



(21)申請案號：113107154 (22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 02 月 29 日

(51)Int. Cl. : *B01J23/888 (2006.01)* *B01J37/04 (2006.01)*
B01J37/00 (2006.01) *C07C253/26 (2006.01)*
C07C255/08 (2006.01)

(30)優先權：2023/03/02 日本 2023-032159
2023/03/02 日本 2023-032139

(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：三浦正太 MIURA, SHOTA (JP) ； 相木彰太 AIKI, SHOTA (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：0 共 34 頁

(54)名稱
觸媒、觸媒之製造方法、丙烯腈之製造方法

(57)摘要

本發明係一種氮氧化反應觸媒，其係包含載體、及擔載於上述載體之金屬氧化物者，
上述載體包含二氧化矽，
上述金屬氧化物由下述式(1)表示：
$$\text{Mo}_{12-c}\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{W}_c\text{Ce}_d\text{X}_e\text{Y}_f\text{Z}_g\text{Rb}_h\text{O}_i \cdots (1)$$

(式(1)中，X ~ Z 及 a ~ i 係如說明書中所述)，
以上述氮氧化反應觸媒之質量為基準，上述載體之量為 46.0 質量%以下，
根據上述式(1)之原子比算出之 a + c + d 之值為 0.21 以上 1.82 以下，根據上述式(1)所記載之原子
比算出之 d/(a + d)之值為大於 0.50 且 0.90 以下。



【發明摘要】

【中文發明名稱】

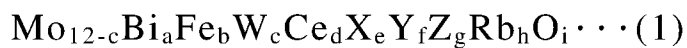
觸媒、觸媒之製造方法、丙烯酸之製造方法

【中文】

本發明係一種氮氧化反應觸媒，其係包含載體、及擔載於上述載體之金屬氧化物者，

上述載體包含二氧化矽，

上述金屬氧化物由下述式(1)表示：



(式(1)中，X～Z及a～i係如說明書中所述)，

以上述氮氧化反應觸媒之質量為基準，上述載體之量為46.0質量%以下，

根據上述式(1)之原子比算出之 $a + c + d$ 之值為0.21以上1.82以下，根據上述式(1)所記載之原子比算出之 $d/(a + d)$ 之值為大於0.50且0.90以下。

【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】

觸媒、觸媒之製造方法、丙烯腈之製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種觸媒及其製造方法、以及使用上述觸媒之丙烯腈之製造方法。

【先前技術】

【0002】

作為丙烯腈之製造方法，已知有利用於觸媒之存在下使丙烯、氨及分子態氧發生反應之氨氧化反應的製造方法。又，於該反應中，可獲得乙腈作為丙烯腈之副產物。

【0003】

於上述反應中，作為用以達成良好之丙烯腈產率之觸媒，提出有許多以鉬、鉍及鐵為主成分，亦添加有其他金屬元素而得之氧化物觸媒(例如參照專利文獻1)。

【0004】

觸媒通常將作為活性部位之金屬氧化物以微細粒子之狀態擔載於載體上，以確保高觸媒活性。

【0005】

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]日本專利第6342091號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0007】

於丙烯之氨氧化反應中，除作為主要產物之丙烯腈以外，副產之乙腈在產業方面亦有益，要求丙烯腈及乙腈之高產率生產。上述專利文獻1中所揭示之觸媒雖然初始之丙烯腈產率以及於長期反應條件下之產率之穩定性得到了很大改善，但沒有關於乙腈產率之記載，目前尚未獲得充分地滿足兩者之產率之觸媒。

【0008】

通常已知，觸媒於長期反應條件下，由於伴隨著載體之燒結而帶來之觸媒之比表面積減小、由作為活性部位之金屬氧化物之凝聚所引起之活性部位減少，導致觸媒活性經時地降低。當觸媒活性降低時，丙烯之轉化反應變得難以進行，結果誘發丙烯腈產率之經時性降低。上述專利文獻1中所揭示之觸媒雖然初始之丙烯腈產率以及於長期反應條件下之產率之穩定性得到了很大改善，但對於長期反應條件下之觸媒活性之穩定性未明確記載，就能夠兼顧高丙烯腈產率及觸媒活性之穩定性之性能方面而言，仍無法令人充分地滿意。

【0009】

本發明係鑒於上述問題而完成者，提供一種在藉由丙烯之氨氧化反應製造丙烯腈時，能夠在不降低觸媒之丙烯活性之情況下，於長期反應條件下以高產率生產丙烯腈及乙腈之觸媒與其製造方法、及使用該觸媒之丙烯腈之製造方法。

[解決問題之技術手段]

【0010】

本發明人等發現藉由使用包含具有特定之組成之金屬氧化物、及特定量之二氧化矽載體之觸媒，能夠解決上述問題，從而完成了本發明。

【0011】

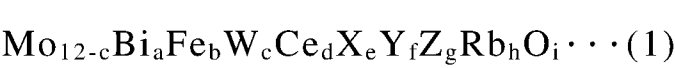
即，本發明為如下所述。

[1]

一種氮氧化反應觸媒，其係包含載體、及擔載於上述載體之金屬氧化物者，

上述載體包含二氧化矽，

上述金屬氧化物由下述式(1)表示：



(式(1)中，

X係選自由鎳、鈷、鎂、鈣、鋅、鋇及鋇所組成之群中之1種以上之元素，

Y係選自由鉻、釷、釷、釷、釷、釷、鋁、鎳及鎳所組成之群之1種以上之元素，

Z係選自由鉀及鉍所組成之群中之1種以上之元素，

a~h滿足以下之關係：

$$0.1 \leq a \leq 2.0,$$

$$0.1 \leq b \leq 3.0,$$

$$0.01 \leq c \leq 1.0,$$

$$0 < d \leq 3.0,$$

$$0 \leq e \leq 10.0 ,$$

$$0 \leq f \leq 3.0 ,$$

$$0 \leq g \leq 2.0 ,$$

$$0.1 \leq h \leq 0.2 ,$$

i係滿足存在之其他元素之原子價要求所需之氧之原子數)，

以上述氨氧化反應觸媒之質量為基準，上述載體之量為46.0質量%以下，

根據上述式(1)所記載之原子比算出之 $a + c + d$ 之值為0.21以上1.82以下，

根據上述式(1)所記載之原子比算出之 $d/(a + d)$ 之值為大於0.50且0.90以下。

[2]

如[1]所記載之氨氧化反應觸媒，其中根據上述式(1)所記載之原子比算出之 c/d 之值為0.0010以上0.75以下。

[3]

如[1]或[2]所記載之氨氧化反應觸媒，其中根據上述式(1)所記載之原子比算出之 c/h 之值為0.050以上3.5以下。

[4]

如[1]至[3]中任一項所記載之氨氧化反應觸媒，其中上述式(1)所記載之 c 為0.01以上0.55以下，

根據上述式(1)所記載之原子比算出之 $a + c + d$ 之值為0.30以上1.6以下，

根據上述式(1)所記載之原子比算出之 c/d 之值為0.07以上0.75以下，

根據上述式(1)所記載之原子比算出之c/h之值為0.05以上3.5以下，

以上述氨氧化反應觸媒之質量為基準，上述載體之量為20.0質量%以上46.0質量%以下。

[5]

一種氨氧化反應觸媒之製造方法，其係製造如[1]至[4]中任一項所記載之氨氧化反應觸媒之方法，且包括：

第1步驟，其係製備原料漿料；

第2步驟，其係將該原料漿料噴霧乾燥而獲得乾燥粒子；及

第3步驟，其係將該乾燥粒子進行焙燒。

[6]

一種丙烯腈及/或乙腈之製造方法，其包括於如[1]至[4]中任一項所記載之氨氧化反應觸媒之存在下，使丙烯、分子態氧及氨發生反應之步驟。

[7]

一種(甲基)丙烯腈及/或乙腈之製造方法，其包括於如[1]至[4]中任一項所記載之氨氧化反應觸媒之存在下，使異丁烯或三級醇、分子態氧及氨發生反應之步驟。

[發明之效果]

【0012】

若使用本發明之氨氧化反應觸媒，則在藉由丙烯之氨氧化反應製造丙烯腈時，能夠在不降低觸媒之丙烯活性之情況下，長期地以高產率生產丙烯腈及乙腈。

【實施方式】

【0013】

繼而，對用以實施本發明之形態具體地進行說明。再者，本發明並不限定於下述實施方式，於其主旨範圍內可進行各種變化而實施。

【0014】

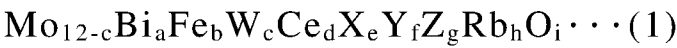
<觸媒>

本實施方式之氮氧化反應觸媒係如下之氮氧化反應觸媒：

其係包含載體、及擔載於上述載體之金屬氧化物者，

上述載體包含二氧化矽，

上述金屬氧化物由下述式(1)表示：



(式(1)中，

X係選自由鎳、鈷、鎂、鈣、鋅、鋇、及鋇所組成之群中之1種以上之元素，

Y係選自由鉻、釷、釷、釷、釷、釷、釷、及釷所組成之群中之1種以上之元素，

Z係選自由鉀及銨所組成之群中之1種以上之元素，

a~h滿足以下之關係，

$$0.1 \leq a \leq 2.0,$$

$$0.1 \leq b \leq 3.0,$$

$$0.01 \leq c \leq 1.0(\text{較佳為 } 0.01 \leq c \leq 0.55),$$

$$0 < d \leq 3.0,$$

$$0 \leq e \leq 10.0,$$

$$0 \leq f \leq 3.0,$$

$$0 \leq g \leq 2.0,$$

$$0.10 \leq h \leq 0.20,$$

i係滿足存在之其他元素之原子價要求所需之氧之原子數)，

以上述氨氧化反應觸媒之質量為基準，上述載體之量為46.0質量%以下，

根據上述式(1)所記載之原子比算出之 $a + c + d$ 之值為0.21以上1.82以下，根據上述式(1)所記載之原子比算出之 $d/(a + d)$ 之值為大於0.50且0.90以下。

由於如上述方式構成，故本實施方式之氨氧化反應觸媒在藉由丙烯之氨氧化反應製造丙烯腈時，能夠在不降低觸媒之丙烯活性之情況下，長期地以高產率生產丙烯腈及乙腈。

【0015】

[金屬氧化物]

本實施方式之氨氧化反應觸媒中所含之金屬氧化物包含鉬(Mo)、鉍(Bi)、鐵(Fe)、鎢(W)、鈰(Ce)、銣(Rb)作為必須成分。

【0016】

鉬係用於形成金屬氧化物之主要元素，承擔作為丙烯之吸附位點及氨之活性化位點之作用。

【0017】

上述式(1)中， a 表示鉍相對於鉬及鎢之總和12個原子之原子比。鉍與鉬、鐵、鈰形成複合氧化物，成為形成丙烯之吸附反應場之元素。若鉍較少，則丙烯之吸附反應場消失，丙烯之活性以及丙烯腈之產率降低。又，若過多，則有丙烯之分解活性提高，對丙烯腈之選擇性反應降低之傾向。

就以上之觀點而言，作為 a 之適當範圍，為 $0.1 \leq a \leq 2.0$ ，較佳為 $0.15 \leq a \leq 1.0$ ，更佳為 $0.2 \leq a \leq 0.7$ 。

【0018】

上述式(1)中， b 表示鐵相對於鉬及鎢之總和12個原子之原子比。鐵承擔將氣相中之氧擷取至觸媒中並供給至觸媒活性部位之作用。推測鐵在丙烯之吸附反應場中，具有促進觸媒之還原、氧化能力之作用。當丙烯被氨氧化時，觸媒中之晶格氧被消耗，觸媒受到還原作用。若此種反應繼續，則觸媒中之氧消失，氨氧化反應無法進行，並且觸媒發生還原劣化。因此，需要將氣相中之氧擷取至觸媒中，抑制觸媒之還原劣化之作用，推測鐵承擔該作用。又，關於該原子比，若較小，則無法充分地發揮作用，若較大，則觸媒之氧化能力提高，因此丙烯之分解活性提高，對丙烯腈之選擇率降低。就以上之觀點而言，作為 b 之適當範圍，為 $0.1 \leq b \leq 3.0$ ，較佳為 $0.5 \leq b \leq 2.5$ ，更佳為 $1.0 \leq b \leq 2.0$ 。

【0019】

上述式(1)中， c 表示鎢相對於鉬及鎢之總和12個原子之原子比。鎢除了與鉬同樣地承擔作為氨之吸附位點之作用之外，還可在觸媒中形成之金屬氧化物之晶體中，置換至與鉬位點相同之位點。已知金屬氧化物中之鎢之酸性度有較鉬更強之傾向，推測於本實施方式之氨氧化觸媒中，相較於鉬單獨之反應點，鉬及鎢複合化之反應點將發揮良好之丙烯轉化。即，認為藉由含有鎢，能夠提高觸媒之活性，進而能夠提高觸媒之丙烯腈產率及乙腈產率。另一方面，來自鎢之反應點亦能夠促進所生成之丙烯腈及乙腈之分解。即，若觸媒中之鎢相對於鉬變多，則丙烯活性有提高之傾向，但丙烯腈及乙腈之選擇率有降低之傾向。又，氨氧化反應通常於 $400 \sim$

500°C之溫度下實施，於此種高溫環境下，鉬逐漸自觸媒中逸散，導致誘發觸媒性能之經時性降低。若觸媒中之鎢之量變多，則隨著鉬之逸散，觸媒中之鉬相對於鎢之量經時性減少，丙烯活性經時地提高，但對丙烯腈之選擇率有經時地降低之傾向。因此， c 之值係用於同時滿足觸媒之較高之丙烯腈產率及乙腈產率、及觸媒活性之長期穩定性之重要因素。就以上之觀點而言，作為 c 之適當範圍，為 $0.01 \leq c \leq 1.0$ ，較佳為 $0.01 \leq c \leq 0.70$ ，更佳為 $0.01 \leq c \leq 0.55$ ，進而較佳為 $0.01 \leq c \leq 0.50$ 。

【0020】

上述式(1)中， d 表示鉈相對於鉬及鎢之總和12個原子之原子比。鉈承擔提高複合氧化物體之結構穩定性之作用。若觸媒之熱穩定性低，則在觸媒粒子內部產生金屬元素之移動，有可能會影響性能降低。作為結構穩定性低之物質，尤其可例舉包含鉍與鉬之複合金屬氧化物(鉬酸鉍)，但鉈具有提高此種複合金屬氧化物之結構穩定性之作用。作為 d 之適當範圍，為 $0 < d \leq 3.0$ ，較佳為 $0.15 \leq d \leq 2.5$ ，更佳為 $0.2 \leq d \leq 2.0$ 。

【0021】

上述式(1)中， e 表示元素X相對於鉬及鎢之總和12個原子之原子比。元素X承擔形成具有適度之晶格缺陷之鉬酸鹽，使氧在塊體內順利地移動之作用。元素X係選自由鎳、鈷、鎂、鈣、鋅、鋁、及銀所組成之群中之1種以上之元素，較佳為選自由鎳、鈷及鎂所組成之群中之1種以上之元素，更佳為選自由鎳、鈷及鎂所組成之群中之2種以上之元素。作為 e 之適當範圍，為 $0 \leq e \leq 10.0$ ，較佳為 $3.0 \leq e \leq 9.0$ ，更佳為 $5.0 \leq e \leq 8.5$ 。再者，於元素X為複數個元素之組合之情形時， e 之值意指複數個元素之原子比之合計。

【0022】

上述式(1)中，f表示元素Y相對於鉬及鎢之總和12個原子之原子比。元素Y與鐵同樣地承擔觸媒中之氧之擷取及供給之功能。元素Y係選自由鉻、鏷、釷、鈮、鎳、鈷、鋁、鎂、及銦所組成之群中之1種以上之元素，較佳為選自由鏷、釷、鎳、及鈷所組成之群中之1種以上之元素。作為f之適當範圍，為 $0 \leq f \leq 3.0$ ，較佳為 $0.2 \leq f \leq 2.0$ ，更佳為 $0.3 \leq f \leq 1.5$ 。再者，於元素Y為複數個元素之組合之情形時，f之值意指複數個元素之原子比之合計。

【0023】

上述式(1)中，g表示元素Z相對於鉬及鎢之總和12個原子之原子比。元素Z係選自由鉀及銣所組成之群中之1種以上之元素。上述式(1)中，h表示Rb相對於鉬及鎢之總和12個原子之原子比。元素Z及銣承擔藉由被覆存在於觸媒表面之酸點，來抑制丙烯、丙烯腈及乙腈之分解反應之作用。於丙烯腈之選擇性方面亦存在差異，銣較鉀佳，銣較銣更佳。作為g之適當範圍，為 $0 \leq g \leq 2.0$ ，較佳為 $0.05 \leq g \leq 1.0$ 。

又，作為h之適當範圍，為 $0.1 \leq h \leq 0.2$ ，較佳為 $0.1 \leq h \leq 0.19$ ，進而較佳為 $0.1 \leq h \leq 0.18$ 。再者，於元素Z為複數個元素之組合之情形時，g之值意指複數個元素之原子比之合計。

【0024】

上述式(1)中，i表示氧相對於鉬及鎢之總和12個原子之原子比，係滿足存在之其他元素之原子價要求所需之氧之原子數。

【0025】

於本實施方式之氨氧化反應觸媒中，鉍之原子比a與銻之原子比d之

關係影響丙烯腈之產率及觸媒活性之長期穩定性。若鉍較少，則丙烯之吸附反應場消失，丙烯活性、以及丙烯腈產率降低。如上所述，銻具有提高鉬酸鉍之結構穩定性之作用，但具有丙烯之分解活性，若過量存在，則會降低丙烯腈之選擇率。鉍與銻之量關係對於長期維持丙烯腈產率及觸媒活性而言事屬重要，若根據原子比算出之 $d/(a + d)$ 之值大於0.50，則有可確保觸媒性能之長期穩定性之傾向，若為0.90以下，則有能夠避免丙烯腈產率降低之傾向。即，作為 $d/(a + d)$ 之值之適當範圍，為大於0.50且0.90以下，較佳為0.50以上0.85以下，進而較佳為0.50以上0.80以下。

【0026】

於本實施方式之氨氧化反應觸媒中，觸媒中之鉍、鎢、銻之總和關係到觸媒中之活性部位即主觸媒鉬酸鉍銻之生成量。當鉍、鎢、銻之總和變大時，含有鎢且具有強酸點之鉬酸鉍量相對增加，因此有誘發所生成之丙烯腈之分解，而產率降低之傾向。因此，鉍、鎢、銻之量關係對於提高丙烯腈產率而言較重要，需要使上述式(1)所示之 a 、 c 、 d 之總和 $a + c + d$ 處於特定範圍。即，作為 $a + c + d$ 之值之適當範圍，為 $0.21 \leq a + c + d \leq 1.82$ ，較佳為 $0.25 \leq a + c + d \leq 1.80$ ，進而較佳為 $0.3 \leq a + c + d \leq 1.60$ 。

【0027】

於本實施方式之氨氧化反應觸媒中，觸媒中之銻、鎢係構成成為反應點之主觸媒結晶相之元素，銻與鎢之量關係對於形成顯示高丙烯腈選擇率之主觸媒結晶相而言事屬重要，需要使上述式(1)所示之 c 與 d 之比 c/d 在特定範圍內。即，作為 c/d 之值之適當範圍，較佳為 $0.0010 \leq c/d \leq 0.75$ ，更佳為 $0.0030 \leq c/d \leq 0.75$ ，進而較佳為 $0.03 \leq c/d \leq 0.75$ ，尤佳為 $0.07 \leq c/d \leq 0.75$ 。

【0028】

於本實施方式之氨氧化反應觸媒中，觸媒中之包含鎢之結晶相成為分解丙烯、產物之酸點，鉬具有被覆觸媒中之分解點之效果。為了長期地維持觸媒活性、丙烯腈及乙腈之高產率，必須控制觸媒中之分解點，且鎢與鉬之量關係事屬重要。即，需要使上述式(1)所示之c與h之比c/h在特定之範圍內，作為c/h之值之適當範圍，較佳為 $0.050 \leq c/h \leq 3.5$ 。

【0029】**[載體]**

於本實施方式之氨氧化反應觸媒中，金屬氧化物以微細粒子之狀態擔載於載體上。作為氨氧化反應觸媒之載體，例如可例舉：二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦、氧化鋯等氧化物，其中，較佳為丙烯腈之選擇性降低小、觸媒之耐磨性、粒子強度優異之二氧化矽。

【0030】

作為以單一成分之形式使用之二氧化矽之原料無特別限定，較佳為二氧化矽溶膠。可混合使用一次粒徑不同之二氧化矽溶膠，二氧化矽溶膠之一次粒徑無特別限定，較佳為1 nm以上70 nm以下，更佳為10 nm以上50 nm以下。

【0031】**[觸媒]**

本實施方式之觸媒適宜用於氣相接觸氨氧化反應。氣相接觸氨氧化反應係指使烴、氨及分子態氧發生氣相反應而製造不飽和腈之反應。

【0032】

本實施方式之氨氧化反應觸媒藉由將比表面積設為 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上，能

夠於丙烯腈之製造中，獲得更高之觸媒活性，藉由將比表面積設為50 m²/g以下，能夠減少丙烯或丙烯腈之分解活性部位之暴露，並能夠進一步抑制丙烯腈之選擇率降低。觸媒之比表面積較佳為10～50 m²/g，更佳為15～46 m²/g，進而較佳為20～42 m²/g。

【0033】

以觸媒之質量為基準，本實施方式之氨氧化反應觸媒中之載體之比率為46質量%以下。上述比率之下限值較佳為20質量%，更佳為30質量%，進而較佳為35質量%。上述比率之上限值較佳為46質量%，更佳為44質量%。當二氧化矽之量為20質量%以上時，有容易形成作為流體床觸媒所需之球狀粒子之傾向，粒子表面之平滑性亦提高，耐磨強度、抗壓強度亦提高。另一方面，當二氧化矽之量為46質量%以下時，有丙烯腈產率不易降低之傾向。以觸媒之質量為基準，載體之比率較佳為20～46質量%，更佳為30～44質量%，進而較佳為35～44質量%。

【0034】

以觸媒之質量為基準，金屬氧化物之比率較佳為54～80質量%，更佳為56～70質量%，進而較佳為56～65質量%。

【0035】

<觸媒之製造方法>

本發明之一實施方式係關於一種觸媒之製造方法，其包括：準備包含二氧化矽原料、鉬及鎢之第一混合液之步驟；將上述第一混合液、鉍、鐵及銻混合而獲得第二混合液(原料漿料)之步驟；將上述第二混合液噴霧乾燥而獲得粒子之步驟；將上述粒子進行焙燒而獲得觸媒之步驟。

【0036】

藉由本實施方式之製造方法，能夠製造上述〈觸媒〉之欄中記載之氨氧化反應觸媒。

【0037】

各元素源之原料無特別限定，但較佳為可溶於水或硝酸之鹽。作為鉬、鉍、鐵、銻、鎢之各元素源之原料無特別限定。例如可例舉鉍鹽、硝酸鹽、鹽酸鹽、硫酸鹽、有機酸鹽、無機鹽。尤其是，作為鉬及鎢之元素源，較佳為鉍鹽或氧化物，更佳為鉍鹽。作為鎳、鈷、鎂、鈣、鋅、鋇、鋇、鉻、釷、鋁、鎳、銻、鉀、銻及銻之元素源，較佳為各者之硝酸鹽。

【0038】

作為二氧化矽原料，較佳為二氧化矽溶膠。二氧化矽溶膠中之較佳二氧化矽濃度為10～50質量%。

【0039】

於製備原料漿料時，較佳為向原料漿料中添加羧酸化合物。羧酸化合物係代表性之配位性有機化合物，有促進原料漿料中之金屬成分之高度分散化而使所獲得之觸媒之丙烯腈產率提高之傾向。作為羧酸化合物無特別限定，例如可例舉草酸、酒石酸、琥珀酸、蘋果酸、檸檬酸等多元羧酸化合物，較佳為草酸及酒石酸，更佳為草酸。又，較佳為預先將二氧化矽原料與羧酸化合物混合。

【0040】

第一混合液之製備方法無特別限定，只要將二氧化矽溶膠、鉬及鎢混合即可。

【0041】

第二混合液之製備方法無特別限定，只要將第1混合液、鉍、鐵及銻

混合即可。亦可混合另外之金屬原子以形成所需之觸媒組成。另外之金屬原子及觸媒組成之詳細情況如上述〈觸媒〉之欄中所記載。

【0042】

於第二混合液之噴霧乾燥中，噴霧乾燥器之入口溫度較佳為100～400℃，更佳為150～350℃，進而較佳為200～300℃。

【0043】

於第二混合液之噴霧乾燥中，噴霧乾燥器之出口溫度較佳為100～180℃，更佳為100～150℃。

【0044】

藉由噴霧乾燥而獲得之粒子之焙燒溫度較佳為150～750℃，更佳為300～700℃，進而較佳為500～650℃。

【0045】

〈氨氧化反應觸媒〉

本實施方式之觸媒係用於使丙烯、氨及分子態氧發生反應而製造丙烯腈及/或乙腈之氨氧化反應觸媒。由於本實施方式之氨氧化反應觸媒如上述方式構成，故除長期穩定地呈現較高之丙烯腈產率及乙腈產率之外，還能夠抑制反應中之觸媒活性之降低。

【0046】

本實施方式之觸媒係用於使異丁烯或三級醇、氨及分子態氧發生反應而製造(甲基)丙烯腈及/或乙腈之氨氧化反應觸媒。由於本實施方式之氨氧化反應觸媒如上述方式構成，故除長期穩定地呈現較高之(甲基)丙烯腈產率及乙腈產率之外，還能夠抑制反應中之觸媒活性之降低。

【0047】

<丙烯腈之製造方法>

本發明之一實施方式係關於一種丙烯腈及/或乙腈之製造方法，其包括於上述<觸媒>之欄中記載之觸媒之存在下，使丙烯、氨、及分子態氧發生反應而獲得丙烯腈及/或乙腈之步驟。

本發明之一實施方式係關於一種(甲基)丙烯腈及/或乙腈之製造方法，其包括於上述<觸媒>之欄中記載之觸媒之存在下，使異丁烯或三級醇、氨、及分子態氧發生反應而獲得(甲基)丙烯腈及/或乙腈之步驟。

【0048】

用以實施上述反應之反應器之種類無特別限定，較佳為流體床反應器或者固定床反應器，更佳為流體床反應器。

【0049】

於上述反應中，丙烯(或異丁烯或三級醇)、氨、及空氣之莫耳比較佳為1.0：0.8～2.5：7.0～14.0，更佳為1.0：0.7～1.5：8.0～13.5。

就反應性之觀點而言，三級醇較佳為第三丁醇。

【0050】

反應溫度較佳為300～500℃，更佳為400～500℃。

【0051】

反應壓力較佳為0.01～0.5 MPa，更佳為0.05～0.3 MPa。

【0052】

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]

【0053】

以下，使用實施例及比較例來對本實施方式更詳細地進行說明，但

本發明之技術範圍並非限定於此。再者，實施例及比較例中記載之觸媒組成與各元素之饋入組成同值。作為觸媒組成之分析方法，可例舉螢光X射線分析裝置(XRF：X-ray Fluorescence)等。

【0054】

[丙烯腈產率及乙腈產率]

按照下述評估方法A，使用實施例及比較例中所獲得之觸媒，藉由丙烯之氨氧化反應來製造丙烯腈，並算出丙烯腈產率及乙腈產率。

【0055】

[評估方法A]

使用以1 cm間隔內置有16張10目之金屬絲網之內徑25 mm之Pyrex(註冊商標)玻璃管作為反應器，向該反應器內填充50 cc氨氧化反應觸媒，將反應溫度設定為430℃，並將反應器入口部處之反應壓力設定為0.17 MPa，供給為丙烯9體積%之丙烯、氨、氧及氮之混合氣體，實施反應。其中，氮相對於丙烯之體積比以下述式所定義之硫酸消耗率為 20 ± 2 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為 $0.2\% \pm 0.02$ 體積%之方式進行設定，藉由變更混合氣體之流速，來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 $99.3 \pm 0.2\%$ 之方式進行設定。其中，反應器出口氣體之氧濃度及丙烯轉化率係對反應器出口氣體進行採樣，藉由氣相層析法進行分析而獲得。藉由該反應而生成之丙烯腈產率及乙腈產率係根據下述式而算出。由於丙烯腈產率及乙腈產率係以丙烯之碳數基準之物質質量進行計算，故於式中，與產物之碳數相對應地乘以係數。

[數1]

觸媒活性(丙烯活性) =

中和未反應之氨所需之硝酸量(mol/L)

內烯脂之生產量(mol)

觸媒活性(丙烯活性) =

內烯脂之生產量(mol)

反應時間(h)

觸媒量(g)

× 100

內烯脂之生產量(mol) =

生成之內烯脂(mol/L)

供給之內烯(mol/L)

× 100

內烯脂之生產量(mol) =

生成之內烯脂(mol/L)

供給之內烯(mol/L)

× 100

內烯脂之生產量(mol) =

生成之內烯脂(mol/L)

供給之內烯(mol/L)

× 100

再者，自反應開始每經過300小時，將相對於每50 cc觸媒為0.4 g之仲釧|酸鉍[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O]添加至觸媒中。

[(0056)]

[觸媒活性(丙烯活性)]

觸媒活性係表示觸媒之丙烯活性之高低之指標，根據反應速度而算出，該反應速度係根據藉由上述評估方法A而求出之丙烯之轉化率而算出。

[(0057)]

根據下述評估方法B，使用實施例及比較例中所獲得之觸媒，藉由丙烯之氨氧化反應來製造內烯脂，並算出觸媒活性。

[評估方法B]

使用內徑10 mm之SUS(Steel Use Stainless，日本不鏽鋼標準)316製之反應管作為反應器，向該反應器中填充1 cc氨氧化反應觸媒，反應溫度為440℃，反應器入口部處之反應壓力設為自然壓力，以40 cc/sec(NTP(normal temperature and pressure，常溫常壓)換算)之總氣體流量供給內烯/氨/氧/氮之混合氣體，實施反應。此時，混合氣體中之內烯之含量設為5.4體積%，內烯/氨/氧/水之莫耳比設為1/1.2/1.89/1.85，氮設

為使總氣體流量為40 cc/sec(NTP換算)之流量。基於上述式，根據混合氣體之流速算出接觸時間，根據供給及消耗之丙烯之值算出丙烯轉化率，並使用該等值，藉由下述式算出觸媒活性。

觸媒活性 (1/Hr) = -3600/(接觸時間(sec))×ln((100－丙烯轉化率(%))/100)

(式中，ln表示自然對數)

【0058】

就工業上使用之觸媒而言，藉由上述評估方法B所獲得之觸媒活性若為7.5(10³/Hr)以上，則較佳，進而，若自反應開始經過24小時後、及經過1000小時後之活性變化率為正，則判斷為更佳。

【0059】

[實施例1]

依以下順序製造將組成由Mo_{11.66}Bi_{0.34}Fe_{1.7}Ce_{0.68}W_{0.34}Co_{4.2}Ni_{3.3}Rb_{0.14}表示之金屬氧化物擔載於40質量%之二氧化矽而成之觸媒。

【0060】

將包含30質量%之一次粒子之平均粒子直徑為12 nm之二氧化矽的第一水性二氧化矽溶膠1133.3 g、及包含30質量%之一次粒子之平均粒子直徑為41 nm之二氧化矽的第二水性二氧化矽溶膠200.0 g以依質量比計為85：15之方式混合，獲得二氧化矽溶膠之混合液。

【0061】

繼而，將溶解於287.5 g水中之草酸二水合物25.0 g添加至上述水性二氧化矽溶膠混合液中。繼而，將使468.0 g之仲鉬酸銨[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·

4H₂O]溶解於759.7 g水中而成之液體與35.1 g之15.0質量%之氨水溶液混合，並添加至上述混合液中。進而，將使19.2 g之偏錳酸銨[(NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·4H₂O]溶解於100.0 g水中而得之液體添加至上述二氧化矽溶膠之混合液中，獲得第一混合液。

【0062】

繼而，將使37.8 g硝酸鉍[Bi(NO₃)₃·5H₂O]、156.0 g硝酸鐵[Fe(NO₃)₃·9H₂O]、279.6 g硝酸鈷[Co(NO₃)₂·6H₂O]、220.2 g硝酸鎳[Ni(NO₃)₂·6H₂O]、66.9 g硝酸銻[Ce(NO₃)₃·6H₂O]、4.67 g硝酸銣[RbNO₃]溶解於393.1 g之16.6質量%濃度之硝酸水溶液中而獲得之液體添加至上述第一混合液中，於40℃下攪拌1小時後，獲得第二混合液。

【0063】

繼而，使用設置於乾燥器上部中央之具備碟形轉子之噴霧裝置，於入口溫度約230℃、出口溫度約110℃之條件下進行上述第二混合液之噴霧乾燥。此時，圓盤之轉速設定為12500轉/分鐘。將所獲得之乾燥粒子於200℃下保持5分鐘，進而以2.5℃/分鐘自200℃升溫至450℃後，於450℃下加熱、脫硝20分鐘，獲得脫硝粉。將所獲得之脫硝粉於585℃下焙燒2小時而獲得觸媒。所獲得之觸媒之比表面積為36.0 m²/g。

【0064】

使用所獲得之觸媒，按照上述之評估方法A，藉由丙烯之氨氧化反應來製造丙烯腈。自反應開始經過24小時後、及經過1000小時後之丙烯腈(表1中，記為「AN」)產率分別為84.8%、84.3%。將觸媒之製備條件、性能評估結果示於表1中。又，自反應開始經過24小時後、及經過1000小時後之乙腈(表1中，記為「MeCN」)之產率分別為2.1%、2.3%。將觸媒

之製備條件、性能評估結果示於表1中。

【0065】

實施上述反應，使用自反應開始經過24小時後、及經過1000小時後之觸媒，藉由下述測定方法B，評估觸媒之丙烯活性。活性分別為 $8.7(10^3/\text{Hr})$ 、 $11.2(10^3/\text{Hr})$ 。將性能評估結果示於表1中。

【0066】

[實施例2～5、實施例7～10、比較例2、比較例4～6]

按照表1之條件，藉由與實施例1相同之操作，獲得觸媒。又，藉由與實施例1相同之操作，實施觸媒之性能評估。將觸媒之製備條件、性能評估結果示於表1中。

【0067】

[實施例6]

依 以 下 順 序 製 造 將 組 成 為 $\text{Mo}_{11.66}\text{Bi}_{0.34}\text{Fe}_{1.7}\text{Ce}_{0.68}\text{W}_{0.34}\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.5}\text{Rb}_{0.14}$ 之金屬氧化物擔載於40質量%之二氧化矽而成之觸媒。

【0068】

將包含30質量%之一次粒子之平均粒子直徑為12 nm之二氧化矽的第一水性二氧化矽溶膠1133.3 g、及包含30質量%之一次粒子之平均粒子直徑為41 nm之二氧化矽的第二水性二氧化矽溶膠200.0 g以依質量比計為85：15之方式混合，獲得二氧化矽溶膠之混合液。

【0069】

繼而，將溶解於287.5 g水中之草酸二水合物25.0 g添加至上述水性二氧化矽溶膠混合液中。繼而，將使483.8 g之仲鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot$

4H₂O]溶解於788.8 g水中而成之液體與36.3 g之15.0質量%之氨水溶液混合，並添加至上述混合液中。進而，將使19.9 g之偏錳酸銨[(NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·4H₂O]溶解於100.0 g水中而成之液體添加至上述二氧化矽溶膠之混合液中，獲得第一混合液。

【0070】

繼而，將使39.0 g之硝酸鉍[Bi(NO₃)₃·5H₂O]、161.2 g之硝酸鐵[Fe(NO₃)₃·9H₂O]、344.9 g之硝酸鎳[Ni(NO₃)₂·6H₂O]、152.6 g之硝酸鎂[Mg(NO₃)₂·6H₂O]、69.1 g之硝酸鈾[Ce(NO₃)₃·6H₂O]、4.82 g之硝酸銣[RbNO₃]溶解於393.1 g之16.6質量%濃度之硝酸水溶液中而獲得之液體添加至上述第一混合液中，並於40℃下攪拌1小時後，獲得第二混合液。

【0071】

以下，藉由與實施例1相同之操作，獲得觸媒。又，藉由與實施例1相同之操作，實施觸媒之性能評估。將觸媒之製備條件、性能評估結果示於表1中。

【0072】

[比較例1]

依據表1之條件，除不使用偏錳酸銨[(NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·4H₂O]以外，藉由與實施例1相同之操作進行製備，獲得觸媒。又，藉由與實施例1相同之操作，實施觸媒之性能評估。將觸媒之製備條件、性能評估結果示於表1中。

【0073】

[比較例3]

依據表1之條件，除不使用偏錳酸銨[(NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·4H₂O]以外，

藉由與實施例6相同之操作進行製備，獲得觸媒。又，藉由與實施例1相同之操作，實施觸媒之性能評估。將觸媒之製備條件、性能評估結果示於表1中。

【0074】

[比較例7]

依以下順序製造將組成為 $\text{Mo}_{11.66}\text{Bi}_{0.34}\text{Fe}_{1.7}\text{Ce}_{0.68}\text{W}_{0.34}\text{Co}_{4.2}\text{Ni}_{3.3}\text{K}_{0.14}\text{Cs}_{0.05}$ 之金屬氧化物擔載於40質量%之二氧化矽而成之觸媒。

【0075】

將包含30質量%之一次粒子之平均粒子直徑為12 nm之二氧化矽的第一水性二氧化矽溶膠1133.3 g、及包含30質量%之一次粒子之平均粒子直徑為41 nm之二氧化矽的第二水性二氧化矽溶膠200.0 g以依質量比計為85：15之方式混合，獲得二氧化矽溶膠之混合液。

【0076】

繼而，將溶解於287.5 g水中之草酸二水合物25.0 g添加至上述水性二氧化矽溶膠混合液中。繼而，將使467.9 g之仲鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶解於759.5 g水中而成之液體與35.1 g之15.0質量%之氨水溶液混合，並添加至上述混合液中。進而，將使19.2 g之偏鎢酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶解於100.0 g水中而成之液體添加至上述二氧化矽溶膠之混合液中，獲得第一混合液。

【0077】

繼而，將使37.8 g之硝酸鉍 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、156.0 g之硝酸鐵 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、279.6 g之硝酸鈷 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、220.1 g之硝酸鎳

[Ni(NO₃)₂·6H₂O]、66.8 g之硝酸銻[Ce(NO₃)₃·6H₂O]、3.20 g之硝酸鉀[KNO₃]、2.20 g之硝酸銻[CsNO₃]溶解於393.1 g之16.6質量%濃度之硝酸水溶液中而獲得之液體添加至上述第一混合液中，並於40°C下攪拌1小時後，獲得第二混合液。

【0078】

以下，藉由與實施例1相同之操作，獲得觸媒。又，藉由與實施例1相同之操作，實施觸媒之性能評估。將觸媒之製備條件、性能評估結果示於表1中。

【0079】

[實施例11]

依 以 下 順 序 製 造 將 組 成 由 Mo_{11.70}Bi_{0.32}Fe_{1.7}Ce_{0.70}W_{0.30}Co_{4.0}Ni_{3.5}Rb_{0.15}表示之金屬氧化物擔載於40質量%之二氧化矽而成之觸媒。

【0080】

將包含30質量%之一次粒子之平均粒子直徑為12 nm之二氧化矽的第一水性二氧化矽溶膠1133.3 g、及包含30質量%之一次粒子之平均粒子直徑為41 nm之二氧化矽的第二水性二氧化矽溶膠200.0 g以依質量比計為85：15之方式混合，獲得二氧化矽溶膠之混合液。

【0081】

繼而，將溶解於287.5 g水中之草酸二水合物25.0 g添加至上述水性二氧化矽溶膠混合液中。繼而，將使470.3 g之仲鉬酸銨[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O]溶解於761.0 g水中而成之液體與35.3 g之15.0質量%之氨水溶液混合，並添加至上述混合液中。進而，將使17.0 g之偏鎢酸銨

$[(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶解於 100.0 g 水中而成之液體添加至上述二氧化矽溶膠之混合液中，獲得第一混合液。

【0082】

繼而，將使 35.6 g 之硝酸鉍 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、156.2 g 之硝酸鐵 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、266.7 g 之硝酸鈷 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、233.9 g 之硝酸鎳 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、68.9 g 之硝酸鈾 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、5.01 g 之硝酸鉀 $[\text{RbNO}_3]$ 溶解於 393.4 g 之 16.6 質量% 濃度之硝酸水溶液中而獲得之液體添加至上述第一混合液後，並於 40°C 下攪拌 1 小時後，獲得第二混合液。

【0083】

繼而，使用設置於乾燥器上部中央之具備碟形轉子之噴霧裝置，於入口溫度約 230°C、出口溫度約 110°C 之條件下，進行上述第二混合液之噴霧乾燥。此時，圓盤之轉速設定為 12500 轉/分鐘。將所獲得之乾燥粒子於 200°C 下保持 5 分鐘，進而以 2.5°C/分鐘自 200°C 升溫至 450°C 後，於 450°C 下加熱、脫硝 20 分鐘，獲得脫硝粉。將所獲得之脫硝粉於 585°C 下焙燒 2 小時，獲得觸媒。所獲得之觸媒之比表面積為 36.4 m²/g。

【0084】

使用所獲得之觸媒，依據上述之評估方法 A，藉由丙烯之氨氧化反應來製造丙烯腈。自反應開始經過 24 小時後、及經過 1000 小時後之丙烯腈(表 2 中，記為「AN」)產率分別為 84.9%、84.4%。又，自反應開始經過 24 小時後、及經過 1000 小時後之乙腈(表 2 中，記為「MeCN」)產率分別為 2.1%、2.4%。將觸媒之製備條件、性能評估結果示於表 2 中。

【0085】

[實施例 12~19、實施例 21~22、比較例 9~10、比較例 12、比較例 14~

15]

依據表2之條件，藉由與實施例11相同之操作，獲得觸媒。又，藉由與實施例11相同之操作，實施觸媒之性能評估。將觸媒之製備條件、性能評估結果示於表2中。

【0086】**[實施例20]**

依 以 下 順 序 製 造 將 組 成 為 $\text{Mo}_{11.70}\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{1.7}\text{Ce}_{0.70}\text{W}_{0.30}\text{Ni}_{4.0}\text{Mg}_{3.5}\text{Rb}_{0.15}$ 之金屬氧化物擔載於40質量%之二氧化矽而成之觸媒。

【0087】

將包含30質量%之一次粒子之平均粒子直徑為12 nm之二氧化矽的第一水性二氧化矽溶膠1133.3 g、及包含30質量%之一次粒子之平均粒子直徑為41 nm之二氧化矽的第二水性二氧化矽溶膠200.0 g以依質量比計為85：15之方式混合，獲得二氧化矽溶膠之混合液。

【0088】

繼而，將溶解於287.5 g水中之草酸二水合物25.0 g添加至上述水性二氧化矽溶膠混合液中。繼而，將使492.8 g之仲鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶解於802.2 g水中而成之液體與37.0 g之15.0質量%之氨水溶液混合，並添加至上述混合液中。進而，將使17.8 g之偏鎢酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶解於100.0 g水中而成之液體添加至上述二氧化矽溶膠之混合液中，獲得第一混合液。

【0089】

繼而，將使37.3 g之硝酸鉍 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、163.7 g之硝酸鐵

[Fe(NO₃)₃·9H₂O]、280.1 g之硝酸鎳[Ni(NO₃)₂·6H₂O]、216.9 g之硝酸鎂[Mg(NO₃)₂·6H₂O]、72.2 g之硝酸銻[Ce(NO₃)₃·6H₂O]、5.25 g之硝酸銣[RbNO₃]溶解於401.8 g之16.6質量%濃度之硝酸水溶液中而獲得之液體添加至上述第一混合液中，並於40℃下攪拌1小時後，獲得第二混合液。

【0090】

以下，藉由與實施例11相同之操作，獲得觸媒。又，藉由與實施例11相同之操作，實施觸媒之性能評估。將觸媒之製備條件、性能評估結果示於表2中。

【0091】

[比較例8]

依據表2之條件，除不使用偏鎢酸銨[(NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·4H₂O]以外，藉由與實施例11相同之操作進行製備，獲得觸媒。又，藉由與實施例11相同之操作，實施觸媒之性能評估。將觸媒之製備條件、性能評估結果示於表2中。

【0092】

[比較例11]

依據表2之條件，除不使用偏鎢酸銨[(NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·4H₂O]以外，以與實施例20相同之操作進行製備，獲得觸媒。又，藉由與實施例11相同之操作，實施觸媒之性能評估。將觸媒之製備條件、性能評估結果示於表2中。

【0093】

[比較例13]

依 以 下 順 序 製 造 將 組 成 為

$\text{Mo}_{11.70}\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{1.7}\text{Ce}_{0.70}\text{W}_{0.30}\text{Co}_{4.0}\text{Ni}_{3.5}\text{K}_{0.08}\text{Cs}_{0.07}$ 之金屬氧化物擔載於40質量%之二氧化矽而成之觸媒。

【0094】

將包含30質量%之一次粒子之平均粒子直徑為12 nm之二氧化矽的第一水性二氧化矽溶膠1133.3 g、及包含30質量%之一次粒子之平均粒子直徑為41 nm之二氧化矽的第二水性二氧化矽溶膠200.0 g以依質量比計為85：15之方式混合，獲得二氧化矽溶膠之混合液。

【0095】

繼而，將溶解於287.5 g水中之草酸二水合物25.0 g添加至上述水性二氧化矽溶膠混合液中。繼而，將使470.4 g之仲鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶解於761.1 g水中而成之液體與35.3 g之15.0質量%之氨水溶液混合，並添加至上述混合液中。進而，將使17.0 g之偏錳酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶解於100.0 g水中而成之液體添加至上述二氧化矽溶膠之混合液中，獲得第一混合液。

【0096】

繼而，將使35.6 g之硝酸鉍 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、156.2 g之硝酸鐵 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、266.8 g之硝酸鈷 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、233.9 g之硝酸鎳 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、68.9 g之硝酸鈾 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、1.83 g之硝酸鉀 $[\text{KNO}_3]$ 、3.09 g之硝酸銫 $[\text{CsNO}_3]$ 溶解於393.4 g之16.6質量%濃度之硝酸水溶液中而獲得之液體添加至上述第一混合液中，並於40℃下攪拌1小時後，獲得第二混合液。

【0097】

以下，藉由與實施例11相同之操作，獲得觸媒。又，藉由與實施例

11相同之操作，實施觸媒之性能評估。將觸媒之製備條件、性能評估結果示於表2中。

【0098】

[表1]

	金屬組成(原子比)											二氧 化矽 載體 (質 量 %)	反應 經過 時間 (Hr)	AN產 率 (%)	產率 差 (%)	MeCN 產率 (%)	活性 (10 ³ /Hr)	活性 變化 率 (%)	a+c+d	c/d	d/(a+d)	c/h
	Mo	Bi	Fe	Ce	W	Co	Ni	Mg	K	Cs	Rb											
實施 例1	11.66	0.34	1.7	0.68	0.34	4.2	3.3	0	0	0	0.14	40	24 1000	84.8 84.3	-0.5	2.1 2.3	8.7 11.2	30	1.36	0.50	0.67	2.4
實施 例2	11.90	0.34	1.7	0.68	0.10	4.2	3.3	0	0	0	0.14	40	24 1000	84.8 84.3	-0.5	2.1 2.3	7.5 8.6	15	1.12	0.15	0.67	0.71
實施 例3	11.95	0.34	1.7	0.68	0.05	4.2	3.3	0	0	0	0.14	40	24 1000	84.7 84.3	-0.4	2.0 2.1	7.7 8.4	8	1.07	0.074	0.67	0.36
實施 例4	11.55	0.34	1.7	0.68	0.49	4.2	3.3	0	0	0	0.14	40	24 1000	84.7 84.3	-0.4	2.0 2.2	8.0 10.5	31	1.51	0.72	0.67	3.5
實施 例5	11.20	0.34	1.7	0.68	0.80	4.2	3.3	0	0	0	0.14	40	24 1000	84.6 84.0	-0.6	2.0 2.1	7.8 9.8	26	1.82	1.2	0.67	5.7
實施 例6	11.66	0.34	1.7	0.68	0.34	0	5.0	2.5	0	0	0.14	40	24 1000	84.4 83.9	-0.5	2.0 2.2	8.5 10.6	25	1.36	0.50	0.67	2.4
實施 例7	11.66	0.34	1.7	0.68	0.34	4.2	3.3	0	0	0	0.14	45	24 1000	84.7 84.3	-0.4	2.1 2.2	8.9 11.0	24	1.36	0.50	0.67	2.4
實施 例8	11.66	0.47	1.7	0.55	0.34	4.2	3.3	0	0	0	0.14	40	24 1000	84.3 83.7	-0.6	2.0 2.1	7.5 7.6	1	1.36	0.62	0.54	2.4
實施 例9	11.66	0.12	1.7	0.92	0.34	4.2	3.3	0	0	0	0.14	40	24 1000	84.1 83.9	-0.2	2.0 2.0	7.3 8.1	11	1.38	0.37	0.88	2.4
實施 例10	11.66	0.34	1.7	0.68	0.03	4.2	3.3	0	0	0	0.16	40	24 1000	84.8 84.4	-0.4	2.0 2.0	6.9 7.0	1	1.05	0.044	0.88	0.19
比較 例1	12.00	0.34	1.7	0.68	0	4.2	3.3	0	0	0	0.14	40	24 1000	84.8 84.3	-0.5	1.8 1.8	8.8 7.9	-9	1.02	0	0.67	0
比較 例2	10.90	0.34	1.7	0.68	1.10	4.2	3.3	0	0	0	0.14	40	24 1000	84.6 83.0	-1.6	1.8 1.8	7.9 10.4	31	2.12	1.6	0.67	7.9
比較 例3	12.00	0.54	1.7	0.48	0	0	5.0	2.5	0	0	0.14	40	24 1000	84.3 83.8	-0.5	1.9 1.9	8.3 7.8	-6	1.02	0	0.67	0
比較 例4	11.66	0.54	1.7	0.48	0.34	4.2	3.3	0	0	0	0.14	40	24 1000	84.3 83.5	-0.8	1.9 2.0	7.9 7.1	-10	1.36	0.71	0.47	2.4
比較 例5	11.66	0.34	1.7	0.68	0.34	4.2	3.3	0	0	0	0.14	50	24 1000	83.2 82.9	-0.3	2.0 2.1	7.5 8.4	12	1.36	0.50	0.67	2.4
比較 例6	11.66	0.08	1.7	0.96	0.34	4.2	3.3	0	0	0	0.14	40	24 1000	82.8 82.2	-0.6	2.0 2.0	7.1 6.3	-11	1.38	0.35	0.92	2.4
比較 例7	11.66	0.34	1.7	0.68	0.34	4.2	3.3	0	0.14	0.05	0	40	24 1000	84.2 83.6	-0.6	1.9 1.9	8.4 10.5	25	1.36	0.50	0.67	-

【0099】

[表2]

	金屬組成(原子比)											二氧化矽載體 (Wt%)	反應經過時間 (Hr)	AN產率(%)	產率差 (%)	MeCN產率(%)	活性(10 ³ /Hr)	活性變化率(%)	a+c+d	c/d	d/(a+d)	c/h
	Mo	Bi	Fe	Ce	W	Co	Ni	Mg	K	Cs	Rb											
實施例11	11.70	0.32	1.7	0.70	0.30	4.0	3.5	0	0	0	0.15	40	24	84.9	-0.5	2.1	8.4	25	1.32	0.43	0.69	2.0
													1000	84.4		2.4	10.5					
實施例12	11.90	0.32	1.7	0.70	0.10	4.0	3.5	0	0	0	0.15	40	24	84.8	-0.5	2.1	7.4	14	1.12	0.14	0.69	0.67
													1000	84.3		2.3	8.4					
實施例13	11.95	0.32	1.7	0.70	0.05	4.0	3.5	0	0	0	0.15	40	24	84.7	-0.4	2.0	7.5	7	1.07	0.071	0.69	0.33
													1000	84.3		2.2	8.0					
實施例14	11.95	0.32	1.7	0.70	0.51	4.0	3.5	0	0	0	0.15	40	24	84.6	-0.4	2.0	7.8	30	1.53	0.73	0.69	3.4
													1000	84.2		2.1	10.1					
實施例15	11.20	0.32	1.7	0.70	0.80	4.0	3.5	0	0	0	0.15	40	24	84.6	-0.7	2.1	7.5	28	1.82	1.1	0.69	5.3
													1000	83.9		2.2	9.6					
實施例16	11.70	0.32	1.7	0.70	0.30	4.0	3.5	0	0	0	0.15	45	24	84.7	-0.4	2.0	7.9	25	1.32	0.43	0.69	2.0
													1000	84.3		2.2	9.8					
實施例17	11.70	0.32	1.7	0.70	0.30	4.0	3.5	0	0	0	0.12	40	24	84.6	-0.2	2.1	8.9	22	1.32	0.43	0.69	2.5
													1000	84.4		2.2	10.9					
實施例18	11.70	0.32	1.7	0.70	0.30	4.0	3.5	0	0	0	0.18	40	24	84.9	-0.5	2.0	7.8	27	1.32	0.43	0.69	1.7
													1000	84.4		2.1	9.9					
實施例19	11.70	0.32	1.7	0.70	0.02	4.0	3.5	0	0	0	0.16	40	24	84.9	-0.5	2.0	8.6	2	1.04	0.03	0.69	0.13
													1000	84.3		2.1	8.7					
實施例20	11.70	0.32	1.7	0.70	0.30	0	4.0	3.5	0	0	0.15	40	24	84.4	-0.5	2.1	8.1	26	1.32	0.43	0.69	2.0
													1000	83.9		2.3	10.1					
實施例21	11.70	0.47	1.7	0.55	0.30	4.0	3.5	0	0	0	0.15	40	24	84.2	-0.6	2.1	7.3	3	1.32	0.55	0.54	2.0
													1000	83.6		2.2	7.5					
實施例22	11.70	0.12	1.7	0.92	0.30	4.0	3.5	0	0	0	0.15	40	24	84.1	-0.2	2.0	7.2	10	1.34	0.33	0.88	2.0
													1000	83.9		2.2	7.9					
比較例8	12.00	0.32	1.7	0.70	0	4.0	3.5	0	0	0	0.15	40	24	84.8	-0.3	1.8	8.3	-11	1.02	0	0.69	0
													1000	84.4		1.8	7.4					
比較例9	10.90	0.32	1.7	0.70	1.10	4.0	3.5	0	0	0	0.15	40	24	84.6	-1.6	1.8	7.7	33	2.12	1.6	0.69	7.3
													1000	83.0		1.8	10.2					
比較例10	10.90	0.50	1.7	0.75	0.60	4.0	3.5	0	0	0	0.15	40	24	83.8	-0.7	1.8	7.0	20	1.85	0.80	0.60	4.0
													1000	83.1		1.9	8.4					
比較例11	12.00	0.32	1.7	0.70	0	0	4.0	3.5	0	0	0.15	40	24	84.2	-0.5	1.8	8.0	-8	1.02	0	0.69	0
													1000	83.7		1.8	7.3					
比較例12	11.70	0.32	1.7	0.70	0.30	4.0	3.5	0	0	0	0.15	50	24	83.6	-0.3	2.0	8.4	10	1.32	0.43	0.69	2.0
													1000	83.4		2.1	9.2					
比較例13	11.70	0.32	1.7	0.70	0.30	4.0	3.5	0	0.08	0.07	0	40	24	84.2	-0.6	1.9	8.1	24	1.32	0.43	0.69	-
													1000	83.6		2.0	10.0					
比較例14	11.70	0.32	1.7	0.70	0.30	4.0	3.5	0	0	0	0.08	40	24	83.4	-0.8	1.9	9.3	23	1.32	0.43	0.69	3.8
													1000	82.6		2.0	11.5					
比較例15	11.70	0.32	1.7	0.70	0.30	4.0	3.5	0	0	0	0.22	40	24	84.4	-0.8	1.8	6.1	23	1.32	0.43	0.69	1.4
													1000	83.6		1.9	7.6					

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種氮氧化反應觸媒，其係包含載體、及擔載於上述載體之金屬氧化物者，

上述載體包含二氧化矽，

上述金屬氧化物由下述式(1)表示：

$$\text{Mo}_{12-c}\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{W}_c\text{Ce}_d\text{X}_e\text{Y}_f\text{Z}_g\text{Rb}_h\text{O}_i \cdots (1)$$

(式(1)中，

X係選自由鎳、鈷、鎂、鈣、鋅、鋇及鋇所組成之群中之1種以上之元素，

Y係選自由鉻、釷、釷、釷、釷、釷、釷、釷及釷所組成之群中之1種以上之元素，

Z係選自由鉀及鉍所組成之群中之1種以上之元素，

a~h滿足以下之關係：

$$0.1 \leq a \leq 2.0，$$

$$0.1 \leq b \leq 3.0，$$

$$0.01 \leq c \leq 1.0，$$

$$0 < d \leq 3.0，$$

$$0 \leq e \leq 10.0，$$

$$0 \leq f \leq 3.0，$$

$$0 \leq g \leq 2.0，$$

$$0.1 \leq h \leq 0.2，$$

i係滿足存在之其他元素之原子價要求所需之氧之原子數)，

以上述氨氧化反應觸媒之質量為基準，上述載體之量為46.0質量%以下，

根據上述式(1)所記載之原子比算出之 $a + c + d$ 之值為0.21以上1.82以下，

根據上述式(1)所記載之原子比算出之 $d/(a + d)$ 之值為大於0.50且0.90以下。

【請求項2】

如請求項1之氨氧化反應觸媒，其中根據上述式(1)所記載之原子比算出之 c/d 之值為0.0010以上0.75以下。

【請求項3】

如請求項1或2之氨氧化反應觸媒，其中根據上述式(1)所記載之原子比算出之 c/h 之值為0.050以上3.5以下。

【請求項4】

如請求項1之氨氧化反應觸媒，其中上述式(1)所記載之 c 為0.01以上0.55以下，

根據上述式(1)所記載之原子比算出之 $a + c + d$ 之值為0.30以上1.6以下，

根據上述式(1)所記載之原子比算出之 c/d 之值為0.07以上0.75以下，

根據上述式(1)所記載之原子比算出之 c/h 之值為0.05以上3.5以下，

以上述氨氧化反應觸媒之質量為基準，上述載體之量為20.0質量%以上46.0質量%以下。

【請求項5】

一種氨氧化反應觸媒之製造方法，其係製造如請求項1之氨氧化反應

觸媒之方法，且包括：

第1步驟，其係製備原料漿料；

第2步驟，其係將該原料漿料噴霧乾燥而獲得乾燥粒子；及

第3步驟，其係將該乾燥粒子進行焙燒。

【請求項6】

一種丙烯腈及/或乙腈之製造方法，其包括於如請求項1之氮氧化反應觸媒之存在下，使丙烯、分子態氧及氮發生反應之步驟。

【請求項7】

一種(甲基)丙烯腈及/或乙腈之製造方法，其包括於如請求項1之氮氧化反應觸媒之存在下，使異丁烯或三級醇、分子態氧及氮發生反應之步驟。