、燐を含有する触媒を調製す

る際には、予め水にヒュームドシリカを懸濁させたものをシリカゾルと混合してシリカ混合液を得、さらに燐酸を該シリカ混合液に加える。このようにして、水性原料混合物を調製することができる。その際、上記の添加の順序を変えることもできる。

また水に難溶性の上記の元素源に関しては、前記したような可溶化処理を行い、適宜加えることができる。

第２工程（乾燥工程）

第２の工程では、上記の第１の工程で得られた該水性原料混合物を噴霧乾燥して球状の乾燥粒子（乾燥触媒前駆体）を得る。水性原料混合物の噴霧は、工業的に通常用いられる遠心方式、二流体ノズル方式および高圧ノズル方式等の方法によって行うことができるが、特に遠心方式で行うことが望ましい。乾燥のための熱源としては、スチーム、電気ヒーター等によって加熱された空気を用いることが好ましい。乾燥機入口の温度は１００～４００℃、好ましくは１５０～３００℃である。乾燥機出口の温度は１００～１７０℃、好ましくは１２０～１５０℃である。

第３工程（焼成工程）

第３の工程では、第２の工程で得られた乾燥粒子（乾燥触媒前駆体）を焼成することで所望の触媒を得る。乾燥触媒前駆体の焼成は、所望によりまず、酸素を含む雰囲気下（例えば空気雰囲気下）、１５０～４３０℃で３０分～１０時間の

前段焼成（任意である）を行い、その後、酸素を含む雰囲気下（例えば空気雰囲気下）、４５０～７５０℃、好ましくは５００～７００℃の温度範囲で１～２０時間本焼成を行う。この前段焼成は、アンモニウム塩である原料と硝酸塩である原料に由来する硝酸アンモニウムを燃焼させるために行う。このとき、燃焼が爆発的に起こると触媒粒子の形状に歪みが生じたり、粒子自体に割れが生じて、流動性や耐摩耗強度に支障を生じる恐れがあるため、比較的低温でゆっくり燃焼させる。なお焼成は回転炉、トンネル炉、マッフル炉等の焼成炉を用いて行うことができる。

焼成終了後の触媒の粒度分布については以下のようにして測定する。粒度分布とは、或る範囲の粒子径を有する触媒粒子の全触媒粒子に対する重量百分率のことである。本発明における粒度分布は以下のように測定する。目開き５μｍの篩（米国、バックビーミヤーズ社製）の上に目開き２００μｍの篩（米国、バックビーミヤーズ社製）を乗せ、一番下に受器を取り付け、最上段に触媒サンプルを導入し、振動させることにより、目開き５μｍの篩に残った触媒を得、その量を導入触媒量で割り返して１００を掛けた値（％）を得る。本発明の触媒においては、この値が９０～１００（％）である。

本発明の優れた触媒は、このように簡便な方法で得ることができる。こうして得られた本発明の触媒を用いて、プロピレン、イソブテンまたは３級ブタノールを分子状酸素および

アンモニアと反応させることによりアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを製造することができる。反応は、流動床反応器で実施される。原料のプロピレン、イソブテン、3級ブタノールおよびアンモニアは、必ずしも高純度である必要はなく、工業グレードのものを使用することができる。また、分子状酸素源としては、通常空気を用いるのが好ましいが、酸素を空気と混合するなどして酸素濃度を高めたガスを用いることもできる。原料ガスの組成として、プロピレン、イソブテンまたは3級ブタノールに対するアンモニアと分子状酸素のモル比は、（プロピレン、イソブテンまたは3級ブタノール）／アンモニア／分子状酸素＝1／0．8～1．4／1．4～2．4、好ましくは1／0．9～1．3／1．6～2．2の範囲である。また、反応温度は350～550℃、好ましくは400～500℃の範囲である。反応圧力は常圧～0．3MPaの範囲で行うことができる。原料ガスと触媒との接触時間は0．5～20（sec・g／cc）、好ましくは1～10（sec・g／cc）である。

本発明において、接触時間は次式で定義される。

接触時間（sec・g／cc）＝（W／F）×273／（273＋T）×P／0．10

式中、

Wは触媒の量（g）、

Fは標準状態（0℃、1atm）での原料混合ガス流量（N

ｃｃ／ｓｅｃ）、

Ｔは反応温度（℃）、そして

Ｐは反応圧力（Ｍｐａ）を表す。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明を、実施例と比較例によって更に詳細に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例に限定されるものではない。

全ての実施例および比較例において調製した触媒につき、篩を用いて粒度分布の測定を行った。具体的には、目開き５μｍの篩（米国、バックビーミヤーズ社製）の上に目開き２００μｍの篩（米国、バックビーミヤーズ社製）を乗せ、一番下に受器を取り付け、最上段に触媒サンプルを導入し、振動させることにより、目開き５μｍの篩に残った触媒を得、その量を導入触媒量で割り返して１００を掛けた値をそのサンプルの粒度分布とした。その結果、何れの触媒についても、粒子直径５～２００μｍの触媒粒子の量は触媒の重量に対して１００重量％であった。

なお、実施例および比較例において、反応成績を表すために用いた転化率およびアクリロニトリル収率は、次式で定義される。

転化率（％）＝（反応したプロピレンのモル数）／（供給したプロピレンのモル数）×１００

アクリロニトリル収率（％）＝（生成したアクリロニトリルのモル数）／（供給したプロピレンのモル数）×１００

また、反応装置は内径２５ｍｍのパイレックスガラス製流動床反応管を用い、反応圧力Ｐは０．１５Ｍｐａ、充填触媒量Ｗは４０～６０ｇ、原料混合ガス流量Ｆは２５０～４５０Ｎｃｃ／ｓｅｃ（標準状態（０℃、１ａｔｍに換算）で、反応温度Ｔは４３０℃で行った。

接触時間は次式で定義される。

接触時間（ｓｅｃ・ｇ／ｃｃ）＝（Ｗ／Ｆ）×２７３／（２７３＋Ｔ）×Ｐ／０．１０

式中、

Ｗは触媒の量（ｇ）、

Ｆは標準状態（０℃、１ａｔｍ）での原料混合ガス流量（Ｎｃｃ／ｓｅｃ）、

Ｔは反応温度（℃）、そして

Ｐは反応圧力（Ｍｐａ）を表す。

原料混合ガスの組成は次のとおりであった。

プロピレン／アンモニア／空気＝１／１．２５／８．０～１０．０（分子状酸素換算で１．６～２．０）

触媒の耐摩耗強度を評価するため、ＡＣＣ法に準じて摩耗損失を測定した。この摩耗損失は以下のように定義される。

摩耗損失（％）＝Ｂ／（Ｃ－Ａ）×１００

上記式において、Ａは０～５時間に摩耗逃散した触媒の重量（ｇ）、Ｂは５～１２０時間に摩耗逃散した触媒の重量（ｇ）であり、Ｃは試験に供した触媒の重量（ｇ）である。

触媒の摩耗損失の値が７％以下である場合、工業的使用に適する高い耐摩耗強度を有すると判断できる。

実施例１

金属組成が$Mo_{12}Bi_{0.45}Ce_{0.90}Fe_{1.8}Ni_{2.0}Co_{3.0}Mg_{2.0}K_{0.09}Rb_{0.05}$で表される金属酸化物を５０重量％のシリカ担体に担持した触媒を次のようにして調製した。

１６．６重量％濃度の硝酸４０５．３ｇに４２．２ｇの硝酸ビスマス〔$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$〕、７５．５ｇの硝酸セリウム〔$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$〕、１４０．５ｇの硝酸鉄〔$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$〕、１１２．４ｇの硝酸ニッケル〔$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$〕、１６８．８ｇの硝酸コバルト〔$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$〕、９９．１ｇの硝酸マグネシウム〔$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$〕、１．７６ｇの硝酸カリウム〔KNO_3〕および１．４３ｇの硝酸ルビジウム〔$RbNO_3$〕を溶解させて得られた液を、シリカ１次粒子の平均粒子直径が２２ｎｍの３０重量％のSiO_2を含む水性シリカゾル１６６６．７ｇに加え、最後に水８２４．７ｇに４０９．４ｇのパラモリブデン酸アンモニウム〔（Ｎ

$H_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$〕を溶解させた液を加えて、水性原料混合物を得た。得られた水性原料混合物を並流式の噴霧乾燥器に送り、入口温度約２５０℃、出口温度約１４０℃で乾燥させた。該水性原料混合物の噴霧は、乾燥器上部中央に設置された皿型回転子を備えた噴霧装置を用いて行った。得られた粉体（乾燥触媒前駆体）は、電気炉で、空気雰囲気下３５０℃で１時間の前段焼成の後、空気雰囲気下５８０℃で２時間本焼成して触媒を得た。

得られた触媒の細孔分布を測定したところ、細孔直径８０Å以下の細孔の積算容積が０．００５ｃｃ／ｇ、細孔直径１０００Å以上の細孔の積算容積が０．０１２ｃｃ／ｇ、全細孔容積が０．２３２ｃｃ／ｇであり、従って、全細孔容積に対して、細孔直径８０Å以下の細孔の積算容積は２．２％、細孔直径１０００Å以上の細孔の積算容積は５．２％となった。

得られた触媒５０ｇを用いて、接触時間４．３（ｓｅｃ・ｇ／ｃｃ）でプロピレンのアンモ酸化反応を行ったところ、反応開始から２４時間後の転化率は９９．０％、アクリロニトリル収率は８４．０％であった。

得られた触媒５０ｇをＡＣＣ法に準じた耐摩耗性試験に掛けたところ、摩耗損失（％）は５．７％であった。触媒の組成と製造条件を表１に示す。触媒の細孔分布と耐摩耗強度（摩耗損失（％））、及び反応結果を表２に示す。

比較例１

シリカ原料であるシリカゾルとしてシリカ１次粒子の平均粒子直径１２ｎｍの３０重量％のSiO_2を含む水性シリカゾルのみを１６６６．７ｇ使用すること、および本焼成温度が５９０℃であること以外は実施例１と同様にして触媒を調製した。

得られた触媒の細孔分布を測定したところ、細孔直径８０Å以下の細孔の積算容積が０．０５８ｃｃ／ｇ、細孔直径１０００Å以上の細孔の細孔容積が０．００１ｃｃ／ｇ、全細孔容積が０．２２０ｃｃ／ｇであり、従って、全細孔容積に対して、細孔直径８０Å以下の細孔の積算容積は２６．４％、細孔直径１０００Å以上の細孔の積算容積は０．５％となった。

得られた触媒５０ｇを用いて、接触時間３．７（ｓｅｃ・ｇ／ｃｃ）でプロピレンのアンモ酸化反応を行ったところ、反応開始から２４時間後の転化率は９９．１％、アクリロニトリル収率は８２．４％であった。

得られた触媒５０ｇをＡＣＣ法に準じた耐摩耗性試験に掛けたところ、摩耗損失（％）は２．９％であった。触媒の組成と製造条件を表１に示す。触媒の細孔分布と耐摩耗強度（摩耗損失（％））、及び反応結果を表２に示す。

比較例２

シリカ原料であるシリカゾルとしてシリカ１次粒子の平均粒子直径８６ｎｍの３０重量％のSiO_2を含むシリカゾル

のみを１６６６．７ｇ使用すること、および本焼成温度が５５０℃であること以外は実施例１と同様にして触媒を調製した。

得られた触媒の細孔分布を測定したところ、細孔直径８０Å以下の細孔の積算容積が０．０００ｃｃ/ｇ、細孔直径１０００Å以上の細孔の細孔容積が０．２７１ｃｃ/ｇ、全細孔容積が０．３５４ｃｃ/ｇで、従って、全細孔容積に対して、細孔直径８０Å以下の細孔の積算容積は０．０％、細孔直径１０００Å以上の細孔の積算容積は７６．６％となった。

得られた触媒５０ｇを用いて、接触時間３．９（ｓｅｃ・ｇ／ｃｃ）でプロピレンのアンモ酸化反応を行ったところ、反応開始から２４時間後の転化率は９９．１％、アクリロニトリル収率は８４．５％であった。

得られた触媒５０ｇをＡＣＣ法に準じた耐摩耗性試験に掛けたところ、５時間目から２０時間目に摩耗飛散した触媒量が既に７．１８％と大きいので、それ以上は測定しなかった。触媒の組成と製造条件を表１に示す。触媒の細孔分布と耐摩耗強度、及び反応結果を表２に示す。

実施例２

金属組成が$Mo_{12}Bi_{0.6}Ce_{0.75}Fe_{1.8}Ni_{5.0}Mg_{2.0}K_{0.09}Rb_{0.05}$で表される金属酸化物を５０重量％のシリカに担持した触媒を次のようにして調製した。

シリカ1次粒子の平均粒子直径が86nmの30重量%のSiO_2を含む水性シリカゾル833.3gとシリカ1次粒子の平均粒子直径が12nmの30重量%のSiO_2を含む水性シリカゾル833.3gを混合してシリカ原料を得た。16.6重量%濃度の硝酸404.7gに56.0gの硝酸ビスマス〔$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$〕、62.7gの硝酸セリウム〔$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$〕、140.0gの硝酸鉄〔$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$〕、278.0gの硝酸ニッケル〔$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$〕、98.7gの硝酸マグネシウム〔$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$〕、1.75gの硝酸カリウム〔KNO_3〕および1.42gの硝酸ルビジウム〔$RbNO_3$〕を溶解させて得られた液を、上記シリカ原料に加え、最後に水821.6gに407.9gのパラモリブデン酸アンモニウム〔$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$〕を溶解させた液を加えて、水性原料混合物を得た。得られた水性原料混合物を並流式の噴霧乾燥器に送り、入口温度約250℃、出口温度約140℃で乾燥させた。該水性原料混合物の噴霧は、乾燥器上部中央に設置された皿型回転子を備えた噴霧装置を用いて行った。得られた粉体（乾燥触媒前駆体）は、電気炉で、空気雰囲気下350℃で1時間の前段焼成の後、空気雰囲気下590℃で2時間本焼成して触媒を得た。

得られた触媒の細孔分布を測定したところ、細孔直径80Å以下の細孔の積算容積が0.014cc／g、細孔直径1

０００Å以上の細孔の積算容積が０．００４ｃｃ／ｇ、全細孔容積が０．２２５ｃｃ／ｇであり、従って、全細孔容積に対して、細孔直径８０Å以下の細孔の積算容積は６．２％、細孔直径１０００Å以上の細孔の積算容積は１．８％となった。

得られた触媒５０ｇを用いて、接触時間４．６（ｓｅｃ・ｇ／ｃｃ）でプロピレンのアンモ酸化反応を行ったところ、反応開始から２４時間後の転化率は９９．２％、アクリロニトリル収率は８４．２％であった。

得られた触媒５０ｇをＡＣＣ法に準じた耐摩耗性試験に掛けたところ、摩耗損失（％）は５．２％であった。触媒の組成と製造条件を表１に示す。触媒の細孔分布と耐摩耗強度（摩耗損失（％））、及び反応結果を表２に示す。

比較例３

シリカ１次粒子の平均粒子直径が８６ｎｍの３０重量％のSiO_2を含む水性シリカゾル１２５０．０ｇと１次粒子の平均直径が１２ｎｍの３０重量％のSiO_2を含むシリカゾル４１６．７ｇとを混合してシリカ原料を得ること（即ち、これら２種のシリカゾルの混合比率を表１に示すように変更すること）、および本焼成温度が５７０℃であること以外は実施例２と同様にして触媒を調製した。

得られた触媒の細孔分布を測定したところ、細孔直径８０

Å以下の細孔の積算容積が０．００２ｃｃ／ｇ、細孔直径１０００Å以上の細孔の細孔容積が０．１５２ｃｃ／ｇ、全細孔容積が０．２８９ｃｃ／ｇで、従って、全細孔容積に対して、細孔直径８０Å以下の細孔の積算容積は０．７％、細孔直径１０００Å以上の細孔の積算容積は５２．６％となった。

得られた触媒５０ｇを用いて、接触時間４．２（ｓｅｃ・ｇ／ｃｃ）でプロピレンのアンモ酸化反応を行ったところ、反応開始から２４時間後の転化率は９９．２％、アクリロニトリル収率は８４．０％であった。

得られた触媒５０ｇをＡＣＣ法に準じた耐摩耗性試験に掛けたところ、摩耗損失（％）は１５．０％であった。触媒の組成と製造条件を表１に示す。触媒の細孔分布と耐摩耗強度（摩耗損失（％））、及び反応結果を表２に示す。

実施例３

金属組成が$Mo_{12}Bi_{0.3}Pr_{0.13}Nd_{0.47}Fe_{2}Ni_{5.4}Zn_{2.1}K_{0.08}Cs_{0.04}$で表される金属酸化物を５０重量％のシリカに担持した触媒を次のようにして調製した。

シリカ１次粒子の平均粒子直径が５８ｎｍの３０重量％のSiO_2を含む水性シリカゾル８３３．３ｇとシリカ１次粒子の平均粒子直径が８ｎｍの２０重量％のSiO_2を含む水性シリカゾル１２５０．０ｇを混合してシリカ原料を得た。１６．６重量％の硝酸４０３．１ｇに２７．６ｇの硝酸ビス

マス〔$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$〕、５．６８ｇの硝酸プラセオジム〔$Pr(NO_3)_2$〕、３９．１ｇの硝酸ネオジム〔$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$〕、１５３．３ｇの硝酸鉄〔$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$〕、２９７．９ｇの硝酸ニッケル〔$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$〕、１１８．５ｇの硝酸亜鉛〔$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$〕、１．５４ｇの硝酸カリウム〔KNO_3〕および１．４８ｇの硝酸セシウム〔$CsNO_3$〕を溶解させて得られた液を、上記シリカ原料に加え、最後に水８０９．６ｇに４０１．９ｇのパラモリブデン酸アンモニウム〔$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$〕を溶解させた液を加えて、水性原料混合物を得た。得られた水性原料混合物を並流式の噴霧乾燥器に送り、入口温度約２５０℃、出口温度約１４０℃で乾燥させた。該水性原料混合物の噴霧は、乾燥器上部中央に設置された皿型回転子を備えた噴霧装置を用いて行った。得られた粉体（乾燥触媒前駆体）は、電気炉で、空気雰囲気下３５０℃で１時間の前段焼成の後、空気雰囲気下５８０℃で２時間本焼成して触媒を得た。

得られた触媒の細孔分布を測定したところ、細孔直径８０Å以下の細孔の積算容積が０．０２２ｃｃ／ｇ、細孔直径１０００Å以上の細孔の積算容積が０．００９ｃｃ／ｇ、全細孔容積が０．２３７ｃｃ／ｇであり、従って、全細孔容積に対して、細孔直径８０Å以下の細孔の積算容積は９．３％、細孔直径１０００Å以上の細孔の積算容積は３．８％となっ

た。

得られた触媒５０ｇを用いて、接触時間４．１（ｓｅｃ・ｇ／ｃｃ）でプロピレンのアンモ酸化反応を行ったところ、反応開始から２４時間後の転化率は９９．１％、アクリロニトリル収率は８４．２％であった。

得られた触媒５０ｇをＡＣＣ法に準じた耐摩耗性試験に掛けたところ、摩耗損失（％）は４．８％であった。触媒の組成と製造条件を表１に示す。触媒の細孔分布と耐摩耗強度（摩耗損失（％））、及び反応結果を表２に示す。

比較例４

シリカ原料であるシリカゾルとしてシリカ１次粒子の平均粒子直径８ｎｍの２０重量％のSiO_2を含むシリカゾルのみを２５００．０ｇ使用すること、および本焼成温度が６１０℃であること以外は実施例３と同様にして触媒を調製した。

得られた触媒の細孔分布を測定したところ、細孔直径８０Å以下の細孔の積算容積が０．０８０２ｃｃ／ｇ、細孔直径１０００Å以上の細孔の細孔容積が０．０００ｃｃ／ｇ、全細孔容積が０．２０４ｃｃ／ｇで、従って、全細孔容積に対して、細孔直径８０Å以下の細孔の積算容積は３９．３％、細孔直径１０００Å以上の細孔の積算容積は０．０％となった。

得られた触媒５０ｇを用いて、接触時間３．８（ｓｅｃ・

g／cc）でプロピレンのアンモ酸化反応を行ったところ、反応開始から24時間後の転化率は99．1％、アクリロニトリル収率は81．9％であった。

得られた触媒50gをACC法に準じた耐摩耗性試験に掛けたところ、、摩耗損失（％）は1．5％であった。触媒の組成と製造条件を表1に示す。触媒の細孔分布と耐摩耗強度（摩耗損失（％））、及び反応結果を表2に示す。

実施例4

金属組成が$Mo_{12}Bi_{0.3}Ce_{0.3}Cr_{0.2}In_{0.2}Fe_{1.2}Ni_{6.2}Mg_{2.5}K_{0.2}$で表される金属酸化物を35重量％のシリカに担持した触媒を次のようにして調製した。

16．6重量％の硝酸417．7gに37．0gの硝酸ビスマス〔$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$〕、33．1gの硝酸セリウム〔$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$〕、20．3gの硝酸クロム〔$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$〕、18．0gの硝酸インジウム〔$In(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$〕、123．2gの硝酸鉄〔$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$〕、458．1gの硝酸ニッケル〔$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$〕、162．8gの硝酸マグネシウム〔$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$〕および5．14gの硝酸カリウム〔KNO_3〕を溶解させて得られた液を、シリカ1次粒子の平均粒子直径が12nmの30重量％のSiO_2を含むシリカゾル1166．7gに加え、最後に水10

８４．１ｇに５３８．３ｇのパラモリブデン酸アンモニウム〔$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$〕を溶解させた液を加えて、水性原料混合物を得た。得られた水性原料混合物を並流式の噴霧乾燥器に送り、入口温度約２５０℃、出口温度約１４０℃で乾燥させた。該水性原料混合物の噴霧は、乾燥器上部中央に設置された皿型回転子を備えた噴霧装置を用いて行った。得られた粉体（乾燥触媒前駆体）は、電気炉で、空気雰囲気下３５０℃で１時間の前段焼成の後、空気雰囲気下５６０℃で２時間本焼成して触媒を得た。

得られた触媒の細孔分布を測定したところ、細孔直径８０Å以下の細孔の積算容積が０．０２０ｃｃ／ｇ、細孔直径１０００Å以上の細孔の積算容積が０．０１３ｃｃ／ｇ、全細孔容積が０．２１０ｃｃ／ｇであり、従って、全細孔容積に対して、細孔直径８０Å以下の細孔の積算容積は９．５％、直径１０００Å以上の細孔の積算容積は６．２％となった。

得られた触媒５０ｇを用いて、接触時間４．２（ｓｅｃ・ｇ／ｃｃ）でプロピレンのアンモ酸化反応を行ったところ、反応開始から２４時間後の転化率は９９．１％、アクリロニトリル収率は８４．５％であった。

得られた触媒５０ｇをＡＣＣ法に準じた耐摩耗性試験に掛けたところ、摩耗損失（％）は３．５％であった。触媒の組成と製造条件を表１に示す。触媒の細孔分布と耐摩耗強度（摩耗損失（％））、及び反応結果を表２に示す。

比較例５

シリカ原料であるシリカゾルとしてシリカ１次粒子の平均粒子直径１２ｎｍの３０重量％のＳｉＯ$_2$を含むシリカゾル１６６６．７ｇを使用すること、および本焼成温度が６００℃であること以外は実施例４と同様にして触媒を調製した。

得られた触媒の細孔分布を測定したところ、細孔直径８０Å以下の細孔の積算容積が０．０６１ｃｃ／ｇ、細孔直径１０００Å以上の細孔の細孔容積が０．００１ｃｃ／ｇ、全細孔容積が０．２１３ｃｃ／ｇであり、従って、全細孔容積に対して、細孔直径８０Å以下の細孔の積算容積は２８．６％、細孔直径１０００Å以上の細孔の積算容積は０．５％となった。

得られた触媒５０ｇを用いて、接触時間３．９（ｓｅｃ・ｇ／ｃｃ）でプロピレンのアンモ酸化反応を行ったところ、反応開始から２４時間後の転化率は９９．０％、アクリロニトリル収率は８２．５％であった。

得られた触媒５０ｇをＡＣＣ法に準じた耐摩耗性試験に掛けたところ、摩耗損失（％）は１．９％であった。触媒の組成と製造条件を表１に示す。触媒の細孔分布と耐摩耗強度（摩耗損失（％））、及び反応結果を表２に示す。

表１

	Mo	Bi	Fe	C	D	E	G	触媒のシリカ担体量（重量％）	シリカゾルのシリカ１次粒子の平均粒子直径 とシリカゾルの量（重量％）	本焼成温度（℃）
実施例１	12	0.45	1.8	$Ni_2Co_3Mg_2$	－	$Ce_{0.9}$	$K_{0.09}Rb_{0.05}$	50	22nm＝100	580
比較例１	12	0.45	1.8	$Ni_2Co_3Mg_2$	－	$Ce_{0.9}$	$K_{0.09}Rb_{0.05}$	50	12nm＝100	590
比較例２	12	0.45	1.8	$Ni_2Co_3Mg_2$	－	$Ce_{0.9}$	$K_{0.09}Rb_{0.05}$	50	86nm＝100	550
実施例２	12	0.6	1.8	Ni_5Mg_2	－	$Ce_{0.75}$	$K_{0.09}Rb_{0.05}$	50	86nm:12nm＝50:50 1)	590
比較例３	12	0.6	1.8	Ni_5Mg_2	－	$Ce_{0.75}$	$K_{0.09}Rb_{0.05}$	50	86nm:12nm＝75:25 2)	570
実施例３	12	0.3	2	$Ni_{5.4}Zn_{2.1}$	－	$Pr_{0.13}Nd_{0.47}$	$K_{0.08}Cs_{0.04}$	50	58nm:8nm＝50:50 3)	580
比較例４	12	0.3	2	$Ni_{5.4}Zn_{2.1}$	－	$Pr_{0.13}Nd_{0.47}$	$K_{0.08}Cs_{0.04}$	50	8nm＝100	610
実施例４	12	0.3	1.2	$Ni_{6.2}Mg_{2.5}$	$Cr_{0.2}In_{0.2}$	$Ce_{0.3}$	$K_{0.2}$	35	12nm＝100	560
比較例５	12	0.3	1.2	$Ni_{6.2}Mg_{2.5}$	$Cr_{0.2}In_{0.2}$	$Ce_{0.3}$	$K_{0.2}$	50	12nm＝100	600

注：

１）　１次粒子の平均粒子直径８６ｎｍのＳｉＯ$_2$：１次粒子の平均粒子直径１２ｎｍのＳｉＯ$_2$＝５０重量％：５０重量％

２）　１次粒子の平均粒子直径８６ｎｍのＳｉＯ$_2$：１次粒子の平均粒子直径１２ｎｍのＳｉＯ$_2$＝７５重量％：２５重量％

３）　１次粒子の平均粒子直径５８ｎｍのＳｉＯ$_2$：１次粒子の平均粒子直径８ｎｍのＳｉＯ$_2$＝５０重量％：５０重量％

表 2

	細孔容積（cc／g）			全細孔容積に対する、細孔直径80Å以下の細孔の積算容積比率と細孔直径1000Å以上の細孔の積算容積比率		反応結果			耐摩耗性試験結果
	細孔直径80Å以下の細孔	細孔直径1000Å以上の細孔	全細孔	細孔直径80Å以下の細孔	細孔直径1000Å以上の細孔	接触時間（sec・g／cc）	転化率	AN収率	摩耗損失
実施例1	0.005	0.012	0.232	2.2%	5.2%	4.3	99.0%	84.0%	5.7%
比較例1	0.058	0.001	0.22	26.4%	0.5%	3.7	99.1%	82.4%	2.9%
比較例2	0	0.271	0.354	0.0%	76.6%	3.9	99.1%	84.5%	7%（5－20Hr）
実施例2	0.014	0.004	0.225	6.2%	1.8%	4.6	99.2%	84.2%	5.2%
比較例3	0.002	0.152	0.289	0.7%	52.6%	4.2	99.2%	84.0%	15.0%
実施例3	0.022	0.009	0.237	9.3%	3.8%	4.1	99.1%	84.2%	4.8%
比較例4	0.0802	0	0.204	39.3%	0.0%	3.8	99.1%	81.9%	1.5%
実施例4	0.02	0.013	0.21	9.5%	6.2%	4.2	99.1%	84.5%	3.5%
比較例5	0.061	0.001	0.213	28.6%	0.5%	3.9	99.0%	82.5%	1.9%

産業上の利用可能性

本発明の触媒は、目的生成物の収率が高く、また工業的使用に適した高い耐摩耗強度を有するため、本発明の触媒を用いて流動床反応器でプロピレン、イソブテンまたは3級ブタノールのアンモ酸化反応を行うと、高収率で安定的にアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを製造することができ、工業的に有利である。

請求の範囲

1．プロピレン、イソブテンまたは3級ブタノールを分子状酸素およびアンモニアと流動床反応器内で反応させてアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを製造する際に用いる粒状多孔性アンモ酸化触媒であって、

金属酸化物とそれを担持するシリカ担体を包含し、該シリカ担体の量が該金属酸化物と該シリカ担体の合計重量に対して20～80重量%であり、該金属酸化物が、モリブデン、ビスマス、鉄、バナジウム、アンチモン、テルルおよびニオブよりなる群から選ばれる少なくとも2種の元素を含み、

該触媒は、粒子直径5～200μmの触媒粒子の量が該触媒の重量に対して90～100重量%である粒度分布を有し、また

該触媒は、細孔直径80Å以下の細孔の積算容積が該触媒の全細孔容積に対して20%以下であり、且つ、細孔直径1000Å以上の細孔の積算容積が該触媒の全細孔容積に対して20%以下である細孔分布を有する、

ことを特徴とする粒状多孔性アンモ酸化触媒。

2．該金属酸化物が下記の式（1）で表される請求項1に記載の粒状多孔性アンモ酸化触媒。

$$Mo_{12}Bi_aFe_bC_cD_dE_eF_fG_gO_n \qquad (1)$$

式中：

Ｃは、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を表し、

Ｄは、クロム、タングステン、バナジウム、ニオブ、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、燐、アンチモンおよびテルルよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を表し、

Ｅは、希土類元素よりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を表し、

Ｆは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムおよび白金よりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を表し、

Ｇは、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を表し、

そして

ａ，ｂ，ｃ，ｄ，ｅ，ｆ，ｇおよびｎは、それぞれ、ビスマス（Ｂｉ）、鉄（Ｆｅ）、Ｃ、Ｄ、Ｅ、Ｆ、Ｇおよび酸素（Ｏ）のモリブデン（Ｍｏ）１２原子に対する原子比を表し、

ａは０．０５～７、

ｂは０．１～７、

ｃは０～１２、

ｄは０～５、

ｅは０～５、

ｆは０～０．２、

ｇは０．０１～５、そして

ｎは酸素以外の構成元素の原子価を満足する酸素原子の数である。

３．該シリカ担体の製造に用いるシリカ原料が、シリカ１次粒子の平均粒子直径が２０～１００ｎｍである少なくとも１種のシリカゾル（ｉ）をシリカ基準で４０～１００重量％とシリカ１次粒子の平均粒子直径が５ｎｍ～２０ｎｍ未満である少なくとも１種のシリカゾル（ｉｉ）をシリカ基準で６０～０重量％からなり、該少なくとも１種のシリカゾル（ｉ）と該少なくとも１種のシリカゾル（ｉｉ）のそれぞれのシリカ基準での合計が１００重量％である請求項１または２に記載の粒状多孔性アンモ酸化触媒。

４．請求項１の触媒の製造方法であって、

モリブデン化合物、ビスマス化合物、鉄化合物、バナジウム化合物、アンチモン化合物、テルル化合物およびニオブ化合物よりなる群から選ばれる少なくとも２種の化合物およびシリカ原料を含む水性原料混合物を提供し、

該シリカ原料は、シリカ１次粒子の平均粒子直径が２０～１００ｎｍである少なくとも１種のシリカゾル（ｉ）をシリ

力基準で４０～１００重量％とシリカ１次粒子の平均粒子直径が５ｎｍ～２０ｎｍ未満である少なくとも１種のシリカゾル（ｉｉ）をシリカ基準で６０～０重量％からなり、該少なくとも１種のシリカゾル（ｉ）と該少なくとも１種のシリカゾル(ｉｉ)のそれぞれのシリカ基準での合計が１００重量％であり、

該水性原料混合物を噴霧乾燥して、乾燥触媒前駆体を得、そして

該乾燥触媒前駆体を焼成して、請求項１の触媒を得る、

ことを包含することを特徴とする触媒の製造方法。

５．該焼成が前段焼成と本焼成からなり、該前段焼成を１５０～４３０℃の温度範囲で行い、該本焼成を４５０～７５０℃の温度範囲で行う請求項４に記載の方法。

６．請求項１～３のいずれかの触媒を用いる流動床反応器内でプロピレン、イソブテンまたは３級ブタノールを分子状酸素およびアンモニアと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。

７．請求項４または５の方法で製造した触媒を用いる流動床反応器内でプロピレン、イソブテンまたは３級ブタノールを分子状酸素およびアンモニアと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。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/002397

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] B01J23/88, 35/10, 37/08, C07C253/24, 253/26, 255/08

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] B01J21/00-38/74, C07C51/00-59/92, 253/00-255/67

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 60-166037 A (Nitto Chemical Industry Co., Ltd.), 29 August, 1985 (29.08.85), Claims 1, 6, 8; page 3, upper right column, line 8 to lower left column, line 17; page 5, lower right column, lines 9 to 10 & EP 153077 A2 Claims 1, 6, 8, column 4, line 13 to column 5, line 13, column 12, lines 23 to 25 & US 4590173 A	1-7
A	JP 2002-219362 A (Asahi Kasei Corp.), 06 August, 2002 (06.08.02), Claim 1; Par. Nos. [0040], [0042] to [0047]; Figs. 1, 2 (Family: none)	1-7

[X] 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	Date of mailing of the international search report
21 May, 2004 (21.05.04)	08 June, 2004 (08.06.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/002397

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Takashi OTOMA et al., "Isobutene no Ammoxydation Hanno ni Oyobosu Shokubaisaiko Kozo no Eikyo", Report of the Research Laboratory, Asahi Glass Co., Ltd., 1984, Vol.34, No.2, pages 183 to 196	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００４／００２３９７

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ．[7] Ｂ０１Ｊ２３／８８，３５／１０，３７／０８，
Ｃ０７Ｃ２５３／２４，２５３／２６，２５５／０８

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ．[7] Ｂ０１Ｊ２１／００－３８／７４，
Ｃ０７Ｃ５１／００－５９／９２，２５３／００－２５５／６７

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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００４年

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）

ＣＡ（ＳＴＮ）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X	JP 60-166037 A（日東化学工業株式会社）1985.08.29 請求項1,6,8,第3頁右上欄第8行-左下欄第17行, 第5頁右下欄第9-10行 & EP 153077 A2 請求項1,6,8,第4欄第13行-第5欄第13行,第12欄第23-25行 & US 4590173 A	1-7
A	JP 2002-219362 A（旭化成株式会社）2002.08.06 [請求項1],[0040],[0042]-[0047]段落,[図1],[図2] (ファミリーなし)	1-7

☒ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「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
「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
「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）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 21.05.2004	国際調査報告の発送日 08.6.2004
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員） ４Ｇ　３３４３ 安齋　美佐子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	音馬 敬他，イソブテンのアンモキシデーション反応におよぼす触媒細孔構造の影響，旭硝子研究報告，1984，第34巻，第2号，pp. 183-196	1-7