



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110026183 A

(43)申请公布日 2019.07.19

(21)申请号 201910231920.7

B01J 37/02(2006.01)

(22)申请日 2013.09.13

B01J 37/08(2006.01)

(30)优先权数据

C07C 253/24(2006.01)

2012-214867 2012.09.27 JP

C07C 255/07(2006.01)

(62)分案原申请数据

201380049253.1 2013.09.13

(71)申请人 旭化成株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 石井悠辅 门胁实 加藤高明

(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

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

B01J 23/30(2006.01)

B01J 35/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54)发明名称

复合氧化物催化剂的制造方法和不饱和腈
的制造方法

(57)摘要

本发明涉及包含由下述组成式(1)表示的复合氧化物的复合氧化物催化剂的制造方法和不饱和腈的制造方法。该催化剂的制造方法包括：(I)原料调合工序，制备含有Mo、V、Sb、Nb、W、以及Z，各原子比为 $0.1 \leq a < 0.2$ 、 $0.15 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 < d \leq 0.4$ 、 $0 < e \leq 0.2$ 、 $0.60 < a/b < 1.00$ 的原料调合液；(II)干燥工序，将所述原料调合液干燥，得到干燥粉体；(III)焙烧工序，将所述干燥粉体进行焙烧，得到焙烧体；以及(IV)突起体去除工序，将所述焙烧体的颗粒表面存在的突起体去除。 $\text{Mo}_1\text{V}_a\text{Sb}_b\text{Nb}_c\text{W}_d\text{Z}_e\text{O}_n \cdots (1)$ 。

1. 一种复合氧化物催化剂的制造方法, 其为包含由下述组成式 (1) 表示的复合氧化物的复合氧化物催化剂的制造方法,



式中, 成分Z为选自由La、Ce、Pr、Yb、Y、Sc、Sr、以及Ba组成的组中的1种以上的元素, a、b、c、d、e、以及n表示各元素的原子比, 其中, $0.13 \leq a < 0.2$ 、 $0.15 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 < d \leq 0.4$ 、 $0 < e \leq 0.2$ 、 $0.60 < a/b < 0.85$;

该方法包括:

(I) 原料调合工序, 制备含有Mo、V、Sb、Nb、W、以及Z, 各原子比为 $0.1 \leq a < 0.2$ 、 $0.15 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 < d \leq 0.4$ 、 $0 < e \leq 0.2$ 、 $0.60 < a/b < 1.00$ 的原料调合液;

(II) 干燥工序, 将所述原料调合液干燥, 得到干燥粉体;

(III) 焙烧工序, 将所述干燥粉体进行焙烧, 得到焙烧体; 以及

(IV) 突起体去除工序, 将所述焙烧体的颗粒表面存在的突起体去除。

2. 根据权利要求1所述的复合氧化物催化剂的制造方法, 所述原料调合工序 (I) 包括以下的工序 (a) ~ (d):

工序 (a), 制备含有Mo、V、Sb以及成分Z的水性混合液;

工序 (b), 向在所述工序 (a) 中得到的水性混合液中添加硅溶胶和双氧水;

工序 (c), 向在所述工序 (b) 中得到的溶液中混合含有Nb、二羧酸以及双氧水的水溶液和含有W的化合物; 以及

工序 (d), 向在所述工序 (c) 中得到的溶液中加入含有粉体二氧化硅的悬浮液, 进行熟化。

3. 一种不饱和腈的制造方法, 其中, 在使丙烷或异丁烷进行气相催化氧化反应或气相催化氨氧化反应来制造对应的不饱和腈的方法中, 使用下述复合氧化物催化剂, 其包含由下述组成式 (1) 表示的复合氧化物, 在复合氧化物催化剂的表面不具有与该复合氧化物组成不同的突起体:



式中, 成分Z为选自由La、Ce、Pr、Yb、Y、Sc、Sr、以及Ba组成的组中的1种以上的元素, a、b、c、d、e、以及n表示各元素的原子比, 其中, $0.13 \leq a < 0.2$ 、 $0.15 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 < d \leq 0.4$ 、 $0 < e \leq 0.2$ 、 $0.60 < a/b < 0.85$ 。

复合氧化物催化剂的制造方法和不饱和腈的制造方法

[0001] 本申请是申请日为2013年9月13日、申请号为201380049253.1、发明名称为“复合氧化物催化剂及其制造方法、和不饱和腈的制造方法”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及复合氧化物催化剂及其制造方法、和使用该复合氧化物催化剂的不饱和腈的制造方法。

背景技术

[0003] 现在一般市售的不饱和腈在工业上主要是通过烯烃、氨、和氧气的催化氨氧化反应而制造的。另一方面,近年来,将丙烷或异丁烷等烷烃作为原料代替烯烃进行气相催化氨氧化反应来制造对应的不饱和腈的方法受到关注,也提出了许多在此时使用的催化剂的方案。

[0004] 专利文献1中,作为丙烷或异丁烷的气相催化氧化或气相催化氨氧化的催化剂,记载了将含有Mo、V、Nb、以及B的复合金属氧化物负载于相对于氧化物和二氧化硅的总质量以SiO₂换算为20~60质量%的二氧化硅而得到的催化剂。

[0005] 专利文献2中记载了通过丙烷或异丁烷的气相催化氨氧化反应制造不饱和腈、或通过气相催化氧化反应制造不饱和羧酸时使用的二氧化硅负载催化剂,其具有特定的金属成分组成、二氧化硅含有率以及孔容。

[0006] 一般而言,MoVSbO_x系的氨氧化用催化剂中,着眼于V/Sb的比例的情况下,V多于Sb。对于由水热合成等合成的氨氧化用催化剂来说,公知设为这样的比例(例如,参照非专利文献1)。鉴于此情况,对于由水热合成以外制备的MoV系的氨氧化用复合氧化物催化剂也进行调整,使得尽量不减少或者增加V相对于Sb的量。

[0007] 专利文献3中公开了改善了反应产率和催化剂寿命的催化剂,但是依然大量使用V。另一方面已知,在实际的反应中,活性结构中的Mo与通过催化反应或副反应生成的水形成配合物而逃脱。MoV复合晶体的情况下,若Mo逃脱,则复合晶体中的V相对地增加,相对于原料的活性过度增加。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2001-276618号公报

[0011] 专利文献2:日本特开2002-219362号公报

[0012] 专利文献3:W02012-090979号

[0013] 非专利文献

[0014] 非专利文献1:Ind.Eng.Chem.Res.,Vol.45,N0.2,2006P607~614

发明内容

[0015] 发明要解决的问题

[0016] 由于上述的理由,工业生产上需要进一步提高产率。即使使用上述专利文献1~3中记载的催化剂,仍生成二氧化碳(CO₂)、一氧化碳(CO)等多种副产物,因此不饱和腈的产率不充分。另外,CO₂和CO为没有特别用途的化合物,抑制它们的生成也是对原料的有效利用。

[0017] 本发明是鉴于上述课题而做出的,目的是提供在使丙烷或异丁烷进行气相催化氨氧化反应来制造对应的不饱和腈的方法中,能够抑制CO₂和CO的生成、使不饱和腈的产率提高的复合氧化物催化剂及其制造方法,和使用该复合氧化物催化剂的不饱和腈的制造方法。

[0018] 用于解决问题的方案

[0019] 针对上述课题,本发明人等进行了研究,结果发现CO₂和CO的生成与钒(V)有关。弄清了现有的催化剂中存在由于某种原因而未与Mo、Nb等其他金属复合化的剩余的V,因此CO₂和CO大量生成。另外也可知,反应中Mo逃脱,因此复合氧化物催化剂中的V相对地增加,相对于原料的活性过度提高,加速了副反应的生成。另一方面,未研究减少复合氧化物催化剂中的V,因为会偏离迄今公认的活性种的金属组成、相对于原料的活性有可能下降过多等。

[0020] 此处,本发明人等为了解决上述课题,相对于Mo采用低V组成,且为了提高产率进行深入研究,结果发现Mo与V的比、V与Sb的比落入特定的范围的情况下,不仅减少剩余的V,而且性能提高,从而完成本发明。

[0021] 即,本发明为以下所示。

[0022] [1]一种复合氧化物催化剂,其用于丙烷或异丁烷的气相催化氧化反应或气相催化氨氧化反应,包含由下述组成式(1)表示的复合氧化物。

[0023] $\text{Mo}_1\text{V}_a\text{Sb}_b\text{Nb}_c\text{W}_d\text{Z}_e\text{O}_n \cdots (1)$

[0024] (式中,成分Z为选自由La、Ce、Pr、Yb、Y、Sc、Sr、以及Ba组成的组中的1种以上的元素,a、b、c、d、e、以及n表示各元素的原子比,其中, $0.1 \leq a < 0.2$ 、 $0.15 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.4$ 、 $0 \leq e \leq 0.2$ 、 $0.60 < a/b < 1.00$ 。)

[0025] [2]根据前项[1]记载的复合氧化物催化剂,其进一步包含以SiO₂换算为20~70质量%的二氧化硅。

[0026] [3]一种复合氧化物催化剂的制造方法,其为包含由下述组成式(1)表示复合氧化物的复合氧化物催化剂的制造方法,

[0027] $\text{Mo}_1\text{V}_a\text{Sb}_b\text{Nb}_c\text{W}_d\text{Z}_e\text{O}_n \cdots (1)$

[0028] (式中,成分Z为选自由La、Ce、Pr、Yb、Y、Sc、Sr、以及Ba组成的组中的1种以上的元素,a、b、c、d、e、以及n表示各元素的原子比,其中, $0.1 \leq a < 0.2$ 、 $0.15 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.4$ 、 $0 \leq e \leq 0.2$ 、 $0.60 < a/b < 1.00$ 。)

[0029] 该方法包括:

[0030] (I)原料调合工序,制备含有Mo、V、Sb、Nb、W、以及Z,各原子比为 $0.1 \leq a < 0.2$ 、 $0.15 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.4$ 、 $0 \leq e \leq 0.2$ 、 $0.60 < a/b < 1.00$ 的原料调合液;

[0031] (II)干燥工序,将前述原料调合液干燥,得到干燥粉体;

[0032] (III)焙烧工序,将前述干燥粉体进行焙烧,得到焙烧体;以及

[0033] (IV)突起体去除工序,将前述焙烧体的颗粒表面存在的突起体去除。

[0034] [4]根据前项[3]记载的复合氧化物催化剂的制造方法,前述原料调合工序(I)包括以下的工序(a)~(d):

[0035] 工序(a),制备含有Mo、V、Sb以及成分Z的水性混合液;

[0036] 工序(b),向在前述工序(a)中得到的水性混合液中添加硅溶胶和双氧水;

[0037] 工序(c),向在前述工序(b)中得到的溶液中混合含有Nb、二羧酸以及双氧水的水溶液和含有W的化合物;以及

[0038] 工序(d),向在前述工序(c)中得到的溶液中加入含有粉体二氧化硅的悬浮液,进行熟化。

[0039] [5]一种不饱和腈的制造方法,其中,在使丙烷或异丁烷进行气相催化氧化反应或气相催化氨氧化反应来制造对应的不饱和腈的方法中,使用前项[1]或[2]记载的复合氧化物催化剂。

[0040] 发明的效果

[0041] 根据本发明,能够实现能够抑制CO₂和CO的生成、使不饱和腈的产率提高的复合氧化物催化剂。另外,能够实现能够简单且低成本地制造该复合氧化物催化剂的复合氧化物催化剂的制造方法。进而,通过使用该复合氧化物催化剂,能够实现能够抑制CO₂和CO的生成、使不饱和腈的产率提高的不饱和腈的制造方法。

具体实施方式

[0042] 以下,针对为了实施本发明的方式(以下,简称为“本实施方式”。)进行详细地说明。以下的本实施方式是为了说明本发明的例示,并不意味着本发明限定于以下的内容。本发明能够在其主旨的范围内适宜地变形来实施。

[0043] [复合氧化物催化剂]

[0044] 本实施方式的复合氧化物催化剂用于丙烷或异丁烷的气相催化氧化反应或气相催化氨氧化反应,包含由下述组成式(1)表示的复合氧化物。

[0045] $\text{Mo}_1\text{V}_a\text{Sb}_b\text{Nb}_c\text{W}_d\text{Z}_e\text{O}_n \cdots (1)$

[0046] (式中,成分Z为选自由La、Ce、Pr、Yb、Y、Sc、Sr、以及Ba组成的组中的1种以上的元素,a、b、c、d、e、以及n表示各元素的原子比,其中, $0.1 \leq a < 0.2$ 、 $0.15 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.4$ 、 $0 \leq e \leq 0.2$ 、 $0.60 < a/b < 1.00$ 。)

[0047] 在复合氧化物催化剂中,从防止生成的不饱和腈的分解反应的观点出发,优选的是成分Z在催化剂颗粒内均匀地分布。“均匀”是指在催化剂颗粒中成分Z的分布无偏向。优选的是,含有成分Z的氧化物颗粒的80%以上(质量比例)为具有1 μm 以下的粒径的微粒形式在催化剂颗粒内存在。需要说明的是,在复合氧化物催化剂包含二氧化硅的情况下,从均匀性的观点出发,对催化剂颗粒的截面进行组成分析时,成分Z与Si的信号强度比的分散值(将标准偏差除以平均值得到的值)优选为0~0.5的范围、更优选为0~0.4的范围、进一步优选为0~0.3的范围。其中,信号强度比的分散值用后述的“Dx”表示。

[0048] 在本实施方式的复合氧化物催化剂中,从提高不饱和腈的产率的观点出发,将V对Mo的原子比(a)、V与Sb的比(a/b)分别设为 $0.1 \leq a < 0.2$ 、 $0.60 < a/b < 1.00$ 是重要的。根据本发明人等的研究,发现现有的催化剂中存在未与其他金属成分良好地复合化的剩余的V,而剩余的V的存在成为使CO₂和CO生成、且使不饱和腈的产率降低的原因。因此,着眼于Mo与V的

比、V与Sb的比进行反复深入研究,结果发现通过将V对Mo的原子比、V与Sb的比分别设为 $0.1 \leq a < 0.2$ 、 $0.60 < a/b < 1.00$,能够抑制剩余的V。通过这样抑制剩余的V,能够不降低相对于原料的活性、抑制 CO_2 和CO的生成、使不饱和腈的产率提高。

[0049] 另外,本发明人等在研究时还发现V对Mo的原子比、V与Sb的比落入上述特定的范围的情况下,目标物产率提高。在V对Mo的原子比为 $0.1 \leq a < 0.2$ 的情况下,由于原本Mo应该存在的位置被V置换,丙烷活性所需的晶体结构中的V的比例增加,因此活性提高。另外,V与Sb的比为 $0.60 < a/b < 1.00$ 的情况下,V和Mo在催化剂焙烧时变得不容易氧化,V和Mo的氧化物的析出被抑制。由此推测,复合氧化物催化剂中的活性种的量相对地变多,目标产物选择率提高。从上述的观点出发,a优选为 $0.12 \leq a < 0.2$ 、更优选为 $0.13 \leq a < 0.2$ 。另外,a/b优选为 $0.60 < a/b < 0.95$ 、更优选为 $0.60 < a/b < 0.85$ 。通过a和a/b为上述范围,能够进一步抑制 CO_2 和CO的生成、使不饱和腈的产率进一步提高。

[0050] 需要说明的是,b为 $0.15 \leq b \leq 0.5$ 、优选为 $0.15 \leq b \leq 0.4$ 、更优选为 $0.15 \leq b \leq 0.3$ 。另外,c为 $0.01 \leq c \leq 0.5$ 、优选为 $0.01 \leq c \leq 0.4$ 、更优选为 $0.01 \leq c \leq 0.35$ 。此外,d为 $0 \leq d \leq 0.4$ 、优选为 $0 \leq d \leq 0.3$ 、更优选为 $0 \leq d \leq 0.25$ 。再者,e为 $0 \leq e \leq 0.2$ 、优选为 $0 \leq e \leq 0.15$ 、更优选为 $0 \leq e \leq 0.1$ 。通过b、c、d、e在上述范围内,能够进一步抑制 CO_2 和CO的生成、使不饱和腈的产率进一步提高。

[0051] 另外,n表示氧原子的比例,是由a、b、c、d、以及e决定的数值。Z是选自由La、Ce、Pr、Yb、Y、Sc、Sr、以及Ba组成的组中1种以上的元素,这其中优选为Yb、Y、La、Ce,更优选为Ce。

[0052] 相对于包含复合氧化物和二氧化硅的催化剂的总质量,本实施方式的复合氧化物催化剂优选的是进一步包含以 SiO_2 换算为20~70质量%的二氧化硅、更优选的是包含40~65质量%的二氧化硅、进一步优选的是包含40~60质量%的二氧化硅。通过二氧化硅的含量为20质量%以上,存在催化剂的强度进一步提高的倾向。另外,通过二氧化硅的含量为70质量%以下,存在具有更高活性的倾向。

[0053] 催化剂构成元素的浓度的测定方法没有特别的限定,一般而言,可以采用测定金属浓度的方法,例如可以使用荧光X射线分析(XRF)。测定固体颗粒状的催化剂中的金属的浓度的情况下,从测定的简便程度、定量的精度等观点出发,可以适宜地使用XRF。分析极微量的金属的情况下,可以使催化剂在适宜的溶液中溶解,使用该溶解液通过ICP、原子吸收光谱进行定量。另外,想要进行碳、氢、氮的定量的情况下,可以适宜地使用CHN分析。需要说明的是,前述 D_x 可以通过EPMA等求得。

[0054] [复合氧化物催化剂的制造方法]

[0055] 本实施方式的复合氧化物催化剂的制造方法为包含由下述组成式(1)表示复合氧化物的复合氧化物催化剂的制造方法,

[0056] $\text{Mo}_1\text{V}_a\text{Sb}_b\text{Nb}_c\text{W}_d\text{Z}_e\text{O}_n \cdots (1)$

[0057] (式中,成分Z为选自由La、Ce、Pr、Yb、Y、Sc、Sr、以及Ba组成的组中的1种以上的元素,a、b、c、d、e、以及n表示各元素的原子比,其中, $0.1 \leq a < 0.2$ 、 $0.15 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.4$ 、 $0 \leq e \leq 0.2$ 、 $0.60 < a/b < 1.00$ 。)

[0058] 该方法包括:

[0059] (I) 原料调合工序,制备含有Mo、V、Sb、Nb、W、以及Z,各原子比为 $0.1 \leq a < 0.2$ 、 $0.15 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.4$ 、 $0 \leq e \leq 0.2$ 、 $0.60 < a/b < 1.00$ 的原料调合液;

[0060] (II) 干燥工序,将前述原料调合液干燥,得到干燥粉体;

[0061] (III) 焙烧工序,将前述干燥粉体进行焙烧,得到焙烧体;以及

[0062] (IV) 突起体去除工序,将前述焙烧体的颗粒表面存在的突起体去除。

[0063] [(I) 原料调合工序]

[0064] 在本实施方式的原料调合工序中,例如按照以下这样制备原料调合液:相对于一个Mo原子的V的原子比a、Sb的原子比b、Nb的原子比c、W的原子比d、Z的原子比e分别为 $0.1 \leq a < 0.2$ 、 $0.15 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.4$ 、 $0 \leq e \leq 0.2$ 、且 $0.60 < a/b < 1.00$ 。该组成比被设定为与最终得到的复合氧化物催化剂的组成比不同的值。该理由是因为后述的催化剂的突起体具有与催化剂主体不同的组成,随着将其从催化剂主体去除,催化剂全体的组成比也发生变化,因此在原料调合工序中加进该变化来设定组成比。本说明书中的“突起体”表示通过后述的正式焙烧而得到的焙烧体的表面上渗出和/或附着的物体,即从焙烧体的表面突出的、或者附着的物体。

[0065] (催化剂制备)

[0066] 作为Mo的原料,没有特别地限定,具体而言,可以使用七钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、三氧化钼 $[\text{MoO}_3]$ 、磷钼酸 $[\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ 、硅钼酸 $[\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$ 、五氯化钼 $[\text{MoCl}_5]$ 等。这其中特别优选为七钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 。

[0067] 作为V的原料,没有特别地限定,具体而言,可以使用偏钒酸铵 $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ 、五氧化钒 $[\text{V}_2\text{O}_5]$ 、氯化钒 $[\text{VC}_l_4]$ 、 $[\text{VC}_l_3]$ 等。这其中特别优选为偏钒酸铵 $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ 。

[0068] 作为Sb的原料,没有特别地限定,具体而言,可以使用锑的氧化物 $[\text{Sb}_2\text{O}_3]$ 、 $[\text{Sb}_2\text{O}_5]$ 、亚锑酸 $[\text{HSbO}_2]$ 、锑酸 $[\text{HSbO}_3]$ 、锑酸铵 $[(\text{NH}_4)_3\text{SbO}_3]$ 、氯化锑 $[\text{Sb}_2\text{Cl}_3]$ 、锑的洒石酸盐等有机酸盐、金属锑等。这其中特别优选为三氧化二锑 $[\text{Sb}_2\text{O}_3]$ 。

[0069] 作为Nb的原料,没有特别地限定,具体而言,可以使用铌酸、铌的无机酸盐以及铌的有机酸盐,特别优选为铌酸。铌酸以 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 表示,也称为氢氧化铌或氧化铌水合物。此外,Nb的原料优选以二羧酸/铌的摩尔比为1~4的Nb原料液的状态使用,作为二羧酸优选为草酸。

[0070] 作为W的原料,没有特别地限定,具体而言,铵盐、硝酸盐、羧酸盐、羧酸铵盐、过氧羧酸盐、过氧羧酸铵盐、卤化铵盐、卤化物、乙酰丙酮盐、醇盐、三苯基化合物、多金属氧酸盐、多金属氧酸铵盐等钨盐;三氧化钨、二氧化钨、钨酸、偏钨酸铵水溶液、仲钨酸铵、硅钨酸、硅钨钼酸等。这其中优选偏钨酸铵水溶液。

[0071] 作为Z(选自由La、Ce、Pr、Yb、Y、Sc、Sr、Ba组成的组中的1种以上的元素)的原料,只要是包含这些元素的物质就不特别地限定,可以使用以适当的试剂将包含这些元素的化合物或这些元素的金属可溶化而得到的物质。作为包含这些元素的化合物,通常可以使用铵盐、硝酸盐、羧酸盐、羧酸铵盐、过氧羧酸盐、过氧羧酸铵盐、卤化铵盐、卤化物、乙酰丙酮盐、醇盐等。这其中,优选使用硝酸盐、羧酸盐等水溶性原料。

[0072] 在原料的调合中,催化剂构成元素的原料的溶解顺序、混合顺序或分散顺序没有特别地限定。可以将原料在同一水性介质中溶解、混合或分散,或将原料分别在水性介质中溶解、混合或分散之后混合水性介质。另外,也可以根据需要进行加热和/或搅拌。

[0073] 在本实施方式中的复合氧化物催化剂为含有二氧化硅的催化剂、优选为负载在二氧化硅上的二氧化硅负载催化剂的情况下,优选的是将原料调合液制备为含有二氧化硅原

料。作为二氧化硅的原料,没有特别地限定,具体而言可以使用硅溶胶,二氧化硅原料的一部分或总量可以使用粉体二氧化硅。

[0074] 本实施方式中的原料调合工序优选包括以下的工序(a)~(d):

[0075] 工序(a),制备含有Mo、V、Sb以及成分Z的水性混合液;

[0076] 工序(b),向在工序(a)中得到的水性混合液中添加硅溶胶和双氧水;

[0077] 工序(c),向在工序(b)中得到的溶液中混合含有Nb、二羧酸以及双氧水的水溶液和含有W的化合物;以及

[0078] 工序(d),向在(c)工序中得到的溶液中添加含有粉体二氧化硅的悬浮液,进行熟化。

[0079] 由此,存在截至焙烧前的阶段中各金属种的金属化合价变得更适宜的倾向。

[0080] 以下,以下述情况作为例子来说明上述原料调合工序:以水为溶剂和/或分散介质,制备包含含有Mo的化合物、含有V的化合物、含有Sb的化合物、含有Nb的化合物、含有W的化合物以及含有Z的化合物的二氧化硅负载催化剂的原料调合液。但是,原料调合工序不限于此。

[0081] 向水中添加含有Mo的化合物、含有V的化合物、含有Sb的化合物、含有Z的化合物,进行加热来制备水性混合液(A)。优选的是调整水性混合液(A)制备时的加热温度和加热时间以便成为原料化合物能够充分溶解的状态,加热温度优选为70℃~100℃、加热时间优选为30分钟~5小时。此时,优选的是搅拌(A)使得原料易于溶解。另外,此时,容器内可以为空气气氛,但是从调整所得到的复合氧化物催化剂的氧化值的观点出发,也可以设为氮气气氛。将水性混合液(A)的加热结束之后的状态作为水性混合液(A')。水性混合液(A')的温度优选保持在20℃以上且80℃以下、更优选为40℃以上且80℃以下。通过使水性混合液(A')的温度为20℃以上,存在不容易引起水性混合液(A')中溶解的金属种的析出的倾向。

[0082] 接着,向水性混合液(A)或加热结束之后的水性混合液(A')中加入硅溶胶。硅溶胶发挥作为载体的功能。加入硅溶胶时的温度优选为80℃以下。在80℃以下添加硅溶胶的情况下,存在硅溶胶的稳定性较高、原料调合液的凝胶化被抑制的倾向。添加硅溶胶的时机,在后述的熟化开始时、熟化中途、即将干燥原料调合液之前均可。优选向水性混合液(A')中加入硅溶胶。进而,从调整所得到的复合氧化物的氧化值的观点出发,优选的是根据需要向水性混合液(A')中添加适量的双氧水。作为添加双氧水的时机,在水性混合液(A')本身中添加、在调合水性混合液(A')中途添加、在硅溶胶添加前或添加后均可。此时,从将所得到的复合氧化物催化剂的氧化值调整至适当的范围的观点出发,双氧水的添加量以 H_2O_2/Sb (摩尔比)计,优选为0.01~5、更优选为0.5~3、进一步优选为1~2.5。

[0083] 优选对于向水性混合液(A')中添加双氧水之后的加热温度和加热时间进行调整,以形成利用双氧水使液相氧化反应能够充分进行的状态,加热温度优选为30℃~70℃、加热时间优选为5分钟~4小时。加热时搅拌的转速同样地可以调整为利用双氧水使液相氧化反应易于进行的适度的转速。从利用双氧水使液相氧化反应充分地进行的观点出发,优选在加热过程中保持搅拌状态。这样制备的水性混合液作为(A'')。

[0084] 接着,将含有Nb的化合物与二羧酸在水中加热搅拌来制备混合液(B₀)。作为二羧酸的例子,可列举出草酸[$(COOH)_2$]。接着,优选的是向混合液(B₀)中添加双氧水来制备水性混合液(C)。此时,从与含有Nb的化合物形成配合物而使含有Nb的化合物在溶解状态下稳定

化、将催化剂构成元素的氧化还原状态适当地调节、以及将得到的催化剂的催化性能适当化等观点出发, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Nb}$ (摩尔比) 优选设为0.5~20、更优选设为1~10。

[0085] 接着,按照目标的组成将水性混合液(A'')、水性混合液(C)、含有W的化合物、粉体二氧化硅适宜地混合,得到水性混合液(D)。继而,将得到的水性混合液(D)进行熟化处理,得到原料调合液。此处使用的粉体二氧化硅添加到将水性混合液(A'')、水性混合液(C)以及含有W的化合物混合而得到的溶液中从使得到的催化剂的催化性能适当化的观点出发而优选。另外,粉体二氧化硅也可以直接进行添加,但是更优选将粉体二氧化硅在水中分散得到的液、即优选以含有粉体二氧化硅的悬浮液的形式来添加。此时的含有粉体二氧化硅的悬浮液中的粉体二氧化硅浓度优选为1~30质量%、更优选为3~20质量%。通过使粉体二氧化硅浓度为1质量%以上,由于浆料的粘度低,存在能够抑制催化剂颗粒的形状变形的倾向。另外,存在还能够抑制在催化剂颗粒上发生凹坑等的倾向。通过使粉体二氧化硅浓度为30质量%以下,存在能够避免原料调合液的粘性大所导致的原料调合液的凝胶化、配管内的阻塞的倾向,变得能够容易地得到干燥粉末。此外,存在进一步提高催化性能的倾向。

[0086] 水性混合液(D)的熟化是指将水性混合液(D)静置或搅拌规定时间。熟化时间优选为90分钟以上且50小时以下,更优选为90分钟以上且6小时以下。通过使熟化时间为上述范围,存在变得易于形成具有适宜的氧化还原状态(电位)的水性混合液(D)、得到的复合氧化物的催化性能进一步提高的倾向。此处,工业上经过利用喷雾干燥机进行干燥来制造复合氧化物催化剂的情况下,通常而言喷雾干燥机的处理速度为控速步骤,一部分的水性混合液(D)在被喷雾干燥后,至全部的混合液的喷雾干燥结束需要时间。该期间,未被喷雾干燥处理的水性混合液继续熟化。因此,熟化时间不仅包含后述的工序(II)中的干燥前的熟化时间,也包含从干燥开始后至结束的时间。另外,从防止Mo成分的缩合、V和其他金属种或多种金属构成的金属氧化物的析出的观点出发,熟化温度优选为25℃以上。另外,从不过分引起包含Nb和过氧化氢的配合物的水解、形成优选形态的浆料的观点出发,熟化温度优选为65℃以下、更优选为25℃以上且65℃以下、进一步优选为45℃以上且60℃以下。通过进行延长熟化时间、或者提高熟化的温度等、或将它们组合进行,变得能够在焙烧时将催化剂更好地还原。本发明人等进行深入研究,结果发现焙烧后的催化剂的还原率与浆料的氧化还原电位具有一定的关系。浆料的氧化还原电位变高时,焙烧后的催化剂是氧化性的,浆料的氧化还原电位变低时焙烧后的催化剂是还原性的。因此,浆料的氧化还原电位优选为400~600mV、更优选为450~550mV、进一步优选为470~510mV。

[0087] [(II) 干燥工序]

[0088] 本实施方式的干燥工序为将原料调合液进行干燥来得到干燥粉体的工序。干燥可以以公知的方法来进行,例如可以利用喷雾干燥或蒸发干固来进行。在气相催化氧化反应或气相催化氨氧化反应采用流化床反应方式的情况下,从使反应器内的流动性为优选的状态等观点出发,优选得到微小球状的干燥粉体,因此优选采用喷雾干燥。喷雾干燥法中的喷雾化可以是离心方式、双流体喷嘴方式或高压喷嘴方式的任一方式。作为干燥热源,可以使用被蒸汽、电加热器等加热了的空气。

[0089] 优选的是调整喷雾速度、原料调合液的送液速度、离心方式的情况下的雾化器的转速等,使得到的干燥粉体的大小适宜。干燥粉体的平均粒径优选为35~75 μm 、更优选为40~70 μm 、进一步优选为45~65 μm 。焙烧后的平均粒径也不发生较大变化。

[0090] [(III) 焙烧工序]

[0091] 本实施方式的焙烧工序是将干燥粉体进行焙烧来得到焙烧体的工序。作为为了将干燥粉体进行焙烧的焙烧装置,例如可以使用转炉(回转窑)。另外,将干燥粉体在其中进行焙烧的焙烧器的形状没有特别地限定,但是从能够实施连续的焙烧的观点出发,优选为管状(焙烧管),特别优选为圆筒状。从易于将焙烧温度调整为优选的升温曲线等观点出发,加热方式优选为外热式,可以适宜地使用电炉。焙烧管的大小和材质等可以根据焙烧条件、制造量来适当选择。

[0092] 在焙烧工序中优选分两次进行焙烧。最初的焙烧为前段焙烧、之后的焙烧为正式焙烧的情况下,优选将前段焙烧在250~400℃的温度范围下进行,将正式焙烧在450~700℃的温度范围下进行。可以将前段焙烧与正式焙烧连续地实施,也可以在前段焙烧结束后,再重新进行正式焙烧。另外,也可以将前段焙烧和正式焙烧各分为数段来进行。

[0093] 焙烧能够在空气气氛下或空气流通下进行。从将复合氧化催化剂调整为优选的氧化还原状态的观点出发,优选将焙烧的至少一部分在氮气等实质上不包含氧气的非活性气体流通时来实施。焙烧以间歇式进行的情况下,从将复合氧化催化剂调整为优选的氧化还原状态的观点出发,非活性气体的供给量为每1kg干燥粉体优选50NL/小时以上、更优选为50~5000NL/小时、进一步优选为50~3000NL/小时。此处,“NL”是指在标准温度和压力条件下即0℃、1个气压下测定的气体的体积。

[0094] 本实施方式的复合氧化物催化剂的制造方法中,前段焙烧体的还原率优选为7~15%、更优选为8~12%、进一步优选为9~12%。从通过还原率为该范围使产率进一步提高等催化剂制造的观点来看是优选的。作为将还原率控制在所期望的范围的方法,具体而言,可列举出变更前段焙烧温度的方法、在焙烧时的气氛中添加氧气等氧化性成分的方法、或者在焙烧时的气氛中添加还原性成分的方法等。另外,可以将这些进行组合。

[0095] [(IV) 突起体去除工序]

[0096] 本实施方式的突起体去除工序是将在焙烧体的颗粒表面上存在的突起体去除的工序。突起体多为突出的氧化物的晶体或其他杂质。尤其是,为包含多种金属的焙烧体的情况下,与形成焙烧体的大部分的晶体的组成不同的氧化物形成为由焙烧体主体部渗出的形状。这样的突起体成为使流动性降低的原因,应该从催化剂表面去除。突起体的去除以级别为克进行的情况下,能够使用下述的装置。即,能够使用在底部具备具有1个以上的孔的带孔板、在上部设置了纸滤器的垂直管。向该垂直管中投入焙烧体,使空气由下部流通,从而气流由各个孔流出而促进焙烧体之间的接触,进行突起体的去除。

[0097] [不饱和腈的制造方法]

[0098] 本实施方式的不饱和腈的制造方法是在使丙烷或异丁烷进行气相催化氧化反应或气相催化氨氧化反应来制造对应的不饱和腈的方法中,使用本实施方式的复合氧化物催化剂。以下,针对通过使丙烷、氨以及含有氧气的气体与反应器中填充的本实施方式的复合氧化物催化剂接触而进行丙烷的气相催化氨氧化反应来制造丙烯腈的方法进行说明。

[0099] (原料)

[0100] 原料的丙烷和氨没必要一定为高纯度,可以使用如下的工业级别的气体:包含3体积%以下的乙烷、乙烯、正丁烷、异丁烷等杂质的丙烷,包含3体积%以下程度的水等杂质的氨。作为含有氧气的气体,没有特别地限定,例如可列举出空气、氧气富集的空气、纯氧气,

或者用氦气、氩气、二氧化碳、氮气等非活性气体或水蒸气将它们进行稀释得到的气体。这其中,在工业规模下使用的情况下,从简便程度出发优选使用空气。

[0101] (反应条件)

[0102] 丙烷或异丁烷的气相催化氧化反应,没有特别地限定,具体而言可以在以下条件下进行。供给反应的氧气相对于丙烷或异丁烷的摩尔比优选为0.1~6、更优选为0.5~4。反应温度优选为300~500℃、更优选为350~500℃。反应压力优选为 $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、更优选为 $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。接触时间优选为0.1~10 (秒·g/cm³)、更优选为0.5~5 (秒·g/cm³)。通过使反应条件在上述范围,存在能够进一步抑制CO₂和CO的生成、进一步提高不饱和腈的产率的倾向。

[0103] 在本实施方式中,接触时间由下式定义。

[0104] 接触时间 (秒·g/cm³) = $(W/F) \times 273 / (273+T)$

[0105] 此处,W、F以及T如下定义。

[0106] W=填充催化剂量(g)

[0107] F=在标准状态(0℃、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$)下的原料混合气体流量(Ncm³/秒)

[0108] T=反应温度(℃)

[0109] 另外,使用了本实施方式的复合氧化物催化剂的丙烷或异丁烷的气相催化氨氧化反应,没有特别地限定,具体而言可以在以下的条件下进行。供给反应的氧气相对于丙烷或异丁烷的摩尔比优选为0.1~6、更优选为0.5~4。供给反应的氨相对于丙烷或异丁烷的摩尔比优选为0.3~1.5、更优选为0.7~1.2。反应温度优选为350~500℃、更优选为380~470℃。反应压力优选为 $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、更优选为 $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。接触时间优选为0.1~10 (秒·g/cm³)、更优选为0.5~5 (秒·g/cm³)。通过使反应条件为上述范围,存在能够进一步抑制CO₂和CO的生成、进一步提高不饱和腈的产率的倾向。

[0110] 气相催化氧化反应和气相催化氨氧化反应中的反应方式可以采用固定床、流化床、移动床等现有的方式。这其中,优选容易去除反应热的流化床反应器。另外,气相催化氨氧化反应可以是单程式也可以是循环式。

[0111] 实施例

[0112] 以下根据实施例和比较例进一步详细地说明本实施方式,但本实施方式不限于于这些实施例。

[0113] [丙烯腈(不饱和腈)的产率]

[0114] 在实施例和比较例中,丙烯腈的产率按照以下的定义。生成的丙烯腈的摩尔数如下测定:先使用气相色谱仪(GC:株式会社岛津制作所制、产品名GC2014)分析浓度已知的丙烯腈的气体来制作标准曲线,然后将由氨氧化反应生成的气体定量地注入GC来进行测定。

[0115] 丙烯腈的产率(%) = (生成的丙烯腈的摩尔数) / (供给的丙烷的摩尔数) × 100

[0116] [CO₂和CO的产率]

[0117] 在实施例和比较例中,CO₂和CO的产率按照以下的定义。生成的CO₂和CO的摩尔数如下测定:先使用气相色谱仪(GC:株式会社岛津制作所制、产品名GC2014)分析浓度已知的CO₂气体和CO气体来制作标准曲线,然后将由氨氧化反应生成的气体定量地注入GC来进行测定。

[0118] CO₂或CO的产率(%) = (生成的CO₂或CO的摩尔数) / { (供给的丙烷或异丁烷的摩尔

数) × (丙烷或异丁烷的碳数) } × 100

[0119] [实施例1]

[0120] (干燥粉体的制备)

[0121] 干燥粉体 (D₁) 如下操作来制造。

[0122] 向1.771kg水中添加340.5g七钼酸铵[(NH₄)₆Mo₇O₂₄ • 4H₂O]、46.9g偏钒酸铵[NH₄VO₃]、66.2g三氧化二锑[Sb₂O₃]、以及4.2g硝酸铈[Ce(NO₃)₃ • 6H₂O]，边搅拌边在95℃下加热1小时，制备水性原料液(A₁)。

[0123] 向草酸/铈的摩尔比为2.5的铈混合液(B₀) 257.6g中添加含有30质量%的H₂O₂的40g双氧水，在室温下搅拌混合10分钟来制备水性原料液(B₁)。

[0124] 将得到的水性原料液(A₁) 冷却至70℃后添加含有34.0质量%的SiO₂的硅溶胶564.7g，进而添加含有30质量%的H₂O₂的双氧水80g，在55℃下持续搅拌30分钟。接着，将水性原料液(B₁)、26.5g(浓度50%)偏钨酸铵水溶液、192g粉体二氧化硅在1728g水中分散得到的分散液依次添加至水性原料液(A₁)后，在50℃下搅拌2.5小时进行熟化，得到作为原料调合液的浆料状的水性混合液(C₁)。

[0125] 将得到的水性混合液(C₁) 供给至离心式喷雾干燥器(干燥热源为空气。以下相同。)进行干燥，得到微小球状的干燥粉体(D₁)。干燥器的入口温度为210℃、出口温度为120℃。

[0126] (分级操作)

[0127] 将得到的干燥粉体(D₁) 使用开口25μm的筛进行分级，得到作为分级品的干燥粉体(E₁)。得到的干燥粉体(E₁)的25μm以下的颗粒含有率为0.2质量%，平均粒径为54μm。颗粒含有率和平均粒径利用BECKMAN COULTER制的LS230(商品名)进行测定(以下相同)。

[0128] (干燥粉体(E₁)的焙烧)

[0129] 将得到的干燥粉体(E₁)以80g/小时的供给量供给至转炉内的直径(内径。以下相同。)3英寸、长度89cm的连续式的SUS制圆筒状焙烧管。在该焙烧管内1.5NL/分钟的氮气分别沿着与干燥粉体的供给方向相反的方向(即对流。以下相同。)、和相同方向(即顺流。以下相同。)流动，将合计的流量设为3.0NL/分钟。边使焙烧管以4转/分钟的速度转动，边设定炉的温度，使得能够用时4小时升温至最高焙烧温度360℃并在360℃下保持1小时，从而进行前段焙烧。少量采集在焙烧管出口回收的前段焙烧体，在氮气气氛下加热到400℃后，测定还原率，结果为10.2%。将回收的前段焙烧体以60g/小时的供给量供给至回转炉内的直径3英寸、长度89cm的连续式的SUS制焙烧管。在该焙烧管内1.1NL/分钟的氮气分别沿着与干燥粉体的供给方向相反的方向、和相同的方向流动，将合计的流量设为2.2NL/分钟。设定炉的温度，使得能够耗时2小时升温至680℃、在680℃下保持2小时、然后耗时8小时降温至600℃，进行正式焙烧。

[0130] (突起体的去除)

[0131] 向在底部具备有直径1/64英寸的三个孔的带孔圆盘、在上部设置了纸滤器的垂直管(内径41.6mm、长度70cm)投入50g焙烧体(F₁)。接着，在室温下使空气经过各个孔从该垂直管的下方向上方流通，促进焙烧体之间的接触。此时的气流在流动方向上的气流长度为56mm、气流的平均线速度为332m/s。在24小时后得到的复合氧化物催化剂(G₁)中不存在突起体。

[0132] 利用荧光X射线分析(装置:Rigaku Corporation制的RINT1000(商品名)、Cr球管、管电压50kV、管电流50mA。以下相同。)测定复合氧化物催化剂(G₁)的a/b组成比。将得到的结果示于表1。此时得到的复合氧化物催化剂(G₁)的组成为Mo₁V_{0.190}Sb_{0.200}Nb_{0.100}W_{0.03}Ce_{0.0050}n/53.2wt%-SiO₂。

[0133] (丙烷的氨氧化反应)

[0134] 使用由上述得到的复合氧化物催化剂(G₁),通过以下的方法将丙烷供给至气相催化氨氧化反应。向内径25mm的高硼硅酸耐热玻璃流化床型反应管中填充35g复合氧化物催化剂,在反应温度为440℃、反应压力为常压下将丙烷:氨:氧气:氮气=1:1:3:18的摩尔比的混合气体以接触时间3.0(秒·g/cm³)进行供给。将针对该催化剂进行30天连续反应时的丙烯腈(AN)的反应产率示于表1。

[0135] [实施例2~9、比较例1~8]

[0136] 制备具有表1所示组成的催化剂,使用该催化剂以与实施例1相同的方法进行丙烷的氨氧化反应。将使用各个催化剂的反应产率示于表1。

[0137] [表1]

[0138]

			突起体去除后组成 (Mo=1.0为基准)						AN ^{产率}	CO ₂ +CO ^{产率}
	Mo/V	a(V)/b(Sb)	V	Sb	Nb	W	Z	SiO ₂ (wt%)	(%)	(%)
实施例1	5.3	0.95	0.190	0.200	0.100	0.03	Ce0.005	53.2	54.9	24.5
实施例2	5.3	0.63	0.188	0.300	0.099	0.03	Ce0.005	54.4	54.0	25.4
实施例3	6.9	0.94	0.145	0.155	0.102	0.03	Ce0.005	55.2	54.7	24.7
实施例4	5.3	0.85	0.188	0.220	0.103	0.03	Ce0.005	52.6	54.9	24.5
实施例5	6.7	0.68	0.150	0.219	0.095	0.03	Ce0.005	53.3	54.6	24.8
实施例6	5.1	0.84	0.195	0.233	0.109	0.03	Ce0.006	52.3	55.2	24.2
实施例7	6.7	0.79	0.150	0.190	0.102	0.03	Ce0.006	51.9	55.0	24.4
实施例8	8.3	0.65	0.120	0.185	0.105	0.03	Ce0.006	52.0	53.6	25.8
实施例9	8.5	0.84	0.118	0.140	0.103	0.03	Ce0.006	49.3	53.5	25.9
比较例1	5.9	1.06	0.170	0.160	0.100	0.03	Ce0.005	52.7	51.5	28.3
比较例2	6.7	0.56	0.150	0.270	0.090	0.03	Ce0.005	55.0	51.8	28.0
比较例3	4.3	0.88	0.230	0.260	0.092	0.03	Ce0.005	51.0	52.3	28.9
比较例4	11.1	0.90	0.090	0.100	0.090	0.03	Ce0.006	52.0	48.1	32.1
比较例5	6.7	1.03	0.150	0.145	0.090	0.03	Ce0.005	49.6	52.4	27.4
比较例6	6.7	0.58	0.150	0.260	0.102	0.03	Ce0.005	52.1	52.0	27.8
比较例7	5.0	0.65	0.200	0.310	0.105	0.03	Ce0.007	53.0	53.0	27.1
比较例8	11.1	0.78	0.090	0.115	0.090	0.03	Ce0.008	54.0	50.0	30.9

[0139] 由各实施例的结果示出,本实施方式的催化剂的AN产率较高,CO₂和CO产率较低。尤其是,与比较例相比,CO₂和CO产率明显减少,能够推测出不仅是丙烯腈的分解被抑制,而且乙腈、氰酸等有用的副产物的分解也被抑制。

[0140] 本申请是基于2012年9月27日向日本国特许厅提出申请的日本专利申请(特愿2012-214867),将其内容作为参照援引于此。

[0141] 产业上的可利用性

[0142] 本发明的复合氧化物催化剂能够适宜地用作在使丙烷或异丁烷进行气相催化氨

氧化反应来制造对应的不饱和腈的方法中,能够抑制CO₂和CO的生成、使不饱和腈的产率提高的催化剂。