

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4030740号
(P4030740)

(45) 発行日 平成20年1月9日(2008.1.9)

(24) 登録日 平成19年10月26日(2007.10.26)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 27/192 (2006.01)
B O 1 J 23/88 (2006.01)
B O 1 J 27/057 (2006.01)
B O 1 J 37/04 (2006.01)
B O 1 J 37/08 (2006.01)

B O 1 J 27/192 Z
 B O 1 J 23/88 Z
 B O 1 J 27/057 Z
 B O 1 J 37/04 1 O 2
 B O 1 J 37/08

請求項の数 6 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-314054 (P2001-314054)
 (22) 出願日 平成13年10月11日(2001.10.11)
 (65) 公開番号 特開2003-117397 (P2003-117397A)
 (43) 公開日 平成15年4月22日(2003.4.22)
 審査請求日 平成15年10月23日(2003.10.23)

(73) 特許権者 301057923
 ダイヤニトリックス株式会社
 東京都港区芝一丁目6番10号
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100108578
 弁理士 高橋 詔男
 (74) 代理人 100089037
 弁理士 渡邊 隆
 (74) 代理人 100101465
 弁理士 青山 正和
 (74) 代理人 100094400
 弁理士 鈴木 三義
 (74) 代理人 100107836
 弁理士 西 和哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アンモ酸化用触媒の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

モリブデン(成分(1))と、ピスマス(成分(2))と、ニッケル、コバルト、亜鉛、マグネシウム、マンガンおよび銅よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素(成分(3))と、少なくともランタンおよび/またはセリウムを含む、ランタン、セリウム、プラセオジウムおよびネオジウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素(成分(4))とを含有する有機化合物のアンモ酸化用触媒の製造方法であって、

前記成分(1)の原料の少なくとも一部と、前記成分(2)の原料の少なくとも一部と、前記成分(3)の原料の少なくとも一部とを含み、前記成分(4)の原料を含まない第1液を調製する第1液調製工程と、

前記第1液に、少なくとも前記成分(4)の原料を添加して第2液を調製する第2液調製工程とを有することを特徴とするアンモ酸化用触媒の製造方法。

【請求項2】

前記第2液を、50～120 の範囲で10分以上加熱する加熱処理工程を有することを特徴とする請求項1に記載のアンモ酸化用触媒の製造方法。

【請求項3】

前記第2液のpHを1～6の範囲に調整した後に加熱処理工程を行うことを特徴とする請求項2に記載のアンモ酸化用触媒の製造方法。

【請求項4】

前記アンモ酸化用触媒が、下記式(I)で表される組成を有することを特徴とする請求

10

20

項 1 ないし 3 のいずれかに記載のアンモ酸化用触媒の製造方法。

$\text{Mo}_{10}\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{X}_c\text{Cr}_d\text{E}_e\text{K}_f\text{G}_g\text{Sb}_h\text{M}_m\text{Z}_n\text{O}_x(\text{SiO}_2)_y \cdots (\text{I})$
 (式中、Mo、Bi、Fe、Cr、K、SbおよびSiは、それぞれモリブデン、ビスマス、鉄、クロム、カリウム、アンチモンおよびケイ素を表し、Xはニッケル、コバルト、亜鉛、マグネシウム、マンガンおよび銅よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Eは少なくともランタンおよび/またはセリウムを含む、ランタン、セリウム、プラセオジムおよびネオジムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Gはカルシウム、ストロンチウム、バリウム、カドミウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タantal、タングステン、ゲルマニウム、スズ、イットリウム、サマリウム、アルミニウム、ガリウムおよび鉛よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Mはルテニウム、ロジウム、パラジウム、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、銀、ホウ素、リンおよびテルルよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Zはリチウム、ナトリウム、ルビジウムおよびセシウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Oは酸素を表す。そして添字a、b、c、d、e、f、g、h、m、n、xおよびyは原子比を表し、 $\text{Mo} = 10$ のとき、 $a = 0.1 \sim 2.5$ 、 $b = 0.1 \sim 10$ 、 $c = 2 \sim 12$ 、 $d = 0.1 \sim 2.5$ 、 $e = 0.1 \sim 2.5$ 、 $f = 0.01 \sim 2$ 、 $g = 0 \sim 5$ 、 $h = 0 \sim 20$ 、 $m = 0 \sim 3$ 、 $n = 0 \sim 1$ であり、xは上記各成分が結合して生成する金属酸化物の酸素の数である。また、 $y = 0 \sim 200$ である。)

【請求項 5】

前記アンモ酸化用触媒が流動層反応用触媒であり、その組成が下記式 (II) で表されることを特徴とする請求項 4 に記載のアンモ酸化用触媒の製造方法。

$\text{Mo}_{10}\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{X}_c\text{Cr}_d\text{E}_e\text{K}_f\text{G}_g\text{Sb}_h\text{M}_m\text{Z}_n\text{O}_x(\text{SiO}_2)_{10 \sim 200} \cdots (\text{II})$
 (式中、Mo、Bi、Fe、Cr、K、SbおよびSiは、それぞれモリブデン、ビスマス、鉄、クロム、カリウム、アンチモンおよびケイ素を表し、Xはニッケル、コバルト、亜鉛、マグネシウム、マンガンおよび銅よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Eは少なくともランタンおよび/またはセリウムを含む、ランタン、セリウム、プラセオジムおよびネオジムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Gはカルシウム、ストロンチウム、バリウム、カドミウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タantal、タングステン、ゲルマニウム、スズ、イットリウム、サマリウム、アルミニウム、ガリウムおよび鉛よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Mはルテニウム、ロジウム、パラジウム、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、銀、ホウ素、リンおよびテルルよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Zはリチウム、ナトリウム、ルビジウムおよびセシウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Oは酸素を表す。そして添字a、b、c、d、e、f、g、h、m、nおよびxは原子比を表し、 $\text{Mo} = 10$ のとき、 $a = 0.1 \sim 2.5$ 、 $b = 0.1 \sim 10$ 、 $c = 2 \sim 12$ 、 $d = 0.1 \sim 2.5$ 、 $e = 0.1 \sim 2.5$ 、 $f = 0.01 \sim 2$ 、 $g = 0 \sim 5$ 、 $h = 0 \sim 20$ 、 $m = 0 \sim 3$ 、 $n = 0 \sim 1$ であり、xは上記各成分が結合して生成する金属酸化物の酸素の数である。)

【請求項 6】

前記有機化合物がプロピレンであることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のアンモ酸化用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機化合物のアンモ酸化に用いられる複合酸化物系触媒の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機化合物のアンモ酸化に用いられる触媒として、これまでに種々の触媒が開示されている。

例えば、プロピレンをアンモ酸化してアクリロニトリルを合成する触媒として、特公昭 38 - 17967 号公報にはモリブデン、ビスマスおよび鉄を含む酸化物触媒が、特公昭 3

10

20

30

40

50

8 - 1 9 1 1 1 号公報には鉄およびアンチモンを含む酸化物触媒が開示されている。

【 0 0 0 3 】

これらの触媒の改良はその後も精力的に続けられ、近年、希土類元素を必須成分として含む触媒が数多く提案されている。

例えば、特開昭 5 1 - 4 0 3 9 1 号公報、特開昭 5 9 - 2 0 4 1 6 3 号公報、特開平 7 - 4 7 2 7 2 号公報、特開平 7 - 5 1 5 7 0 号公報、特開平 1 1 - 1 6 9 7 1 5 号公報、特開 2 0 0 0 - 5 6 0 3 号公報、特開 2 0 0 1 - 1 1 4 7 4 0 号公報などには、モリブデンと、ビスマスと、鉄と、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム等の希土類元素とを含む触媒が開示されている。

【 0 0 0 4 】

また、これらの触媒については、目的生成物の収率をより向上させるため、触媒製造法の検討も行われている。

例えば、特開平 6 - 9 5 3 0 号公報にはモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルトを含むスラリーを 9 0 で 3 時間加熱する方法が、特許 2 5 2 0 2 8 2 号公報には触媒成分を含むスラリーを pH 5 以下に調整する方法が、特許 2 6 4 0 3 5 6 号公報にはモリブデンおよび鉄を含むスラリーの pH を 5 以下に調整し、5 0 ~ 1 2 0 の範囲で加熱処理する方法などが開示されている。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの触媒製造法によれば、目的生成物の収率の改善や、長時間にわたる反応成績の維持の面において、ある程度の効果は得られたものの、そのレベルは工業的には必ずしも満足できるものではなく、目的生成物収率が高く、しかもその収率を長時間維持できる触媒の開発が強く求められていた。

【 0 0 0 6 】

本発明は上記の課題を解決するためになされたものであり、有機化合物のアンモ酸化、特にプロピレンのアンモ酸化によるアクリロニトリルの合成に有用な触媒の製造方法を提供するものである。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、有機化合物のアンモ酸化に用いられる複合酸化物系触媒を製造するに際し、各原料を特定の順序で混合した場合に、目的生成物の収率を、長時間にわたって高レベルに維持できることを見出し、本発明に到達した。

【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明のアンモ酸化用触媒の製造方法は、モリブデン（成分（１））と、ビスマス（成分（２））と、ニッケル、コバルト、亜鉛、マグネシウム、マンガンおよび銅よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素（成分（３））と、少なくともランタンおよび／またはセリウムを含む、ランタン、セリウム、プラセオジウムおよびネオジウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素（成分（４））とを含有する有機化合物のアンモ酸化用触媒の製造方法であって、前記成分（１）の原料の少なくとも一部と、前記成分（２）の原料の少なくとも一部と、前記成分（３）の原料の少なくとも一部とを含み、前記成分（４）の原料を含まない第１液を調製する第１液調製工程と、前記第１液に、少なくとも前記成分（４）の原料を添加して第２液を調製する第２液調製工程とを有することを特徴とする。

本発明のアンモ酸化用触媒の製造方法は、前記第２液を、5 0 ~ 1 2 0 の範囲で 1 0 分以上加熱する加熱処理工程を有することが好ましい。

前記第２液の pH は、加熱処理工程を行う前に 1 ~ 6 の範囲に調整することが好ましい。

【 0 0 0 9 】

前記アンモ酸化用触媒は、下記の実験式（Ⅰ）で表される組成を有することが好ましい

10

20

30

40

50

。

$$\text{Mo}_{10}\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{X}_c\text{Cr}_d\text{E}_e\text{K}_f\text{G}_g\text{Sb}_h\text{M}_m\text{Z}_n\text{O}_x(\text{SiO}_2)_y \cdots (\text{I})$$
 (式中、Mo、Bi、Fe、Cr、K、SbおよびSiは、それぞれモリブデン、ビスマス、鉄、クロム、カリウム、アンチモンおよびケイ素を表し、Xはニッケル、コバルト、亜鉛、マグネシウム、マンガンおよび銅よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Eは少なくともランタンおよび/またはセリウムを含む、ランタン、セリウム、プラセオジウムおよびネオジウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Gはカルシウム、ストロンチウム、バリウム、カドミウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タantal、タングステン、ゲルマニウム、スズ、イットリウム、サマリウム、アルミニウム、ガリウムおよび鉛よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Mはルテニウム、ロジウム、パラジウム、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、銀、ホウ素、リンおよびテルルよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Zはリチウム、ナトリウム、ルビジウムおよびセシウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Oは酸素を表す。そして添字a、b、c、d、e、f、g、h、m、n、xおよびyは原子比を表し、Mo = 10のとき、a = 0.1 ~ 2.5、b = 0.1 ~ 1.0、c = 2 ~ 12、d = 0.1 ~ 2.5、e = 0.1 ~ 2.5、f = 0.01 ~ 2、g = 0 ~ 5、h = 0 ~ 20、m = 0 ~ 3、n = 0 ~ 1であり、xは上記各成分が結合して生成する金属酸化物の酸素の数である。また、y = 0 ~ 200である。)

10

【0010】

また、前記アンモ酸化用触媒が流動層反応用触媒であり、その組成が下記式(II)で表

20

$$\text{Mo}_{10}\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{X}_c\text{Cr}_d\text{E}_e\text{K}_f\text{G}_g\text{Sb}_h\text{M}_m\text{Z}_n\text{O}_x(\text{SiO}_2)_{10 \sim 200} \cdots (\text{II})$$

また、前記有機化合物は、プロピレンであることが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明の製造方法で製造されるアンモ酸化用触媒は、モリブデン(成分(1))と、ビスマス(成分(2))と、ニッケル、コバルト、亜鉛、マグネシウム、マンガンおよび銅よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素(成分(3))と、少なくともランタンおよび/またはセリウムを含む、ランタン、セリウム、プラセオジウムおよびネオジウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素(成分(4))とを含有する複合酸化物系触媒であって、例えば、オレフィン、アルコール、エーテル、芳香族化合物、ヘテロ環芳香族化合物等の有機化合物のアンモ酸化に好適に使用されるものである。また、本発明の製造方法で製造されるアンモ酸化用触媒には、成分(1)~(4)以外の元素が含まれていてもよい。

30

【0012】

有機化合物の具体例としては、プロピレン、イソブテン、メタノール、エタノール、ターシャリーブタノール、メチルターシャリーブチルエーテル、トルエン、キシレン、ピコリン、キナルジンなどを例示できるが、本発明の製造方法で得られるアンモ酸化触媒は、中でもプロピレンをアンモ酸化して、アクリロニトリルを合成する際の使用に特に適して

40

【0013】

本発明のアンモ酸化用触媒の製造方法では、まず、モリブデン(成分(1))の原料の少なくとも一部と、ビスマス(成分(2))の原料の少なくとも一部と、ニッケル、コバルト、亜鉛、マグネシウム、マンガンおよび銅よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素(成分(3))の原料の少なくとも一部とを含み、一方、ランタン、セリウム、プラセオジウムおよびネオジウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素(成分(4))の原料を含まない第1液を調製する第1液調製工程を行う。

【0014】

ここで、成分(1)の原料としては特に制限はなく、例えば、三酸化モリブデンのような

50

モリブデン酸化物；モリブデン酸、パラモリブデン酸アンモニウム、メタモリブデン酸アンモニウムのようなモリブデン酸；これらモリブデン酸のアンモニウム塩；リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸のようなモリブデンを含むヘテロポリ酸；これらヘテロポリ酸の塩などを用いることができる。

これら成分（１）の原料は、固体のまま使用しても、あらかじめ水などの溶媒に溶解、あるいは分散させて使用してもよい。

【００１５】

成分（２）の原料としては、金属ビスマスまたはその化合物であれば特に制限はなく、例えば、硝酸ビスマス、炭酸ビスマス、硫酸ビスマス、酢酸ビスマス等のビスマス塩；三酸化ビスマス等を用いることができる。

10

また、これら成分（２）の原料は、固体のままで使用する以外に、水や硝酸水溶液などにあらかじめ溶解させた溶液として使用する方法、あるいは、これら溶液から析出した固体を含むビスマス化合物のスラリーとして使用する方法などがある。

【００１６】

成分（３）、すなわち、ニッケル、コバルト、亜鉛、マグネシウム、マンガンおよび銅よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素の原料としては、通常、これらの酸化物、あるいは強熱することにより酸化物になり得る硝酸塩、炭酸塩、有機酸塩、水酸化物や、それらの混合物などを用いることができる。

【００１７】

第１液調製工程においては、成分（４）の原料を加えず、成分（１）～（３）のそれぞれの原料の少なくとも一部を加えればよく、必ずしも成分（１）～（３）のそれぞれの全量を混合しなくてもよい。その場合には、成分（１）～（３）の残りの原料を、この第１液調製工程よりも後の任意の段階で適宜添加すればよい。

20

また、第１液調製工程では、水などの溶媒が使用されて第１液が調製されるが、溶媒としては水の他、必要に応じて硝酸水溶液などの酸溶液や、アンモニア水などのアルカリ溶液等を使用してもよい。また、これら溶媒は加温して使用してもよい。

【００１８】

また、成分（４）の原料を含まず、成分（１）～（３）のそれぞれの原料の少なくとも一部を含む第１液を調製する限りにおいては、各成分（１）～（３）の混合方法、混合順序には制限はない。

30

例えば、成分（１）、（２）、（３）の各原料をそれぞれ水などの溶媒に溶解あるいは分散させた後、各溶液あるいはスラリーを混合して、第１液としてもよいし、固体状態にある成分（１）、（２）、（３）の各原料を混合したものに、溶媒を加えて第１液としてもよい。

【００１９】

また、ここで製造するアンモ酸化用触媒が、成分（１）～（４）以外の元素（以下、成分（５）という。）を含む場合には、この第１液調製工程で、その原料の全量または一部を混合してもよい。

成分（５）の原料としては、これら元素の酸化物、あるいは強熱することにより酸化物になり得る硝酸塩、炭酸塩、有機酸塩、水酸化物や、それらの混合物などを用いることができる。

40

【００２０】

なお、第１液の形態は、各成分が溶解した溶液状態でも、各成分の少なくとも一部は溶解していないスラリー状態でもよい。

【００２１】

ついで、第１液調製工程で得られた第１液に、少なくとも成分（４）、すなわち、少なくともランタンおよび／またはセリウムを含む、ランタン、セリウム、プラセオジウムおよびネオジウムよりなる群から選ばれた一種以上の元素の原料を添加して、第２液を調製する第２液調製工程を行う。この第２液調製工程においては、少なくとも成分（４）の原料を第１液に添加する限りは、必要に応じて成分（５）の原料をここで添加したり、成分（１

50

）～（３）の原料の残量分を添加してもよい。また、成分（４）を添加する場合には、これの固体原料をそのまま第１液に添加してもよいし、あらかじめ溶媒に溶解または分散させた後、第１液に添加してもよい。

【００２２】

なお、第２液の形態は、目的とするアンモ酸化用触媒の組成や、原料として使用する化合物の種類などによって異なり、各成分が溶解した溶液状態でも、各成分の少なくとも一部が溶解していないスラリー状態でもよい。

【００２３】

このようにして、第１液調製工程後に、少なくとも成分（４）の原料を添加する第２液調製工程を行うことによって、目的生成物の収率を、長時間にわたって高レベルに維持できるアンモ酸化用触媒を製造できる。

10

このような効果が発現する理由については未だ明らかではないが、まず、成分（１）の原料の少なくとも一部と、成分（２）の原料の少なくとも一部と、成分（３）の原料の少なくとも一部と含み、前記成分（４）の原料を含まない第１液を調製し、その後、これに、少なくとも成分（４）の原料を添加することにより、アンモ酸化に好ましい触媒構造、あるいは触媒前駆体構造の生成が促進されるためと考えられる。

【００２４】

ついで、このようにして得られた第２液のｐＨを必要に応じて１～６の範囲に調整する。ここで、第２液のｐＨは１～６の範囲外であってもよいが、１～６の範囲内であると、後述する加熱処理工程を効果的に行うことができ、最終的に得られるアンモ酸化用触媒が、目的生成物を高収率で製造可能なものとなる。ｐＨが１未満あるいは６を超えると目的生成物収率が低下することがある。

20

第２液のｐＨは、より好ましくは下限が１．５であり、上限は５．５である。ｐＨの調整方法としては、例えばｐＨを高くするにはアンモニア水溶液などのアルカリ性水溶液を添加する方法が例示でき、一方、ｐＨを低くするには硝酸水溶液などの酸性水溶液を添加する方法を例示できる。

【００２５】

また、ここで、特許２７４７９２０号公報にも示されているように、第２液のゲル化抑制のために、エチレンジアミン四酢酸、乳酸、クエン酸、酒石酸、グルコン酸などのキレート剤を第１液または第２液に添加し、これを共存させてもよい。これらキレート剤の添加は、ｐＨが高くゲル化が起こりやすい場合に有効であるが、ｐＨを、例えば１～３の範囲など比較的低い値に調整する場合であっても、少量添加することにより、目的生成物収率や活性の向上という効果を示すことがある。

30

【００２６】

ついで、必要に応じてｐＨ調整された第２液を加熱する加熱処理工程を行うことが好ましい。加熱処理工程を行うことによって、触媒の構造、あるいは、触媒前駆体の構造がより安定となり、高性能なアンモ酸化用触媒を再現性よく、安定に製造することができる。加熱処理工程は加圧下で行っても常圧下で行ってもよい。また、処理温度には特に制限はないが、５０℃以上が好ましく、８０℃以上がより好ましい。５０℃未満では加熱処理工程の効果が発現しない場合がある。また、処理温度の上限にも特に制限はないが、加熱処理が常圧下で行われる場合には、通常１２０℃以下である。処理時間は、短すぎると、その効果が不十分となる場合があるため、好ましくは１０分以上であり、より好ましくは３０分以上である。処理時間の上限には特に制限はないが、必要以上に長時間処理しても、得られる効果は同程度であるので、通常１０時間以内である。

40

【００２７】

こうして加熱処理工程を行った後に、必要に応じて成分（５）の原料を添加したり、これ以前の各段階で添加していなかった成分（１）～（３）の原料の残量を添加してもよい。

【００２８】

ついで、第２液を乾燥し、焼成することによりアンモ酸化用触媒を得ることができる。乾燥方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。この触媒を、プロピレ

50

ンをアンモ酸化してアクリロニトリルを製造する際には、噴霧乾燥法で乾燥して流動層で使用可能な略球形の触媒粒子とすることが好ましい。

【0029】

噴霧乾燥には、回転円盤式、ノズル式などの一般的な噴霧乾燥装置を使用できる。また、ここで噴霧乾燥の条件は、最終的に得られるアンモ酸化用触媒が流動層反応器で使用されるものであれば、流動層において好ましく使用できるような後述の粒径範囲となるように適宜条件設定されることが好ましい。

【0030】

ついで、乾燥して得られた乾燥粒子を焼成するが、焼成方法としては、200～500の範囲で0.1～20時間焼成する低温焼成の後に、500～700の範囲で0.1～20時間焼成する高温焼成を行うことが好ましい。このように焼成を低温と高温の2段階で行うと、得られるアンモ酸化用触媒の性能が、向上する場合がある。また、このように焼成を低温範囲と高温範囲の2つの温度範囲でそれぞれ行う限り、各温度範囲内において異なる温度で複数回焼成してもよい。

【0031】

また、低温焼成および高温焼成は、いずれも酸素含有ガス雰囲気中で行うことが好ましく、空気中の他、酸素と、窒素、炭酸ガス、水蒸気などが適宜混合された雰囲気中に行うことができる。

また、焼成には、箱型炉、トンネル炉、回転焼成炉、流動焼成炉等を用いることができるが、アンモ酸化用触媒を流動層で使用可能な流動層触媒とする場合には、最も後段の焼成時に流動焼成炉を用いることが好ましい。

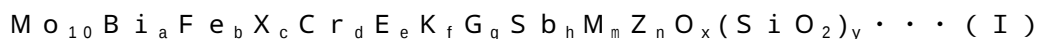
【0032】

このようにして製造された触媒の粒径は、5～200μmとすることが好ましい。粒径の下限は10μmがより好ましく、上限は150μmがより好ましい。このような粒径であれば、流動性が優れ、流動層反応器での使用に適する。

このような粒径の制御は、前述した乾燥時の条件を制御することなどにより行える。なお、ここでいう粒径とは、粒子全体の平均粒径ではなく、各々の粒子の粒径を表す。

【0033】

以上説明した方法で製造されるアンモ酸化用触媒としては、モリブデン（成分（1））と、ビスマス（成分（2））と、ニッケル、コバルト、亜鉛、マグネシウム、マンガンおよび銅よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素（成分（3））と、少なくともランタンおよび／またはセリウムを含む、ランタン、セリウム、プラセオジウムおよびネオジウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素（成分（4））とを含有する複合酸化物系の触媒であれば制限はないが、特に、下記（I）式で示される組成範囲のものが好ましい。



【0034】

式（I）中、Mo、Bi、Fe、Cr、K、SbおよびSiは、それぞれモリブデン、ビスマス、鉄、クロム、カリウム、アンチモンおよびケイ素を表す。

Xはニッケル、コバルト、亜鉛、マグネシウム、マンガンおよび銅よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表すが、Xとしてニッケルおよび／またはコバルトを含むことが好ましい。

Eは少なくともランタンおよび／またはセリウムを含む、ランタン、セリウム、プラセオジウムおよびネオジウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表すが、Eとしてはランタンおよびセリウムを含むことが好ましい。

Gはカルシウム、ストロンチウム、バリウム、カドミウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、タングステン、ゲルマニウム、スズ、イットリウム、サマリウム、アルミニウム、ガリウムおよび鉛よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表す。

Mはルテニウム、ロジウム、パラジウム、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、

銀、ホウ素、リンおよびテルルよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表す。

Z はリチウム、ナトリウム、ルビジウムおよびセシウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表す。また、O は酸素を表す。

【0035】

そして添字 a、b、c、d、e、f、g、h、m、n、x および y は原子比を表し、 $M_o = 10$ のとき、a の下限は好ましくは 0.1、より好ましくは 0.2、上限は好ましくは 2.5、より好ましくは 2 である。

b の下限は好ましくは 0.1、より好ましくは 0.3、上限は好ましくは 10、より好ましくは 8 である。

c の下限は好ましくは 2、より好ましくは 3、上限は好ましくは 12、より好ましくは 10 である。

d の下限は好ましくは 0.1、より好ましくは 0.2、上限は好ましくは 2.5、より好ましくは 2 である。

e の下限は好ましくは 0.1、より好ましくは 0.2、上限は好ましくは 2.5、より好ましくは 2 である。

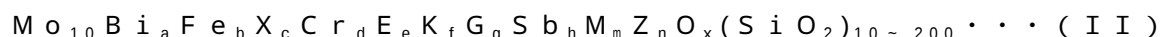
f の下限は好ましくは 0.01、より好ましくは 0.05、上限は好ましくは 2、より好ましくは 1.5 である。

x は、上記各成分が結合して生成する金属酸化物の酸素の数であって、自ずから決まる数値である。

【0036】

また、g の下限は 0、上限は好ましくは 5、h の下限は 0、上限は好ましくは 20、m の下限は 0、上限は好ましくは 3、n の下限は 0、上限は好ましくは 1 である。また、y の下限は 0、上限は好ましくは 200 であるが、特に触媒を流動層反応用触媒として用いる場合には、y を 10 ~ 200、好ましくは 20 ~ 150 の範囲で用いると触媒強度と目的生成物収率の向上の両立がはかれ好ましい。

すなわち、流動層反応用触媒として用いる場合の、好ましい触媒成分の組成は下記式 (I I) で示される。



【0037】

このように上記式 (I) や (I I) で表される組成のアンモ酸化用触媒を、特に上述のような製造方法で製造することによって、目的物収率が高く、また、そのような高い収率が長時間維持され、特にプロピレンからアクリロニトリルを製造する際に適した高性能な触媒が得られる。

【0038】

また、ここで製造されるアンモ酸化用触媒が、特に、鉄とアンチモンを含むものである場合には、アンチモン酸鉄をその原料として使用することも可能である。触媒中にアンチモンと鉄が、アンチモン酸鉄の形態で含まれると、より一層触媒性能が向上する場合がある。

【0039】

アンチモン酸鉄は、特開平 4 - 118051 号公報、特開平 10 - 231125 号公報等に記載されている化学式 $F e S b O_4$ で表される化合物であり、X 線回折により同定できる。アンチモン酸鉄の調製法としては種々提案されているが、例えば、特開平 4 - 118051 号公報、特開平 10 - 231125 号公報等に記載の方法から適宜選択すればよい。また、アンチモン酸鉄は、アンチモンと鉄以外の元素を少量含んでもよい。

アンモ酸化用触媒中にアンチモン酸鉄を含有させる場合には、別途アンチモン酸鉄を上記の各公報に開示された調製法などで調製し、添加することが好ましい。アンチモン酸鉄は触媒製造工程の中の任意の場所で添加することができる。

【0040】

得られたアンモ酸化用触媒は、そのままでも、あるいは担体に担持して用いることもできる。

20

30

40

50

このアンモ酸化用触媒をプロピレンをアンモ酸化してアクリロニトリルを製造する際に使用する場合には、特に担体としてシリカを使用して、流動層触媒として用いるのが好ましい。担体としてシリカを用いる場合、シリカの原料としてはシリカゾル、ヒュームド・シリカ等が用いられ、これらの中では、取り扱い性などに優れていることからシリカゾルを用いるのが好ましい。

また、担体として使用されるシリカは、式(I)および(II)中のSiの元素比内、すなわち、 $M_o = 10$ において200以下の範囲で使用されることが好ましい。

【0041】

本発明の製造方法で製造されたアンモ酸化用触媒は、種々の有機化合物をアンモ酸化する際に、固定床反応器や流動層反応器内に充填されて使用される。

反応が、気相流通系で行われる場合、その好適な反応条件としては、供給ガスの組成が、原料有機化合物/アンモニア/空気 = 1/0.1 ~ 3/8 ~ 12 (モル比) の範囲で、反応温度が370 ~ 500、反応圧力が常圧 ~ 500 kPaである。また、見掛け接触時間は0.1 ~ 2.0秒の範囲である。なお、酸素源としては空気を単独で用いる以外にも、これを水蒸気、窒素、炭酸ガス、飽和炭化水素等で希釈して用いてもよいし、酸素を富化して、酸素濃度をより高めてもよい。

【0042】

このようなアンモ酸化触媒の製造方法は、特に、モリブデン(成分(1))と、ビスマス(成分(2))と、ニッケル、コバルト、亜鉛、マグネシウム、マンガンおよび銅よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素(成分(3))と、少なくともランタンおよび/またはセリウムを含む、ランタン、セリウム、プラセオジウムおよびネオジウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素(成分(4))とを含有する有機化合物のアンモ酸化用触媒の製造方法であり、前記成分(1)の原料の少なくとも一部と、前記成分(2)の原料の少なくとも一部と、前記成分(3)の原料の少なくとも一部とを含み、前記成分(4)の原料を含まない第1液を調製する第1液調製工程と、前記第1液に、少なくとも前記成分(4)の原料を添加して第2液を調製する第2液調製工程とを有しているので、目的生成物の収率が高く、しかもその収率を長時間維持できる高性能触媒を製造することができる。

【0043】

また、第2液を、50 ~ 120 の範囲で10分以上加熱する加熱処理工程を行うことによって、触媒の構造、あるいは、触媒前駆体の構造がより安定化すると考えられ、高性能なアンモ酸化用触媒を再現性よく、安定に製造することができる。

さらに、加熱処理工程前に第2液のpHを、1 ~ 6の範囲に調整することによって、最終的に得られるアンモ酸化用触媒を使用した場合の目的生成物の収率が向上する。

このような方法で製造されるアンモ酸化用触媒としては上記式(I)および(II)で示される組成のものが好ましい。

また、このような方法で得られるアンモ酸化用触媒は、特にプロピレンからのアクリロニトリルの合成に適している。

【0044】

【実施例】

以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明する。なお、本発明は実施例の範囲に限定されるものではない。

【0045】

[触媒の活性試験]

以下の実施例および比較例で製造したアンモ酸化用触媒を使用して、プロピレンのアンモ酸化によるアクリロニトリル合成を行い、アクリロニトリルの収率を求めることによって、各触媒の活性評価をした。なお、アクリロニトリルの収率は、反応開始50時間後、500時間後、1000時間後にそれぞれ測定した。

反応条件は下記の通りである。

触媒流動部の内径が25mm、高さ400mmの流動層反応器に触媒を充填し、反応ガス

10

20

30

40

50

として、組成がプロピレン／アンモニア／空気／水蒸気＝1／1.2／9.5／0.5（モル比）の混合ガスを、ガス線速度4.5 cm/secで流通させた。反応圧力は200 kPaとした。

【0046】

なお、表1に示す接触時間、アクリロニトリル収率は下記の式により定義されるものである。

接触時間（sec）＝見掛け嵩密度基準の触媒容積（ml）／供給ガス流量（ml/sec）

ここで、供給ガス流量は、反応条件（温度、圧力）に換算した値である。

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 10

【0047】

[実施例1]

下記式で示される組成のアンモ酸化用触媒を以下のようにして製造した。

$\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0.6}\text{Fe}_{1.3}\text{Ni}_{5.5}\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.7}\text{Ce}_{0.5}\text{K}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_x(\text{SiO}_2)_{40}$

ここで、酸素の原子比xは他の元素の原子価により自然に決まる値である。以降、記載を省略する。

純水1000gにパラモリブデン酸アンモニウム300.7gを溶解した（A液）。

別途、3.3％硝酸270gに、硝酸ピスマス49.6g、硝酸ニッケル272.4g、硝酸コバルト24.8g、硝酸クロム47.7g、硝酸カリウム3.4gを溶解した（B液）。 20

A液に、85％リン酸3.9g、B液を順次混合して第1液を調製した。続いてこの第1液に、純水100gに硝酸セリウム37.0gを溶解した液（C液）、20％シリカゾル2046.5g、純水270gに硝酸第二鉄89.5g、クエン酸20gを溶解した液（D液）を順次混合して第2液を調製した。

得られたスラリー状の第2液に、15％アンモニア水を添加してpHを2.0に調整したのち、99℃で1.5時間加熱処理した。

【0048】

得られたスラリーを回転円盤式噴霧乾燥機で、入口温度を330℃、出口温度を160℃として噴霧乾燥した。得られた乾燥粒子を空気雰囲気中250℃で2時間、400℃で2時間熱処理し、最終的に650℃で3時間流動焼成した。 30

触媒の組成を表1に示す。

また、成分（4）（式（I）および（II）中、Eで表される元素）の原料を含む液、第2液のpH、加熱処理工程の条件、最後段の焼成条件、反応条件、アクリロニトリルの収率を表2に示す。

【0049】

[実施例2]

組成が、 $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_{1.5}\text{Ni}_{4.0}\text{Co}_{1.0}\text{Mg}_{1.0}\text{Cr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{La}_{0.3}\text{K}_{0.15}\text{V}_{0.05}(\text{SiO}_2)_{40}$ で表される触媒を、実施例1と同様の方法で製造した。

ただし、85％リン酸は使用せず、マグネシウムの原料として硝酸マグネシウムをB液に、ランタンの原料として硝酸ランタンをC液に、バナジウムの原料としてメタバナジン酸アンモニウムをA液にそれぞれ混合して用いた。 40

またpHは2.2に調整し、最終焼成温度は640℃とした。

触媒の組成を表1に示す。

また、成分（4）（式（I）および（II）中、Eで表される元素）の原料を含む液、第2液のpH、加熱処理工程の条件、最後段の焼成条件、反応条件、アクリロニトリルの収率を表2に示す。

【0050】

[実施例3]

組成が、 $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0.8}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{3.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_{0.8}\text{Ce}_{0.3}\text{Pr}_{0.1}\text{K}_{0.25}\text{W}_0$ 50

$(\text{SiO}_2)_{50}$ で表される触媒を、実施例 1 と同様の方法で製造した。

ただし、硝酸コバルト、85%リン酸は使用せず、マグネシウムの原料として硝酸マグネシウム、亜鉛の原料として硝酸亜鉛を B 液に、プラセオジムの原料として硝酸プラセオジウムを C 液に、タングステンの原料としてパラタングステン酸アンモニウムを A 液にそれぞれ混合して用いた。

また、最終焼成温度は 640 とした。

触媒の組成を表 1 に示す。

また、成分 (4) (式 (I) および (II) 中、E で表される元素) の原料を含む液、第 2 液の pH、加熱処理工程の条件、最後段の焼成条件、反応条件、アクリロニトリルの収率を表 2 に示す。

10

【0051】

[実施例 4]

組成が、 $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{1.0}\text{Ni}_{2.0}\text{Co}_{4.0}\text{Cr}_{1.0}\text{Ce}_{0.4}\text{La}_{0.2}\text{K}_{0.1}\text{Rb}_{0.1}(\text{SiO}_2)_{40}$ で表される触媒を実施例 1 と同様の方法で製造した。

ただし、85%リン酸は使用せず、ランタンの原料として硝酸ランタンを C 液に、ルビジウムの原料として硝酸ルビジウムを B 液にそれぞれ混合して用いた。

また、pH は 1.8 に調整し、最終焼成温度を 630 とした。

触媒の組成を表 1 に示す。

また、成分 (4) (式 (I) および (II) 中、E で表される元素) の原料を含む液、第 2 液の pH、加熱処理工程の条件、最後段の焼成条件、反応条件、アクリロニトリルの収率を表 2 に示す。

20

【0052】

[実施例 5]

組成が、 $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0.3}\text{Fe}_{1.0}\text{Ni}_{3.0}\text{Co}_{3.0}\text{Mg}_{1.0}\text{Cr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{La}_{0.4}\text{K}_{0.15}\text{Sm}_{0.1}\text{Te}_{0.2}\text{Cs}_{0.1}(\text{SiO}_2)_{40}$ で表される触媒を実施例 1 と同様の方法で製造した。

ただし、85%リン酸は使用せず、マグネシウムの原料として硝酸マグネシウム、サマリウムの原料として硝酸サマリウム、セシウムの原料として硝酸セシウムを B 液に、ランタンの原料として硝酸ランタンを用いて C 液に、テルルの原料としてテルル酸を A 液にそれぞれ混合して用いた。

また、最終焼成温度は 640 とした。

30

触媒の組成を表 1 に示す。

また、成分 (4) (式 (I) および (II) 中、E で表される元素) の原料を含む液、第 2 液の pH、加熱処理工程の条件、最後段の焼成条件、反応条件、アクリロニトリルの収率を表 2 に示す。

【0053】

[実施例 6]

組成が、 $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{1.1}\text{Ni}_{6.0}\text{Cr}_{0.6}\text{Ce}_{0.5}\text{K}_{0.2}\text{P}_{0.2}(\text{SiO}_2)_{60}$ で表される触媒を実施例 1 と同様の方法で製造した。

ただし、硝酸コバルトは使用しなかった。

触媒の組成を表 1 に示す。

40

また、成分 (4) (式 (I) および (II) 中、E で表される元素) の原料を含む液、第 2 液の pH、加熱処理工程の条件、最後段の焼成条件、反応条件、アクリロニトリルの収率を表 2 に示す。

【0054】

[実施例 7]

組成が、 $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0.6}\text{Fe}_{1.1}\text{Ni}_{5.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Ce}_{0.4}\text{K}_{0.2}(\text{SiO}_2)_{40}$ で表される触媒を実施例 1 と同様の方法で製造した。

ただし、85%リン酸は使用せず、マンガンの原料として硝酸マンガンに混合して用いた。

また、pH は 2.2 に調整し、最終焼成温度は 640 とした。

50

触媒の組成を表 1 に示す。

また、成分 (4) (式 (I) および (I I) 中、E で表される元素) の原料を含む液、第 2 液の pH、加熱処理工程の条件、最後段の焼成条件、反応条件、アクリロニトリルの収率を表 2 に示す。

【 0 0 5 5 】

[実施例 8]

組成が、 $\text{Mo}_{1.0}\text{Bi}_{0.4}\text{Fe}_{4.3}\text{Ni}_{5.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.2}\text{Cr}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Nd}_{0.2}\text{K}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{Sb}_{3.5}\text{P}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{Rb}_{0.1}(\text{SiO}_2)_{40}$ で表される触媒を下記の要領で製造した。

純水 1 0 0 0 g にパラモリブデン酸アンモニウム 2 5 7 . 5 g を溶解した (A 液) 。

別途、3 . 3 % 硝酸 2 7 0 g に硝酸ピスマス 2 8 . 3 g、硝酸ニッケル 2 3 3 . 2 g、硝酸マンガン 2 0 . 9 g、硝酸銅 7 . 1 g、硝酸クロム 3 5 . 0 g、硝酸カリウム 1 . 5 g、オキシ硝酸ジルコニウム 3 . 9 g、硝酸ルビジウム 2 . 2 g を溶解した (B 液) 。

A 液に 8 5 % リン酸 3 . 4 g、ホウ酸 1 . 8 g、B 液を順次混合して第 1 液を調製した。続いて、この第 1 液に、純水 1 0 0 g に硝酸セリウム 2 5 . 3 g、硝酸ネオジム 1 2 . 8 g を溶解した液 (C 液)、2 0 % シリカゾル 1 7 5 2 . 2 g、純水 2 7 0 g に硝酸第二鉄 6 4 . 8 g、クエン酸 2 0 g を溶解した液 (D 液) を順次混合して第 2 液を調製した。

得られたスラリー状の第 2 液に 1 5 % アンモニア水を添加して、pH を 2 . 0 に調整したのち、9 9 で 1 . 5 時間加熱処理した。

加熱処理後のスラリー状の第 2 液に、別途後述の方法で調製した 4 0 % アンチモン酸鉄スラリー 2 9 0 . 5 g を添加した。

【 0 0 5 6 】

得られたスラリーを回転円盤式噴霧乾燥機で、入口温度を 3 3 0 、出口温度を 1 6 0 として噴霧乾燥した。この乾燥粒子を空気雰囲気中 2 5 0 で 2 時間、4 0 0 で 2 時間加熱処理し、最終的に 6 5 0 で 3 時間流動焼成した。

触媒の組成を表 1 に示す。

また、成分 (4) (式 (I) および (I I) 中、E で表される元素) の原料を含む液、第 2 液の pH、加熱処理工程の条件、最後段の焼成条件、反応条件、アクリロニトリルの収率を表 2 に示す。

【 0 0 5 7 】

なお、ここで用いたアンチモン酸鉄スラリーは、次の要領で調製した。

硝酸 (6 5 重量 %) 1 8 1 5 g と純水 1 0 0 6 g とを混合し、これに電解鉄粉 2 1 8 . 0 g を少しずつ加えた。鉄粉が完全に溶解した後、三酸化アンチモン粉末 6 2 5 . 7 g を混合し、攪拌しつつ 1 5 % アンモニア水を滴下し、pH を 1 . 8 に調整した。このスラリーを攪拌しつつ 9 8 で 3 時間加熱した。このスラリーを噴霧乾燥機により入口温度を 3 3 0 、出口温度を 1 6 0 として乾燥後、空気雰囲気中 2 5 0 で 2 時間、4 0 0 で 2 時間焼成した。さらに窒素気流中 8 5 0 で 3 時間焼成した。焼成後、粉碎し、純水と混合して 4 0 % アンチモン酸鉄スラリーとした。

以下の実施例でもこの様にして調製したアンチモン酸鉄スラリーを用いた。

【 0 0 5 8 】

[実施例 9]

組成が $\text{Mo}_{1.0}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{1.3}\text{Ni}_{4.0}\text{Co}_{2.0}\text{Cr}_{0.8}\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.1}\text{K}_{0.2}(\text{SiO}_2)_{40}$ で表される触媒を下記の要領で製造した。

純水 1 0 0 0 g にパラモリブデン酸アンモニウム 3 0 1 . 5 g を溶解した (A 液) 。

別途、3 . 3 % 硝酸 2 7 0 g に硝酸ピスマス 4 1 . 4 g、硝酸ニッケル 1 9 8 . 7 g、硝酸コバルト 9 9 . 4 g、硝酸クロム 5 4 . 7 g、硝酸カリウム 3 . 5 g を溶解した (B 液) 。

A 液に B 液を混合して第 1 液を調製し、続いてこの第 1 液に、純水 1 0 0 g に硝酸セリウム 3 7 . 1 g、硝酸ランタン 7 . 4 g を溶解した液 (C 液)、2 0 % シリカゾル 2 0 5 2 . 2 g を順次混合して第 2 液を調製した。

得られたスラリー状の第 2 液に、1 5 % アンモニア水を添加して pH 5 . 0 に調整したの

ち、99 で1.5時間加熱処理した。別途、純水270gに硝酸第二鉄89.7g、クエン酸20gを溶解した液(D液)を調製し、加熱処理後のスラリー状の第2液に混合した。

【0059】

得られたスラリーを回転円盤式噴霧乾燥機で、入口温度を330、出口温度を160として噴霧乾燥した。この乾燥粒子を空気雰囲気中250で2時間、400で2時間加熱処理し、最終的に660で3時間流動焼成した。

触媒の組成を表1に示す。

また、成分(4)(式(I)および(II)中、Eで表される元素)の原料を含む液、第2液のpH、加熱処理工程の条件、最後段の焼成条件、反応条件、アクリロニトリルの収率を表2に示す。

10

【0060】

[実施例10]

組成が $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0.6}\text{Fe}_{1.3}\text{Ni}_{2.0}\text{Co}_{3.5}\text{Cr}_{0.7}\text{Ce}_{0.6}\text{K}_{0.25}\text{P}_{0.2}(\text{SiO}_2)_{40}$ で表される触媒を実施例9と同様の方法で製造した。

ただし、硝酸ランタンは使用せず、リンの原料として85%リン酸をB液の前にA液に混合して用いた。また、pHは4.5に調整し、最終焼成温度は630とした。

触媒の組成を表1に示す。

また、成分(4)(式(I)および(II)中、Eで表される元素)の原料を含む液、第2液のpH、加熱処理工程の条件、最後段の焼成条件、反応条件、アクリロニトリルの収率を表2に示す。

20

【0061】

[実施例11]

組成が $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{4.9}\text{Ni}_{3.0}\text{Co}_{2.0}\text{Mg}_{1.0}\text{Cr}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{La}_{0.1}\text{K}_{0.2}\text{Sb}_{4.2}\text{P}_{0.3}(\text{SiO}_2)_{40}$ で表される触媒を下記の要領で製造した。

純水1000gにパラモリブデン酸アンモニウム253.5gを溶解した(A液)。

別途、3.3%硝酸270gに硝酸ビスマス34.9g、硝酸ニッケル125.3g、硝酸コバルト83.6g、硝酸マグネシウム36.8g、硝酸クロム34.5g、硝酸カリウム2.9gを溶解した(B液)。

A液に85%リン酸5.0g、B液を順次混合して第1液を調製した。続いて、この第1液に、純水100gに硝酸セリウム24.9g、硝酸ランタン6.2gを溶解した液(C液)、20%シリカゾル1725.3gを順次混合して第2液を調製した。このスラリー状の第2液に15%アンモニア水を添加してpHを5.2に調整したのち、99で1.5時間加熱処理した。別途、純水270gに硝酸第二鉄63.8g、クエン酸20gを溶解した液(D液)を調製し、加熱処理後のスラリー状の第2液に混合した。

30

さらに実施例7と同様にして調製した40%アンチモン酸鉄スラリー340.7gを混合した。

【0062】

得られたスラリーを回転円盤式噴霧乾燥機で、入口温度を330、出口温度を160として噴霧乾燥した。この乾燥粒子を空気雰囲気中250で2時間、400で2時間加熱処理し、最終的に650で3時間流動焼成した。

40

触媒の組成を表1に示す。

また、成分(4)(式(I)および(II)中、Eで表される元素)の原料を含む液、第2液のpH、加熱処理工程の条件、最後段の焼成条件、反応条件、アクリロニトリルの収率を表2に示す。

【0063】

[比較例1]

実施例1と同一組成の触媒を実施例1と同様の方法で製造した。ただし、硝酸セリウムはB液に混合した。

触媒の組成を表1に示す。

50

また、成分(4)(式(I)および(II)中、Eで表される元素)の原料を含む液、第2液のpH、加熱処理工程の条件、最後段の焼成条件、反応条件、アクリロニトリルの収率を表2に示す。

【0064】

[比較例2]

実施例3と同一組成の触媒を実施例3と同様の方法で製造した。ただし、硝酸セリウム、硝酸プラセオジウムはB液に混合した。

触媒の組成を表1に示す。

また、成分(4)(式(I)および(II)中、Eで表される元素)の原料を含む液、第2液のpH、加熱処理工程の条件、最後段の焼成条件、反応条件、アクリロニトリルの収率を表2に示す。

10

【0065】

[比較例3]

実施例4と同一組成の触媒を実施例4と同様の方法で製造した。ただし、硝酸セリウム、硝酸ランタンはB液に混合した。

触媒の組成を表1に示す。

また、成分(4)(式(I)および(II)中、Eで表される元素)の原料を含む液、第2液のpH、加熱処理工程の条件、最後段の焼成条件、反応条件、アクリロニトリルの収率を表2に示す。

【0066】

20

[比較例4]

実施例9と同一組成の触媒を実施例9と同様の方法で製造した。ただし、硝酸セリウム、硝酸ランタンはB液に混合した。

触媒の組成を表1に示す。

また、成分(4)(式(I)および(II)中、Eで表される元素)の原料を含む液、第2液のpH、加熱処理工程の条件、最後段の焼成条件、反応条件、アクリロニトリルの収率を表2に示す。

【0067】

以上の実施例および比較例で得られたアンモ酸化用触媒を用い、上記の反応条件下、プロピレンのアンモ酸化反応を行い、触媒評価した。その結果を表2に示した。

30

【0068】

【表1】

		触媒組成（原子比）																
		Mo	Bi	Fe	X			Cr	E		K	G	Sb	M		Z	SiO ₂	
実施例	1	10	0.6	1.3	Ni 5.5	Co 0.5		0.7	Ce 0.5		0.2				P 0.2			40
	2	10	1.0	1.5	Ni 4.0	Co 1.0	Mg 1.0	0.4	Ce 0.4	La 0.3	0.15	V 0.05						40
	3	10	0.8	0.9	Ni 3.0	Mg 2.0	Zn 0.5	0.8	Ce 0.3	Pr 0.1	0.25	W 0.1						50
	4	10	0.5	1.0	Ni 2.0	Co 4.0		1.0	Ce 0.4	La 0.2	0.1						Rb 0.1	40
	5	10	0.3	1.0	Ni 3.0	Co 3.0	Mg 1.0	0.5	Ce 0.4	La 0.4	0.15	Sm 0.1		Te 0.2		Cs 0.1		40
	6	10	0.5	1.1	Ni 6.0			0.6	Ce 0.5		0.2				P 0.2			60
	7	10	0.6	1.1	Ni 5.5	Co 0.5	Mn 0.2	0.8	Ce 0.4		0.2							40
	8	10	0.4	4.3	Ni 5.5	Mn 0.5	Cu 0.2	0.6	Ce 0.4	Nd 0.2	0.1	Zr 0.1	3.5	P 0.2	B 0.2	Rb 0.1		40
	9	10	0.5	1.3	Ni 4.0	Co 2.0		0.8	Ce 0.5	La 0.1	0.2							40
	10	10	0.6	1.3	Ni 2.0	Co 3.5		0.7	Ce 0.6		0.25				P 0.2			40
	11	10	0.5	4.9	Ni 3.0	Co 2.0	Mg 1.0	0.6	Ce 0.4	La 0.1	0.2		4.2	P 0.3				40
比較例	1	10	0.6	1.3	Ni 5.5	Co 0.5		0.7	Ce 0.5		0.2				P 0.2			40
	2	10	0.8	0.9	Ni 3.0	Mg 2.0	Zn 0.5	0.8	Ce 0.3	Pr 0.1	0.25	W 0.1						50
	3	10	0.5	1.0	Ni 2.0	Co 4.0		1.0	Ce 0.4	La 0.2	0.1						Rb 0.1	40
	4	10	0.5	1.3	Ni 4.0	Co 2.0		0.8	Ce 0.5	La 0.1	0.2							40

10

20

30

【 0 0 6 9 】

【 表 2 】

	E 成分 混合 方法	pH	加熱処理		焼成条件		反応条件		アクリロニトリル収率[%]			
			温度 [℃]	時間 [hr]	温度 [℃]	時間 [hr]	温度 [℃]	接触 時間 [sec.]	50h 後	500h 後	1000h 後	
実施例	1	C 液	2.0	99	1.5	650	3	440	3.0	82.9	82.5	81.7
	2	C 液	2.2	99	1.5	640	3	440	2.7	82.3	82.0	81.2
	3	C 液	2.0	99	1.5	640	3	440	3.2	83.1	82.4	81.2
	4	C 液	1.8	99	1.5	630	3	440	3.0	82.5	81.9	81.2
	5	C 液	2.0	99	1.5	640	3	440	3.0	82.6	81.8	81.1
	6	C 液	2.0	99	1.5	650	3	440	2.8	83.0	82.4	81.6
	7	C 液	2.2	99	1.5	640	3	440	2.6	82.7	82.1	81.0
	8	C 液	2.0	99	1.5	650	3	440	3.2	82.1	81.5	80.9
	9	C 液	5.0	99	1.5	660	3	440	3.0	82.8	82.3	81.6
	10	C 液	4.5	99	1.5	630	3	440	2.7	82.4	81.7	80.9
	11	C 液	5.2	99	1.5	650	3	440	3.2	82.5	81.9	81.1
比較例	1	B 液	2.0	99	1.5	650	3	440	3.0	83.0	81.9	80.8
	2	B 液	2.0	99	1.5	640	3	440	3.2	82.9	81.5	80.3
	3	B 液	2.0	99	1.5	630	3	440	3.0	82.3	80.8	79.7
	4	B 液	5.0	99	1.5	660	3	440	3.0	82.6	81.3	80.1

【 0 0 7 0 】

表 2 から明らかなように、実施例の方法で得られたアンモ酸化用触媒を使用すると、反応開始後 5 0 時間後のアクリロニトリル収率が良好なだけでなく、反応開始後 1 0 0 0 時間後の収率も高く維持されていた。一方、比較例で得られた触媒は、時間の経過に伴うアクリロニトリル収率の低下が大きかった。

【 0 0 7 1 】

【 発明の効果 】

以上説明したように本発明のアンモ酸化触媒の製造方法によれば、目的生成物の収率が高く、しかもその収率を長時間維持できる高性能触媒を製造することができる。

本発明の製造方法で得られるアンモ酸化用触媒は、特にプロピレンからのアクリロニトリルの合成に適している。

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
C 0 7 C 253/26 (2006.01) C 0 7 C 253/26
C 0 7 C 255/08 (2006.01) C 0 7 C 255/08

(74)代理人 100108453
弁理士 村山 靖彦
(72)発明者 宮氣 健一
神奈川県横浜市鶴見区大黒町 1 0 番 1 号 ダイヤニトリックス株式会社技術研究所内
(72)発明者 柳田 元男
神奈川県横浜市鶴見区大黒町 1 0 番 1 号 ダイヤニトリックス株式会社技術研究所内
(72)発明者 森 邦夫
神奈川県横浜市鶴見区大黒町 1 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社化成品開発研究所内

審査官 牟田 博一

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 0 3 7 6 3 1 (J P , A)
特開平 1 0 - 1 9 5 0 3 6 (J P , A)
特開平 0 3 - 0 2 1 3 4 6 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 1 8 7 7 7 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B01J 21/00 ~ 38/74
C07C 253/24