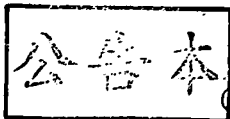


發明專利說明書



(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97128737

※申請日期：97年07月29日

※IPC分類：

B01J 23/2 (2006.01)

B01J 23/25 (2006.01)

B01J 23/83 (2006.01)

B01J 23/78 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 氧氯化用觸媒組成物及其製造方法

(英) Catalytic composition for oxychlorination and method for preparing the same

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 日揮觸媒化成股份有限公司

(英) JGC CATALYSTS AND CHEMICALS LTD.

代表人：(中) 1. 小松通郎

(英) 1. KOMATSU, MICHIO

地址：(中) 日本國神奈川縣川崎市幸區堀川町五八〇番地

(英) 580 Horikawa-cho, Saiwai-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 兒玉貴志

(英) KODAMA, TAKASHI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 小柳嗣雄

(英) KOYANAGI, TSUGUO

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2007/07/30 ; 2007-197825 有主張優先權2. 日本 ; 2007/11/27 ; 2007-305224 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：氧氯化用觸媒組成物及其製造方法

本發明提供一種除流動性、流動性的降低抑制、耐磨耗性等優異之同時，活性、EDC(二氯乙烷)的選擇性、乙烯燃燒之抑制等優異的氧氯化用觸媒組成物。詳言之，

本發明之氧氯化用觸媒組成物，係由以氧化物計，為 5 至 40 重量%的範圍的氧化矽·氧化鋁粒子，以氧化物(CuO(氧化銅))計，為 5 至 20 重量%的範圍的銅，以及以 Al₂O₃(氧化鋁)計，為 40 至 90 重量%的範圍的載體氧化鋁所構成。氧化矽·氧化鋁粒子，係經以氧化鋁被覆氧化矽之粒子，平均粒徑為 3 至 100nm 的範圍，氧化矽·氧化鋁粒子中的氧化鋁含量為 0.1 至 10 重量%的範圍。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明有關氧氯化用觸媒組成物及氧氯化用觸媒組成物之製造方法。詳言之，有關流動性、流動性的降低抑制、耐磨耗性等優異之同時，活性（activity）、1,2-二氯乙烷（以下，簡稱 EDC）的選擇性（selectivity）、乙烯燃燒抑制等優異的氧氯化用觸媒組成物之製造方法。

【先前技術】

在來，依氧氯化法之脂肪族烴的氯化，一般在採用經使多孔質的氧化鋁、矽氧化鋁（silica-alumina）、黏土等的載體載持金屬鹽之觸媒。特別是，在藉由乙烯的氧氯化法（oxychlorination）的 EDC 的製造時，工業規模上，多年來採用經依浸漬法（impregnation）而使氯化第二銅載持於氧化鋁載體之流動床用觸媒（fluidized bed catalyst）。然而，此種觸媒具有作為活性成分（active ingredient）之銅會發生位移或升華、以致引起活性的低落、或流動性的低落，其結果，觸媒層的溫度分佈成為不均勻而在高溫部即進行乙烯的燃燒反應，致使 EDC 的選擇性或收率降低等問題。為抑制銅的位移、升華起見，或再改善選擇性起見，在採用添加鹼金屬、鹼土類金屬、稀土類金屬等之作法。

另一方面，周知有一種使載體成分（carrier ingredient）與活性成分同時沉澱（以下，簡稱共沉法（

co-precipitation method))，並噴霧乾燥後所得之觸媒（參考專利文獻 1）。再者，亦周知有一種於經依共沉法調配所得之觸媒中載持鹼金屬、鹼土類金屬、稀土類金屬等之觸媒（參考專利文獻 2 至 4）。

本發明人等，曾揭示一種作為氧化鋁源而使用預先調製之假勃姆石氧化鋁料漿（pseudo boehmite alumina slurry），並對此添加銅等的活性成分，鹼、鹼土類、稀土類等的促進劑（promoter）成分，乾燥後所得之觸媒，係前述流動性的低落少，且能顯示高的選擇性者（參考專利文獻 5、6）。

然而，由於在來的流動床氧氯化法（fluidized bed oxychlorination），隨著時間的經過而活性、選擇性容易磨耗並飛散之故，採用一邊抽取一部分觸媒、一邊補充新的觸媒之作法。又，以在來的氧化鋁作為載體之觸媒，雖初期的活性及選擇性良好，惟難於維持長期性之性能，故以矽氧化鋁作為載體之觸媒係除初期的活性及選擇性不足夠以外尚進行烯的燃燒反應，以致有 EDC 的選擇性或收率會降低之問題。

因此，需要開發一種能抑制乙烯的燃燒反應，能抑制 EDC 的選擇性或收率之降低的觸媒。

[專利文獻 1]日本專利特公昭 45-39616 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開平 11-90232 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開平 11-90233 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開平 11-90234 號公報

[專利文獻 5]日本專利特開 2005-000730 號公報

[專利文獻 6]日本專利特開 2005-000731 號公報

【發明內容】

本申請案發明人等專心研究之結果發現，如將氧化矽·氧化鋁粒子，特別是被覆有氧化鋁之氧化矽粒子調配於氧化鋁載體中，則可抑制氧氯化觸媒之乙烯的燃燒反應、抑制 EDC 的選擇性或收率的降低之事實，而終於完成本發明。

本發明所欲解決之課題，在於提供一種除流動性、流動性的降低抑制、耐磨耗性等優異之同時，活性、EDC 的選擇性、乙烯燃燒之抑制等優異的氧氯化用觸媒組成物。又，本發明係提供前述氧氯化用觸媒組成物之製造方法者。

本發明係一種氧氯化用觸媒組成物，其特徵為：由以氧化物計，為 5 至 40 重量%的範圍的氧化矽·氧化鋁粒子，以氧化物（CuO（氧化銅））計，為 5 至 20 重量%的範圍的銅，以及以 Al₂O₃（氧化鋁）計，為 40 至 90 重量%的範圍的載體氧化鋁所構成。

前述氧化矽·氧化鋁粒子，較佳為經以氧化鋁被覆氧化矽粒子之粒子。

前述氧化矽·氧化鋁粒子的平均粒徑，較佳為在 3 至 100nm 的範圍，而氧化矽·氧化鋁粒子中的氧化鋁的含量，較佳為在 0.1 至 10 重量%的範圍。

較佳為再含有鹼土類，而鹼土類的含量，以氧化物（ $MO : M$ 表示鹼土類元素）計，為在 0.1 至 6 重量%的範圍。

較佳為再含有稀土類，而稀土類的含量，以氧化物（ $RE_2O_3 : RE$ 表示稀土類元素）計，為在 0.1 至 6 重量%的範圍。

較佳為再含有鹼，而鹼的含量，以氧化物（ $N_2O : N$ 表示鹼元素）計，為在 0.1 至 3 重量%的範圍。

前述鹼土類，較佳為鎂。

前述鹼，較佳為鉀。

本發明係一種氧氯化用觸媒組成物之製造方法（1），其特徵為：由下述的過程（a）至（c）所構成。

（a）對假勃姆石氧化鋁料漿中，添加氧化矽·氧化鋁粒子分散液、及酸、以及硝酸第二銅水溶液，以調製噴霧乾燥用料漿之過程、

（b）進行前述料漿之噴霧乾燥之過程、

（c）進行在（b）過程中所得微粒子之燒成之過程、

前述噴霧乾燥用料漿的 pH，較佳為在 1.5 至 5.5 的範圍。

前述氧化矽·氧化鋁粒子較佳為經以氧化鋁被覆氧化矽粒子之粒子。

較佳為前述氧化矽·氧化鋁粒子的平均粒徑為在 3 至 100nm 的範圍，而氧化矽·氧化鋁粒子中的氧化鋁的含量為在 0.1 至 10 重量%的範圍。

較佳為在前述過程（a）中，再添加鹼土類鹽水溶液。

較佳為在前述過程（a）中，再添加稀土類鹽水溶液。

較佳為在前述過程（a）中，再添加鹼鹽水溶液。

本發明係一種氧氯化用觸媒組成物之製造方法（2），其特徵為：由下述的過程（a）至（f）所構成。

（a）對鋁鹽水溶液中，混合鋁酸鹼水溶液、與氧化矽·氧化鋁粒子分散液、與第二銅鹽水溶液之過程、

（b）洗滌前述混合料漿，以調製噴霧乾燥用料漿之過程、

（c）進行噴霧乾燥之過程、

（d）進行洗滌之過程、

（e）進行乾燥之過程、

（f）進行燒成之過程。

前述噴霧乾燥用料漿的 pH，較佳為在 4 至 9.5 的範圍。

前述氧化矽·氧化鋁粒子，較佳為經以氧化鋁被覆氧化矽之粒子。

較佳為前述氧化矽·氧化鋁粒子的平均粒徑為在 3 至 100nm 的範圍，而氧化矽·氧化鋁粒子中的氧化鋁的含量為在 0.1 至 10 重量%的範圍。

較佳為在前述過程（a）中，對鋁鹽水溶液中預先混合選自鹼土類金屬鹽水溶液、稀土類金屬鹽水溶液、鹼金

屬鹽水溶液之至少 1 種金屬鹽水溶液。

較佳為在前述過程 (a) 中，按與第二銅鹽水溶液同時之方式，或接著，第二銅鹽水溶液後之方式混合選自鹼土類金屬鹽水溶液、稀土類金屬鹽水溶液、鹼金屬鹽水溶液之至少 1 種金屬鹽水溶液。

本發明之氧氯化用觸媒組成物，含有既定範圍量之氧化矽·氧化鋁粒子，特別是被覆有氧化鋁之氧化矽粒子。因此，雖然觸媒的初期的比表面積較低，惟除耐熱性 (thermal resistance)、耐水熱性 (hydrothermal resistance) 優異之同時亦優於流動性、流動性的降低抑制效果、耐磨耗性，可於長期間發揮高的活性、選擇性以及抑制乙烯燃燒之特性。

本發明之氧氯化用觸媒組成物之製造方法 (3)，為一種氧氯化用觸媒組成物之製造方法，係由含有氧化鋁與銅所成，而銅的含量，以 CuO 計，為 5 至 20 重量%的範圍、鹵素的含量為 5 重量%以下之氧氯化用觸媒組成物的製造方法，其特徵為：由下述的過程 (a) 至 (d) 所構成。

(a) 對假勃姆石氧化鋁料漿中，添加羧酸及/或羥基羧酸並進行熟成 (ageing) 之過程、

(b) 再添加酸及硝酸第二銅水溶液，以調製噴霧乾燥用料漿之過程、

(c) 進行前述料漿之噴霧乾燥之過程、

(d) 進行 (c) 過程中所得微粒子之燒成之過程、

前述羧酸及/或羥基羧酸，較佳為選自甲酸、醋酸、草酸、丙烯酸（不飽和羧酸）、葡萄糖酸（gluconic acid）、蘋果酸（malic acid）、草酸、丙二酸（malonic acid）、琥珀酸（succinic acid）、戊二酸（glutaric acid）、己二酸（adipic acid）、癸二酸（sebacic acid）、馬來酸（maleic acid）、富馬酸（fumaric acid）、酞酸（phthalic acid）、 α -乳酸（lactic acid）、 β -乳酸、 γ -羥基戊酸（hydroxyl valeric acid）、甘油酸（glyceric acid）、酒石酸（tartaric acid）、檸檬酸（citric acid）、托品酸（tropic acid）、二苯基乙醇酸（benzilic acid）之 1 種或 2 種以上。

於前述過程（a）中，羧酸及/或羥基羧酸的莫耳數（ M_C ）與假勃姆石氧化鋁料漿的 Al_2O_3 的莫耳數（ M_A ）的莫耳數（ $(M_C)/(M_A)$ ），較佳為在 0.005 至 0.1 的範圍。

前述噴霧乾燥用料漿的 pH，較佳為在 3 至 5 的範圍。

較佳為於前述過程（b）中再添加鹼土類鹽水溶液，藉以製得鹼土類的含量，以氧化物（MO：M 表示鹼土類元素）計，為 0.1 至 6 重量%的範圍之氧氯化用觸媒組成物。

前述鹼土類，較佳為鎂。

較佳為於前述過程（b）中，再添加稀土類鹽水溶液，藉以製得稀土類的含量，以氧化物（ RE_2O_3 ：RE 表示稀

土類元素)計，為 0.1 至 6 重量%的範圍之氧氯化用觸媒組成物。

較佳為於前述過程 (b) 中，再添加鹼鹽水溶液，藉以製得鹼的含量，以氧化物 (N_2O : N 表示鹼元素) 計，為 0.1 至 3 重量%的範圍之氧氯化用觸媒組成物。

前述鹼，較佳為鉀。

如採用有關本發明之氧氯化用觸媒組成物之製造方法 (3)，則可減低觸媒製造裝置的腐蝕、鹵素氣體等往大氣中之飛散之同時，可製造鹵素含量少，因而活性、EDC 選擇性、抑制乙烯燃燒之特性、長期間穩定之流動性、耐磨耗性等優異的觸媒組成物。

[發明之最佳實施形態]

[氧氯化用觸媒組成物]

有關本發明之氧氯化用觸媒組成物中，含有氧化矽、氧化鋁粒子、銅、以及載體氧化鋁。

銅的含量，以氧化物 (CuO) 計，較佳為 5 至 20 重量%的範圍、更佳為 8 至 15 重量%的範圍。如銅的含量在 5 重量%以下時，則活性會成為不充分，而 EDC 的收率會降低。如銅的含量在 20 重量%以上，則除原料乙烯的燃燒會成為顯著，以致 EDC 的收率會降低之同時，可能因銅過多而位移至觸媒粒子外部表面，或升華而成為流動性低落的原因。

構成本發明之觸媒組成物之氧化矽、氧化鋁粒子，雖

可為氧化矽·氧化鋁經複合之一般性的氧化矽·氧化鋁複合氧化物粒子，惟較佳為經以氧化鋁被覆氧化矽粒子之粒子。

本發明申請人曾經發現，使用經含有少量氧化鋁粒子之氧化鋁載體之觸媒組成物可改善耐熱性及耐水熱性之事實，而提出專利申請（日本專利特願 2006-192959 號）。然而，乙烯的燃燒反應的抑制並不充分，而在 EDC 的選擇性或收率上，有改善的餘地。

如氧化矽·氧化鋁粒子為經以氧化鋁被覆氧化矽粒子之粒子，則由於除能改善觸媒的耐熱性及耐水熱性之同時，尚可抑制乙烯的燃燒反應之故，可製得 EDC 的選擇性或收率上優異的觸媒。

可獲得此種效果之理由，雖不甚明瞭，惟推測為如將氧化矽調配於氧化鋁載體使用時，則氧化鋁粒子與載體的氧化鋁結合而顯現所謂固體酸（solid acid）性，而此種固體酸係對氧化反應（乙烯的燃燒反應）有所助益，另一方面，如以氧化鋁被覆氧化矽使用時，則可推測為氧化矽·氧化鋁粒子內部仍然係氧化鋁粒子而表面係氧化鋁，因此，在抑制乙烯的燃燒反應之下能獲得與前述氧化鋁粒子同樣之耐熱性及耐水熱性改善效果。

氧化矽·氧化鋁粒子中的氧化鋁含量，較佳為 0.1 至 10 重量%、更佳為 0.2 至 5 重量%、特佳為 0.5 至 3 重量%的範圍。

如氧化矽·氧化鋁粒子中的氧化鋁含量為 0.1 重量%

以下時，則由於可能不能充分被覆氧化矽粒子而氧化矽·氧化鋁不會成爲與前述的氧化鋁者同樣性質，因此觸媒的耐熱性·耐水熱性的提升不足夠。

如氧化矽·氧化鋁粒子中的氧化鋁含量爲 10 重量%以上時，則可能觸媒組成物的流動性降低或耐磨耗性不足夠。

氧化矽·氧化鋁粒子的平均粒徑，較佳爲 3 至 100nm、更佳爲 5 至 50nm 的範圍。

如氧化矽·氧化鋁粒子的平均粒徑爲 3nm 以下時，則除難以氧化鋁被覆氧化矽粒子之同時，可能與載體的主成分之氧化鋁結合而容易形成氧化矽·氧化鋁，其結果乙烯的燃燒反應進行而 EDC 的選擇性或收率不足夠。

如氧化矽·氧化鋁粒子的平均粒徑爲 100nm 以上時，則由於可能與銅等的活性成分、鹼金屬、鹼土類金屬之間的反應性惡化而有活性低落、EDC 的選擇性不足夠，再者，耐磨耗性降低，或不能充分獲得提升耐熱性、耐水熱性之效果。

此種氧化矽·氧化鋁粒子在觸媒中的含量，以氧化物計，較佳爲 5 至 40 重量%、更佳爲 10 至 25 重量%的範圍。

如觸媒中的氧化矽·氧化鋁粒子含量，以氧化物計，爲 5 重量%以下時，則耐熱性及耐水熱性的改善不足夠而可能難於長期間維持高的活性、選擇性。

如觸媒中的氧化矽·氧化鋁含量，以氧化物計，爲 40

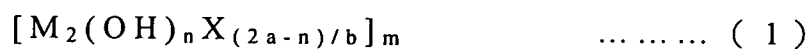
重量%以上時，則可能耐磨耗性降低，或難於充分獲得提升耐熱性、耐水熱性。

可用於本發明之氧化矽·氧化鋁粒子，祇要是能獲得前述的氧化矽·氧化鋁粒子，則並不特別加以限制，例如，對矽氧溶膠（silica sol）中，按能所得之氧化矽·氧化鋁粒子中的氧化鋁含量成爲前述之範圍之方式，添加鋁化合物、鋁化合物的部分水解物、水解物、氧化鋁溶膠等後，需要時調整 pH，並使其熟成，即可製得。

矽氧溶膠而言，雖可採用在來周知的氧化鋁溶膠，惟矽氧溶膠的平均粒徑，較佳爲大約在 3 至 100nm 的範圍。如矽氧溶膠的平均粒徑爲此範圍內，則所得氧化矽·氧化鋁粒子的平均粒徑會成爲前述範圍而可很適合使用。

鋁化合物而言，可採用：氯化鋁、硝酸鋁、硫酸鋁、醋酸鋁等的無機鋁鹽、有機鋁鹽等。

其中，可以下述式（1）表示之屬於金屬鹽的部分水解物之陽離子性水合金屬化合物很適合使用。



（式中，M 表示 3 價以上的金屬陽離子、X 爲陰離子、a 爲金屬陽離子的價數、b 爲陰離子的價數、 $1 < n < 5$ 、 $n < 2a$ ，而 $1 \leq m$ ）。

如採用此種陽離子性水合金屬化合物，則可推測爲矽氧膠體（silica colloid）表面將被氧化鋁所被覆之同時，成爲帶電爲正之粒子，結果能高度分散於氧化鋁載體中。

有關本發明之氧氯化用觸媒組成物，較佳爲含有鹼土

類，鹼土類的含量，以氧化物（ MO ： M 表示鹼土類元素）計，較佳為 0.1 至 6 重量%、更佳為 0.2 至 4 重量%的範圍。如鹼土類含量為 0.1 重量%以下時，則可能所得觸媒的體密度（bulk density）、耐磨耗性會降低。如鹼土類含量為 6 重量%以上，則可能所得觸媒的細孔容積（pore volume）會降低，而活性成爲不足夠。

前述鹼土類而言，較佳為鎂，如使用鎂時，則不致於降低活性之下，可製得耐磨耗性優異的觸媒。

再者，本發明之觸媒中，可再含有鹼，鹼含量，以氧化物（ N_2O ： N 表示鹼元素）計，較佳為 0.1 至 3 重量%、更佳為 0.2 至 2 重量%的範圍。如鹼含量為 0.1 重量%以下時，則因抑制乙烯的燃燒之效果會成爲不足夠之故 EDC 的收率會降低。如鹼含量為 3 重量%以上，則 Cl （氯）的反應率降低而 EDC 的收率會降低。

前述鹼而言，較佳為鉀。如使用鉀，則乙烯的抑制氧化之效果會較其他鹼爲溫和（mild），不致於影響作爲主反應之介由氧氣而從鹽酸所生成之 Cl 對乙烯的加成反應（addition reaction）的活性之下，容易進行乙烯的氧化之抑制。

再者，本發明之觸媒中可含有稀土類，稀土類含量，氧化物（ RE_2O_3 ： RE 表示稀土類元素）計，較佳為 0.1 至 6 重量%、更佳為 0.2 至 4 重量%的範圍。如稀土類含量為 0.1 重量%以下時，則由於除 EDC 的選擇性會降低之同時，抑制乙烯的燃燒之效果之故 EDC 的收率亦會降低。如

稀土類含量為 6 重量%以上，則 Cl 的反應率會低落而降低 EDC 的收率。

本發明之觸媒組成物中，除前述氧化矽·氧化鋁粒子的氧化鋁以外，含有作為載體的氧化鋁，以 Al_2O_3 計，較佳為 40 至 90 重量%、更佳為 60 至 82 重量%之範圍。如氧化鋁含量為 40 重量%以下時，則由於觸媒的比表面積及細孔容積變小，而比表面積及細孔容積小的另一方面，活性成分等會增多之故，可能不會有效顯現活性。又，耐磨耗性可能會不足夠。如氧化鋁含量為 90 重量%以上，則由於氧化矽·氧化鋁粒子、活性及/或稀土類、鹼土類、鹼等的促進劑成分減少而可能活性或選擇性不足夠。

又，如載體氧化鋁係 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，則觸媒的比表面積、細孔面積較大之故，觸媒的活性、選擇性以及耐久性會較優。

有關本發明之氧氯化用觸媒中，平均粒徑較佳為 40 至 $75\mu\text{m}$ 、更佳為 45 至 $70\mu\text{m}$ 的範圍。如平均粒徑為 $40\mu\text{m}$ 以下時，則可能難於獲得足夠的流動性、或觸媒的損失會增加。如平均粒徑為 $75\mu\text{m}$ 以上時，則亦與平均粒徑小的情形同樣，可能難於獲得足夠的流動性。

又，粒徑分佈，係大約形成有正常分佈 (normal distribution)，而粒徑在 $30\mu\text{m}$ 以下的微粒子較佳為 10 重量%以下，粒徑在 $90\mu\text{m}$ 以上的粒子較佳為 20 重量%以下。惟需要時，亦可加以分級 (classification)。

此種粒徑分佈，可藉由微孔篩 (micromesh sieve) 法

而求得。

觸媒組分的比表面積，較佳為 150 至 350 m^2/g 、更佳為 200 至 300 m^2/g 的範圍，如比表面積為 150 m^2/g 以下時，則 Cl 對乙烯的加成反應的效率下降，以致作為目的生成物之 EDC 的收率會降低。如觸媒組成物的比表面積為 350 m^2/g 以上，則可能乙烯的氧化反應會成為顯著。

觸媒組成物的細孔容積，較佳為 0.25 至 40 ml/g 、更佳為 0.30 至 0.35 ml/g 的範圍。如為 0.25 ml/g 以下時，則觸媒組成物的比表面積亦變小，以致 EDC 的收率會降低。又觸媒組成物的體比重會增高，以致可能反應時的流動狀態會成為不良。如細孔容積為 0.40 ml/g ，則耐磨耗性成為不足夠，而可能反應時的觸媒飛散會增加。

觸媒組成物的體比重（CBD（壓實鬆密度）），較佳為 0.85 至 1.20 g/ml 、更佳為 0.95 至 1.10 g/ml 的範圍。如體比重（CBD）為 0.90 g/ml 以下時，則可能因觸媒過輕而飛散至反應槽外。如體比重（CBD）為 1.20 g/ml 以上時，則可能發生流動不良，因而反應槽內的偏流(channelling)、偏熱(partial heating)所引起之乙烯的燃燒會成為問題。

此種體比重（CBD），係將經依既定條件加熱處理之觸媒填充一定量於定量容（例如，量筒（messcylinder）內，並測定經充分施加振動而填充為最緊密狀態下的體積（bulk），再將觸媒的填充量除以體積即可求得。

[氧氯化用觸媒組成物之製造方法（1）]

有關本發明之氧氯化用觸媒組成物之第 1 種製造方法之特徵為：由下述的過程 (a) 至 (c) 所構成。

(a) 對假勃姆石氧化鋁料漿中，添加氧化矽·氧化鋁粒子分散液、及酸以及硝酸第二銅水溶液，以調製噴霧乾燥用料漿之過程、

(b) 進行前述料漿之噴霧乾燥之過程、

(c) 進行在 (b) 過程中所得微粒子之燒成之過程。

過程 (a)

本發明中，為氧化鋁源而採用假勃姆石氧化鋁。假勃姆石氧化鋁 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n: 0.5$ 至 2.5) 係一種結晶性氧化鋁水合物，通常，纖維狀的一次粒子成束之纖維狀二次粒子。

本發明中所用之假勃姆石氧化鋁的一次粒子的大小，較佳為平均長度 (L_1) 在 1 至 10nm 的範圍，而平均寬幅 (W_1) 在 0.5 至 3nm 的範圍。

如一次粒子的平均長度 (L_1) 為 1nm 以下時，則會與後述之氧化矽·氧化鋁粒子進行反應而形成複合氧化物，以致不僅難以獲得本發明之提升耐熱性、耐水熱性之效果，並可能初期的活性及選擇性不足夠以外，加之，進行乙烯的燃燒反應而導致 EDC 的選擇性或收率之下降。

如一次粒子的平均長度 (L_1) 為 10nm 以上時，則可能所得觸媒組成物的體比重降低、或耐磨耗性不足夠。

如一次粒子的平均寬幅 (W_1) 為 0.5nm 以下時，則會

形成氧化矽·氧化鋁複合氧化物，以致不僅難以獲得本發明之提升耐熱性、耐水熱性之效果，並可能初期的活性及選擇性不足夠以外，加之，進行乙烯的燃燒反應而導致EDC的選擇性或收率之下降。

如一次粒子的平均寬幅（ W_1 ）為3nm以上時，則可能所得觸媒組成物的體比重降低、或耐磨耗性不足夠。

此種一次粒子的大小，如攝影掃描式電子顯微鏡（scanning electron microscope）照片並加以觀察，即可求得。

本發明中所用之假勃姆石氧化鋁而言，祇要是能符合前述一次粒子的條件者即可採用在來周知的假勃姆石氧化鋁。

此種假勃姆石氧化鋁，例如，使鹼性鋁鹽水溶液與酸性物質反應，需要時加以洗滌、熟成即可製得。更具體而言，按所需要的量比，使所需要的濃度範圍的鋁酸鈉水溶液與硫酸鋁水溶液進行反應，以純水或稀鹼性水作為潑澆用水等而加以洗滌，需要時使其熟成即可製得。

本發明中所用之假勃姆石氧化鋁料漿的濃度，以 Al_2O_3 計，較佳為2至20重量%、更佳為5至18重量%的範圍。如濃度為2重量%以下時，則噴霧乾燥用料漿的濃度會降低以致在所得微小球狀粒子中增多過小的粒子，或流動性降低，因不能以旋風器（cyclone）捕集觸媒之故觸媒的損失會增多。如濃度為20重量%以上時，則噴霧乾燥用料漿的濃度過高以致黏度增高而可能難於進行噴霧乾燥

，即使能進行噴霧乾燥仍然成爲活性成分的分散性不足夠以致所得觸媒的性能成爲不足夠，或可能耐磨耗性及體比重（CBD）會降低。

本過程中，首先，添加對假勃姆石氧化鋁料漿中添加酸。酸而言，可採用：鹽酸、硝酸、硫酸等的無機酸，醋酸等的有機酸。其中，硝酸能使假勃姆石氧化鋁料漿的凝聚粒子（coagulating particles）（二次粒子）均勻化，而可製得耐磨耗性或體比重（CBD）高的觸媒組成物。同時，在觸媒製造時不致於腐蝕製造裝置之下，可製得鹵素含量少的觸媒組成物。

酸的添加量，係對料漿中的 Al_2O_3 1 莫耳，較佳爲 0.001 至 0.1 莫耳、更佳爲 0.005 至 0.05 莫耳的範圍。如爲 0.001 莫耳以下時，則假勃姆石氧化鋁料漿的凝聚粒子（二次粒子）仍然係不均勻的狀態，以致可能所得之觸媒組成物的耐磨耗性或體比重（CBD）會降低。又，假勃姆石氧化鋁料漿的 pH 可能超過 6 以上，接著所添加之銅成分，或需要時所添加之鹼土類、稀土類成分的大部分在噴霧乾燥前即澱積，以致不能使各成分在高分散的狀態澱積於氧化鋁載體上，而可能活性、乙烯的抑制氧化效果及長期流動性等會降低。如酸的添加量爲 0.1 莫耳以上，則多量的假勃姆石氧化鋁與酸進行反應而溶解，並可能所製得之觸媒組成物的比表面積或細孔容積降低，以致活性成爲不足夠。

在此，酸而言，通常採用濃度在 10 至 35 重量%的酸

此時的假勃姆石料漿的 pH，較佳為大約 2 至 6、更佳為 3 至 5 的範圍。

接著，進行氧化矽·氧化鋁粒子的分散液之添加。

氧化矽·氧化鋁粒子而言，採用前述之氧化矽·氧化鋁粒子。

氧化矽·氧化鋁粒子的使用量，係按所得觸媒組成物中的氧化矽·氧化鋁粒子的含量能成為 5 至 40 重量%、較佳為 10 至 25 重量%的範圍之方式使用。

此時的氧化矽·氧化鋁粒子的分散液的濃度，並不特別加以限制，通常以氧化物計，為 5 至 30 重量%的範圍。

接著，添加硝酸第二銅水溶液。

硝酸第二銅水溶液的使用量，係按最後所得觸媒組成物中的銅的含量能成為 5 至 20 重量%、較佳為 10 至 15 重量%的範圍之方式使用。

過程 (a) 中，較佳為需要時，添加鹼土類鹽水溶液、稀土類鹽水溶液、鹼鹽水溶液的至少 1 種，而作成最後所得觸媒組成物中的此等氧化物含量能成為前述之範圍之方式。此等水溶液，較佳為與硝酸第二銅水溶液同時、或在硝酸第二銅水溶液的添加後添加。

鹼土類鹽而言，可採用：鎂、鈣、鋇等的硝酸鹽、鹽酸鹽、硫酸鹽等，其中，如使用硝酸鹽時，則可製得能減少觸媒製造裝置的腐蝕、鹵素含量少、有機鹵素化合物的副產少的觸媒。

特別是，如使用硝酸鎂時，則可製得無活性的低落、能抑制有機鹵素化合物的副產之同時，耐磨耗性優異的觸媒組成物。

稀土類鹽而言，可採用：鐳（La）、鈰（Ce）等的硝酸鹽、鹽酸鹽等，其中，如使用硝酸鹽時，則可製得能減少觸媒製造裝置的腐蝕、鹵素含量少、EDC的選擇性優異、能抑制乙烯的燃燒之同時，有機鹵素化合物的副產少的觸媒組成物。

鹼鹽而言，可使用：鈉、鉀等的硝酸鹽、鹽酸鹽、硫酸鹽等，其中，較佳為硝酸鹽，特別是如使用硝酸鉀時，則可製得鹵素含量少、EDC的選擇性優異、能抑制乙烯的燃燒之同時，有機鹵素化合物的副產少的觸媒組成物。

上述各水溶液的濃度，並不特別加以限制，惟通常使用 1 至 30 重量%的水溶液。又，各水溶液的添加順序亦並不特別加以限制，除鹼鹽水溶液以外，亦可作為混合水溶液使用。

如上述方式所調製之噴霧乾燥用料漿的 pH，較佳為 1.5 至 5.5、更佳為 3 至 5 的範圍。如 pH 為 1.5 以下時，則可能因假勃姆石氧化鋁的溶解過度進展之故所製得之觸媒組成物的比表面積或細孔容積會降低，活性會成為不足夠。如 pH 為 5.5 以上，則由於銅在噴霧乾燥前按高比例之方式成為氫氧化物沉澱之故，不能使銅成分以高分散狀態澱積於含有氧化鋁粒子之氧化鋁載體上，以致可能活性或長期流通性會降低。

又，噴霧乾燥用料漿的濃度，以固體成分計，較佳為 5 至 25 重量%、更佳為 10 至 20 重量%的範圍。如濃度為 5 重量%以下時，則可能噴霧乾燥後所得之球狀微粒子的平均粒徑會變小之同時， $20\mu\text{m}$ 以下的微小粒子會增多，且由於水分較多之故多需要噴霧乾燥用之熱能而不經濟。如濃度為 25 重量%以上時，則可能因黏度過高而噴霧乾燥時會有困難。

在此，噴霧乾燥用料漿，需要時，亦可使用均漿器（homogenizer），膠體磨（colloid mill）等以實施乳化處理、均勻化處理等。

過程（b）

接著，進行過程（a）中所得之噴霧乾燥用料漿之噴霧乾燥。噴霧乾燥之方法而言，祇要是能與在來周知之氧氯化用流動觸媒同樣獲得微小球狀的流動觸媒則並不特別加以限制，例如，可於熱風氣流中採用圓盤旋轉（disk rotation）式、噴嘴（nozzle）式等的種種噴霧乾燥機（spray dryer）。

此時，熱風氣流溫度，較佳為 150 至 500℃、更佳為 200 至 350℃ 的範圍。如熱風氣流溫度為 150℃ 以下時，則可能乾燥會不足夠。另一方面，如為 500℃ 以上，則由於急激發生乾燥之故，可能活性成分或促進劑成分會偏在於粒子表面。

噴霧乾燥後所得之微小球狀粒子之平均粒徑，較佳為

50 至 80 μm 、更佳為 55 至 75 μm 的範圍。如平均粒徑為 50 μm 以下時，可能在後述之燒成過程中燒成後所得之觸媒的平均粒徑會成為 40 μm 以下之情形，以致難於獲得足夠的流動性、或增加觸媒之損失。如平均粒徑在 80 μm 以上時，則在燒成過程燒成後所得之觸媒的平均粒徑可能會在 75 μm 以上，而與平均粒徑小的情形同樣，可能難於獲得足夠的流動性。

又，微小球狀粒子的粒徑，係大約形成有正常分佈，而粒徑在 30 μm 以下的微粒子較佳為 10 重量%以下、粒徑在 90 μm 以上的粒子較佳為 20 重量%以下。惟需要時，亦可加以分級。

上述之平均粒徑、粒徑分佈，例如，可藉由微孔篩法求得。

過程 (c)

噴霧乾燥後所製得之微小球狀粒子，接著，進行燒成即可製得氧氯化用觸媒組成物。

此時，燒成溫度較佳為 350 至 850 $^{\circ}\text{C}$ 、特佳為 500 至 700 $^{\circ}\text{C}$ 的範圍。如燒成溫度為 350 $^{\circ}\text{C}$ 以下時，則假勃姆石氧化鋁的脫水及結晶化 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 化) 成為不足夠，又，可能因與活性成分或促進劑成分的結合不足夠之故，活性及選擇性會成為不足夠。如燒成溫度為 850 $^{\circ}\text{C}$ 以上時，則 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 變化為 $\varepsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等的結晶型，結果，作為活性成分之銅即完任氧化物化以致活性成為不足夠。

燒成時間係視燒成溫度而可加以改變，雖並不特加以限定，惟大約為 0.1 至 24 小時的範圍。

如此方式，即可製得有關本發明之氧氯化用觸媒組成物。

所得之氧氯化用觸媒組成物，係銅的含量，以氧化物（CuO）計，為 5 至 20 重量%的範圍、鹼土類的含量，以氧化物計，為 0.1 至 6 重量%的範圍、鹼的含量，以氧化物計，為 0.1 至 3 重量%的範圍、稀土類的含量，以氧化物計，為 0.1 至 6 重量%的範圍、氧化矽·氧化鋁粒子的含量為 5 至 40 重量%的範圍、載體用氧化鋁的含量為大約 40 至 90 重量%、更為 60 至 82 重量%的範圍為宜。

[氧氯化用觸媒組成物之製造方法（2）]

有關本發明之氧氯化用觸媒組成物之第 2 種製造方法之特徵為：由下述的過程（a）至（f）所構成。

（a）對鋁鹽水溶液中，混合鋁酸鹼水溶液、與氧化矽·氧化鋁粒子分散液、與第二銅鹽水溶液之過程、

（b）洗滌前述混合料漿，以調製噴霧乾燥用料漿之過程、

（c）進行噴霧乾燥之過程、

（d）進行洗滌之過程、

（e）進行乾燥之過程、

（f）進行燒成之過程。

過程 (a)

可用於本發明之鋁鹽而言，可例舉：氯化鋁、硝酸鋁、硫酸鋁、醋酸鋁等。

其中，氯化鋁，係容易調製在前述製造方法 (1) 中所述纖維狀的假勃姆石氧化鋁凝膠者，而可製得活性、選擇性優異的氧氯化用觸媒組成物。

此種鋁鹽的水溶液濃度，以 Al_2O_3 計，較佳為 0.1 至 5 重量%、更佳為 0.5 至 2 重量%的範圍。如鋁鹽水溶液濃度為 0.1 重量%以下時，則可能假勃姆石氧化鋁的一次粒子會增大，比表面積不會增大而活性降低並耐磨耗性成為不足夠。如鋁鹽水溶液濃度為 5 重量%以上，則假勃姆石氧化鋁的一次粒子即成為凝聚為小的粒子，因此可能耐磨耗性成為不足夠或結晶性不會增高而活性成為不足夠。

鋁酸鹼 ($MAIO_2$: M 表示鹼) 而言，可例舉：鋁酸鈉、鋁酸鉀等。其中，如將鋁酸鈉與前述氯化鋁組合使用時，則容易調製前述纖維狀的假勃姆石氧化鋁凝膠，而可製得活性、選擇性優異的氧氯化用觸媒組成物。

如此的鋁酸鹼水溶液濃度，以 Al_2O_3 計，較佳為 1 至 30 重量%、更佳為 1 至 25 重量%的範圍。如該濃度為 0.1 重量%以下時，則鋁酸鹼的溶解穩定性較低，容易進行水解，而可能難於調製前述纖維狀的假勃姆石氧化鋁凝膠。另一方面，如濃度為 30 重量%以上，則假勃姆石氧化鋁的一次粒子即成為凝聚為小的粒子，因此可能耐磨耗性成為不足夠或結晶性不會增高而活性成為不足夠。

氧化矽·氧化鋁粒子而言，可採用前述之氧化矽·氧化鋁粒子。

氧化矽·氧化鋁粒子的使用量，係按所得之觸媒組成物中的氧化矽·氧化鋁粒子含量較佳為 5 至 40 重量%、更佳為 10 至 25 重量%的範圍之方式使用。

此時的氧化矽·氧化鋁粒子的分散液濃度，雖並不特別加以限制，惟通常，以氧化物計，為 5 至 30 重量%的範圍。

第二銅鹽而言，可例舉：氯化第二銅、硝酸第二銅、硫酸第二銅等的第二銅鹽。其中，氯化第二銅可能因為觸媒組成物隨伴適度的量的氯之故，可製得活性、選擇性優異的氧氯化用觸媒組成物。

第二銅鹽水溶液的濃度，可視觸媒組成物中的銅的含量而適當加以調整，惟以 CuO 計，大約為 0.1 至 20 重量%、更佳為 1 至 5 重量%的範圍。

本過程中，首先，對鋁鹽水溶液中混合鋁酸鹼水溶液與第二銅鹽水溶液。

如對鋁鹽水溶液中混合鋁酸鹼水溶液與第二銅鹽水溶液，則可製得具有高的比表面積，具有高的活性及選擇性之同時，長期間使用時仍然活性及選擇性的低落較少的氧氯化用觸媒組成物。

此時，較佳為對鋁鹽水溶液中混合鋁酸鹼水溶液，接著，添加氧化矽·氧化鋁粒子分散液，接著，混合第二銅鹽水溶液。又，需要時，亦可在添加各原料後進行熟成。

如採用上述以外的混合方法時，則在例如，（1）如將鋁鹽水溶液與鋁酸鹼水溶液與氧化矽·氧化鋁粒子分散液與第二銅鹽水溶液同時按一定比例混合的情形、（2）對鋁酸鹼水溶液中混合鋁鹽水溶液與第二銅鹽水溶液的情形，可能不僅難於獲得屬於本發明之效果之耐熱性、耐水熱性提升效果，活性、選擇性、流動性等會成爲不足夠。

鋁鹽的莫耳數（Ma）與鋁酸鹼的莫耳數（Mb）的比值（Ma）/（Mb），較佳爲大約 0.1 至 0.45、更佳爲 0.15 至 0.35 的範圍。如莫耳（Ma）/（Mb）爲前述範圍則容易調製前述纖維狀的一次粒子、二次粒子的假勃姆石氧化鋁凝膠，而可製得活性、選擇性優異、活性、選擇性的低落較少且觸媒壽命優異的氧氯化用觸媒組成物。

對鋁鹽水溶液中混合鋁酸鹼水溶液時的 pH，較佳爲 pH7 至 12.5、更佳爲 8 至 12 的範圍。如此時的 pH 爲 7 以下時，則可能難於獲得前述纖維狀的一次粒子、二次粒子的假勃姆石氧化鋁凝膠，如 pH 爲 12 以上時，則因接著所進行混合之因第二銅鹽水溶液的水解所生成之氫氧化銅（水合物）不會以高分散狀態析出於假勃姆石氧化鋁粒子上，而以分離的狀態析出之故，可能活性、選擇性以及觸媒壽命會成爲不足夠。

接著，進行硝酸第二銅水溶液之添加。

第二銅鹽水溶液，較佳爲按最後所得之觸媒組成物中的 CuO 含量能成爲前述之範圍之方式進行混合。

進行混合時的溫度，雖並不加以限制，惟較佳爲 0 至

60°C、更佳為 20 至 30°C 的範圍。如混合溫度為 0°C 以下時，則可能為因第二銅鹽的水解所生成之銅成分的析出而耗費長時間、或最後所得之觸媒中的含量會不足夠。如混合溫度為 60°C 以上時，則雖然其理由不甚明瞭，可能活性、選擇性以及觸媒壽命會成為不足夠。

又，進行第二銅鹽水溶液之混合時的混合料漿的 pH，較佳為大約 4.0 至 9.5、更佳為 4.5 至 6.5 的範圍。如 pH 不在上述範圍時，則可能由於難於獲得纖維狀的假勃姆石粒子之故，耐磨耗性惡化、或觸媒組成物的比表面積及細孔容積降低，以致活性及選擇性以及觸媒壽命會不足夠。

過程 (a) 中，需要時，可將前述混合料漿加以熟成。熟成溫度較佳為 30 至 60°C、更佳為 50 至 60°C 的範圍。

實施此種熟成之結果，可以良好的再現性 (reproducibility) 製造耐磨耗性、活性、選擇性等優異之同時，有機鹵素化合物等的生成較少的氧氯化用觸媒組成物。

本過程中，與前述製造方法 (1) 同樣，較佳為混合選自鹼土類金屬鹽水溶液、稀土類金屬鹽水溶液、鹼金屬鹽水溶液之至少 1 種金屬鹽水溶液。

此種金屬鹽水溶液，較佳為預先混合於鋁鹽水溶液中，或與第二銅鹽水溶液同時，或者第二銅鹽水溶液後接著混合。

再者，本過程（a）中，為將混合料漿的 pH 調整為前述範圍，並維持起見，可混合酸或鹼。酸而言，可採用：鹽酸、硝酸、硫酸等，而鹼而言，可採用：氨、有機胺等。

過程（b）

進行混合料漿之洗滌，以調製噴霧乾燥用料漿。

首先，將過程（a）中所調製之混合料漿加以過濾。進行過濾時，需要時，可潑澆溫水等，並可藉由該過濾而減低混合料漿中的氯化鈉、硝酸鈉等的過剩的鹽。如減少過剩的鹽，則可製得耐磨耗性等優異的觸媒組成物。

接著，需要時，再過濾後加以脫水，或加水以調整濃度，以調製噴霧乾燥用料漿。

噴霧乾燥用料漿濃度，以固體成分計，較佳為 5 至 20 重量%、更佳為 8 至 18 重量%的範圍。如濃度為 5 重量%以下時，則可能噴霧乾燥後所之球狀微粒子的平均粒徑會變小之同時， $20\mu\text{m}$ 以下的微小粒子會增多，又因水分較多之故，多量耗用為噴霧乾燥用熱能而不經濟。另一方面，如濃度為 20 重量%以上時，則可能因料漿的黏度過高而噴霧乾燥時會有困難。

在此，噴霧乾燥用料漿，需要時，亦可使用均漿器、膠體磨等以實施乳化處理、均勻化處理等。

此種噴霧乾燥用料漿的 pH，較佳為 4 至 9.5、更佳為 4.5 至 6.5 的範圍。如 pH 為 4 以下時，則可能所得之觸媒

的比表面積或細孔容積降低，而活性及觸媒壽命會為不足夠。另一方面，如 pH 為 9.5 以上，則可能因銅成分不以高分散之狀態澱積於鋁載體上之故，活性或觸媒壽命以及長期流動性會降低。

過程 (c)

進行在過程 (b) 中所得噴霧乾燥用料漿之噴霧乾燥。噴霧乾燥係按與前述製造方法 (1) 同樣方式實施。

過程 (d)

接著，進行經噴霧乾燥所得微小球狀粒子之洗滌。洗滌之方法而言，祇要能減低或去除觸媒中的有效成分（作為載體成分之氧化鋁、氧化矽、氧化鋁粒子，作為活性成分之銅，作為促進劑之稀土類、鹼土類以及鹼）以外的不純成分鹽，則並不特別加以限制，而可採用在來周知的方法。

例如，使經噴霧乾燥所得之微小球狀粒子分散於水中，加以過濾，並潑澆水（溫水）以進行洗滌。洗滌後之殘留鹽，以固體成分計，較佳為 5 重量%以下、更佳為 2 重量%以下、特佳為 1 重量%以下。

過程 (e)

接著，進行經洗滌之微小球狀粒子之乾燥。乾燥之方法而言，可採用在來周知的方法，乾燥溫度而言，雖並不

特別加以限制，惟通常較佳為 60 至 200°C、更佳為 80 至 150°C 的範圍。乾燥時間雖因溫度而有所異，惟通常為 1 至 24 小時的範圍。

過程 (f)

乾燥後，接著進行燒成，即可製得氧氯化用觸媒組成物。燒成係按與前述製造方法 (1) 同樣方式進行。

[氧氯化用觸媒組成物之製造方法 (3)]

有關本發明之氧氯化用觸媒組成物之第 3 種製造方法之特徵為：由下述過程 (a) 至 (d) 所構成。

(a) 對假勃姆石氧化鋁料漿中，添加羧酸及 / 或羥基羧酸以進行熟成之過程、

(b) 再添加酸及硝酸第二銅水溶液以進行噴霧乾燥用料漿之調製之過程、

(c) 進行前述料漿之噴霧乾燥之過程、

(d) 進行在過程 (c) 中所得微粒子之燒成之過程。

過程 (a)

氧化鋁源而言，採用在第 1 種製造方法的過程 (a) 所使用之假勃姆石氧化鋁。

如一次粒子的平均長度 (L_1) 為 1nm 以下時，則因氧化鋁的溶解過於進展以致最後所得觸媒的細孔容積及比表面積變小之同時，活性會不足夠。如一次粒子的平均長度

(L_1) 爲 10nm 以上時，則所得觸媒的體密度會降低，或耐磨耗性會不足夠。

如一次粒子的平均寬幅 (W_1) 爲 0.5nm 以下時，則與平均長度 (L_1) 爲 1nm 以下的情形同樣氧化鋁的溶解過於進展以致最後所得觸媒的細孔容積及比表面積變小之同時，活性會不足夠。

如一次粒子的平均寬幅 (W_1) 爲 3nm 以上時，則所得觸媒的體密度會降低，或耐磨耗性會不足夠。

第 3 種製造方法中，對按前述方式所製得之經洗滌後的假勃姆石氧化鋁料漿，添加羧酸及 / 或羥基羧酸並進行熟成。

羧酸而言，可例舉：甲酸、醋酸、草酸、丙烯酸（不飽和羧酸）、葡萄糖等的一元羧酸、蘋果酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、馬來酸、富馬酸、酞酸等的多元羧酸等。

又，羥基羧酸（1 分子內具有羧基及羥基）而言，可例舉： α -乳酸、 β -乳酸、 γ -羥基戊酸、甘油酸、酒石酸、檸檬酸、托品酸、二苯基乙醇酸等。此等羧酸及 / 或羥基羧酸，較佳爲以溶液之方式添加。

羧酸及 / 或羥基羧酸的莫耳數 (M_C) 與假勃姆石氧化鋁料漿的 Al_2O_3 的莫耳數 (M_A) 的莫耳比值 (M_C) / (M_A)，較佳爲 0.005 至 0.1、更佳爲 0.010 至 0.05 的範圍。

如莫耳比值 (M_C) / (M_A) 爲 0.005 以下時，則羧酸及 / 或羥基羧酸的效果較低，而可能難於獲得觸媒的比表

面積提升效果，而可能難於充分獲得活性、選擇性的提升效果。

如莫耳比值 (M_C) / (M_A) 為 0.1 以上時，則雖然觸媒的初期活性較高，惟可能容易失活化 (deactivation) 之同時，選擇性會降低，以致成本效益 (cost performance) 會降低。

第 3 種製造方法中，假勃姆石氧化鋁料漿的濃度，祇要是添加羧酸及 / 或羥基羧酸後在靜置或攪拌下即可熟成，則並不特別加以限制，惟從不需要再度實施後述之噴霧乾燥之料漿的濃度調整的觀點來看，以 Al_2O_3 計，較佳為大約 2 至 20 重量%、更佳為 5 至 18 重量%的範圍。

如假勃姆石氧化鋁料漿的濃度，以 Al_2O_3 計，為 2 重量%以下時，則噴霧乾燥用料漿的濃度降低，所得微小球狀粒子的微細粒子增多，以致流動性降低，或因不能以旋風器捕集觸媒之故觸媒的損失會增多。

如假勃姆石氧化鋁料漿的濃度，以 Al_2O_3 計，為 20 重量%以上時，則可能因噴霧乾燥用料漿的濃度過高而黏度增高而難於進行噴霧乾燥，即使能實施噴霧乾燥仍然與活性成分的分散性成為不足夠而所得觸媒的性能不足夠，以致耐磨耗性或體比重 (CBD) 會降低。

熟成，係在 50 至 100°C，較佳為 60 至 95°C 下，而在攪拌下或靜置下實施為宜。或者，亦可僅在溫度之升溫或降溫時加以攪拌。

如熟成溫度為 50°C 以下時，則羧酸及 / 或羥基羧酸與

假勃姆石的反應不充分而可能難於獲得觸媒的比表面積提升效果，且可能難於獲得活性、選擇性的提升效果。如熟成溫度為 100°C 以上時，則假勃姆石的結晶成長完畢，以致可能觸媒的比表面積會降低，且可能難於獲得活性、選擇性的提升效果。

過程 (b)

對過程 (a) 中所得假勃姆石氧化鋁料漿中，按與第 1 種製造方法的過程 (a) 同樣方式，添加酸。

接著，按與第 1 種製造方法的過程 (a) 同樣方式，添加硝酸第二銅水溶液。

又，需要時，按與硝酸第二銅水溶液同時方式或經添加硝酸第二銅水溶液後添加鹼土類鹽水溶液、稀土類鹽水溶液、鹼鹽水溶液之至少 1 種為宜。

又，按與第 1 種製造方法同樣方式，噴霧乾燥用料漿的濃度，以固體成分計，較佳為 5 至 25 重量%、更佳為 10 至 20 重量%的範圍。

過程 (c)

接著，按與第 1 種製造方法同樣方式，進行過程 (c) 中所得噴霧乾燥用料漿之噴霧乾燥。

過程 (d)

接著，按與第 1 種製造方法同樣方式，進行噴霧乾燥

後所得微小球狀粒子之燒成，即可製得氧氯化用觸媒組成物。

【實施方式】

[實施例]

以下，將藉由實施例而說明本發明內容，惟本發明並不因此等實施例而有所限定。

[實施例 1]

[氧氯化用觸媒組成物 (1)]

噴霧乾燥用料漿 (1) 之調製

混合濃度，以 Al_2O_3 計，為 5 重量 % 的鋁酸鈉水溶液 10.8kg、與經換算為 Al_2O_3 之濃度為 2.5 重量 % 的硫酸鋁水溶液 10.8kg，以調製氧化鋁水凝膠 (alumina hydrogel) 料漿。此時，氧化鋁水凝膠料漿的調合溫度為 60°C ，而 pH 為 9.5。

接著，進行氧化鋁水凝膠之過濾，潑燒 60°C 的純水加以洗滌，製得濃度，以 Al_2O_3 計，為 15 重量 % 的假勃姆石氧化鋁料漿 5.40kg。

將假勃姆石氧化鋁料漿的一部分加以乾燥後，利用掃描式電子顯微鏡照片觀察之結果，觀察到平均長度 3nm、平均寬幅 1nm 的纖維狀一次粒子所成束之纖維狀二次粒子。

另外，於純水 3.0kg 中混合氧化鋁溶膠 (觸媒化成工

業（股）製：SI-40、平均粒徑 17nm、濃度 40 重量%）430g，對此混合陽離子性水合金屬化合物（多木化學（股）製：PAC#1000、 $\text{Al}_2\text{O}_3=23.34$ 重量%、 $\text{Cl}=8.06$ 重量%、鹼度（basicity）=83.44%）15.1g，攪拌 12 小時，以調製經以 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度 5.1 重量%的氧化鋁被覆氧化矽粒子之氧化矽·氧化鋁粒子（1）分散液 3.45kg。將氧化矽·氧化鋁粒子（1）的平均粒徑、 Al_2O_3 含量表示於表 1 中。

對此，混合濃度 63 重量%的硝酸 100g，並溶解純度 97 重量%的硝酸第二銅三水合物（ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）=367.3g、純度 99 重量%的硝酸鑷六水合物（ $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）48.3g、純度 98 重量%的硝酸鈾六水合物（ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）47.5 以及純度 98 重量%的硝酸鎂六水合物（ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）228.5g，以調製濃度，以 [$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$] 計，為 8.54 重量%的混合硝酸鹽水溶液。

將上述經洗滌之假勃姆石氧化鋁料漿的溫度調整為 50℃ 後，進行混合硝酸鹽水溶液之混合。

接著，使用均漿器，進行混合料漿之均勻化處理，以調製噴霧乾燥用料漿（1）。此時，料漿的 pH 為 3.6。

噴霧乾燥

將噴霧乾燥用料漿（1）噴霧於溫度 220℃ 的熱風氣流中，製得微小球狀粒子（1）。

微小球狀粒子（1）的平均粒徑為 $65\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 以下者為 10 重量%、 $149\mu\text{m}$ 以上者為 5 重量%。

燒成

於旋轉式燒成爐中，在 650°C 下進行微小球狀粒子（1）之燒成 0.5 小時，以調製氧氯化用觸媒組成物（1）。

[物性之測定及評價]

將氧氯化用觸媒組成物（1）的 CBD、平均粒徑、耐磨耗性、比表面積（SA）、組成及氧化鋁的結晶形，表示於表 1 中。

耐磨耗性，係準照日本專利 737,429 號公報所記載的方法，依觸媒填充量 50g、噴嘴口徑 $0.406\text{mm}\phi$ 、空氣流量 $0.425\text{m}^3/\text{小時}$ 的條件使其流動，將流動開始後 5 至 20 小時之間從流動層容器所飛散並回收之微粒子的重量比例（%）加以表示者。

又，就下述的實施例及比較例的觸媒組成物，亦同樣測定物性並加以評價。

[觸媒性能評價]

就氧氯化用觸媒組成物（1），如下述方式評價觸媒性能，並將結果表示於表 1 中。又，就下述的實施例及比較例的觸媒組成物，亦同樣評價觸媒性能。

(1) 活性評價

採用固定流動床式反應器，對此填充氧氯化用觸媒組成物 (1) 5g，在溫度 230℃ 下，依 28.8ml/分鐘的速度供給氮氣之下使其流動化，接著，不用氮氣而使用反應用混合氣體 (乙烯 39.2vol (容積) %、鹽酸 46.1vol%、氧氣 14.7vol%) 而依 62.5ml/分鐘之速度供給以進行反應。此時，WHSV (重量時空速度) = 750 (L/Hr./kg Cat.)。

藉由氣相色譜儀 (gas chromatograph) 而分析所生成之氣體，並將活性、選擇性、收率以及燃燒性表示於表 1 中。

- 活性：鹽酸轉化率 = (供給鹽酸 - 未反應鹽酸) / 供給鹽酸 × 100 (莫耳 %)

- 選擇性：EDC 選擇率 = EDC 的實際生成量 / 理論 EDC 生成量 × 100 (莫耳 %)

- 收率 (鹽酸基準)：EDC 收率 = 鹽酸轉化率 × EDC 選擇率 (莫耳 %)

- 燃燒性：乙烯燃燒率 = (CO (一氧化碳) + CO₂ (二氧化碳)) 莫耳數 / C₂H₂ (乙烯) 莫耳數 × 100 (莫耳 %)

(2) 流動性評價

於前述反應中，測定流動層下部溫度與流動層上部溫度之間的溫度差 (ΔT : °C)，並按下述基準加以評價。

ΔT 為 3°C 以下，而顯示良好的流動性：◎

ΔT 為 3°C 以上、5°C 以下，而顯示比較良好的流動性

: ○

ΔT 為 5°C 以上、 7°C 以下，而顯示無問題的流動性：

△

ΔT 為 7°C 以上，而流動性有問題：×

(3) 加速劣化試驗

(3-1) 藉由活性降低比例之評估

繼續實施上述活性試驗 50 小時，並測定鹽酸轉化率以求出與初期的鹽酸轉化率相對照之降低率，並依下述基準加以評價。

鹽酸轉化率的降低率為 10% 以下 : ◎

鹽酸轉化率的降低率為 10% 至 20% 以下 : ○

鹽酸轉化率的降低率為 20% 至 30% 以下 : △

鹽酸轉化率的降低率為 30% 以上 : ×

(3-2) 藉由比表面積降低比例之評估

上述反應後，抽出觸媒，以求出將經在 400°C 燒成 0.5 小時之觸媒的比表面積與氧氯化用觸媒組成物 (1) 的比表面積相對照之降低率，並依下述基準加以評價。

比表面積的降低率為 10% 以下 : ◎

比表面積的降低率為 10% 至 20% 以下 : ○

比表面積的降低率為 20% 至 30% 以下 : △

比表面積的降低率為 30% 以上 : ×

[實施例 2]

[氧氯化用觸媒組成物 (2)]

除於實施例 1 中，採用 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度 5.1 重量 % 的氧化矽·氧化鋁粒子 (1) 分散液 2.29kg 以外，其餘則按同樣方式，調製噴霧乾燥用料漿 (2)。此時，料漿的 pH 為 3.8。

接著，按與實施例 1 同樣方式進行噴霧乾燥並燒成，以調製氧氯化用觸媒組成物 (2)。經噴霧乾燥之微小球狀粒子 (2) 的平均粒徑為 $65\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 以下為 10 重量 %、 $149\mu\text{m}$ 以上為 5 重量 %。

[實施例 3]

[氧氯化用觸媒組成物 (3)]

除於實施例 1 中，採用 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度 5.1 重量 % 的氧化矽·氧化鋁粒子 (1) 分散液 4.61kg 以外，其餘則按同樣方式，調製噴霧乾燥用料漿 (3)。此時，料漿的 pH 為 3.7。

接著，按與實施例 1 同樣方式進行噴霧乾燥並燒成，以調製氧氯化用觸媒組成物 (3)。經噴霧乾燥之微小球狀粒子 (2) 的平均粒徑為 $65\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 以下為 10 重量 %、 $149\mu\text{m}$ 以上為 5 重量 %。

[實施例 4]

[氧氯化用觸媒組成物 (4)]

實施例 1 中，對純水 3.0kg 混合氧化矽溶膠（觸媒化成工業（股）製：SI-40、平均粒徑 17nm、濃度 40 重量%）438g，對此混合陽離子性水合金屬化合物（多木化學（股）製：PAC#1000、 $Al_2O_3=23.34$ 重量%、 $Cl=8.06$ 重量%、鹼度=83.44%）3.8g、純水 11.3g，並攪拌 12 小時以調製 $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ 濃度 5.1 重量%之經以氧化鋁被覆氧化矽之氧化矽·氧化鋁粒子（4）分散液 3.45kg。將氧化矽·氧化鋁粒子（4）的平均粒徑、 Al_2O_3 含量表示於表 1 中。

接著，除採用該氧化矽·氧化鋁粒子（4）分散液以外，其餘則按與實施例 1 同樣方式，以調製氧氯化用觸媒組成物（4）。經噴霧乾燥之微小球狀粒子（4）的平均粒徑為 $65\mu m$ 、 $20\mu m$ 以下為 10 重量%、 $149\mu m$ 以上為 5 重量%。

[實施例 5]

[氧氯化用觸媒組成物（5）]

實施例 1 中，對純水 3.0kg 混合氧化矽溶膠（觸媒化成工業（股）製：SI-40、平均粒徑 17nm、濃度 40 重量%）418g，對此混合陽離子性水合金屬化合物（多木化學（股）製：PAC#1000、 $Al_2O_3=23.34$ 重量%、 $Cl=8.06$ 重量%、鹼度=83.44%）37.7g、純水 11.3g，並攪拌 12 小時以調製 $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ 濃度 5.1 重量%之經以氧化鋁被覆氧化矽之氧化矽·氧化鋁粒子（5）分散液 3.45kg。將氧化矽·氧化鋁粒子（5）的平均粒徑、 Al_2O_3 含量表示於表 1 中。

接著，除採用該氧化矽·氧化鋁粒子（5）分散液以外，其餘則按與實施例 1 同樣方式，以調製氧氯化用觸媒組成物（5）。經噴霧乾燥之微小球狀粒子（5）的平均粒徑為 $65\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 以下為 10 重量%、 $149\mu\text{m}$ 以上為 5 重量%。

[實施例 6]

[氧氯化用觸媒組成物（6）]

實施例 1 中，對純水 2.66kg 混合氧化矽溶膠（觸媒化成工業（股）製：SI-550、平均粒徑 5nm、濃度 20 重量%）860g，對此陽離子性水合金屬化合物（多木化學（股）製：PAC#1000、 $\text{Al}_2\text{O}_3=23.34$ 重量%、 $\text{Cl}=8.06$ 重量%、鹼度=83.44%）15.1g，並攪拌 12 小時以調製 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度 5.1 重量%之經以氧化鋁被覆氧化矽之氧化矽·氧化鋁粒子（6）分散液 3.45kg。將氧化矽·氧化鋁粒子（6）的平均粒徑、 Al_2O_3 含量表示於表 1 中。

接著，除採用該氧化矽·氧化鋁粒子（6）分散液以外，其餘則按與實施例 1 同樣方式，以調製氧氯化用觸媒組成物（6）。經噴霧乾燥之微小球狀粒子（6）的平均粒徑為 $65\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 以下為 10 重量%、 $149\mu\text{m}$ 以上為 5 重量%。

[實施例 7]

[氧氯化用觸媒組成物（7）]

實施例 1 中，對純水 3.064kg 混合氧化矽溶膠（觸媒化成工業（股）製：SI-50、平均粒徑 26nm、濃度 47 重量 %）366g，對此混合陽離子性水合金屬化合物（多木化學（股）製：PAC#1000、 $\text{Al}_2\text{O}_3=23.34$ 重量 %、 $\text{Cl}=8.06$ 重量 %、鹼度 =83.44%）15.1g，並攪拌 12 小時以調製 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度 5.1 重量 % 之經以氧化鋁被覆氧化矽之氧化矽·氧化鋁粒子（7）分散液 3.45kg。將氧化矽·氧化鋁粒子（7）的平均粒徑、 Al_2O_3 含量表示於表 1 中。

接著，除採用該氧化矽·氧化鋁粒子（7）分散液以外，其餘則按與實施例 1 同樣方式，以調製氧氯化用觸媒組成物（7）。經噴霧乾燥之微小球狀粒子（7）的平均粒徑為 $65\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 以下為 10 重量 %、 $149\mu\text{m}$ 以上為 5 重量 %。

[實施例 8]

[氧氯化用觸媒組成物（8）]

除於實施例 1 中，作為陽離子性水合金屬化合物（鋁化合物）而使用硫酸鋁·18 水合物鹽（關東化學（股）製、 $\text{Al}_2\text{O}_3=14.6$ 重量 %）24.1g 以外，其餘則按同樣方式，調製 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度 5.1 重量 % 之經以氧化鋁被覆氧化矽之氧化矽·氧化鋁粒子（8）分散液 3.45kg。將氧化矽·氧化鋁粒子（8）的平均粒徑、 Al_2O_3 含量表示於表 1 中。

接著，除使用該氧化矽·氧化鋁粒子（8）分散液以

外，其餘則按與實施例 1 同樣方式，以調製氧氯化用觸媒組成物（8）。經噴霧乾燥之微小球狀粒子（8）的平均粒徑為 $65\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 以下為 10 重量%、 $149\mu\text{m}$ 以上為 5 重量%。

[實施例 9]

[氧氯化用觸媒組成物（9）]

除於實施例 1 中，不用純度 98 重量%的硝酸鎂六水合物 219.6g 而採用純度 98 重量%的硝酸鉀 24.6g 以外，其餘則按同樣方式，調製噴霧乾燥用料漿（9）。此時，料漿的 pH 為 3.7。

接著，按與實施例 1 同樣方式噴霧乾燥並燒成，以調製氧氯化用觸媒組成物（9）。經噴霧乾燥之微小球狀粒子（9）的平均粒徑為 $65\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 以下為 10 重量%、 $149\mu\text{m}$ 以上為 5 重量%。

[實施例 10]

[氧氯化用觸媒組成物（10）]

噴霧乾燥用料漿（10）之調製

對純水 4.18kg 中，溶解純度 99 重量%的氯化鋁六水合物（ Al_2O_3 含量 = 22.07%）1.22kg，並添加經以按實施例 1 同樣方式所調製之 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度 5.1 重量%的氧化鋁被覆氧化矽粒子之氧化矽·氧化鋁粒子（1）分散液 3.72kg，以調製氯化鋁水溶液。

對此添加，以 Al_2O_3 計，為 5 重量%的鋁酸鈉水溶液 10.8 kg，以調製氧化鋁水凝膠料漿。此時，混合液溫度為 30°C ，所得氧化鋁水凝膠料漿的 pH 為 11.5。

接著，過濾氧化鋁水凝膠料漿，並撥澆 60°C 的純水以進行洗滌，製得作為 Al_2O_3 的濃度為 15 重量%的氧化鋁料漿 6.66 kg。

將氧化鋁水凝膠料漿的一部分加以乾燥後，利用掃描式電子顯微鏡照片觀察之結果，觀察到平均長度 10 nm、平均寬幅 0.5 nm 的纖維狀一次粒子所成束之纖維狀二次粒子。又，如利用 X 射線繞射 (X-ray diffraction)，獲知其為假勃姆石氧化鋁。

另外，於純水 8.116 kg 中溶解純度 97 重量%的氯化第二銅二水合物 (CuO 含量 = 45.2 重量%) 534 g，濃度 30 重量%的粗氯化稀土類水溶液 156.1 g 以及純度 98 重量%的氯化鎂六水合物 (MgO 含量 = 19.3 重量%) 242.6 g，以調製作為 $[\text{CuO} + \text{RE}_2\text{O}_3 + \text{MgO}]$ 之濃度為 3 重量%的混合鹽水溶液 8.86 kg。

對上述氧化鋁水凝膠料漿中混合該混合鹽水溶液，以調製混合水凝膠料漿。混合水凝膠料漿的 pH 為 6.1。

接著，經將混合水凝膠料漿脫水脫鹽後，添加純水以調整固體成分濃度為 10 重量%，並使用均漿器實施均勻化處理以調製噴霧乾燥用料漿 (10)。噴霧乾燥用料漿 (10) 的 pH 為 6.8。

噴霧乾燥

將噴霧乾燥用料漿 (10) 噴霧於溫度 250°C 的熱風氣流中以製得微小球狀粒子 (10)。微小球狀粒子 (10) 的平均粒徑為 65 μm 、20 μm 以下為 10 重量%、149 μm 以上為 5 重量%。

洗滌

將微小球狀粒子 (10)，按重量比計，懸浮於 10 倍量的 60°C 溫水中，經充分攪拌後過濾，並潑澆 10 倍量的 60°C 溫水加以洗滌。

燒成

經在 120°C 下乾燥 2 小時後，於旋轉式燒成爐中，在 400°C 下燒成 0.5 小時，以調製氧氯化用觸媒組成物 (10)。

[實施例 11]

[氧氯化用觸媒組成物 (11)]

噴霧乾燥用料漿 (11) 之調製

除於實施例 10 中，使用經以按實施例 8 同樣方式所調製之 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度 5.1 重量%的氧化鋁被覆氧化矽粒子之氧化矽·氧化鋁粒子 (8) 分散液以外，其餘則按同樣方式調製噴霧乾燥用料漿 (11)。噴霧乾燥用料漿 (11) 的 pH 為 6.8。

接著，按與實施例 10 同樣方式噴霧乾燥並燒成，以調製氧氯化用觸媒組成物 (11)。經噴霧乾燥之微小球狀粒子 (11) 的平均粒徑為 $65\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 以下為 10 重量%、 $149\mu\text{m}$ 以上為 5 重量%。

[比較例 1]

[氧氯化用觸媒組成物 (R1)]

除於實施例 1 中，不用氧化矽·氧化鋁粒子 (1) 分散液以外，其餘則按同樣方式調製噴霧乾燥用料漿 (R1)。此時，料漿的 pH 為 3.7。

接著，按與實施例 1 同樣方式噴霧乾燥，並燒成以調製氧氯化用觸媒組成物 (R1)。經噴霧乾燥之微小球狀粒子 (R1) 的平均粒徑為 $65\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 以下為 10 重量%、 $149\mu\text{m}$ 以上為 5 重量%。

[比較例 2]

[氧氯化用觸媒組成物 (R2)]

除於實施例 1 中，不用氧化矽·氧化鋁粒子 (1) 分散液而採用氧化矽溶膠 (觸媒化成工業 (股) 製: SI-40、平均粒徑 17nm 、濃度 40 重量%) 440g 以外，其餘則按同樣方式調製噴霧乾燥用料漿 (R2)。此時，料漿的 pH 為 3.7。

接著，按與實施例 1 同樣方式噴霧乾燥，並燒成以調製氧氯化用觸媒組成物 (R2)。經噴霧乾燥之微小球狀粒

子 (R1) 的平均粒徑為 $65\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 以下為 10 重量%、 $149\mu\text{m}$ 以上為 5 重量%。

[比較例 3]

[氧氯化用觸媒組成物 (R3)]

除於實施例 1 中，不用氧化矽·氧化鋁粒子 (1) 分散液以外，其餘則按同樣方式調製噴霧乾燥用料漿 (R3)。此時，料漿的 pH 為 3.7。

接著，按與實施例 10 同樣方式噴霧乾燥，並燒成以調製氧氯化用觸媒組成物 (R3)。經噴霧乾燥之微小球狀粒子 (R3) 的平均粒徑為 $65\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 以下為 10 重量%、 $149\mu\text{m}$ 以上為 5 重量%。

[比較例 4]

[氧氯化用觸媒組成物 (R4)]

除於實施例 1 中，不用氧化矽·氧化鋁粒子 (1) 分散液而採用氧化矽溶膠 (觸媒化成工業 (股) 製：SI-40、平均粒徑 17nm 、濃度 40 重量%) 440g 以外，其餘則按同樣方式調製噴霧乾燥用料漿 (R4)。此時，料漿的 pH 為 3.7。

接著，按與實施例 10 同樣方式噴霧乾燥，並燒成以調製氧氯化用觸媒組成物 (R4)。經噴霧乾燥之微小球狀粒子 (R4) 的平均粒徑為 $65\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 以下為 10 重量%、 $149\mu\text{m}$ 以上為 5 重量%。

[表 1]

製法	觸媒物性				觸媒組成										觸媒性能									
	CBD (磨質顆 密度)	平均 粒徑 μm	面磨 耗性 wt%/ 15hr	SA (表面 積)	氧化鈣・氧化鋁粒子				銅氧 化物 wt%	鹼土類 氧化物 wt%	La ₂ O ₃ wt%	Ce ₂ O ₃ wt%	RE ₂ O ₃ wt%	鹼氧 化物 wt%	氧化鋁		鹽酸 轉化率	EDC (二氯乙烷) 選擇率	乙烯 燃燒率	EDC 收率	流 動 性	加速劣 化試驗		
					氧化鋁 平均 粒徑 (nm)	SiO ₂ 含量 (wt%)	Al ₂ O ₃ 含量 (wt%)	氧化鈣・氧 化鋁 粒子平均粒 徑(nm)							觸媒中 之wt%	結晶型							wt%	
實施例 1	第 1	1.03	65	0.6	196	17	98.0	2.0	18	15.0	10.0	3.0	1.5	1.5	-	-	7	69.0	98.7	98.8	2.0	95.6	◎	◎
實施例 2	第 1	1.03	65	0.5	203	17	98.0	2.0	18	10.0	10.7	3.2	1.6	1.6	-	-	7	73.0	98.5	98.9	2.0	95.5	◎	◎
實施例 3	第 1	1.01	65	0.8	185	17	98.0	2.0	18	20.0	9.4	2.8	1.4	1.4	-	-	7	65.0	98.9	98.8	1.9	95.9	◎	◎
實施例 4	第 1	1.03	65	0.7	196	17	99.5	0.5	17	15.0	10.0	3.0	1.5	1.5	-	-	7	69.0	98.9	98.9	2.2	95.7	◎	◎
實施例 5	第 1	1.03	65	0.6	208	17	95.0	5.0	19	15.0	10.0	3.0	1.5	1.5	-	-	7	69.0	98.8	98.8	1.9	95.8	◎	◎
實施例 6	第 1	1.04	65	0.6	214	5	98.0	2.0	6	15.0	10.0	3.0	1.5	1.5	-	-	7	69.0	98.6	98.7	2.0	95.3	◎	◎
實施例 7	第 1	1.03	65	0.9	185	26	98.0	2.0	26	15.0	10.0	3.0	1.5	1.5	-	-	7	69.0	98.8	98.8	2.1	95.6	◎	◎
實施例 8	第 1	1.04	65	0.7	195	17	98.0	2.0	18	15.0	10.0	3.0	1.5	1.5	-	-	7	69.0	98.9	98.8	1.9	95.9	◎	◎
實施例 9	第 1	1.03	65	0.7	195	17	98.0	2.0	18	15.1	10.2	-	1.5	1.5	-	1.0	7	70.6	98.3	98.9	1.7	95.8	◎	◎
實施例 10	第 2	1.02	65	1.8	253	17	98.0	2.0	18	15.0	15.0	3.0	-	-	3.0	-	7	64.0	98.8	98.7	2.4	95.1	◎	◎
實施例 11	第 2	1.02	65	1.8	248	17	98.0	2.0	18	28.7	9.9	2.1	-	-	3.0	-	7	64.0	98.8	98.9	2.3	95.5	◎	◎
比較例 1	第 1	1.05	65	0.5	210	-	-	-	-	-	11.8	3.5	1.76	1.76	-	-	7	81.1	98.5	98.3	2.6	94.3	◎	△
比較例 2	第 1	1.02	65	0.9	205	17	100	-	-	15.0	10.0	3.0	1.5	1.5	-	-	7	69.0	98.3	98.5	2.7	94.2	◎	◎
比較例 3	第 2	1.03	65	1.7	270	-	-	-	-	-	17.6	3.5	-	-	3.5	-	7	75.3	99.0	98.9	3.4	94.6	◎	△
比較例 4	第 2	1.02	65	2.2	350	17	100	-	-	15.0	10.0	3.0	1.5	1.5	-	-	7	69.0	98.8	98.7	3.1	94.5	◎	◎

[實施例 21]

[氧氯化用觸媒組成物 (21) 之調製]

噴霧乾燥用料漿 (21) 之調製

混合濃度，以 Al_2O_3 計，為 5 重量%的鋁酸鈉水溶液 74.7kg 與經換算為 Al_2O_3 之濃度為 2.5 重量%的硫酸鋁水溶液 74.7kg，以調製氧化鋁水凝膠料漿。此時氧化鋁水凝膠料漿的調合漿溫度為 60°C 、pH 為 9.5。

接著，進行氧化鋁水凝膠料漿之過濾，潑澆 60°C 的純水加以洗滌，製得濃度，以 Al_2O_3 計，為 15 重量%的假勃姆石氧化鋁料漿 5.60kg。

接著，將經使葡萄糖 0.05kg 溶解於純水 0.35kg 之水溶液添加於氧化鋁水凝膠料漿中，在 80°C 下熟成 5 小時。將假勃姆石氧化鋁料漿的一部分加以乾燥後，利用掃描式電子顯微鏡照片觀察之結果，觀察到平均長度 2.8nm、平均寬幅 1nm 的纖維狀一次粒子所成束之纖維狀二次粒子。

另外，於純水 0.45kg 中添加有濃度 63 重量%的硝酸 0.10kg 之稀硝酸，使濃度 97 重量%的硝酸第二銅三水合物 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 0.31kg、濃度 99 重量%的硝酸鏷六水合物 ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.04kg、濃度 98 重量%的硝酸鈾六水合物 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.04kg 以及濃度 98 重量%的硝酸鎂六水合物 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.20kg 溶解，以調製作為 [$\text{CuO} + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$] 之濃度為 14 重量%的混合硝酸鹽水溶液 1.14kg。

將上述之經洗滌之假勃姆石氧化鋁料漿的溫度調整為

50°C 後，進行混合硝酸鹽水溶液之混合。

接著，使用均漿器實施混合料漿之均勻化處理以調製噴霧乾燥用料漿（21）7.14kg。此時，料漿的 pH 為 3.5。

噴霧乾燥

將噴霧乾燥用料漿（21）噴霧於溫度 220°C 的熱風氣流中以製得微小球狀粒子（21）。

微小球狀粒子（21）的平均粒徑為 65 μm 、20 μm 以下為 10 重量%、149 μm 以上為 5 重量%。

燒成

接著，於旋轉式燒成爐中，在 650°C 下進行微小球狀粒子（21）之燒成 0.5 小時，以調製氧氯化用觸媒（21）。

就氧氯化用觸媒（21）的平均粒徑、CBD、氧化鋁的結晶型、組成等，則與下述之實施例、比較例一起表示於表 2 中。

[實施例 22]

[氧氯化用觸媒（22）之調製]

噴霧乾燥用料漿（22）之調製

除將實施例 21 的氧化鋁水凝膠中所添加之葡萄糖 0.05kg、純水 0.35kg 改變為葡萄糖 0.02kg、純水 0.38kg 以外，其餘則按同樣方式調製噴霧乾燥用料漿（22）

7.14kg。此時，料漿的 pH 為 3.5。

噴霧乾燥

將噴霧乾燥用料漿 (22) 噴霧於溫度 220°C 的熱風氣流中以製得微小球狀粒子 (22)。

微小球狀粒子 (22) 的平均粒徑為 65 μ m、20 μ m 以下為 10 重量%、149 μ m 以上為 5 重量%。

燒成

接著，於旋轉式燒成爐中，在 650°C 下進行微小球狀粒子 (22) 之燒成 0.5 小時，以調製氧氯化用觸媒 (22)。

[實施例 23]

[氧氯化用觸媒 (23) 之調製]

噴霧乾燥用料漿 (23) 之調製

除將實施例 21 的氧化鋁水凝膠中所添加之葡萄糖 0.05kg、純水 0.35kg 改變為葡萄糖 0.08kg、純水 0.32kg 以外，其餘則按同樣方式調製噴霧乾燥用料漿 (23) 7.14kg。此時，料漿的 pH 為 3.3。

噴霧乾燥

將噴霧乾燥用料漿 (23) 噴霧於溫度 220°C 的熱風氣流中以製得微小球狀粒子 (23)。

微小球狀粒子 (23) 的平均粒徑為 $65\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 以下為 10 重量%、 $149\mu\text{m}$ 以上為 5 重量%。

燒成

接著，於旋轉式燒成爐中，在 650°C 下進行微小球狀粒子 (23) 之燒成 0.5 小時，以調製氧氯化用觸媒 (23)。

[實施例 24]

噴霧乾燥用料漿 (24) 之調製

[氧氯化用觸媒 (24) 之調製]

除將實施例 21 的氧化鋁水凝膠中所添加之葡萄糖 0.05kg 、改變為 99.5% 檸檬酸 0.05kg 以外，其餘則按同樣方式調製噴霧乾燥用料漿 (24) 7.14kg 。此時，料漿的 pH 為 3.5。

噴霧乾燥

將噴霧乾燥用料漿 (24) 噴霧於溫度 220°C 的熱風氣流中以製得微小球狀粒子 (24)。

微小球狀粒子 (24) 的平均粒徑為 $65\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 以下為 10 重量%、 $149\mu\text{m}$ 以上為 5 重量%。

燒成

接著，於旋轉式燒成爐中，在 650°C 下進行微小球狀

粒子 (24) 之燒成 0.5 小時，以調製氧氯化用觸媒 (24)。

[實施例 25]

[氧氯化用觸媒 (25) 之調製]

噴霧乾燥用料漿 (25) 之調製

除不用實施例 21 的純水 0.45kg、濃度 99 重量%的硝酸鑷六水合物 0.04kg、濃度 98 重量%的硝酸銻六水合物 0.04kg，而改變為純水 0.31kg、濃度 30 重量% $RECl_3$ 的氯化稀土類溶液 0.15kg 以外，其餘則同樣方式調製噴霧乾燥用料漿 (25) 7.14kg。此時，料漿的 pH 為 3.5。

噴霧乾燥

將噴霧乾燥用料漿 (25) 噴霧於溫度 220°C 的熱風氣流中以製得微小球狀粒子 (25)。

微小球狀粒子 (25) 的平均粒徑為 65 μm 、20 μm 以下為 10 重量%、149 μm 以上為 5 重量%。

燒成

接著，於旋轉式燒成爐中，在 650°C 下進行微小球狀粒子 (25) 之燒成 0.5 小時，以調製氧氯化用觸媒 (25)。

[實施例 26]

[氧氯化用觸媒 (26) 之調製]

噴霧乾燥用料漿 (26) 之調製

除不用實施例 21 的純水 0.45kg、濃度 99 重量%的硝酸鋇六水合物 0.04kg、濃度 98 重量%的硝酸銻六水合物 0.04kg、濃度 98 重量%的硝酸鎂六水合物 0.20kg，而採用純水 0.36kg、濃度 30 重量%的氯化稀土類溶液 0.15kg、濃度 98%的氯化鎂六水合物 0.15kg 以外，其餘則按同樣方式調製噴霧乾燥用料漿 (26) 7.14kg。此時，料漿的 pH 為 3.3。

噴霧乾燥

將噴霧乾燥用料漿 (26) 噴霧於溫度 220℃ 的熱風氣流中以製得微小球狀粒子 (26)。

微小球狀粒子 (26) 的平均粒徑為 65 μm 、20 μm 以下為 10 重量%、149 μm 以上為 5 重量%。

燒成

接著，於旋轉式燒成爐中，在 650℃ 下進行微小球狀粒子 (26) 之燒成 0.5 小時，以調製氧氯化用觸媒 (26)。

[實施例 27]

[氧氯化用觸媒 (27) 之調製]

噴霧乾燥用料漿 (27) 之調製

除不用實施例 21 的純水 0.45kg、濃度 98 重量 % 的硝酸鎂六水合物 0.20kg，而採用純水 0.56kg、濃度 99 重量 % 的碳酸鉀 (K_2CO_3) 0.02kg 以外，其餘則按同樣方式調製噴霧乾燥用料漿 (27) 7.14kg。此時，料漿的 pH 為 3.7。

噴霧乾燥

將噴霧乾燥用料漿 (27) 噴霧於溫度 220°C 的熱風氣流中以製得微小球狀粒子 (27)。

微小球狀粒子 (27) 的平均粒徑為 65 μ m、20 μ m 以下為 10 重量 %、149 μ m 以上為 5 重量 %。

燒成

接著，於旋轉式燒成爐中，在 650°C 下進行微小球狀粒子 (27) 之燒成 0.5 小時，以調製氧氯化用觸媒 (27)。

[比較例 21]

[氧氯化用觸媒 (R21) 之調製]

噴霧乾燥用料漿 (R21) 之調製

混合濃度，以 Al_2O_3 計，為 5 重量 % 的鋁酸鈉水溶液 74.7kg 與經換算為 Al_2O_3 之濃度為 2.5 重量 % 的硫酸鋁水溶液 74.7kg，以調製氧化鋁水凝膠料漿。此時，氧化鋁水凝膠料漿的調合漿溫度為 60°C、pH 為 9.5。

接著，進行氧化鋁水凝膠料漿之過濾，潑燒 60℃ 的純水加以洗滌，製得濃度，以 Al_2O_3 計，為 15 重量%的假勃姆石氧化鋁料漿 5.60kg。

將假勃姆石氧化鋁料漿的一部分加以乾燥後，利用掃描式電子顯微鏡照片觀察之結果，觀察到平均長度 3nm、平均寬幅 1nm 的纖維狀一次粒子所成束之纖維狀二次粒子。

另外，於純水 1.24kg 中添加有濃度 35 重量%的鹽酸 0.11kg 之稀硝酸，使濃度 98 重量%的氯化第二銅二水合物 0.27kg、濃度 30 重量%的氯化稀土類溶液 0.18kg 以及濃度 98%的氯化鎂六水合物 0.16kg 溶解，以調製作為 $[\text{CuO}+\text{La}_2\text{O}_3+\text{Ce}_2\text{O}_3+\text{MgO}]$ 之濃度為 15 重量%的混合鹽酸鹽水溶液 1.96kg。

將上述之經洗滌之假勃姆石氧化鋁料漿的溫度調整為 50℃ 後，進行混合鹽酸鹽水溶液之混合。

接著，使用均漿器實施混合料漿之均勻化處理以調製噴霧乾燥用料漿 (R21) 7.56kg。此時，料漿的 pH 為 3.2。

噴霧乾燥

將噴霧乾燥用料漿 (R21) 噴霧於溫度 220℃ 的熱風氣流中以製得微小球狀粒子 (R21)。微小球狀粒子 (R21) 的平均粒徑為 65 μm 、20 μm 以下為 10 重量%、149 μm 以上為 5 重量%。

燒成

接著，於旋轉式燒成爐中，在 550°C 下進行微小球狀粒子（R21）之燒成 0.5 小時，以調製氧氯化用觸媒（R21）。

[比較例 22]

[氧氯化用觸媒（R22）之調製]

噴霧乾燥用料漿（R22）之調製

除不用比較例 21 的純水 1.24kg、濃度 98 重量%的硝酸鎂六水合物 0.20kg，而採用純水 1.42kg、濃度 97 重量%的氯化鉀（KCl）0.02kg 以外，其餘則按同樣方式調製噴霧乾燥用料漿（22）7.56kg。此時，料漿的 pH 為 3.4。

噴霧乾燥

將噴霧乾燥用料漿（22）噴霧於溫度 220°C 的熱風氣流中以製得微小球狀粒子（22）。微小球狀粒子（22）的平均粒徑為 65 μ m、20 μ m 以下為 10 重量%、149 μ m 以上為 5 重量%。

燒成

接著，於旋轉式燒成爐中，在 550°C 下進行微小球狀粒子（22）之燒成 0.5 小時，以調製氧氯化用觸媒（22）。

[比較例 23]

[氧化用觸媒 (R23) 之調製]

噴霧乾燥用料漿 (R23) 之調製

混合濃度，以 Al_2O_3 計，為 5 重量%的鋁酸鈉水溶液 74.7kg 與經換算為濃度 2.5 重量%的硫酸鋁水溶液 74.7kg，以調製氧化鋁水凝膠料漿。此時，氧化鋁水凝膠料漿的調合漿溫度為 60°C 、pH 為 9.5。

接著，進行氧化鋁水凝膠料漿之過濾，潑燒 60°C 的純水加以洗滌，製得濃度，以 Al_2O_3 計，為 15 重量%的假勃姆石氧化鋁料漿 5.60kg。

將假勃姆石氧化鋁料漿的一部分加以乾燥後，利用掃描式電子顯微鏡照片觀察之結果，觀察到平均長度 3nm、平均寬幅 1nm 的纖維狀一次粒子所成束之纖維狀二次粒子。

另外，於純水 0.38kg 中添加有濃度 63 重量%的硝酸 0.10kg 之稀硝酸，使濃度 97 重量%的硝酸第二銅三水合物 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 0.31kg、濃度 99 重量%的硝酸鑷六水合物 ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.04kg、濃度 98 重量%的硝酸鈾六水合物 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.04kg 以及濃度 98 重量%的硝酸鎂六水合物 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.20kg 溶解，以調解作為 $[\text{CuO} + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{MgO}]$ 之濃度為 15 重量%的混合硝酸鹽水溶液 1.07kg。

將上述之經洗滌之假勃姆石氧化鋁料漿的溫度調整為

50℃ 後，進行混合硝酸鹽水溶液之混合。

接著，使用均漿器實施混合料漿之均勻化處理以調製噴霧乾燥用料漿（R23）6.67kg。此時，料漿的 pH 為 3.5。

噴霧乾燥

將噴霧乾燥用料漿（R23）噴霧於溫度 220℃ 的熱風氣流中以製得微小球狀粒子（R23）。

微小球狀粒子（R23）的平均粒徑為 65 μm 、20 μm 以下為 10 重量%、149 μm 以上為 5 重量%。

燒成

接著，於旋轉式燒成爐中，在 650℃ 下進行微小球狀粒子（R23）之燒成 0.5 小時，以調製氧氯化用觸媒（R23）。

[表 2]

	料漿之調製				吸霧乾燥用料漿										觸媒性能											
	Al ₂ O ₃ 濃度 wt%	液體		假勃姆石料漿	固體成分濃度 wt%	pH	菌素含量 wt%	腐蝕性	CBD ml/g	平均粒徑 μm	耐磨耗性 wt%/15hr	錫化合物含量 wt%	鹼土類氮化合物含量 wt%		鹼土類氮化物含量 wt%	La ₂ O ₃ 含量 wt%	Ce ₂ O ₃ 含量 wt%	鹼土類氮化合物含量 wt%		EDC 選擇率 莫耳%	乙烯 燃燒率 莫耳%	EDC 收率 莫耳%	流動性			
		種類	Al ₂ O ₃ 莫耳比										一次粒子 長度 nm	一次粒子 寬幅 nm				濃度 wt%	La ₂ O ₃ 含量 wt%					Ce ₂ O ₃ 含量 wt%	晶型	氯化銨 含量 wt%
實施例 21	14	葡萄糖	0.031	2.8	1	14	3.5	14	-	◎	1.05	65	0.5	10.0	3.0	1.5	1.5	-	7	84.0	99.8	99.8	2.2	97.4	◎	
實施例 22	14	葡萄糖	0.012	2.9	1	14	3.5	14	-	◎	1.05	65	0.5	10.0	3.0	1.5	1.5	-	7	84.0	99.7	99.8	2.2	97.3	◎	
實施例 23	14	葡萄糖	0.050	2.5	0.9	14	3.4	14	-	◎	1.05	65	0.6	10.0	3.0	1.5	1.5	-	7	84.0	99.8	99.8	2.4	97.2	◎	
實施例 24	14	檸檬酸	0.031	2.9	1	14	3.5	14	-	◎	1.06	65	0.5	10.0	3.0	1.5	1.5	-	7	84.0	99.8	99.8	2.2	97.4	◎	
實施例 25	14	葡萄糖	0.031	2.8	1	14	3.5	14	-	◎	1.07	65	0.5	10.0	3.0	1.5	1.5	-	7	84.0	99.8	99.7	2.3	97.2	◎	
實施例 26	14	葡萄糖	0.031	2.8	1	14	3.3	14	-	◎	1.10	65	0.5	10.0	3.0	1.5	1.5	-	7	84.0	99.7	99.7	2.3	97.1	◎	
實施例 27	14	葡萄糖	0.031	2.8	1	14	3.7	14	-	◎	1.03	65	0.5	10.0	-	1.5	1.5	1.0	7	86.0	99.6	99.8	2.1	97.3	◎	
比較例 21	15	-	-	3	1	15	3.2	15	7.6	×	1.25	65	0.6	10.0	3.0	1.5	1.5	-	7	84.0	98.7	99.2	2.5	95.5	△	
比較例 22	15	-	-	3	1	15	3.4	15	7.0	×	1.20	65	0.9	10.0	-	1.5	1.5	1.0	7	86.0	98.9	99.1	2.5	95.6	△	
比較例 23	15	-	-	3	1	15	3.5	15	-	◎	1.05	65	0.5	10.0	3.0	1.5	1.5	-	7	84.0	98.8	99.3	2.4	95.8	◎	

十、申請專利範圍

1. 一種氧氮化用觸媒組成物，其特徵為含有：以氧化物計為 5 至 40 重量%的範圍的氧化矽·氧化鋁粒子，其為經以氧化鋁被覆之氧化鋁被覆氧化矽粒子，以氧化物（CuO）計為 5 至 20 重量%的範圍的銅，以及以 Al_2O_3 計為 40 至 90 重量%的範圍的載體氧化鋁。

2. 如申請專利範圍第 1 項之氧氮化用觸媒組成物，其中該氧化矽·氧化鋁粒子的平均粒徑為在 3 至 100nm 的範圍，而氧化矽·氧化鋁粒子中的氧化鋁的含量為在 0.1 至 10 重量%的範圍。

3. 如申請專利範圍第 1 項之氧氮化用觸媒組成物，其中再含有鹼土類，而鹼土類的含量以氧化物（MO：M 表示鹼土類元素）計，為在 0.1 至 6 重量%的範圍。

4. 如申請專利範圍第 1 項之氧氮化用觸媒組成物，其中再含有稀土類，而稀土類的含量以氧化物（ RE_2O_3 ：RE 表示稀土類元素）計，為在 0.1 至 6 重量%的範圍。

5. 如申請專利範圍第 1 項之氧氮化用觸媒組成物，其中再含有鹼，而鹼的含量以氧化物（ N_2O ：N 表示鹼元素）計，為在 0.1 至 3 重量%的範圍。

6. 如申請專利範圍第 3 項之氧氮化用觸媒組成物，其中該鹼土類為鎂。

7. 如申請專利範圍第 6 項之氧氮化用觸媒組成物，其中該鹼為鉀。

8. 一種氧氮化用觸媒組成物之製造方法，其特徵

為：由下述過程 (a) 至 (c) 所構成，

(a) 對假勃姆石氧化鋁料漿中，添加經以氧化鋁被覆之氧化矽·氧化鋁粒子的分散液、及酸與硝酸第二銅水溶液，以調製噴霧乾燥用漿料之過程、

(b) 進行前述漿料之噴霧乾燥之過程、

(c) 進行在 (b) 過程中所得微粒子之燒成之過程。

9. 如申請專利範圍第 8 項之氧氯化用觸媒組成物之製造方法，其中該噴霧乾燥用漿料的 pH 值為在 1.5 至 5.5 的範圍。

10. 如申請專利範圍第 8 項之氧氯化用觸媒組成物之製造方法，其中該氧化矽·氧化鋁粒子的平均粒徑為在 3 至 100nm 的範圍，而氧化矽·氧化鋁粒子中的氧化鋁的含量為在 0.1 至 10 重量%的範圍。

11. 如申請專利範圍第 8 項之氧氯化用觸媒組成物之製造方法，其中在該過程 (a) 中，再添加鹼土類鹽水溶液。

12. 如申請專利範圍第 8 項之氧氯化用觸媒組成物之製造方法，其中在該過程 (a) 中，再添加稀土類鹽水溶液。

13. 如申請專利範圍第 8 項之氧氯化用觸媒組成物之製造方法，其中在該過程 (a) 中，再添加鹼鹽水溶液。

14. 一種氧氯化用觸媒組成物之製造方法，其特徵為：由下述的過程 (a) 至 (f) 所構成，

(a) 對鋁鹽水溶液中，混合鋁酸鹼水溶液，與經以

氧化鋁被覆之氧化矽·氧化鋁粒子的分散液，與第二銅鹽水溶液之過程、

(b) 洗滌前述混合漿料，以調製噴霧乾燥用漿料之過程、

(c) 進行噴霧乾燥之過程、

(d) 進行洗滌之過程、

(e) 進行乾燥之過程、

(f) 進行燒成之過程。

15. 如申請專利範圍第 14 項之氧氯化用觸媒組成物之製造方法，其中該噴霧乾燥用漿料的 pH 值為在 4 至 9.5 的範圍。

16. 如申請專利範圍第 14 項之氧氯化用觸媒組成物之製造方法，其中該氧化矽·氧化鋁粒子的平均粒徑為在 3 至 100nm 的範圍，而氧化矽·氧化鋁粒子中的氧化鋁的含量為在 0.1 至 10 重量%的範圍。

17. 如申請專利範圍第 14 項之氧氯化用觸媒組成物之製造方法，其中在該過程 (a) 中，對鋁鹽水溶液中預先混合選自鹼土類金屬鹽水溶液、稀土類金屬鹽水溶液、鹼金屬鹽水溶液之至少 1 種金屬鹽水溶液。

18. 如申請專利範圍第 14 項之氧氯化用觸媒組成物之製造方法，其中在該過程 (a) 中，依與第二銅鹽水溶液同時之方式，或於第二銅鹽水溶液之後之方式混合選自鹼土類金屬鹽水溶液、稀土類金屬鹽水溶液、鹼金屬鹽水溶液之至少 1 種金屬鹽水溶液。

19. 一種氧氯化用觸媒組成物之製造方法，其係為含有氧化鋁與銅，而銅的含量以 CuO 計，為 5 至 20 重量%的範圍、鹵素的含量為 5 重量%以下之氧氯化用觸媒組成物的製造方法，其特徵為：由下述的過程 (a) 至 (d) 所構成，

(a) 對假勃姆石氧化鋁料漿中，添加羧酸及/或羥基羧酸並進行熟成之過程、

(b) 再添加酸及硝酸第二銅水溶液，以調製噴霧乾燥用漿料之過程、

(c) 進行前述漿料之噴霧乾燥之過程、

(d) 進行 (c) 過程中所得微粒子之燒成之過程。

20. 如申請專利範圍第 19 項之氧氯化用觸媒組成物之製造方法，其中該羧酸及/或羥基羧酸，為選自甲酸、醋酸、草酸、丙烯酸（不飽和羧酸）、葡萄糖酸、蘋果酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、馬來酸、富馬酸、酞酸、 α -乳酸、 β -乳酸、 γ -羥基戊酸、甘油酸、酒石酸、檸檬酸、托品酸、二苯基乙醇酸之 1 種或 2 種以上。

21. 如申請專利範圍第 19 項之氧氯化用觸媒組成物之製造方法，其中該過程 (a) 中，羧酸及/或羥基羧酸的莫耳數 (M_C) 與假勃姆石氧化鋁漿料的 Al_2O_3 的莫耳數 (M_A) 的莫耳比 (M_C) / (M_A)，為在 0.005 至 0.1 的範圍。

22. 如申請專利範圍第 19 項之氧氯化用觸媒組成物

之製造方法，其中該噴霧乾燥用漿料的 pH 值為在 3 至 5 的範圍。

23. 如申請專利範圍第 19 項之氧氯化用觸媒組成物之製造方法，其中於該過程 (b) 中再添加鹼土類鹽水溶液，以製得鹼土類的含量，以氧化物 (MO : M 表示鹼土類元素) 計，為 0.1 至 6 重量%的範圍之氧氯化用觸媒組成物。

24. 如申請專利範圍第 23 項之氧氯化用觸媒組成物之製造方法，其中該鹼土類為鎂。

25. 如申請專利範圍第 19 項之氧氯化用觸媒組成物之製造方法，其中於該過程 (b) 中，再添加稀土類鹽水溶液，以製得稀土類的含量，以氧化物 (RE₂O₃ : RE 表示稀土類元素) 計，為 0.1 至 6 重量%的範圍之氧氯化用觸媒組成物。

26. 如申請專利範圍第 19 項之氧氯化用觸媒組成物之製造方法，其中於該過程 (b) 中，再添加鹼鹽水溶液，以製得鹼的含量，以氧化物 (N₂O : N 表示鹼元素) 計，為 0.1 至 3 重量%的範圍之氧氯化用觸媒組成物。

27. 如申請專利範圍第 26 項之氧氯化用觸媒組成物之製造方法，其中該鹼為鉀。