



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107708858 A

(43)申请公布日 2018.02.16

(21)申请号 201780001745.1

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11277

(22)申请日 2017.01.23

代理人 刘新宇 李茂家

(30)优先权数据

2016-011808 2016.01.25 JP

(51)Int.Cl.

*B01J 23/887*(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.11.29

*B01J 37/00*(2006.01)

*C07C 253/26*(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2017/002140 2017.01.23

*C07C 255/08*(2006.01)

*C07B 61/00*(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/130906 JA 2017.08.03

(71)申请人 旭化成株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 福泽章喜 金田正敏

权利要求书1页 说明书28页

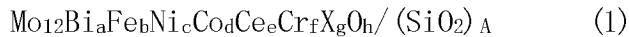
(54)发明名称

流化床氨氧化反应催化剂及丙烯腈的制造  
方法

(57)摘要

一种流化床氨氧化反应催化剂,其含有二氧化硅和金属氧化物,该二氧化硅和金属氧化物的复合体用下述通式(1)表示,  $M_{0.12}Bi_aFe_bNi_cCo_dCe_eCr_fX_gO_h/(SiO_2)_A$  (1)(式(1)中,X表示选自由K、Rb和Cs组成的组中的至少一种元素,满足 $0.1 \leq a \leq 1$ 、 $1 \leq b \leq 3$ 、 $1 \leq c \leq 6.5$ 、 $1 \leq d \leq 6.5$ 、 $0.2 \leq e \leq 1.2$ 、 $f \leq 0.05$ 、和 $0.05 \leq g \leq 1$ ,h满足除了二氧化硅之外的各构成元素的原子价,A表示二氧化硅的含量(质量%),满足 $35 \leq A \leq 48$ ,由下述式(2)、(3)及(4)算出的 $\alpha$ 、 $\beta$ 和 $\gamma$ 的值满足 $0.03 \leq \alpha \leq 0.08$ 、 $0.2 \leq \beta \leq 0.4$ 及 $0.5 \leq \gamma \leq 2$ 。)  $\alpha = 1.5a / (1.5(b+f) + c + d)$  (2);  $\beta = 1.5(b+f) / (c+d)$  (3);  $\gamma = d/c$  (4)。

1. 一种流化床氨氧化反应催化剂,其含有二氧化硅和金属氧化物,该二氧化硅和金属氧化物的复合体用下述通式(1)表示,



通式(1)中,Mo表示钼,Bi表示铋,Fe表示铁,Ni表示镍,Co表示钴,Ce表示铈,Cr表示铬,X表示选自由钾、铷和铯组成的组中的至少一种元素, $\text{SiO}_2$ 表示二氧化硅,a、b、c、d、e、f、g和h表示各元素的原子比,满足 $0.1 \leq a \leq 1$ 、 $1 \leq b \leq 3$ 、 $1 \leq c \leq 6.5$ 、 $1 \leq d \leq 6.5$ 、 $0.2 \leq e \leq 1.2$ 、 $f \leq 0.05$ 、和 $0.05 \leq g \leq 1$ ,h为满足除了二氧化硅之外的各构成元素的原子价的氧原子的原子比,A表示所述复合体中的二氧化硅的含量(质量%),满足 $35 \leq A \leq 48$ ,由各元素的原子比利用下述式(2)、(3)及(4)算出的 $\alpha$ 、 $\beta$ 和 $\gamma$ 的值满足 $0.03 \leq \alpha \leq 0.08$ 、 $0.2 \leq \beta \leq 0.4$ 及 $0.5 \leq \gamma \leq 2$ ,

$$\alpha = 1.5a / (1.5(b+f) + c + d) \quad (2)$$

$$\beta = 1.5(b+f) / (c+d) \quad (3)$$

$$\gamma = d/c \quad (4)。$$

2. 根据权利要求1所述的流化床氨氧化反应催化剂,其中,所述X为铷。

3. 根据权利要求1或2所述的流化床氨氧化反应催化剂,其中,由各元素的所述原子比利用下述式(5)算出的 $\delta$ 满足 $1.1 \leq \delta \leq 3.0$ ,

$$\delta = e/a \quad (5)。$$

4. 一种流化床氨氧化反应催化剂的制造方法,其为制造权利要求1~3中任一项所述的流化床氨氧化反应催化剂的方法,其包括:

制造原料浆料的第一工序;

将该原料浆料喷雾干燥、得到干燥颗粒的第二工序;和

将该干燥颗粒焙烧的第三工序,

所述第一工序中,将一次颗粒的平均颗粒直径为5nm以上且不足50nm并且一次颗粒的粒径分布中相对于平均颗粒直径的标准偏差不足30%的硅溶胶用作所述二氧化硅的原料。

5. 一种丙烯腈的制造方法,其使用权利要求1~3中任一项所述的流化床氨氧化反应催化剂。

## 流化床氨氧化反应催化剂及丙烯腈的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及流化床氨氧化反应催化剂、以及使用了其的丙烯腈的制造方法。

### 背景技术

[0002] 熟知通过使丙烯与分子状氧及氨反应(氨氧化反应)来制造丙烯腈的方法。也提出了很多该氨氧化反应中使用的催化剂。

[0003] 制造丙烯腈时使用的催化剂适用各种元素,其例示的成分数也多,对于这种多元素系的复合氧化物催化剂,研究了成分的组合、组成的改良。例如专利文献1中记载了一种粒状多孔性氨氧化催化剂,其含有钼、铋和铁作为必须元素,含有镍、钴、铬、钾、铈、镁、铷等元素作为任意成分,并且作为催化剂载体的二氧化硅的制造中使用的二氧化硅原料包含一次颗粒的平均颗粒直径20~不足55nm的硅溶胶40~100重量%、和一次颗粒的平均颗粒直径5~不足20nm的硅溶胶60~0重量%的混合物,在硅溶胶的一次颗粒的粒径分布中,对于平均直径的标准偏差为30%以上。

[0004] 另外,专利文献2中记载了将铷、铈、铬、镁、铁、铋和钼作为必须元素且含有镍或镍和钴中的至少一者的催化剂。进而,专利文献3中记载了将钼、铋、铁、铬、铈、镍、镁、钴、锰、钾和铷作为必须元素,并且使用了其它任意元素的催化剂。

[0005] 进而,另外,专利文献4、5中记载了一种催化剂,其特征不在于,除了以规定的通式特定元素的种类、成分浓度的范围之外,这些元素之间的原子比也满足一定关系。

[0006] 除了上述之外,对于近年的文献所述的催化剂而言,提出了特定了催化剂的物性、结晶性的技术,通过规定的制造方法得到高性能的催化剂的方法。更具体而言,提出了将催化剂颗粒中的金属氧化物颗粒的尺寸和其比率作为特征的技术(例如参照专利文献6);通过浸渗操作将碱金属导入到催化剂中的技术(例如参照专利文献7)、特定催化剂组合物的X射线衍射峰比的技术(例如参照专利文献8)等,分别记载了将作为目的的制造物的丙烯腈的收率升高作为效果。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本专利第5188005号说明书

[0010] 专利文献2:日本专利第4709549号说明书

[0011] 专利文献3:日本专利第4588533号说明书

[0012] 专利文献4:日本专利第5011167号说明书

[0013] 专利文献5:日本专利第5491037号说明书

[0014] 专利文献6:日本特开2013-17917号公报

[0015] 专利文献7:日本特开2013-169482号公报

[0016] 专利文献8:日本特表2013-522038号公报

### 发明内容

## [0017] 发明要解决的问题

[0018] 使用上述的文献中记载的催化剂时得到的丙烯腈的收率,若由过去追溯则发现改善了,但是由这些文献的记载可知,仍然存在反应中的副产物。如此,期待作为目的生成物的丙烯腈的收率进一步升高。另外,通过减少反应的副产物,降低与目的生成物和副产物的分离、回收、处理相关的负荷,由此环境上的效果也值得期待。因此,不满足于现有技术,寻求在制造丙烯腈上降低副产物的方法、也就是说可以达成高收率的催化剂。另外,在达成这种高收率上,减少原料的消耗量、并且可以长期稳定地维持高的收率是重要的,为此,需求包括寿命性能、形状、强度在内的实用性和操作性优异的催化剂。

[0019] 如上所述,为了以高收率得到丙烯腈,可以升高原料的相对于丙烯的氨的摩尔比来提高目的生成物的收率。另一方面,原料的氨,除了被原料的丙烯的腈化消耗之外,还存在氧化分解而转换为氮的情况、反应中没有被消耗而作为未反应成分残留的情况。因此,适用未反应的氨残留比较多的条件、即过量使用氨的条件时,存在虽然目的生成物的收率提高、但是为了处理未反应的氨而需要大量硫酸的情况;进而需要处理由于硫酸处理而产生的硫酸铵盐的情况。因此,期待即使在不怎么残留未反应的氨的条件、也就是说不使用过量的氨的条件下、也表现出良好的收率的催化剂。专利文献1~8中记载的催化剂,从上述观点考虑,性能仍然不充分。

[0020] 本发明是鉴于上述现有技术所具有的问题而提出的,其目的在于,得到利用丙烯的氨氧化反应制造丙烯腈时,可以在不使用过量的氨的条件下,以高收率并且长期稳定地生产丙烯腈的催化剂。

## [0021] 用于解决问题的方案

[0022] 本发明人等为了解决上述问题而深入研究,结果发现,作为使丙烯与分子状氧和氨反应来制造丙烯腈时使用的催化剂,以下所示的催化剂,即使在不使用过量的氨的条件下也表现出高的丙烯腈的反应收率,在操作性方面也表现出优异的性能,从而完成了本发明。

[0023] 即,本发明如以下所述。

[0024] [1]一种流化床氨氧化反应催化剂,其含有二氧化硅和金属氧化物,该二氧化硅和金属氧化物的复合体用下述通式(1)表示,



[0026] 通式(1)中,Mo表示钼,Bi表示铋,Fe表示铁,Ni表示镍,Co表示钴,Ce表示铈,Cr表示铬,X表示选自由钾、铷和铯组成的组中的至少一种元素,SiO<sub>2</sub>表示二氧化硅,a、b、c、d、e、f、g和h表示各元素的原子比,满足 $0.1 \leq a \leq 1$ 、 $1 \leq b \leq 3$ 、 $1 \leq c \leq 6.5$ 、 $1 \leq d \leq 6.5$ 、 $0.2 \leq e \leq 1.2$ 、 $f \leq 0.05$ 、和 $0.05 \leq g \leq 1$ ,h为满足除了二氧化硅之外的各构成元素的原子价的氧原子的原子比,A表示前述复合体中的二氧化硅的含量(质量%),满足 $35 \leq A \leq 48$ ,由各元素的原子比利用下述式(2)、(3)及(4)算出的 $\alpha$ 、 $\beta$ 和 $\gamma$ 的值满足 $0.03 \leq \alpha \leq 0.08$ 、 $0.2 \leq \beta \leq 0.4$ 及 $0.5 \leq \gamma \leq 2$ ,

$$[0027] \alpha = 1.5a / (1.5(b+f) + c + d) \quad (2)$$

$$[0028] \beta = 1.5(b+f) / (c+d) \quad (3)$$

$$[0029] \gamma = d/c \quad (4)。$$

[0030] [2]根据[1]所述的流化床氨氧化反应催化剂,其中,前述X为铷。

[0031] [3]根据[1]或[2]所述的流化床氨氧化反应催化剂,其中,由各元素的前述原子比利用下述式(5)算出的 $\delta$ 满足 $1.1 \leq \delta \leq 3.0$ ,

[0032]  $\delta = e/a$  (5)。

[0033] [4]一种流化床氨氧化反应催化剂的制造方法,其为制造上述[1]~[3]中任一项所述的流化床氨氧化反应催化剂的方法,其包括:

[0034] 制造原料浆料的第一工序;

[0035] 将该原料浆料喷雾干燥、得到干燥颗粒的第二工序;和

[0036] 将该干燥颗粒焙烧的第三工序,

[0037] 前述第一工序中,将一次颗粒的平均颗粒直径为5nm以上且不足50nm并且一次颗粒的粒径分布中相对于平均颗粒直径的标准偏差不足30%的硅溶胶用作前述二氧化硅的原料。

[0038] [5]一种丙烯腈的制造方法,其使用[1]~[3]中任一项所述的流化床氨氧化反应催化剂。

[0039] 发明的效果

[0040] 若使用本发明的流化床氨氧化反应催化剂则在利用丙烯的氨氧化反应制造丙烯腈时,可以在不使用相对于丙烯过量的氨的条件下,以高收率且长期稳定地生产丙烯腈。

## 具体实施方式

[0041] 以下对于用于实施本发明的方式(以下仅称为“本实施方式”)进行详细说明。以下的本实施方式为用于说明本发明的例示,宗旨并非在于将本发明限定于以下的内容。本发明可以在其主旨的范围内进行各种变形来实施。

[0042] [催化剂的组成]

[0043] 本实施方式的流化床氨氧化反应催化剂,其含有二氧化硅和金属氧化物,该二氧化硅和金属氧化物的复合体用下述通式(1)表示,

[0044]  $Mo_{12}Bi_aFe_bNi_cCo_dCe_eCr_fX_gO_h / (SiO_2)_A$  (1)

[0045] 通式(1)中,Mo表示钼,Bi表示铋,Fe表示铁,Ni表示镍,Co表示钴,Ce表示铈,Cr表示铬,X表示选自由钾、铷和铯组成的组中的至少一种元素, $SiO_2$ 表示二氧化硅,a、b、c、d、e、f、g和h表示各元素的原子比,满足 $0.1 \leq a \leq 1$ 、 $1 \leq b \leq 3$ 、 $1 \leq c \leq 6.5$ 、 $1 \leq d \leq 6.5$ 、 $0.2 \leq e \leq 1.2$ 、 $f \leq 0.05$ 、和 $0.05 \leq g \leq 1$ ,h为满足除了二氧化硅之外的各构成元素的原子价的氧原子的原子比,A表示前述复合体中的二氧化硅的含量(质量%),满足 $35 \leq A \leq 48$ ,由各元素的原子比利用下述式(2)、(3)及(4)算出的 $\alpha$ 、 $\beta$ 和 $\gamma$ 的值满足 $0.03 \leq \alpha \leq 0.08$ 、 $0.2 \leq \beta \leq 0.4$ 及 $0.5 \leq \gamma \leq 2$ ,

[0046]  $\alpha = 1.5a / (1.5(b+f) + c + d)$  (2)

[0047]  $\beta = 1.5(b+f) / (c+d)$  (3)

[0048]  $\gamma = d/c$  (4)。

[0049] 由于如上所述构成,本实施方式的流化床氨氧化反应催化剂,在利用丙烯的氨氧化反应制造丙烯腈时,可以在不使用相对于丙烯过量的氨的条件下,以高收率并且长期稳定地生产丙烯腈。

[0050] 本实施方式的流化床氨氧化反应催化剂,由上述式(1)所示的组成可知,除了Cr的

原子比f设为0.05以下之外,X为选自由钾、铷和铯组成的组中的至少一种元素,其原子比处于 $0.05 \leq g \leq 1$ 的范围内,钼、铋、铁、钴、镍、铈中的任意一种的原子比也超过0.1,因此可以说具有对于由至少7种金属元素构成的金属氧化物加入二氧化硅而成的复合体。

[0051] 各元素分别具备作为催化剂发挥功能上的作用,可以替代该元素所具有的功能的元素、不能替代的元素、带来功能的辅助性的作用的元素等根据该催化剂的元素构成、组成适当选择性地加入为宜的元素和组成比率变化。需要说明的是,对于各元素比,可以由催化剂的原料投料比特定。另外,催化剂的元素组成和二氧化硅载体量(质量%)可以通过利用荧光X射线装置的定量分析测定来确认。例如使用Rigaku Corporation制ZSX100e荧光X射线装置(灯管:Rh-4KW、分光晶体:LiF、PET、Ge、RX25),基于修正各元素的基质效果的标准曲线,进行催化剂样品的定量分析。通过这种分析得到的值与设计上的投料组成和二氧化硅载体量(质量%)大致一致。即,除了使用前的催化剂组成之外,对于使用中的催化剂组成也可以通过使用上述测定方法来求出。

[0052] 钼成为在形成金属氧化物上的主要元素。钼形成与其它金属的复合氧化物体,具有促进氨氧化反应的功能,在构成本实施方式的流化床氨氧化反应催化剂的金属元素之中含量最多。

[0053] 铋成为与钼、铁、铈形成复合氧化物,形成丙烯的吸附反应场的元素。若铋少则丙烯的吸附反应场失去,丙烯的活性以及丙烯腈的收率降低。另外,若过多则丙烯的分解活性升高,对丙烯腈的选择性的反应降低。因此,钼原子比设为12的情况下,铋的原子比a处于 $0.1 \leq a \leq 1$ 的范围内。从与上述相同的观点考虑,优选处于 $0.2 \leq a \leq 0.8$ 的范围内、更优选处于 $0.3 \leq a \leq 0.7$ 的范围内。

[0054] 推测铁在丙烯的吸附反应场,具有促进催化剂的还原、氧化能力的功能。丙烯被氨氧化时催化剂中的晶格氧被消耗,催化剂受到还原作用。若继续原样的反应则催化剂中的氧消失,氨氧化反应不会进行的同时催化剂还原劣化。因此,需要将气相中的氧引进到催化剂、抑制催化剂的还原劣化的功能,推测铁承担这种作用。另外,其原子比若少则不能充分发挥功能,若多则催化剂的氧化能力升高,因此丙烯的分解活性升高,对丙烯腈的选择率降低。从上述观点考虑,作为铁的适当原子比b,处于 $1 \leq b \leq 3$ 的范围内、优选处于 $1 \leq b \leq 2.5$ 的范围内、更优选处于 $1 \leq b \leq 2$ 的范围内。

[0055] 推测镍具有有助于铁的功能的作用。推测通过催化剂的还原、氧化作用而铁的原子价形成2价、3价的形态时,镍以2价形式存在,具有使催化剂的还原氧化作用稳定化的作用。从上述观点考虑,其适当原子比c处于 $1 \leq c \leq 6.5$ 的范围内、优选处于 $1 \leq c \leq 6$ 的范围内、更优选处于 $1.5 \leq c \leq 5$ 的范围内。

[0056] 推测钴具有与镍相同的功能。但是,镍和钼的复合氧化物体由于冲击而晶体结构容易变化,与此相对地,钴和钼的复合氧化物体的晶体结构稳定,随着钴的导入而实现长期使用下的晶体结构的稳定化,反应稳定性也升高。另一方面,钴与镍相比,容易与铁形成复合氧化物体,也具有抑制铁的有效作用的功能,因此与其它元素同样地存在适当范围。从上述观点考虑,其适当原子比d处于 $1 \leq d \leq 6.5$ 的范围内、优选处于 $1 \leq d \leq 6$ 的范围内、更优选处于 $1.5 \leq d \leq 5$ 的范围内。

[0057] 铈具有提高复合氧化物体的结构稳定性的效果。催化剂在反应下受到反应温度的影响,若热稳定性低则在催化剂颗粒内部产生金属元素的移动,有可能影响到性能降低。特

别是钼酸铋的复合氧化物的塔曼温度低、反应条件下的结构稳定性低。推测铈在复合氧化物中具有使结构稳定化的同时热稳定性升高、抑制催化剂颗粒内的金属元素移动的功能。从上述观点考虑,铈的适当原子比 $e$ 处于 $0.2 \leq e \leq 1.2$ 的范围内、优选处于 $0.4 \leq e \leq 1$ 的范围内、更优选处于 $0.6 \leq e \leq 1$ 的范围内。

[0058] 推测铬为作用于铁的元素。推测通过催化剂的还原氧化作用而铁的原子价形成2价、3价的形态时,铬以3价形式存在,具有抑制铁的分解活性的功能。若铬进入到催化剂系则作为反应分解物的 $CO_x$ 减少,对丙烯腈的选择性能升高。但是若进入多则还原氧化作用的功能变差,在长期使用下存在活性缓慢降低的倾向。在以实用的观点实现长期稳定化上的适当原子比 $f$ 为 $f \leq 0.05$ 、优选 $f \leq 0.03$ 。另外,为了仅提高催化剂寿命的情况下,优选 $f = 0$ 。

[0059] X所示的碱金属具有控制催化剂的丙烯活性的功能。根据钾、铷、铯的各元素,在调整活性上的适当原子比 $g$ 变化,但是总的说来,处于 $0.05 \leq g \leq 1$ 的范围内。若碱金属少则丙烯活性高,但是丙烯和生成物的分解活性也升高,丙烯腈的收率降低。另一方面若多则存在丙烯腈的收率升高的倾向,但是若过多则丙烯活性降低,并且在生成丙烯腈上也弄坏良好的活性点,因此需要使用适当的量。从上述观点考虑,X的适当原子比 $g$ 优选处于 $0.05 \leq g \leq 0.7$ 的范围内、更优选处于 $0.05 \leq g \leq 0.5$ 的范围内。

[0060] 可以认为,本实施方式的流化床氨氧化反应催化剂中的各元素,如前文所述分别具备各种作用,存在可以替代该元素所具有的功能的元素、不能替代的元素、带来功能的辅助性的作用的元素等。通过设计可以平衡良好地发挥各元素的各种功能的催化剂,能够以高收率且长期稳定地得到目的生成物。式(2)、(3)和(4)所示的参数满足的关系,是为了制造具有所希望性能的催化剂将在设计催化剂上的本发明人等的技术思想数式化而成的。具体而言,基于以下的技术思想。

[0061] 上述式(2)所示的 $\alpha$ 表示形成成为丙烯的吸附反应场的复合氧化物的元素、与在该反应场形成具有稳定地保持反应的功能的复合氧化物的元素之比。若反应点数多则在该反应点稳定地保持反应的物质的量也增加。具体而言,在由丙烯生成丙烯腈的反应中作为主体地发挥功能的钼酸铋的量、与在该反应中具有将被消耗的催化剂中的晶格氧由气相分子氧供给到催化剂中的功能的铁、铬、镍、钴的关系,对于在丙烯反应中以高收率且长期稳定地制造丙烯腈而言是重要的。由此, $\alpha$ 满足 $0.03 \leq \alpha \leq 0.08$ 的条件、优选满足 $0.04 \leq \alpha \leq 0.08$ 的条件、更优选满足 $0.05 \leq \alpha \leq 0.08$ 的条件。若 $\alpha$ 不足0.03则催化剂的反应活性降低,进而腈化的反应也难以进行,因此对丙烯腈的选择率降低,丙烯腈的收率降低。特别是在长期使用催化剂上,反应场减少导致经时性的性能降低。另一方面,若 $\alpha$ 超过0.08则虽然不会形成 $\alpha$ 低时那样的低活性,但是在反应中副产物一氧化碳、二氧化碳增加,丙烯腈的收率降低。由此暗示了丙烯的分解活性升高。

[0062] 需要说明的是,铋、铁和铬元素的原子比乘以系数1.5是由于,可以推测,相对于钼1摩尔形成1.5摩尔的复合氧化物。另一方面,镍、钴相对于钼1摩尔形成1摩尔的复合氧化物,因此系数设为1。

[0063] 接着,上述式(3)所示的 $\beta$ 影响到催化剂的氧化还原作用。可以认为,催化剂中的晶格氧被反应消耗,另一方面,将处于气相中的分子状氧引进到催化剂中的效果存在于铁的复合氧化物。具体而言,可以推测,具有3价铁的钼酸铁被还原为具有2价铁的钼酸铁,相反地具有2价铁的钼酸铁被氧化为具有3价铁的钼酸铁,由此反复进行催化剂的还原氧化的

同时,将催化剂中的氧保持恒定。进而推测铬对于具有3价铁的钼酸铁的结构稳定化是有效的,镍、钴的钼酸盐对于辅助具有2价铁的钼酸铁的结构稳定化和功能的效果发挥作用。因此, $\beta$ 的值表示调整还原氧化作用的元素平衡,对于赋予催化剂性能的效果,是重要的因子。因此,作为 $\beta$ 的适当范围,满足 $0.2 \leq \beta \leq 0.4$ 的条件、 $\beta$ 优选满足 $0.2 \leq \beta \leq 0.38$ 的条件、更优选满足 $0.24 \leq \beta \leq 0.35$ 的条件。若 $\beta$ 不足0.2则活性过度降低。另一方面,若 $\beta$ 超过0.4则目的生成物的收率降低。

[0064] 接着,上述式(4)所示的 $\gamma$ 表示钴与镍之比。可以推测,任意一种元素都具有使铁的还原、氧化作用稳定化的功能。但是,镍在晶体结构的稳定性方面,耐冲击性弱,由于在流化床反应产生的催化剂之间的碰撞、与反应器壁面的碰撞、与气体的接触等冲击而产生晶体变化,存在反应活性降低的因素。另一方面,钴与镍相对地,耐冲击性强,对于晶体稳定化表现出效果。另外,与铁的相互作用强、具有抑制铁所具有的分解活性的功能,暗示了也具有丙烯腈的收率提高效果。但是,钴也若量增加则与铁的固溶化加剧或者产生经时变化,而过度抑制铁的功能,有可能导致性能降低。因此,钴与镍之比,对于高收率地、更长时间稳定地得到丙烯腈而言是重要的因素,作为其适当范围,满足 $0.5 \leq \gamma \leq 2$ 的条件、 $\gamma$ 优选满足 $0.6 \leq \gamma \leq 1.9$ 的条件、更优选满足 $0.7 \leq \gamma \leq 1.8$ 的条件。

[0065] 本实施方式的流化床氨氧化反应催化剂中,如前述式(1)所示那样,二氧化硅的含量A(质量%)为35~48。二氧化硅在催化剂中所占的质量比,不仅在流化床反应中使用时得到重要的催化剂的形状、强度上成为重要因子,而且作为用于得到高的反应性的因素也是重要的。若二氧化硅的量少则不仅难以形成作为流化床催化剂所需要的球状颗粒,颗粒表面的平滑性也降低,而且耐磨耗强度、抗压强度也降低。另一方面,若二氧化硅的量增多则丙烯腈的收率降低等反应性降低。从上述的观点考虑,上述A优选为35~45、更优选38~45、进一步优选38~43。

[0066] 在本实施方式的流化床氨氧化反应催化剂中,作为碱金属,可以包括钾、铷、铯,但是其中优选为铷。按照钾、铷、铯的顺序,活性影响的程度增大,通过由钾改变为铷、铯,所使用的量也减少。需要说明的是,根据碱金属的种类,丙烯腈的选择性发现变化,与钾相比铯、与铯相比铷,存在丙烯腈的选择性优异的倾向。使用铷作为X时的铷的适当原子比*i*优选处于0.05~0.3的范围内、更优选处于0.1~0.20的范围内。

[0067] 本实施方式的流化床氨氧化反应催化剂,将前述铷的原子比*a*和铯的原子比*e*的值代入到下述式(5)的情况下,优选满足 $1.1 \leq \delta \leq 3.0$ 的关系。

$$[0068] \quad \delta = e/a \quad (5)$$

[0069] 铷的原子比*a*与铯原子比*e*的关系影响到丙烯腈的收率和催化剂的寿命性能。铷成为与钼、铁、铈形成复合氧化物,从而形成丙烯的吸附反应场的元素。铷若少则失去丙烯的吸附反应场、丙烯的活性以及丙烯腈的收率降低,因此在以高收率得到丙烯腈上成为必须的元素。另一方面可知,在表现出合适反应的复合氧化物之中,铷与钼的复合氧化物的热稳定性低。若热稳定性低则在长期反应条件下复合氧化物的晶体结构产生变化,或者在催化剂颗粒内产生元素移动等,导致催化剂性能的变化。因此,为了得到长期稳定的催化剂,优选实现催化剂的晶体结构的稳定化。铈,与铷和钼的复合氧化物体发挥作用而具有提高热稳定性的功能。另一方面,铈具有丙烯的分解活性,若过多加入则对丙烯腈的选择性有可能降低。也就是说,对于热稳定性提高了的催化剂而言,为了以高收率得到丙烯腈,铷和铈的



原子比 $\delta$ 是重要的, $\delta$ 为1.1以上的情况下,存在充分的热稳定性得以确保、充分的催化剂的寿命性能得以确保的倾向; $\delta$ 为3以下的情况下,存在可以防止丙烯腈的收率降低的倾向。从上述的观点考虑, $\delta$ 更优选满足 $1.5 \leq \delta \leq 2.5$ 的关系、进一步优选满足 $1.8 \leq \delta \leq 2.5$ 的关系。

[0070] 本实施方式的流化床氨氧化反应催化剂,在将构成催化剂的成分的各金属元素的原子比代入到下述式(6)的情况下,优选 $\epsilon$ 满足 $-1 \leq \epsilon \leq 1.5$ 的关系。

$$[0071] \quad \epsilon = 12 - 1.5(a+b+e+f) - c - d \quad (6)$$

[0072]  $\epsilon$ 表示作为氧化钼没有形成钼的复合氧化物部分的钼的原子比率,在进一步提高催化剂性能上是重要的。 $\epsilon$ 为-1以上的情况下,可以防止由于不能与钼元素形成复合氧化物的金属元素的增加所导致的分解活性的增加,因此存在可以进一步防止目的生成物的反应选择性降低的倾向。另一方面, $\epsilon$ 为1.5以下的情况下,存在下述倾向:可以有效地防止氧化钼的量增加、催化剂形状变差或者反应时氧化钼由催化剂颗粒析出、流动性变差等操作性上的问题。如此,从使反应性和操作性这两者良好的观点考虑,利用上述式(6)计算的 $\epsilon$ 优选满足 $-1 \leq \epsilon \leq 1.5$ 的关系、更优选满足 $-0.5 \leq \epsilon \leq 1$ 的关系。由此,形成耐磨耗强度、颗粒形状等操作性更加良好的工业上实用性优异的催化剂,进而存在可以长期维持反应性能的稳定性的倾向。

[0073] [催化剂的物理特性]

[0074] 本实施方式的流化床氨氧化反应催化剂用于流化床氨氧化反应。本实施方式中,催化剂形状优选为球形。另外,催化剂颗粒的平均粒径优选处于 $40 \sim 70 \mu\text{m}$ 的范围内、更优选处于 $45 \sim 65 \mu\text{m}$ 的范围内。作为粒径分布,颗粒直径 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ 的催化剂颗粒的量相对于该催化剂的总质量优选为 $90 \sim 100$ 质量%。另外,相对于全部颗粒所占的体积的 $45 \mu\text{m}$ 以下的颗粒所占的体积率优选处于 $10 \sim 50\%$ 的范围内、更优选处于 $15 \sim 35\%$ 的范围内。

[0075] 另外,本实施方式的流化床氨氧化反应催化剂优选作为流化床催化剂的耐磨耗强度优异。特别是流化床催化剂优选具备不会由于反应器内的催化剂之间的接触、与反应器壁面的碰撞、与气体的接触等冲击而催化剂颗粒磨耗或者破碎的耐磨耗强度,从上述观点考虑,本实施方式的流化床氨氧化反应催化剂优选流化床催化剂在磨耗试验(利用“Test Method for Synthetic Fluid Cracking Catalyst”(American Cyanamid Co.Ltd.6/31-4m-1/57)中记载的方法进行的试验)中的磨耗损失为 $2.5\%$ 以下。上述磨耗损失可以通过后述的实施例中记载的方法测定。

[0076] 进而,本实施方式的流化床氨氧化反应催化剂的表观比重优选处于 $0.85 \sim 1.15 \text{g/cc}$ 的范围内、更优选处于 $0.96 \sim 1.10$ 的范围内、最优选处于 $0.99 \sim 1.05$ 的范围内。催化剂的表观比重为 $0.85 \text{g/cc}$ 以上的情况下,存在可以降低投入到反应器时的催化剂的高膨松性的影响、可以降低所需要的反应器的容积的倾向,除此之外存在可以有效地防止由反应器飞散到外部的催化剂量增加而产生催化剂损失的倾向。另外,催化剂的表观比重为 $1.15 \text{g/cc}$ 以下的情况下,存在可以确保催化剂的良好的流动状态、可以有效地防止反应性能降低的倾向。上述表观比重可以通过后述的实施例中记载的方法测定。

[0077] [催化剂的制造方法]

[0078] 对于本实施方式的流化床氨氧化反应催化剂的制造方法没有特别限定,可以通过公知的方法来得到,例如包括:制造原料浆料的第一工序;将该原料浆料喷雾干燥、得到干燥颗粒的第二工序;和将第二工序中得到的该干燥颗粒焙烧的第三工序的方法。

[0079] 第一工序中,调制催化剂原料得到原料浆料。在此,作为钼、铋、铁、镍、钴、铈、铬、钾、铷、铯的各元素的元素源,不限于以下,可列举出例如可溶于水或硝酸的铵盐、硝酸盐、盐酸盐、硫酸盐、有机酸盐等。作为钼的原料,优选为铵盐,作为铋、铁、镍、钴、铈、铬、钾、铷、铯的各元素的元素源,优选为硝酸盐。

[0080] 另一方面,作为载体的原料,可以使用硅溶胶。作为硅溶胶,在纯度、杂质量、pH、粒径等方面可以使用各种种类,不限于一种硅溶胶,也可以将两种以上硅溶胶混合来使用。它们之中,作为杂质含有铝的硅溶胶的情况下,使用优选相对于硅100原子含有0.04原子以下的铝的硅溶胶、更优选相对于硅100原子含有0.02原子以下的铝的硅溶胶。对于二氧化硅的pH而言,由于影响到原料浆料的粘性,因此根据所使用的金属盐的量、pH适当选择即可。

[0081] 另外,对于硅溶胶的粒径而言,优选使用一次颗粒的平均颗粒直径处于5~50nm的范围内的硅溶胶,进一步优选使用该一次粒径的粒径分布中相对于平均颗粒直径的标准偏差不足30%的硅溶胶。

[0082] 本实施方式中,通过将一次颗粒的平均直径和粒径分布已知的多种硅溶胶适当混合等,可以将所得到的硅溶胶的平均颗粒直径和标准偏差调整到上述范围内。

[0083] 通过控制硅溶胶的一次颗粒,将流化床氨氧化反应催化剂的比表面积、孔容积、孔径分布等适当化,作为结果,存在反应性提高的倾向。进而若根据流化床氨氧化反应催化剂的强度、对实用性的影响则更优选使用一次颗粒的平均颗粒直径为8~35nm、并且一次颗粒的粒径分布中相对于平均颗粒直径的标准偏差不足30%的硅溶胶。

[0084] 已知现有技术中,若硅溶胶的一次颗粒的平均粒径过小则催化剂的反应性降低,若过大则催化剂的破碎强度、压缩强度、耐磨耗性等实用性降低。因此例如在专利文献1中提出了将平均粒径为20~50nm的硅溶胶和平均粒径更小、为5~20nm的硅溶胶混合。

[0085] 根据上述提案,若将平均粒径不同的硅溶胶混合则在一次颗粒的粒径分布中,相对于平均颗粒直径的标准偏差增大。但是,在二氧化硅的一次颗粒的粒径分布中,相对于平均颗粒直径的标准偏差对于存在于催化剂颗粒内的金属氧化物和二氧化硅的构成造成影响,本来若过大则反应稳定性、长期使用中的结构稳定性降低,因此应该优选小。本实施方式的流化床氨氧化反应催化剂中,通过形成前述的催化剂组成,即使在硅溶胶的一次颗粒的平均粒径小的情况下,也几乎没有反应性降低。因此,在具有前述组成的流化床氨氧化反应催化剂中,使用平均粒径小、并且标准偏差小的硅溶胶,由此不会牺牲反应性,而可以提高表观比重、提高磨耗强度、进而提高长期使用中的结构稳定性。

[0086] 需要说明的是,硅溶胶的一次颗粒的平均直径可以利用BET法、电子显微镜法等求出,硅溶胶的一次颗粒的粒径分布可以利用电子显微镜法等公知的方法求出。

[0087] 需要说明的是,上述的本实施方式中的一次颗粒的平均直径的数值是利用BET吸附等温式(Brunauer-Emment-Telleradsorption isotherm)求出的。具体而言,硅溶胶的情况下,在100~200℃的温度下使作为溶胶的分散介质的水蒸发制成粉体后,在液态氮温度下饱和吸附氮,由返回到室温时的氮的解吸量算出粉体的比表面积 $S$  ( $m^2/g$ )。接着将硅溶胶的一次颗粒假定为全部相同直径 $D$  (nm)的球形,若将硅溶胶中的二氧化硅颗粒(无定形二氧化硅)的比重( $\rho$ )设为2.2、每1g的二氧化硅颗粒的个数设为 $n$ 则直径 $D$  (nm)可以利用下述式求出。

[0088]  $1/\rho = 4/3 \times \pi \times (D \times 10^{-7}/2)^3 \times n$

[0089]  $S=4 \times \pi \times (D \times 10^{-9}/2)^2 \times n$

[0090] 因此,  $D=6000/(\rho \times S)$

[0091] 另外,上述的本实施方式中的硅溶胶的一次颗粒的粒径分布中的标准偏差的数值是基于利用电子显微镜法求出的粒径分布得到的。具体而言,由利用电子显微镜拍摄的硅溶胶的照片求出各颗粒的直径和个数,在统计上求出粒径分布。将由该粒径分布由各颗粒的直径的值和平均值计算偏差、求出其平方的总和再除以数据数(颗粒数)得到的值定义为方差,将该值的平方根用作标准偏差。

[0092] 标准偏差 =  $\sqrt{((\text{各颗粒的粒径的测定值}-\text{平均粒径})^2\text{-之和}/\text{数据数})}$

[0093] 该标准偏差为数据的偏差的基准,值大时意味着数据分布不均。即,意味着由平均值的偏移大。本实施方式中,该标准偏差除以一次颗粒的平均粒径得到的值以百分率表示,作为标准偏差的大小的基准。

[0094] 作为原料浆料的调制方法,没有特别限定,例如如下所述。首先,将溶解于水的钼的铵盐添加到硅溶胶。接着向其中加入铋、铁、镍、钴、铈、铬、钾、铷、铯等各元素的元素源的硝酸盐溶解于水或硝酸水溶液而成的溶液,由此可以得到浆料。

[0095] 需要说明的是,对于上述的原料浆料的调制方法,可以改变各元素源的添加步骤,或者调整硝酸浓度、将氨水添加到浆料(硅溶胶)中将浆料的pH、粘度改质。另外,也可以适当添加聚乙二醇、甲基纤维素、聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺等水溶性聚合物、胺类;氨基羧酸类;草酸、丙二酸、琥珀酸等多元羧酸;乙醇酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸等有机酸。其中,对于丙烯活性提高、丙烯腈收率提高有效而言,优选加入有机酸、更优选加入草酸、酒石酸。作为加入上述有机酸的步骤,既可以向上述硅溶胶中加入,也可以向上述硝酸水溶液中加入。另外,既可以向钼的水溶液中加入,也可以向最终的浆料中加入。其中,优选向硅溶胶中加入。

[0096] 接着,第二工序中,将上述第一工序中得到的原料浆料喷雾干燥、得到作为催化剂前体的球状的干燥颗粒。对于原料浆料的喷雾化没有特别限定,例如可以通过通常工业上实施的离心方式、二流体喷嘴方式、和高压喷嘴方式等方法进行,但是特别优选以离心方式进行。作为喷雾干燥的热源,没有特别限定,可列举出例如蒸汽、电热器等,使用了通过该热源加热的空气的干燥机入口的温度优选为100~400℃、更优选150~300℃。

[0097] 第三工序中,通过将第二工序中得到的干燥颗粒焙烧,得到所希望的催化剂组合物。该第三工序中,根据需要例如在150~500℃下进行干燥颗粒的前焙烧,然后在优选500~730℃、更优选550~730℃的温度范围内进行1~20小时正式焙烧。焙烧可以使用回转炉、隧道炉、马弗炉等焙烧炉进行。

[0098] [丙烯腈的制造方法]

[0099] 本实施方式的丙烯腈的制造方法,使用本实施方式的流化床氨氧化反应的催化剂。即,使丙烯、分子状氧和氨在本实施方式的流化床氨氧化反应的催化剂的存在下进行氨氧化反应,可以制造丙烯腈。本实施方式的丙烯腈的制造方法在通常使用的流化床反应器内进行。原料的丙烯和氨无需为高纯度,可以使用工业等级的原料。另外,作为分子状氧源,通常优选使用空气,但是也可以使用将氧与空气混合等而升高了氧浓度的气体。

[0100] 对于本实施方式的丙烯腈的制造方法中的分子状氧源为空气时的原料气体的组成而言,相对于丙烯的氨及空气的摩尔比,按丙烯/氨/空气之比计优选处于1/(0.8~1.4)/

(7~12)的范围内、更优选处于 $1/(0.9\sim 1.3)/(8\sim 11)$ 的范围内。

[0101] 本实施方式的丙烯腈的制造方法中的反应温度优选处于 $350\sim 550^{\circ}\text{C}$ 的范围内、更优选处于 $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ 的范围内。反应压力优选处于微减压 $\sim 0.3\text{MPa}$ 的范围内。原料气体与催化剂的接触时间优选为 $0.5\sim 20$ (秒 $\cdot\text{g}/\text{cc}$ )、更优选 $1\sim 10$ (秒 $\cdot\text{g}/\text{cc}$ )。

[0102] 实施例

[0103] 以下列举出实施例对于本实施方式进行更具体说明,但是本实施方式不被这些实施例任何限定。另外,各种物性的评价方法如下述所述。

[0104] (催化剂的反应性能评价)

[0105] 作为反应装置,使用外径 $23\text{mm}$ 的Pyrex(注册商标)玻璃制流化床反应管。反应温度 $T$ 设为 $430^{\circ}\text{C}$ 、反应压力 $P$ 设为 $0.17\text{MPa}$ 、填充催化剂量 $W$ 设为 $40\sim 60\text{g}$ 、全部供给气体量 $F$ 设为 $250\sim 450\text{cc}/\text{秒}$ (NTP换算)条件。另外,所供给的原料气体的组成,丙烯/氨/空气的摩尔比设为 $1/(0.7\sim 1.4)/(8.0\sim 13.5)$ ,以反应气体中的未反应氨浓度为 $0.5\%$ 左右、未反应氧浓度为 $0.2\%$ 以下的方式在上述范围内适当变更供给气体组成来实施反应。原料气体的组成如表2所示。由原料供给开始24小时后,对于300小时后的反应气体使用岛津制作所制GC14B利用气相色谱进行分析,评价催化剂的初始反应性能和寿命性能。需要说明的是,在实施例和比较例中,接触时间、以及为了表示反应成绩而使用的转化率、选择率和收率为利用下述式定义的值。

[0106] 接触时间(秒 $\cdot\text{g}/\text{cc}$ ) =  $(W/F) \times 273 / (273+T) \times P / 0.10$

[0107] 丙烯的转化率(%) =  $M/L \times 100$

[0108] 丙烯腈的选择率(%) =  $N/M \times 100$

[0109] 丙烯腈的收率(%) =  $N/L \times 100$

[0110] 上述中, $L$ 表示所供给的丙烯的摩尔数、 $M$ 表示进行了反应的丙烯的摩尔数、 $N$ 表示所生成的丙烯腈的摩尔数,由所供给的丙烯的摩尔数减去反应气体中的丙烯的摩尔数得到的摩尔数作为进行了反应的丙烯的摩尔数。

[0111] (形状观察)

[0112] 使用Keyence的3D real surface view显微镜VE-9800S观察催化剂的形状。

[0113] (催化剂的粒径测定)

[0114] 使用堀场制作所制的激光衍射/散射式粒度分布测定装置LA-300测定催化剂的粒径。

[0115] (耐磨耗性强度测定)

[0116] 根据“Test Method for Synthetic Fluid Cracking Catalyst”(American Cyanamid Co.Ltd.6/31-4m-1/57)中记载的方法(以下称为“ACC法”),作为磨耗损失,进行催化剂的耐磨耗性强度(磨耗强度)的测定。

[0117] 磨耗强度以磨耗损失来评价,该磨耗损失为如下所述定义的值。

[0118] 磨耗损失(%) =  $R / (S-Q) \times 100$

[0119] 上述式中, $Q$ 设为在 $0\sim 5$ 小时期间磨耗飞散到外部的催化剂的质量(g)、 $R$ 设为通常在 $5\sim 20$ 小时期间磨耗飞散到外部的催化剂的质量(g)、 $S$ 设为供于试验的催化剂的质量(g)。

[0120] (耐磨耗性试验后的晶体测定)

[0121] 使用Bruker制多目的X射线衍射装置D8 Advance,测定前述的耐磨耗性强度测定后的催化剂样品。测定钼酸镍的β型晶相 $2\theta = 13.2 \pm 0.2^\circ$ 的衍射峰(h)和α型晶相 $2\theta = 14.3 \pm 0.2^\circ$ 的衍射峰(h)的强度,观测α型晶相化的有无。

[0122] (表观比重测定)

[0123] 使用Hosokawa Micron KK制粉末试验器,使筛选的催化剂通过漏斗落下到100cc的测量杯容器,容器形成一杯时,以不提供振动的方式将表面擦切来进行计量,通过质量/容量(g/cc)的计算来求出。

[0124] (硅溶胶的平均颗粒直径的测定)

[0125] 使用岛津制作所制自动比表面积测定装置GEMINI V2380,由进行了干燥处理的硅溶胶的比表面积的测定值求出平均颗粒直径。即,在 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 的温度下使作为硅溶胶的分散介质的水蒸发制成粉体后,在液态氮温度下饱和吸附氮,由返回到室温时的氮的解吸量算出粉体的比表面积 $S$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ )。进而,将硅溶胶的一次颗粒假定为全部相同直径 $D$  (nm)的球形,将硅溶胶中的二氧化硅颗粒(无定形二氧化硅)的比重( $\rho$ )设为2.2、每1g的二氧化硅颗粒的个数设为 $n$ ,利用下述式求出直径 $D$  (nm)。

$$[0126] \quad 1/\rho = 4/3 \times \pi \times (D \times 10^{-7}/2)^3 \times n$$

$$[0127] \quad S = 4 \times \pi \times (D \times 10^{-9}/2)^2 \times n$$

$$[0128] \quad \text{因此, } D = 6000 / (\rho \times S)$$

[0129] (硅溶胶的颗粒分布中的标准偏差的测定)

[0130] 使用日立制作所制场致发射形透过电子显微镜HF-2000对于试样进行电子显微镜观察,所述试样是将用纯化水稀释的硅溶胶滴加到粘贴有碳支承膜的网(grid)上并进行干燥而得到的。粒径分布和标准偏差的测定,通过以倍率20万倍获得3张变更了视野的照片,测定其中映现的硅溶胶颗粒约3000个的颗粒直径来求出。即,将由统计上得到的粒径分布中的各颗粒的直径的值和平均值计算偏差、求出其平方的总和再除以数据数(颗粒数)得到的值定义为方差,将该值的平方根用作标准偏差。

$$[0131] \quad \text{标准偏差} = \sqrt{((\text{各颗粒的粒径的测定值} - \text{平均粒径})^2 \text{之和} / \text{数据数})}$$

[0132] 该标准偏差为数据的偏差的基准,值大时意味着数据分布不均,即,意味着由平均值的偏移大。该标准偏差除以一次颗粒的平均粒径得到的值以百分率表示,作为标准偏差的大小的基准。

[0133] [实施例1]

[0134] 以表1的实施例1、2记载的各元素的原子比和二氧化硅的质量表示的催化剂如下所述制造。

[0135] 将含有二氧化硅一次颗粒的平均颗粒直径为12nm的 $\text{SiO}_2$  30质量%的水性硅溶胶666.7g、和含有二氧化硅一次颗粒的平均颗粒直径为41nm的 $\text{SiO}_2$  40质量%的水性硅溶胶500g混合,得到两种硅溶胶的混合液。需要说明的是,两种混合硅溶胶原料的一次粒径和粒径分布通过BET法和电子显微镜法求出,结果一次颗粒的平均颗粒直径为19.1nm、标准偏差为7.8nm、相对于平均颗粒直径的标准偏差的比率为41%。

[0136] 接着将8wt%草酸水溶液320g加入到搅拌中的上述硅溶胶的混合液,得到第一混合液。接着将在水870g中溶解486.2g的仲钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 而成的液体加入到上述第一混合液,得到第二混合液。接着将在16.6质量%浓度的硝酸400g中溶解28.09g的硝

酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、131.1g的硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、202.9g的硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、392.6g的硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、39.62g的硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、4.038g的硝酸铷 $[\text{RbNO}_3]$ 而得到的液体,加入到上述第二混合液,得到水性原料混合物(原料浆料)(第一工序)。

[0137] 接着使用设置于干燥器上部中央的具备盘型转子的喷雾装置,在入口温度约230℃、出口温度约120℃的条件下进行上述水性原料混合物的喷雾干燥,得到干燥颗粒(第二工序)。

[0138] 接着,对于上述干燥颗粒(催化剂前体),使用电炉,在空气气氛下、320℃实施2小时的前焙烧后,在空气气氛下、600℃实施2小时的正式焙烧(第三工序),最终得到841g的催化剂。

[0139] 所得到的催化剂的形状为实心球,得到平均粒径54 $\mu\text{m}$ 、表观比重0.98g/cc的结果。接着,使用该催化剂50g,以接触时间 $\Theta = 3.5$ (秒 $\cdot$ g/cc)进行丙烯的氨氧化反应。由反应开始24小时后的丙烯的转化率为99.2%、丙烯腈(表2中记载为“AN”)选择率为85.2%、丙烯腈收率为84.5%。

[0140] 另外,对于上述催化剂50g,根据ACC法测定耐磨耗性强度,结果磨耗损失(%)为1.1%。

[0141] 进而,对于耐磨耗性强度试验后的样品进行X射线衍射分析,结果确认了钼酸镍的晶相为 $\beta$ 型晶相、几乎没有 $\alpha$ 型晶相。

[0142] 催化剂组成(金属组成,二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )载体量, $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 的值)如表1所示,反应结果及物性测定结果如表2所示。

[0143] [实施例2]

[0144] 对于前述实施例1的丙烯的氨氧化反应,以仍然维持丙烯的转化率的方式将接触时间微调的同时继续反应,确认了300小时(Hr)后的反应性能。其结果,接触时间 $\Theta = 3.6$ (秒 $\cdot$ g/cc),丙烯的转化率为99.2%、丙烯腈(表2中记载为“AN”)选择率为85.0%、丙烯腈收率为84.3%,在分析的变动范围内反应性能大致稳定。反应结果如表2所示。

[0145] [实施例3]

[0146] 以表1的实施例3、4记载的各元素的原子比和二氧化硅的质量表示的催化剂如下所述制造。

[0147] 将含有二氧化硅一次颗粒的平均颗粒直径为12nm的 $\text{SiO}_2$  30质量%的水性硅溶胶666.7g、和含有二氧化硅一次颗粒的平均颗粒直径为41nm的 $\text{SiO}_2$  40质量%的水性硅溶胶500g混合,得到两种硅溶胶的混合液。需要说明的是,两种混合硅溶胶原料的一次粒径和粒径分布通过BET法和电子显微镜法求出,结果一次颗粒的平均颗粒直径为18.5nm、标准偏差为7.3nm、相对于平均颗粒直径的标准偏差的比率为39%。

[0148] 接着将8wt%草酸水溶液375g加入到搅拌中的上述硅溶胶的混合液,得到第一混合液。接着将在水870g中溶解489.7g的仲钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 而成的液体加入到上述第一混合液,得到第二混合液。接着将在16.6质量%浓度的硝酸400g中溶解33.95g的硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、169.8g的硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、204.4g的硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、306.9g的硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、59.87g的硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、4.745g的硝酸铷 $[\text{RbNO}_3]$ 而得到的液体,加入到上述第二混合液,得到水性原料混合物(原料浆料)(第

一工序)。

[0149] 接着使用设置于干燥器上部中央的具备盘型转子的喷雾装置,在入口温度约230℃、出口温度约120℃的条件下进行上述水性原料混合物的喷雾干燥,得到干燥颗粒(第二工序)。

[0150] 接着,对于上述干燥颗粒,使用电炉,在空气气氛下、320℃实施2小时的前焙烧后,在空气气氛下、580℃实施2小时的正式焙烧(第三工序),最终得到826g的催化剂。

[0151] 所得到的催化剂的形状为实心球,得到平均粒径53μm、表观比重0.97g/cc的结果。接着,使用该催化剂50g,以接触时间 $\Theta = 4.0$ (秒·g/cc)进行丙烯的氨氧化反应。由反应开始24小时后的丙烯的转化率为99.3%、丙烯腈(表2中记载为“AN”)选择率为85.4%、丙烯腈收率为84.8%。

[0152] 另外,对于上述催化剂50g,根据ACC法测定耐磨耗性强度,结果磨耗损失(%)为1.2%。

[0153] 进而,对于耐磨耗性强度试验后的样品进行X射线衍射分析,结果确认了钼酸镍的晶相为β型晶相、几乎没有α型晶相。

[0154] 催化剂组成(金属组成,二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)载体量,α、β、γ、δ的值)如表1所示,反应结果及物性测定结果如表2所示。

[0155] [实施例4]

[0156] 对于前述实施例3的丙烯的氨氧化反应,以仍然维持丙烯的转化率的方式将接触时间微调的同时继续反应,确认了300Hr后的反应性能。其结果,接触时间 $\Theta = 4.0$ (秒·g/cc),丙烯的转化率为99.1%、丙烯腈(表2中记载为“AN”)选择率为85.5%、丙烯腈收率为84.7%,在分析的变动范围内反应性能大致稳定。反应结果如表2所示。

[0157] [实施例5]

[0158] 以表1的实施例5、6记载的各元素的原子比和二氧化硅的质量表示的催化剂如下所述制造。

[0159] 将含有二氧化硅一次颗粒的平均颗粒直径为12nm的SiO<sub>2</sub> 30质量%的水性硅溶胶750g、和含有二氧化硅一次颗粒的平均颗粒直径为41nm的SiO<sub>2</sub> 40质量%的水性硅溶胶562.5g混合,得到两种硅溶胶的混合液。需要说明的是,两种混合硅溶胶原料的一次粒径和粒径分布通过BET法和电子显微镜法求出,结果一次颗粒的平均颗粒直径为18.1nm、标准偏差为7nm、相对于平均颗粒直径的标准偏差的比率为39%。

[0160] 接着将10wt%酒石酸水溶液200g加入到搅拌中的上述硅溶胶的混合液,得到第一混合液。接着将在水800g中溶解445.7g的仲钼酸铵[(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O]而成的液体加入到上述第一混合液,得到第二混合液。接着将在16.6质量%浓度的硝酸400g中溶解25.75g的硝酸铋[Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O]、120.2g的硝酸铁[Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O]、186g的硝酸镍[Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]、359.9g的硝酸钴[Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]、36.32g的硝酸铈[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O]、3.701g的硝酸铷[RbNO<sub>3</sub>]而得到的液体,加入到上述第二混合液,得到水性原料混合物(原料浆料)(第一工序)。

[0161] 接着使用设置于干燥器上部中央的具备盘型转子的喷雾装置,在入口温度约230℃、出口温度约120℃的条件下进行上述水性原料混合物的喷雾干燥,得到干燥颗粒(第二工序)。

[0162] 接着,对于上述干燥颗粒,使用电炉,在空气气氛下、320℃实施2小时的前焙烧后,在空气气氛下、610℃实施2小时的正式焙烧(第三工序),最终得到814g的催化剂。

[0163] 所得到的催化剂的形状为实心球,得到平均粒径54 $\mu\text{m}$ 、表观比重0.96g/cc的结果。接着,使用该催化剂50g,以接触时间 $\Theta = 3.6$ (秒 $\cdot$ g/cc)进行丙烯的氨氧化反应。由反应开始24小时后的丙烯的转化率为99.1%、丙烯腈(表2中记载为“AN”)选择率为85.2%、丙烯腈收率为84.4%。

[0164] 另外,对于上述催化剂50g,根据ACC法测定耐磨耗性强度,结果磨耗损失(%)为0.9%。

[0165] 进而,对于耐磨耗性强度试验后的样品进行X射线衍射分析,结果确认了钼酸镍的晶相为 $\beta$ 型晶相、几乎没有 $\alpha$ 型晶相。

[0166] 催化剂组成(金属组成,二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )载体量, $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 的值)如表1所示,反应结果及物性测定结果如表2所示。

[0167] [实施例6]

[0168] 对于前述实施例5的丙烯的氨氧化反应,以仍然维持丙烯的转化率的方式将接触时间微调整的同时继续反应,确认300Hr后的反应性能,可知接触时间 $\Theta = 3.8$ (秒 $\cdot$ g/cc),几乎没有变化,丙烯的转化率为99.2%、丙烯腈(表2中记载为“AN”)选择率为85.2%、丙烯腈收率为84.5%,大致为分析的变动范围内的值,得到催化剂的反应性能稳定的结果。反应结果如表2所示。

[0169] [实施例7]

[0170] 以表1的实施例7、8记载的各元素的原子比和二氧化硅的质量表示的催化剂如下所述制造。

[0171] 将含有二氧化硅一次颗粒的平均颗粒直径为12nm的 $\text{SiO}_2$  30质量%的水性硅溶胶1333g加入到搅拌混合槽并进行搅拌。需要说明的是,所使用的硅溶胶原料的一次粒径和粒径分布通过BET法和电子显微镜法求出,结果一次颗粒的平均颗粒直径为12nm、标准偏差为0.4nm、相对于平均颗粒直径的标准偏差的比率为3%。

[0172] 接着将8wt%草酸水溶液250g加入到搅拌中的上述硅溶胶的搅拌混合槽。接着将在水850g中溶解478.9g的仲钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 而成的液体加入到上述搅拌混合槽,得到混合液。接着将在16.6质量%浓度的硝酸400g中溶解44.26g的硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、138.4g的硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、266.4g的硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、233.4g的硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、92.69g的硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、5.634g的硝酸铷 $[\text{RbNO}_3]$ 而得到的液体,加入到上述搅拌混合槽,得到水性原料混合物(原料浆料)(第一工序)。

[0173] 接着使用设置于干燥器上部中央的具备盘型转子的喷雾装置,在入口温度约230℃、出口温度约120℃的条件下进行上述水性原料混合物的喷雾干燥,得到干燥颗粒(第二工序)。

[0174] 接着,对于上述干燥颗粒,使用电炉,在空气气氛下、320℃实施2小时的前焙烧后,在空气气氛下、590℃实施2小时的正式焙烧(第三工序),最终得到833g的催化剂。

[0175] 所得到的催化剂的形状为实心球,得到平均粒径53 $\mu\text{m}$ 、表观比重1.01g/cc的结果。接着,使用该催化剂50g,以接触时间 $\Theta = 3.7$ (秒 $\cdot$ g/cc)进行丙烯的氨氧化反应。由反应开始24小时后的丙烯的转化率为99.3%、丙烯腈(表2中记载为“AN”)选择率为85.5%、丙烯腈



收率为84.9%。

[0176] 另外,对于上述催化剂50g,根据ACC法测定耐磨耗性强度,结果磨耗损失(%)为0.4%、示出低的值。进而,对于耐磨耗性强度试验后的样品进行X射线衍射分析,结果确认了钼酸镍的晶相为 $\beta$ 型晶相、几乎没有 $\alpha$ 型晶相。

[0177] 催化剂组成(金属组成,二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )载体量, $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 的值)如表1所示,反应结果及物性测定结果如表2所示。

[0178] [实施例8]

[0179] 对于前述实施例7的丙烯的氨氧化反应,以仍然维持丙烯的转化率的方式将接触时间微调的同时继续反应,确认300Hr后的反应性能,可知接触时间 $\Theta = 3.6$ (秒 $\cdot$ g/cc),几乎没有变化,丙烯的转化率为99.2%、丙烯腈(表2中记载为“AN”)选择率为85.7%、丙烯腈收率为85.0%,大致为分析的变动范围内的值,得到催化剂的反应性能稳定的结果。反应结果如表2所示。

[0180] [实施例9]

[0181] 以表1的实施例9、10记载的各元素的原子比和二氧化硅的质量表示的催化剂如下所述制造。

[0182] 将含有二氧化硅一次颗粒的平均颗粒直径为12nm的 $\text{SiO}_2$  30质量%的水性硅溶胶1333g加入到搅拌混合槽并进行搅拌。需要说明的是,所使用的硅溶胶原料的一次粒径和粒径分布通过BET法和电子显微镜法求出,结果一次颗粒的平均颗粒直径为12.2nm、标准偏差为0.6nm、相对于平均颗粒直径的标准偏差的比率为5%。

[0183] 接着将8wt%草酸水溶液250g加入到搅拌中的上述硅溶胶的搅拌混合槽。接着将在水860g中溶解484.3g的仲钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 而成的液体加入到上述搅拌混合槽,得到混合液。接着将在16.6质量%浓度的硝酸400g中溶解39.17g的硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、149.3g的硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、235.8g的硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、269.7g的硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、78.94g的硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、5.028g的硝酸铷 $[\text{RbNO}_3]$ 而得到的液体,加入到上述搅拌混合槽,得到水性原料混合物(原料浆料)(第一工序)。

[0184] 接着使用设置于干燥器上部中央的具备盘型转子的喷雾装置,在入口温度约230 $^{\circ}\text{C}$ 、出口温度约120 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行上述水性原料混合物的喷雾干燥,得到干燥颗粒(第二工序)。

[0185] 接着,对于上述干燥颗粒,使用电炉,在空气气氛下、320 $^{\circ}\text{C}$ 实施2小时的前焙烧后,在空气气氛下、600 $^{\circ}\text{C}$ 实施2小时的正式焙烧(第三工序),最终得到838g的催化剂。

[0186] 所得到的催化剂的形状为实心球,得到平均粒径55 $\mu\text{m}$ 、表观比重1.03g/cc的结果。接着,使用该催化剂50g,以接触时间 $\Theta = 3.7$ (秒 $\cdot$ g/cc)进行丙烯的氨氧化反应。由反应开始24小时后的丙烯的转化率为99.2%、丙烯腈(表2中记载为“AN”)选择率为85.4%、丙烯腈收率为84.7%。

[0187] 另外,对于上述催化剂50g,根据ACC法测定耐磨耗性强度,结果磨耗损失(%)为0.3%、示出低的值。

[0188] 进而,对于耐磨耗性强度试验后的样品进行X射线衍射分析,结果确认了钼酸镍的晶相为 $\beta$ 型晶相、几乎没有 $\alpha$ 型晶相。

[0189] 催化剂组成(金属组成,二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )载体量, $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 的值)如表1所示,反应

结果及物性测定结果如表2所示。

[0190] [实施例10]

[0191] 对于前述实施例9的丙烯的氨氧化反应,以仍然维持丙烯的转化率的方式将接触时间微调的同时继续反应,确认300Hr后的反应性能,可知接触时间 $\Theta = 3.6$ (秒·g/cc),几乎没有变化,丙烯的转化率为99.1%、丙烯腈(表2中记载为“AN”)选择率为85.3%、丙烯腈收率为84.5%,大致为分析的变动范围内的值,得到催化剂的反应性能稳定的结果。反应结果如表2所示。

[0192] [实施例11]

[0193] 以表1的实施例11、12记载的各元素的原子比和二氧化硅的质量表示的催化剂如下所述制造。

[0194] 将含有二氧化硅一次颗粒的平均颗粒直径为12nm的SiO<sub>2</sub> 30质量%的水性硅溶胶1333g加入到搅拌混合槽并进行搅拌。需要说明的是,所使用的硅溶胶原料的一次粒径和粒径分布通过BET法和电子显微镜法求出,结果一次颗粒的平均颗粒直径为11.8nm、标准偏差为0.5nm、相对于平均颗粒直径的标准偏差的比率为4%。

[0195] 接着将8wt%草酸水溶液250g加入到搅拌中的上述硅溶胶的搅拌混合槽。接着将在水860g中溶解480.1g的仲钼酸铵[(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O]而成的液体加入到上述搅拌混合槽,得到混合液。接着将在16.6质量%浓度的硝酸400g中溶解38.82g的硝酸铋[Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O]、148.0g的硝酸铁[Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O]、233.7g的硝酸镍[Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]、267.3g的硝酸钴[Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]、78.24g的硝酸铈[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O]、11.43g的硝酸钾[KNO<sub>3</sub>]、4.43g的硝酸铯[C<sub>s</sub>NO<sub>3</sub>]而得到的液体,加入到上述搅拌混合槽,得到水性原料混合物(原料浆料)(第一工序)。

[0196] 接着使用设置于干燥器上部中央的具备盘型转子的喷雾装置,在入口温度约230℃、出口温度约120℃的条件下进行上述水性原料混合物的喷雾干燥,得到干燥颗粒(第二工序)。

[0197] 接着,对于上述干燥颗粒,使用电炉,在空气气氛下、320℃实施2小时的前焙烧后,在空气气氛下、600℃实施2小时的正式焙烧(第三工序),最终得到818g的催化剂。

[0198] 所得到的催化剂的形状为实心球,得到平均粒径52μm、表观比重1.04g/cc的结果。接着,使用该催化剂50g,以接触时间 $\Theta = 3.9$ (秒·g/cc)进行丙烯的氨氧化反应。由反应开始24小时后的丙烯的转化率为99.3%、丙烯腈(表2中记载为“AN”)选择率为85.2%、丙烯腈收率为84.6%。

[0199] 另外,对于上述催化剂50g,根据ACC法测定耐磨耗性强度,结果磨耗损失(%)为0.3%、示出低的值。

[0200] 进而,对于耐磨耗性强度试验后的样品进行X射线衍射分析,结果确认了钼酸镍的晶相为β型晶相、几乎没有α型晶相。

[0201] 催化剂组成(金属组成,二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)载体量,α、β、γ、δ的值)如表1所示,反应结果及物性测定结果如表2所示。

[0202] [实施例12]

[0203] 对于前述实施例10的丙烯的氨氧化反应,以仍然维持丙烯的转化率的方式将接触时间微调的同时继续反应,确认300Hr后的反应性能,可知接触时间 $\Theta = 3.8$ (秒·g/cc),

几乎没有变化,丙烯的转化率为99.1%、丙烯腈(表2中记载为“AN”)选择率为85.1%、丙烯腈收率为84.3%,大致为分析的变动范围内的值,得到催化剂的反应性能稳定的结果。反应结果如表2所示。

[0204] [实施例13]

[0205] 以表1的实施例13、14记载的各元素的原子比和二氧化硅的质量表示的催化剂如下所述制造。

[0206] 将含有二氧化硅一次颗粒的平均颗粒直径为12nm的SiO<sub>2</sub> 30质量%的水性硅溶胶933g、和含有二氧化硅一次颗粒的平均颗粒直径为41nm的SiO<sub>2</sub> 40质量%的水性硅溶胶300g混合,得到两种硅溶胶的混合液。需要说明的是,两种混合硅溶胶原料的一次粒径和粒径分布通过BET法和电子显微镜法求出,结果一次颗粒的平均颗粒直径为15.2nm、标准偏差为4.1nm、相对于平均颗粒直径的标准偏差的比率为27%。

[0207] 接着将8wt%草酸水溶液250g加入到搅拌中的上述硅溶胶的搅拌混合槽。接着将在水1200g中溶解484.5g的仲钼酸铵[(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O]而成的液体加入到上述搅拌混合槽,得到混合液。接着将在16.6质量%浓度的硝酸430g中溶解55.91g的硝酸铋[Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O]、119.6g的硝酸铁[Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O]、335.9g的硝酸镍[Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]、188.9g的硝酸钴[Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]、59.34g的硝酸铈[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O]、4.694g的硝酸铷[RbNO<sub>3</sub>]而得到的液体,加入到上述搅拌混合槽,得到水性原料混合物(原料浆料)(第一工序)。

[0208] 接着使用设置于干燥器上部中央的具备盘型转子的喷雾装置,在入口温度约230℃、出口温度约120℃的条件下进行上述水性原料混合物的喷雾干燥,得到干燥颗粒(第二工序)。

[0209] 接着,对于上述干燥颗粒,使用电炉,在空气气氛下、320℃实施2小时的前焙烧后,在空气气氛下、600℃实施2小时的正式焙烧(第三工序),最终得到841g的催化剂。

[0210] 所得到的催化剂的形状为实心球,得到平均粒径52μm、表观比重1.01g/cc的结果。接着,使用该催化剂50g,以接触时间 $\Theta = 3.9$ (秒·g/cc)进行丙烯的氨氧化反应。由反应开始24小时后的丙烯的转化率为99.2%、丙烯腈(表2中记载为“AN”)选择率为85.4%、丙烯腈收率为84.7%。

[0211] 另外,对于上述催化剂50g,根据ACC法测定耐磨耗性强度,结果磨耗损失(%)为0.5%、示出低的值。

[0212] 进而,对于耐磨耗性强度试验后的样品进行X射线衍射分析,结果确认了钼酸镍的晶相为β型晶相、几乎没有α型晶相。

[0213] 催化剂组成(金属组成,二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)载体量,α、β、γ、δ的值)如表1所示,反应结果及物性测定结果如表2所示。

[0214] [实施例14]

[0215] 对于前述实施例13的丙烯的氨氧化反应,以仍然维持丙烯的转化率的方式将接触时间微调的同时继续反应,确认300Hr后的反应性能,可知接触时间 $\Theta = 4.0$ (秒·g/cc),几乎没有变化,丙烯的转化率为99.0%、丙烯腈(表2中记载为“AN”)选择率为85.3%、丙烯腈收率为84.4%,大致为分析的变动范围内的值,得到催化剂的反应性能稳定的结果。反应结果如表2所示。

[0216] [实施例15]

[0217] 以表1的实施例15、16记载的各元素的原子比和二氧化硅的质量表示的催化剂如下所述制造。

[0218] 将含有二氧化硅一次颗粒的平均颗粒直径为12nm的SiO<sub>2</sub> 30质量%的水性硅溶胶1200g、和含有二氧化硅一次颗粒的平均颗粒直径为41nm的SiO<sub>2</sub> 40质量%的水性硅溶胶100g混合,得到两种硅溶胶的混合液。需要说明的是,两种混合硅溶胶原料的一次粒径和粒径分布通过BET法和电子显微镜法求出,结果一次颗粒的平均颗粒直径为12.9nm、标准偏差为1.8nm、对于平均颗粒直径的标准偏差的比率为14%。

[0219] 接着将8wt%草酸水溶液250g加入到搅拌中的上述硅溶胶的搅拌混合槽。接着将在水1000g中溶解480.9g的仲钼酸铵[(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O]而成的液体加入到上述搅拌混合槽,得到混合液。接着将在16.6质量%浓度的硝酸410g中溶解35.52g的硝酸铋[Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O]、164.4g的硝酸铁[Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O]、246.7g的硝酸镍[Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]、247.7g的硝酸钴[Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]、88.36g的硝酸铈[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O]、5.325g的硝酸铷[RbNO<sub>3</sub>]而得到的液体,加入到上述搅拌混合槽,得到水性原料混合物(原料浆料)(第一工序)。

[0220] 接着使用设置于干燥器上部中央的具备盘型转子的喷雾装置,在入口温度约230℃、出口温度约120℃的条件下进行上述水性原料混合物的喷雾干燥,得到干燥颗粒(第二工序)。

[0221] 接着,对于上述干燥颗粒,使用电炉,在空气气氛下、320℃实施2小时的前焙烧后,在空气气氛下、600℃实施2小时的正式焙烧(第三工序),最终得到821g的催化剂。

[0222] 所得到的催化剂的形状为实心球,得到平均粒径54μm、表观比重1.02g/cc的结果。接着,使用该催化剂50g,以接触时间 $\Theta = 3.7$ (秒·g/cc)进行丙烯的氨氧化反应。由反应开始24小时后的丙烯的转化率为98.9%、丙烯腈(表2中记载为“AN”)选择率为84.8%、丙烯腈收率为83.9%。

[0223] 另外,对于上述催化剂50g,根据ACC法测定耐磨耗性强度,结果磨耗损失(%)为0.3%、示出低的值。

[0224] 进而,对于耐磨耗性强度试验后的样品进行X射线衍射分析,结果确认了钼酸镍的晶相为β型晶相、几乎没有α型晶相。

[0225] 催化剂组成(金属组成,二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)载体量,α、β、γ、δ的值)如表1所示,反应结果及物性测定结果如表2所示。

[0226] [实施例16]

[0227] 对于前述实施例15的丙烯的氨氧化反应,以仍然维持丙烯的转化率的方式将接触时间微调的同时继续反应,确认300Hr后的反应性能,可知接触时间 $\Theta = 3.6$ (秒·g/cc),几乎没有变化,丙烯的转化率为99.1%、丙烯腈(表2中记载为“AN”)选择率为85.0%、丙烯腈收率为84.2%,大致为分析的变动范围内的值,得到催化剂的反应性能稳定的结果。反应结果如表2所示。

[0228] [实施例17]

[0229] 以表1的实施例17、18记载的各元素的原子比和二氧化硅的质量表示的催化剂如下所述制造。

[0230] 将含有二氧化硅一次颗粒的平均颗粒直径为12nm的SiO<sub>2</sub> 30质量%的水性硅溶胶1233g加入到搅拌混合槽并进行搅拌。需要说明的是,所使用的硅溶胶原料的一次粒径和粒

径分布通过BET法和电子显微镜法求出,结果一次颗粒的平均颗粒直径为12.5nm、标准偏差为0.6nm、对于平均颗粒直径的标准偏差的比率为5%。

[0231] 接着将8wt%草酸水溶液250g加入到搅拌中的上述硅溶胶的搅拌混合槽。接着将在水1200g中溶解504.7g的仲钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 而成的液体加入到上述搅拌混合槽,得到混合液。接着将在16.6质量%浓度的硝酸440g中溶解40.77g的硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、153.4g的硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、223.9g的硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、316.2g的硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、87.57g的硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、4.191g的硝酸铷 $[\text{RbNO}_3]$ 而得到的液体,加入到上述搅拌混合槽,得到水性原料混合物(原料浆料)(第一工序)。

[0232] 接着使用设置于干燥器上部中央的具备盘型转子的喷雾装置,在入口温度约230℃、出口温度约120℃的条件下进行上述水性原料混合物的喷雾干燥,得到干燥颗粒(第二工序)。

[0233] 接着,对于上述干燥颗粒,使用电炉,在空气气氛下、320℃实施2小时的前焙烧后,在空气气氛下、600℃实施2小时的正式焙烧(第三工序),最终得到815g的催化剂。

[0234] 所得到的催化剂的形状为实心球,得到平均粒径52μm、表观比重1.04g/cc的结果。接着,使用该催化剂50g,以接触时间 $\Theta = 4.0$ (秒·g/cc)进行丙烯的氨氧化反应。由反应开始24小时后的丙烯的转化率为99.2%、丙烯腈(表2中记载为“AN”)选择率为84.9%、丙烯腈收率为84.2%。

[0235] 另外,对于上述催化剂50g,根据ACC法测定耐磨耗性强度,结果磨耗损失(%)为0.4%、示出低的值。

[0236] 进而,对于耐磨耗性强度试验后的样品进行X射线衍射分析,结果确认了钼酸镍的晶相为β型晶相、几乎没有α型晶相。

[0237] 催化剂组成(金属组成,二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )载体量,α、β、γ、δ的值)如表1所示,反应结果及物性测定结果如表2所示。

[0238] [实施例18]

[0239] 对于前述实施例17的丙烯的氨氧化反应,以仍然维持丙烯的转化率的方式将接触时间微调的同时继续反应,确认300Hr后的反应性能,可知接触时间 $\Theta = 4.0$ (秒·g/cc),几乎没有变化,丙烯的转化率为99.2%、丙烯腈(表2中记载为“AN”)选择率为84.8%、丙烯腈收率为84.1%,大致为分析的变动范围内的值,得到催化剂的反应性能稳定的结果。反应结果如表2所示。

[0240] [比较例1]

[0241] 以表1的比较例1记载的各元素的原子比和二氧化硅的质量表示的催化剂如下所述制造。

[0242] 将含有二氧化硅一次颗粒的平均颗粒直径为12nm的 $\text{SiO}_2$  30质量%的水性硅溶胶666.7g、和含有二氧化硅一次颗粒的平均颗粒直径为41nm的 $\text{SiO}_2$  40质量%的水性硅溶胶500g混合,得到两种硅溶胶的混合液。需要说明的是,两种混合硅溶胶原料的一次粒径和粒径分布通过BET法和电子显微镜法求出,结果一次颗粒的平均颗粒直径为18.8nm、标准偏差为7.6nm、对于平均颗粒直径的标准偏差的比率为40%。

[0243] 接着将8wt%草酸水溶液250g加入到搅拌中的上述硅溶胶的混合液,得到第一混合液。接着将在水870g中溶解487.0g的仲钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 而成的液体加入到上

述搅拌混合槽,得到混合液。接着将在16.6质量%浓度的硝酸400g中溶解16.88g的硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、150.1g的硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、379.3g的硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、189.8g的硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、59.53g的硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、4.381g的硝酸铷 $[\text{RbNO}_3]$ 而得到的液体,加入到上述搅拌混合槽,得到水性原料混合物(原料浆料)(第一工序)。

[0244] 接着使用设置于干燥器上部中央的具备盘型转子的喷雾装置,在入口温度约230℃、出口温度约120℃的条件下进行上述水性原料混合物的喷雾干燥,得到干燥颗粒(第二工序)。

[0245] 接着,对于上述干燥颗粒,使用电炉,在空气气氛下、320℃实施2小时的前焙烧后,在空气气氛下、630℃实施2小时的正式焙烧(第三工序),最终得到848g的催化剂。

[0246] 所得到的催化剂的形状为实心球,得到平均粒径54μm、表观比重0.96g/cc的结果。接着,使用该催化剂50g,以接触时间 $\Theta = 4.2$ (秒·g/cc)进行丙烯的氨氧化反应。由反应开始24小时后的丙烯的转化率为99.1%、丙烯腈(表2中记载为“AN”)选择率为84.0%、丙烯腈收率为83.2%。

[0247] 另外,对于上述催化剂50g,根据ACC法测定耐磨耗性强度,结果磨耗损失(%)为1.3%。

[0248] 进而,对于耐磨耗性强度试验后的样品进行X射线衍射分析,结果确认了钼酸镍的晶相为β型晶相、几乎没有α型晶相。

[0249] 催化剂组成(金属组成,二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )载体量,α、β、γ、δ的值)如表1所示,反应结果及物性测定结果如表2所示。

[0250] [比较例2]

[0251] 以表1的比较例2记载的各元素的原子比和二氧化硅的质量表示的催化剂如下所述制造。

[0252] 将含有二氧化硅一次颗粒的平均颗粒直径为12nm的 $\text{SiO}_2$  30质量%的水性硅溶胶666.7g、和含有二氧化硅一次颗粒的平均颗粒直径为41nm的 $\text{SiO}_2$  40质量%的水性硅溶胶500g混合,得到两种硅溶胶的混合液。需要说明的是,两种混合硅溶胶原料的一次粒径和粒径分布通过BET法和电子显微镜法求出,结果一次颗粒的平均颗粒直径为18.5nm、标准偏差为7.6nm、对于平均颗粒直径的标准偏差的比率为39%。

[0253] 接着将8wt%草酸水溶液250g加入到搅拌中的上述硅溶胶的混合液,得到第一混合液。接着将在水833g中溶解466.7g的仲钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 而成的液体加入到上述搅拌混合槽,得到混合液。接着将在16.6质量%浓度的硝酸400g中溶解97.05g的硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、143.8g的硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、246.6g的硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、246.9g的硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、57.05g的硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、3.876g的硝酸铷 $[\text{RbNO}_3]$ 而得到的液体,加入到上述搅拌混合槽,得到水性原料混合物(原料浆料)(第一工序)。

[0254] 接着使用设置于干燥器上部中央的具备盘型转子的喷雾装置,在入口温度约230℃、出口温度约120℃的条件下进行上述水性原料混合物的喷雾干燥,得到干燥颗粒(第二工序)。

[0255] 接着,对于上述干燥颗粒,使用电炉,在空气气氛下、320℃实施2小时的前焙烧后,

在空气气氛下、580℃实施2小时的正式焙烧(第三工序),最终得到837g的催化剂。

[0256] 所得到的催化剂的形状为实心球,得到平均粒径54 $\mu\text{m}$ 、表观比重0.97g/cc的结果。接着,使用该催化剂50g,以接触时间 $\Theta = 4.1$ (秒 $\cdot$ g/cc)进行丙烯的氨氧化反应。由反应开始24小时后的丙烯的转化率为99.2%、丙烯腈(表2中记载为“AN”)选择率为83.8%、丙烯腈收率为83.1%。

[0257] 另外,对于上述催化剂50g,根据ACC法测定耐磨耗性强度,结果磨耗损失(%)为1.1%。

[0258] 进而,对于耐磨耗性强度试验后的样品进行X射线衍射分析,结果确认了钼酸镍的晶相为 $\beta$ 型晶相、几乎没有 $\alpha$ 型晶相。

[0259] 催化剂组成(金属组成,二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )载体量, $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 的值)如表1所示,反应结果及物性测定结果如表2所示。

[0260] [比较例3]

[0261] 以表1的比较例3、4记载的各元素的原子比和二氧化硅的质量表示的催化剂如下所述制造。

[0262] 将含有二氧化硅一次颗粒的平均颗粒直径为12nm的 $\text{SiO}_2$  30质量%的水性硅溶胶1333g加入到搅拌混合槽并进行搅拌。需要说明的是,所使用的硅溶胶原料的一次粒径和粒径分布通过BET法和电子显微镜法求出,结果一次颗粒的平均颗粒直径为11.8nm、标准偏差为0.4nm、对于平均颗粒直径的标准偏差的比率为3%。

[0263] 接着将8wt%草酸水溶液250g加入到搅拌中的上述硅溶胶的搅拌混合槽。接着将在水880g中溶解492.6g的仲钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 而成的液体加入到上述搅拌混合槽,得到混合液。接着将在16.6质量%浓度的硝酸400g中溶解45.53g的硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、56.94g的硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、397.4g的硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、233.2g的硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、45.53g的硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、3.409g的硝酸铷 $[\text{RbNO}_3]$ 而得到的液体,加入到上述搅拌混合槽,得到水性原料混合物(原料浆料)(第一工序)。

[0264] 接着使用设置于干燥器上部中央的具备盘型转子的喷雾装置,在入口温度约230℃、出口温度约120℃的条件下进行上述水性原料混合物的喷雾干燥,得到干燥颗粒(第二工序)。

[0265] 接着,对于上述干燥颗粒,使用电炉,在空气气氛下、320℃实施2小时的前焙烧后,在空气气氛下、570℃实施2小时的正式焙烧(第三工序),最终得到824g的催化剂。

[0266] 所得到的催化剂的形状为实心球,得到平均粒径53 $\mu\text{m}$ 、表观比重1.02g/cc的结果。接着,使用该催化剂50g,以接触时间 $\Theta = 4.3$ (秒 $\cdot$ g/cc)进行丙烯的氨氧化反应。由反应开始24小时后的丙烯的转化率为99.0%、丙烯腈(表2中记载为“AN”)选择率为83.8%、丙烯腈收率为83.0%。

[0267] 另外,对于上述催化剂50g,根据ACC法测定耐磨耗性强度,结果磨耗损失(%)为0.3%、示出低的值。

[0268] 进而,对于耐磨耗性强度试验后的样品进行X射线衍射分析,结果确认了钼酸镍的晶相为 $\beta$ 型晶相、几乎没有 $\alpha$ 型晶相。

[0269] 催化剂组成(金属组成,二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )载体量, $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 的值)如表1所示,反应结果及物性测定结果如表2所示。

[0270] [比较例4]

[0271] 对于前述比较例3的丙烯的氨氧化反应,以仍然维持丙烯的转化率的方式将接触时间微调的同时继续反应,确认300Hr后的反应性能,可知接触时间 $\Theta = 4.8$ (秒·g/cc),发现降低,丙烯的转化率为99.2%、丙烯腈(表2中记载为“AN”)选择率为83.2%、丙烯腈收率为82.5%,观测到稍微降低。反应结果如表2所示。

[0272] [比较例5]

[0273] 以表1的比较例5记载的各元素的原子比和二氧化硅的质量表示的催化剂如下所述制造。

[0274] 将含有二氧化硅一次颗粒的平均颗粒直径为12nm的SiO<sub>2</sub> 30质量%的水性硅溶胶1333g加入到搅拌混合槽并进行搅拌。需要说明的是,所使用的硅溶胶原料的一次粒径和粒径分布通过BET法和电子显微镜法求出,结果一次颗粒的平均颗粒直径为12.1nm、标准偏差为0.5nm、对于平均颗粒直径的标准偏差的比率为4%。

[0275] 接着将8wt%草酸水溶液200g加入到搅拌中的上述硅溶胶的搅拌混合槽。接着将在水870g中溶解487.8g的仲钼酸铵[(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O]而成的液体加入到上述搅拌混合槽,得到混合液。接着将在16.6质量%浓度的硝酸400g中溶解45.08g的硝酸铋[Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O]、234.9g的硝酸铁[Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O]、359.6g的硝酸镍[Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]、189.8g的硝酸钴[Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]、29.81g的硝酸铈[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O]、3.376g的硝酸铷[RbNO<sub>3</sub>]而得到的液体,加入到上述搅拌混合槽,得到水性原料混合物(原料浆料)(第一工序)。

[0276] 接着使用设置于干燥器上部中央的具备盘型转子的喷雾装置,在入口温度约230℃、出口温度约120℃的条件下进行上述水性原料混合物的喷雾干燥,得到干燥颗粒(第二工序)。

[0277] 接着,对于上述干燥颗粒,使用电炉,在空气气氛下、320℃实施2小时的前焙烧后,在空气气氛下、600℃实施2小时的正式焙烧(第三工序),最终得到831g的催化剂。

[0278] 所得到的催化剂的形状为实心球,得到平均粒径55μm、表观比重1.01g/cc的结果。接着,使用该催化剂50g,以接触时间 $\Theta = 4.2$ (秒·g/cc)进行丙烯的氨氧化反应。由反应开始24小时后的丙烯的转化率为99.1%、丙烯腈(表2中记载为“AN”)选择率为83.1%、丙烯腈收率为82.4%。

[0279] 另外,对于上述催化剂50g,根据ACC法测定耐磨耗性强度,结果磨耗损失(%)为0.4%、示出低的值。

[0280] 进而,对于耐磨耗性强度试验后的样品进行X射线衍射分析,结果确认了钼酸镍的晶相为β型晶相、几乎没有α型晶相。

[0281] 催化剂组成(金属组成,二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)载体量,α、β、γ、δ的值)如表1所示,反应结果及物性测定结果如表2所示。

[0282] [比较例6]

[0283] 以表1的比较例6记载的各元素的原子比和二氧化硅的质量表示的催化剂如下所述制造。

[0284] 将含有二氧化硅一次颗粒的平均颗粒直径为12nm的SiO<sub>2</sub> 30质量%的水性硅溶胶1333g加入到搅拌混合槽并进行搅拌。需要说明的是,所使用的硅溶胶原料的一次粒径和粒径分布通过BET法和电子显微镜法求出,结果一次颗粒的平均颗粒直径为12.1nm、标准偏差



为0.5nm、对于平均颗粒直径的标准偏差的比率为4%。

[0285] 接着将10wt%酒石酸水溶液200g加入到搅拌中的上述硅溶胶的搅拌混合槽。接着将在水860g中溶解479.0g的仲钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 而成的液体加入到上述搅拌混合槽,得到混合液。接着将在16.6质量%浓度的硝酸400g中溶解60.87g的硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、184.5g的硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、466.4g的硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、66.692g的硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、29.28g的硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、3.647g的硝酸铷 $[\text{RbNO}_3]$ 而得到的液体,加入到上述搅拌混合槽,得到水性原料混合物(原料浆料)(第一工序)。

[0286] 接着使用设置于干燥器上部中央的具备盘型转子的喷雾装置,在入口温度约230℃、出口温度约120℃的条件下进行上述水性原料混合物的喷雾干燥,得到干燥颗粒(第二工序)。

[0287] 接着,对于上述干燥颗粒,使用电炉,在空气气氛下、320℃实施2小时的前焙烧后,在空气气氛下、600℃实施2小时的正式焙烧(第三工序),最终得到827g的催化剂。

[0288] 所得到的催化剂的形状为实心球,得到平均粒径54 $\mu\text{m}$ 、表观比重1.02g/cc的结果。接着,使用该催化剂50g,以接触时间 $\Theta = 4.1$ (秒·g/cc)进行丙烯的氨氧化反应。由反应开始24小时后的丙烯的转化率为99.2%、丙烯腈(表2中记载为“AN”)选择率为83.1%、丙烯腈收率为82.4%。

[0289] 另外,对于上述催化剂50g,根据ACC法测定耐磨耗性强度,结果磨耗损失(%)为0.4%、示出低的值。

[0290] 进而,对于耐磨耗性强度试验后的样品进行X射线衍射分析,结果钼酸镍的晶相除了观测到 $\beta$ 型晶相之外、还观测到 $\alpha$ 型晶相。

[0291] 催化剂组成(金属组成,二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )载体量, $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 的值)如表1所示,反应结果及物性测定结果如表2所示。

[0292] [比较例7]

[0293] 以表1的比较例7记载的各元素的原子比和二氧化硅的质量表示的催化剂如下所述制造。

[0294] 将含有二氧化硅一次颗粒的平均颗粒直径为12nm的 $\text{SiO}_2$  30质量%的水性硅溶胶1333g加入到搅拌混合槽并进行搅拌。需要说明的是,所使用的硅溶胶原料的一次粒径和粒径分布通过BET法和电子显微镜法求出,结果一次颗粒的平均颗粒直径为12nm、标准偏差为0.5nm、对于平均颗粒直径的标准偏差的比率为4%。

[0295] 接着将8wt%草酸水溶液200g加入到搅拌中的上述硅溶胶的搅拌混合槽。接着将在水890g中溶解500.6g的仲钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 而成的液体加入到上述搅拌混合槽,得到混合液。接着将在16.6质量%浓度的硝酸400g中溶解46.26g的硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、192.8g的硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、111.4g的硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、278.8g的硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、91.78g的硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、3.810g的硝酸铷 $[\text{RbNO}_3]$ 而得到的液体,加入到上述搅拌混合槽,得到水性原料混合物(原料浆料)(第一工序)。

[0296] 接着使用设置于干燥器上部中央的具备盘型转子的喷雾装置,在入口温度约230℃、出口温度约120℃的条件下进行上述水性原料混合物的喷雾干燥,得到干燥颗粒(第二工序)。

[0297] 接着,对于上述干燥颗粒,使用电炉,在空气气氛下、320℃实施2小时的前焙烧后,在空气气氛下、600℃实施2小时的正式焙烧(第三工序),最终得到829g的催化剂。

[0298] 所得到的催化剂的形状为实心球,得到平均粒径55 $\mu\text{m}$ 、表观比重0.99g/cc的结果。接着,使用该催化剂50g,以接触时间 $\Theta = 4.3$ (秒 $\cdot$ g/cc)进行丙烯的氨氧化反应。由反应开始24小时后的丙烯的转化率为99.2%、丙烯腈(表2中记载为“AN”)选择率为82.8%、丙烯腈收率为82.1%。

[0299] 另外,对于上述催化剂50g,根据ACC法测定耐磨耗性强度,结果磨耗损失(%)为0.5%、示出低的值。

[0300] 进而,对于耐磨耗性强度试验后的样品进行X射线衍射分析,结果确认了钼酸镍的晶相为 $\beta$ 型晶相、几乎没有 $\alpha$ 型晶相。

[0301] 催化剂组成(金属组成,二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )载体量, $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 的值)如表1所示,反应结果及物性测定结果如表2所示。

[0302] [比较例8]

[0303] 以表1的比较例8、9记载的各元素的原子比和二氧化硅的质量表示的催化剂如下所述制造。

[0304] 将含有二氧化硅一次颗粒的平均颗粒直径为12nm的 $\text{SiO}_2$  30质量%的水性硅溶胶1333g加入到搅拌混合槽并进行搅拌。需要说明的是,所使用的硅溶胶原料的一次粒径和粒径分布通过BET法和电子显微镜法求出,结果一次颗粒的平均颗粒直径为11.9nm、标准偏差为0.4nm、对于平均颗粒直径的标准偏差的比率为3%。

[0305] 接着将8wt%草酸水溶液200g加入到搅拌中的上述硅溶胶的搅拌混合槽。接着将在水870g中溶解485.8g的仲钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 而成的液体加入到上述搅拌混合槽,得到混合液。接着将在16.6质量%浓度的硝酸400g中溶解28.06g的硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、131.0g的硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、337.9g的硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、202.9g的硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、69.28g的硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、18.41g的硝酸铬 $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、3.362g的硝酸铷 $[\text{RbNO}_3]$ 而得到的液体,加入到上述搅拌混合槽,得到水性原料混合物(原料浆料)(第一工序)。

[0306] 接着使用设置于干燥器上部中央的具备盘型转子的喷雾装置,在入口温度约230℃、出口温度约120℃的条件下进行上述水性原料混合物的喷雾干燥,得到干燥颗粒(第二工序)。

[0307] 接着,对于上述干燥颗粒,使用电炉,在空气气氛下、320℃实施2小时的前焙烧后,在空气气氛下、630℃实施2小时的正式焙烧(第三工序),最终得到832g的催化剂。

[0308] 所得到的催化剂的形状为实心球,得到平均粒径54 $\mu\text{m}$ 、表观比重1.01g/cc的结果。接着,使用该催化剂50g,以接触时间 $\Theta = 3.9$ (秒 $\cdot$ g/cc)进行丙烯的氨氧化反应。由反应开始24小时后的丙烯的转化率为99.1%、丙烯腈(表2中记载为“AN”)选择率为83.0%、丙烯腈收率为82.3%。

[0309] 另外,对于上述催化剂50g,根据ACC法测定耐磨耗性强度,结果磨耗损失(%)为0.3%、示出低的值。

[0310] 进而,对于耐磨耗性强度试验后的样品进行X射线衍射分析,结果确认了钼酸镍的晶相为 $\beta$ 型晶相、几乎没有 $\alpha$ 型晶相。

[0311] 催化剂组成(金属组成,二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)载体量, $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 的值)如表1所示,反应结果及物性测定结果如表2所示。

[0312] [比较例9]

[0313] 对于前述比较例8的丙烯的氨氧化反应,以仍然维持丙烯的转化率的方式将接触时间微调的同时继续反应,确认300Hr后的反应性能,可知接触时间 $\Theta = 4.7$ (秒·g/cc),发现降低,丙烯的转化率为99.0%、丙烯腈(表2中记载为“AN”)选择率为82.7%、丙烯腈收率为81.9%,观测到降低。反应结果如表2所示。

[0314] [比较例10]

[0315] 以表1的比较例10、11记载的各元素的原子比和二氧化硅的质量表示的催化剂如下所述制造。

[0316] 将含有二氧化硅一次颗粒的平均颗粒直径为12nm的SiO<sub>2</sub> 30质量%的水性硅溶胶1667g加入到搅拌混合槽并进行搅拌。需要说明的是,所使用的硅溶胶原料的一次粒径和粒径分布通过BET法和电子显微镜法求出,结果一次颗粒的平均颗粒直径为12.1nm、标准偏差为0.5nm、对于平均颗粒直径的标准偏差的比率为4%。

[0317] 接着将8wt%草酸水溶液300g加入到搅拌中的上述硅溶胶的搅拌混合槽。接着将在水720g中溶解404.2g的仲钼酸铵[(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O]而成的液体加入到上述搅拌混合槽,得到混合液。接着将在16.6质量%浓度的硝酸400g中溶解32.69g的硝酸铋[Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O]、124.6g的硝酸铁[Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O]、196.8g的硝酸镍[Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]、225.1g的硝酸钴[Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]、65.88g的硝酸铈[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O]、3.077g的硝酸铷[RbNO<sub>3</sub>]而得到的液体,加入到上述搅拌混合槽,得到水性原料混合物(原料浆料)(第一工序)。

[0318] 接着使用设置于干燥器上部中央的具备盘型转子的喷雾装置,在入口温度约230℃、出口温度约120℃的条件下进行上述水性原料混合物的喷雾干燥,得到干燥颗粒(第二工序)。

[0319] 接着,对于上述干燥颗粒,使用电炉,在空气气氛下、320℃实施2小时的前焙烧后,在空气气氛下、620℃实施2小时的正式焙烧(第三工序),最终得到835g的催化剂。

[0320] 所得到的催化剂的形状为实心球,得到平均粒径53 $\mu$ m、表观比重1.00g/cc的结果。接着,使用该催化剂50g,以接触时间 $\Theta = 3.8$ (秒·g/cc)进行丙烯的氨氧化反应。由反应开始24小时后的丙烯的转化率为99.2%、丙烯腈(表2中记载为“AN”)选择率为83.5%、丙烯腈收率为82.8%。

[0321] 另外,对于上述催化剂50g,根据ACC法测定耐磨耗性强度,结果磨耗损失(%)为0.2%、示出低的值。

[0322] 进而,对于耐磨耗性强度试验后的样品进行X射线衍射分析,结果确认了钼酸镍的晶相为 $\beta$ 型晶相、几乎没有 $\alpha$ 型晶相。

[0323] 催化剂组成(金属组成,二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)载体量, $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 的值)如表1所示,反应结果及物性测定结果如表2所示。

[0324] [比较例11]

[0325] 对于前述比较例8的丙烯的氨氧化反应,以仍然维持丙烯的转化率的方式将接触时间微调的同时继续反应,确认300Hr后的反应性能,可知接触时间 $\Theta = 4.5$ (秒·g/cc),发现降低,丙烯的转化率为99.3%、丙烯腈(表2中记载为“AN”)选择率为83.1%、丙烯腈收

率为82.5%，观测到降低。反应结果如表2所示。

[0326] [表1]

[0327]

	Mo	Bi	Fe	Ni	Co	Ce	Cr	X	SiO2 载体量 wt%	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
实施例 1、2	12	0.25	1.4	3.0	5.8	0.40	0	Rb0.12	40	0.034	0.24	1.93	1.60
实施例 3、4	12	0.30	1.6	3.0	4.5	0.60	0	Rb0.14	40	0.044	0.36	1.50	2.00
实施例 5、6	12	0.25	1.4	3.0	5.8	0.40	0	Rb0.12	45	0.034	0.24	1.93	1.60
实施例 7、8	12	0.40	1.5	4.0	3.5	0.95	0	Rb0.17	40	0.062	0.30	0.88	2.38
实施例 9、10	12	0.35	1.6	3.5	4.0	0.90	0	Rb0.15	40	0.053	0.32	1.14	2.29
实施例 11、12	12	0.35	1.6	3.5	4.0	0.85	0	K0.5Co0.1	40	0.053	0.32	1.14	2.43
实施例 13、14	12	0.50	1.3	5.0	2.8	0.60	0	Rb0.14	40	0.077	0.25	0.56	1.20
实施例 15、16	12	0.32	1.8	3.7	3.7	0.90	0	Rb0.16	40	0.046	0.36	1.00	2.81
实施例 17、18	12	0.35	1.6	3.2	4.5	0.85	0	Rb0.12	37	0.052	0.31	1.41	2.43
比较例 1	12	0.15	1.6	5.6	2.8	0.60	0	Rb0.13	40	0.021	0.29	0.50	4.00
比较例 2	12	0.90	1.6	3.8	3.8	0.60	0	Rb0.15	40	0.135	0.32	1.00	0.67
比较例 3、4	12	0.40	0.6	5.6	3.4	0.20	0	Rb0.10	40	0.059	0.10	0.59	0.50
比较例 5	12	0.40	2.5	5.3	2.0	0.30	0	Rb0.10	40	0.054	0.51	0.38	0.75
比较例 6	12	0.55	2.0	7.0	1.0	0.30	0	Rb0.11	40	0.075	0.38	0.14	0.55
比较例 7	12	0.40	2.0	1.6	4.0	0.90	0	Rb0.10	40	0.070	0.54	2.50	2.25
比较例 8、9	12	0.25	1.4	5.0	3.0	0.70	0.2	Rb0.10	40	0.036	0.30	0.60	2.80
比较例 10、11	12	0.35	1.6	3.5	4	0.80	0	Rb0.11	50	0.053	0.32	1.14	2.29

[0328] [表2]

[0329]

	反应 经过 时间(小时)	反应条件和结果					物性测定结果		
		$\Theta$ (秒·g/cc)	原料组成(摩尔比) C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /NH <sub>3</sub> /空气	丙烷转化率 (%)	AN选择率 (%)	AN收率 (%)	平均粒径 $\mu$ m	磨损强度 (%)	表观比重 g/cc
实施例1	24	3.5	1/1.21/8.85	99.2	85.2	84.5	54	1.1	0.98
实施例2	300	3.5	1/1.14/8.41	99.2	85.0	84.3	-	-	-
实施例3	24	4.0	1/1.19/8.87	99.3	85.4	84.8	53	1.2	0.97
实施例4	300	4.0	1/1.13/8.84	99.1	85.5	84.7	-	-	-
实施例5	24	3.6	1/1.21/8.88	99.1	85.2	84.4	54	0.9	0.96
实施例6	300	3.8	1/1.15/8.84	99.2	85.2	84.5	-	-	-
实施例7	24	3.7	1/1.19/8.83	99.3	85.5	84.9	53	0.4	1.01
实施例8	300	3.6	1/1.11/8.76	99.2	85.7	85.0	-	-	-
实施例9	24	3.7	1/1.20/8.95	99.2	85.4	84.7	55	0.3	1.03
实施例10	300	3.8	1/1.14/8.81	99.1	85.3	84.5	-	-	-
实施例11	24	3.9	1/1.18/8.85	99.3	85.2	84.6	52	0.3	1.04
实施例12	300	3.8	1/1.13/8.80	99.1	85.1	84.3	-	-	-
实施例13	24	3.9	1/1.21/8.88	99.2	85.4	84.7	52	0.5	1.01
实施例14	300	4.0	1/1.15/8.85	99.0	85.3	84.4	-	-	-
实施例15	24	3.7	1/1.17/8.87	98.9	84.8	83.9	54	0.3	1.02
实施例16	300	3.6	1/1.12/8.80	99.1	85.0	84.2	-	-	-
实施例17	24	4.0	1/1.18/8.88	99.2	84.9	84.2	52	0.4	1.04
实施例18	300	4.0	1/1.13/8.82	99.2	84.8	84.1	-	-	-
比较例1	24	4.2	1/1.16/8.92	99.1	84.0	83.2	54	1.3	0.95
比较例2	24	4.1	1/1.20/8.95	99.2	83.8	83.1	54	1.1	0.97
比较例3	24	4.3	1/1.30/9.51	99.0	83.8	83.0	53	0.3	1.02
比较例4	300	4.8	1/1.18/9.02	99.2	83.2	82.5	-	-	-
比较例5	24	4.2	1/1.21/9.08	99.1	83.1	82.4	55	0.4	1.01
比较例6	24	4.1	1/1.24/9.31	99.2	83.1	82.4	54	0.4	1.02
比较例7	24	4.3	1/1.28/9.37	99.2	82.8	82.1	55	0.5	0.99
比较例8	24	3.9	1/1.18/8.91	99.1	83.0	82.3	54	0.3	1.01
比较例9	300	4.7	1/1.14/8.85	99.0	82.7	81.9	-	-	-
比较例10	24	3.8	1/1.20/8.95	99.2	83.5	82.8	53	0.2	1.00
比较例11	300	4.5	1/1.15/8.75	99.3	83.1	82.5	-	-	-

[0330] 表1中的各元素的原子比组成,作为催化剂设计上的投料比示出。另外,表1中的SiO<sub>2</sub>载体量(质量%),表示除了作为催化剂原料使用的各硝酸盐、铵盐之外,有机酸、水等在空气中500℃以上的焙烧温度下分解、蒸发,进行催化剂化后的全部催化剂质量中的二氧化硅的质量比率,其也示出作为投料比得到的值。

[0331] 由表1、表2的结果可知,通过使用本实施方式的流化床氨氧化反应催化剂(实施例

1~18), 利用丙烯的氨氧化反应制造丙烯腈时, 即使在不使用相对于丙烯过量的氨的条件下, 也能够以高收率且长期稳定地生产丙烯腈。另外, 通过一次颗粒的平均颗粒直径处于5~50nm的范围内并且一次颗粒的粒径分布中的对于平均直径的标准偏差不足30%的硅溶胶用作二氧化硅的原料, 丙烯腈的收率不会降低, 而磨耗强度提高, 因此适于长期使用。需要说明的是, 在实施例5中, 尽管使用了标准偏差大的硅溶胶, 但是通过使二氧化硅含量多, 可以确保充分的强度。

[0332] 产业上的可利用性

[0333] 本发明的流化床氨氧化反应催化剂, 即使在不使用相对于丙烯过量的氨的条件下、目的生成物的收率也高, 另外, 工业上使用情况下的耐磨耗性、表观比重、粒径等、作为流化床催化剂的操作性也优异。通过使用本发明的流化床氨氧化反应催化剂在流化床反应器进行丙烯的氨氧化反应, 可以以高收率制造丙烯腈, 在工业上是有利的。