



(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 I655968 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：106126026

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 02 日

(51)Int. Cl.：

B01J37/04 (2006.01)**B01J37/08 (2006.01)****B01J21/08 (2006.01)****B01J23/28 (2006.01)****B01J23/88 (2006.01)****B01J35/02 (2006.01)****C07C253/18 (2006.01)****C07C255/08 (2006.01)**

(30)優先權：2016/08/31 日本

特願 2016-169708

2017/06/23 日本

特願 2017-123320

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

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 104874399A

JP 2016-120468A

審查人員：謝緯杰

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：2 共 77 頁

(54)名稱

觸媒之製造方法、及丙烯腈之製造方法

(57)摘要

本發明之觸媒之製造方法包括：製備步驟，其製備包含鉬、鈹、鐵、氧化矽、及羧酸之前驅物漿料；乾燥步驟，其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，其將上述乾燥粒子進行焙燒；且上述製備步驟包括：步驟(I)，其將氧化矽原料與羧酸進行混合而製備氧化矽-羧酸混合液；與步驟(II)，其將上述氧化矽-羧酸混合液、鉬、鈹及鐵進行混合。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

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進行反應而製造丙烯腈之反應係作為「氨氧化反應」為人所知，且該反應係用作丙烯腈之工業上之製造方法。

於該反應中，為了達成良好之丙烯腈產率而應用氧化物觸媒。例如，於工業上使用將Mo-Bi-Fe或Fe-Sb作為必需成分之觸媒。為了達成進一步良好之丙烯腈產率，亦已知有除上述必需成分以外，亦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，亦進行有如下嘗試：不僅改良金屬組成，亦對觸媒製備步驟加以改良，藉此使丙烯腈之產率提高。例如於專利文獻3、4及5中，記載有於包含鉬、鉍、及鐵作為必需成分之氨氧化用觸媒之製備方法中，向原料漿料添加羧酸之方法。

[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2013-17917號公報

[專利文獻4]日本專利特開2000-5603號公報

[專利文獻5]日本專利特開2000-37631號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

藉由專利文獻3、4及5所記載之方法所製備之觸媒與在原料漿料中未添加有羧酸之觸媒相比，丙烯腈選擇性提高，但就工業性地使用之觀點而言，仍然未必獲得能夠滿足之產率。即，專利文獻1～5所記載之技術無法獲得丙烯腈產率非常高之氮氧化用觸媒。

本發明係鑒於上述問題點而完成者，其目的在於提供一種表現出較高之丙烯腈產率之觸媒之製造方法、以及丙烯腈之製造方法。

[解決問題之技術手段]

本發明者為了解決上述課題而進行研究，結果發現，藉由專研觸媒製造步驟中之羧酸之添加時機而能夠解決上述課題，從而完成了本發明。

即，本發明係如下所示。

[1]一種觸媒之製造方法，其具有：

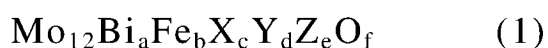
製備步驟，其製備包含鉬、鉍、鐵、氧化矽、及羧酸之前驅物漿料；

乾燥步驟，其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，其將上述乾燥粒子進行焙燒；且

上述製備步驟包括：步驟(I)，其將氧化矽原料與羧酸進行混合而製備氧化矽-羧酸混合液；與步驟(II)，其將上述氧化矽-羧酸混合液、鉬、鉍及鐵進行混合。

[2]如[1]記載之觸媒之製造方法，其中上述觸媒包含具有下述通式(1)所表示之主體組成之金屬氧化物、與氧化矽，



(式(1)中、X表示選自由鎳、鈷、鎂、鈣、鋅、鋁及鋇所組成之群中之1種以上之元素，Y表示選自由銻、鉻、鎳、鈦、鈮、釷、釷、鋁、鎳及鈾所組成之群中之1種以上之元素，Z表示選自由鉀、銣及銣所組成之群中之1種以上之元素，a、b、c、d、e及f表示各元素之原子比，分別滿足 $0.1 \leq a \leq 3.0$ 、 $0.1 \leq b \leq 3.0$ 、 $0.1 \leq c \leq 10.0$ 、 $0.1 \leq d \leq 3.0$ 、及 $0.01 \leq e \leq 2.0$ ，且f係滿足所存在之其他元素之原子價要求所必需之氧的原子數)。

[3]如[2]記載之觸媒之製造方法，其中於上述觸媒中，觸媒粒子表面之Bi莫耳濃度相對於Mo莫耳濃度之比率除以金屬氧化物主體之Bi莫耳濃度相對於Mo莫耳濃度之比率所得的值之標準偏差為0.2以下。

[4]如[1]至[3]中任一項記載之觸媒之製造方法，其中上述步驟(II)包括下述(i)步驟及(ii)步驟，且

上述乾燥步驟包括下述(iii)步驟；

(i)準備至少包含Mo之含Mo液、及至少包含Bi之含Bi液之步驟；

(ii)將上述含Mo液連續地供給於第一流路，將上述含Bi液連續地供給於第二流路，且使第一流路與第二流路在上述含Mo液及上述含Bi液各自之供給位置的下流合流，藉此將上述含Mo液與上述含Bi液混合而獲得含MoBi液之步驟；

(iii)使上述含MoBi液乾燥之步驟。

[5]如[4]記載之觸媒之製造方法，其中於上述(ii)步驟與上述(iii)步驟之間進而具有(iv)進而混合上述含MoBi液之步驟。

[6]如[4]或[5]記載之觸媒之製造方法，其中於上述(ii)步驟與上述(iii)步驟之間進而具有(v)貯存上述含MoBi液之步驟。

[7]如[6]記載之觸媒之製造方法，其中上述(i)、(ii)及(v)步驟之一連

串處理係以分批處理方式進行，且於(v)步驟中貯存(ii)步驟中所獲得之含MoBi液之一批次量總量，

於上述(ii)步驟中，於將上述含Mo液及上述含Bi液向上述第一流路或上述第二流路之質量供給速度分別設為 $m_A(g/min)$ 及 $m_B(g/min)$ 時，將上述含Mo液及上述含Bi液每一批次之總供給量 $MA(g)$ 及 $MB(g)$ 之合計量的60質量%以上以滿足式(2)之方式進行供給，

$$(m_B/m_A)/(MB/MA)=0.5\sim 1.5 \quad (2)。$$

[8]如[4]或[5]記載之觸媒之製造方法，其中將上述含MoBi液連續地供於上述(iii)步驟。

[9]如[4]、[5]、或[8]記載之觸媒之製造方法，其中於上述(ii)步驟中，將上述含Mo液及上述含Bi液向上述第一流路或第二流路之莫耳供給速度分別設為 $m_\alpha(mol/min)$ 及 $m_\beta(mol/min)$ 時，將上述含Mo液及上述含Bi液以滿足式(3)之方式進行供給，

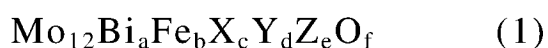
$$(m_\beta/m_\alpha)/(a/12)=0.8\sim 1.2 \quad (3)。$$

[10]一種丙烯腈之製造方法，其包括：

藉由如[1]至[9]中任一項記載之觸媒之製造方法而獲得觸媒之步驟；及於上述觸媒之存在下使丙烯、分子狀氧、及氨進行反應之步驟。

[11]一種觸媒，其係包括粒子者，該粒子包含具有下述式(1)所表示之主體組成之金屬氧化物及氧化矽；且

觸媒粒子表面之Bi莫耳濃度相對於Mo莫耳濃度之比率除以金屬氧化物主體之Bi莫耳濃度相對於Mo莫耳濃度之比率所得的値之標準偏差為0.2以下，



(式(1)中，X表示選自由鎳、鈷、鎂、鈣、鋅、鋁及鋇所組成之群中之1種以上之元素，Y表示選自由銻、鉻、鎳、鈦、鈮、鎢、鈦、鋁、鎵及銦所組成之群中之1種以上之元素，Z表示選自由鉀、銣及銫所組成之群中之1種以上之元素，a、b、c、d、e及f表示各元素之原子比，分別滿足 $0.1 \leq a \leq 3.0$ 、 $0.1 \leq b \leq 3.0$ 、 $0.1 \leq c \leq 10.0$ 、 $0.1 \leq d \leq 3.0$ 、及 $0.01 \leq e \leq 2.0$ ，且f係滿足原子價之平衡之值)。

[12]一種丙烯腈之製造方法，其包括於如[11]記載之觸媒之存在下使丙烯、分子狀氧、及氮進行反應之步驟。

[發明之效果]

根據本發明，可提供一種丙烯腈產率優異之觸媒及觸媒之製造方法、以及丙烯腈之製造方法。

【圖式簡單說明】

圖1係表示本實施形態之觸媒之製造裝置之一例的概念圖。

圖2係表示靜止型混合器之一例之概略圖。

【實施方式】

於以下對用以實施本發明之形態(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之實施形態，能夠在不偏離其主旨之範圍內實現各種變化。

[觸媒之製造方法]

本實施形態之觸媒之製造方法具有：製備步驟，其製備包含鉬、鈷、鐵、氧化矽、及羧酸之前驅物漿料；乾燥步驟，其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，其將上述乾燥粒子進行焙燒；且上述製備步驟包括：將氧化矽原料與羧酸進行混合而製備氧化矽-

羧酸混合液之步驟、與將上述氧化矽-羧酸混合液、鉬、鉍及鐵進行混合之混合步驟。

本實施形態之觸媒之製造方法可獲得藉由具有上述構成而表現出較高之丙烯腈產率(進而丙烯腈選擇率)之觸媒。再者，此處所謂「產率(選擇率)較高」，係指：於使用至少下述式(1)所表示之組成相同或近似之氧化物觸媒之情形時進行比較，所獲得之丙烯腈之產率較高。針對此，本發明人等以下述方式進行探討。氨氧化反應中之活性部位係包含鉍之鉬酸鹽，但僅此無法獲得較高之丙烯腈選擇率。認為藉由使包含鉍之鉬酸鹽與包含鐵之鉬酸鹽、及包含其他金屬之鉬酸鹽進行複合化而使丙烯腈選擇率提高。若於前驅物漿料中添加羧酸，則使包含鉍之金屬成分之分散性提高。藉此，認為包含鉍之鉬酸鹽成為容易與包含其他金屬之鉬酸鹽複合化之狀態而丙烯腈選擇率提高。又，氨氧化用觸媒係主要使用氧化矽作為載體。認為存在於氧化矽中之矽烷醇基會在漿料中與金屬成分鍵結，成長為分解丙烯、丙烯腈之活性部位，從而使丙烯腈選擇率降低。即，認為於製備前驅物漿料之步驟中，若在將金屬成分與氧化矽混合之前使矽烷醇基成為難以與金屬成分鍵結之狀態，則有助於提高丙烯腈選擇率。但是，本實施形態中之作用機理並不限定於上述。

(所獲得之觸媒之組成)

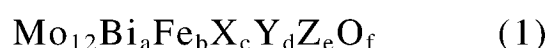
藉由本實施形態之製造方法所獲得之觸媒包含鉬、鉍、及鐵作為必需成分。鉬承擔作為丙烯之吸附位置及氨之活化位置之作用。又，鉍承擔使丙烯活化，奪去 α 位氫而生成 π 烯丙基種的作用。進而，鐵承擔藉由3價/2價之氧化還原而將存在於氣相中之氧供給於觸媒活性部位的作用。

此外，作為於藉由本實施形態之製造方法所獲得之觸媒中亦可包含

之任意成分，並無特別限定，例如可列舉：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X；選自由銻、鉻、釧、釹、釷、鐳、釷、鋁、鎳及鈾所組成之群中之1種以上之元素Y；選自由鉀、銣及銣所組成之群中之1種以上之元素Z。

藉由本實施形態之製造方法所獲得之觸媒中之元素X承擔如下作用：形成具有適度晶格缺陷之鉬酸鹽，使氧向主體內之移動變得順利。又，元素Y係與鐵同樣地，承擔觸媒之氧化還原功能。進而，元素Z承擔如下作用：藉由封閉存在於觸媒表面之酸點，而抑制主生成物、原料之分解反應。

即，藉由本實施形態之觸媒之製造方法所獲得之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，而有丙烯腈選擇率更為提高之傾向。



上述式(1)中，X表示選自由鎳、鈷、鎂、鈣、鋅、鋇及鋇所組成之群中之1種以上之元素，Y表示選自由銻、鉻、釧、釹、釷、鐳、釷、鋁、鎳及鈾所組成之群中之1種以上之元素，Z表示選自由鉀、銣及銣所組成之群中之1種以上之元素。

上述式(1)中，a表示鉍相對於鉬12原子之原子比，為 $0.1 \leq a \leq 3.0$ ，較佳為 $0.15 \leq a \leq 1.0$ ，更佳為 $0.2 \leq a \leq 0.7$ 。

上述式(1)中，b表示鐵相對於鉬12原子之原子比，為 $0.1 \leq b \leq 3.0$ ，較佳為 $0.5 \leq b \leq 2.5$ ，更佳為 $1.0 \leq b \leq 2.0$ 。

上述式(1)中，c表示X相對於鉬12原子之原子比，為 $0.1 \leq c \leq 10.0$ ，較佳為 $3.0 \leq c \leq 9.0$ ，更佳為 $5.0 \leq c \leq 8.5$ 。

上述式(1)中， d 表示Y相對於鉬12原子之原子比，為 $0.1 \leq d \leq 3.0$ ，較佳為 $0.2 \leq d \leq 2.0$ ，更佳為 $0.3 \leq d \leq 1.5$ 。

上述式(1)中， e 表示Z相對於鉬12原子之原子比，為 $0.01 \leq e \leq 2.0$ ，較佳為 $0.05 \leq e \leq 1.0$ 。

上述式(1)中， f 表示氧相對於鉬12原子之原子比，為滿足原子價之平衡之值。再者， f 係對應於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的值。

進而，於本實施形態中，在上述式(1)中，將鎳之原子比設為 g ，將鈷之原子比設為 h 時，較佳為將 g 及 h 以如下方式進行調整。即，於金屬氧化物不含鎂之情形時，較佳為 $g < 1.0$ 或 $6.5 < g$ 且 $h < 1.0$ 或 $6.5 < h$ 。又，於金屬氧化物包含鎂之情形時，較佳為 $g < 0.5$ 或 $6.5 < g$ 且 $h < 0.5$ 或 $7.0 < h$ 。

於本實施形態中，例如可藉由適當調整所使用之原料及其使用量，而將所獲得之觸媒之組成調整為上述範圍。

又，作為藉由本實施形態之製造方法所獲得之觸媒，較佳為粒子之表面組成更均一，具體而言，較佳為觸媒粒子表面之Bi莫耳濃度相對於Mo莫耳濃度之比率除以金屬氧化物主體之Bi莫耳濃度相對於Mo莫耳濃度之比率所得的値之標準偏差為0.2以下。

關於上述之標準偏差，於下文進行說明。

於工業性地製造丙烯腈之情形時，通常選擇藉由反應氣體使觸媒流動之流體床反應。因此，觸媒較佳為具有一定以上之強度。就此種觀點而言，觸媒係擔載於氧化矽載體。藉由包含作為載體之氧化矽，可抑制丙烯腈之選擇性降低，並且可大幅提高觸媒之耐磨耗性、粒子強度。作為氧化矽以外之觸媒之載體成分，並無特別限定，例如亦可包含氧化鋁、二氧化

鈦、氧化鋯等氧化物。

載體之含量相對於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，而有觸媒之耐磨耗性、粒子強度更為提高之傾向。又，藉由載體之含量為70質量%以下，而有丙烯腈選擇性更為提高之傾向。

作為用作載體之氧化矽之原料，並無特別限定，較佳為矽溶膠。矽溶膠所包含之氧化矽之一次粒徑並無特別限定，亦可混合使用一次粒徑不同之氧化矽。

(步驟(I))

本實施形態之製造方法中之製備步驟包括將氧化矽原料與羧酸進行混合而製備氧化矽-羧酸混合液的步驟(本說明書中，亦稱為「步驟(I)」)。混合順序並無特別限定，例如向氧化矽原料投入羧酸而獲得混合液。

作為氧化矽原料，較佳為矽溶膠。未混合有其他成分之原料之狀態下之矽溶膠之較佳濃度為10～50質量%。

作為與氧化矽原料進行混合之羧酸，並無特別限定，例如可列舉：草酸、酒石酸、琥珀酸、蘋果酸、檸檬酸。較佳為草酸及酒石酸，更佳為草酸。藉由將氧化矽與羧酸進行混合，而保護氧化矽之矽烷醇基，從而可抑制矽烷醇基與金屬成分之鍵結。又，羧酸係代表性之配位性有機化合物，且認為藉由與金屬成分鍵結，而促進金屬成分之高分散化。所使用之羧酸之純度較佳為99.0%以上。又，羧酸可以粉末等固體之形式進行添加，或者以水溶液之形式進行添加。

關於羧酸之含量，於下述之前驅物漿料中，相對於構成觸媒之金屬

元素之總和，較佳為成為0.01~0.10莫耳當量。更佳為0.02~0.09莫耳當量，進而較佳為0.02~0.07莫耳當量。藉由羧酸之含量為0.01莫耳當量以上，而有所獲得之觸媒之丙烯腈產率更為提高之傾向。又，藉由羧酸之含量為0.10莫耳當量以下，而有於觸媒之製造階段中由羧酸之分解或解吸引起之發熱、或者觸媒粒子之龜裂得到抑制，而所獲得之觸媒之強度更為提高之傾向。羧酸之含量可根據各原料之添加比而調整為上述範圍。

向氧化矽原料投入羧酸之步驟較佳為儘快地結束。由於存在氧化矽原料於水中變得不穩定之pH值範圍，故而有如下傾向：若能夠於短時間內通過該pH值範圍，則氧化矽原料之穩定性提高。羧酸之添加速度較佳為SiO₂每1 kg為5 g/sec.以上，更佳為SiO₂每1 kg為10 g/sec.以上。藉由添加速度為5 g/sec.以上，而有抑制氧化矽之凝集，從而所獲得之觸媒之丙烯腈選擇率、磨耗強度提高之傾向。再者，此處所謂「SiO₂每1 kg」，意指「將氧化矽原料所包含之SiO₂以固形物成分換算計的每1 kg」。

氧化矽-羧酸混合液之攪拌時間較佳為60分鐘以下，更佳為20分鐘以下。藉由為60分鐘以下，而有抑制氧化矽之凝集，從而所獲得之觸媒之丙烯腈選擇率、磨耗強度提高之傾向。又，關於氧化矽-羧酸混合液之攪拌功率，就氧化矽與羧酸之充分混合、粒子沈澱之抑制之觀點而言，較佳為0.01 kW/m³以上，更佳為0.03 kW/m³以上。

關於氧化矽-羧酸混合液之攪拌溫度，就粒子之分散性提高之觀點而言，較佳為30℃以上，更佳為35℃以上。

關於氧化矽-羧酸混合液之pH值，就矽溶膠之分散性提高之觀點而言，較佳為6.50以下，更佳為3.00以下。於氧化矽-羧酸混合液之pH值大於6.50之情形時，有矽溶膠之凝集過度進行，而導致丙烯腈選擇率、磨耗

強度降低之傾向。

(步驟(II))

本實施形態之製造方法中之製備步驟包括將上述氧化矽-羧酸混合液、鋁、鉍、及鐵進行混合而獲得前驅物漿料之步驟(本說明書中，亦稱為「步驟(II)」)。混合順序並無特別限定，例如可將包含鋁之溶液投入至氧化矽-羧酸混合液中後，投入包含鉍與鐵之溶液，而獲得前驅物漿料。

原料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。再者，本說明書中，亦將如下漿料稱為「原料漿料」，該漿料係於本實施形態之製造方法中之製備步驟中為了製備前驅物漿料而使用者，且不含羧酸。即，本實施形態之製造方法中之原料漿料係包含選自由鋁、鉍及鐵所組成之群中之至少1種元素者。作為鋁、鉍、鐵之各元素之原料，並無特別限定，例如可列舉：可溶於水或硝酸之鉍鹽、硝酸鹽、鹽酸鹽、硫酸鹽、有機酸鹽、無機鹽。尤其是作為鋁之原料，較佳為鉍鹽。又，作為鉍、鐵之原料，較佳為各自之硝酸鹽。硝酸鹽除操作容易以外，在不會產生使用鹽酸鹽之情形時所產生之氯之殘留、或者使用硫酸鹽之情形時所產生之硫之殘留的方面上亦較佳。作為各成分之原料之具體例，並不限定於以下，可列舉：仲鉍酸鉍、硝酸鉍、硝酸鐵。

(乾燥步驟)

乾燥步驟係將製備步驟中所獲得之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於流動層反應之球形微粒子。作為噴霧乾燥裝置，並無特別限定，例如可使用旋轉圓盤式、噴嘴式等普通者。可藉由調節噴霧乾燥條件而調整觸媒之粒徑。於用作流動層觸媒之情形時，觸媒之粒徑較佳為25～180 μm 。若記載用以

獲得具有較佳粒徑之觸媒粒子之條件之一例，則可列舉：使用設置於乾燥器上部之中央之具備碟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為 $180\sim 250^{\circ}\text{C}$ ，將出口溫度保持為 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 而進行之噴霧乾燥。

於本實施形態中，較佳為步驟(II)包含下述(i)步驟及(ii)步驟，且乾燥步驟包含下述(iii)步驟。

(i)準備至少包含Mo之含Mo液、及至少包含Bi之含Bi液之步驟；

(ii)將上述含Mo液連續地供給於第一流路，將上述含Bi液連續地供給於第二流路，且使第一流路與第二流路在上述含Mo液及上述含Bi液各自之供給位置的下游合流，藉此將上述含Mo液與上述含Bi液混合而獲得含MoBi液之步驟；

(iii)使上述含MoBi液乾燥之步驟。

於本實施形態中，可將含Mo液及含Bi液之至少一者設為包含氧化矽-羧酸混合液者。於含Mo液及含Bi液兩者不含氧化矽-羧酸混合液之情形，即，與含Mo液及含Bi液分開而獨立地製備氧化矽-羧酸混合液之情形時，可實施如下步驟：將該氧化矽-羧酸混合液、與含Mo液或含Bi液、或者含MoBi液進行混合。

進而，於本實施形態中，可於將含Mo液與含Bi液進行混合而生成含MoBi液(漿料)後且使該含MoBi液乾燥之步驟之前(即，(ii)步驟與(iii)步驟之間)設置進而混合含MoBi液的步驟((iv)步驟)。

又，可於(ii)步驟與(iii)步驟之間設置貯存一定量含MoBi液之步驟((v)步驟)。

(ii)步驟中所製備之含MoBi液可直接連續地供給於(iii)步驟，亦可於

經(iv)步驟後供給於(iii)步驟，亦可於暫時貯存含**MoBi**液之一部分或全部((v)步驟)後供給於(iii)步驟。

於設置(v)步驟而暫時貯存含**MoBi**液之情形時，較佳為貯存(ii)步驟中所製備之**MoBi**液之全部、或者於(ii)步驟後進行(iv)步驟而製備之含**MoBi**液之全部(分批處理方式)。於分批處理方式之情形時，即便於(ii)步驟中含**Mo**液與含**Bi**液之供給比率產生偏差的情形時，亦可於(v)步驟中將原料之全部進行混合，即，將均一化成所意圖之組成的含**MoBi**液送至(iii)步驟。

於本實施形態中，選擇連續供給方式與分批處理方式中之何種並不特別限制，於欲在短時間內製造觸媒之情形時，較佳為選擇連續處理方式；於擴大供給比率之偏差之容許範圍之情形時，較佳為選擇分批處理方式。

(i)步驟及(ii)步驟係製備包含金屬氧化物原料之漿料之步驟。

具體而言，包括：準備(i)至少含有**Mo**之含**Mo**液(包含成為金屬氧化物之成分之**Mo**之原料的液，以下亦稱為「**A液**」、與至少含有**Bi**之含**Bi**液(包含成為金屬氧化物之成分之**Bi**之原料的液，亦稱為「**B液**」)的步驟；及(ii)將兩者進行混合之步驟(以下，亦有將含**Mo**液與含**Bi**液稱為「**2液**」之情況)。藉由將上述2液進行混合，而形成作為漿料之含**MoBi**液。

該含**MoBi**液係含有**MoBi**之金屬氧化物之前驅物，根據本發明人等之研究可知，該前驅物之生成條件會對所製造之觸媒粒子之表面組成之均一性產生較大影響。

於(ii)步驟中，將含**Mo**液及含**Bi**液分別連續地供給於第一及第二流路，且使第一流路與第二流路在含**Mo**液及含**Bi**液各自之供給位置之下游

合流而製備含MoBi液，藉此有獲得表面組成之均一性更高之觸媒粒子之傾向。

再者，關於藉由該方法而最終製造之觸媒所包含之金屬氧化物中的各元素之原子比率(主體組成)，除氧原子以外，與製造時所使用之原料之原子比率基本上沒有變化。

此處，對構成本實施形態之觸媒之元素之原料進行說明。

作為Mo之原料，較佳為可溶於水、硝酸等之鹽，例如可列舉：作為鉍鹽之鉍酸鉍。

作為鎳、鈷、鎂、鈣、鋅、鋁、銀、銻、鉻、鎳、釷、釷、鎢、鈦、鋁、鎳、鈷、鉀、銻、鉍之原料，與上述同樣地，亦較佳為可溶於水、硝酸等之鹽，例如可列舉硝酸鹽、鹽酸鹽、硫酸鹽、有機酸鹽等。尤其是就容易溶解於水、硝酸等中之觀點而言，較佳為硝酸鹽。例如可列舉：硝酸鉍、硝酸鐵、硝酸鎳、硝酸鈷、硝酸鉀、硝酸銻、硝酸鎂、硝酸鈣、硝酸鋁、硝酸銀、硝酸鋅、硝酸鎳、硝酸銻、硝酸鉻、硝酸鈷、硝酸鎳等。其等可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

又，作為載體，並無特別限定，例如較佳為氧化矽(SiO_2)、氧化鋁、二氧化鈦、氧化鋯等氧化物。其中，於製造丙烯腈之反應時，就丙烯腈之選擇性降低較小，使副產物增加之酸點較少的方面，又，使觸媒之耐磨耗性、粒子強度大幅提高的方面而言，尤佳為 SiO_2 。作為 SiO_2 之原料，並無特別限定，可列舉：矽溶膠(亦稱為膠體氧化矽)、粉末狀氧化矽等。就操作之容易性而言，尤佳為矽溶膠。例如為Snowtex(日產化學工業製造)、Nalco矽溶膠(Nalco Japan製造)等。

矽溶膠所包含之氧化矽之平均一次粒徑並無特別限定，較佳為5～

100 nm之範圍，更佳為10~50 nm之範圍。又，亦可將具有不同之平均一次粒徑之矽溶膠進行混合而使用。

於上述含Mo液或含Bi液、含MoBi液中，除上述之原料金屬以外，為了增加原料金屬之各金屬鹽之溶解性，亦較佳為添加硝酸、鹽酸、硫酸等無機酸。就於下述之焙燒步驟時揮發而向觸媒之殘留較少的方面而言，尤佳為硝酸。

進而，於含Mo液中，為了增加Mo之溶解性，亦較佳為添加氨水。

於本實施形態中，含Mo液較佳為使上述Mo之原料溶解或分散於水等水性介質中而進行製備。亦較佳為於該液中加入氨水，而使Mo原料之溶解度增加。含Mo液中之Mo原子濃度較佳為0.1~30質量%之範圍內。

又，含Bi液較佳為與含Mo液分開，另外使上述Bi之原料溶解或分散於水等水性介質中而進行製備。含Bi液較佳為酸性，若含Bi液包含硝酸，則增加Bi之原料之溶解度，故而更佳。含Bi液中之Bi原子濃度較佳為0.1~10質量%之範圍內。

Mo原料與Bi原料以外之原料、即Fe、Ni、Co、鹼金屬、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Mn、稀土類、Cr、In、Ga、Si、Al、Ti、Zr等之原料可於不產生沈澱物之範圍內添加於上述含Mo液及含Bi液中之任一者中，亦可添加於兩者中。又，亦可添加於上述2液之混合後之含MoBi液中。就不易產生沈澱物之原因而言，Mo以外之金屬之原料較佳為添加於含Bi液中，尤其是Si、Al、Ti、Zr以外之金屬之原料較佳為添加於含Bi液中。

進行(ii)步驟時，將含Mo液及含Bi液分別連續地供給於第一及第二流路，且使第一流路與第二流路在含Mo液及含Bi液各自之供給位置之下游合流，藉此將含Mo液與含Bi液進行混合。

含Mo液及含Bi液向各流路之供給較佳為以如下方式進行：使Mo與Bi之供給莫耳比率與所製造之金屬氧化物之主體組成之式(1)中的Mo與Bi之原子數比率、即 $a/12$ 基本一致，例如較佳為供給莫耳比率為 $(a/12) \times 0.8 \sim (a/12) \times 1.2$ 之範圍。

即，於(ii)步驟中，將含Mo液及含Bi液向第一流路或第二流路之莫耳供給速度(其中，分別為Mo之莫耳供給速度、Bi之莫耳供給速度)分別設為 $m\alpha$ (mol/min)及 $m\beta$ (mol/min)時，較佳為將含Mo液及含Bi液以滿足以下之式(3)之方式進行供給。

$$(m\beta/m\alpha)/(a/12) = 0.8 \sim 1.2 \quad (3)$$

再者，於採用如下分批處理方式，即每一批次進行(i)步驟、(ii)步驟，於(v)步驟中貯存(ii)步驟中所獲得之含MoBi液之一批次量的全部後，或者經(iv)步驟後於(v)步驟中貯存(ii)步驟中所獲得之含MoBi液之一批次量的全部後，向(iii)步驟輸送的情形時，較佳為以如下方式進行供給：含Bi液向第一流路之質量供給速度 mB (g/min)相對於含Mo液向第一流路之質量供給速度 mA (g/min)的比率(以下，亦稱為「供給比率」)成為含Bi液之每一批次之總供給量 MB (g)相對於含Mo液之每一批次之總供給量 MA (g)的比率(以下，亦稱為「質量比率」)之0.5倍～1.5倍。

即，較佳為將含Mo液及含Bi液以滿足以下之式(2)之方式進行供給。

$$(mB/mA)/(MB/MA) = 0.5 \sim 1.5 \quad (2)$$

若供給比率為質量比率之0.5倍～1.5倍之範圍，則可更為提高觸媒之粒子表面之組成之均一性。 $(mB/mA)/(MB/MA)$ 更佳為0.8～1.2，尤佳為1.0。

關於上述供給比率 (mB/mA) 及質量比率 (MB/MA) ，於以下列舉具體

例進行說明。

將所製造之金屬氧化物之主體組成設為式(1)中 $a=1$ 者(Bi1原子相對於Mo12原子)，於(i)步驟中準備之一批次量之含Mo液包含必需量之Mo之原料，且其總量(MA)為100質量份，於(i)步驟中準備之一批次量之含Bi液包含必要量(含Mo液中之Mo之莫耳數之 $1/12$)之Bi之原料，且其總量(MB)設為50質量份。

若將該2液以用每單位時間之質量供給量(質量供給速度)(g/min)之比率表示計，含Mo液：含Bi液=100：50進行供給，則質量比率、供給比率各自如下所示。

質量比率(MB/MA)

$$= 50/100 = 0.5$$

供給比率(mB/mA)

$$= 50/100 = 0.5$$

因此，該情形相當於供給比率為質量比率之1.0倍。

同樣地，以含Mo液：含Bi液=100：25(質量供給速度比)進行供給之情形相當於供給比率為質量比率(0.5)之0.5倍。以含Mo液：含Bi液=100：75(質量供給速度比)進行供給之情形(供給比率=75/100=0.75)相當於供給比率為質量比率(0.5)之1.5倍。

於作為尤佳實施形態之供給比率為質量比率之1.0倍之情形時，於(ii)步驟中，以與含Bi液之一批次量總供給量相對於含Mo液之一批次量總供給量之比率相同的比率供給2液並使2液合流，其成為如下情況，即Mo與Bi之供給莫耳比率係與所製造之金屬氧化物之主體組成式(1)中之Mo與Bi之莫耳比率、即 $a/12$ 一致。

於先前之金屬氧化物觸媒之製造方法中之漿料之製備中，含**Mo**液與含**Bi**液之混合係藉由向其中任一液添加另一液而進行。然而，於該方法中，於剛開始混合後，添加側之成分之濃度較小且隨著混合進行而慢慢地變高。如此，在將2液全部添加結束之時點會達成所意圖之原子比率，但在添加之中途階段，被添加側之成分濃度、與添加側之成分濃度容易產生明顯之不平衡。根據本發明人等之研究可知，該漿料製備時之混合液中之**Bi**與**Mo**濃度之不平衡係使自之後以上述方式製備的漿料製造之觸媒之表面組成之均一性降低的原因之一。

相對於此，於本實施形態之製造方法中，將2液同時供給於合流部之情形時，可使如上述之混合液中之成分濃度之不平衡變得非常小。

尤其是於將含**Mo**液與含**Bi**液於特定比率之範圍內進行供給之情形時，於混合兩者之步驟之任一階段中，均以混合液中之**Mo**與**Bi**之原子比率接近所製造之觸媒組成之原子比率的狀態形成漿料。藉由以此種狀態製備漿料，可使最終製造之觸媒粒子之表面之**Mo**與**Bi**之組成比變得更均一。

於本實施形態中，於採用如下分批處理方式，即每一批次進行(i)步驟、(ii)步驟，於(v)步驟中貯存(ii)步驟中所獲得之含**MoBi**液之一批次量的全部後，或者經(iv)步驟後於(v)步驟中貯存(ii)步驟中所獲得之含**MoBi**液之一批次量的全部後，向上述(iii)步驟輸送的情形時，如上所述，供給比率(mB/mA)較佳為質量比率(MB/MA)之0.5倍～1.5倍。但是，不一定必須使2液之全部於0.5倍～1.5倍之範圍內進行接觸，含**Mo**液與含**Bi**液之一部分之供給亦可為上述範圍以外。

具體而言，較佳為將含**Mo**液與含**Bi**液之每一批次之總供給量之合計

量的60質量%以上以供給比率成為質量比率之0.5倍～1.5倍的方式進行供給，進而較佳為將80質量%以上以成為0.5倍～1.5倍之方式進行供給，尤佳為將100質量%(即，橫跨(ii)步驟之整個步驟)以成為0.5倍～1.5倍之方式進行供給。

藉由上述之包含Mo12原子成分之原料之含Mo液100質量份、與包含Bi1原子成分之原料之含Bi液50質量份的例，對上述情況進行說明。於該情形時，含Mo液與含Bi液之總供給量之合計量為150質量份，其60質量%以上係相當於90質量份以上。

即，將2液之總供給量之合計量之60質量%以上以供給比率成為質量比率之0.5倍～1.5倍之方式進行供給係相當於如下情況：於以每單位時間之供給量(質量供給速度)之比率表示，含Mo液：含Bi液＝100：25～100：75之範圍內使2液之合計之90質量份以上接觸。

於(ii)步驟中，使2液合流時之合流溫度較佳為5℃～98℃。更佳為35℃～98℃，進而較佳為35℃～80℃，尤佳為35℃～60℃。若於35℃～60℃下進行，則可製造表面組成更均一之觸媒粒子。此處，所謂合流溫度，係指2液合流在一起之部分之液溫，可藉由溫度計進行測定。

於在(ii)步驟中將2液進行混合而生成含MoBi液(漿料)後且使該含MoBi液乾燥之前設置進而混合含MoBi液之步驟((iv)步驟)的情形時，進而混合所生成之含MoBi液之方法並無限定，例如可列舉如下方法：使含MoBi液通過靜止型混合器、或者使用攪拌機進行攪拌。

攪拌溫度較佳為設為與使2液合流時之合流溫度相同程度，具體而言，較佳為35℃～80℃。

本實施形態中，觸媒之製造中所使用之裝置之構成並無限定，例如

較佳為具有：用以將含**Mo**液進行送液之第一流路、用以將含**Bi**液進行送液之第二流路、及第一流路與第二流路合流之合流部。

含**Mo**液及含**Bi**液向第一及第二流路之供給設備並無限定，例如較佳為使用定量供給裝置。藉由使用定量供給裝置，可以更準確之比率供給2液。作為該定量供給裝置，並無特別限定，較佳為定量送液泵。

作為2液合流之合流部，只要2液能夠合流，則無特別限定，例如亦可為Y字狀或T字狀等形狀之管。該管之剖面形狀例如亦可為圓形(圓筒)，又，亦較佳為於內部設置促進含**MoBi**液之混合之機構或內插物。使2液合流之角度可為並流，亦可為垂直，亦可為對向。

亦較佳為於合流部之下游設置用以進而混合所生成之含**MoBi**液之混合器。作為混合器之一例，可列舉具有攪拌機之攪拌槽。將此種裝置構成之一例示於圖1。再者，上述各裝置等亦較佳為具有如可設為所需溫度之溫水套等保溫、加溫構造。

又，作為混合器之另一例，可列舉：如圖2所示之靜止型混合器(以配管與固定於其中之螺旋板為主要構件，供給至配管內之流體係藉由沿著螺旋面向前流動而進行混合)。作為靜止型混合器之一例，有靜態混合器(Noritake股份有限公司製造)等。如圖1所示，亦可將靜止型混合器與攪拌槽進行組合。

藉由使以上述方式生成之含**MoBi**液乾燥((iii)步驟)，而可形成包含具有式(1)所表示之主體組成之金屬氧化物之觸媒。

含**MoBi**液較佳為於乾燥前pH值為3以下。更佳為2以下，進而較佳為1以下。pH值之調節例如可藉由添加於原料之酸性溶液之添加量進行調節。若pH值為3以下，則可抑制含**MoBi**液之黏度增加，而含**MoBi**液向下

一步驟之(iii)乾燥步驟之供給穩定地進行。

根據本實施形態之製造方法，形成觸媒前驅物之漿料製備步驟全部於液狀下進行，因此與觸媒前驅物之形成必須乾燥、焙燒、粉碎操作等之方法相比，可謂極其簡便。

於(iii)步驟中，乾燥方法並無限定，較佳為將上述含MoBi液進行噴霧乾燥而獲得乾燥粒子。於噴霧乾燥時，例如於工業性地進行之情形時等，較佳為使用噴霧乾燥器。

於噴霧乾燥步驟中，首先將含MoBi液進行噴霧化。作為該噴霧化之方法，並無特別限定，例如可列舉：離心方式、二流體噴嘴方式、及高壓噴嘴方式等。尤其是就不會伴有噴嘴之堵塞等之觀點而言，較佳為離心方式。

經噴霧化之含MoBi液之液滴之乾燥方法並無限定，例如較佳為藉由噴霧乾燥器內之熱風進行乾燥。此時，熱風入口溫度較佳為設為180℃～250℃，熱風出口溫度較佳為設為100℃～150℃。

再者，於噴霧化時，較佳為以噴霧粒徑成為對應於設為目標之觸媒之粒徑的所需範圍之方式調整噴霧裝置。例如於將觸媒用於流體床反應之情形時，觸媒之平均粒徑較佳為25～180 μm左右，因此以成為該範圍之平均粒徑之方式適當選擇噴霧化裝置(霧化器)之轉數。一般霧化器轉數越高，平均粒徑變得越小。

於本實施形態中，將上述之含MoBi液製備步驟((i)及(ii)步驟)、視需要之混合步驟((iv)步驟)及貯存步驟((v)步驟)、以及乾燥步驟((iii)步驟)、進而下述之焙燒步驟作為一連串處理進行，藉此可迅速且連續地製造觸媒物性、觸媒性能穩定之觸媒。

於本實施形態中，於在(ii)步驟與(iii)步驟之間進行(iv)步驟及(v)步驟兩者之情形時，較佳為於(iv)步驟之後進行(v)步驟，或者同時進行(iv)步驟與(v)步驟(即，於攪拌下貯存含MoBi液)。

又，於將(i)、(ii)及(v)步驟或(i)、(ii)、(iv)及(v)步驟之一連串處理以分批處理方式進行之情形時，(v)步驟中之貯存量較佳為設為(ii)步驟中所獲得之含MoBi液之總量。藉由將(ii)步驟中所製備之含MoBi液之總量暫時貯存後供給於乾燥步驟((iii)步驟)，而即便於(ii)步驟中含Mo液及含Bi液之供給量產生變動之情形時，亦可使供給於(iii)步驟之含MoBi液中之Mo與Bi之原子數比與式(1)中之兩者之原子數比相等，從而使所獲得之觸媒粒子之組成更接近目標。

貯存容器並無限定，例如亦可使用具有攪拌功能者作為貯存容器，而同時進行(v)步驟與(iv)步驟。

除上述以外，例如於在原料漿料製備中使用攪拌混合槽，並採用向2液中之任一液投入另一液之含Mo液與含Bi液之批次混合的情形時，亦可藉由以1批次製造50 kg以上之金屬氧化物，並且使供投入之液之投入所耗費之時間為8分鐘以內、較佳為4分鐘以內，而促進2液之均一混合從而製造觸媒。於該情形時，有如下傾向：藉由增大供投入之含Mo/Bi液之量而增加投入液之質量，藉由與被投入側之液之碰撞能量變大與短時間內進行處理的協同效應，而達成更均一之漿料混合。

[焙燒步驟]

焙燒步驟係將乾燥步驟中所獲得之乾燥粒子進行焙燒之步驟。

作為焙燒方法，並無特別限定，例如可列舉、靜置焙燒、流動焙燒、旋轉爐焙燒等。就可均一地焙燒之觀點而言，較佳為使用旋轉窯之旋

轉爐焙燒。

於乾燥粒子含有硝酸之情形時，較佳為於焙燒之前進行脫硝處理。脫硝處理較佳為於150～450℃下進行1.5～3小時。焙燒可於空氣氛圍下進行。

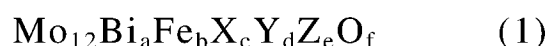
焙燒步驟中之焙燒溫度較佳為550～650℃。藉由焙燒溫度為550℃以上，而有結晶成長充分地進行，而所獲得之觸媒之丙烯腈之選擇性更為提高的傾向。又，藉由焙燒溫度為650℃以下，而有所獲得之觸媒之表面積增大，而丙烯之反應活性更為提高之傾向。

焙燒時間較佳為1 hr～24 hr，更佳為2 hr～20 hr。以獲得所需之觸媒物性、反應性能之方式適當選擇焙燒溫度、焙燒時間等條件。

藉由本實施形態之製造方法所獲得之觸媒於下述丙烯腈之製造中作為氨氧化反應時所使用的觸媒(氨氧化用觸媒)較佳。

[觸媒]

藉由上述本實施形態之製造方法所獲得之觸媒並不限定於下述，典型而言，係具有以下特徵者。即，本實施形態之觸媒係包括包含金屬氧化物及氧化矽之粒子之觸媒，該金屬氧化物具有下述通式(1)所表示之包含Mo與Bi之主體組成。



(式(1)中，X表示選自由鎳、鈷、鎂、鈣、鋅、鋁及鉍所組成之群中之1種以上之元素，Y表示選自由銻、鉻、釷、釷、釷、釷、釷、釷、釷及鉍所組成之群中之1種以上之元素，Z表示選自由鉀、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 $0.1 \leq a \leq 2.0$ 、 $0.1 \leq b \leq 3.0$ 、 $0.1 \leq c \leq 10.0$ 、 $0.1 \leq d \leq 3.0$ 、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的原子數)

本實施形態之觸媒藉由包含具有上述主體組成之金屬氧化物，而於氨氧化反應時表現出較高之丙烯腈選擇率，且具有可耐受長期作為流體床觸媒使用之良好之磨耗強度。

針對於此，本發明人等以下述方式探討。氨氧化反應中之活性部位係包含鉍之鉬酸鹽，但僅此無法獲得較高之丙烯腈選擇率。認為包含鉍之鉬酸鹽於至少觸媒粒子表面上與包含鐵之鉬酸鹽、或包含其他金屬之鉬酸鹽均一地複合化會使丙烯腈選擇率提高。

又，認為包含鉍之鉬酸鹽於觸媒粒子表面上與包含鐵之鉬酸鹽、或包含其他金屬之鉬酸鹽均一地複合化的觸媒粒子在其前驅物漿料之階段中，必須不使各金屬成分以單獨成分凝集而使各金屬成分進行分散，成為包含鉍之鉬酸鹽容易與包含其他金屬之鉬酸鹽進行複合化的狀態。進而，認為於載體上擔載金屬粒子之情形時，藉由防止前驅物漿料中之金屬與載體粒子兩者之凝集，而觸媒之磨耗強度亦會提高。

但是，作用機理並不限定於上述。

(觸媒組成)

本實施形態中，構成觸媒之金屬氧化物包含鉬、鉍、及鐵作為必需成分。鉬承擔作為丙烯之吸附位置及氨之活化位置的作用。又，鉍承擔使丙烯活化，奪去 α 位氫而生成 π 烯丙基種的作用。進而，鐵承擔藉由3價/2價之氧化還原而將存在於氣相中之氧供給於觸媒活性部位的作用。

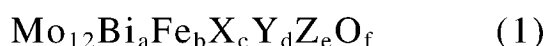
此外，作為亦可含有於金屬氧化物中之任意成分，可列舉：選自由鎳、鈷、鎂、鈣、鋅、鋁及鉍所組成之群中之1種以上之元素X；選自由鈾、鉻、釩、鈦、釷、釷、釷、釷、釷及鈾所組成之群中之1種以上之元

素Y；選自由鉀、銣及銯所組成之群中之1種以上之元素Z。元素X承擔如下作用：形成具有適度晶格缺陷之鉬酸鹽，使氧向主體內之移動變得順利。元素Y係與鐵同樣地，承擔觸媒之氧化還原功能。進而，元素Z承擔如下作用：藉由封閉存在於觸媒表面之酸點，而抑制主生成物、原料之分解反應。

如上所示，各元素分別具備作為觸媒發揮功能之基礎上之作用，且根據該觸媒之元素構成或組成而適當有選擇地加入可代替上述元素所具有之功能之元素、無法代替之元素、帶來功能之輔助作用之元素等為佳，而元素及組成比率會產生變化。

構成本實施形態之觸媒之金屬氧化物之主體組成、即構成金屬氧化物整體之各元素的比率係以下述通式(1)表示。

藉由具有此種組成，而有丙烯腈選擇率更為提高之傾向。



上述式(1)中，X表示選自由鎳、鈷、鎂、鈣、鋅、鋁及鉍所組成之群中之1種以上之元素，Y表示選自由鈾、鉻、釩、鈦、鈹、鎢、鈰、鋁、鎳及鈾所組成之群中之1種以上之元素，Z表示選自由鉀、銣及銯所組成之群中之1種以上之元素，

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

b表示鐵相對於鉬12原子之原子比，為 $0.1 \leq b \leq 3.0$ ，較佳為 $0.5 \leq b \leq 2.5$ ，更佳為 $1.0 \leq b \leq 2.0$ ，

c表示X相對於鉬12原子之原子比，為 $0.1 \leq c \leq 10.0$ ，較佳為 $3.0 \leq c \leq 9.0$ ，更佳為 $5.0 \leq c \leq 8.5$ ，

d表示Y相對於鉬12原子之原子比，為 $0.1 \leq d \leq 3.0$ ，較佳為 $0.2 \leq d \leq 2.0$ ，更佳為 $0.3 \leq d \leq 1.5$ ，

e表示Z相對於鉬12原子之原子比，為 $0.01 \leq e \leq 2.0$ ，較佳為 $0.05 \leq e \leq 1.0$ ，

f表示氧相對於鉬12原子之原子比，且係滿足所存在之其他元素之原子價要求所必需之氧的原子數。

進而，於本實施形態中，上述式(1)中將鎳之原子比設為g，將鈷之原子比設為h時，較佳為將g及h以如下方式進行調整。即，於金屬氧化物不含鎂之情形時，較佳為 $g < 1.0$ 或 $6.5 < g$ 且 $h < 1.0$ 或 $6.5 < h$ 。又，於金屬氧化物包含鎂之情形時，較佳為 $g < 0.5$ 或 $6.5 < g$ 且 $h < 0.5$ 或 $7.0 < h$ 。

再者，金屬氧化物之主體組成(各元素比)可藉由觸媒合成時之原料之添加比、或周知之元素定量分析方法、例如ICP(Inductively Coupled Plasma，感應耦合電漿)發射光譜分析法、原子吸光分析法、ICP質譜法、螢光X射線分析法等求出。

ICP發射光譜分析法係實施例中所採用之方法，關於其具體之程序，於實施例中進行說明。又，於利用螢光X射線分析進行定量分析之情形時，例如可使用螢光X射線裝置(例如，RIGAKU製造之ZSX100e(球管：Rh-4KW，分光晶體：LiF、PET、Ge、RX25))，基於修正各元素之基質效應(matrix effect)之校準曲線，而進行觸媒樣品之定量分析。再者，於藉由下述本實施形態之製造方法而製造觸媒之情形時，藉由此種分析而獲得之值係與設計上之添加組成基本一致。又，根據該等元素定量分析，除使用前之觸媒以外，對於使用過程中之觸媒，亦可求出其主體組成。

於工業性地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，於使用本實施形態之觸媒作為氨氧化用觸媒之情形時，較佳為具有一定以上之強度。就此種觀點而言，本實施形態之觸媒係將金屬氧化物擔載於包含氧化矽之載體。藉由包含氧化矽作為載體，不僅可抑制丙烯腈之選擇性降低，亦可使觸媒之耐磨耗性、粒子強度大幅提高。作為氧化矽以外之載體成分，並無特別限定，例如可包含氧化鋁、二氧化鈦、氧化鋇等氧化物。

載體之含量相對於觸媒之質量100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，而有氨氧化反應觸媒之耐磨耗性、粒子強度更為提高之傾向。又，藉由載體之含量為70質量%以下，而有丙烯腈選擇性更為提高之傾向。

於本實施形態中，觸媒粒子之形狀並無限定，較佳為球形。又，觸媒粒子之平均粒徑較佳為處於40～70 μm 之範圍內，更佳為處於45～65 μm 之範圍內。作為粒徑分佈，較佳為粒子直徑5～200 μm 之觸媒粒子之量相對於觸媒之總質量為90～100質量%。又，較佳為粒子直徑為45 μm 以下之粒子之量相對於粒子之總體積為10～50體積%，更佳為處於15～35體積%之範圍內。

又，本實施形態之觸媒較佳為耐磨耗強度優異以可用作流體床觸媒。尤其是於流體床反應中，較佳為具備不會因反應器內之觸媒粒子彼此之接觸、與反應器壁面之碰撞、與氣體之接觸等各種衝擊而觸媒粒子產生磨耗、或者破碎之耐磨耗強度，就該觀點而言，本實施形態之觸媒較佳為流體床觸媒之磨耗試驗(利用「Test Method for Synthetic Fluid Cracking Catalyst」(American Cyanamid Co. Ltd. 6/31-4m-1/57)所記載之方法之試驗)中之磨耗損失為2.5%以下。

進而，本實施形態之觸媒粒子之表觀比重較佳為處於0.85～1.15 g/cc之範圍內。於觸媒粒子之表觀比重為0.85 g/cc以上之情形時，有可降低投入反應器時之觸媒粒子之體積大之影響，而可減少所需要之反應器之容積的傾向，除此以外，亦有可有效地防止自反應器向外部飛散之觸媒量增加而產生觸媒損耗之傾向。又，於觸媒粒子之表觀比重為1.15 g/cc以下之情形時，有可確保觸媒粒子之良好之流動狀態，可有效地防止反應性能降低之傾向。

再者，觸媒粒子之表觀比重可藉由如下方式求出：將試樣(觸媒粒子)以一定狀態放入一定容積之容器中，對放入至容器內之試樣之質量進行測定，算出每單位體積之質量。

例如，於玻璃漏斗之正下方配置25 ml玻璃量筒(以下，簡稱為「量筒」)，使預先充分振盪過之測定試樣(觸媒粒子)向玻璃漏斗掉落，投入試樣直至量筒溢出為止。藉由刮平去除堆積在量筒之口之上部之試樣之凸部，又，藉由刷毛等，去除附著於量筒之外壁之試樣。根據裝有試樣之量筒之質量、與事先所測得之量筒之質量求出試樣的質量，用其除以量筒之容積，藉此算出表觀比重。

於本實施形態中，包含具有式(1)所表示之主體組成之金屬氧化物之觸媒的觸媒粒子表面之Bi莫耳濃度相對於Mo莫耳濃度之比率($(\text{Bi}/\text{Mo})_{\text{surf}}$)除以金屬氧化物主體之Bi莫耳濃度相對於Mo莫耳濃度之比率($(\text{Bi}/\text{Mo})_{\text{bulk}}$)所得的值之標準偏差為0.2以下。

此處，粒子表面之Mo莫耳濃度及Bi莫耳濃度可藉由SEM-EDX(Scanning Electron Microscopes-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy：掃描式電子顯微鏡-能量分散型X射線分光法)組成分析而

求出，金屬氧化物主體之**Mo**莫耳濃度及**Bi**莫耳濃度可如上述般，例如藉由ICP發射光譜分析法而求出。

又，上述標準偏差可藉由以下之式(4)而求出。

$$\text{標準偏差} = \{((S_1 - \mu)^2 + (S_2 - \mu)^2 + \cdots + (S_{100} - \mu)^2)/100[\text{個數}]\}^{1/2} \quad (4)$$

式(4)中， $S_k(k=1\sim 100)$ 係任意選擇之100個粒子中之第k個粒子的用表面之**Bi**莫耳濃度測定值相對於**Mo**莫耳濃度測定值之比率 $(\text{Bi}/\text{Mo})_{\text{surf}}$ 除以金屬氧化物主體之**Bi**莫耳濃度相對於**Mo**莫耳濃度之比率 $(\text{Bi}/\text{Mo})_{\text{bulk}}$ 所得的值， μ 係100個 $S_k(k=1\sim 100)$ 之平均值 $(= (S_1 + S_2 + \cdots + S_{100})/100)$ 。

標準偏差係差異之指標。標準偏差越小，則與平均值之差異越小。因此，式(4)之值越小，則意味著粒子之表面組成更均一。

根據本發明人等之研究，判明於藉由丙烯之氨氧化反應而製造丙烯腈時，若使用式(4)之值較小之觸媒，則丙烯腈產率提高。式(4)之值於本實施形態中為0.2以下，較佳為0.15以下，更佳為0.10以下，進而較佳為0.07以下。

[丙烯腈之製造方法]

本實施形態之丙烯腈之製造方法具有：藉由上述觸媒之製造方法而獲得觸媒之步驟；及於所獲得之觸媒之存在下使丙烯、分子狀氧、及氨進行反應而製造丙烯腈之反應步驟。又，本實施形態之丙烯腈之製造方法亦可認為係包含於本實施形態之觸媒之存在下使丙烯、分子狀氧、及氨進行反應之步驟者。

利用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實施。其中，就有效率地去除反應時所產生之熱，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不一定必需為高純度，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。

作為在本實施形態之丙烯腈之製造方法中可使用之包含分子狀氧之氣體，並無特別限定，例如可列舉：空氣、富氧空氣、純氧；利用氮氣、氬氣、二氧化碳、氦氣等惰性氣體或水蒸氣將其等進行稀釋所得之氣體。其中，於以工業規模使用之情形時，就簡便性而言，較佳為使用空氣。

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，對本實施形態更詳細地進行說明，但本實施形態並不受以下所記載之實施例限定。再者，實施例及比較例所記載之觸媒組成係與各元素之添加組成相同之值。實施例及比較例記載有用以在焙燒後獲得1 kg之觸媒之值、程序。

[實施例1]

藉由以下之程序製造於40質量%之氧化矽擔載有主體組成(以下，僅記載為「組成」)由 $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{0.50}\text{Fe}_{1.31}\text{Co}_{4.05}\text{Ni}_{3.10}\text{Ce}_{0.87}\text{Rb}_{0.10}\text{K}_{0.08}\text{O}_f$ (關於下文之組成，省略「 O_f 」進行記載)表示之金屬氧化物的觸媒。

於包含30質量%之 SiO_2 之pH值=9.00之矽溶膠1333 g中加入溶解於水200 g中之草酸二水合物25.0 g(純度99.5%)(於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為0.040莫耳當量)。pH值係藉由pH值記錄器(東亞DKK股份有限公司 HM-30P)而測得。此時之添加速度為12 g/sec.(SiO_2 每1 kg)。此

時，氧化矽-草酸混合液之pH值為1.65。將上述氧化矽-草酸混合液於40℃下以0.2 kW/m³混合10分鐘。繼而，於攪拌下加入溶解於865.8 g之水中之481.6 g之仲鉬酸銨[(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O]，進而，加入溶解於16.6質量%之硝酸391.8 g中之55.1 g之硝酸鉍[Bi(NO₃)₃ · 5H₂O]、120.3 g之硝酸鐵[Fe(NO₃)₃ · 9H₂O]、268.0 g之硝酸鈷[Co(NO₃)₂ · 6H₂O]、204.9 g之硝酸鎳[Ni(NO₃)₂ · 6H₂O]、85.9 g之硝酸鈾[Ce(NO₃)₃ · 6H₂O]、3.35 g之硝酸銣[RbNO₃]、1.84 g之硝酸鉀[KNO₃]，而製備前驅物漿料。繼而，使用旋轉圓盤式噴霧乾燥器使前驅物漿料乾燥。此時，乾燥機入口之空氣溫度係設為230℃，出口之空氣溫度係設為110℃。又，圓盤之轉數係設定為12500轉/分鐘。將所獲得之乾燥粒子於200℃下保持5分鐘，自200℃以2.5℃/分鐘升溫至450℃，於450℃下保持20分鐘，藉此脫硝。將所獲得之脫硝粉於590℃下焙燒2小時，而獲得觸媒。

[實施例2]

將氧化矽-草酸混合液之攪拌時間設為30分鐘，除此以外，以與實施例1相同之方式製造觸媒。

[實施例3]

將氧化矽-草酸混合液之攪拌時間設為80分鐘，除此以外，以與實施例1相同之方式製造觸媒。

[實施例4]

將草酸添加速度設為8 g/sec.(SiO₂每1 kg)，除此以外，以與實施例1相同之方式製造觸媒。

[實施例5]

將草酸添加速度設為3 g/sec.(SiO₂每1 kg)，除此以外，以與實施例1

相同之方式製造觸媒。

[實施例6]

藉由以下之程序製造於40質量%之氧化矽擔載有組成由 $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{0.39}\text{Fe}_{1.60}\text{Ni}_{6.97}\text{Mg}_{0.77}\text{Ce}_{0.63}\text{Rb}_{0.17}$ 表示之金屬氧化物之觸媒。

於包含30質量%之 SiO_2 之pH值=9.00之矽溶膠1333 g中加入溶解於水200 g中之草酸二水合物25.0 g(純度99.5%)(於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為0.038莫耳當量)。pH值係藉由pH值記錄器(東亞DKK股份有限公司 HM-30P)而測得。此時之添加速度為12 g/sec.(SiO_2 每1 kg)。此時，氧化矽-草酸混合液之pH值為1.65。將上述氧化矽-草酸混合液於40℃下以0.2 kW/m³混合10分鐘。繼而，於攪拌下加入溶解於873.5 g之水中之485.9 g之仲鉬酸銨[(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O]，進而加入溶解於16.6質量%之硝酸396.7 g中之43.1 g之硝酸鉍[Bi(NO₃)₃ · 5H₂O]、148.0 g之硝酸鐵[Fe(NO₃)₃ · 9H₂O]、464.7 g之硝酸鎳[Ni(NO₃)₂ · 6H₂O]、45.5 g之硝酸鎂[Mg(NO₃)₂ · 6H₂O]、62.6 g之硝酸鈾[Ce(NO₃)₃ · 6H₂O]、5.89 g之硝酸銣[RbNO₃]，而製備前驅物漿料。繼而，使用旋轉圓盤式噴霧乾燥器使前驅物漿料乾燥。此時，乾燥機入口之空氣溫度係設為230℃，出口之空氣溫度係設為110℃。又，圓盤之轉數係設定為12500轉/分鐘。將所獲得之乾燥粒子於200℃下保持5分鐘，自200℃以2.5℃/分鐘升溫至450℃，於450℃下保持20分鐘，藉此脫硝。將所獲得之脫硝粉於580℃下焙燒2小時，而獲得觸媒。

[實施例7]

將氧化矽-草酸混合液之攪拌時間設為80分鐘，除此以外，以與實施例6相同之方式製造觸媒。

[實施例8]

將草酸添加速度設為3 g/sec.(SiO₂每1 kg)，除此以外，以與實施例6相同之方式製造觸媒。

[實施例9]

藉由以下之程序製造於60質量%之氧化矽擔載有組成由Mo_{12.00}Bi_{1.20}Fe_{0.60}Ni_{7.80}Cr_{1.20}K_{0.48}表示之金屬氧化物之觸媒。

於包含30質量%之SiO₂之pH值=9.00之矽溶膠2000 g中加入溶解於水200 g中之草酸二水合物25.0 g(純度99.5%)(於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為0.059莫耳當量)。pH值係藉由pH值記錄器(東亞DKK股份有限公司 HM-30P)而測得。此時之添加速度為12 g/sec.(SiO₂每1 kg)。此時，氧化矽-草酸混合液之pH值為1.76。將上述氧化矽-草酸混合液於40℃下以0.2 kW/m³混合10分鐘。繼而，於攪拌下加入溶解於553.7 g之水中之308.0 g之仲鉬酸銨[(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O]，進而加入溶解於16.6質量%之硝酸387.6 g中之84.6 g之硝酸鉍[Bi(NO₃)₃ · 5H₂O]、35.2 g之硝酸鐵[Fe(NO₃)₃ · 9H₂O]、329.8 g之硝酸鎳[Ni(NO₃)₂ · 6H₂O]、69.8 g之硝酸鉻[Cr(NO₃)₃ · 9H₂O]、7.06 g之硝酸鉀[KNO₃]而製備前驅物漿料。繼而，使用旋轉圓盤式噴霧乾燥器使前驅物漿料乾燥。此時，乾燥機入口之空氣溫度係設為230℃，出口之空氣溫度係設為110℃。又，圓盤之轉數係設定為12500轉/分鐘。將所獲得之乾燥粒子於200℃下保持5分鐘，自200℃以2.5℃/分鐘升溫至450℃，於450℃下保持20分鐘，藉此脫硝。將所獲得之脫硝粉於590℃下焙燒2小時，而獲得觸媒。

[實施例10]

藉由以下之程序製造於60質量%之氧化矽擔載有組成由

$\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{2.40}\text{Fe}_{2.40}\text{Ni}_{6.00}\text{Zn}_{1.80}\text{Ce}_{0.24}\text{K}_{0.24}$ 表示之金屬氧化物之觸媒。

於包含30質量%之 SiO_2 之pH值=9.00之矽溶膠2000 g中加入溶解於水200 g中之草酸二水合物25.0 g(純度99.5%)(於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為0.061莫耳當量)。pH值係藉由pH值記錄器(東亞DKK股份有限公司 HM-30P)而測得。此時之添加速度為12 g/sec.(SiO_2 每1 kg)。此時，氧化矽-草酸混合液之pH值為1.76。將上述氧化矽-草酸混合液於40℃下以0.2 kW/m³混合10分鐘。繼而，於攪拌下加入溶解於487.7 g之水中之271.3 g之仲鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ，進而加入溶解於16.6質量%之硝酸382.2 g中之149.1 g之硝酸鉍 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、124.2 g之硝酸鐵 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、223.5 g之硝酸鎳 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、68.6 g之硝酸鋅 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、13.3 g之硝酸鈾 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、3.11 g之硝酸鉀 $[\text{KNO}_3]$ ，而製備前驅物漿料。繼而，使用旋轉圓盤式噴霧乾燥器使前驅物漿料乾燥。此時，乾燥機入口之空氣溫度係設為230℃，出口之空氣溫度係設為110℃。又，圓盤之轉數係設定為12500轉/分鐘。將所獲得之乾燥粒子於200℃下保持5分鐘，自200℃以2.5℃/分鐘升溫至450℃，於450℃下保持20分鐘，藉此脫硝。將所獲得之脫硝粉於570℃下焙燒2小時而獲得觸媒。

[實施例11]

藉由以下之程序製造於40質量%之氧化矽擔載有組成由 $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{0.47}\text{Fe}_{1.35}\text{Co}_{4.15}\text{Ni}_{3.00}\text{Ce}_{0.91}\text{Rb}_{0.14}$ 表示之金屬氧化物之觸媒。

於包含30質量%之 SiO_2 之pH值=9.00之矽溶膠1333 g中加入溶解於水200 g中之草酸二水合物25.0 g(純度99.5%)(於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為0.040莫耳當量)。pH值係藉由pH值記錄器(東亞DKK股份有

限公司 HM-30P)而測得。此時之添加速度為12 g/sec.。此時，氧化矽-草酸混合液之pH值為1.65。將上述氧化矽-草酸混合液於40℃以0.2 kW/m³混合10分鐘。繼而，於攪拌下加入溶解於864.9 g之水中之481.1 g之仲鉬酸銨[(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O]，進而加入溶解於16.6質量%之硝酸392.0 g中之51.8 g之硝酸鉍[Bi(NO₃)₃ · 5H₂O]、123.9 g之硝酸鐵[Fe(NO₃)₃ · 9H₂O]、274.4 g之硝酸鈷[Co(NO₃)₂ · 6H₂O]、198.1 g之硝酸鎳[Ni(NO₃)₂ · 6H₂O]、89.7 g之硝酸銻[Ce(NO₃)₃ · 6H₂O]、4.81 g之硝酸鉀[RbNO₃]，而製備前驅物漿料。繼而，使用旋轉圓盤式噴霧乾燥器使前驅物漿料乾燥。此時，乾燥機入口之空氣溫度係設為230℃，出口之空氣溫度係設為110℃。又，圓盤之轉數係設定為12500轉/分鐘。將所獲得之乾燥粒子於200℃下保持5分鐘，自200℃以2.5℃/分鐘升溫至450℃，於450℃下保持20分鐘，藉此脫硝。將所獲得之脫硝粉於590℃下焙燒2小時而獲得觸媒。

[實施例12]

藉由以下之程序製造於40質量%之氧化矽擔載有組成由Mo_{12.00}Bi_{0.57}Fe_{1.01}Co_{6.83}Ni_{0.98}Mg_{0.98}Ce_{0.38}Rb_{0.12}表示之金屬氧化物之觸媒。

於包含30質量%之SiO₂之pH值=8.00之矽溶膠1333 g中加入溶解於水200 g中之草酸二水合物50.0 g(純度99.5%)(於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為0.076莫耳當量)。pH值係藉由pH值記錄器(東亞DKK股份有限公司 HM-30P)而測得。此時之添加速度為12 g/sec.。此時，氧化矽-草酸混合液之pH值為1.10。將上述氧化矽-草酸混合液於40℃下以0.2 kW/m³混合10分鐘。繼而，於攪拌下加入溶解於866.4 g之水中之482.0 g之仲鉬酸銨[(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O]，進而加入溶解於16.6質量%之硝酸

395.2 g 中之 62.7 g 之硝酸鉍 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、93.0 g 之硝酸鐵 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、452.3 g 之硝酸鈷 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、64.5 g 之硝酸鎳 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、56.9 g 之硝酸鎂 $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、37.4 g 之硝酸銻 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、3.93 g 之硝酸銣 $[\text{RbNO}_3]$ ，而製備前驅物漿料。繼而，使用旋轉圓盤式噴霧乾燥器使前驅物漿料乾燥。此時，乾燥機入口之空氣溫度係設為 230°C ，出口之空氣溫度係設為 110°C 。又，圓盤之轉數係設定為 12500 轉/分鐘。將所獲得之乾燥體於 200°C 下保持 5 分鐘，自 200°C 以 $2.5^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 升溫至 450°C ，於 450°C 下保持 20 分鐘，藉此脫硝。將所獲得之脫硝粉於 590°C 下焙燒 2 小時，而獲得觸媒。

[實施例13]

矽溶膠之 pH 值為 9.00，草酸二水合物為 25.0 g (於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為 0.038 莫耳當量)，氧化矽-草酸混合液之 pH 值為 1.65，除此以外，以與實施例 12 相同之方式製造觸媒。

[實施例14]

矽溶膠之 pH 值為 9.70，草酸二水合物為 25.0 g (於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為 0.038 莫耳當量)，氧化矽-草酸混合液之 pH 值為 5.30，除此以外，以與實施例 12 相同之方式製造觸媒。

[實施例15]

矽溶膠之 pH 值為 10.13，草酸二水合物為 25.0 g (於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為 0.038 莫耳當量)，氧化矽-草酸混合液之 pH 值為 8.00，除此以外，以與實施例 12 相同之方式製造觸媒。

[實施例16]

藉由以下之程序製造於 40 質量 % 之氧化矽擔載有組成由

$\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{0.57}\text{Fe}_{1.01}\text{Co}_{2.24}\text{Ni}_{6.54}\text{Ce}_{0.38}\text{Rb}_{0.12}$ 表示之金屬氧化物之觸媒。

於包含30質量%之 SiO_2 之pH值=8.00之矽溶膠1333 g中加入溶解於水200 g中之草酸二水合物50.0 g(純度99.5%)(於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為0.077莫耳當量)。pH值係藉由pH值記錄器(東亞DKK股份有限公司 HM-30P)而測得。此時之添加速度為12 g/sec.。此時，氧化矽-草酸混合液之pH值為1.10。將上述氧化矽-草酸混合液於40℃下以0.2 kW/m³混合10分鐘。繼而，於攪拌下加入溶解於855.9 g之水中之479.5 g之仲鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ，進而加入溶解於16.6質量%之硝酸393.2 g中之61.9 g之硝酸鉍 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、91.9 g之硝酸鐵 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、146.8 g之硝酸鈷 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、427.2 g之硝酸鎳 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、36.9 g之硝酸鈾 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、3.88 g之硝酸銣 $[\text{RbNO}_3]$ ，而製備前驅物漿料。繼而，使用旋轉圓盤式噴霧乾燥器使前驅物漿料乾燥。此時，乾燥機入口之空氣溫度係設為230℃，出口之空氣溫度係設為110℃。又，圓盤之轉數係設定為12500轉/分鐘。將所獲得之乾燥體於200℃下保持5分鐘，自200℃以2.5℃/分鐘升溫至450℃，於450℃下保持20分鐘，藉此脫硝。將所獲得之脫硝粉於600℃下焙燒2小時，而獲得觸媒。

[實施例17]

矽溶膠之pH值為9.00，草酸二水合物為25.0 g(於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為0.039莫耳當量)，氧化矽-草酸混合液之pH值為1.65，除此以外，以與實施例16相同之方式製造觸媒。

[實施例18]

矽溶膠之pH值為9.70，草酸二水合物為25.0 g(於前驅物漿料中相對

於金屬元素之總和為0.039莫耳當量)，氧化矽-草酸混合液之pH值為5.30，除此以外，以與實施例16相同之方式製造觸媒。

[實施例19]

矽溶膠之pH值為10.13，草酸二水合物為25.0 g(於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為0.039莫耳當量)，氧化矽-草酸混合液之pH值為8.00，除此以外，以與實施例16相同之方式製造觸媒。

[實施例20]

藉由以下之程序製造於40質量%之氧化矽擔載有組成由 $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{0.84}\text{Fe}_{2.06}\text{Co}_{6.67}\text{Ce}_{0.56}\text{Rb}_{0.12}$ 表示之金屬氧化物之觸媒。

於包含30質量%之 SiO_2 之pH值=8.00之矽溶膠1333 g中加入溶解於水200 g中的草酸二水合物50.0 g(純度99.5%)(於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為0.080莫耳當量)。pH值係藉由pH值記錄器(東亞DKK股份有限公司 HM-30P)而測得。此時之添加速度為12 g/sec.。此時，氧化矽-草酸混合液之pH值為1.10。將上述氧化矽-草酸混合液於40℃下以0.2 kW/m³混合10分鐘。繼而，於攪拌下加入溶解於849.4 g之水中之472.5 g之仲鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ，進而加入溶解於16.6質量%之硝酸391.6 g中之90.7 g之硝酸鉍 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、185.4 g之硝酸鐵 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、432.8 g之硝酸鈷 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、54.4 g之硝酸鈾 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、3.96 g之硝酸銣 $[\text{RbNO}_3]$ ，而製備前驅物漿料。繼而，使用旋轉圓盤式噴霧乾燥器使前驅物漿料乾燥。此時，乾燥機入口之空氣溫度係設為230℃，出口之空氣溫度係設為110℃。又，圓盤之轉數係設定為12500轉/分鐘。將所獲得之乾燥體於200℃下保持5分鐘，自200℃以2.5℃/分鐘升溫至450℃，於450℃下保持20分鐘，藉此脫硝。將所獲

得之脫硝粉於580°C下焙燒2小時而獲得觸媒。

[實施例21]

矽溶膠之pH值為9.00，草酸二水合物為25.0 g(於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為0.040莫耳當量)，氧化矽-草酸混合液之pH值為1.65，除此以外，以與實施例20相同之方式製造觸媒。

[實施例22]

矽溶膠之pH值為9.70，草酸二水合物為25.0 g(於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為0.040莫耳當量)，氧化矽-草酸混合液之pH值為5.30，除此以外，以與實施例20相同之方式製造觸媒。

[實施例23]

矽溶膠之pH值為10.13，草酸二水合物為25.0 g(於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為0.040莫耳當量)，氧化矽-草酸混合液之pH值為8.00，除此以外，以與實施例20相同之方式製造觸媒。

[實施例24]

藉由以下之程序製造於40質量%之氧化矽擔載有組成由 $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{0.27}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{6.69}\text{Ni}_{2.95}\text{Ce}_{0.18}\text{Rb}_{0.13}$ 表示之金屬氧化物之觸媒。

於包含30質量%之 SiO_2 之pH值=8.00之矽溶膠1333 g中加入溶解於水200 g中之草酸二水合物50.0 g(純度99.5%)(於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為0.076莫耳當量)。pH值係藉由pH值記錄器(東亞DKK股份有限公司 HM-30P)而測得。此時之添加速度為12 g/sec.。此時，氧化矽-草酸混合液之pH值為1.10。將上述氧化矽-草酸混合液於40°C下以0.2 kW/m³混合10分鐘。繼而，於攪拌下加入溶解於869.5 g之水中之483.7 g之仲鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ，進而加入溶解於16.6質量%之硝酸

396.8 g 中之 29.4 g 之硝酸鉍 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、88.0 g 之硝酸鐵 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、444.5 g 之硝酸鈷 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、195.9 g 之硝酸鎳 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、17.6 g 之硝酸鈾 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、4.31 g 之硝酸銣 $[\text{RbNO}_3]$ 而製備前驅物漿料。繼而，使用旋轉圓盤式噴霧乾燥器使前驅物漿料乾燥。此時，乾燥機入口之空氣溫度係設為 230°C ，出口之空氣溫度係設為 110°C 。又，圓盤之轉數係設定為 12500 轉/分鐘。將所獲得之乾燥體於 200°C 下保持 5 分鐘，自 200°C 以 $2.5^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 升溫至 450°C ，於 450°C 下保持 20 分鐘，藉此脫硝。將所獲得之脫硝粉於 595°C 下焙燒 2 小時而獲得觸媒。

[實施例25]

矽溶膠之 pH 值為 9.00，草酸二水合物為 25.0 g (於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為 0.038 莫耳當量)，氧化矽-草酸混合液之 pH 值為 1.65，除此以外，以與實施例 24 相同之方式製造觸媒。

[實施例26]

矽溶膠之 pH 值為 9.70，草酸二水合物為 25.0 g (於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為 0.038 莫耳當量)，氧化矽-草酸混合液之 pH 值為 5.30，除此以外，以與實施例 24 相同之方式製造觸媒。

[實施例27]

矽溶膠之 pH 值為 10.13，草酸二水合物為 25.0 g (於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為 0.038 莫耳當量)，氧化矽-草酸混合液之 pH 值為 8.00，除此以外，以與實施例 24 相同之方式製造觸媒。

[實施例28]

藉由以下之程序製造於 40 質量 % 之氧化矽擔載有組成由

$\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{0.82}\text{Fe}_{1.45}\text{Co}_{8.14}\text{Ce}_{0.55}\text{Rb}_{0.13}$ 表示之金屬氧化物之觸媒。

於包含30質量%之 SiO_2 之pH值=9.00之矽溶膠1333 g中加入溶解於水200 g中之草酸二水合物25.0 g(純度99.5%)(於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為0.039莫耳當量)。pH值係藉由pH值記錄器(東亞DKK股份有限公司 HM-30P)而測得。此時之添加速度為12 g/sec.。此時，氧化矽-草酸混合液之pH值為1.65。將上述氧化矽-草酸混合液於40℃下以0.2 kW/m³混合10分鐘。繼而，於攪拌下加入溶解於855.9 g之水中之462.7 g之仲鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ，進而加入溶解於16.6質量%之硝酸391.1 g中之88.5 g之硝酸鉍 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、128.2 g之硝酸鐵 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、517.3 g之硝酸鈷 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、52.4 g之硝酸鈰 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、4.06 g之硝酸銣 $[\text{RbNO}_3]$ ，而製備前驅物漿料。繼而，使用旋轉圓盤式噴霧乾燥器使前驅物漿料乾燥。此時，乾燥機入口之空氣溫度係設為230℃，出口之空氣溫度係設為110℃。又，圓盤之轉數係設定為12500轉/分鐘。將所獲得之乾燥體於200℃下保持5分鐘，自200℃以2.5℃/分鐘升溫至450℃，於450℃下保持20分鐘，藉此脫硝。將所獲得之脫硝粉於585℃下焙燒2小時而獲得觸媒。

[實施例29]

藉由以下之程序製造於40質量%之氧化矽擔載有組成由 $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{1.05}\text{Fe}_{1.40}\text{Co}_{8.15}\text{Ce}_{0.70}\text{Rb}_{0.13}$ 表示之金屬氧化物之觸媒。

於包含30質量%之 SiO_2 之pH值=9.00之矽溶膠1333 g中加入溶解於水200 g中之草酸二水合物25.0 g(純度99.5%)(於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為0.040莫耳當量)。pH值係藉由pH值記錄器(東亞DKK股份有限公司 HM-30P)而測得。此時之添加速度為12 g/sec.。此時，氧化矽-草

酸混合液之pH值為1.65。將上述氧化矽-草酸混合液於40℃下以0.2 kW/m³混合10分鐘。繼而，於攪拌下加入溶解於810.3 g之水中之450.8 g之仲鉬酸銨[(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O]，進而加入溶解於16.6質量%之硝酸388.6 g中之108.1 g之硝酸鉍[Bi(NO₃)₃ · 5H₂O]、120.1 g之硝酸鐵[Fe(NO₃)₃ · 9H₂O]、504.7 g之硝酸鈷[Co(NO₃)₂ · 6H₂O]、64.5 g之硝酸銻[Ce(NO₃)₃ · 6H₂O]、3.96 g之硝酸銣[RbNO₃]，而製備前驅物漿料。繼而，使用旋轉圓盤式噴霧乾燥器使前驅物漿料乾燥。此時，乾燥機入口之空氣溫度係設為230℃，出口之空氣溫度係設為110℃。又，圓盤之轉數係設定為12500轉/分鐘。將所獲得之乾燥體於200℃下保持5分鐘，自200℃以2.5℃/分鐘升溫至450℃，於450℃下保持20分鐘，藉此脫硝。將所獲得之脫硝粉於585℃下焙燒2小時而獲得觸媒。

[實施例30]

藉由以下之程序製造於40質量%之氧化矽擔載有組成由Mo_{12.00}Bi_{0.27}Fe_{0.95}Co_{8.16}Ni_{1.48}Ce_{0.18}Rb_{0.13}表示之金屬氧化物之觸媒。

於包含30質量%之SiO₂之pH值=9.00之矽溶膠1333 g中加入溶解於水200 g中之草酸二水合物25.0 g(純度99.5%)(於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為0.038莫耳當量)。pH值係藉由pH值記錄器(東亞DKK股份有限公司 HM-30P)而測得。此時之添加速度為12 g/sec.。此時，氧化矽-草酸混合液之pH值為1.65。將上述氧化矽-草酸混合液於40℃下以0.2 kW/m³混合10分鐘。繼而，於攪拌下加入溶解於869.4 g之水中之483.7 g之仲鉬酸銨[(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O]，進而加入溶解於16.6質量%之硝酸396.7 g中之29.4 g之硝酸鉍[Bi(NO₃)₃ · 5H₂O]、88.0 g之硝酸鐵[Fe(NO₃)₃ · 9H₂O]、542.5 g之硝酸鈷[Co(NO₃)₂ · 6H₂O]、98.0 g之硝酸

鎳 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、17.6 g之硝酸銻 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、4.31 g之硝酸鉀 $[\text{RbNO}_3]$ ，而製備前驅物漿料。繼而，使用旋轉圓盤式噴霧乾燥器使前驅物漿料乾燥。此時，乾燥機入口之空氣溫度係設為 230°C ，出口之空氣溫度係設為 110°C 。又，圓盤之轉數係設定為12500轉/分鐘。將所獲得之乾燥體於 200°C 下保持5分鐘，自 200°C 以 $2.5^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 升溫至 450°C ，於 450°C 下保持20分鐘，藉此脫硝。將所獲得之脫硝粉於 585°C 下焙燒2小時而獲得觸媒。

[實施例31]

藉由以下之程序製造於40質量%之氧化矽擔載有組成由 $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{0.27}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{7.67}\text{Ni}_{1.97}\text{Ce}_{0.18}\text{Rb}_{0.13}$ 表示之金屬氧化物之觸媒。

於包含30質量%之 SiO_2 之pH值=9.00之矽溶膠1333 g中加入溶解於水200 g中之草酸二水合物25.0 g(純度99.5%)(於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為0.038莫耳當量)。pH值係藉由pH值記錄器(東亞DKK股份有限公司 HM-30P)而測得。此時之添加速度為12 g/sec.。此時，氧化矽-草酸混合液之pH值為1.65。將上述氧化矽-草酸混合液於 40°C 下以 0.2 kW/m^3 混合10分鐘。繼而，於攪拌下加入溶解於869.4 g之水中之483.7 g之仲鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ，進而加入溶解於16.6質量%之硝酸396.8 g中之29.4 g之硝酸鉍 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、88.0 g之硝酸鐵 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、509.9 g之硝酸鈷 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、130.6 g之硝酸鎳 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、17.6 g之硝酸銻 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、4.31 g之硝酸鉀 $[\text{RbNO}_3]$ ，而製備前驅物漿料。繼而，使用旋轉圓盤式噴霧乾燥器使前驅物漿料乾燥。此時，乾燥機入口之空氣溫度係設為 230°C ，出口之空氣溫度係設為 110°C 。又，圓盤之轉數係設定為12500轉/分鐘。將所獲得之

乾燥體於200℃下保持5分鐘，自200℃以2.5℃/分鐘升溫至450℃，於450℃下保持20分鐘，藉此脫硝。將所獲得之脫硝粉於590℃下焙燒2小時而獲得觸媒。

[比較例1]

藉由以下之程序製造於40質量%之氧化矽擔載有組成由 $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{0.50}\text{Fe}_{1.31}\text{Co}_{4.05}\text{Ni}_{3.10}\text{Ce}_{0.87}\text{Rb}_{0.10}\text{K}_{0.08}$ 表示之金屬氧化物之觸媒。

在攪拌下，於包含30質量%之 SiO_2 之矽溶膠1333 g中加入溶解於865.8 g之水中之481.6 g之仲鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ，進而加入溶解於16.6質量%之硝酸391.8 g中之55.1 g之硝酸鉍 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、120.3 g之硝酸鐵 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、268.0 g之硝酸鈷 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、204.9 g之硝酸鎳 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、85.9 g之硝酸鈾 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、3.35 g之硝酸銣 $[\text{RbNO}_3]$ 、1.84 g之硝酸鉀 $[\text{KNO}_3]$ ，而製備原料漿料。其後，加入溶解於水200 g中之草酸二水合物25.0 g(純度99.5%)(於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為0.040莫耳當量)而製備前驅物漿料。繼而，使用旋轉圓盤式噴霧乾燥器使前驅物漿料乾燥。此時，乾燥機入口之空氣溫度係設為230℃，出口之空氣溫度係設為110℃。又，圓盤之轉數係設定為12500轉/分鐘。將所獲得之乾燥粒子於200℃下保持5分鐘，自200℃以2.5℃/分鐘升溫至450℃，於450℃下保持20分鐘，藉此脫硝。將所獲得之脫硝粉於590℃下焙燒2小時而獲得觸媒。

[比較例2]

不添加草酸二水合物，除此以外，以與實施例1相同之方式製造觸媒。

[比較例3]

藉由以下之程序製造於40質量%之氧化矽擔載有組成由 $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{0.39}\text{Fe}_{1.60}\text{Ni}_{6.97}\text{Mg}_{0.77}\text{Ce}_{0.63}\text{Rb}_{0.17}$ 表示之金屬氧化物之觸媒。

在攪拌下，於包含30質量%之 SiO_2 之矽溶膠1333 g中加入溶解於873.5 g之水中之485.9 g之仲鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ，進而加入溶解於16.6質量%之硝酸396.7 g中之43.1 g之硝酸鉍 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、148.0 g之硝酸鐵 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、464.7 g之硝酸鎳 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、45.5 g之硝酸鎂 $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、62.6 g之硝酸鈾 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、5.89 g之硝酸銣 $[\text{RbNO}_3]$ ，而製備原料漿料。其後，加入溶解於水200 g中之草酸二水合物25.0 g(純度99.5%)(於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為0.038莫耳當量)而製備前驅物漿料。繼而，使用旋轉圓盤式噴霧乾燥器使前驅物漿料乾燥。此時，乾燥機入口之空氣溫度係設為 230°C ，出口之空氣溫度係設為 110°C 。又，圓盤之轉數係設定為12500轉/分鐘。將所獲得之乾燥粒子於 200°C 下保持5分鐘，自 200°C 以 $2.5^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 升溫至 450°C ，於 450°C 下保持20分鐘，藉此脫硝。將所獲得之脫硝粉於 580°C 下焙燒2小時而獲得觸媒。

[比較例4]

不添加草酸二水合物，除此以外，以與實施例6相同之方式製造觸媒。

[比較例5]

藉由以下之程序製造於60質量%之氧化矽擔載有組成由 $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{1.20}\text{Fe}_{0.60}\text{Ni}_{7.80}\text{Cr}_{1.20}\text{K}_{0.48}$ 表示之金屬氧化物之觸媒。

在攪拌下，於包含30質量%之 SiO_2 之矽溶膠2000 g中加入溶解於553.7 g之水中之308.0 g之仲鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ，進而加入溶

解於16.6質量%之硝酸387.6 g中之84.6 g之硝酸鉍 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、35.2 g之硝酸鐵 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、329.8 g之硝酸鎳 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、69.8 g之硝酸鉻 $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、7.06 g之硝酸鉀 $[\text{KNO}_3]$ ，而製備原料漿料。其後，加入溶解於水200 g中之草酸二水合物25.0 g(純度99.5%)(於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為0.059莫耳當量)而製備前驅物漿料。繼而，使用旋轉圓盤式噴霧乾燥器使前驅物漿料乾燥。此時，乾燥機入口之空氣溫度係設為230℃，出口之空氣溫度係設為110℃。又，圓盤之轉數係設定為12500轉/分鐘。將所獲得之乾燥粒子於200℃下保持5分鐘，自200℃以2.5℃/分鐘升溫至450℃，於450℃下保持20分鐘，藉此脫硝。將所獲得之脫硝粉於590℃下焙燒2小時而獲得觸媒。

[比較例6]

藉由以下之程序製造於60質量%之氧化矽擔載有組成由 $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{2.40}\text{Fe}_{2.40}\text{Ni}_{6.00}\text{Zn}_{1.80}\text{Ce}_{0.24}\text{K}_{0.24}$ 表示之金屬氧化物之觸媒。

在攪拌下，於包含30質量%之 SiO_2 之矽溶膠2000 g中加入溶解於487.7 g之水中之271.3 g之仲鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ，進而加入溶解於16.6質量%之硝酸382.2 g中之149.1 g之硝酸鉍 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、124.2 g之硝酸鐵 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、223.5 g之硝酸鎳 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、68.6 g之硝酸鋅 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、13.3 g之硝酸鈾 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、3.11 g之硝酸鉀 $[\text{KNO}_3]$ ，而製備原料漿料。其後，加入溶解於水200 g中之草酸二水合物25.0 g(純度99.5%)(於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為0.061莫耳當量)而製備前驅物漿料。繼而，使用旋轉圓盤式噴霧乾燥器使前驅物漿料乾燥。此時，乾燥機入口之空氣溫度係設為230℃，出口之空氣溫度係設為110℃。又，圓盤之轉數係設定為12500轉/分

鐘。將所獲得之乾燥粒子於200℃下保持5分鐘，自200℃以2.5℃/分鐘升溫至450℃，於450℃下保持20分鐘，藉此脫硝。將所獲得之脫硝粉於570℃下焙燒2小時而獲得觸媒。

[比較例7]

藉由以下之程序製造於40質量%之氧化矽擔載有組成由 $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{0.47}\text{Fe}_{1.35}\text{Co}_{4.15}\text{Ni}_{3.00}\text{Ce}_{0.91}\text{Rb}_{0.14}$ 表示之金屬氧化物之觸媒。

在攪拌下，於包含30質量%之 SiO_2 之矽溶膠1333 g中加入溶解於864.9 g之水中之481.1 g之仲鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ，進而加入溶解於16.6質量%之硝酸392.0 g中之51.8 g之硝酸鉍 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、123.9 g之硝酸鐵 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、274.4 g之硝酸鈷 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、198.1 g之硝酸鎳 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、89.7 g之硝酸鈾 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、4.81 g之硝酸銣 $[\text{RbNO}_3]$ ，而製備原料漿料。其後，加入溶解於水200 g中之草酸二水合物25.0 g(純度99.5%)(於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為0.040莫耳當量)而製備前驅物漿料。繼而，使用旋轉圓盤式噴霧乾燥器使前驅物漿料乾燥。此時，乾燥機入口之空氣溫度係設為230℃，出口之空氣溫度係設為110℃。又，圓盤之轉數係設定為12500轉/分鐘。將所獲得之乾燥粒子於200℃下保持5分鐘，自200℃以2.5℃/分鐘升溫至450℃，於450℃下保持20分鐘，藉此脫硝。將所獲得之脫硝粉於590℃下焙燒2小時而獲得觸媒。

[比較例8]

藉由以下之程序製造於40質量%之氧化矽擔載有組成由 $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{0.57}\text{Fe}_{1.01}\text{Co}_{6.83}\text{Ni}_{0.98}\text{Mg}_{0.98}\text{Ce}_{0.38}\text{Rb}_{0.12}$ 表示之金屬氧化物之觸媒。

在攪拌下，於包含30質量%之 SiO_2 之pH值=9.00之矽溶膠1333 g中

加入溶解於866.4 g之水中之482.0 g之仲鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ，進而加入溶解於16.6質量%之硝酸395.2 g中之62.7 g之硝酸鉍 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、93.0 g之硝酸鐵 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、452.3 g之硝酸鈷 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、64.5 g之硝酸鎳 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、56.9 g之硝酸鎂 $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、37.4 g之硝酸銻 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、3.93 g之硝酸銣 $[\text{RbNO}_3]$ ，而製備原料漿料。其後，加入溶解於水200 g中之草酸二水合物25.0 g(純度99.5%)(於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為0.038莫耳當量)而製備前驅物漿料。繼而，使用旋轉圓盤式噴霧乾燥器使前驅物漿料乾燥。此時，乾燥機入口之空氣溫度係設為230℃，出口之空氣溫度係設為110℃。又，圓盤之轉數係設定為12500轉/分鐘。將所獲得之乾燥體於200℃下保持5分鐘，自200℃以2.5℃/分鐘升溫至450℃，於450℃下保持20分鐘，藉此脫硝。將所獲得之脫硝粉於590℃下焙燒2小時而獲得觸媒。

[比較例9]

不添加草酸二水合物，除此以外，以與比較例8相同之方式製造觸媒。

[比較例10]

藉由以下之程序製造於40質量%之氧化矽擔載有組成由 $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{0.57}\text{Fe}_{1.01}\text{Co}_{2.24}\text{Ni}_{6.54}\text{Ce}_{0.38}\text{Rb}_{0.12}$ 表示之金屬氧化物之觸媒。

在攪拌下，於包含30質量%之 SiO_2 之pH值=9.00之矽溶膠1333 g中加入溶解於855.9 g之水中之479.5 g之仲鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ，進而加入溶解於16.6質量%之硝酸393.2 g中之61.9 g之硝酸鉍 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、91.9 g之硝酸鐵 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、146.8 g之硝酸鈷 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

• $6\text{H}_2\text{O}$]、427.2 g 之硝酸鎳 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、36.9 g 之硝酸銻 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、3.88 g 之硝酸銣 $[\text{RbNO}_3]$ ，而製備原料漿料。其後，加入溶解於水200 g中之草酸二水合物25.0 g(純度99.5%)(於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為0.039莫耳當量)而製備前驅物漿料。繼而，使用旋轉圓盤式噴霧乾燥器使前驅物漿料乾燥。此時，乾燥機入口之空氣溫度係設為 230°C ，出口之空氣溫度係設為 110°C 。又，圓盤之轉數係設定為12500轉/分鐘。將所獲得之乾燥體於 200°C 下保持5分鐘，自 200°C 以 2.5°C /分鐘升溫至 450°C ，於 450°C 下保持20分鐘，藉此脫硝。將所獲得之脫硝粉於 600°C 下焙燒2小時而獲得觸媒。

[比較例11]

不添加草酸二水合物，除此以外，以與比較例10相同之方式製造觸媒。

[比較例12]

藉由以下之程序製造於40質量%之氧化矽擔載有組成由 $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{0.84}\text{Fe}_{2.06}\text{Co}_{6.67}\text{Ce}_{0.56}\text{Rb}_{0.12}$ 表示之金屬氧化物之觸媒。

在攪拌下，於包含30質量%之 SiO_2 之pH值=9.00之矽溶膠1333 g中加入溶解於849.4 g之水中之472.5 g之仲鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ，進而加入溶解於16.6質量%之硝酸391.6 g中之90.7 g之硝酸銻 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、185.4 g之硝酸鐵 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、432.8 g之硝酸鈷 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、54.4 g之硝酸銻 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、3.96 g之硝酸銣 $[\text{RbNO}_3]$ ，而製備原料漿料。其後，加入溶解於水200 g中之草酸二水合物25.0 g(純度99.5%)(於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為0.040莫耳當量)而製備原料漿料。繼而，使用旋轉圓盤式噴霧乾燥器使前驅物漿料

乾燥。此時，乾燥機入口之空氣溫度係設為230℃，出口之空氣溫度係設為110℃。又，圓盤之轉數係設定為12500轉/分鐘。將所獲得之乾燥體於200℃下保持5分鐘，自200℃以2.5℃/分鐘升溫至450℃，於450℃下保持20分鐘，藉此脫硝。將所獲得之脫硝粉於580℃下焙燒2小時而獲得觸媒。

[比較例13]

不添加草酸二水合物，除此以外，以與比較例12相同之方式製造觸媒。

[比較例14]

藉由以下之程序製造於40質量%之氧化矽擔載有組成由 $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{0.27}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{6.69}\text{Ni}_{2.95}\text{Ce}_{0.18}\text{Rb}_{0.13}$ 表示之金屬氧化物之觸媒。

在攪拌下，於包含30質量%之 SiO_2 之pH值=9.00之矽溶膠1333 g中加入溶解於869.5 g之水中之483.7 g之仲鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ，進而加入溶解於16.6質量%之硝酸396.8 g中之29.4 g之硝酸鉍 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、88.0 g之硝酸鐵 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、444.5 g之硝酸鈷 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、195.9 g之硝酸鎳 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、17.6 g之硝酸銻 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、4.31 g之硝酸銣 $[\text{RbNO}_3]$ ，而製備原料漿料。其後，加入溶解於水200 g中之草酸二水合物25.0 g(純度99.5%)(於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為0.038莫耳當量)而製備前驅物漿料。繼而，使用旋轉圓盤式噴霧乾燥器使前驅物漿料乾燥。此時，乾燥機入口之空氣溫度係設為230℃，出口之空氣溫度係設為110℃。又，圓盤之轉數係設定為12500轉/分鐘。將所獲得之乾燥體於200℃下保持5分鐘，自200℃以2.5℃/分鐘升溫至450℃，於450℃下保持20分鐘，藉此脫硝。將所獲得之脫硝

粉於595℃下焙燒2小時而獲得觸媒。

[比較例15]

不添加草酸二水合物，除此以外，以與比較例14相同之方式製造觸媒。

[比較例16]

藉由以下之程序製造於40質量%之氧化矽擔載有組成由 $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{0.82}\text{Fe}_{1.45}\text{Co}_{8.14}\text{Ce}_{0.55}\text{Rb}_{0.13}$ 表示之金屬氧化物之觸媒。

在攪拌下，於包含30質量%之 SiO_2 之pH值=9.00之矽溶膠1333 g中加入溶解於855.9 g之水中之462.7 g之仲鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ，進而加入溶解於16.6質量%之硝酸391.1 g中之88.5 g之硝酸鉍 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、128.2 g之硝酸鐵 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、517.3 g之硝酸鈷 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、52.4 g之硝酸銻 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、4.06 g之硝酸銣 $[\text{RbNO}_3]$ ，而製備原料漿料。其後，加入溶解於水200 g中之草酸二水合物25.0 g(純度99.5%)(於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為0.039莫耳當量)而製備前驅物漿料。繼而，使用旋轉圓盤式噴霧乾燥器使前驅物漿料乾燥。繼而，使用旋轉圓盤式噴霧乾燥器使前驅物漿料乾燥。此時，乾燥機入口之空氣溫度係設為230℃，出口之空氣溫度係設為110℃。又，圓盤之轉數係設定為12500轉/分鐘。將所獲得之乾燥體於200℃下保持5分鐘，自200℃以2.5℃/分鐘升溫至450℃，於450℃下保持20分鐘，藉此脫硝。將所獲得之脫硝粉於585℃下焙燒2小時而獲得觸媒。

[比較例17]

藉由以下之程序製造於40質量%之氧化矽擔載有組成由 $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{1.05}\text{Fe}_{1.40}\text{Co}_{8.15}\text{Ce}_{0.70}\text{Rb}_{0.13}$ 表示之金屬氧化物之觸媒。

在攪拌下，於包含30質量%之 SiO_2 之pH值=9.00之矽溶膠1333 g中加入溶解於810.3 g之水中之450.8 g之仲鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ，進而加入溶解於16.6質量%之硝酸388.6 g中之108.1 g之硝酸鉍 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、120.1 g之硝酸鐵 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、504.7 g之硝酸鈷 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、64.5 g之硝酸鈾 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、3.96 g之硝酸銣 $[\text{RbNO}_3]$ ，而製備原料漿料。其後，加入溶解於水200 g中之草酸二水合物25.0 g(純度99.5%)(於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為0.040莫耳當量)而製備前驅物漿料。繼而，使用旋轉圓盤式噴霧乾燥器使前驅物漿料乾燥。此時，乾燥機入口之空氣溫度係設為 230°C ，出口之空氣溫度係設為 110°C 。又，圓盤之轉數係設定為12500轉/分鐘。將所獲得之乾燥體於 200°C 下保持5分鐘，自 200°C 以 $2.5^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 升溫至 450°C ，於 450°C 下保持20分鐘，藉此脫硝。將所獲得之脫硝粉於 585°C 下焙燒2小時而獲得觸媒。

[比較例18]

藉由以下之程序製造於40質量%之氧化矽擔載有組成由 $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{0.27}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{8.16}\text{Ni}_{1.48}\text{Ce}_{0.18}\text{Rb}_{0.13}$ 表示之金屬氧化物。

在攪拌下，於包含30質量%之 SiO_2 之pH值=9.00之矽溶膠1333 g中加入溶解於869.4 g之水中之483.7 g之仲鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ，進而加入溶解於16.6質量%之硝酸396.7 g中之29.4 g之硝酸鉍 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、88.0 g之硝酸鐵 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、542.5 g之硝酸鈷 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、98.0 g之硝酸鎳 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、17.6 g之硝酸鈾 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、4.31 g之硝酸銣 $[\text{RbNO}_3]$ ，而製備原料漿料。其後，加入溶解於水200 g中之草酸二水合物25.0 g(純度99.5%)(於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為0.038莫耳當量)而製備前驅物漿料。繼而，使用旋轉圓盤

式噴霧乾燥器使前驅物漿料乾燥。此時，乾燥機入口之空氣溫度係設為230℃，出口之空氣溫度係設為110℃。又，圓盤之轉數係設定為12500轉/分鐘。將所獲得之乾燥體於200℃下保持5分鐘，自200℃以2.5℃/分鐘升溫至450℃，於450℃下保持20分鐘，藉此脫硝。將所獲得之脫硝粉於585℃下焙燒2小時而獲得觸媒。

[比較例19]

藉由以下之程序製造於40質量%之氧化矽擔載有組成由 $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{0.27}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{7.67}\text{Ni}_{1.97}\text{Ce}_{0.18}\text{Rb}_{0.13}$ 表示之金屬氧化物之觸媒。

在攪拌下，於包含30質量%之 SiO_2 之pH值=9.00之矽溶膠1333 g中加入溶解於869.4 g之水中之483.7 g之仲鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ，進而加入溶解於16.6質量%之硝酸396.8 g中之29.4 g之硝酸鉍 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、88.0 g之硝酸鐵 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、509.9 g之硝酸鈷 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、130.6 g之硝酸鎳 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、17.6 g之硝酸鈾 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、4.31 g之硝酸銣 $[\text{RbNO}_3]$ ，而製備前驅物漿料。其後，加入溶解於水200 g中之草酸二水合物25.0 g(純度99.5%)(於前驅物漿料中相對於金屬元素之總和為0.038莫耳當量)而製備前驅物漿料。繼而，使用旋轉圓盤式噴霧乾燥器使前驅物漿料乾燥。此時，乾燥機入口之空氣溫度係設為230℃，出口之空氣溫度係設為110℃。又，圓盤之轉數係設定為12500轉/分鐘。將所獲得之乾燥體於200℃下保持5分鐘，自200℃以2.5℃/分鐘升溫至450℃，於450℃下保持20分鐘，藉此脫硝。將所獲得之脫硝粉於590℃下焙燒2小時而獲得觸媒。

將實施例1～31及比較例1～19中所獲得之觸媒之製造條件及觸媒之組成示於表1中。

[表1]

	羧酸添加時機	pH值		羧酸量	氧化矽-羧酸攪拌時間	羧酸添加速度※	Mo	Bi	Fe	X				Y		Z	
		矽溶膠	氧化矽-羧酸混合液	相對於金屬元素之總和之莫耳當量	分鐘	g/sec.				Co	Ni	Mg	Zn	Ce	Cr	Rb	K
實施例1	矽溶膠	9.00	1.65	0.040	10	12	12.00	0.50	1.31	4.05	3.10	-	-	0.87	-	0.10	0.08
實施例2	矽溶膠	9.00	1.65	0.040	30	12	12.00	0.50	1.31	4.05	3.10	-	-	0.87	-	0.10	0.08
實施例3	矽溶膠	9.00	1.65	0.040	80	12	12.00	0.50	1.31	4.05	3.10	-	-	0.87	-	0.10	0.08
實施例4	矽溶膠	9.00	1.65	0.040	10	8	12.00	0.50	1.31	4.05	3.10	-	-	0.87	-	0.10	0.08
實施例5	矽溶膠	9.00	1.65	0.040	10	3	12.00	0.50	1.31	4.05	3.10	-	-	0.87	-	0.10	0.08
實施例6	矽溶膠	9.00	1.65	0.038	10	12	12.00	0.39	1.60	-	6.97	0.77	-	0.63	-	0.17	-
實施例7	矽溶膠	9.00	1.65	0.038	80	12	12.00	0.39	1.60	-	6.97	0.77	-	0.63	-	0.17	-
實施例8	矽溶膠	9.00	1.65	0.038	10	3	12.00	0.39	1.60	-	6.97	0.77	-	0.63	-	0.17	-
實施例9	矽溶膠	9.00	1.76	0.059	10	12	12.00	1.20	0.60	-	7.80	-	-	-	1.20	-	0.48
實施例10	矽溶膠	9.00	1.76	0.061	10	12	12.00	2.40	2.40	-	6.00	-	1.80	0.24	-	-	0.24
實施例11	矽溶膠	9.00	1.65	0.040	10	12	12.00	0.47	1.35	4.15	3.00	-	-	0.91	-	0.14	-
實施例12	矽溶膠	8.00	1.10	0.076	10	12	12.00	0.57	1.01	6.83	0.98	0.98	-	0.38	-	0.12	-
實施例13	矽溶膠	9.00	1.65	0.038	10	12	12.00	0.57	1.01	6.83	0.98	0.98	-	0.38	-	0.12	-
實施例14	矽溶膠	9.70	5.30	0.038	10	12	12.00	0.57	1.01	6.83	0.98	0.98	-	0.38	-	0.12	-
實施例15	矽溶膠	10.13	8.00	0.038	10	12	12.00	0.57	1.01	6.83	0.98	0.98	-	0.38	-	0.12	-
實施例16	矽溶膠	8.00	1.10	0.077	10	12	12.00	0.57	1.01	2.24	6.54	-	-	0.38	-	0.12	-
實施例17	矽溶膠	9.00	1.65	0.039	10	12	12.00	0.57	1.01	2.24	6.54	-	-	0.38	-	0.12	-
實施例18	矽溶膠	9.70	5.30	0.039	10	12	12.00	0.57	1.01	2.24	6.54	-	-	0.38	-	0.12	-
實施例19	矽溶膠	10.13	8.00	0.039	10	12	12.00	0.57	1.01	2.24	6.54	-	-	0.38	-	0.12	-
實施例20	矽溶膠	8.00	1.10	0.080	10	12	12.00	0.84	2.06	6.67	-	-	-	0.56	-	0.12	-
實施例21	矽溶膠	9.00	1.65	0.040	10	12	12.00	0.84	2.06	6.67	-	-	-	0.56	-	0.12	-
實施例22	矽溶膠	9.70	5.30	0.040	10	12	12.00	0.84	2.06	6.67	-	-	-	0.56	-	0.12	-
實施例23	矽溶膠	10.13	8.00	0.040	10	12	12.00	0.84	2.06	6.67	-	-	-	0.56	-	0.12	-
實施例24	矽溶膠	8.00	1.10	0.075	10	12	12.00	0.27	0.95	6.69	2.95	-	-	0.18	-	0.13	-
實施例25	矽溶膠	9.00	1.65	0.038	10	12	12.00	0.27	0.95	6.69	2.95	-	-	0.18	-	0.13	-
實施例26	矽溶膠	9.70	5.30	0.038	10	12	12.00	0.27	0.95	6.69	2.95	-	-	0.18	-	0.13	-
實施例27	矽溶膠	10.13	8.00	0.038	10	12	12.00	0.27	0.95	6.69	2.95	-	-	0.18	-	0.13	-
實施例28	矽溶膠	9.00	1.65	0.039	10	12	12.00	0.82	1.45	8.14	-	-	-	0.55	-	0.13	-
實施例29	矽溶膠	9.00	1.65	0.040	10	12	12.00	1.05	1.40	8.15	-	-	-	0.70	-	0.13	-
實施例30	矽溶膠	9.00	1.65	0.038	10	12	12.00	0.27	0.95	8.16	1.48	-	-	0.18	-	0.13	-
實施例31	矽溶膠	9.00	1.65	0.038	10	12	12.00	0.27	0.95	7.67	1.97	-	-	0.18	-	0.13	-
比較例1	原料漿料	9.00	-	0.040	-	-	12.00	0.50	1.31	4.05	3.10	-	-	0.87	-	0.10	0.08
比較例2	無添加	9.00	-	-	-	-	12.00	0.50	1.31	4.05	3.10	-	-	0.87	-	0.10	0.08
比較例3	原料漿料	9.00	-	0.038	-	-	12.00	0.39	1.60	-	6.97	0.77	-	0.63	-	0.17	-
比較例4	無添加	9.00	-	-	-	-	12.00	0.39	1.60	-	6.97	0.77	-	0.63	-	0.17	-
比較例5	原料漿料	9.00	-	0.059	-	-	12.00	1.20	0.60	-	7.80	-	-	-	1.20	-	0.48
比較例6	原料漿料	9.00	-	0.061	-	-	12.00	2.40	2.40	-	6.00	-	1.80	0.24	-	-	0.24
比較例7	原料漿料	9.00	-	0.040	-	-	12.00	0.47	1.35	4.15	3.00	-	-	0.91	-	0.14	-
比較例8	原料漿料	9.00	-	0.038	-	-	12.00	0.57	1.01	6.83	0.98	0.98	-	0.38	-	0.12	-
比較例9	無添加	9.00	-	-	-	-	12.00	0.57	1.01	6.83	0.98	0.98	-	0.38	-	0.12	-
比較例10	原料漿料	9.00	-	0.039	-	-	12.00	0.57	1.01	2.24	6.54	-	-	0.38	-	0.12	-
比較例11	無添加	9.00	-	-	-	-	12.00	0.57	1.01	2.24	6.54	-	-	0.38	-	0.12	-
比較例12	原料漿料	9.00	-	0.040	-	-	12.00	0.84	2.06	6.67	-	-	-	0.56	-	0.12	-
比較例13	無添加	9.00	-	-	-	-	12.00	0.84	2.06	6.67	-	-	-	0.56	-	0.12	-
比較例14	原料漿料	9.00	-	0.038	-	-	12.00	0.27	0.95	6.69	2.95	-	-	0.18	-	0.13	-
比較例15	無添加	9.00	-	-	-	-	12.00	0.27	0.95	6.69	2.95	-	-	0.18	-	0.13	-
比較例16	原料漿料	9.00	-	0.039	-	-	12.00	0.82	1.45	8.14	-	-	-	0.55	-	0.13	-
比較例17	原料漿料	9.00	-	0.040	-	-	12.00	1.05	1.40	8.15	-	-	-	0.70	-	0.13	-
比較例18	原料漿料	9.00	-	0.038	-	-	12.00	0.27	0.95	8.16	1.48	-	-	0.18	-	0.13	-
比較例19	原料漿料	9.00	-	0.038	-	-	12.00	0.27	0.95	7.67	1.97	-	-	0.18	-	0.13	-

※相對於SO₂ 1 kg之添加速度

(American Cyanamid Co. Ltd. 6/31-4m-1/57)所記載之方法(以下稱為「ACC法」)，測定觸媒之耐磨耗性強度(磨損強度)作為磨耗損失。

磨損強度係以磨耗損失進行評價，該磨耗損失係設為以下述方式所定義之值。

$$\text{磨耗損失}(\%) = R / (S - Q) \times 100$$

上述式中，Q係設為於0～5小時之期間磨耗分散至外部之觸媒之質量(g)，R係設為於通常5～20小時之期間磨耗分散至外部之觸媒之質量(g)，S係設為供於試驗之觸媒之質量(g)。

將實施例及比較例中所獲得之觸媒之反應條件、反應效果、磨損強度示於表2。表2中，「AN產率」表示丙烯腈產率，「ATT強度」表示磨損強度，此處，「-」表示未測定。再者，反應時間係設為20小時。利用流體床之氨氧化反應所使用之觸媒之磨耗損失(%)較佳為0～2.5%，更佳為0～1.5%。

[表2]

	氮/丙烯	氧/丙烯	接觸時間	丙烯轉化率	AN產率	ATT強度
	莫耳比	莫耳比	sec.	%	%	%
實施例1	1.22	2.04	3.9	99.2	84.5	0.2
實施例2	1.19	2.10	3.9	99.3	84.5	0.2
實施例3	1.17	2.03	4.0	99.3	84.3	0.4
實施例4	1.20	2.03	3.7	99.2	84.4	0.3
實施例5	1.21	1.98	3.9	99.4	84.3	0.2
實施例6	1.19	1.94	4.0	99.4	84.4	0.3
實施例7	1.21	1.97	4.2	99.1	84.2	0.5
實施例8	1.19	2.08	4.2	99.3	84.0	0.3
實施例9	1.18	2.00	3.1	99.3	84.2	-
實施例10	1.15	2.11	4.5	99.2	83.0	-
實施例11	1.21	1.98	4.0	99.2	84.4	0.3
實施例12	1.20	1.97	4.1	99.3	84.4	0.6
實施例13	1.20	1.99	4.1	99.0	84.5	0.2
實施例14	1.19	2.00	4.3	99.2	84.4	0.3
實施例15	1.18	2.01	4.5	99.2	84.3	0.4
實施例16	1.22	1.99	4.0	99.2	84.2	0.6
實施例17	1.22	1.98	4.0	99.3	84.3	0.2
實施例18	1.21	2.01	4.3	99.3	84.2	0.4
實施例19	1.18	1.96	4.5	99.2	84.1	0.4
實施例20	1.23	2.02	4.0	99.1	84.1	0.7
實施例21	1.23	2.03	3.9	99.2	84.2	0.3
實施例22	1.21	2.04	4.3	99.2	84.1	0.3
實施例23	1.22	1.99	4.5	99.3	84.1	0.4
實施例24	1.21	2.00	4.1	99.2	84.3	0.6
實施例25	1.22	2.00	4.1	99.2	84.4	0.3
實施例26	1.21	1.99	4.2	99.2	84.3	0.4
實施例27	1.21	2.03	4.4	99.2	84.2	0.5
實施例28	1.23	1.97	4.1	99.2	84.2	0.3
實施例29	1.21	1.96	3.6	99.3	84.2	0.2
實施例30	1.19	2.06	4.0	99.3	84.1	0.2
實施例31	1.18	2.00	4.1	99.3	84.1	0.3
比較例1	1.18	1.90	3.8	99.2	84.2	0.2
比較例2	1.15	1.88	4.1	99.3	83.7	0.4
比較例3	1.17	1.96	4.1	99.3	83.8	0.3
比較例4	1.15	1.95	4.2	99.4	83.5	0.2
比較例5	1.16	2.05	3.5	99.1	83.8	-
比較例6	1.13	2.13	4.7	99.3	82.7	-
比較例7	1.19	2.05	4.2	99.3	84.0	0.2
比較例8	1.19	2.00	4.1	99.2	84.0	0.2
比較例9	1.19	2.03	4.2	99.2	83.4	0.2
比較例10	1.20	2.00	4.0	99.2	83.9	0.2
比較例11	1.20	2.02	4.1	99.2	83.3	0.2
比較例12	1.21	2.05	3.9	99.3	83.8	0.2
比較例13	1.21	2.07	4.1	99.2	83.3	0.2
比較例14	1.20	2.03	4.2	99.1	84.0	0.2
比較例15	1.20	2.04	4.3	99.2	83.5	0.2
比較例16	1.20	1.97	4.2	99.2	84.0	0.3
比較例17	1.19	1.98	3.7	99.2	84.0	0.3
比較例18	1.18	2.05	4.0	99.2	83.9	0.3
比較例19	1.17	2.02	4.2	99.2	83.9	0.3

如表2般，於使用藉由本實施形態所製造之觸媒之丙烯之氮氧化反應

中，可以良好之產率獲得丙烯酸腈。

[實施例32]

[觸媒1之製造]

藉由以下之程序製造於40質量%之氧化矽擔載有以金屬氧化物組成成為 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.25}\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{3.0}\text{Co}_{5.8}\text{Ce}_{0.40}\text{Rb}_{0.12}\text{O}_f$ 之方式調整原料添加質量而製造之金屬氧化物60質量%的觸媒。

將包含一次粒子之平均粒子直徑為12 nm之 SiO_2 30質量%之水性矽溶膠666.7 g、與包含一次粒子之平均粒子直徑為41 nm之 SiO_2 40質量%之水性矽溶膠500 g進行混合而獲得2種氧化矽之混合液。

繼而，將8質量%草酸水溶液320 g加入攪拌中之上述矽溶膠之混合液中，而獲得第1混合液。繼而，將於水870 g中溶解486.2 g之仲鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 所得之液加入至上述矽溶膠之混合液中(含Mo液。以下稱為「A1液」)。其總量為2843 g。

繼而，使28.09 g之硝酸鉍 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、131.1 g之硝酸鐵 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、202.9 g之硝酸鎳 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、392.6 g之硝酸鈷 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、39.62 g之硝酸鈰 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、4.038 g之硝酸銣 $[\text{RbNO}_3]$ 溶解於16.6質量%濃度之硝酸液400 g中(含Bi液。以下稱為「B1液」)。其總量為1198 g。

將加入有A1液之容器經由A1液定量送液泵，並藉由配管(第一流路)連接於空的Y字型不鏽鋼製圓筒管(內徑15 mm、長度30 mm)(合流部)之一入口1。又，將加入有B1液之容器經由B1液定量送液泵，並藉由配管(第二流路)連接於上述Y字管之另一入口2。將該Y字管之出口連接於具有螺旋型內裝物之靜止型混合器(靜態混合器)，進而將該靜止型混合器之出

口藉由配管連接於具有攪拌機之漿料攪拌槽。將該裝置之概略圖示於圖1中。

使用A1液定量泵，將保持在40℃之A1液以284(g/min)之流量供給於上述Y字管，同時使用B1液定量泵，將保持在40℃之B1液以119(g/min)之流量供給於上述Y字管，於Y字管與靜止型混合器內使2液在平行方向(並流)上接觸。進行該操作10分鐘，而製備作為漿料之含MoBi液。該期間之B1液[含Bi液]相對於A1液[含Mo液]之供給比率為 $119(\text{g/min})/284(\text{g/min}) = 0.42$ ，為含Bi液總量相對於含Mo液總量之質量比率 $1198(\text{g})/2843(\text{g}) = 0.42$ 之1.0倍。以該供給比率使A1液與B1液之全部(100質量%)合流。該期間之合流溫度為40℃。

將該含MoBi液全部貯存於設置於靜止型混合器之下游之漿料攪拌槽中，2液之供給結束後，進而於40℃下繼續攪拌1小時。該含MoBi液於噴霧乾燥前pH值為1以下，且為漿料狀。

繼而，使用噴霧乾燥器(大川原化工業製造，型號：OC-16)，將該含MoBi液進行噴霧乾燥，而獲得乾燥粉末。再者，熱風入口溫度係設為230℃，熱風出口溫度係設為120℃。

繼而，對於乾燥後之觸媒前驅物，使用電爐，於空氣氛圍下以320℃實施2小時預焙燒，之後於空氣氛圍下，以600℃實施2小時正式焙燒，而獲得觸媒(觸媒1)。

所獲得之觸媒1之形狀為實心球，平均粒徑為54 μm。平均粒徑係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所測得。再者，以下之實施例及參考例中之觸媒之平均粒徑亦以相同方式進行測定，為52 μm～55 μm。

藉由SEM-EDX，對該觸媒1之粒子100個之粒子表面之Mo濃度與Bi濃度進行測定，求出Bi莫耳濃度相對於Mo莫耳濃度之比率 $(\text{Bi/Mo})_{\text{surf}}$ 。又，根據上述中所求出之金屬氧化物之主體組成，求出 $(\text{Bi/Mo})_{\text{bulk}}$ ，從而求出100個粒子各自之 $(\text{Bi/Mo})_{\text{surf}}$ 除以 $(\text{Bi/Mo})_{\text{bulk}}$ 所得之值 $S_1 \cdot \cdot \cdot S_{100}$ 。然後，求出其等之平均值 $(S_1 \cdot \cdot \cdot S_{100}\text{之平均值})_{\mu}$ ，使用上述之式(4)求出標準偏差值。又，使用觸媒1，藉由丙烯之氨氧化反應製造丙烯腈，算出產率。該等測定方法之詳細內容係於下文進行說明。將所獲得之結果示於表4。

[實施例33]

[觸媒2之製造]

藉由以下之程序製造於40質量%之氧化矽擔載有以金屬氧化物組成為 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.39}\text{Fe}_{1.60}\text{Ni}_{7.0}\text{Mg}_{0.77}\text{Ce}_{0.63}\text{Rb}_{0.17}\text{O}_f$ 之方式調整原料添加質量而製造之金屬氧化物60質量%的觸媒。

首先，於包含一次粒子之平均粒子直徑為12 nm之 SiO_2 30質量%之矽溶膠1333 g中加入溶解於水200 g中之草酸二水合物25.0 g，於攪拌下加入溶解於873.5 g之水中之485.9 g之仲鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ，而獲得包含鉬與氧化矽之混合液。以下，將其稱為A2液。A2液之總量為2917 g。

繼而，使43.1 g之硝酸鉍 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、148.0 g之硝酸鐵 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、464.7 g之硝酸鎳 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、45.5 g之硝酸鎂 $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、62.6 g之硝酸鈾 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、5.89 g之硝酸銣 $[\text{RbNO}_3]$ 溶解於16.6質量%之硝酸396.7 g中。以下，將其稱為B2液。B2液之總量為1166 g。

利用與實施例32相同之方法，將保持在40℃之A2液以291(g/min)之流量進行供給，將保持在40℃之B2液以117(g/min)之流量進行供給，並利用與實施例32相同之方法使2液接觸。將該操作進行10分鐘，而製備作為漿料之含MoBi液。該期間之B2液[含Bi液]相對於A2液[含Mo液]之供給比率為 $117(\text{g/min})/291(\text{g/min}) = 0.40$ ，為含Bi液總量相對於含Mo液總量之質量比率 $1166(\text{g})/2917(\text{g}) = 0.40$ 之1.0倍。於該供給比率下使A2液與B2液之全部(100質量%)合流。該期間之合流溫度為40℃。

將該含MoBi液全部貯存於設置於靜止型混合器之下游之漿料攪拌槽中，2液之供給結束後，進而於40℃下繼續攪拌1小時。該含MoBi液於噴霧乾燥前pH值為1以下，且為漿料狀。

繼而，以與實施例32相同之方式將該含MoBi液進行噴霧乾燥，而獲得乾燥粉末。再者，熱風入口溫度係設為230℃，熱風出口溫度係設為110℃。

繼而，對於乾燥後之觸媒前驅物，藉由如下方式實施焙燒，即使用電爐，於空氣氛圍下以200℃保持5分鐘，自200℃以2.5℃/分鐘升溫至450℃，以450℃保持20分鐘，之後於空氣氛圍下，以580℃實施2小時正式焙燒而獲得觸媒(觸媒2)。

將以與實施例32相同之方式獲得之觸媒2之標準偏差值及氨氧化反應的結果示於表4。

[實施例34]

藉由以下之程序製造於42質量%之氧化矽擔載有以金屬氧化物組成成為 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.39}\text{Fe}_{1.60}\text{Co}_{4.30}\text{Ni}_{3.45}\text{Ce}_{0.68}\text{Rb}_{0.16}\text{O}_f$ 之方式調整原料添加質量而製造之金屬氧化物58質量%的觸媒。

首先，於包含一次粒子之平均粒子直徑為12 nm之 SiO_2 30質量%之矽溶膠1400 g中加入溶解於水200 g中之草酸二水合物25.0 g，於攪拌下加入溶解於836.85 g之水中之465.5 g之仲鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ，而獲得包含鉬與氧化矽之混合液。以下，將其稱為A3液。A3液之總量為2927 g。

繼而，使36.1 g之硝酸鉍 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、141.6 g之硝酸鐵 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、275.1 g之硝酸鈷 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、219.9 g之硝酸鎳 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、64.6 g之硝酸鈾 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、5.33 g之硝酸鉀 $[\text{RbNO}_3]$ 溶解於16.6質量%之硝酸394.5 g中。以下，將其稱為B3液。B3液之總量為1137 g。

利用與實施例32相同之方法，將保持在40℃之A3液以292(g/min)之流量進行供給，將保持在40℃之B3液以115(g/min)之流量進行供給，並利用與實施例32相同之方法使2液接觸。將該操作進行10分鐘，而製備作為漿料之含MoBi液。該期間之B3液[含Bi液]相對於A3液[含Mo液]之供給比率為 $115(\text{g/min})/292(\text{g/min}) = 0.39$ ，為含Bi液總量相對於含Mo液總量之質量比率 $1137(\text{g})/2927(\text{g}) = 0.39$ 之1.0倍。於該供給比率下使A3液與B3液之全部(100質量%)合流。該期間之合流溫度為40℃。

將該含MoBi液全部貯存於設置於靜止型混合器之下游之漿料攪拌槽中，2液之供給結束後，進而於40℃下繼續攪拌1小時。該含MoBi液於噴霧乾燥前pH值為1以下，且為漿料狀。

繼而，以與實施例32相同之方式將該含MoBi液進行噴霧乾燥而獲得乾燥粉末。再者，熱風入口溫度係設為230℃，熱風出口溫度係設為110℃。

繼而，對於乾燥之觸媒前驅物，藉由如下方式實施焙燒，即使用電爐，於空氣氛圍下以200℃保持5分鐘，自200℃以2.5℃/分鐘升溫至450℃，以450℃保持20分鐘，之後於空氣氛圍下，以585℃實施2小時正式焙燒而獲得觸媒(觸媒3)。

將以與實施例32相同之方式獲得之觸媒3之標準偏差值及氨氧化反應的結果示於表4。

[實施例35]

[觸媒4之製造]

以與實施例1相同之方式製備含Mo液(與A1液相同者。但是，以下稱為「A4液」)與含Bi液(與B1液相同者。但是，以下稱為「B4液」)。A4液、B4液之供給總量係設為與實施例32相同，因此，該情形時之質量比率係與實施例32同樣地為0.42。

使B4液相對於A4液之供給比率在上述質量比率0.42之0.8倍至1.2倍之間變動，除此以外，以與實施例32相同之方式獲得觸媒(觸媒4)。於該範圍之供給比率下使A4液與B4液之全部(100質量%)合流。

具體而言，以下述方式進行。將A4液通過第一流路以302(g/min)之流量供給於上述Y字管3分鐘，同時將B4液通過第二流路以102(g/min)之流量供給於上述Y字管3分鐘。該供給比率為 $102(\text{g/min})/302(\text{g/min}) = 0.34$ ，為上述質量比率0.42之0.8倍。

繼而，變更A4液、B4液之供給流量，將A4液以284(g/min)之流量供給4分鐘，同時將B4液以120(g/min)之流量供給4分鐘。此時之供給比率為 $120(\text{g/min})/284(\text{g/min}) = 0.42$ ，為上述質量比率0.42之1.0倍。

進而，變更A4液、B4液之供給流量，將A4液以268(g/min)之流量供

給3分鐘，同時將B4液以136(g/min)之流量供給3分鐘。此時之供給比率為 $136(\text{g/min})/268(\text{g/min})=0.51$ ，為上述質量比率0.42之1.2倍。

再者，於任一階段中，A4液與B4液之合流溫度均為40℃。所生成之含MoBi液於噴霧乾燥前pH值為1以下，且為漿料狀。

將以與實施例32相同之方式獲得之觸媒4之標準偏差值及氨氧化反應的結果示於表4。

[實施例36]

[觸媒5之製造]

以與實施例32相同之方式製備含Mo液(與A1液相同者。但是，以下稱為「A5液」)與含Bi液(與B1液相同者。但是，以下稱為「B5液」)。A5液、B5液之供給總量係設為與實施例32相同，因此，該情形時之質量比率係與實施例32同樣地為0.42。

使B5液相對於A5液之供給比率在上述質量比率0.42之0.5倍至1.5倍之間變動，除此以外，以與實施例32相同之方式獲得觸媒(觸媒5)。於該範圍之供給比率下使A5液與B5液之全部(100質量%)接觸。

具體而言，以下述方式進行。將A5液以334(g/min)供給於上述Y字管3分鐘，同時將B5液以70(g/min)供給於上述Y字管3分鐘。該供給比率為 $70(\text{g/min})/334(\text{g/min})=0.21$ ，為上述質量比率0.42之0.5倍。

繼而，變更A5液、B5液之供給流量，將A5液以284(g/min)供給5分鐘，同時將B5液以120(g/min)供給5分鐘。該供給比率為 $120(\text{g/min})/284(\text{g/min})=0.42$ ，為上述質量比率0.42之1.0倍。

進而，變更A5液、B5液之供給流量，將A5液以248(g/min)供給2分鐘，同時將B5液以156(g/min)供給2分鐘。該供給比率為

$156(\text{g}/\text{min})/248(\text{g}/\text{min}) = 0.63$ ，為上述質量比率0.42之1.5倍。再者，於任一階段中，A5液與B5液之合流溫度均為40℃。所生成之含MoBi液於噴霧乾燥前pH值為1以下，且為液狀。

將以與實施例32相同之方式獲得之觸媒5之標準偏差值及氨氧化反應的結果示於表4。

[實施例37]

[觸媒6之製造]

將含Mo液與含Bi液於上述Y字管及靜止型混合器中進行混合後，不暫時貯存於漿料攪拌槽中而直接送液至噴霧乾燥器中，除此以外，以與實施例32相同之方式獲得觸媒(觸媒6)。再者，合流溫度為40℃。所生成之含MoBi液於噴霧乾燥前pH值為1以下，且為漿料狀。

將以與實施例32相同之方式獲得之觸媒6之標準偏差值及氨氧化反應的結果示於表4。

[實施例38]

[觸媒7之製造]

以與實施例32相同之方式製備含Mo液(與A1液相同者。但是，以下稱為「A7液」)與含Bi液(與B1液相同者。但是，以下稱為「B7液」)。該情形時之質量比率與實施例32同樣地為0.42。

關於B7液相對於A7液之供給比率，對於相當於含Mo液與含Bi液之總供給量之合計之60質量%的量，以成為上述質量比率0.36之0.5倍至1.5倍之範圍內的方式進行供給。對於剩餘之40質量%，以成為0.5倍至1.5倍之範圍外之方式進行供給。除此以外，以與實施例32相同之方式獲得觸媒(觸媒7)。

具體而言，以下述方式進行。

將A7液以334(g/min)之流量通過配管開始供給於上述Y字管，同時將B7液以70(g/min)之流量通過配管開始供給於上述Y字管，持續供給2分鐘。此時之供給比率為 $70(\text{g/min})/334(\text{g/min}) = 0.21$ ，為上述質量比率0.42之0.5倍。

繼而，變更A7液、B7液之供給流量，將A7液以229(g/min)之流量供給2分鐘，同時將B7液以192(g/min)之流量供給2分鐘。此時之供給比率為 $192(\text{g/min})/229(\text{g/min}) = 0.84$ ，為上述質量比率0.42之2.0倍。

進而，變更A7液、B7液之供給流量，將A7液以284(g/min)之流量供給2分鐘，同時將B7液以119(g/min)之流量供給2分鐘。此時之供給比率為 $119(\text{g/min})/284(\text{g/min}) = 0.42$ ，為上述質量比率0.42之1.0倍。

繼而，變更A7液、B7液之供給流量，將A7液以356(g/min)之流量供給2分鐘，同時將B7液以45(g/min)之流量供給2分鐘。此時之供給比率為 $45(\text{g/min})/356(\text{g/min}) = 0.13$ ，為上述質量比率0.42之0.3倍。

最後，變更A7液、B7液之供給流量，將A7液以248(g/min)之流量供給2分鐘，同時將B7液以156(g/min)之流量供給2分鐘。此時之供給比率為 $156(\text{g/min})/248(\text{g/min}) = 0.63$ ，為上述質量比率0.42之1.5倍。

再者，於任一階段中，A7液與B7液之合流溫度均為40℃。

以下，以與實施例32相同之方式獲得觸媒(觸媒7)。該含MoBi液於噴霧乾燥前pH值為1以下，且為漿料狀。

將以與實施例32相同之方式獲得之觸媒7之標準偏差值及氨氧化反應的結果示於表4。

[參考例1]

[觸媒8之製造]

以與實施例32相同之方式製備含Mo液(與A1液相同者。但是，以下稱為「A8液」)與含Bi液(與B1液相同者。但是，以下稱為「B8液」)。

向保持在40℃之A8液投入保持在40℃之B8液並且進行攪拌而製備含MoBi液。投入係使用定量送液泵。

具體而言，將1198 g之B8液以599(g/min)之流量供給至2843 g之A8液全部中。將所生成之含MoBi液進而於40℃下攪拌1小時。該含MoBi液於噴霧乾燥前pH值為1以下，且為漿料狀。

以下，以與實施例32相同之方式獲得觸媒(觸媒8)。

將以與實施例32相同之方式獲得之觸媒8之標準偏差值及氨氧化反應的結果示於表4。

[參考例2]

[觸媒9之製造]

以與實施例32相同之方式製備含Mo液(與A1液相同者。但是，以下稱為「A9液」)與含Bi液(與B1液相同者。但是，以下稱為「B9液」)。

向保持在40℃之B9液投入保持在40℃之A9液並且進行攪拌而製備含MoBi液。投入係使用定量送液泵。

具體而言，將2843 g之A9液以1422(g/min)之流量供給至1198 g之B9液全部中。將所生成之含MoBi液進而於40℃下攪拌1小時。該含MoBi液於噴霧乾燥前pH值為1以下，且為漿料狀。

以下，以與實施例32相同之方式獲得觸媒(觸媒9)。

將以與實施例32相同之方式獲得之觸媒9之標準偏差值及氨氧化反應的結果示於表4。

(利用丙烯之氨氧化反應之丙烯腈之製造條件及產率)

藉由反應而生成之丙烯腈產率係基於上述之評價方法而算出。

(觸媒粒子表面之組成之均一性之評價)

實施例及參考例中之觸媒之粒子表面之組成的均一性之評價係以下述方式進行，並以粒子表面組成之標準偏差表示。

採取少量之金屬氧化物粒子(焙燒粒子)至SEM-EDX(Scanning Electron Microscopes-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy：能量分散型X射線分光法)組成分析裝置(SEM…日立製作所製造，型號：SU-70，EDX…堀場製造所製造，型號：EMAX・X-max)之試樣台上，針對隨機選擇之粒子圖像中之相當於真圓之直徑(面積相等之真圓之直徑)由雷射繞射/散射式粒度分佈測定裝置(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)確定之平均粒徑 $\pm 10\text{ }\mu\text{m}$ 之粒子100個，測定各粒子表面之 $10\text{ }\mu\text{m}\times 10\text{ }\mu\text{m}$ 之面範圍之Mo莫耳濃度與Bi莫耳濃度(倍率1500倍，加速電壓20 kV)，求出粒子表面之Bi濃度相對於Mo濃度之比率(Bi/Mo)。

繼而，自相同觸媒粉末稱取20 mg，利用210℃之熱王水使其溶解，進而利用超純水稀釋至測定範圍，藉由ICP發射光譜分析(Seiko Instruments股份有限公司製造，SPS3500DD)對各構成元素之濃度進行測定，算出觸媒所包含之金屬氧化物之主體組成，並且求出金屬氧化物之Bi濃度相對於Mo濃度之比率 $(\text{Bi/Mo})_{\text{bulk}}$ 。再者，於下述之觸媒1～9中，金屬氧化物之主體組成均與自原料添加質量計算出之理論值一致(以 Mo_{12} 基準表示之莫耳組成係與自添加質量計算至上位2位數為止的莫耳組成相同)。

將上述100個各粒子之 $(\text{Bi/Mo})_{\text{surf}}$ 除以該 $(\text{Bi/Mo})_{\text{bulk}}$ 所得之值設為

Sk(k = 1 ~ 100)，算出100個Sk之平均值μ，自式(4)求出標準偏差。

標準偏差 = {((S₁ - μ)² + (S₂ - μ)² + . . . + (S₁₀₀ - μ)²)/100[個數]}^{1/2} (4)

將實施例及參考例中所獲得之觸媒所包含之金屬氧化物之主體組成示於表3，將觸媒粒子表面之(Bi/Mo)_{surf}/(Bi/Mo)_{bulk}之標準偏差示於表4。進而，於表4中，亦表示各觸媒之製造條件、及使用各觸媒而製造丙烯腈時之產率。

再者，實施例32、35 ~ 38、參考例1 ~ 2中所獲得之觸媒所包含之金屬氧化物之主體組成係相同。

[表3]

	觸媒	Mo	Bi	Fe	Ni	Co	Mg	Ce	Cr	Rb	SiO ₂ 載體量 wt%
實施例32	1	12	0.25	1.4	3.0	5.8	-	0.40	0	0.12	40
實施例33	2	12	0.39	1.6	7.0	-	0.77	0.63	0	0.17	40
實施例34	3	12	0.34	1.6	3.5	4.3	-	0.68	0	0.16	42
實施例35	4	12	0.25	1.4	3.0	5.8	-	0.40	0	0.12	40
實施例36	5	12	0.25	1.4	3.0	5.8	-	0.40	0	0.12	40
實施例37	6	12	0.25	1.4	3.0	5.8	-	0.40	0	0.12	40
實施例38	7	12	0.25	1.4	3.0	5.8	-	0.40	0	0.12	40
參考例1	8	12	0.25	1.4	3.0	5.8	-	0.40	0	0.12	40
參考例2	9	12	0.25	1.4	3.0	5.8	-	0.40	0	0.12	40

[表4]

	觸媒	供給比率/ 質量比率	合流 角度	(v)步驟	標準 偏差值	丙烯轉 化率[%]	丙烯腈產率 [%]
實施例32	1	1.0	平行	有	0.04	99.2	84.5
實施例33	2	1.0	平行	有	0.03	99.2	84.3
實施例34	3	1.0	平行	有	0.07	99.4	84.6
實施例35	4	0.8 ~ 1.2	平行	有	0.06	99.3	84.4
實施例36	5	0.5 ~ 1.5	平行	有	0.07	99.3	84.4
實施例37	6	1.0	平行	無	0.09	99.2	84.3
實施例38	7	0.5 ~ 1.5 ^{*1}	平行	有	0.18	99.2	84.3
參考例1	8	-	-	有	0.23	99.2	84.0
參考例2	9	-	-	有	0.31	99.2	83.7

※1；將含Mo液與含Bi液之總供給量之60質量%於供給比率為質量

比率之0.5倍～1.5倍之範圍內進行供給，將剩餘之40質量%以其以外之範圍之供給比率進行供給。

於使用使分別供給於第一及第二流路之含Mo液及含Bi液於合流部合流而製備之MoBi液而製造觸媒的實施例32～38中，實現連續地製造觸媒粒子表面之Mo與Bi之組成比均一之觸媒。又，於使用在該等實施例中所製造之觸媒之情形時，實現以更高之產率製造丙烯腈。

另一方面，於對含Mo液(總量)投入了含Bi液之參考例1、及對含Bi液(總量)投入了含Mo液之參考例2中，與實施例32～38相比，所獲得之觸媒粒子表面之Mo與Bi之組成比之均一性較低。又，使用參考例1及2中所獲得之觸媒之情形時之丙烯腈的產率低於實施例32～38。

根據以上情況，確認到觸媒粒子之表面組成越均一(即，標準偏差越小)，則於藉由丙烯之氨氧化反應而製造丙烯腈之反應中越表現出更優異之丙烯腈產率(觸媒性能)。

[產業上之可利用性]

本發明之觸媒之製造方法作為丙烯之氨氧化反應所使用之觸媒的製造方法具有產業上之可利用性。



公告本

申請日: 106/08/02

I655968

【發明摘要】

IPC分類: **B01J 37/04** (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
B01J 21/08 (2006.01)
B01J 23/28 (2006.01)
B01J 23/88 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)
C07C 253/18 (2006.01)
C07C 255/08 (2006.01)

【中文發明名稱】

觸媒之製造方法、及丙烯酸之製造方法

【中文】

本發明之觸媒之製造方法包括：製備步驟，其製備包含鉬、鉍、鐵、氧化矽、及羧酸之前驅物漿料；乾燥步驟，其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，其將上述乾燥粒子進行焙燒；且

上述製備步驟包括：步驟(I)，其將氧化矽原料與羧酸進行混合而製備氧化矽-羧酸混合液；與步驟(II)，其將上述氧化矽-羧酸混合液、鉬、鉍及鐵進行混合。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種觸媒之製造方法，其包括：

製備步驟，其製備包含鉬、鉍、鐵、氧化矽、及羧酸之前驅物漿料；

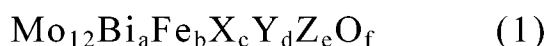
乾燥步驟，其將上述前驅物漿料進行噴霧乾燥而獲得乾燥粒子；及

焙燒步驟，其將上述乾燥粒子進行焙燒；且

上述製備步驟包括：步驟(I)，其將氧化矽原料與羧酸進行混合而製備氧化矽-羧酸混合液；與步驟(II)，其將上述氧化矽-羧酸混合液、鉬、鉍及鐵進行混合。

【第2項】

如請求項1之觸媒之製造方法，其中上述觸媒包含具有下述通式(1)所表示之主體組成之金屬氧化物、與氧化矽，



(式(1)中，X表示選自由鎳、鈷、鎂、鈣、鋅、鋁及鋇所組成之群中之1種以上之元素，Y表示選自由鈾、鉻、釷、釷、釷、釷、釷、鋁、鎂及鈾所組成之群中之1種以上之元素，Z表示選自由鉀、銣及銣所組成之群中之1種以上之元素，a、b、c、d、e及f表示各元素之原子比，分別滿足 $0.1 \leq a \leq 3.0$ 、 $0.1 \leq b \leq 3.0$ 、 $0.1 \leq c \leq 10.0$ 、 $0.1 \leq d \leq 3.0$ 、及 $0.01 \leq e \leq 2.0$ ，且f係滿足所存在之其他元素之原子價要求所必需之氧的原子數)。

【第3項】

如請求項2之觸媒之製造方法，其中於上述觸媒中，觸媒粒子表面之Bi莫耳濃度相對於Mo莫耳濃度之比率除以金屬氧化物主體之Bi莫耳濃度

相對於Mo莫耳濃度之比率所得的値之標準偏差為0.2以下。

【第4項】

如請求項1或2之觸媒之製造方法，其中上述步驟(II)包括下述(i)步驟及(ii)步驟，且

上述乾燥步驟包括下述(iii)步驟；

(i)準備至少包含Mo之含Mo液、及至少包含Bi之含Bi液之步驟；

(ii)將上述含Mo液連續地供給於第一流路，將上述含Bi液連續地供給於第二流路，且使第一流路與第二流路在上述含Mo液及上述含Bi液各自之供給位置的下游合流，藉此將上述含Mo液與上述含Bi液混合而獲得含MoBi液之步驟；

(iii)使上述含MoBi液乾燥之步驟。

【第5項】

如請求項4之觸媒之製造方法，其中於上述(ii)步驟與上述(iii)步驟之間進而具有(iv)進而混合上述含MoBi液之步驟。

【第6項】

如請求項4之觸媒之製造方法，其中於上述(ii)步驟與上述(iii)步驟之間進而具有(v)貯存上述含MoBi液之步驟。

【第7項】

如請求項6之觸媒之製造方法，其中上述(i)、(ii)及(v)步驟之一連串處理係以分批處理方式進行，且於(v)步驟中貯存(ii)步驟中所獲得之含MoBi液之一批次量總量，

於上述(ii)步驟中，於將上述含Mo液及上述含Bi液向上述第一流路或上述第二流路之質量供給速度分別設為mA(g/min)及mB(g/min)時，將上

述含Mo液及上述含Bi液每一批次之總供給量MA(g)及MB(g)之合計量的60質量%以上以滿足式(2)之方式進行供給，

$$(mB/mA)/(MB/MA)=0.5\sim 1.5 \quad (2)。$$

【第8項】

如請求項4之觸媒之製造方法，其中將上述含MoBi液連續地供於上述(iii)步驟。

【第9項】

如請求項4之觸媒之製造方法，其中於上述(ii)步驟中，將上述含Mo液及上述含Bi液向上述第一流路或第二流路之莫耳供給速度分別設為 $m\alpha$ (mol/min)及 $m\beta$ (mol/min)時，將上述含Mo液及上述含Bi液以滿足式(3)之方式進行供給，

$$(m\beta/m\alpha)/(a/12)=0.8\sim 1.2 \quad (3)。$$

【第10項】

一種丙烯腈之製造方法，其包括：

藉由如請求項1或2之觸媒之製造方法而獲得觸媒之步驟；及

於上述觸媒之存在下使丙烯、分子狀氧、及氨進行反應之步驟。

【第11項】

一種觸媒，其係包括粒子者，該粒子包含具有下述式(1)所表示之主體組成之金屬氧化物及氧化矽；且

觸媒粒子表面之Bi莫耳濃度相對於Mo莫耳濃度之比率除以金屬氧化物主體之Bi莫耳濃度相對於Mo莫耳濃度之比率所得的値之標準偏差為0.2以下，上述觸媒之前驅物漿料之製備步驟包括：步驟(I)，其將氧化矽原料與羧酸進行混合而製備氧化矽-羧酸混合液；與步驟(II)，其將上述氧化

矽-羧酸混合液、鉬、鉍及鐵進行混合，



(式(1)中、X表示選自由鎳、鈷、鎂、鈣、鋅、鋁及鋇所組成之群中之1種以上之元素，Y表示選自由鈾、鉻、釷、釷、釷、釷、釷、釷、釷、釷及鈾所組成之群中之1種以上之元素，Z表示選自由鉀、銣及銣所組成之群中之1種以上之元素，a、b、c、d、e及f表示各元素之原子比，分別滿足 $0.1 \leq a \leq 3.0$ 、 $0.1 \leq b \leq 3.0$ 、 $0.1 \leq c \leq 10.0$ 、 $0.1 \leq d \leq 3.0$ 、及 $0.01 \leq e \leq 2.0$ ，且f係滿足原子價之平衡之值)。

【第12項】

一種丙烯腈之製造方法，其包括於如請求項11之觸媒之存在下使丙烯、分子狀氧、及氨進行反應之步驟。