201737997

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201737997 A

(43)公開日： 中華民國 106 (2017) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：106114044 (22)申請日： 中華民國 106 (2017) 年 04 月 27 日

(51)Int. Cl.： *B01J37/04 (2006.01)* *B01J37/08 (2006.01)*
B01J23/887 (2006.01) *C07C253/26 (2006.01)*
C07C255/08 (2006.01)

(30)優先權：2016/04/27 日本 特願 2016-089582

(71)申請人：旭化成股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (JP)
日本

(72)發明人：相木彰太 AIKI, SHOTA (JP) ；福澤章喜 FUKUZAWA, AKIYOSHI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：2 共 46 頁

(54)名稱

氨氧化用觸媒之製造方法、及丙烯腈之製造方法

(57)摘要

本發明係一種氨氧化用觸媒之製造方法，其係包括如下步驟者： 成為觸媒之前驅物之前驅物漿料製備步驟； 自上述前驅物漿料獲得乾燥粒子之乾燥步驟；及 將上述乾燥粒子進行焙燒之焙燒步驟； 上述前驅物漿料製備步驟係將具有第一 pH 值之第一溶液或漿料與第二溶液或漿料進行混合而於混合完後獲得具有第二 pH 值之溶液或漿料之步驟； 於混合上述第二溶液或漿料中，混合液之 pH 值經過以第三 pH 值與第四 pH 值分別作為上限或下限之特定區間之時間為 1 ～ 70 秒；且 上述第三 pH 值與上述第四 pH 值設定於上述第一 pH 值與上述第二 pH 值之間。

20173700
專利案號：106114044
201737997
申請日：106/04/27
IPC分類：B01J 37/04 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
B01J 23/887 (2006.01)
C07C 253/26 (2006.01)
C07C 255/08 (2006.01)

【發明摘要】

【中文發明名稱】

氨氧化用觸媒之製造方法、及丙烯腈之製造方法

【中文】

本發明係一種氨氧化用觸媒之製造方法，其係包括如下步驟者：

成為觸媒之前驅物之前驅物漿料製備步驟；

自上述前驅物漿料獲得乾燥粒子之乾燥步驟；及

將上述乾燥粒子進行焙燒之焙燒步驟；

上述前驅物漿料製備步驟係將具有第一pH值之第一溶液或漿料與第二溶液或漿料進行混合而於混合完後獲得具有第二pH值之溶液或漿料之步驟；

於混合上述第二溶液或漿料中，混合液之pH值經過以第三pH值與第四pH值分別作為上限或下限之特定區間之時間為1～70秒；且

上述第三pH值與上述第四pH值設定於上述第一pH值與上述第二pH值之間。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

氨氧化用觸媒之製造方法、及丙烯腈之製造方法

【技術領域】

本發明係關於一種氨氧化用觸媒之製造方法、及丙烯腈之製造方法。

【先前技術】

於分子狀氧存在下使丙烯與氨反應而製造丙烯腈之反應作為「氨氧化反應」而為人所知，該反應用作丙烯腈之工業製法。

於該反應中，為了達成良好之丙烯腈產率，可利用觸媒。例如，以Mo-Bi-Fe或Fe-Sb為必需成分之觸媒於工業上大量使用。為了達成更良好之丙烯腈產率，已知有不僅添加有此種必需成分而且添加有其他元素之觸媒(例如，參照專利文獻1及2)。

另一方面，構成觸媒之元素成分雖為共用，但亦正進行藉由對製備觸媒之步驟加以改良而使丙烯腈之產率提昇之嘗試。於專利文獻3中揭示有將漿料調整至pH值5以下並於50～120℃下進行加熱處理之方法，於專利文獻4中揭示有將漿料調整至pH值6以上並於50～120℃下進行加熱處理之方法等。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本專利特開2013-169482號公報

專利文獻2：日本專利特開2008-212779號公報

專利文獻3：日本專利特開平1-265068號公報

專利文獻4：日本專利特開2000-42414號公報

【發明內容】

發明所欲解決之問題

於氨氧化用觸媒之開發中，截至目前為止在反覆地進行金屬組成之變更，近年來，僅靠組成之改良難以達成較大之產率之提昇。相對於此，由於製備觸媒之步驟之改良，丙烯腈產率雖正緩慢地提昇，但並未獲得一定能夠令人滿意之產率。

本發明係鑒於上述問題點而完成者，目的在於提供一種顯示出較高之丙烯腈產率之氨氧化用觸媒之製造方法、以及丙烯腈之製造方法。

解決問題之技術手段

本發明者等人為了解決上述課題進行了研究，結果發現：於成為觸媒之前驅物之前驅物漿料製備步驟中，於將具有第一pH值之第一溶液或漿料與第二溶液或漿料進行混合之步驟中，將混合液經過特定之pH值範圍之時間調整為特定之範圍的觸媒之製造方法可解決上述問題，從而完成本發明。

即本發明如下。

[1]一種氨氧化用觸媒之製造方法，其係具有如下步驟者：

成為觸媒之前驅物之前驅物漿料製備步驟；

自上述前驅物漿料獲得乾燥粒子之乾燥步驟；及

將上述乾燥粒子進行焙燒之焙燒步驟；且

上述前驅物漿料製備步驟係將具有第一pH值之第一溶液或漿料與第二溶液或漿料進行混合而於混合完後獲得具有第二pH值之溶液或漿料之步驟；

於混合上述第二溶液或漿料中，混合液之pH值經過以第三pH值與第四pH值分別作為上限或下限之特定區間之時間為1～70秒；

上述第三pH值與上述第四pH值設定於上述第一pH值與上述第二pH值之間。

[2]如上述[1]記載之氨氧化用觸媒之製造方法，其中上述前驅物漿料製備步驟係藉由向至少包含鉬之第一溶液或漿料混合至少包含鉍及鐵之第二溶液或漿料而獲得前驅物漿料之步驟，且混合上述第二溶液或漿料之前之上述第一溶液或漿料之pH值為5.5～7.0之範圍內，混合完上述第二溶液或漿料之後之上述第一溶液或漿料之pH值為0.1～1.9之範圍內，於混合上述第二溶液或漿料中，混合液之pH值經過4.0～2.0之範圍之時間為1～70秒。

[3]如上述[1]記載之氨氧化用觸媒之製造方法，其中上述前驅物漿料製備步驟係向至少包含鉍及鐵之第一溶液或漿料混合至少包含鉬之第二溶液或漿料而獲得前驅物漿料之步驟，且混合上述第二溶液或漿料之前之上述第一溶液或漿料之pH值為0.1～0.5之範圍內，混合完上述第二溶液或漿料之後之上述第一溶液或漿料之pH值為0.7～1.9之範圍內，於混合上述第二溶液或漿料中，混合液之pH值經過0.5～0.7之範圍之時間為1～70秒。

[4]如上述[1]～[3]中任一項記載之氨氧化用觸媒之製造方法，其中於上述前驅物漿料之體積為10 L以上，且於將於混合上述第二溶液或漿料中距添加上述第二溶液或漿料之位置最近之容器內之最外周之位置之上述混合液之pH值經過上述特定區間之時間設為第一時間、將於混合上述第二溶液或漿料中距添加上述第二溶液或漿料之位置最遠之容器內之最外周之位置之上述混合液之pH值經過上述特定區間之時間設為第二時間時，

上述第一時間為1～70秒之範圍內，且上述第二時間相對於上述第一時間之比為3以下。

[5]如上述[2]～[4]中任一項記載之氨氧化用觸媒之製造方法，其中於上述前驅物漿料製備步驟中，上述至少包含鉬之溶液或漿料至少包含二氧化矽。

[6]如上述[1]～[5]中任一項記載之氨氧化用觸媒之製造方法，其中上述氨氧化用觸媒包含含有具有下述通式(1)所表示之組成之金屬氧化物及二氧化矽之載體。

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

(式(1)中，X表示選自鎳、鈷、鎂、鈣、鋅、鍶、鋇之1種以上之元素，Y表示選自鈰、鉻、鑭、釹、釔、鐠、釤、鋁、鎵及銦之1種以上之元素，Z表示選自鉀、銣及銫之1種以上之元素，且$0.1 \leqq a \leqq 2.0$，$0.1 \leqq b \leqq 3.0$，$0.1 \leqq c \leqq 10.0$，$0.1 \leqq d \leqq 3.0$，$0.01 \leqq e \leqq 2.0$，f為滿足存在之其他元素之原子價要求所需要之氧之原子數)

[7]一種丙烯腈之製造方法，其係使丙烯與分子狀氧及氨進行反應而製造丙烯腈之方法，且該方法使用利用如上述[1]～[6]中任一項記載之方法所製造之氨氧化用觸媒。

發明之效果

根據本發明，能夠提供一種於丙烯之氨氧化反應中顯示出較高之丙烯腈產率、及較高之丙烯活性之氨氧化用觸媒之製造方法、以及高產率之丙烯腈之製造方法。

【圖式簡單說明】

圖1係表示由測定位置而帶來之pH值之變化之差異的概念圖。

圖2係概略性地表示實施例1及實施例21之容器內之第二溶液之滴加位置與pH值之測定位置之圖。

【實施方式】

以下，針對用於實施本發明之形態(以下，簡稱為「本實施形態」)進行說明，但本發明並不限定於下述實施形態，可於不脫離其主旨之範圍內進行各種變化。

[氨氧化用觸媒之製造方法]

本實施形態之氨氧化用觸媒之製造方法係具有如下步驟者：

成為觸媒之前驅物之前驅物漿料製備步驟；

自上述前驅物漿料獲得乾燥粒子之乾燥步驟；及

將上述乾燥粒子進行焙燒之焙燒步驟；且

上述前驅物漿料製備步驟係將具有第一pH值之第一溶液或漿料與第二溶液或漿料進行混合而於混合完後獲得具有第二pH值之溶液或漿料之步驟；

於混合上述第二溶液或漿料中，混合液之pH值經過以第三pH值與第四pH值分別作為上限或下限之特定區間之時間為1～70秒；

上述第三pH值與上述第四pH值設定於上述第一pH值與上述第二pH值之間。

此處，所謂「設定於……之間」，亦包含如下情況：上述第三pH值與上述第四pH值變得與上述第一pH值或上述第二pH值之值相同。

本實施形態之氨氧化用觸媒之製造方法之較佳之態樣為：上述前驅物漿料製備步驟係藉由向至少包含鉬之第一溶液或漿料混合至少包含鉍及鐵之第二溶液或漿料而獲得前驅物漿料之步驟，且混合上述第二溶液或漿

料之前之上述第一溶液或漿料之pH值為5.5～7.0之範圍內，混合完上述第二溶液或漿料之後之上述第一溶液或漿料之pH值為0.1～1.9之範圍內，於混合上述第二溶液或漿料中，混合液之pH值經過4.0～2.0之範圍之時間為1～70秒。將該製造方法設為「第一製備方法」。

作為第一製備方法中之具有第一pH值之第一溶液或漿料所包含之金屬，例如可列舉鉬等。

作為第一pH值，較佳為5.5～6.7，更佳為5.6～6.5，進而較佳為5.7～6.3。

作為第一製備方法中之第二溶液或漿料所包含之金屬，例如可列舉鉍、鐵、鎳等。

作為第一製備方法中之第二pH值，較佳為0.2～1.8，更佳為0.3～1.6，進而較佳為0.4～1.4。

又，本實施形態之氨氧化用觸媒之製造方法之另一較佳之態樣為：上述前驅物漿料製備步驟係向至少包含鉍及鐵之第一溶液或漿料混合至少包含鉬之第二溶液或漿料而獲得前驅物漿料之步驟，且混合上述第二溶液或漿料之前之上述第一溶液或漿料之pH值為0.1～0.5之範圍內，混合完上述第二溶液或漿料之後之上述第一溶液或漿料之pH值為0.7～1.9之範圍內，於混合上述第二溶液或漿料中，混合液之pH值經過0.5～0.7之範圍之時間為1～70秒。將該製造方法設為「第二製備方法」。

作為第二製備方法中之具有第一pH值之第一溶液或漿料所包含之金屬，例如可列舉鉍、鐵、鎳等。

作為第一pH值，較佳為0.15～0.45，更佳為0.20～0.40，進而較佳為0.25～0.35。

作為第二製備方法中之第二溶液或漿料所包含之金屬，例如可列舉鉬等。

作為第二製備方法中之第二pH值，較佳為0.8～1.8，更佳為0.9～1.6，進而較佳為1.0～1.4。

於本實施形態之製造方法中，於混合上述第二溶液或漿料中，將混合液之pH值經過以第三pH值與第四pH值分別作為上限或下限之特定區間之時間調整為1～70秒。此處，所謂「混合液之pH值」，係表示於混合第二溶液或漿料時之第二溶液或漿料與第一溶液或漿料之混合液之pH值。

混合液之pH值經過特定區間之時間為1～70秒，較佳為4～65秒，更佳為10～60秒，進而較佳為15～55秒。若混合液之pH值經過特定區間之時間未達1秒，則無法達成充分之混合，若超過70秒，則鉍或鐵等會凝集，因此任一情形時所獲得之觸媒之丙烯腈產率均會變低。

混合液之pH值經過特定區間之時間可藉由對第一溶液或漿料滴加第二溶液或漿料之速度而進行調整。

上述至少包含鉬之溶液或漿料較佳為進而包含二氧化矽。

藉由本實施形態之製造方法所製造之氨氧化用觸媒由於具有上述構成而顯示出較高之丙烯腈選擇率。針對該情況，本發明者等人研究如下。

氨氧化反應中之活性部位為包含鉍之鉬酸鹽，但僅利用鉬酸鹽難以獲得較高之丙烯腈選擇率。認為藉由包含鉍之鉬酸鹽與包含鐵之鉬酸鹽、包含其他金屬之鉬酸鹽進行複合化，丙烯腈選擇率會提昇。然而，認為：於向至少包含鉬之溶液或漿料投入至少包含鉍及鐵之溶液或漿料之漿料製備方法中，於混合液所經過之pH值2.0～4.0之範圍中，漿料中之鉍離子會發生沈澱、凝集，形成難以與其他金屬形成複合氧化物之前驅物形態。

又，認為：於向至少包含鉍及鐵之溶液或漿料投入至少包含鉬及二氧化矽之溶液或漿料之漿料製備方法中，於混合液所經過之pH值0.5～0.7之範圍中，漿料中之鐵之凝集會進展，形成難以與其他金屬形成複合氧化物之前驅物形態。

又，作為氨氧化用觸媒之載體，就丙烯腈之選擇性降低較小、可使觸媒之耐磨耗性、粒子強度較大地提昇之觀點而言，較佳為使用二氧化矽。

作為於第一製備方法中添加二氧化矽之時機，較佳為與至少包含鉬之溶液或漿料混合。此時，可向包含鉬之溶液或漿料投入二氧化矽，亦可向二氧化矽投入至少包含鉬之溶液或漿料。其後，較佳為向至少包含鉬及二氧化矽之溶液或漿料投入至少包含鉍及鐵之溶液或漿料。此時，至少包含鉬及二氧化矽之溶液或漿料之pH值自5.5～7.0變化為0.1～1.9。此時，漿料經過被認為是二氧化矽之等電點之pH值2.0～4.0。於等電點中，二氧化矽粒子不均勻地凝集，其可成為使丙烯腈選擇率下降之分解活性部位。

作為於第二製備方法中添加二氧化矽之時機，較佳為與至少包含鉬之溶液或漿料混合。此時，可向包含鉬之溶液或漿料投入二氧化矽，亦可向二氧化矽投入至少包含鉬之溶液或漿料。其後，較佳為向至少包含鉍及鐵之溶液或漿料投入至少包含鉬及二氧化矽之溶液或漿料。此時，至少包含鉍及鐵之溶液或漿料之pH值自0.1～0.5變化為0.7～1.9。

即，於前驅物漿料製備步驟中，於抑制鉍之凝集、或鐵之凝集之後使用二氧化矽之情形時，認為藉由對等電點中之二氧化矽粒子之凝集進行抑制可使丙烯腈選擇率提昇。

但是，上述作用機制為推定，並不限定於此。

以下，針對本實施形態之氨氧化用觸媒之製造方法，進一步詳細地進行說明。

(組成)

本實施形態之氨氧化用觸媒包含鉬、鉍、及鐵。鉬擔負作為丙烯之吸附部位及氨之活化部位之作用。又，鉍擔負使丙烯活化、奪α位氫使π烯丙基種生成之作用。進而，鐵擔負藉由3價/2價之氧化還原將存在於氣相之氧氣供給至觸媒活性部位之作用。

此外，作為本實施形態所製造之氨氧化用觸媒中可包含之任意成分，並無特別限定，例如可列舉：選自鎳、鈷、鎂、鈣、鋅、鋇、錫之1種以上之元素X、選自鈰、鉻、鑭、釹、釔、鐠、釤、鋁、鎵及銦之1種以上之元素Y、選自由鉀、銣、及銫所組成之群之1種以上之元素Z。又，元素X擔負如下作用：形成具有適度之晶格缺陷之鉬酸鹽，使氧氣順利地於主體內移動。元素Y與鐵相同，能夠擔負觸媒中之氧化還原功能。進而，元素Z能夠擔負如下作用：藉由對存在於觸媒表面之酸點進行封阻，而抑制主產物、原料之分解反應。

氨氧化用觸媒較佳為具有下述通式(1)所表示之組成。藉由具有此種組成，存在丙烯腈選擇率進一步提昇之傾向。

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

式(1)中，X表示選自鎳、鈷、鎂、鈣、鋅、鋇、錫之1種以上之元素，Y表示選自鈰、鉻、鑭、釹、釔、鐠、釤、鋁、鎵及銦之1種以上之元素，Z表示選自鉀、銣及銫之1種以上之元素。

a表示鉍相對於鉬12原子之原子比，且$0.1 \leqq a \leqq 2.0$，較佳為$0.15 \leqq a \leqq 1.0$，更佳為$0.2 \leqq a \leqq 0.7$。

b表示鐵相對於鉬12原子之原子比，且0.1≦b≦3.0，較佳為0.5≦b≦2.5，更佳為1.0≦b≦2.0。

c表示X相對於鉬12原子之原子比，且0.1≦c≦10.0，較佳為3.0≦c≦9.0，更佳為5.0≦c≦8.5。

d表示Y相對於鉬12原子之原子比，且0.1≦d≦3.0，較佳為0.2≦d≦2.0，更佳為0.3≦d≦1.5。

e表示Z相對於鉬12原子之原子比，且0.01≦e≦2.0，較佳為0.05≦e≦1.0。

f表示氧相對於鉬12原子之原子比，為滿足存在之其他元素之原子價要求所需要之氧之原子數。

於工業上製造丙烯腈之情形時，一般選擇藉由反應氣體使觸媒流動之流體床反應。因此，氨氧化用觸媒較佳為具有一定以上之強度。就此種觀點而言，氨氧化用觸媒可擔載於載體。作為氨氧化用觸媒之載體，例如可列舉二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦、氧化鋯等氧化物。該等之中，就丙烯腈之選擇性降低較小、可使觸媒之耐磨耗性、粒子強度較大地提昇之觀點而言，二氧化矽適合作為載體。

關於載體之含量，相對於氨氧化用觸媒與載體之合計質量，較佳為30～70質量%，更佳為35～65質量%。藉由載體之含量為30質量%以上，存在觸媒之耐磨耗性、粒子強度進一步提昇之傾向。又，藉由載體之含量為70質量%以下，存在丙烯腈選擇性進一步提昇之傾向。

作為用作載體之二氧化矽之原料，並無特別限定，較佳為二氧化矽溶膠。二氧化矽溶膠所包含之二氧化矽之一次粒徑並無特別限定，可將不同之一次粒徑之二氧化矽混合使用。

[氨氧化用觸媒之製造方法]

本實施形態之氨氧化用觸媒之製造方法具有如下步驟：前驅物漿料製備步驟(步驟(i))，其係製備包含鉬、鉍、及鐵之前驅物漿料；乾燥步驟(步驟(ii))，其係將上述前驅物漿料進行噴霧乾燥，而獲得乾燥粒子；及焙燒步驟(步驟(iii))，其係將上述乾燥粒子進行焙燒。

[步驟(i)]

步驟(i)係製備包含鉬、鉍、及鐵之前驅物漿料之步驟。此時，亦可視需要進而混合水、二氧化矽、羧酸。於步驟(i)中，例如可藉由向至少包含鉬之溶液或漿料投入至少包含鉍及鐵之溶液或漿料之第一製備方法、或向至少包含鉍及鐵之溶液或漿料投入至少包含鉬之溶液或漿料之第二製備方法而獲得前驅物漿料。

於一面攪拌至少包含鉬之溶液或漿料(以下，亦將投入之側之溶液或漿料稱為「第一溶液」)一面投入至少包含鉍及鐵之溶液或漿料(以下，亦將投入之側之溶液或漿料稱為「第二溶液」)之第一製備方法中，於向第一溶液混合第二溶液之步驟中，於混合液之pH值自5.5～7.0(混合第二溶液之前之第一溶液之pH值)變化為0.1～1.9(向第一溶液混合完第二溶液之後之混合液之pH值)時，pH值經過2.0～4.0之區間(以下亦稱為「第一區間」)之時間為1～70秒，較佳為4～65秒，更佳為10～60秒，進而較佳為15～55秒。藉由經過第一區間之時間為70秒以下，得以抑制二氧化矽、鉍之凝集，可獲得具有良好之丙烯腈產率之觸媒。又，藉由經過第一區間之時間為1秒以上，能夠製成經充分地混合之前驅物漿料。

另一方面，於一面攪拌至少包含鉍、鐵之溶液或漿料一面投入至少包含鉬之溶液或漿料之第二製備方法中，於向第一溶液混合第二溶液之步

驟中，於混合液之pH值自0.1～0.5變化為0.7～1.9時，pH值經過0.5～0.7之區間(以下，亦稱為「第二區間」)之時間為1～70秒，較佳為4～65秒，更佳為10～60秒，進而較佳為15～55秒。藉由經過第二區間之時間為70秒以下，得以抑制鐵之凝集，可獲得具有良好之丙烯腈產率之觸媒。又，藉由經過第二區間之時間為1秒以上，能夠製成經充分地混合之前驅物漿料。

混合液之pH值經過第一區間或第二區間(以下，亦合併稱為「特定區間」)之時間可利用向第一溶液滴加第二溶液之速度進行調整。將第一溶液與第二溶液進行混合時之液溫較佳為30～50℃，更佳為35～45℃。

若前驅物漿料之製備規模變大，則關於經過上述特定區間之時間之值，於容器內之各位置容易產生差異。作為產生差異之一原因，例如可列舉：於添加有第一溶液之容器中設置攪拌裝置之情形時，因2個裝置會進行物理干涉而難以將第二溶液之滴加裝置設定於與上述攪拌裝置平面上相同之位置。為了減小該差異，需要使第二溶液之投入速度、投入方法、攪拌動力、容器形狀適當。認為藉由使經過上述特定區間之時間之差異變小，得以促進漿料中之金屬粒子、二氧化矽粒子之微分散，使觸媒之丙烯腈選擇率提昇。

關於前驅物漿料之pH值測定之垂直位置，於將自攪拌容器之底面至將第一溶液添加至攪拌容器時之液面之高度設為A時，設定為距底面1/3A之距離。又，關於前驅物漿料之pH值測定之水平位置，係自投入第二溶液之位置於複數個位置設定包含如下至少2處：於將上述第二溶液與第一溶液混合時，距添加上述第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置；最遠之該容器內之最外周之位置。於攪拌容器之形狀為圓筒形之情形

時，相當於後述實施例1，於圖2所示之位置進行設定。於攪拌容器之底面之形狀為曲面例如為球面之情形時，將上述「攪拌容器之底面」換讀成「攪拌容器之底點」。

此處，將上述最近之該容器內之最外周之位置之pH值經過特定區間之時間設為第一時間，將上述最遠之該容器內之最外周之位置之pH值經過特定區間之時間設為第二時間。

圖1係表示於第一製備方法中由容器內之測定位置而帶來之pH值之變化之差異的概念圖。係表示：於將距添加上述第二溶液或漿料之位置最近之容器內之最外周之位置設為測定位置1、將距添加上述第二溶液或漿料之位置最遠之容器內之最外周之位置設為測定位置2時，各測定位置之pH值之變化可能產生差異。

於第二溶液之滴加位置、及/或攪拌位置具有複數個之情形時，於能夠利用幾何關係確定pH值之變化最快之位置及最慢之位置之情形時，於該等位置進行測定。另一方面，於利用幾何配置無法確定之情形時，對容器內之最外周之複數個位置進行採樣，確定該等之中pH值之變化最快之位置及最慢之位置。

於前驅物漿料之體積較大之情形時，例如為10 L以上之情形時，第二時間相對於第一時間之比(第二時間/第一時間)較佳為設為3以下。於採用之裝置及條件下，於上述比之值超過3之情形時，可藉由選自由提高攪拌速度、降低第二液之滴加速度、將攪拌葉片增大或設為複數個、及將第二溶液之滴加位置設為複數個所組成之群中之1種以上之方法而減小上述比。

即，本實施形態之氨氧化用觸媒之製造方法包含如下氨氧化用觸媒

之製造方法，該方法中上述前驅物漿料之體積為10 L以上，且於將於混合上述第二溶液或漿料中距添加上述第二溶液或漿料之位置最近之容器內之最外周之位置之上述混合液之pH值經過上述特定區間之時間設為第一時間、將於混合上述第二溶液或漿料中距添加上述第二溶液或漿料之位置最遠之容器內之最外周之位置之上述混合液之pH值經過上述特定區間之時間設為第二時間時，上述第一時間為1～70秒之範圍內，且上述第二時間相對於上述第一時間之比為3以下。

再者，於前驅物漿料體積未達10 L且確認到第一時間與第二時間未產生較大之差之情形時，可將第一時間規定為經過特定區間之時間。

於將第二溶液投入至容器內時，投入噴嘴之數並無特別限定。又，就使漿料之pH值變化均一之觀點而言，於投入溶液或漿料時，對漿料進行混合之攪拌動力較佳為0.02 kW/m^{3}以上，更佳為0.08 kW/m^{3}以上。進而，就相同之觀點而言，作為攪拌容器，較佳為橫截面為圓形之容器。

前驅物漿料之製備所使用之各成分之原料較佳為可溶於水或硝酸之鹽。作為鉬、鉍、鐵之各元素之原料，並無特別限定，例如可列舉：可溶於水或硝酸之銨鹽、硝酸鹽、鹽酸鹽、硫酸鹽、有機酸鹽、無機鹽。尤其是作為鉬之原料，較佳為銨鹽。又，作為鉍、鐵之原料，較佳為各者之硝酸鹽。硝酸鹽除容易處理以外，於不會出現於使用鹽酸鹽之情形時產生之氯之殘留、或於使用硫酸鹽之情形時產生之硫之殘留的方面而言亦較佳。作為各成分之原料之具體例，可列舉仲鉬酸銨、硝酸鉍、硝酸鐵(III)。

作為二氧化矽原料，較佳為二氧化矽溶膠。未混合有其他成分之原料狀態之二氧化矽溶膠之較佳之濃度為10～50質量%。

於前驅物漿料中亦可視需要添加羧酸化合物。羧酸係代表性之配位

性有機化合物，認為藉由與金屬成分進行鍵結而促進金屬成分之高分散化。作為羧酸化合物，並無特別限定，較佳為二元以上之多元羧酸，例如可列舉草酸、酒石酸、琥珀酸、蘋果酸、檸檬酸。該等之中，較佳為草酸及酒石酸，更佳為草酸。

[步驟(ii)]

步驟(ii)係將前驅物漿料進行乾燥而成形之步驟。較佳為將前驅物漿料進行噴霧乾燥而獲得乾燥粒子之步驟。可藉由將前驅物漿料進行噴霧乾燥而獲得適合於流動層反應之球形微粒子。作為噴霧乾燥裝置，可使用旋轉圓盤式、噴嘴式等普通之噴霧乾燥裝置。可藉由對噴霧乾燥條件進行調節而對觸媒之粒徑進行調整。於用作流動層觸媒之情形時，觸媒之粒徑較佳為25～180 μm。若對用以獲得具有較佳之粒徑之觸媒粒子之條件之一例進行記載，則可列舉使用設置於乾燥器上部之中央之具備盤型轉子之離心式噴霧化裝置，將乾燥器之入口空氣溫度保持於180～250℃、將出口溫度保持於100～150℃進行之噴霧乾燥。

[步驟(iii)]

步驟(iii)係將藉由乾燥所獲得之乾燥粒子等成形體進行焙燒之步驟。由於乾燥粒子可能含有硝酸，故而較佳為於焙燒之前進行脫硝處理。脫硝處理較佳為以150～450℃進行1.5～3小時之加熱。焙燒可於空氣環境下進行。焙燒溫度較佳為550～650℃。藉由使焙燒溫度為550℃以上，有結晶成長充分地進行，所獲得之觸媒之丙烯腈選擇性進一步提昇之傾向。又，藉由使焙燒溫度為650℃以下，有所獲得之觸媒之表面積增大，丙烯之反應活性進一步提昇之傾向。

[丙烯腈之製造方法]

本實施形態之丙烯腈之製造方法具有如下反應步驟：於上述氨氧化用觸媒之存在下，使丙烯與分子狀氧、及氨進行反應而製造丙烯腈。

藉由氨氧化反應之丙烯腈之製造可藉由固定床反應器或流體床反應器而實施。該等之中，就有效率地去除反應時產生之熱、提高丙烯腈之產率之觀點而言，較佳為流體床反應器。

作為氨氧化反應之原料之丙烯及氨未必必須為高純度，可使用工業級者。原料氣體中之丙烯與氨及氧之莫耳比(丙烯/氨/氧)較佳為1.0/1.0～1.5/1.6～2.2。

反應溫度較佳為380～480℃。又，反應壓力較佳為常壓～0.3 MPa。原料氣體與觸媒之接觸時間較佳為2～7秒，更佳為3～6秒。

實施例

以下揭示實施例對本實施形態進一步詳細地進行說明，但本實施形態並不受以下記載之實施例所限制。再者，實施例及比較例記載之觸媒組成為與各元素之添加組成相同之值。

[實施例1]

按照以下程序製造將金屬成分之組成由$Mo_{12.00}Bi_{0.37}Fe_{1.53}Co_{4.11}Ni_{3.30}Ce_{0.81}Rb_{0.14}$所表示之金屬氧化物擔載於40質量%之二氧化矽而成之觸媒。

首先，向包含30質量%之SiO_2之二氧化矽溶膠1333 g中添加溶解於水200 g之草酸二水合物25.0 g，並於攪拌下添加溶解於866.3 g之水之481.9 g之仲鉬酸銨[$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$]，而獲得包含鉬及二氧化矽之第一溶液。將第一溶液添加至附攪拌裝置之5容積升之容器，並設置pH值記錄計(DKK-TOA股份有限公司 HM-30P)。將液溫調整為40℃，其後，

對第一溶液之pH值進行測定，結果為5.72(第一pH值)。

繼而，使41.1 g之硝酸鉍[$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$]、140.6 g之硝酸鐵[$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$]、272.3 g之硝酸鈷[$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$]、218.2 g之硝酸鎳[$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$]、80.3 g之硝酸鈰[$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$]、4.81 g之硝酸銣[$RbNO_3$]溶解於16.6質量%之硝酸393.8 g，而獲得第二溶液，並將液溫調整為40℃。

一面利用設置於容器之中央之攪拌葉片攪拌第一溶液且以49.5 g/sec之速度滴加第二溶液一面進行混合而獲得漿料。混合完後之前驅物漿料之pH值為1.02(第二pH值)。藉由pH值記錄計(DKK-TOA股份有限公司，HM-30P)測得之結果為，此時距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0(第四pH值)～4.0(第三pH值)之範圍之時間為5秒(第一時間)。距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為5秒(第二時間)。前驅物漿料之體積為3.1升。

圖2之俯視圖及側視圖係概略性地表示容器內之第二溶液之滴加位置及pH值之測定位置者。圖2之測定位置1表示距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置，測定位置2表示距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置。

使用旋轉圓盤式之噴霧乾燥器使所獲得之前驅物漿料乾燥。此時，將乾燥機入口之空氣溫度設為230℃，將出口之空氣溫度設為110℃。又，將圓盤之轉數設定為12500轉/min。

將所獲得之乾燥體於200℃下保持5分鐘，以2.5℃/min自200℃升溫至450℃，並於450℃下保持20分鐘，藉此進行脫硝。將所獲得之脫硝粉

以590℃焙燒2小時而獲得觸媒。

[實施例2]

距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為25秒，距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為25秒，除此以外，以與實施例1相同之方式製造觸媒。此時，向第一溶液滴加第二溶液之速度為9.9 g/sec。

[實施例3]

距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為45秒，距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為45秒，除此以外，以與實施例1相同之方式製造觸媒。此時，向第一溶液滴加第二溶液之速度為5.5 g/sec。

[實施例4]

距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為65秒，距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為65秒，除此以外，以與實施例1相同之方式製造觸媒。此時，向第一溶液滴加第二溶液之速度為3.8 g/sec。

[實施例5]

按照以下順序製造將金屬成分之組成為$Mo_{12.00}Bi_{0.39}Fe_{1.60}Ni_{6.97}Mg_{0.77}Ce_{0.63}Rb_{0.17}$所表示之金屬氧化物擔載於40質量%之二氧化矽而成之觸媒。

首先，向包含30質量%之SiO_2之二氧化矽溶膠1333 g中添加溶解於水200 g之草酸二水合物25.0 g，並於攪拌下添加溶解於873.5 g之水之485.9 g之仲鉬酸銨[$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$]，而獲得包含鉬及二氧化矽之第一溶液。與實施例1相同地將液溫調整為40℃，其後，對第一溶液之pH值進行測定，結果為5.76。

繼而，使43.1 g之硝酸鉍[$Bi(NO_3)_3\cdot 5H_2O$]、148.0 g之硝酸鐵[$Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$]、464.7 g之硝酸鎳[$Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$]、45.5 g之硝酸鎂[$Mg(NO_3)_2\cdot 6H_2O$]、62.6 g之硝酸鈰[$Ce(NO_3)_3\cdot 6H_2O$]、5.89 g之硝酸銣[$RbNO_3$]溶解於16.6質量%之硝酸396.7 g，而獲得第二溶液，並將液溫調整為40℃。

一面以49.5 g/sec之速度向第一溶液滴加第二溶液一面進行混合，而獲得漿料。混合完後之前驅物漿料之pH值為1.04。藉由pH值記錄計(DKK-TOA股份有限公司，HM-30P)測得之結果為，此時距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為5秒。距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為5秒。前驅物漿料之體積為3.1升。

使用旋轉圓盤式之噴霧乾燥器使所獲得之前驅物漿料乾燥。此時，將乾燥機入口之空氣溫度設為230℃，將出口之空氣溫度設為110℃。又，將圓盤之轉數設定為12500轉/min。

將所獲得之乾燥體於200℃下保持5分鐘，以2.5℃/min自200℃升溫至450℃，並於450℃下保持20分鐘，藉此進行脫硝。將所獲得之脫硝粉於580℃下焙燒2小時，而獲得觸媒。

[實施例6]

距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為25秒，距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為25秒，除此以外，以與實施例5相同之方式製造觸媒。此時，向第一溶液滴加第二溶液之速度為9.9 g/sec。

[實施例7]

距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為45秒，距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為45秒，除此以外，以與實施例5相同之方式製造觸媒。此時，向第一溶液滴加第二溶液之速度為5.5 g/sec。

[實施例8]

距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為65秒，距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為65秒，除此以外，以與實施例5相同之方式製造觸媒。此時，向第一溶液滴加第二溶液之速度為3.8 g/sec。

[實施例9]

按照以下順序製造將金屬成分之組成為$Mo_{12.00}Bi_{0.34}Fe_{1.60}Co_{4.30}Ni_{3.45}Ce_{0.68}Rb_{0.16}$所表示之金屬氧化物擔載於42質量%之二氧化矽而成之觸媒。

首先，向包含30質量%之SiO_2之二氧化矽溶膠1400 g中添加溶解於

水200 g之草酸二水合物25.0 g，並於攪拌下添加溶解於836.85 g之水之465.5 g之仲鉬酸銨[$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$]，而獲得包含鉬及二氧化矽之第一溶液。與實施例1相同地將液溫調整為40℃，其後，對第一溶液之pH值進行測定，結果為5.81。

繼而，使36.1 g之硝酸鉍[$Bi(NO_3)_3\cdot 5H_2O$]、141.6 g之硝酸鐵[$Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$]、275.1 g之硝酸鈷[$Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$]、219.9 g之硝酸鎳[$Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$]、64.6 g之硝酸鈰[$Ce(NO_3)_3\cdot 6H_2O$]、5.33 g之硝酸銣[$RbNO_3$]溶解於16.6質量%之硝酸394.5 g，而獲得第二溶液，並將液溫調整為40℃。

一面以49.5 g/sec之速度向第一溶液滴加第二溶液一面進行混合，而獲得漿料。混合完後之前驅物漿料之pH值為1.05。藉由pH值記錄計(DKK-TOA股份有限公司，HM-30P)測得之結果為，此時距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為5秒。距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為5秒。前驅物漿料之體積為3.1升。

使用旋轉圓盤式之噴霧乾燥器使所獲得之前驅物漿料乾燥。此時，將乾燥機入口之空氣溫度設為230℃，將出口之空氣溫度設為110℃。又，將圓盤之轉數設定為12500轉/min。

將所獲得之乾燥體於200℃下保持5分鐘，以2.5℃/min自200℃升溫至450℃，並於450℃下保持20分鐘，藉此進行脫硝。將所獲得之脫硝粉於585℃下焙燒2小時，而獲得觸媒。

[實施例10]

距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為45秒，距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為45秒，除此以外，以與實施例9相同之方式製造觸媒。此時，向第一溶液滴加第二溶液之速度為5.5 g/sec。

[實施例11]

距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為1.5秒，距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為1.5秒，除此以外，以與實施例9相同之方式製造觸媒。此時，向第一溶液滴加第二溶液之速度為165 g/sec。

[實施例12]

按照以下順序製造將金屬成分之組成為$Mo_{12.00}Bi_{0.57}Fe_{1.01}Co_{6.83}Ni_{0.98}Mg_{0.98}Ce_{0.38}Rb_{0.12}$所表示之金屬氧化物擔載於40質量%之二氧化矽而成之觸媒。

首先，向包含30質量%之SiO_2之二氧化矽溶膠1333 g中添加溶解於水200 g之草酸二水合物25.0 g，並於攪拌下添加溶解於866.4 g之水之482.0 g之仲鉬酸銨[$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$]，而獲得包含鉬及二氧化矽之第一溶液。與實施例1相同地將液溫調整為40℃，其後，對第一溶液之pH值進行測定，結果為5.83。

繼而，使62.7 g之硝酸鉍[$Bi(NO_3)_3\cdot 5H_2O$]、93.0 g之硝酸鐵[$Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$]、452.3 g之硝酸鈷[$Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$]、64.5 g之硝酸鎳[$Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$]、56.9 g之硝酸鎂[$Mg(NO_3)_2\cdot 6H_2O$]、37.4 g之硝

酸鈰[$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$]、3.93 g之硝酸銣[$RbNO_3$]溶解於16.6質量%之硝酸395.2 g，而獲得第二溶液，並將液溫調整為40℃。

一面以5.5 g/sec之速度向第一溶液滴加第二溶液一面進行混合，而獲得漿料。混合完後之前驅物漿料之pH值為1.01。藉由pH值記錄計(DKK-TOA股份有限公司，HM-30P)測得之結果為，此時距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為45秒。距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為45秒。前驅物漿料之體積為3.1升。

使用旋轉圓盤式之噴霧乾燥器使所獲得之前驅物漿料乾燥。此時，將乾燥機入口之空氣溫度設為230℃，將出口之空氣溫度設為110℃。又，將圓盤之轉數設定為12500轉/min。

將所獲得之乾燥體於200℃下保持5分鐘，以2.5℃/min自200℃升溫至450℃，並於450℃下保持20分鐘，藉此進行脫硝。將所獲得之脫硝粉於590℃下焙燒2小時，而獲得觸媒。

[實施例13]

按照以下順序製造將金屬成分之組成由$Mo_{12.00}Bi_{0.57}Fe_{1.01}Co_{2.24}Ni_{6.54}Ce_{0.38}Rb_{0.12}$所表示之金屬氧化物擔載於40質量%之二氧化矽而成之觸媒。

首先，向包含30質量%之SiO_2之二氧化矽溶膠1333 g中添加溶解於水200 g之草酸二水合物25.0 g，並於攪拌下添加溶解於855.9 g之水之479.5 g之仲鉬酸銨[$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$]，而獲得包含鉬及二氧化矽之第一溶液。與實施例1相同地將液溫調整為40℃，其後，對第一溶液之pH

值進行測定，結果為5.75。

繼而，使61.9 g之硝酸鉍[$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$]、91.9 g之硝酸鐵[$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$]、146.8 g之硝酸鈷[$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$]、427.2 g之硝酸鎳[$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$]、36.9 g之硝酸鈰[$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$]、3.88 g之硝酸銣[$RbNO_3$]溶解於16.6質量%之硝酸393.2 g，而獲得第二溶液，並將液溫調整為40℃。

一面以5.5 g/sec之速度向第一溶液滴加第二溶液一面進行混合，而獲得漿料。混合完後之前驅物漿料之pH值為0.99。藉由pH值記錄計(DKK-TOA股份有限公司，HM-30P)測得之結果為，此時距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為45秒。距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為45秒。前驅物漿料之體積為3.1升。

使用旋轉圓盤式之噴霧乾燥器使所獲得之前驅物漿料乾燥。此時，將乾燥機入口之空氣溫度設為230℃，將出口之空氣溫度設為110℃。又，將圓盤之轉數設定為12500轉/min。

將所獲得之乾燥體於200℃下保持5分鐘，以2.5℃/min自200℃升溫至450℃，並於450℃下保持20分鐘，藉此進行脫硝。將所獲得之脫硝粉於600℃下焙燒2小時，而獲得觸媒。

[實施例14]

按照以下順序製造將金屬成分之組成為$Mo_{12.00}Bi_{0.82}Fe_{1.45}Co_{8.14}Ce_{0.55}Rb_{0.13}$所表示之金屬氧化物擔載於40質量%之二氧化矽而成之觸媒。

首先，向包含30質量%之SiO_2之二氧化矽溶膠1333 g中添加溶解於水200 g之草酸二水合物25.0 g，並於攪拌下添加溶解於855.9 g之水之462.7 g之仲鉬酸銨[$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$]，而獲得包含鉬及二氧化矽之第一溶液。與實施例1相同地將液溫調整為40℃，其後，對第一溶液之pH值進行測定，結果為5.70。

繼而，使88.5 g之硝酸鉍[$Bi(NO_3)_3\cdot 5H_2O$]、128.2 g之硝酸鐵[$Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$]、517.3 g之硝酸鈷[$Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$]、52.4 g之硝酸鈰[$Ce(NO_3)_3\cdot 6H_2O$]、4.06 g之硝酸銣[$RbNO_3$]溶解於16.6質量%之硝酸391.1 g，而獲得第二溶液，並將液溫調整為40℃。

一面以5.5 g/sec之速度向第一溶液滴加第二溶液一面進行混合，而獲得漿料。混合完後之前驅物漿料之pH值為1.04。藉由pH值記錄計(DKK-TOA股份有限公司，HM-30P)測得之結果為，此時距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為45秒。距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為45秒。前驅物漿料之體積為3.1升。

使用旋轉圓盤式之噴霧乾燥器使所獲得之前驅物漿料乾燥。此時，將乾燥機入口之空氣溫度設為230℃，將出口之空氣溫度設為110℃。又，將圓盤之轉數設定為12500轉/min。

將所獲得之乾燥體於200℃下保持5分鐘，以2.5℃/min自200℃升溫至450℃，並於450℃下保持20分鐘，藉此進行脫硝。將所獲得之脫硝粉於585℃下焙燒2小時，而獲得觸媒。

[實施例15]

按照以下順序製造將金屬成分之組成為$Mo_{12.00}Bi_{1.05}Fe_{1.40}Co_{8.15}Ce_{0.70}Rb_{0.13}$所表示之金屬氧化物擔載於40質量%之二氧化矽而成之觸媒。

首先，向包含30質量%之SiO_2之二氧化矽溶膠1333 g中添加溶解於水200 g之草酸二水合物25.0 g，並於攪拌下添加溶解於810.3 g之水之450.8 g之仲鉬酸銨[$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$]，而獲得包含鉬及二氧化矽之第一溶液。與實施例1相同地將液溫調整為40℃，其後，對第一溶液之pH值進行測定，結果為5.74。

繼而，使108.1 g之硝酸鉍[$Bi(NO_3)_3\cdot 5H_2O$]、120.1 g之硝酸鐵[$Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$]、504.7 g之硝酸鈷[$Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$]、64.5 g之硝酸鈰[$Ce(NO_3)_3\cdot 6H_2O$]、3.96 g之硝酸銣[$RbNO_3$]溶解於16.6質量%之硝酸388.6 g，而獲得第二溶液，並將液溫調整為40℃。

一面以5.5 g/sec之速度向第一溶液滴加第二溶液一面進行混合，而獲得漿料。混合完後之前驅物漿料之pH值為1.04。藉由pH值記錄計(DKK-TOA股份有限公司，HM-30P)測得之結果為，此時距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為45秒。距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為45秒。前驅物漿料之體積為3.1升。

使用旋轉圓盤式之噴霧乾燥器使所獲得之前驅物漿料乾燥。此時，將乾燥機入口之空氣溫度設為230℃，將出口之空氣溫度設為110℃。又，將圓盤之轉數設定為12500轉/min。

將所獲得之乾燥體於200℃下保持5分鐘，以2.5℃/min自200℃升溫

至450℃，並於450℃下保持20分鐘，藉此進行脫硝。將所獲得之脫硝粉於585℃下焙燒2小時，而獲得觸媒。

[實施例16]

按照以下順序製造將金屬成分之組成為$Mo_{12.00}Bi_{0.84}Fe_{2.06}Co_{6.67}Ce_{0.56}Rb_{0.12}$所表示之金屬氧化物擔載於40質量%之二氧化矽而成之觸媒。

首先，向包含30質量%之SiO_2之二氧化矽溶膠1333 g中添加溶解於水200 g之草酸二水合物25.0 g，並於攪拌下添加溶解於849.4 g之水之472.5 g之仲鉬酸銨[$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$]，而獲得包含鉬及二氧化矽之第一溶液。與實施例1相同地將液溫調整為40℃，其後，對第一溶液之pH值進行測定，結果為5.80。

繼而，使90.7 g之硝酸鉍[$Bi(NO_3)_3\cdot 5H_2O$]、185.4 g之硝酸鐵[$Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$]、432.8 g之硝酸鈷[$Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$]、54.4 g之硝酸鈰[$Ce(NO_3)_3\cdot 6H_2O$]、3.96 g之硝酸銣[$RbNO_3$]溶解於16.6質量%之硝酸391.6 g，而獲得第二溶液，並將液溫調整為40℃。

一面以5.5 g/sec之速度向第一溶液滴加第二溶液一面進行混合，而獲得漿料。混合完後之前驅物漿料之pH值為1.00。藉由pH值記錄計(DKK-TOA股份有限公司，HM-30P)測得之結果為，此時距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為45秒。距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為45秒。前驅物漿料之體積為3.1升。

使用旋轉圓盤式之噴霧乾燥器使所獲得之前驅物漿料乾燥。此時，

將乾燥機入口之空氣溫度設為230℃，將出口之空氣溫度設為110℃。又，將圓盤之轉數設定為12500轉/min。

將所獲得之乾燥體於200℃下保持5分鐘，以2.5℃/min自200℃升溫至450℃，並於450℃下保持20分鐘，藉此進行脫硝。將所獲得之脫硝粉於580℃下焙燒2小時，而獲得觸媒。

[實施例17]

按照以下順序製造將金屬成分之組成為$Mo_{12.00}Bi_{0.27}Fe_{0.95}Co_{9.64}Ce_{0.18}Rb_{0.13}$所表示之金屬氧化物擔載於40質量%之二氧化矽而成之觸媒。

首先，向包含30質量%之SiO_2之二氧化矽溶膠1333 g中添加溶解於水200 g之草酸二水合物25.0 g，並於攪拌下添加溶解於869.3 g之水之483.6 g之仲鉬酸銨[$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$]，而獲得包含鉬及二氧化矽之第一溶液。與實施例1相同地將液溫調整為40℃，其後，對第一溶液之pH值進行測定，結果為5.80。

繼而，使29.4 g之硝酸鉍[$Bi(NO_3)_3\cdot 5H_2O$]、88.0 g之硝酸鐵[$Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$]、640.5 g之硝酸鈷[$Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$]、17.5 g之硝酸鈰[$Ce(NO_3)_3\cdot 6H_2O$]、4.31 g之硝酸銣[$RbNO_3$]溶解於16.6質量%之硝酸396.7 g，而獲得第二溶液，並將液溫調整為40℃。

一面以5.5 g/sec之速度向第一溶液滴加第二溶液一面進行混合，而獲得漿料。混合完後之前驅物漿料之pH值為0.98。藉由pH值記錄計(DKK-TOA股份有限公司，HM-30P)測得之結果為，此時距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為45秒。距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之

混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為45秒。前驅物漿料之體積為3.1升。

使用旋轉圓盤式之噴霧乾燥器使所獲得之前驅物漿料乾燥。此時，將乾燥機入口之空氣溫度設為230℃，將出口之空氣溫度設為110℃。又，將圓盤之轉數設定為12500轉/min。

將所獲得之乾燥體於200℃下保持5分鐘，以2.5℃/min自200℃升溫至450℃，並於450℃下保持20分鐘，藉此進行脫硝。將所獲得之脫硝粉於590℃下焙燒2小時，而獲得觸媒。

[實施例18]

按照以下順序製造將金屬成分之組成為$Mo_{12.00}Bi_{0.27}Fe_{0.95}Co_{8.16}Ni_{1.48}Ce_{0.18}Rb_{0.13}$所表示之金屬氧化物擔載於40質量%之二氧化矽而成之觸媒。

首先，向包含30質量%之SiO_2之二氧化矽溶膠1333 g中添加溶解於水200 g之草酸二水合物25.0 g，並於攪拌下添加溶解於869.4 g之水之483.7 g之仲鉬酸銨[$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$]，而獲得包含鉬及二氧化矽之第一溶液。與實施例1相同地將液溫調整為40℃，其後，對第一溶液之pH值進行測定，結果為5.77。

繼而，使29.4 g之硝酸鉍[$Bi(NO_3)_3\cdot 5H_2O$]、88.0 g之硝酸鐵[$Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$]、542.5 g之硝酸鈷[$Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$]、98.0 g之硝酸鎳[$Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$]、17.6 g之硝酸鈰[$Ce(NO_3)_3\cdot 6H_2O$]、4.31 g之硝酸銣[$RbNO_3$]溶解於16.6質量%之硝酸396.7 g，而獲得第二溶液，並將液溫調整為40℃。

一面以5.5 g/sec之速度向第一溶液滴加第二溶液一面進行混合，而

獲得漿料。混合完後之前驅物漿料之pH值為0.95。藉由pH值記錄計(DKK-TOA股份有限公司，HM-30P)測得之結果為，此時距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為45秒。距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為45秒。前驅物漿料之體積為3.1升。

使用旋轉圓盤式之噴霧乾燥器使所獲得之前驅物漿料乾燥。此時，將乾燥機入口之空氣溫度設為230℃，將出口之空氣溫度設為110℃。又，將圓盤之轉數設定為12500轉/min。

將所獲得之乾燥體於200℃下保持5分鐘，以2.5℃/min自200℃升溫至450℃，並於450℃下保持20分鐘，藉此進行脫硝。將所獲得之脫硝粉於585℃下焙燒2小時，而獲得觸媒。

[實施例19]

按照以下順序製造將金屬成分之組成為$Mo_{12.00}Bi_{0.27}Fe_{0.95}Co_{7.67}Ni_{1.97}Ce_{0.18}Rb_{0.13}$所表示之金屬氧化物擔載於40質量%之二氧化矽而成之觸媒。

首先，向包含30質量%之SiO_2之二氧化矽溶膠1333 g中添加溶解於水200 g之草酸二水合物25.0 g，並於攪拌下添加溶解於869.4 g之水之483.7 g之仲鉬酸銨[$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$]，而獲得包含鉬及二氧化矽之第一溶液。與實施例1相同地將液溫調整為40℃，其後，對第一溶液之pH值進行測定，結果為5.76。

繼而，使29.4 g之硝酸鉍[$Bi(NO_3)_3\cdot 5H_2O$]、88.0 g之硝酸鐵[$Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$]、509.9 g之硝酸鈷[$Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$]、130.6 g之硝酸

鎳[$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$]、17.6 g之硝酸鈰[$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$]、4.31 g之硝酸銣[$RbNO_3$]溶解於16.6質量%之硝酸396.8 g，而獲得第二溶液，並將液溫調整為40℃。

一面以5.5 g/sec之速度向第一溶液滴加第二溶液一面進行混合，而獲得漿料。混合完後之前驅物漿料之pH值為0.97。藉由pH值記錄計(DKK-TOA股份有限公司，HM-30P)測得之結果為，此時距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為45秒。距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為45秒。前驅物漿料之體積為3.1升。

使用旋轉圓盤式之噴霧乾燥器使所獲得之前驅物漿料乾燥。此時，將乾燥機入口之空氣溫度設為230℃，將出口之空氣溫度設為110℃。又，將圓盤之轉數設定為12500轉/min。

將所獲得之乾燥體於200℃下保持5分鐘，以2.5℃/min自200℃升溫至450℃，並於450℃下保持20分鐘，藉此進行脫硝。將所獲得之脫硝粉於590℃下焙燒2小時，而獲得觸媒。

[實施例20]

按照以下順序製造將金屬成分之組成為$Mo_{12.00}Bi_{0.27}Fe_{0.95}Co_{6.69}Ni_{2.95}Ce_{0.18}Rb_{0.13}$所表示之金屬氧化物擔載於40質量%之二氧化矽而成之觸媒。

首先，向包含30質量%之SiO_2之二氧化矽溶膠1333 g中添加溶解於水200 g之草酸二水合物25.0 g，並於攪拌下添加溶解於869.5 g之水之483.7 g之仲鉬酸銨[$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$]，而獲得包含鉬及二氧化矽之

第一溶液。與實施例1相同地將液溫調整為40℃，其後，對第一溶液之pH值進行測定，結果為5.78。

繼而，使29.4 g之硝酸鉍[$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$]、88.0 g之硝酸鐵[$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$]、444.5 g之硝酸鈷[$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$]、195.9 g之硝酸鎳[$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$]、17.6 g之硝酸鈰[$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$]、4.31 g之硝酸銣[$RbNO_3$]溶解於16.6質量%之硝酸396.8 g，而獲得第二溶液，並將液溫調整為40℃。

一面以5.5 g/sec之速度向第一溶液滴加第二溶液一面進行混合，而獲得漿料。混合完後之前驅物漿料之pH值為1.05。藉由pH值記錄計(DKK-TOA股份有限公司，HM-30P)測得之結果為，此時距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為45秒。距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為45秒。前驅物漿料之體積為3.1升。

使用旋轉圓盤式之噴霧乾燥器使所獲得之前驅物漿料乾燥。此時，將乾燥機入口之空氣溫度設為230℃，將出口之空氣溫度設為110℃。又，將圓盤之轉數設定為12500轉/min。

將所獲得之乾燥體於200℃下保持5分鐘，以2.5℃/min自200℃升溫至450℃，並於450℃下保持20分鐘，藉此進行脫硝。將所獲得之脫硝粉於595℃下焙燒2小時，而獲得觸媒。

[實施例21]

按照以下順序製造將金屬成分之組成為$Mo_{12.00}Bi_{0.34}Fe_{1.60}Co_{4.30}Ni_{3.45}Ce_{0.68}Rb_{0.16}$所表示之金屬氧化物擔載於42質

量%之二氧化矽而成之觸媒。

首先，向包含30質量%之SiO_2之二氧化矽溶膠5333 g中添加溶解於水800 g之草酸二水合物100 g，並於攪拌下添加溶解於3461.3 g之水之1925.6 g之仲鉬酸銨[$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$]，而獲得包含鉬及二氧化矽之第一溶液。將第一溶液添加至附攪拌裝置之20容積升之容器，並設置pH值記錄計(DKK-TOA股份有限公司HM-30P)。將液溫調整為40℃，其後，對第一溶液之pH值進行測定，結果為5.80。

繼而，使149.9 g之硝酸鉍[$Bi(NO_3)_3\cdot 5H_2O$]、587.5 g之硝酸鐵[$Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$]、1137.7 g之硝酸鈷[$Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$]、911.9 g之硝酸鎳[$Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$]、268.4 g之硝酸鈰[$Ce(NO_3)_3\cdot 6H_2O$]、21.4 g之硝酸銣[$RbNO_3$]溶解於16.6質量%之硝酸1579.1 g，而獲得第二溶液，並將液溫調整為40℃。

一面以16.5 g/sec之速度向第一溶液滴加第二溶液一面進行混合，而獲得漿料。混合時之攪拌動力以於第二溶液之滴加結束之時點成為0.3 kW/m^3之方式進行設定。混合完後之前驅物漿料之pH值為1.00。藉由pH值記錄計(DKK-TOA股份有限公司，HM-30P)測得之結果為，此時距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為60秒。距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為90秒。前驅物漿料之體積為12.1升。

使用旋轉圓盤式之噴霧乾燥器使所獲得之前驅物漿料乾燥。此時，將乾燥機入口之空氣溫度設為230℃，將出口之空氣溫度設為110℃。又，將圓盤之轉數設定為12500轉/min。

將所獲得之乾燥體於200℃下保持5分鐘，以2.5℃/min自200℃升溫至450℃，並於450℃下保持20分鐘，藉此進行脫硝。將所獲得之脫硝粉於585℃下焙燒2小時，而獲得觸媒。

[實施例22]

混合時之攪拌動力為0.06 kW/m^3，距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為60秒，距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為192秒，除此以外，以與實施例21相同之方式製造觸媒。

[比較例1]

距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為110秒，距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為110秒，除此以外，以與實施例1相同之方式製造觸媒。此時，向第一溶液滴加第二溶液之速度為2.6 g/sec。

[比較例2]

距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為110秒，距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為110秒，除此以外，以與實施例5相同之方式製造觸媒。此時，向第一溶液滴加第二溶液之速度為2.6 g/sec。

[比較例3]

距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經

過pH值2.0～4.0之範圍之時間為110秒，距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為110秒，除此以外，以與實施例9相同之方式製造觸媒。此時，向第一溶液滴加第二溶液之速度為2.6 g/sec。

[比較例4]

距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為0.5秒，距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為0.5秒，除此以外，以與實施例9相同之方式製造觸媒。此時，向第一溶液滴加第二溶液之速度為495 g/sec。

[比較例5]

距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為80秒，距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為80秒，除此以外，以與實施例9相同之方式製造觸媒。此時，向第一溶液滴加第二溶液之速度為3.1 g/sec。

[比較例6]

距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為110秒，距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為110秒，除此以外，以與實施例12相同之方式製造觸媒。此時，向第一溶液滴加第二溶液之速度為2.6 g/sec。

[比較例7]

距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為110秒，距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為110秒，除此以外，以與實施例13相同之方式製造觸媒。此時，向第一溶液滴加第二溶液之速度為2.6 g/sec。

[比較例8]

距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為110秒，距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為110秒，除此以外，以與實施例14相同之方式製造觸媒。此時，向第一溶液滴加第二溶液之速度為2.6 g/sec。

[比較例9]

距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為110秒，距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為110秒，除此以外，以與實施例15相同之方式製造觸媒。此時，向第一溶液滴加第二溶液之速度為2.6 g/sec。

[比較例10]

距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為110秒，距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為110秒，除此以外，以與實施例16相同之方式製造觸媒。此時，向第一溶液滴加第二溶液之速度為2.6 g/sec。

[比較例11]

距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為110秒，距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為110秒，除此以外，以與實施例17相同之方式製造觸媒。此時，向第一溶液滴加第二溶液之速度為2.6 g/sec。

[比較例12]

距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為110秒，距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為110秒，除此以外，以與實施例18相同之方式製造觸媒。此時，向第一溶液滴加第二溶液之速度為2.6 g/sec。

[比較例13]

距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為110秒，距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為110秒，除此以外，以與實施例19相同之方式製造觸媒。此時，向第一溶液滴加第二溶液之速度為2.6 g/sec。

[比較例14]

距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為110秒，距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為110秒，除此以外，以與實施例20相同之方式製造觸媒。此時，向第一溶液滴

加第二溶液之速度為2.6 g/sec。

[比較例15]

距添加第二溶液之位置最近之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為110秒，距添加第二溶液之位置最遠之該容器內之最外周之位置之混合液經過pH值2.0～4.0之範圍之時間為143秒，除此以外，以與實施例21相同之方式製造觸媒。此時，向第一溶液滴加第二溶液之速度為9.0 g/sec。

將實施例及比較例所獲得之觸媒之製造條件示於表1。

[表1]

	Mo	Bi	Fe	X			Y	Z	pH值2～4之經過時間	漿料體積	第二時間/第一時間
				Co	Ni	Mg	Ce	Rb	(秒)	(L)	比
實施例1	12.00	0.37	1.53	4.11	3.30	-	0.81	0.14	5	3.1	1.0
實施例2	12.00	0.37	1.53	4.11	3.30	-	0.81	0.14	25	3.1	1.0
實施例3	12.00	0.37	1.53	4.11	3.30	-	0.81	0.14	45	3.1	1.0
實施例4	12.00	0.37	1.53	4.11	3.30	-	0.81	0.14	65	3.1	1.0
實施例5	12.00	0.39	1.60	-	6.97	0.77	0.63	0.17	5	3.1	1.0
實施例6	12.00	0.39	1.60	-	6.97	0.77	0.63	0.17	25	3.1	1.0
實施例7	12.00	0.39	1.60	-	6.97	0.77	0.63	0.17	45	3.1	1.0
實施例8	12.00	0.39	1.60	-	6.97	0.77	0.63	0.17	65	3.1	1.0
實施例9	12.00	0.34	1.60	4.30	3.45	-	0.68	0.16	5	3.1	1.0
實施例10	12.00	0.34	1.60	4.30	3.45	-	0.68	0.16	45	3.1	1.0
實施例11	12.00	0.34	1.60	4.30	3.45	-	0.68	0.16	1.5	3.1	1.0
實施例12	12.00	0.57	1.01	6.83	0.98	0.98	0.38	0.12	45	3.1	1.0
實施例13	12.00	0.57	1.01	2.24	6.54	-	0.38	0.12	45	3.1	1.0
實施例14	12.00	0.82	1.45	8.14	-	-	0.55	0.13	45	3.1	1.0
實施例15	12.00	1.05	1.40	8.15	-	-	0.70	0.13	45	3.1	1.0
實施例16	12.00	0.84	2.06	6.67	-	-	0.56	0.12	45	3.1	1.0
實施例17	12.00	0.27	0.95	9.64	-	-	0.18	0.13	45	3.1	1.0
實施例18	12.00	0.27	0.95	8.16	1.48	-	0.18	0.13	45	3.1	1.0
實施例19	12.00	0.27	0.95	7.67	1.97	-	0.18	0.13	45	3.1	1.0
實施例20	12.00	0.27	0.95	6.69	2.95	-	0.18	0.13	45	3.1	1.0
實施例21	12.00	0.34	1.60	4.30	3.45	-	0.68	0.16	60	12.1	1.5
實施例22	12.00	0.34	1.60	4.30	3.45	-	0.68	0.16	60	12.1	3.2
比較例1	12.00	0.37	1.53	4.11	3.30	-	0.81	0.14	110	3.1	1.0
比較例2	12.00	0.39	1.60	-	6.97	0.77	0.63	0.17	110	3.1	1.0
比較例3	12.00	0.34	1.60	4.30	3.45	-	0.68	0.16	110	3.1	1.0
比較例4	12.00	0.34	1.60	4.30	3.45	-	0.68	0.16	0.5	3.1	1.0
比較例5	12.00	0.34	1.60	4.30	3.45	-	0.68	0.16	80	3.1	1.0
比較例6	12.00	0.57	1.01	6.83	0.98	0.98	0.38	0.12	110	3.1	1.0
比較例7	12.00	0.57	1.01	2.24	6.54	-	0.38	0.12	110	3.1	1.0
比較例8	12.00	0.82	1.45	8.14	-	-	0.55	0.13	110	3.1	1.0
比較例9	12.00	1.05	1.40	8.15	-	-	0.70	0.13	110	3.1	1.0
比較例10	12.00	0.84	2.06	6.67	-	-	0.56	0.12	110	3.1	1.0
比較例11	12.00	0.27	0.95	9.64	-	-	0.18	0.13	110	3.1	1.0
比較例12	12.00	0.27	0.95	8.16	1.48	-	0.18	0.13	110	3.1	1.0
比較例13	12.00	0.27	0.95	7.67	1.97	-	0.18	0.13	110	3.1	1.0
比較例14	12.00	0.27	0.95	6.69	2.95	-	0.18	0.13	110	3.1	1.0
比較例15	12.00	0.34	1.60	4.30	3.45	-	0.68	0.16	110	12.1	1.3

[氨氧化反應條件及效果]

丙烯之氨氧化反應所使用之反應管係使用以1 cm間隔內置有16片10目之金屬線網之內徑25mm之Pyrex(註冊商標)玻璃管。設定為觸媒量50 cc、反應溫度430℃、反應壓力0.17 MPa，使丙烯體積9%之混合氣體(丙烯、氨氣、氧氣、氦氣)經過。氨相對於丙烯之體積比以下述式所定義之硫酸基本單位成為20 kg/T-AN之方式進行設定。氧相對於丙烯之體積比以反應器出口氣體之氧濃度成為0.2±0.02體積%之方式進行設定。又，可藉由變更混合氣體之流速而變更下述式所定義之接觸時間。藉此，以下述式所定義之丙烯轉化率成為99.3±0.2%之方式進行設定。藉由反應而生成之丙烯腈產率如下述式般進行定義。

[數1]

$$\text{硫酸基本單位(kg-T-AN)} = \frac{\text{為了中和未反應之氨所需要之硫酸之重量(kg)}}{\text{丙烯腈之生產重量(T)}}$$

$$\text{接觸時間(sec.)} = \frac{\text{觸媒量(cc.)}}{\text{混合氣體流量(cc-NTP/sec.)}} \times \frac{273}{273 + \text{反應溫度(℃)}} \times \frac{\text{反應壓力(MPa)}}{0.10}$$

$$\text{丙烯轉化率(\%)} = \frac{\text{所消耗之丙烯(mol)}}{\text{所供給之丙烯(mol)}} \times 100$$

$$\text{丙烯腈產率(\%)} = \frac{\text{所生成之丙烯腈(mol)}}{\text{所供給之丙烯腈(mol)}} \times 100$$

將實施例及比較例所獲得之觸媒之反應條件、反應效果示於表2。再者，反應時間設為20小時。

[表2]

	氨/丙烯	氧/丙烯	接觸時間	丙烯轉化率	AN產率
	莫耳比	莫耳比	sec.	%	%
實施例1	1.19	2.04	3.5	99.3	84.2
實施例2	1.22	2.03	3.8	99.2	84.3
實施例3	1.21	2.00	3.7	99.2	84.5
實施例4	1.22	1.98	4.0	99.1	84.2
實施例5	1.18	1.96	3.8	99.2	84.1
實施例6	1.22	2.05	3.9	99.3	84.3
實施例7	1.17	1.90	4.0	99.3	84.4
實施例8	1.25	2.07	3.9	99.2	84.2
實施例9	1.21	2.03	3.4	99.4	84.3
實施例10	1.19	1.94	3.5	99.3	84.5
實施例11	1.18	1.98	3.8	99.2	84.1
實施例12	1.21	2.01	3.8	99.3	84.5
實施例13	1.22	1.98	4.0	99.3	84.3
實施例14	1.23	1.97	4.1	99.2	84.2
實施例15	1.21	1.96	3.6	99.3	84.2
實施例16	1.24	2.04	3.8	99.3	84.1
實施例17	1.21	1.98	3.9	99.2	84.3
實施例18	1.19	2.00	4.0	99.3	84.1
實施例19	1.18	2.06	4.0	99.3	84.2
實施例20	1.21	2.00	4.1	99.3	84.1
實施例21	1.19	1.97	4.3	99.2	84.4
實施例22	1.18	2.01	4.5	99.3	84.1
比較例1	1.15	1.98	4.2	99.2	83.8
比較例2	1.20	2.10	4.5	99.3	83.7
比較例3	1.16	1.99	4.3	99.1	83.6
比較例4	1.17	2.05	4.0	99.3	83.9
比較例5	1.19	2.03	4.1	99.2	83.8
比較例6	1.18	2.06	4.5	99.2	83.4
比較例7	1.16	2.01	4.6	99.2	83.5
比較例8	1.17	1.99	4.4	99.2	83.6
比較例9	1.18	2.06	4.6	99.2	83.6
比較例10	1.16	2.09	4.5	99.2	83.5
比較例11	1.17	2.06	4.5	99.2	83.5
比較例12	1.18	2.06	4.6	99.2	83.7
比較例13	1.17	2.06	4.5	99.2	83.4
比較例14	1.20	1.99	4.3	99.2	83.5
比較例15	1.17	2.08	4.8	99.2	83.7

如上述表1所示，於使用有藉由本實施形態所製造之觸媒之丙烯之氨

氧化反應中，能夠以良好之產率獲得丙烯腈。又，可知：藉由本實施形態所製造之觸媒之丙烯活性較高，於丙烯之氨氧化反應中，用以獲得相同之轉化率之接觸時間較短。

產業上之可利用性

本發明之氨氧化用觸媒之製造方法具有如下產業上之可利用性：作為丙烯之氨氧化反應所使用之觸媒之製造方法。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種氨氧化用觸媒之製造方法，其係包括如下步驟者：

成為觸媒之前驅物之前驅物漿料製備步驟；

自上述前驅物漿料獲得乾燥粒子之乾燥步驟；及

將上述乾燥粒子進行焙燒之焙燒步驟；

上述前驅物漿料製備步驟係將具有第一pH值之第一溶液或漿料與第二溶液或漿料進行混合而於混合完後獲得具有第二pH值之溶液或漿料之步驟；

於混合上述第二溶液或漿料中，混合液之pH值經過以第三pH值與第四pH值分別作為上限或下限之特定區間之時間為1～70秒；且

上述第三pH值與上述第四pH值設定於上述第一pH值與上述第二pH值之間。

【第2項】

如請求項1之氨氧化用觸媒之製造方法，其中上述前驅物漿料製備步驟係藉由向至少包含鉬之第一溶液或漿料混合至少包含鉍及鐵之第二溶液或漿料而獲得前驅物漿料之步驟，混合上述第二溶液或漿料之前之上述第一溶液或漿料之pH值為5.5～7.0之範圍內，混合完上述第二溶液或漿料之後之上述第一溶液或漿料之pH值為0.1～1.9之範圍內，且於混合上述第二溶液或漿料中，混合液之pH值經過4.0～2.0之範圍之時間為1～70秒。

【第3項】

如請求項1之氨氧化用觸媒之製造方法，其中上述前驅物漿料製備步驟係向至少包含鉍及鐵之第一溶液或漿料混合至少包含鉬之第二溶液或漿

料而獲得前驅物漿料之步驟，混合上述第二溶液或漿料之前之上述第一溶液或漿料之pH值為0.1～0.5之範圍內，混合完上述第二溶液或漿料之後之上述第一溶液或漿料之pH值為0.7～1.9之範圍內，且於混合上述第二溶液或漿料中，混合液之pH值經過0.5～0.7之範圍之時間為1～70秒。

【第4項】

如請求項1至3中任一項之氨氧化用觸媒之製造方法，其中上述前驅物漿料之體積為10 L以上，且於將於混合上述第二溶液或漿料中距添加上述第二溶液或漿料之位置最近之容器內之最外周之位置之上述混合液之pH值經過上述特定區間之時間設為第一時間、將於混合上述第二溶液或漿料中距添加上述第二溶液或漿料之位置最遠之容器內之最外周之位置之上述混合液之pH值經過上述特定區間之時間設為第二時間時，上述第一時間為1～70秒之範圍內，且上述第二時間相對於上述第一時間之比為3以下。

【第5項】

如請求項2至4中任一項之氨氧化用觸媒之製造方法，其中於上述前驅物漿料製備步驟中，上述至少包含鉬之溶液或漿料至少包含二氧化矽。

【第6項】

如請求項1至5中任一項之氨氧化用觸媒之製造方法，其中上述氨氧化用觸媒包含含有具有下述通式(1)所表示之組成之金屬氧化物及二氧化矽之載體；

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

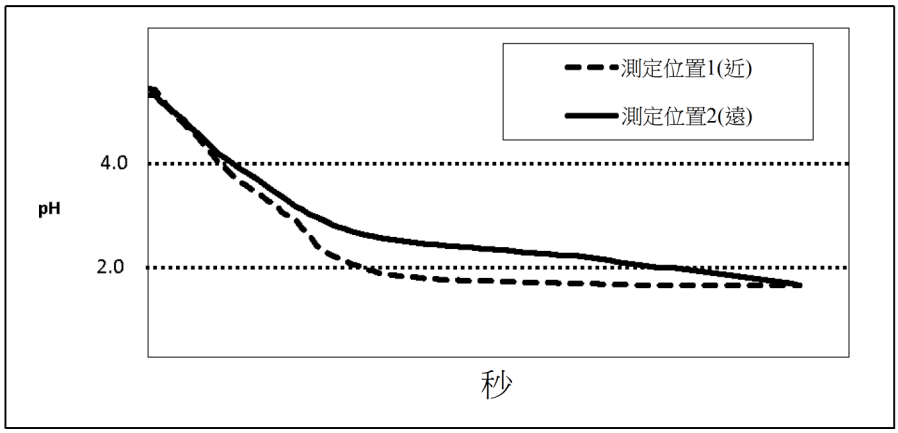
(式(1)中，X表示選自鎳、鈷、鎂、鈣、鋅、鍶、鋇之1種以上之元素，Y表示選自鈰、鉻、鑭、釹、釔、鐠、釤、鋁、鎵及銦之1種以上之

元素，Z表示選自鉀、銣及銫之1種以上之元素，且0.1≦a≦2.0，0.1≦b≦3.0，0.1≦c≦10.0，0.1≦d≦3.0，0.01≦e≦2.0，f為滿足存在之其他元素之原子價要求所需要之氧之原子數)。

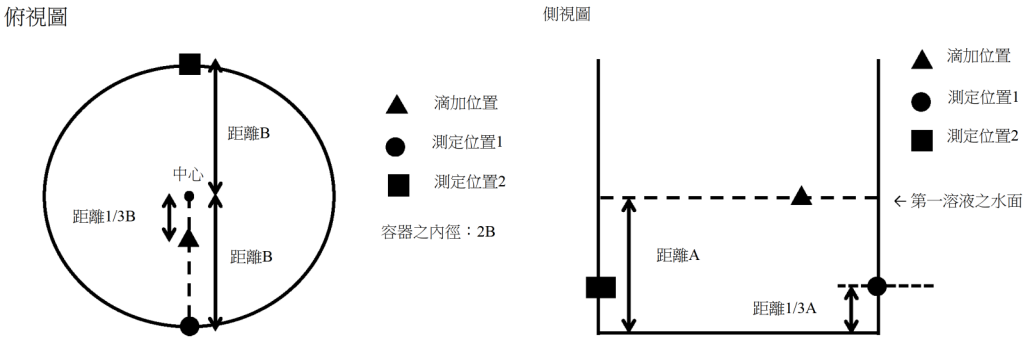
【第7項】

一種丙烯腈之製造方法，其係使丙烯與分子狀氧及氨進行反應而製造丙烯腈之方法，且使用利用如請求項1至6中任一項之方法所製造之氨氧化用觸媒。

【發明圖式】


測定位置1(近)
測定位置2(遠)
4.0
pH
2.0
秒

【圖1】


俯視圖
距離B
中心
距離1/3B
距離B
滴加位置
測定位置1
測定位置2
容器之內徑：2B
側視圖
滴加位置
測定位置1
測定位置2
← 第一溶液之水面
距離A
距離1/3A

【圖2】