



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201420184 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：102133951

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 18 日

(51)Int. Cl.：

B01J23/10 (2006.01)

B01J23/16 (2006.01)

B01J21/06 (2006.01)

C07C253/24 (2006.01)

(30)優先權：2012/09/27

日本

2012-214867

(71)申請人：旭化成化學股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION
(JP)

日本

(72)發明人：石井悠輔 ISHII, YUSUKE (JP)；門脇實 KADOWAKI, MINORU (JP)；加藤高明
KATO, TAKAAKI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

複合氧化物觸媒及其製造方法與不飽和腈之製造方法

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種在使丙烷或異丁烷進行氣相接觸氮氧化反應而製造對應之不飽和腈的方法中，可抑制 CO₂ 及 CO 之產生而提高不飽和腈之產率的複合氧化物觸媒及其製造方法、與使用該複合氧化物觸媒之不飽和腈之製造方法。一種複合氧化物觸媒，其用於丙烷或異丁烷之氣相接觸氧化反應或氣相接觸氮氧化反應，且含有下述組成式(1)所表示之複合氧化物，

$\text{Mo}_l\text{V}_a\text{Sb}_b\text{Nb}_c\text{W}_d\text{Z}_e\text{O}_n$ (1) (式中，成分 Z 為選自由 La、Ce、Pr、Yb、Y、Sc、Sr、及 Ba 所組成之群中之 1 種以上之元素，a、b、c、d、e、及 n 表示各元素之原子比， $0.1 \leq a < 0.2$ 、 $0.15 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.4$ 、 $0 \leq e \leq 0.2$ ， $0.60 < a/b < 1.00$)。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201420184 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：102133951

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 18 日

(51)Int. Cl.：

B01J23/10 (2006.01)

B01J23/16 (2006.01)

B01J21/06 (2006.01)

C07C253/24 (2006.01)

(30)優先權：2012/09/27 日本

2012-214867

(71)申請人：旭化成化學股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION
(JP)

日本

(72)發明人：石井悠輔 ISHII, YUSUKE (JP)；門脇實 KADOWAKI, MINORU (JP)；加藤高明
KATO, TAKAAKI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

複合氧化物觸媒及其製造方法與不飽和腈之製造方法

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種在使丙烷或異丁烷進行氣相接觸氮氧化反應而製造對應之不飽和腈的方法中，可抑制 CO₂ 及 CO 之產生而提高不飽和腈之產率的複合氧化物觸媒及其製造方法、與使用該複合氧化物觸媒之不飽和腈之製造方法。一種複合氧化物觸媒，其用於丙烷或異丁烷之氣相接觸氧化反應或氣相接觸氮氧化反應，且含有下述組成式(1)所表示之複合氧化物，

Mo₁V_aSb_bNb_cW_dZ_eO_n (1) (式中，成分 Z 為選自由 La、Ce、Pr、Yb、Y、Sc、Sr、及 Ba 所組成之群中之 1 種以上之元素，a、b、c、d、e、及 n 表示各元素之原子比，0.1 ≤ a < 0.2、0.15 ≤ b ≤ 0.5、0.01 ≤ c ≤ 0.5、0 ≤ d ≤ 0.4、0 ≤ e ≤ 0.2，0.60 < a/b < 1.00)。

發明摘要

※ 申請案號：102133951

※ 申請日：102.9.18

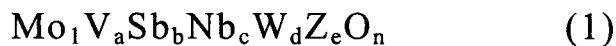
※IPC 分類：B01J; C07C; C07B

【發明名稱】

複合氧化物觸媒及其製造方法與不飽和腓之製造方法

【中文】

本發明之目的在於提供一種在使丙烷或異丁烷進行氣相接觸氨氧化反應而製造對應之不飽和腓的方法中，可抑制CO₂及CO之產生而提高不飽和腓之產率的複合氧化物觸媒及其製造方法、與使用該複合氧化物觸媒之不飽和腓之製造方法。一種複合氧化物觸媒，其用於丙烷或異丁烷之氣相接觸氧化反應或氣相接觸氨氧化反應，且含有下述組成式(1)所表示之複合氧化物，



(式中，成分Z為選自由La、Ce、Pr、Yb、Y、Sc、Sr、及Ba所組成之群中之1種以上之元素，a、b、c、d、e、及n表示各元素之原子比， $0.1 \leq a < 0.2$ 、 $0.15 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.4$ 、 $0 \leq e \leq 0.2$ ， $0.60 < a/b < 1.00$)。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

複合氧化物觸媒及其製造方法與不飽和腈之製造方法

【技術領域】

本發明係關於一種複合氧化物觸媒及其製造方法與使用該複合氧化物觸媒之不飽和腈之製造方法。

【先前技術】

目前，通常市售之不飽和腈主要係藉由烯烴與氨與氧之接觸氨氧化反應而於工業上製造者。另一方面，近年來以丙烷或異丁烷等烷烴代替烯烴作為原料進行氣相接觸氨氧化反應，而製造對應之不飽和腈之方法受到矚目，業界亦提出有多種此時使用之觸媒。

專利文獻1中，作為丙烷或異丁烷之氣相接觸氧化或氣相接觸氨氧化之觸媒，記載有在相對於氧化物與氧化矽之總質量以 SiO_2 換算為20～60質量%之氧化矽上擔載有含有Mo、V、Nb、及B之複合金屬氧化物的觸媒。

專利文獻2中記載有，於藉由丙烷或異丁烷之氣相接觸氨氧化反應而製造不飽和腈時、或藉由氣相接觸氧化反應而製造不飽和羧酸時使用，且具有特定之金屬成分組成、氧化矽含有率及孔隙體積的氧化矽擔載觸媒。

通常，在著眼於 MoVSbO_x 系之氨氧化用觸媒中之V/Sb之比率之情形時，V多於Sb。已知對於以水熱合成等所合成之氨氧化用觸媒，會設為此種比率(例如參照非專利文獻1)。由此，藉由除水熱合成以外之方式製備之MoV系之氨氧化用複合氧化物觸媒亦以儘量不減少V相對於Sb之量、或增加V相對於Sb之量之方式進行調整。

專利文獻3中雖然揭示有改善反應產率及觸媒壽命之觸媒，但V之使用量依然較多。另一方面，已知於實際之反應中，活性結構中之Mo會與藉由觸媒反應或藉由副反應所產生之水形成錯合物而逃散。於為MoV複晶(composite crystal)之情形時，若Mo逃散，則複晶中之V相對增加，而導致對原料之活性過度增加。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開2001-276618號公報

[專利文獻2]日本專利特開2002-219362號公報

[專利文獻3]WO2012-090979號

[非專利文獻]

[非專利文獻1]Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 45, NO.2, 2006 P607～614

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

基於上述原因，於工業生產上要求更進一步之產率提昇。由於即便使用上述專利文獻1～3中所記載之觸媒，亦會產生二氧化碳(CO₂)或一氧化碳(CO)等大量之副產物，故而不飽和腈之產率不充分。又，CO₂及CO係無特別用之化合物，抑制該等之產生亦關係到原料之有效利用。

本發明係鑒於上述課題而完成者，其目的在於提供一種可抑制CO₂及CO之產生而提高不飽和腈之產率的複合氧化物觸媒及其製造方法、與使用該複合氧化物觸媒之不飽和腈之製造方法，該不飽和腈之製造方法係使丙烷或異丁烷進行氣相接觸氮氧化反應而製造對應之不飽和腈的方法。

[解決問題之技術手段]

本發明者等人對上述課題進行研究，結果發現CO₂及CO之產生與釩(V)有關。已明確先前之觸媒因某些因素而存在未與Mo或Nb等其他金屬進行複合化之剩餘之V，因而大量產生CO₂及CO。又，亦已知由於反應中Mo會逃散，故而複合氧化物觸媒中之V相對增加，導致對原料之活性過度提高，而促進副反應產生。另一方面，對於減少複合氧化物觸媒中之V，由於會脫離迄今為止考慮到之活性種之金屬組成，有對原料之活性過度降低之可能性等，故而尚未進行研究。

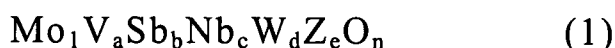
因此，本發明者等人為了解決上述課題，為了以相對於Mo為低V之組成，且提昇產率而進行努力研究，結果發現：於將Mo與V之比、V與Sb之比設為特定範圍之情形時，會降低剩餘之V並且提昇性能，從而完成本發明。

即，本發明如下。

[1]

一種複合氧化物觸媒，其用於丙烷或異丁烷之氣相接觸氧化反應或氣相接觸氨氧化反應，並且

含有下述組成式(1)所表示之複合氧化物，



(式中，成分Z為選自由La、Ce、Pr、Yb、Y、Sc、Sr、及Ba所組成之群中之1種以上之元素，a、b、c、d、e、及n表示各元素之原子比， $0.1 \leq a < 0.2$ 、 $0.15 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.4$ 、 $0 \leq e \leq 0.2$ ， $0.60 < a/b < 1.00$)。

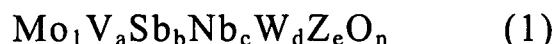
[2]

如前項[1]之複合氧化物觸媒，其進而含有以SiO₂換算為20～70質量%之氧化矽。

[3]

一種複合氧化物觸媒之製造方法，其係含有下述組成式(1)所表

示之複合氧化物的複合氧化物觸媒之製造方法，



(式中，成分Z為選自由La、Ce、Pr、Yb、Y、Sc、Sr、及Ba所組成之群中之1種以上之元素，a、b、c、d、e、及n表示各元素之原子比， $0.1 \leq a < 0.2$ 、 $0.15 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.4$ 、 $0 \leq e \leq 0.2$ ， $0.60 < a/b < 1.00$)，並且包括：

(I)原料調合步驟，製備含有Mo、V、Sb、Nb、W、及Z，且各原子比為 $0.1 \leq a < 0.2$ 、 $0.15 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.4$ 、 $0 \leq e \leq 0.2$ ， $0.60 < a/b < 1.00$ 之原料調合液；

(II)乾燥步驟，將上述原料調合液乾燥而獲得乾燥粉體；

(III)焙燒步驟，焙燒上述乾燥粉體而獲得焙燒體；及

(IV)突起體去除步驟，去除存在於上述焙燒體之粒子表面之突起體。

[4]

如前項[3]之複合氧化物觸媒之製造方法，其中上述原料調合步驟(I)包括以下(a)～(d)之步驟：

(a)製備含有Mo、V、Sb及成分Z之水性混合液之步驟；

(b)向上述(a)步驟中所獲得之水性混合液中添加矽溶膠及過氧化氫水之步驟；

(c)於上述(b)步驟中所獲得之溶液中混合含有Nb、二羧酸及過氧化氫水之水溶液、與含W之化合物之步驟；及

(d)向上述(c)步驟中所獲得之溶液中添加含粉體氧化矽之懸浮液並進行熟化之步驟。

[5]

一種不飽和腈之製造方法，其係於使丙烷或異丁烷進行氣相接觸氧化反應或氣相接觸氮氧化反應，而製造對應之不飽和腈之方法

中，使用如前項[1]或[2]之複合氧化物觸媒。

[發明之效果]

根據本發明，可實現可抑制CO₂及CO之產生而提高不飽和腈之產率之複合氧化物觸媒。又，可實現可簡單且低成本地製造該複合氧化物觸媒之複合氧化物觸媒之製造方法。進而，可實現可藉由使用該複合氧化物觸媒而抑制CO₂及CO之產生而提高不飽和腈之產率之不飽和腈之製造方法。

【圖式簡單說明】

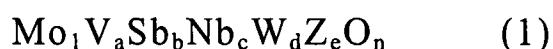
無

【實施方式】

以下，對於用以實施本發明之形態(以下，僅稱為「本實施形態」)詳細地進行說明。以下之本實施形態係用以說明本發明之例示，並非旨在將本發明限定於以下之內容。本發明可於其要旨之範圍內適當地進行變化而實施。

[複合氧化物觸媒]

本實施形態之複合氧化物觸媒用於丙烷或異丁烷之氣相接觸氧化反應或氣相接觸氨氧化反應，並且含有下述組成式(1)所表示之複合氧化物，



(式中，成分Z為選自由La、Ce、Pr、Yb、Y、Sc、Sr、及Ba所組成之群中之1種以上之元素，a、b、c、d、e、及n表示各元素之原子比， $0.1 \leq a < 0.2$ 、 $0.15 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.4$ 、 $0 \leq e \leq 0.2$ ， $0.60 < a/b < 1.00$)。

於複合氧化物觸媒中，就防止所產生之不飽和腈之分解反應之觀點而言，較佳為成分Z均勻地分佈於觸媒粒子內。所謂「均勻」係

指觸媒粒子中成分Z之分佈未偏向一方之情況。較佳為係指含有成分Z之氧化物粒子之80%以上(質量比率)係以具有1 μm 以下之粒徑之微粒子之形式存在於觸媒粒子內。再者，於複合氧化物觸媒含有氧化矽之情形時，就均勻性之觀點而言，較佳為於對觸媒粒子之剖面進行組成分析時，成分Z與Si之信號強度比之色散值(以標準偏差除以平均值所得之值)為0~0.5之範圍，更佳為0~0.4之範圍，進而較佳為0~0.3之範圍。此處，信號強度比之色散值係以下述「Dx」表示。

於本實施形態之複合氧化物觸媒中，就提高不飽和腓之產率之觀點而言，將V相對於Mo之原子比(a)、V與Sb之比(a/b)分別設為 $0.1 \leq a < 0.2$ 、 $0.60 < a/b < 1.00$ 較為重要。根據本發明者等人之研究得知，先前之觸媒未與其他金屬成分良好地複合化，而存在過量剩餘之V，過量剩餘之V之存在成為產生 CO_2 及CO，且降低不飽和腓之產率的因素。因此，著眼於Mo與V之比、V與Sb之比進行反覆努力研究，結果得知：藉由將V相對於Mo之原子比、V與Sb之比分別設為 $0.1 \leq a < 0.2$ 、 $0.60 < a/b < 1.00$ ，可抑制過量剩餘之V。藉由如此抑制過量剩餘之V，可於不降低對原料之活性之情況下抑制 CO_2 及CO之產生，提高不飽和腓之產率。

又，本發明者等人進行研究，結果亦得知：於V相對於Mo之原子比、V與Sb之比處於上述特定之範圍之情形時，目標物產率亦提高。於V相對於Mo之原子比成為 $0.1 \leq a < 0.2$ 之情形時，由於原本應存在Mo之位置被V取代，而丙烷活性所需之結晶結構中之V之比率增加，故而活性提高。又，於V與Sb之比成為 $0.60 < a/b < 1.00$ 之情形時，V及Mo於焙燒觸媒時變得不易被氧化，而可抑制V及Mo之氧化物之析出。藉此，推測複合氧化物觸媒中之活性種之量相對增多，目標產物選擇率提高。就上述觀點而言，a較佳為 $0.12 \leq a < 0.2$ ，更佳為 $0.13 \leq a < 0.2$ 。又，a/b較佳為 $0.60 < a/b < 0.95$ ，更佳為 $0.60 < a/b <$

0.85。藉由使 a 及 a/b 為上述範圍，可進一步抑制 CO_2 及 CO 之產生，進一步提高不飽和腓之產率。

再者， b 為 $0.15 \leq b \leq 0.5$ ，較佳為 $0.15 \leq b \leq 0.4$ ，更佳為 $0.15 \leq b \leq 0.3$ 。又， c 為 $0.01 \leq c \leq 0.5$ ，較佳為 $0.01 \leq c \leq 0.4$ ，更佳為 $0.01 \leq c \leq 0.35$ 。進而， d 為 $0 \leq d \leq 0.4$ ，較佳為 $0 \leq d \leq 0.3$ ，更佳為 $0 \leq d \leq 0.25$ 。再進而， e 為 $0 \leq e \leq 0.2$ ，較佳為 $0 \leq e \leq 0.15$ ，更佳為 $0 \leq e \leq 0.1$ 。藉由使 b 、 c 、 d 、 e 為上述範圍內，可進一步抑制 CO_2 及 CO 之產生，而進一步提高不飽和腓之產率。

又， n 表示氧原子之比率，係由 a 、 b 、 c 、 d 、及 e 所決定之數值。 Z 為選自由 La 、 Ce 、 Pr 、 Yb 、 Y 、 Sc 、 Sr 、及 Ba 所組成之群中之1種以上之元素，其中較佳為 Yb 、 Y 、 La 、 Ce ，更佳為 Ce 。

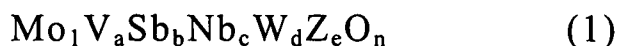
關於本實施形態之複合氧化物觸媒，較佳為相對於含有複合氧化物與氧化矽之觸媒之總質量，進而含有以 SiO_2 換算為20~70質量%之氧化矽，更佳為含有40~65質量%之氧化矽，進而較佳為含有40~60質量%之氧化矽。藉由使氧化矽之含量為20質量%以上，有進一步提高觸媒之強度之傾向。又，藉由使氧化矽之含量為70質量%以下，有具有更高之活性之傾向。

觸媒構成元素之濃度之測定方法並無特別限定，可採用通常之測定金屬濃度之方法，例如可使用螢光X射線分析(XRF, X-ray Fluorescent)。於測定固體粒狀之觸媒中之金屬之濃度之情形時，就測定之簡便性、定量之精度等觀點而言，可適宜地使用XRF。於對極微量之金屬進行分析之情形時，可使觸媒溶解於適當之溶液中，使用該溶解液藉由ICP(Inductively Coupled Plasma, 感應耦合電漿)或原子吸光進行定量。又，於欲進行碳、氫、氮之定量之情形時，可適宜地使用CHN(碳氫氮)分析。再者，上述 D_x 可藉由EPMA(Electron Probe Micro Analyzer, 電子探針微量分析儀)等而求出。

[複合氧化物觸媒之製造方法]

本實施形態之複合氧化物觸媒之製造方法係

含有下述組成式(1)所表示之複合氧化物之複合氧化物觸媒之製造方法，



(式中，成分Z為選自由La、Ce、Pr、Yb、Y、Sc、Sr、及Ba所組成之群中之1種以上之元素，a、b、c、d、e、及n表示各元素之原子比， $0.1 \leq a < 0.2$ 、 $0.15 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.4$ 、 $0 \leq e \leq 0.2$ ， $0.60 < a/b < 1.00$)，並且包括如下步驟：

(I)原料調合步驟，以含有Mo、V、Sb、Nb、W、及Z，且各原子比成為 $0.1 \leq a < 0.2$ 、 $0.15 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.4$ 、 $0 \leq e \leq 0.2$ ， $0.60 < a/b < 1.00$ 之方式製備原料調合液；

(II)乾燥步驟，將上述原料調合液乾燥而獲得乾燥粉體；

(III)焙燒步驟，焙燒上述乾燥粉體而獲得焙燒體；及

(IV)突起體去除步驟，去除存在於上述焙燒體之粒子表面之突起體。

[(I)原料調合步驟]

於本實施形態之原料調合步驟中，例如以V相對於Mo1原子之原子比a、Sb之原子比b、Nb之原子比c、W之原子比d、Z之原子比e分別成為 $0.1 \leq a < 0.2$ 、 $0.15 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.4$ 、 $0 \leq e \leq 0.2$ 且 $0.60 < a/b < 1.00$ 之方式製備原料調合液。該組成比係設定為與最終所獲得之複合氧化物觸媒之組成比不同之值。其原因如下：由於下述之觸媒之突起體具有與觸媒本體不同之組成，藉由將其自觸媒本體去除，觸媒整體之組成比亦會發生變化，故而於原料調合步驟中，亦考慮該變化而設定組成比。於本說明書中，所謂「突起體」係指滲出及/或附著於藉由下述之正式焙燒所獲得之焙燒體之表面者，

且係指自焙燒體之表面突出、或附著者。

(觸媒製備)

作為Mo之原料，並無特別限定，具體而言，可使用：七鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、三氧化鉬 $[\text{MoO}_3]$ 、磷鉬酸 $[\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ 、矽鉬酸 $[\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$ 、五氯化鉬 $[\text{MoCl}_5]$ 等。其中尤佳為：七鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 。

作為V之原料，並無特別限定，具體而言，可使用：偏釩酸銨 $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ 、五氧化二釩 $[\text{V}_2\text{O}_5]$ 、氯化釩 $[\text{VCl}_4]$ 、 $[\text{VCl}_3]$ 等。其中，尤佳為偏釩酸銨 $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ 。

作為Sb之原料，並無特別限定，具體而言，可使用：氧化銻 $[\text{Sb}_2\text{O}_3]$ 、 $[\text{Sb}_2\text{O}_5]$ 、亞銻酸 $[\text{HSbO}_2]$ 、銻酸 $[\text{HSbO}_3]$ 、銻酸銨 $[(\text{NH}_4)\text{SbO}_3]$ 、氯化銻 $[\text{Sb}_2\text{Cl}_3]$ 、銻之酒石酸鹽等有機酸鹽、金屬銻等。其中，尤佳為三氧化二銻 $[\text{Sb}_2\text{O}_3]$ 。

作為Nb之原料，並無特別限定，具體而言，可使用：鉬酸、鉬之無機酸鹽及鉬之有機酸鹽，尤佳為鉬酸。鉬酸係以 $\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 表示，亦稱為氫氧化鉬或氧化鉬水合物。進而較佳為Nb之原料係以二羧酸/鉬之莫耳比為1~4之Nb原料液之狀態使用，作為二羧酸，較佳為草酸。

作為W之原料，並無特別限定，具體而言，可使用：銨鹽、硝酸鹽、羧酸鹽、羧酸銨鹽、過氧羧酸鹽、過氧羧酸銨鹽、鹵化銨鹽、鹵化物、乙醯丙酮酸鹽、烷醇鹽、三苯基化合物、多金屬氧酸鹽、多金屬氧酸銨鹽等鎢鹽，三氧化鎢、二氧化鎢、鎢酸、偏鎢酸銨水溶液、仲鎢酸銨、矽鎢酸、矽鎢鉬酸、矽鎢酸等。其中，較佳為偏鎢酸銨水溶液。

作為Z(選自由La、Ce、Pr、Yb、Y、Sc、Sr、Ba所組成之群中之1種以上之元素)之原料，只要為包含該等元素之物質，則無特別限

定，可使用：包含該等元素之化合物、或將該等元素之金屬以適當之試劑溶解而成者。作為包含該等元素之化合物，通常可使用：鉍鹽、硝酸鹽、羧酸鹽、羧酸鉍鹽、過氧羧酸鹽、過氧羧酸鉍鹽、鹵化鉍鹽、鹵化物、乙醯丙酮酸鹽、烷醇鹽等。其中，較佳為使用硝酸鹽、羧酸鹽等水溶性原料。

於原料之調合中，觸媒構成元素之原料之溶解順序、混合順序或分散順序並無特別限定。可使原料溶解、混合或分散於相同之水性介質中，或者亦可使原料個別地溶解、混合或分散於水性介質中之後，再使水性介質混合。又，亦可視需要進行加熱及/或攪拌。

較佳為本實施形態之複合氧化物觸媒為含有氧化矽之觸媒，較佳為於為被氧化矽所擔載之氧化矽擔載觸媒之情形時，以原料調合液含有氧化矽原料之方式製備。作為氧化矽之原料，並無特別限定，具體而言，可使用矽溶膠，亦可使用粉體氧化矽作為氧化矽原料之一部分或全部量。

本實施形態之原料調合步驟較佳為包括以下(a)~(d)之步驟：

(a)製備含有Mo、V、Sb及成分Z之水性混合液之步驟；

(b)向(a)步驟中所獲得之水性混合液中添加矽溶膠及過氧化氫水之步驟；

(c)於(b)步驟中所獲得之溶液中混合含有Nb、二羧酸及過氧化氫水之水溶液、與含W之化合物之步驟；及

(d)向(c)步驟中所獲得之溶液中添加含粉體氧化矽之懸浮液並進行熟化之步驟。

藉此，於焙燒前之階段，有各金屬種之金屬價數變得更恰當之傾向。

以下，以將溶劑及/或分散介質設為水，而製備含有含Mo之化合物、含V之化合物、含Sb之化合物、含Nb之化合物、含W之化合物及

含Z之化合物的氧化矽擔載觸媒之原料調合液之情形為例，對上述原料調合步驟進行說明。但原料調合步驟並不受該等限定。

向水中添加含Mo之化合物、含V之化合物、含Sb之化合物、及含Z之化合物，進行加熱而製備水性混合液(A)。製備水性混合液(A)時之加熱溫度及加熱時間較佳為以原料化合物成為可充分地溶解之狀態進行調整，加熱溫度較佳為70℃～100℃，加熱時間較佳為30分鐘～5小時。此時，較佳為以原料容易溶解之方式攪拌(A)。又，此時，容器內可為空氣環境，但就調整所獲得之複合氧化物觸媒之氧化數之觀點而言，亦可設為氮氣環境。將水性混合液(A)之加熱結束後之狀態設為水性混合液(A')。水性混合液(A')之溫度較佳為保持在20℃以上且80℃以下，更佳為40℃以上且80℃以下。藉由使水性混合液(A')之溫度為20℃以上，有不易發生溶解於水性混合液(A')中之金屬種之析出的傾向。

繼而，向水性混合液(A)、或加熱結束後之水性混合液(A')中添加矽溶膠。矽溶膠係作為載體而發揮功能。添加矽溶膠時之溫度較佳為80℃以下。於以80℃以下添加矽溶膠之情形時，矽溶膠之穩定性相對較高，有抑制原料調合液凝膠化之傾向。添加矽溶膠之時機可為下述熟化開始時，亦可為熟化中途，亦可為將要使原料調合液乾燥之前。較佳為將矽溶膠添加至水性混合液(A')中。進而，就調整所獲得之複合氧化物之氧化數之觀點而言，較佳為視需要將適量之過氧化氫水添加至水性混合液(A')中。作為添加過氧化氫水之時機，可向水性混合液(A')本身添加，亦可於調合水性混合液(A')之中途添加，可於添加矽溶膠前亦可於添加矽溶膠後。此時，就將所獲得之複合氧化物觸媒之氧化數調整為恰當之範圍之觀點而言，過氧化氫水之添加量以 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sb}$ (莫耳比)計，較佳為0.01～5，更佳為0.5～3，進而較佳為1～2.5。

向水性混合液(A')中添加過氧化氫水後之加熱溫度及加熱時間較佳為以成為藉由過氧化氫水所進行之液相氧化反應可充分地進行之狀態之方式進行調整，加熱溫度較佳為 $30^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$ ，加熱時間較佳為5分鐘 $\sim$ 4小時。加熱時之攪拌之轉數可同樣地調整為藉由過氧化氫水所進行之液相氧化反應容易進行之適度轉數。就可充分地進行藉由過氧化氫水所進行之液相氧化反應之觀點而言，較佳為加熱時保持攪拌狀態。將如此製備之水性混合液設為(A'')。

其次，於水中加熱攪拌含Nb之化合物與二羧酸而製備混合液(B₀)。作為二羧酸之例，可列舉：草酸[(COOH)₂]。繼而，較佳為向混合液(B₀)中添加過氧化氫水而製備水性混合液(C)。此時，關於H₂O₂/Nb(莫耳比)，就與含Nb之化合物形成錯合物而使含Nb之化合物以溶解狀態穩定化，恰當地調節觸媒構成元素之氧化還原狀態，以及使所獲得之觸媒之觸媒性能變得恰當等觀點而言，較佳為設為0.5 $\sim$ 20，更佳為設為1 $\sim$ 10。

繼而，根據目標組成，將水性混合液(A'')、水性混合液(C)、含W之化合物、及粉體氧化矽適宜地混合，而獲得水性混合液(D)。繼而，對所獲得之水性混合液(D)進行熟化處理，而獲得原料調合液。此處所使用之粉體氧化矽在添加至混合水性混合液(A'')、水性混合液(C)及含W之化合物所獲得之溶液中而使所獲得之觸媒之觸媒性能變得恰當之觀點而言較佳。又，粉體氧化矽雖然可直接添加，但更佳為以使粉體氧化矽分散於水中而成之液體、即含粉體氧化矽之懸浮液之形式添加。此時之含粉體氧化矽之懸浮液中之粉體氧化矽濃度較佳為1 $\sim$ 30質量%，更佳為3 $\sim$ 20質量%。藉由使粉體氧化矽濃度為1質量%以上，有可抑制因漿料之黏度較低而導致觸媒粒子之形狀變形的傾向。又，有亦可抑制觸媒粒子產生凹處之傾向。藉由使粉體氧化矽濃度為30質量%以下，有可避免由原料調合液之黏性較大所致之原料調

合液凝膠化、配管內堵塞之傾向，可容易地獲得乾燥粉末。進而，有進一步提高觸媒性能之傾向。

所謂水性混合液(D)之熟化係指將水性混合液(D)靜置或攪拌特定時間。熟化時間較佳為90分鐘以上且50小時以下，更佳為90分鐘以上且6小時以下。藉由使熟化時間為上述範圍，有變得容易形成具有較佳之氧化還原狀態(電位)之水性混合液(D)，進一步提高所獲得之複合氧化物之觸媒性能的傾向。此處，於工業上經過利用噴霧乾燥機所進行之乾燥而製造複合氧化物觸媒之情形時，通常噴霧乾燥機之處理速度成為速率決定因素，一部分水性混合液(D)經噴霧乾燥後至全部混合液之噴霧乾燥結束前需要時間。在此期間，未經噴霧乾燥處理之水性混合液會繼續熟化。因此，熟化時間不僅包括下述步驟(II)中之乾燥前之熟化時間，亦包括自乾燥開始後至結束為止之時間。又，關於熟化溫度，就防止Mo成分之縮合、或由V及其他金屬種或複數種金屬所致之金屬氧化物之析出之觀點而言，較佳為25℃以上。又，就使含有Nb與過氧化氫之錯合物不會過度水解，而形成較佳形態之漿料之觀點而言，熟化溫度較佳為65℃以下，更佳為25℃以上且65℃以下，進而較佳為45℃以上且60℃以下。藉由延長熟化之時間，又，提高熟化之溫度等，或組合該等而進行，可於焙燒時使觸媒進一步還原。本發明者等人進行努力研究，結果得知：焙燒後之觸媒之還原率與漿料之氧化還原電位具有一定關聯。若漿料之氧化還原電位增高，則焙燒後之觸媒成為氧化性，若漿料之氧化還原電位降低，則焙燒後之觸媒成為還原性。因此，漿料之氧化還原電位較佳為400~600 mV，更佳為450~550 mV，進而較佳為470~510 mV。

[(II)乾燥步驟]

本實施形態之乾燥步驟係將原料調合液乾燥而獲得乾燥粉體之步驟。乾燥可藉由公知之方法進行，亦可藉由例如噴霧乾燥或蒸發乾

燥而進行。於氣相接觸氧化反應或氣相接觸氮氧化反應中採用流體床反應方式之情形時，就使反應器內之流動性成為較佳之狀態等觀點而言，由於較佳為獲得微球狀之乾燥粉體，故而較佳為採用噴霧乾燥。噴霧乾燥法之噴霧化可為離心方式、二流體噴嘴方式或高壓噴嘴方式中之任一種。作為乾燥熱源，可使用蒸氣、經電加熱器等加熱之空氣。

噴霧速度、原料調合液之送液速度、採用離心方式時之霧化器之轉數等較佳為以所獲得之乾燥粉體之大小成為適宜之方式進行調整。乾燥粉體之平均粒徑較佳為 $35\sim 75\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $40\sim 70\ \mu\text{m}$ ，進而較佳為 $45\sim 65\ \mu\text{m}$ 。焙燒後，平均粒徑亦無太大變化。

[(III)焙燒步驟]

本實施形態之焙燒步驟係焙燒乾燥粉體而獲得焙燒體之步驟。作為用以焙燒乾燥粉體之焙燒裝置，例如可使用旋轉爐(rotary kiln，旋轉窯)。又，將乾燥粉體於其中焙燒之焙燒器之形狀並無特別限定，就可實施連續焙燒之觀點而言，較佳為管狀(焙燒管)，尤佳為圓筒狀。關於加熱方式，就易於以使焙燒溫度成為較佳之升溫模式之方式進行調整等觀點而言，較佳為外熱式，可適宜地使用電爐。焙燒管之大小及材質等可視焙燒條件或製造量而選擇適當者。

於焙燒步驟中，較理想為分為兩次進行焙燒。於將最初之焙燒設為前段焙燒、其後之焙燒設為正式焙燒之情形時，較佳為於 $250\sim 400^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍進行前段焙燒，於 $450\sim 700^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍進行正式焙燒。可連續實施前段焙燒與正式焙燒，亦可在結束前段焙燒後，再次實施正式焙燒。又，亦可將前段焙燒及正式焙燒各自分為數階段。

焙燒可於空氣環境下或空氣流通下進行。就將複合氧化觸媒調整為較佳之氧化還原狀態之觀點而言，較佳為一面流通氮氣等實質上不含氧氣之惰性氣體中流通一面進行實施焙燒之至少一部分。於以批

次式進行焙燒之情形時，就將複合氧化觸媒調整為較佳之氧化還原狀態之觀點而言，惰性氣體之供給量相對於乾燥粉體每1 kg，較佳為50 NL/hr以上，更佳為50～5000 NL/hr，進而較佳為50～3000 NL/hr。此處，「NL」意指於標準溫度、壓力條件下、即0℃、1氣壓下所測得之氣體之體積。

於本實施形態之複合氧化物觸媒之製造方法中，前段焙燒體之還原率較佳為7～15%，更佳為8～12%，進而較佳為9～12%。藉由使還原率為該範圍，就進一步提高產率等觸媒製造之觀點而言較佳。作為將還原率控制為所需範圍之方法，具體而言，可列舉：變更前段焙燒溫度之方法、於焙燒時之環境中添加氧氣等氧化性成分之方法、或於焙燒時之環境中添加還原性成分之方法等。又，亦可組合該等。

[(IV)突起體去除步驟]

本實施形態之突起體去除步驟係去除存在於焙燒體之粒子表面之突起體之步驟。多數之突起體係突出之氧化物之結晶或其他雜質。尤其於含複數種金屬之焙燒體之情形時，有與形成焙燒體之大部分之結晶之組成不同之氧化物以自焙燒體本體部滲出等形狀而形成之情況。此種突起體由於成為降低流動性之因素，故而應自觸媒表面去除。於以克尺度進行突起體之去除之情形時，可使用下述裝置。即，可使用底部具備具有1個以上之孔之多孔板，且上部設有濾紙之垂直管。藉由將焙燒體投入該垂直管中，並自下部流通空氣，氣流自各個孔流出而促進焙燒體彼此之接觸，而進行突起體之去除。

[不飽和腈之製造方法]

本實施形態之不飽和腈之製造方法係使丙烷或異丁烷進行氣相接觸氧化反應或氣相接觸氨氧化反應，而製造對應之不飽和腈之方法，其使用本實施形態之複合氧化物觸媒。以下，針對藉由使丙烷、氨氣及含氧氣之氣體接觸填充至反應器中之本實施形態之複合氧化物

觸媒進行丙烷之氣相接觸氮氧化反應，而製造丙烯腈之方法進行說明。

(原料)

原料之丙烷及氮氣並非必須為高純度，可使用含有3 vol%以下之乙烷、乙烯、正丁烷、異丁烷等雜質之丙烷，或含有3 vol%以下程度之水等雜質的氮氣等工業級之氣體。作為含氧氣之氣體，並無特別限定，例如可列舉：空氣、富氧空氣、純氧、或將該等以氮氣、氬氣、二氧化碳、氬氣等惰性氣體或水蒸氣加以稀釋而成之氣體。其中，於用於工業規模之情形時，就簡便之方面而言，較佳為使用空氣。

(反應條件)

關於丙烷或異丁烷之氣相接觸氧化反應，並無特別限定，具體而言，可於以下之條件下進行。供於反應之氧氣相對於丙烷或異丁烷之莫耳比較佳為0.1～6，更佳為0.5～4。反應溫度較佳為300～500℃，更佳為350～500℃。反應壓力較佳為 $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ Pa，更佳為 $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^5$ Pa。接觸時間較佳為0.1～10(sec·g/cm³)，更佳為0.5～5(sec·g/cm³)。藉由使反應條件為上述範圍，有可進一步抑制CO₂及CO之產生而進一步提高不飽和腈之產率的傾向。

於本實施形態中，接觸時間係以下式定義。

$$\text{接觸時間}(\text{sec} \cdot \text{g}/\text{cm}^3) = (W/F) \times 273 / (273 + T)$$

此處，W、F及T係定義如下。

W = 填充觸媒量(g)

F = 標準狀態(0℃、 1.013×10^5 Pa)下之原料混合氣體流量(Ncm³/sec)

T = 反應溫度(℃)

又，關於使用本實施形態之複合氧化物觸媒之丙烷或異丁烷之氣相接觸氮氧化反應，並無特別限定，具體而言，可藉由以下之條件

進行。供於反應之氧氣相對於丙烷或異丁烷之莫耳比較佳為0.1~6，更佳為0.5~4。供於反應之氮氣相對於丙烷或異丁烷之莫耳比較佳為0.3~1.5，更佳為0.7~1.2。反應溫度較佳為350~500℃，更佳為380~470℃。反應壓力較佳為 $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ Pa，更佳為 $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^5$ Pa。接觸時間較佳為0.1~10(sec·g/cm³)，更佳為0.5~5(sec·g/cm³)。藉由使反應條件為上述範圍，有可進一步抑制CO₂及CO之產生而進一步提高不飽和腈之產率之傾向。

氣相接觸氧化反應及氣相接觸氮氧化反應之反應方式可採用固定床、流體床、移動床等先前之方式。其中，較佳為容易去除反應熱之流體床反應器。又，氣相接觸氮氧化反應可為單流式亦可為循環式。

[實施例]

以下，根據實施例與比較例更詳細地說明本實施形態，但本實施形態不受該等實施例限定。

[丙烯腈(不飽和腈)之產率]

於實施例與比較例中，丙烯腈之產率係定義為如下。所產生之丙烯腈之莫耳數係預先利用氣相層析法(GC, Gas Chromatography: 島津股份有限公司製造，製品名GC2014)對濃度已知之丙烯腈之氣體進行分析而取得校準曲線後，將藉由氮氧化反應而產生之氣體定量注入至GC中，並進行測定。

丙烯腈之產率(%)=(所產生之丙烯腈之莫耳數)/(所供給之丙烷之莫耳數)×100

[CO₂及CO之產率]

於實施例與比較例中，CO₂及CO之產率係定義為如下。所產生之CO₂及CO之莫耳數係預先利用氣相層析法(GC: 島津股份有限公司製造，製品名GC2014)對濃度已知之CO₂氣體及CO氣體進行分析而取

得校準曲線後，將藉由氨氧化反應而產生之氣體定量注入至GC中，並進行測定。

CO_2 或CO之產率(%) = (所產生之 CO_2 或CO之莫耳數) / {(所供給之丙烷或異丁烷之莫耳數) × (丙烷或異丁烷之碳數)} × 100

[實施例1]

(乾燥粉體之製備)

以如下之方式製造乾燥粉體(D₁)。

向水1.771 g中添加七鉬酸銨[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O] 340.5 g、偏鉬酸銨[NH₄VO₃] 46.9 g、三氧化二銻[Sb₂O₃] 66.2 g，進而添加硝酸鈾[Ce(NO₃)₃·6H₂O] 4.2 g，一面攪拌一面於95℃下加熱1小時而製備水性原料液(A₁)。

向草酸/銻之莫耳比為2.5之銻混合液(B₀)257.6 g中添加含30質量%之H₂O₂之過氧化氫水40 g，於室溫下攪拌混合10分鐘，而製備水性原料液(B₁)。

將所獲得之水性原料液(A₁)冷卻至70℃後，向其中添加含34.0質量%之SiO₂之矽溶膠564.7 g，進而添加含30質量%之H₂O₂之過氧化氫水80 g，並於55℃下持續攪拌30分鐘。其次，將水性原料液(B₁)、偏鉬酸銨水溶液26.5 g(濃度50%)、及使粉體氧化矽192 g分散於水1728 g中而成之分散液依序添加至水性原料液(A₁)中之後，於50℃下攪拌熟化2.5小時，而獲得作為原料調合液之漿狀之水性混合液(C₁)。

將所獲得之水性混合液(C₁)供於離心式噴霧乾燥器(乾燥熱源為空氣，以下相同)進行乾燥，而獲得微球狀之乾燥粉體(D₁)。乾燥器之入口溫度為210℃，出口溫度為120℃。

(分級操作)

使用網眼25 μm之篩對所獲得之乾燥粉體(D₁)進行分級，而獲得作為分級品之乾燥粉體(E₁)。所獲得之乾燥粉體(E₁)之25 μm以下之粒

子含有率爲0.2質量%，平均粒徑爲54 μm 。粒子含有率及平均粒徑係藉由貝克曼庫爾特(BECKMAN COULTER)公司製造之LS230(商品名)進行測定(以下相同)。

(乾燥粉體(E_1))之焙燒)

將所獲得之乾燥粉體(E_1)以80 g/hr之供給量供於旋轉爐內之直徑(內徑，以下相同)3英吋、長度89 cm的連續式之SUS(Steel Use Stainless，日本不鏽鋼標準)製圓筒狀焙燒管中。於該焙燒管內使1.5 NL/min之氮氣分別於與乾燥粉體之供給方向對向之方向(即對流，以下相同)、及相同之方向(即並流，以下相同)流動，將合計之流量設爲3.0 NL/min。以4轉/分鐘之速度使焙燒管旋轉，並且花費4小時升溫至最高焙燒溫度之360℃，以可於360℃下保持1小時之方式設定爐之溫度而進行前段焙燒。對在焙燒管出口所回收之前段焙燒體進行少量取樣，於氮氣環境下加熱至400℃後，測定還原率，結果爲10.2%。將所回收之前段焙燒體以60 g/hr之供給量供於旋轉爐內之直徑3英吋、長度89 cm的連續式之SUS製焙燒管中。於該焙燒管內使1.1 NL/min之氮氣分別於與乾燥粉體之供給方向對向之方向、及相同之方向流動，將合計之流量設爲2.2 NL/min。以2小時升溫至680℃，並於680℃下保持2小時後，以花費8小時降溫至600℃之方式設定爐之溫度，進行正式焙燒。

(突起體之去除)

向底部具備具有直徑1/64英吋之3個孔之多孔圓盤，且上部設置有濾紙之垂直管(內徑41.6 mm，長度70 cm)中投入焙燒體(F_1)50 g。繼而，經由各個孔，使空氣於室溫下自該垂直管之下方朝向上方流通，而促進焙燒體彼此之接觸。此時之氣流流動之方向上之氣流長度爲56 mm，氣流之平均線速度爲332 m/s。24小時後，所獲得之複合氧化物觸媒(G_1)中未存在突起體。

藉由螢光 X 射線分析(裝置：RIGAKU 股份有限公司製造，RINT1000(商品名)，Cr 管，管電壓 50 kV，管電流 50 mA，以下相同)測定複合氧化物觸媒(G₁)之 a/b 組成比。將所獲得之結果示於表 1。此時所獲得之複合氧化物觸媒(G₁)之組成爲 Mo₁V_{0.190}Sb_{0.200}Nb_{0.102}W_{0.03}Ce_{0.005}O_n/53.2 wt%-SiO₂。(丙烷之氨氧化反應)

使用上述所獲得之複合氧化物觸媒(G₁)，藉由以下方法將丙烷供於氣相接觸氨氧化反應。向內徑 25 mm 之維柯玻璃流體床型反應管中填充複合氧化物觸媒 35 g，並於反應溫度爲 440℃、反應壓力爲常壓下以接觸時間 3.0(sec·g/cm³)供給丙烷：氨氣：氧氣：氮氣 = 1：1：3：18 之莫耳比之混合氣體。對於該觸媒，將進行 30 天連續反應時之丙烯腈(AN)之反應產率示於表 1。

[實施例 2～9、比較例 1～8]

製備具有表 1 所示之組成之觸媒，並使用該觸媒以與實施例 1 相同之方法進行丙烷之氨氧化反應。將使用各觸媒之反應之產率示於表 1。

[表 1]

			突起體去除後之組成(Mo=1.0基準)						AN 產率	CO ₂ + CO產率
	Mo/V	V)/b(Sb)	V	Sb	Nb	W	Z	SiO ₂ (wt%)	(%)	(%)
實施例1	5.3	0.95	0.190	0.200	0.100	0.03	Ce0.005	53.2	54.9	24.5
實施例2	5.3	0.63	0.188	0.300	0.099	0.03	Ce0.005	54.4	54.0	25.4
實施例3	6.9	0.94	0.145	0.155	0.102	0.03	Ce0.005	55.2	54.7	24.7
實施例4	5.3	0.85	0.188	0.220	0.103	0.03	Ce0.005	52.6	54.9	24.5
實施例5	6.7	0.68	0.150	0.219	0.095	0.03	Ce0.005	53.3	54.6	24.8
實施例6	5.1	0.84	0.195	0.233	0.109	0.03	Ce0.006	52.3	55.2	24.2
實施例7	6.7	0.79	0.150	0.190	0.102	0.03	Ce0.006	51.9	55.0	24.4
實施例8	8.3	0.65	0.120	0.185	0.105	0.03	Ce0.006	52.0	53.6	25.8
實施例9	8.5	0.84	0.118	0.140	0.103	0.03	Ce0.006	49.3	53.5	25.9
比較例1	5.9	1.06	0.170	0.160	0.100	0.03	Ce0.005	52.7	51.5	28.3
比較例2	6.7	0.56	0.150	0.270	0.090	0.03	Ce0.005	55.0	51.8	28.0
比較例3	4.3	0.88	0.230	0.260	0.092	0.03	Ce0.005	51.0	52.3	28.9

比較例4	11.1	0.90	0.090	0.100	0.090	0.03	Ce0.006	52.0	48.1	32.1
比較例5	6.7	1.03	0.150	0.145	0.090	0.03	Ce0.005	49.6	52.4	27.4
比較例6	6.7	0.58	0.150	0.260	0.102	0.03	Ce0.005	52.1	52.0	27.8
比較例7	5.0	0.65	0.200	0.310	0.105	0.03	Ce0.007	53.0	53.0	27.1
比較例8	11.1	0.78	0.090	0.115	0.090	0.03	Ce0.008	54.0	50.0	30.9

由各實施例之結果得知，本實施形態之觸媒之AN產率較高，CO₂及CO產率較低。尤其與比較例相比CO₂及CO產率顯著減少，可推測不僅丙烯腈之分解受到抑制，而且乙腈或氰酸等有用之副產物之分解亦受到抑制。

本申請案係基於2012年9月27日向日本專利廳提出申請之日本專利申請案(日本專利特願2012-214867)者，並將其內容作為參照而併入本文中。

[產業上之可利用性]

本發明之複合氧化物觸媒可適宜地用作在使丙烷或異丁烷進行氣相接觸氮氧化反應而製造對應之不飽和腈之方法中，可抑制CO₂及CO之產生而提高不飽和腈之產率的觸媒。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種複合氧化物觸媒，其可用於丙烷或異丁烷之氣相接觸氧化反應或氣相接觸氨氧化反應，並且

含有下述組成式(1)所表示之複合氧化物，



(式中，成分Z為選自由La、Ce、Pr、Yb、Y、Sc、Sr、及Ba所組成之群中之1種以上之元素，a、b、c、d、e、及n表示各元素之原子比， $0.1 \leq a < 0.2$ 、 $0.15 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.4$ 、 $0 \leq e \leq 0.2$ ， $0.60 < a/b < 1.00$)。

2. 如請求項1之複合氧化物觸媒，其進而含有以SiO₂換算為20～70質量%之氧化矽。
3. 一種複合氧化物觸媒之製造方法，其係含有下述組成式(1)所表示之複合氧化物的複合氧化物觸媒之製造方法，



(式中，成分Z為選自由La、Ce、Pr、Yb、Y、Sc、Sr、及Ba所組成之群中之1種以上之元素，a、b、c、d、e、及n表示各元素之原子比， $0.1 \leq a < 0.2$ 、 $0.15 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.4$ 、 $0 \leq e \leq 0.2$ ， $0.60 < a/b < 1.00$)，並且包括如下步驟：

(I)原料調合步驟，製備含有Mo、V、Sb、Nb、W、及Z，且各原子比為 $0.1 \leq a < 0.2$ 、 $0.15 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.4$ 、 $0 \leq e \leq 0.2$ ， $0.60 < a/b < 1.00$ 之原料調合液；

(II)乾燥步驟，將上述原料調合液乾燥而獲得乾燥粉體；

(III)焙燒步驟，係焙燒上述乾燥粉體而獲得焙燒體；及

(IV)突起體去除步驟，係去除存在於上述焙燒體之粒子表面之突起體。

4. 如請求項3之複合氧化物觸媒之製造方法，其中上述原料調合步驟(I)包括以下(a)~(d)之步驟：
 - (a)製備含有Mo、V、Sb及成分Z之水性混合液之步驟，
 - (b)向上述(a)步驟中所獲得之水性混合液中添加矽溶膠及過氧化氫水之步驟，
 - (c)於上述(b)步驟中所獲得之溶液中混合含有Nb、二羧酸及過氧化氫水之水溶液、與含W之化合物之步驟，及
 - (d)向上述(c)步驟中所獲得之溶液中添加含粉體氧化矽之懸浮液並進行熟化之步驟。
5. 一種不飽和腈之製造方法，其係於使丙烷或異丁烷進行氣相接觸氧化反應或氣相接觸氮氧化反應，而製造對應之不飽和腈之方法中，使用如請求項1或2之複合氧化物觸媒。