



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I738245 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：109107966

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 03 月 11 日

(51)Int. Cl. : **B01J23/88 (2006.01)****B01J35/10 (2006.01)****B01J37/00 (2006.01)****C07C253/26 (2006.01)****C07C255/08 (2006.01)**

(30)優先權：2019/03/13 日本

2019-045882

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

(72)發明人：飯塚千博 IITSUKA, CHIHIRO (JP)；福澤章喜 FUKUZAWA, AKIYOSHI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 104144910A

審查人員：傅俊中

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 32 頁

(54)名稱

丙烯腈合成觸媒、丙烯腈合成觸媒之製造方法、丙烯腈之製造方法

(57)摘要

本發明之丙烯腈合成觸媒係含有金屬氧化物與擔載該金屬氧化物之二氧化矽之複合體者，且經過下述加速試驗後之上述丙烯腈合成觸媒之比表面積 B 相對於上述丙烯腈合成觸媒之比表面積 A 之比率以 $100 \times (A - B) / A$ 計為 0% 以上 60% 以下。

(加速試驗)

於空氣中以 650°C、10 小時之條件對上述丙烯腈合成觸媒進行加熱。



I738245

【發明摘要】

【中文發明名稱】

丙烯腈合成觸媒、丙烯腈合成觸媒之製造方法、丙烯腈之製造方法

【中文】

本發明之丙烯腈合成觸媒係含有金屬氧化物與擔載該金屬氧化物之二氧化矽之複合體者，且

經過下述加速試驗後之上述丙烯腈合成觸媒之比表面積B相對於上述丙烯腈合成觸媒之比表面積A之比率以 $100 \times (A - B) / A$ 計為0%以上60%以下。

(加速試驗)

於空氣中以650℃、10小時之條件對上述丙烯腈合成觸媒進行加熱。

【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】

丙烯腈合成觸媒、丙烯腈合成觸媒之製造方法、丙烯腈之製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種丙烯腈合成觸媒、丙烯腈合成觸媒之製造方法、丙烯腈之製造方法。

【先前技術】

【0002】

作為製造丙烯腈之方法，已知有使丙烯氨氧化之方法。又，藉由該氨氧化，可與丙烯腈一併地獲得氰化氫。

作為氨氧化用之觸媒，利用含有鉬、鉍及鐵之氧化物觸媒、或含有銻及鐵之氧化物觸媒，且對於具有該等基本組成之觸媒，以提高氨氧化反應之效率為目的，施加有各種各樣之改良。

【0003】

例如，專利文獻1中提出如下內容：於在流動層反應器中，使用含有鉬及鉍之流動層觸媒，並利用分子狀氧及氨氣使丙烯氣相接觸氨氧化來製造丙烯腈之方法中，一面將上述氣相接觸氨氧化反應中之上述流動層觸媒之每比表面積(m^2/g)之氨氣吸附量維持在 $0.05 \sim 0.6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 之範圍內，一面進行氣相接觸氨氧化反應。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]日本專利第6264282號說明書

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0005】

根據專利文獻1中所記載之觸媒，就丙烯腈產率之觀點而言，認為其長時間持續地發揮一定程度上穩定之性能。然而，專利文獻1中，對於就觸媒活性之觀點而言之穩定性，並未特別提及。再者，觸媒活性係取決於丙烯轉化率之值，其係應獨立於產物之選擇率或產率進行研究之物性。如此，為對於在進一步提高運轉之穩定性之方面應多大程度地抑制觸媒活性之經時性變化，並未進行充分之研究之情況。

【0006】

本發明係鑒於上述先前技術所具有之問題而完成者，其目的在於提供一種於長時間持續之丙烯腈製造中活性變化較少，能夠實現更加穩定之運轉之丙烯腈合成觸媒。

[解決問題之技術手段]

【0007】

本發明人等為了解決上述問題，反覆進行潛心研究，結果發現藉由規定之加速試驗前後之比表面積之變化率為特定範圍內之觸媒，可解決上述問題，從而完成本發明。

【0008】

即，本發明包括以下態樣。

[1]

一種丙烯腈合成觸媒，其係含有金屬氧化物與擔載該金屬氧化物之

二氧化矽之複合體者，且

經過下述加速試驗後之上述丙烯腈合成觸媒之比表面積B相對於上述丙烯腈合成觸媒之比表面積A之比率以 $100 \times (A - B) / A$ 計為0%以上60%以下。

(加速試驗)

於空氣中以650°C、10小時之條件對上述丙烯腈合成觸媒進行加熱。

[2]

如[1]所記載之丙烯腈合成觸媒，其中上述比率為0%以上50%以下。

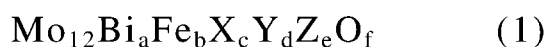
[3]

如[1]或[2]所記載之丙烯腈合成觸媒，其中上述金屬氧化物含有鉬、鉍及鐵。

[4]

如[1]至[3]中任一項所記載之丙烯腈合成觸媒，其中上述金屬氧化物由下述式(1)表示，且

上述二氧化矽相對於上述複合體之含量為30質量%以上70質量%以下。



(式(1)中，X係選自由鎳、鈷、鎂、鈣、鋅、鋇、鋇及鎢所組成之群中之1種以上之元素，

Y係選自由銻、鉻、鐳、釷、釷、鐳、釷、鋁、硼、鎳及鈾所組成之群中之1種以上之元素，

Z係選自由鈉、鉀、銣及銣所組成之群中之1種以上之元素，

a、b、c、d及e分別滿足 $0.1 \leq a \leq 2.0$ 、 $0.1 \leq b \leq 4.0$ 、 $0.1 \leq c \leq 10.0$ 、

$0.1 \leq d \leq 3.0$ 、及 $0.01 \leq e \leq 2.0$ ，

f係滿足所存在之其他元素之原子價要求所必需之氧之原子數)。

[5]

如[1]至[4]中任一項所記載之丙烯腈合成觸媒，其中值粒徑為 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $150\ \mu\text{m}$ 以下。

[6]

一種丙烯腈合成觸媒之製造方法，其係製造如[1]至[5]中任一項所記載之丙烯腈合成觸媒之方法，且包括如下步驟：

於乾燥機入口溫度 100°C 以上 400°C 以下、乾燥機出口溫度 100°C 以上 180°C 以下之條件下對含有鉬、鉍、及鐵之漿料進行噴霧乾燥，獲得乾燥粒子。

[7]

如[6]所記載之丙烯腈合成觸媒之製造方法，其進而包括於 150°C 以上 750°C 以下之溫度下對上述乾燥粒子進行焙燒之步驟。

[8]

一種丙烯腈合成觸媒之製造方法，其係如[1]至[5]中任一項所記載之丙烯腈合成觸媒之製造方法，且包括如下步驟：製備處理前之丙烯腈合成觸媒之步驟；及

將上述處理前之丙烯腈合成觸媒供至含有烴、氧、氨、及水之氛圍氣體下之處理步驟。

[9]

如[8]所記載之丙烯腈合成觸媒之製造方法，其中上述處理步驟中之溫度條件為 415°C 以上 550°C 以下。

[10]

如[8]或[9]所記載之丙烯腈合成觸媒之製造方法，其中上述氣體中之水分量為0.1體積%以上9體積%以下。

[11]

如[10]所記載之丙烯腈合成觸媒之製造方法，其中上述氣體中之水分量為0.3體積%以上7.5體積%以下。

[12]

如[8]至[11]中任一項所記載之丙烯腈合成觸媒之製造方法，其中氧源為空氣，且

氮氣及空氣相對於烴之莫耳比以烴/氮氣/空氣之比計為1.0/(2.6以上8.0以下)/(12.5以上30.0以下)之範圍。

[13]

一種丙烯腈之製造方法，其使用如[1]至[5]中任一項所記載之丙烯腈合成觸媒。

[14]

如技術方案13所記載之丙烯腈之製造方法，其包括如下反應步驟：將如[1]至[5]中任一項所記載之丙烯腈合成觸媒供給至流體床反應器，於該丙烯腈合成觸媒之存在下，使丙烯、分子狀氧、及氮氣進行反應。

[15]

如[13]或[14]所記載之丙烯腈之製造方法，其中分子狀氧源為空氣，且

氮氣及空氣相對於丙烯之莫耳比以丙烯/氮氣/空氣之比計為1.0/(0.8以上2.5以下)/(7.0以上12.0以下)之範圍。

[16]

如[15]所記載之丙烯腈之製造方法，其中上述丙烯/氨氣/空氣之莫耳比為1.0/(0.9以上1.3以下)/(8.0以上11.0以下)之範圍。

[17]

如[14]至[16]中任一項所記載之丙烯腈之製造方法，其中於上述反應步驟中，上述流體床反應器內之溫度為300℃以上550℃以下。

[發明之效果]

【0009】

根據本發明之觸媒，可提供一種於長時間持續之丙烯腈製造中活性變化較少，能夠實現更加穩定之運轉之丙烯腈合成觸媒。

【實施方式】

【0010】

以下，對本發明之實施形態(以下稱為「本實施形態」)詳細地進行說明。再者，本發明不受以下之本實施形態限制，可於其主旨之範圍內進行各種變化並實施。

【0011】

[丙烯腈合成觸媒]

本實施形態之丙烯腈合成觸媒係含有金屬氧化物與擔載該金屬氧化物之二氧化矽之複合體者，且經過下述加速試驗後之上述丙烯腈合成觸媒之比表面積B相對於上述丙烯腈合成觸媒之比表面積A之比率(以下，亦稱為「比表面積變化率」)以 $100 \times (A - B) / A$ 計為0%以上60%以下。

(加速試驗)

於空氣中以650℃、10小時之條件對上述丙烯腈合成觸媒進行加熱。

【0012】

觸媒之比表面積係對觸媒活性產生影響之因素之一，本發明人等發現藉由抑制該經時性變化，可顯著抑制觸媒活性之經時性變化，因此有助於運轉之穩定性。如上所述，本實施形態之丙烯腈合成觸媒之特徵在於即便於嚴酷之氣氛中長時間暴露後，比表面積之變化亦較少，因此，於長時間持續之丙烯腈製造中活性變化較少，可實現更加穩定之運轉。

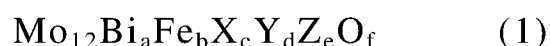
就上述同樣之觀點而言，比表面積變化率較佳為0%以上57%以下，更佳為0%以上54%以下，進而較佳為0%以上50%以下，進而更佳為0%以上48%以下，進一步較佳為0%以上46%以下，更進一步較佳為0%以上44%以下。

【0013】

本實施形態之丙烯腈合成觸媒只要滿足上述比表面積變化率，則無特別限定，例如可為具有各種各樣之比表面積及細孔分佈之觸媒之混合物(集合體)，即，可含有各種各樣之表面狀態之觸媒。上述比表面積變化率可利用後述之實施例中所記載之方法進行測定。又，上述比表面積變化率例如可藉由採用後述較佳之製造方法而調整為上述範圍內。

【0014】

就實現更高之丙烯腈產率之觀點而言，本實施形態中之金屬氧化物較佳為含有鋁、鉍及鐵。就同樣之觀點而言，本實施形態中之金屬氧化物更佳為由下述式(1)表示。



(式(1)中，X係選自由鎳、鈷、鎂、鈣、鋅、鋇、鋇及鎢所組成之群中之1種以上之元素，

Y係選自由銻、鉻、鑪、釹、釷、鐳、釷、鋁、硼、鎵及銻所組成之群中之1種以上之元素，

Z係選自由鈉、鉀、銣及銿所組成之群中之1種以上之元素，

a、b、c、d及e分別滿足 $0.1 \leq a \leq 2.0$ 、 $0.1 \leq b \leq 4.0$ 、 $0.1 \leq c \leq 10.0$ 、 $0.1 \leq d \leq 3.0$ 、及 $0.01 \leq e \leq 2.0$ ，

f係滿足所存在之其他元素之原子價要求所必需之氧之原子數)。

【0015】

本實施形態中，如上所述，較佳為適當調整各元素相對於鉬12原子之比率，以下針對各元素進行詳述。

【0016】

鉍相對於鉬12原子之原子比a較佳為 $0.1 \leq a \leq 2.0$ ，更佳為 $0.1 \leq a \leq 0.7$ ，進而較佳為 $0.15 \leq a \leq 0.7$ 。

藉由使a為0.1以上2.0以下，有製造丙烯腈及氰化氫之產率變高，反應之穩定性亦優異之傾向。

【0017】

鐵相對於鉬12原子之原子比b較佳為 $0.1 \leq b \leq 4.0$ ，更佳為 $0.5 \leq b \leq 3.5$ ，進而較佳為 $1.0 \leq b \leq 3.5$ 。

【0018】

元素X相對於鉬12原子之原子比c較佳為 $0.1 \leq c \leq 10.0$ ，更佳為 $3.0 \leq c \leq 9.0$ ，進而較佳為 $4.0 \leq c \leq 8.5$ 。元素X係選自由鎳、鈷、鎂、鈣、鋅、鋁、鎂及鎢所組成之群中之1種以上。

【0019】

元素Y相對於鉬12原子之原子比d較佳為 $0.1 \leq d \leq 3.0$ ，更佳為 $0.2 \leq d \leq$

2.0，進而較佳為 $0.3 \leq d \leq 1.5$ 。元素Y係選自由銻、鉻、鏷、釹、釷、鐳、釷、鋁、硼、鎵及銦所組成之群中之1種以上。

【0020】

元素Z相對於鉬12原子之原子比e較佳為 $0.01 \leq e \leq 2.0$ ，更佳為 $0.05 \leq e \leq 1.5$ 。元素Z係選自由鈉、鉀、銣及銫所組成之群中之1種以上之元素。

【0021】

氧相對於鉬12原子之原子比f只要為滿足所存在之其他元素之原子價要求所必需之氧之原子數即可。

再者，本實施形態之觸媒亦可進而含有上述以外之元素。

【0022】

就目標物之選擇性之降低較少，所形成之觸媒粒子之耐磨性、粒子強度變得良好之觀點而言，本實施形態之丙烯腈合成觸媒係金屬氧化物擔載於作為載體之二氧化矽上而成者。作為丙烯腈合成觸媒之載體，除二氧化矽以外，亦可包含氧化鋁、二氧化鈦、氧化鋯等氧化物。

【0023】

二氧化矽載體之量無特別限定，相對於二氧化矽載體與金屬氧化物之合計100質量%，以較佳為20質量%以上80質量%以下、更佳為30質量%以上70質量%以下、進而較佳為40質量%以上60質量%以下之範圍使用。

【0024】

作為二氧化矽載體之原料，無特別限定，例如可例舉：矽溶膠(亦稱為膠體二氧化矽)、粉末狀二氧化矽等。作為二氧化矽載體之原料，就操作容易度之觀點而言，較佳為矽溶膠。矽溶膠中所含之二氧化矽之平均一

次粒徑無特別限定。又，作為二氧化矽載體，亦可將具有不同之平均一次粒徑之矽溶膠混合而使用。

【0025】

本實施形態中，尤佳為，上述金屬氧化物由上述式(1)表示，且上述二氧化矽相對於上述複合體之含量為30質量%以上70質量%以下。

【0026】

[丙烯腈合成觸媒之製造方法]

作為本實施形態之丙烯腈合成觸媒之製造方法，只要能夠獲得滿足上述構成之觸媒，則無特別限定，例如可採用包括如下步驟之製造方法：對含有規定之金屬元素之漿料進行噴霧乾燥，獲得乾燥粒子之步驟；於空氣中對上述乾燥粒子進行焙燒，進而於還原氣體及氧氣存在下進行處理之步驟。作為其具體例，不限定於以下，可採用包括如下步驟之製造方法：於乾燥機入口溫度100℃以上400℃以下、乾燥機出口溫度100℃以上180℃以下之條件下對含有鉬、鉍、及鐵之漿料進行噴霧乾燥，獲得乾燥粒子。本實施形態中，就容易將上述比表面積變化率調整為規定之範圍內之觀點而言，較佳為藉由下述製造方法製造本實施形態之丙烯腈合成觸媒。即，作為本實施形態之丙烯腈合成觸媒之較佳之製造方法，較佳為包括如下步驟：製備處理前之丙烯腈合成觸媒之步驟；將上述處理前之丙烯腈合成觸媒供至含有烴、氧、氨、及水之氛圍氣體下之處理步驟。

【0027】

作為製備處理前之丙烯腈合成觸媒之步驟，無特別限定，可採用各種公知之方法。

例如，首先，藉由將觸媒之原料與溶劑混合，而製備含有鉬、鉍、

鐵等之漿料。此處，溶劑較佳為水，上述漿料較佳為水性漿料。由於使用二氧化矽作為載體，故而可較佳地採用如下製備方法：向含有二氧化矽之水溶液中混合含有鉬之水溶液並攪拌，其後，向其中混合含有鉍及其他金屬之溶液並攪拌。又，亦可於製備各原料之溶液或漿料時加入添加劑。作為添加劑，例如可例舉有機酸等。

用以製備漿料之鉬、鉍、鐵、或銻、鎳、鈷、鎂、鋅、鉀、銣、及銇等構成觸媒之各元素之原料較佳為可溶於水或硝酸之鹽，可例舉各金屬之鉍鹽、硝酸鹽、鹽酸鹽、硫酸鹽、有機酸鹽等。

作為含有鉬之原料，較佳為使用鉍鹽，作為含有鉍、銻、鐵、鎳、鎂、鋅、鉀、銣、及銇之原料，較佳為使用硝酸鹽。

【0028】

對上述例中所製備之含有鉬、鉍、鐵等之漿料進行噴霧乾燥而獲得乾燥粒子。若對如上所述之漿料進行噴霧乾燥，則典型而言，可獲得球狀之粒子。水性漿料之噴霧例如可藉由工業上通常使用之離心方式、二流體噴嘴方式、高壓噴嘴方式等方法進行，較佳為藉由離心方式進行。乾燥時，例如較佳為使用經加熱之空氣，作為用於乾燥之熱源，可例舉：蒸汽、電加熱器等。乾燥機之入口溫度較佳為 100°C 以上 400°C 以下，更佳為 150°C 以上 300°C 以下。乾燥機之出口溫度較佳為 100°C 以上 180°C 以下，更佳為 110°C 以上 170°C 以下。

【0029】

以如上方式獲得之乾燥粒子可於空氣中進行焙燒而製成處理前之丙烯腈合成觸媒。乾燥粒子於空氣中之焙燒無特別限定，較佳為於 150°C 以上 750°C 以下之範圍之溫度下進行焙燒，更佳為分為前段焙燒、後段焙燒

而進行焙燒。前段焙燒中，較佳為以 150°C 以上 450°C 以下、30分鐘以上10小時以下之條件進行焙燒，後段焙燒中，較佳為以 500°C 以上 700°C 以下、較佳為 520°C 以上 650°C 以下、1小時以上20小時以下之條件進行焙燒。作為進行焙燒時之氛圍氣體，使用空氣。於空氣中進行焙燒時，可使用電爐等焙燒爐。

【0030】

較佳為於上述正式焙燒後實施上述處理步驟。即，較佳為將上述處理前之丙烯腈合成觸媒供至含有烴、氧、氮、及水之氛圍氣體下。以此方式獲得之丙烯腈合成觸媒有上述比表面積變化率成為0%以上60%以下之範圍之傾向。關於藉由上述處理步驟使得比表面積變化率成為規定範圍之理由，雖不明確，但本發明人等推定如下。即，認為若氣體中所含之水分量為合適之範圍，則會適度地發生觸媒之還原、或觸媒中所含之鉬之逸散，藉此，觸媒之晶體結構發生變化，促進更加穩定之結構之形成。上述終歸是推測，並非旨在藉由上述內容限定本實施形態。例如，本實施形態之丙烯腈合成觸媒亦可為經過上述處理步驟而獲得之觸媒與未經上述處理步驟而獲得之觸媒之混合物(集合體)，只要觸媒以該混合物之形式滿足上述比表面積變化率為0%以上60%以下，則符合本實施形態之丙烯腈合成觸媒。

就上述觀點而言，作為上述氣體中之水分量，無特別限制，較佳為0.1體積%以上9體積%以下，更佳為0.2體積%以上8體積%以下，進而較佳為0.3體積%以上7.5體積%以下。

【0031】

上述處理步驟中，作為氣體組成、溫度條件、處理時間等，可採用

各種各樣之實施條件，該等並不限定於特定之範圍內。另一方面，就獲得比表面積變化率更小之丙烯腈合成觸媒之觀點而言，較佳為適當調整上述條件中之氣體組成或溫度條件。

具體而言，上述處理步驟中，較佳為，氧源為空氣，氨氣及空氣相對於烴之莫耳比以烴/氨氣/空氣之比計為1.0/(2.6以上8.0以下)/(12.5以上30.0以下)之範圍。當於上述條件下實施處理步驟時，有獲得比表面積變化率更小之丙烯腈合成觸媒之傾向。

又，就獲得比表面積變化率更小之丙烯腈合成觸媒之觀點而言，上述處理步驟中之溫度條件較佳為400℃以上550℃以下，更佳為410℃以上550℃以下，進而較佳為415℃以上550℃以下。

【0032】

用以製造本實施形態之丙烯腈合成觸媒之方法並不限定於上文所例示之方法。例如，於以上述比表面積變化率成為0%以上60%以下之範圍之方式進行調整之方面，亦可例舉於烴氣及氧氣存在下進行加熱處理之方法。作為此時之加熱處理條件，較佳為使用丙烯作為烴氣。又，較佳為，使用烴氣及氧氣，且將其莫耳比以烴氣/氧氣之比計設為1/1.2～1/7。進而，作為溫度條件，較佳為480℃以上650℃以下。

當於此種條件下實施加熱處理時，亦有能夠獲得上述比表面積變化率成為0%以上60%以下之範圍之丙烯腈合成觸媒之傾向。

【0033】

作為本實施形態之丙烯腈合成觸媒之形狀及粒子大小，無特別限定，於用作流體床觸媒之情形時，就流動性之觀點而言，較佳為球狀，且較佳為以中值粒徑計具有10 μm以上150 μm以下之粒徑。

【0034】**[丙烯腈之製造方法]**

本實施形態之丙烯腈之製造方法使用本實施形態之丙烯腈合成觸媒。作為反應形式，可採用各種公知之態樣，作為本實施形態之丙烯腈之製造方法，較佳為包括如下反應步驟：將本實施形態之丙烯腈合成觸媒供給至流體床反應器，於該丙烯腈合成觸媒之存在下，使丙烯、分子狀氧、及氨氣進行反應。根據上述方法，可高效率地製造丙烯腈。又，藉由上述方法，亦可一併製造氰化氫。

【0035】

本實施形態中，原料之丙烯及氨並非必須為高純度，可使用工業等級者。又，作為分子狀氧源，通常較佳為使用空氣，亦可使用將氧氣與空氣進行混合等而使氧濃度提高之氣體。

【0036】

本實施形態中，就製造效率之觀點而言，較佳為，分子狀氧源為空氣，且氨氣及空氣相對於丙烯之莫耳比以丙烯/氨氣/空氣之比計為1.0/(0.8以上2.5以下)/(7.0以上12.0以下)之範圍，更佳為1/(0.9以上1.3以下)/(8以上11以下)之範圍。

【0037】

作為本實施形態之丙烯腈之製造方法中之反應溫度、即反應步驟中之流體床反應器內之溫度條件，較佳為300℃以上550℃以下之範圍，更佳為400℃以上500℃以下之範圍。反應壓力較佳為常壓以上0.3 MPa以下之範圍。原料氣體與丙烯腈合成觸媒之接觸時間較佳為0.5(sec·g/cc)以上20(sec·g/cc)以下，更佳為1(sec·g/cc)以上10(sec·g/cc)以下。

[實施例]

【0038】

以下，舉出實施例對本實施形態更加具體地進行說明，但本實施形態不受該等實施例任何限定。又，各種物性之評價方法如下所示。

【0039】

[加速試驗]

對於利用後述之方法所獲得之各實施例及比較例之丙烯腈合成觸媒，進行以下操作作為加速試驗。即，使用Advantech Toyo股份有限公司製造之電蒙煇爐FUW-242PA，於將爐內設為空氣氛圍之狀態下，對放入至Nikkato股份有限公司製造之CW坩堝B2型中之5 g之丙烯腈合成觸媒實施650℃、10小時之加熱處理。

【0040】

[比表面積測定]

使用Micromeritics製造之自動比表面積測定裝置Gemini V，於氮氣流通且300℃下對試樣進行15分鐘預乾燥後，使用氮氣作為吸附氣體，利用BET(Brunauer-Emmett-Teller，布厄特)單點法測定加速試驗前後之丙烯腈合成觸媒之比表面積。

【0041】

[觸媒活性]

根據由丙烯之轉化率算出之反應速度，對丙烯腈合成觸媒之觸媒活性進行評價。即，利用以下所示之方法，測定實施後述之丙烯之氨氧化反應之前(表1中記載為「氨氧化反應前」)之丙烯腈合成觸媒的觸媒活性與實施後述之丙烯之氨氧化反應並於經過300小時後(表1中記載為「經過氨

氧化反應300 h後」)抽出之丙烯腈合成觸媒的觸媒活性。

首先，使用內徑10 mm之SUS316製之反應管作為反應管，於觸媒量1 cc、反應溫度440℃、反應壓力為自然壓力之條件下實施反應。以總氣體流量計以40 cc/sec(NTP(normal temperature and pressure，標準溫度和壓力)換算)供給丙烯/氨氣/氧氣/氬氣之混合氣體，此時之混合氣體中之丙烯含量為5.4體積%，以丙烯/氨氣/氧氣之莫耳比成為1/1.2/1.89之方式調整氨氣、氧氣之流量，氬氣設為總氣體流量成為40 cc/sec(NTP換算)之流量。任一實施例、比較例中均以與上述相同之條件實施氨氧化反應，藉由以下所示之式定義並算出接觸時間、丙烯轉化率、觸媒活性。

【0042】

[數1]

觸媒活性 K (1/h₁₀₀)

3.46 (10)

接觸時間(sec)×ln(100 - 丙烯轉化率)/100

※ ln 為自然對數。

接觸時間(sec)

觸媒量(cc)

原料氣體流量(cc-NTP·sec)

2.0 MPa

0.10

0.73

273 + 反應溫度(℃)

丙烯轉化率(%)

觸媒之丙烯(mol)

原料之丙烯(mol)

1.00

【0043】

[藉由丙烯之氨氧化反應進行之丙烯腈製造之反應條件及產率]

使用藉由實施例及比較例所獲得之觸媒，藉由丙烯之氨氧化反應製造丙烯腈及氰化氫。作為此時所使用之反應管，使用以1 cm間隔內置有16片10目之金屬網之內徑25 mm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，以總氣

第 16 頁(發明說明書)

C227982A.docx

109107966

表單編號 A0202

1093179234-0

體流量計以250~450 cc/sec(NTP換算)供給丙烯/氨氣/空氣之混合氣體來實施反應。此時，混合氣體中之丙烯之含量設為9容積%，丙烯/氨氣/空氣之莫耳比設為1/(0.7~1.4)/(8.0~13.5)，於該範圍內，以下述式所定義之硫酸單位產品生產費用成為 20 ± 2 kg/T-AN之方式適當變更氨氣流量，又，以反應器出口氣體之氧濃度成為 0.2 ± 0.02 容積%之方式適當變更空氣流量。將此時之氨氣/丙烯之莫耳比定義為N/C。又，藉由變更混合氣體整體之流速，而變更下述式所定義之接觸時間，以下述式所定義之丙烯轉化率成為 $99.3 \pm 0.2\%$ 之方式進行設定。

藉由反應所生成之丙烯腈之產率設為如下述式般定義之值。

【0044】

[數2]

$$\text{硫酸單位產品生產費用(kg/T-AN)} = \frac{\text{為了中和未反應之氨氣所需之硫酸之重量(kg)}}{\text{丙烯腈之生產重量(T)}}$$

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

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

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

【0045】

[實施例1]

製造使組成由 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.43}\text{Fe}_{1.9}\text{Ni}_{5.2}\text{Co}_{2.0}\text{Ce}_{0.90}\text{Rb}_{0.12}\text{O}_f$ 表示之金屬氧化物擔載於40質量%之二氧化矽而成之丙烯腈合成觸媒。

具體而言，使七鉬酸鉅溶解於溫水中，並添加28%之氨水(A液)。又，使硝酸鉍、硝酸鐵、硝酸鈷、硝酸鎳、硝酸銻、硝酸鉀溶解於16.6質量%之硝酸水溶液中(B液)。作為成為載體之二氧化矽，以矽溶膠成為等質量之方式採取分散有一次粒子之平均粒子直徑為12 nm之二氧化矽之矽溶膠、及分散有一次粒子之平均粒子直徑為41 nm之二氧化矽之矽溶膠，並進行攪拌混合，繼而添加A液，其後添加B液，並進行攪拌混合。繼而，使用具備設置於乾燥器上部中央之碟型轉子之噴霧裝置，於入口溫度約230℃、出口溫度約120℃之條件下進行上述水性原料混合物之噴霧乾燥。繼而，使用電爐，於空氣氛圍且320℃下對經乾燥之觸媒前驅物實施2小時預焙燒後，於空氣氛圍且580℃下實施2小時正式焙燒，獲得處理前之丙烯腈合成觸媒。

於含有作為烴之丙烯7.6體積%、空氣76.2體積%、NH₃ 10.9體積%，且水分量為5.4體積%，剩餘成分為氮氣之氛圍氣體下，於475℃下對處理前之丙烯腈合成觸媒實施處理(以下，亦稱為「處理步驟a」)，獲得實施例1之丙烯腈合成觸媒。將處理步驟a中之NH₃及空氣相對於烴(丙烯)之莫耳比示於表-1。

【0046】

[實施例2]

以與實施例1相同之方式獲得處理前之丙烯腈合成觸媒。對於上述處理前之丙烯腈合成觸媒實施後續之處理步驟。即，將處理步驟a中之氣體組成如表1所示般進行變更，除此以外，以與該處理步驟a相同之方式實施操作，獲得實施例2之丙烯腈合成觸媒。

【0047】

[實施例3]

製造使組成由 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.35}\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{3.5}\text{Co}_{3.9}\text{Ce}_{0.73}\text{Rb}_{0.13}\text{O}_f$ 表示之金屬氧化物擔載於40質量%之二氧化矽而成之丙烯酸合成觸媒。

具體而言，使七鉬酸鉅溶解於溫水中，並添加28%之氨水(A液)。又，使硝酸鉍、硝酸鐵、硝酸鈷、硝酸鎳、硝酸銻、硝酸鉀溶解於16.6質量%之硝酸水溶液中(B液)。作為成為載體之二氧化矽，使用分散有一次粒子之平均粒子直徑為12 nm之二氧化矽之矽溶膠，向其中添加11%之草酸水溶液，繼而添加A液，其後添加B液，並進行攪拌混合。繼而，使用具備設置於乾燥器上部中央之碟型轉子之噴霧裝置，於入口溫度約230℃、出口溫度約120℃之條件下進行上述水性原料混合物之噴霧乾燥。繼而，使用電爐，於空氣氛圍且320℃下對經乾燥之觸媒前驅物實施2小時預焙燒後，於空氣氛圍且590℃下實施2小時正式焙燒，獲得處理前之丙烯酸合成觸媒。

對於以如上所述之方式獲得之處理前之丙烯酸合成觸媒實施後續之處理步驟。即，將處理步驟a中之氣體組成及溫度條件如表1所示般進行變更，除此以外，以與該處理步驟a相同之方式實施操作，獲得實施例3之丙烯酸合成觸媒。

【0048】

[實施例4]

製造使組成由 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.46}\text{Fe}_{1.7}\text{Ni}_{4.8}\text{Ce}_{0.99}\text{Mg}_{2.2}\text{Rb}_{0.13}\text{O}_f$ 表示之金屬氧化物擔載於50質量%之二氧化矽而成之丙烯酸合成觸媒。

具體而言，使七鉬酸鉅溶解於溫水中，並添加28%之氨水(A液)。又，使硝酸鉍、硝酸鐵、硝酸鎳、硝酸銻、硝酸鎂、硝酸鉀溶解於16.6質

量%之硝酸水溶液中(B液)。作為成為載體之二氧化矽，使用分散有一次粒子之平均粒子直徑為12 nm之二氧化矽之矽溶膠，向其中添加A液，其後添加B液，並進行攪拌混合。繼而，使用具備設置於乾燥器上部中央之碟型轉子之噴霧裝置，於入口溫度約230℃、出口溫度約120℃之條件下進行上述水性原料混合物之噴霧乾燥。繼而，使用電爐，於空氣氛圍且320℃下對經乾燥之觸媒前驅物實施2小時預焙燒後，於空氣氛圍且605℃下實施2小時正式焙燒，獲得處理前之丙烯腈合成觸媒。

對於以如上所述之方式獲得之處理前之丙烯腈合成觸媒實施後續之處理步驟。即，將處理步驟a中之氣體組成及溫度條件如表1所示般進行變更，除此以外，以與該處理步驟a相同之方式實施操作，獲得實施例4之丙烯腈合成觸媒。

【0049】

[實施例5]

以與實施例4相同之方式獲得處理前之丙烯腈合成觸媒。於含有作為烴之丙烯8.2體積%、NH₃ 12.1體積%，且水分量為3.2體積%，剩餘成分為氮氣之氛圍氣體下，於450℃下對上述處理前之丙烯腈合成觸媒實施處理，獲得實施例5之丙烯腈合成觸媒。

【0050】

[實施例6]

以與實施例4相同之方式獲得處理前之丙烯腈合成觸媒。對於上述處理前之丙烯腈合成觸媒實施後續之處理步驟。即，將處理步驟a中之氣體組成及溫度條件如表1所示般進行變更，除此以外，以與該處理步驟a相同之方式實施操作，獲得實施例6之丙烯腈合成觸媒。

【0051】

[實施例7]

製造使組成由 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.45}\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{5.0}\text{Co}_{2.2}\text{Ce}_{0.95}\text{Rb}_{0.14}\text{O}_f$ 表示之金屬氧化物擔載於40質量%之二氧化矽而成之丙烯腈合成觸媒。

具體而言，使七鉬酸鉅溶解於溫水中，並添加28%之氨水(A液)。又，使硝酸鉍、硝酸鐵、硝酸鈷、硝酸鎳、硝酸銻、硝酸鉕溶解於16.6質量%之硝酸水溶液中(B液)。作為成為載體之二氧化矽，使用分散有一次粒子之平均粒子直徑為20 nm之二氧化矽之矽溶膠，向其中添加A液，其後添加B液，並進行攪拌混合。繼而，使用具備設置於乾燥器上部中央之碟型轉子之噴霧裝置，於入口溫度約230℃、出口溫度約120℃之條件下進行上述水性原料混合物之噴霧乾燥。繼而，使用電爐，於空氣氛圍且320℃下對經乾燥之觸媒前驅物實施2小時預焙燒後，於空氣氛圍且595℃下實施2小時正式焙燒，獲得處理前之丙烯腈合成觸媒。

對於以如上所述之方式獲得之處理前之丙烯腈合成觸媒實施後續之處理步驟。即，將處理步驟a中之氣體組成如表1所示般進行變更，除此以外，以與該處理步驟a相同之方式實施操作，獲得實施例7之丙烯腈合成觸媒。

【0052】

[實施例8]

製造使組成由 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.19}\text{Fe}_{2.1}\text{Ni}_{3.5}\text{Co}_{4.3}\text{Ce}_{0.37}\text{Rb}_{0.13}\text{O}_f$ 表示之金屬氧化物擔載於40質量%之二氧化矽而成之丙烯腈合成觸媒。

具體而言，使七鉬酸鉅溶解於溫水中，並添加28%之氨水(A液)。又，使硝酸鉍、硝酸鐵、硝酸鈷、硝酸鎳、硝酸銻、硝酸鉕溶解於16.6質

量%之硝酸水溶液中(B液)。作為成為載體之二氧化矽，以矽溶膠成為等質量之方式採取分散有一次粒子之平均粒子直徑為12 nm之二氧化矽之矽溶膠、及分散有一次粒子之平均粒子直徑為41 nm之二氧化矽之矽溶膠，並進行攪拌混合，添加11%之草酸水溶液，繼而添加A液，其後添加B液，並進行攪拌混合。繼而，使用具備設置於乾燥器上部中央之碟型轉子之噴霧裝置，於入口溫度約230℃、出口溫度約120℃之條件下進行上述水性原料混合物之噴霧乾燥。繼而，使用電爐，於空氣氛圍且320℃下對經乾燥之觸媒前驅物實施2小時預焙燒後，於空氣氛圍且600℃下實施2小時正式焙燒，獲得處理前之丙烯腈合成觸媒。

對於以如上所述之方式獲得之處理前之丙烯腈合成觸媒實施後續之處理步驟。即，將處理步驟a中之氣體組成及溫度條件如表1所示般進行變更，除此以外，以與該處理步驟a相同之方式實施操作，獲得實施例8之丙烯腈合成觸媒。

【0053】

[實施例9]

製造使組成由 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.18}\text{Fe}_{2.0}\text{Ni}_{3.3}\text{Co}_{4.1}\text{Ce}_{0.35}\text{Rb}_{0.12}\text{O}_f$ 表示之金屬氧化物擔載於40質量%之二氧化矽而成之丙烯腈合成觸媒。

具體而言，使七鉬酸鉍溶解於溫水中，並添加28%之氨水(A液)。又，使硝酸鉍、硝酸鐵、硝酸鈷、硝酸鎳、硝酸鈾、硝酸鈾溶解於16.6質量%之硝酸水溶液中(B液)。作為成為載體之二氧化矽，使用分散有一次粒子之平均粒子直徑為12 nm之二氧化矽之矽溶膠，向其中添加A液，其後添加B液，並進行攪拌混合。繼而，使用具備設置於乾燥器上部中央之碟型轉子之噴霧裝置，於入口溫度約230℃、出口溫度約120℃之條件下

進行上述水性原料混合物之噴霧乾燥。繼而，使用電爐，於空氣氛圍且320℃下對經乾燥之觸媒前驅物實施2小時預焙燒後，於空氣氛圍且585℃下實施2小時正式焙燒，獲得處理前之丙烯腈合成觸媒。

對於以如上所述之方式獲得之處理前之丙烯腈合成觸媒實施後續之處理步驟。即，將處理步驟a中之氣體組成及溫度條件如表1所示般進行變更，除此以外，以與該處理步驟a相同之方式實施操作，獲得實施例9之丙烯腈合成觸媒。

【0054】

[實施例10]

以與實施例9相同之方式獲得處理前之丙烯腈合成觸媒。於含有作為烴之丙烯3.8體積%、空氣91.3體積%，且水分量為3.2體積%，剩餘成分係氮氣之氛圍氣體下，於485℃下對上述處理前之丙烯腈合成觸媒實施處理，獲得實施例10之丙烯腈合成觸媒。

【0055】

[實施例11]

以與實施例4相同之方式獲得處理前之丙烯腈合成觸媒。於含有作為烴之丙烯3.5體積%、空氣96.5體積%，且水分量為0體積%之氛圍氣體下，於500℃下對上述處理前之丙烯腈合成觸媒實施處理，獲得實施例11之丙烯腈合成觸媒。

【0056】

[比較例1]

將實施例1中所獲得之處理前之丙烯腈合成觸媒設為比較例1之丙烯腈合成觸媒。

【0057】

[比較例2]

以與實施例3相同之方式獲得處理前之丙烯腈合成觸媒。於含有空氣79.4體積%、 NH_3 11.9體積%，且水分量為8.7體積%，剩餘成分為氮氣之氛圍氣體下，於445℃下對上述處理前之丙烯腈合成觸媒實施處理，獲得比較例2之丙烯腈合成觸媒。

【0058】

[比較例3]

以與實施例8相同之方式獲得處理前之丙烯腈合成觸媒。於含有作為烴之丙烯5.5體積%、空氣79.5體積%、 NH_3 15.0體積%，且水分量為0體積%，剩餘成分為氮氣之氛圍氣體下，於480℃下對上述處理前之丙烯腈合成觸媒實施處理，獲得比較例3之丙烯腈合成觸媒。

【0059】

[比較例4]

以與實施例7相同之方式獲得處理前之丙烯腈合成觸媒。於含有作為烴之丙烯3.5體積%、空氣70.3體積%、 NH_3 16.0體積%，且水分量為9.7體積%，剩餘成分為氮氣之氛圍氣體下，於475℃下對上述處理前之丙烯腈合成觸媒實施處理，獲得比較例4之丙烯腈合成觸媒。

【0060】

[比較例5]

製造使組成由 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.50}\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{2.0}\text{Co}_{4.0}\text{Ce}_{0.80}\text{Mg}_{3.0}\text{Rb}_{0.40}\text{O}_f$ 表示之金屬氧化物擔載於60質量%之二氧化矽而成之丙烯腈合成觸媒。

具體而言，使七鉬酸鉍溶解於溫水中，並添加28%之氨水(A液)。

又，使硝酸鉍、硝酸鐵、硝酸鈷、硝酸鎳、硝酸銻、硝酸鎂、硝酸鉀溶解於16.6質量%之硝酸水溶液中(B液)。作為成為載體之二氧化矽，使用分散有一次粒子之平均粒子直徑為12 nm之二氧化矽之矽溶膠，向其中添加A液，其後添加B液，並進行攪拌混合。繼而，使用具備設置於乾燥器上部中央之碟型轉子之噴霧裝置，於入口溫度約230℃、出口溫度約120℃之條件下進行上述水性原料混合物之噴霧乾燥。繼而，使用電爐，於空氣氛圍且320℃下對經乾燥之觸媒前驅物實施2小時預焙燒後，於空氣氛圍且580℃下實施2小時正式焙燒，獲得處理前之丙烯腈合成觸媒。將以此方式獲得之觸媒設為比較例5之丙烯腈合成觸媒。

【0061】

實施例1～11及比較例1～5之丙烯腈合成觸媒為球形。又，以水作為分散介質，將藉由實施例1所獲得之丙烯腈合成觸媒0.6 g放入至水250 ml中，進行1分鐘超音波分散處理後，使用堀場製作所製造之雷射繞射/散射式粒度分佈測定裝置LA-300，測定實施例1之丙烯腈合成觸媒之中值粒徑，結果為54 μm 。亦以同樣方式對實施例2～11及比較例1～5之丙烯腈合成觸媒之中值粒徑進行測定，結果均為52 μm ～55 μm 。

【0062】

又，對實施例1～11及比較例1～5之丙烯腈合成觸媒實施上述加速試驗，求出該加速試驗前後之比表面積及變化率。又，對於所獲得之觸媒，利用上述記載之方法進行供至上述記載之藉由丙烯之氨氧化反應進行之丙烯腈製造反應之前、及反應300小時後之活性。將該等結果總結示於表1。

【0063】

[表1]

	觸媒組成										處理條件							比表面積 變化率	活性					
		Mo	Bi	Fe	Ni	Co	Ce	Mg	Rb	二氧化矽 [wt.%]	氣體組成(體積%)						相對於經之莫耳比		處理 溫度 (℃)	[%]	氨氧化 反應前	經過氨氧化反 應300 h後	變化率 [%]	
											空氣	氧氣	空氣	NH ₃	水分	氮氣	NH ₃							空氣
實施例1	12	0.43	1.9	5.2	2.0	0.90	-	0.12	40	40	7.6	16.0	76.2	10.9	5.4	0.0	1.4	10.1	475	47	6.5	6.2	4.6	
實施例2	12	0.43	1.9	5.2	2.0	0.90	-	0.12	40	40	4.4	15.6	74.3	15.9	5.4	0.0	3.6	16.7	475	43	6.4	6.3	1.6	
實施例3	12	0.35	1.4	3.5	3.9	0.73	-	0.13	40	40	9.1	14.8	70.3	11.9	8.7	0.0	1.3	7.7	445	48	7.1	6.9	2.8	
實施例4	12	0.46	1.7	4.8	-	0.99	2.2	0.13	50	50	8.2	16.1	76.5	12.1	3.2	0.0	1.5	9.3	450	45	6.3	6.1	3.2	
實施例5	12	0.46	1.7	4.8	-	0.99	2.2	0.13	50	50	8.2	0	0	12.1	3.2	76	1.5	0	450	57	7.5	6.5	13.3	
實施例6	12	0.46	1.7	4.8	-	0.99	2.2	0.13	50	50	3.0	15.7	74.6	19.2	3.2	0.0	6.4	24.9	485	38	6.2	6.1	1.6	
實施例7	12	0.45	1.8	5.0	2.2	0.95	-	0.14	40	40	3.9	16.3	77.4	18.1	0.6	0.0	4.7	20.0	475	41	7.4	7.2	2.7	
實施例8	12	0.19	2.1	3.5	4.3	0.37	-	0.13	40	40	5.4	16.5	78.5	14.8	1.2	0.0	2.7	14.5	480	39	6.7	6.6	1.5	
實施例9	12	0.18	2.0	3.3	4.1	0.35	-	0.12	40	40	3.8	16.8	80.0	11.3	4.9	0.0	3.0	21.1	485	38	7.0	6.8	2.9	
實施例10	12	0.18	2.0	3.3	4.1	0.35	-	0.12	40	40	3.8	19.2	91.3	0	4.9	0.0	0	24.0	485	55	7.5	6.7	10.7	
實施例11	12	0.46	1.7	4.8	-	0.99	2.2	0.13	50	50	3.5	20.3	96.5	0.0	0	0.0	0.0	27.6	500	40	6.1	6.0	1.6	
比較例1	12	0.43	1.9	5.2	2.0	0.90	-	0.12	40	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	72	8.1	6.5	19.8	
比較例2	12	0.35	1.4	3.5	3.9	0.73	-	0.13	40	40	0	16.7	79.4	11.9	8.7	0.0	-	-	445	68	7.3	6.2	15.1	
比較例3	12	0.19	2.1	3.5	4.3	0.37	-	0.13	40	40	5.5	16.7	79.5	15.0	0	0.0	2.7	14.5	480	63	7.1	5.8	18.3	
比較例4	12	0.45	1.8	5.0	2.2	0.95	-	0.14	40	40	3.5	14.8	70.3	16	9.7	0.0	5	20.0	475	61	6.9	5.9	14.5	
比較例5	12	0.50	1.8	2.0	4.0	0.80	3	0.40	60	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	79	6.7	5.3	20.9	

【0064】

根據表1可知，比較例1中，活性之變化率為19.8%，相對於此，與相同組成之觸媒對應之實施例1中，活性之變化率為較小之4.6%。向工業規模之流動層反應器供給比較例1之觸媒120 T來製造丙烯腈，結果，由於上述活性之變化率較大，故而必須頻繁操作用以控制反應器之溫度之冷卻盤管。相對於此，於在相同條件下供給實施例1之丙烯腈合成觸媒之情形時，由於上述活性之變化率較小，故而冷卻盤管之操作頻度較低。

【0065】

本申請案係基於2019年3月13日提出申請之日本專利申請案(日本專利特願2019-45882號)者，將其內容作為參照引入至此。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種丙烯腈合成觸媒之製造方法，其包括如下步驟：

製備處理前之丙烯腈合成觸媒之步驟；及

將上述處理前之丙烯腈合成觸媒供至含有烴、氧、氨、及水之氛圍氣體下之處理步驟，其中

上述丙烯腈合成觸媒含有金屬氧化物與擔載該金屬氧化物之二氧化矽之複合體，且經過下述加速試驗後之上述丙烯腈合成觸媒之比表面積B相對於上述丙烯腈合成觸媒之比表面積A之比率以 $100 \times (A - B) / A$ 計為0%以上60%以下，

(加速試驗)

於空氣中以650℃、10小時之條件對上述丙烯腈合成觸媒進行加熱。

【請求項2】

如請求項1之丙烯腈合成觸媒之製造方法，其中上述比率為0%以上50%以下。

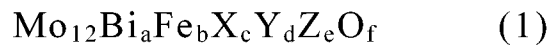
【請求項3】

如請求項1之丙烯腈合成觸媒之製造方法，其中上述金屬氧化物含有鉬、鈹及鐵。

【請求項4】

如請求項1之丙烯腈合成觸媒之製造方法，其中上述金屬氧化物由下述式(1)表示，且

上述二氧化矽相對於上述複合體之含量為30質量%以上70質量%以下，



(式(1)中，X係選自由鎳、鈷、鎂、鈣、鋅、鋁、銦及鎢所組成之群中之1種以上之元素，

Y係選自由鈾、鉻、釩、鈦、鈮、釷、釷、鋁、硼、鎵及銦所組成之群中之1種以上之元素，

Z係選自由鈉、鉀、銣及銫所組成之群中之1種以上之元素，

a、b、c、d及e分別滿足 $0.1 \leq a \leq 2.0$ 、 $0.1 \leq b \leq 4.0$ 、 $0.1 \leq c \leq 10.0$ 、 $0.1 \leq d \leq 3.0$ 、及 $0.01 \leq e \leq 2.0$ ，

f係滿足所存在之其他元素之原子價要求所必需之氧之原子數)。

【請求項5】

如請求項1之丙烯腈合成觸媒之製造方法，其中值粒徑為10 μm 以上150 μm 以下。

【請求項6】

如請求項1之丙烯腈合成觸媒之製造方法，其進而包括如下步驟：

於乾燥機入口溫度100℃以上400℃以下、乾燥機出口溫度100℃以上180℃以下之條件下對含有鉬、鈷、及鐵之漿料進行噴霧乾燥，獲得乾燥粒子。

【請求項7】

如請求項1之丙烯腈合成觸媒之製造方法，其進而包括於150℃以上750℃以下之溫度下對上述乾燥粒子進行焙燒之步驟。

【請求項8】

如請求項1之丙烯腈合成觸媒之製造方法，其中上述處理步驟中之溫度條件為415℃以上550℃以下。

【請求項9】

如請求項1之丙烯腈合成觸媒之製造方法，其中上述氣體中之水分量為0.1體積%以上9體積%以下。

【請求項10】

如請求項9之丙烯腈合成觸媒之製造方法，其中上述氣體中之水分量為0.3體積%以上7.5體積%以下。

【請求項11】

如請求項1之丙烯腈合成觸媒之製造方法，其中氧源為空氣，且
氮氣及空氣相對於烴之莫耳比以烴/氮氣/空氣之比計為1.0/(2.6以上8.0以下)/(12.5以上30.0以下)之範圍。

【請求項12】

一種丙烯腈之製造方法，其使用如請求項1至11中任一項之丙烯腈合成觸媒之製造方法所得之丙烯腈合成觸媒。

【請求項13】

如請求項12之丙烯腈之製造方法，其包括如下反應步驟：將如請求項1至11中任一項之丙烯腈合成觸媒之製造方法所得之丙烯腈合成觸媒供給至流體床反應器，於該丙烯腈合成觸媒之存在下，使丙烯、分子狀氧、及氮氣進行反應。

【請求項14】

如請求項12之丙烯腈之製造方法，其中分子狀氧源為空氣，且
氮氣及空氣相對於丙烯之莫耳比以丙烯/氮氣/空氣之比計為1.0/(0.8以上2.5以下)/(7.0以上12.0以下)之範圍。

【請求項15】

如請求項12之丙烯腈之製造方法，其中上述丙烯/氨氣/空氣之莫耳比為1.0/(0.9以上1.3以下)/(8.0以上11.0以下)之範圍。

【請求項16】

如請求項12之丙烯腈之製造方法，其中於上述反應步驟中，上述流體床反應器內之溫度為300℃以上550℃以下。