



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106064095 A

(43)申请公布日 2016. 11. 02

(21)申请号 201610382348.0
(22)申请日 2010.09.10
(30)优先权数据
2009-235560 2009.10.09 JP
(62)分案原申请数据
201080044770.6 2010.09.10
(71)申请人 三菱丽阳株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 宫气健一 柳田元男 渡边博一
乌田隆志
(74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243
代理人 金鲜英 陈彦
(51)Int.Cl.
B01J 27/057(2006.01)

B01J 27/19(2006.01)
B01J 27/199(2006.01)
B01J 37/03(2006.01)
B01J 35/02(2006.01)
C07C 253/26(2006.01)
C07C 255/08(2006.01)
B01J 23/888(2006.01)
B01J 23/889(2006.01)

权利要求书1页 说明书14页

(54)发明名称

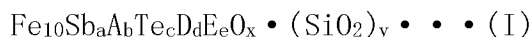
复合氧化物催化剂的制造方法和丙烯腈的
制造方法

(57)摘要

一种复合氧化物催化剂的制造方法,其特征在于,具有:制备至少含有铁和铈且由液相和固相构成的水性浆料的工序、对该水性浆料进行干燥而得到干燥物的工序、和对所得到的干燥物进行烧成的工序,在该水性浆料中所含的粒径为1 μm 以上且不足150 μm 的沉淀粒子中,粒径为1 μm 以上且不足10 μm 的沉淀粒子的比例为40~90体积%,粒径为10 μm 以上且不足150 μm 的沉淀粒子的比例为10~60体积%,所述催化剂具有下述通式(I)所示的组成, $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_a\text{A}_b\text{Te}_c\text{D}_d\text{E}_e\text{O}_x \cdot (\text{SiO}_2)_y \cdot \dots \cdot (\text{I})$ 。

1. 一种复合氧化物催化剂的制造方法,其特征在于,具有:制备至少含有铁和锑且由液相和固相构成的水性浆料的工序、对该水性浆料进行干燥而得到干燥物的工序、和对所得到的干燥物进行烧成的工序,

所述催化剂具有下述通式(I)所示的组成,



式中,Fe、Sb、Te和O各自表示铁、锑、碲和氧,A表示选自由钒、钼和钨组成的组中的至少1种元素,D表示选自由镁、钙、锶、钡、钛、锆、铌、铬、锰、钴、镍、铜、银、锌、硼、铝、镓、铟、铊、锗、锡、铅、磷、砷和铋组成的组中的至少1种元素,E表示选自由锂、钠、钾、铷和铯组成的组中的至少1种元素, SiO_2 表示二氧化硅,符号a、b、c、d、e、x和y表示原子比, $a=3\sim 100$, $b=0.1\sim 15$, $c=0\sim 12$, $d=0\sim 50$, $e=0\sim 5$, $y=10\sim 200$,x为满足除二氧化硅以外的上述各成分的原子价所需的氧的原子数,

在所述水性浆料中所含的粒径为 $1\mu\text{m}$ 以上且不足 $150\mu\text{m}$ 的沉淀粒子中,粒径为 $1\mu\text{m}$ 以上且不足 $10\mu\text{m}$ 的沉淀粒子的比例为 $40\sim 90$ 体积%,粒径为 $10\mu\text{m}$ 以上且不足 $150\mu\text{m}$ 的沉淀粒子的比例为 $10\sim 60$ 体积%。

2. 根据权利要求1所述的复合氧化物催化剂的制造方法,其中,在所述通式(I)中, $c=0.1\sim 12$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的复合氧化物催化剂的制造方法,其中,含有锑酸铁作为结晶相。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的复合氧化物催化剂的制造方法,其中,一边测定水性浆料中的沉淀粒子的粒径,一边进行微粒化处理。

5. 一种丙烯腈的制造方法,其特征在于,在由权利要求1~4中任一项所述的方法制造的复合氧化物催化剂的存在下,通过丙烯的氨氧化反应来制造丙烯腈。

复合氧化物催化剂的制造方法和丙烯腈的制造方法

[0001] 本申请是原申请、申请日为2010年9月10日,申请号为201080044770.6,发明名称为“复合氧化物催化剂的制造方法”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及至少含有铁和铈的复合氧化物催化剂的制造方法。

[0003] 本申请基于2009年10月9日在日本申请的专利申请2009—235560号主张优先权,将其内容援用于此。

背景技术

[0004] 作为适于制造由有机化合物的氧化反应得到的醛类和不饱和酸、制造由氨氧化反应得到的腈类和氢氰酸的催化剂,含有铈的复合氧化物催化剂是众所周知的。特别是含有铈的复合氧化物催化剂对氨氧化反应有用,用于例如通过丙烯的氨氧化反应的丙烯腈制造、通过甲醇的氨氧化反应的氢氰酸制造等。

[0005] 以往,关于氧化反应和氨氧化反应中所用的催化剂,进行了很多研究,至今已经提出了各种催化剂。

[0006] 例如,在专利文献1中公开了铈和选自铁、钴、镍组成的组中的至少一种元素的复合氧化物催化剂。

[0007] 也集中精力进行了这些催化剂的改进研究,例如,在专利文献2~11中公开了在铁、铈中添加了碲、钒、钨、钼、磷等的催化剂。

[0008] 进一步,也继续进行了通过改进催化剂制备法来提高目标产物收获率的研究。例如,在专利文献12~16中公开了调节含有铈和多价金属化合物的浆料的pH的方法、对浆料进行加热处理的方法等。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特公昭38—19111号公报

[0012] 专利文献2:日本特公昭46—2804号公报

[0013] 专利文献3:日本特公昭47—19765号公报

[0014] 专利文献4:日本特公昭47—19766号公报

[0015] 专利文献5:日本特公昭47—19767号公报

[0016] 专利文献6:日本特开昭50—108219号公报

[0017] 专利文献7:日本特开昭58—145617号公报

[0018] 专利文献8:日本特开平1—257125号公报

[0019] 专利文献9:日本特开平3—26342号公报

[0020] 专利文献10:日本特开平4—118051号公报

[0021] 专利文献11:日本特开2001—114740号公报

[0022] 专利文献12:日本特公昭47—18722号公报

- [0023] 专利文献13:日本特开昭49—40288号公报
[0024] 专利文献14:日本特开昭52—14090号公报
[0025] 专利文献15:日本特开昭60—137438号公报
[0026] 专利文献16:日本特开平1—265068号公报

发明内容

[0027] 发明要解决的课题

[0028] 然而,这些以往技术中的催化剂在提高目标产物的收获率方面虽然能看到一定程度的效果,但是尚不充分,从工业的观点出发,希望进一步的改进。

[0029] 本发明是鉴于上述情况而作出的,其目的在于提供一种能够以高收获率制造目标产物的复合氧化物催化剂的制造方法。

[0030] 解决课题的方法

[0031] 本发明的复合氧化物催化剂的制造方法的特征在于,其为具有制备至少含有铁和锑且由液相和固相构成的水性浆料的工序、对上述水性浆料进行干燥而得到干燥物的工序、和对所得到的干燥物进行烧成的工序的复合氧化物催化剂的制造方法,在上述水性浆料中所含的粒径为 $1\mu\text{m}$ 以上且不足 $150\mu\text{m}$ 的沉淀粒子中,粒径为 $1\mu\text{m}$ 以上且不足 $10\mu\text{m}$ 的沉淀粒子的比例为40~90体积%,粒径为 $10\mu\text{m}$ 以上且不足 $150\mu\text{m}$ 的沉淀粒子的比例为10~60体积%。

[0032] 发明效果

[0033] 根据本发明,可以得到能够以高收获率制造目标产物的复合氧化物催化剂。

具体实施方式

[0034] 下面,对本发明进行详细说明

[0035] 本发明的复合氧化物催化剂的制造方法(以下,有时称为“本发明的催化剂制造方法”。)的特征在于,具有:制备至少含有铁和锑且由液相和固相构成的水性浆料的工序(水性浆料制备工序)、对上述水性浆料进行干燥而得到干燥物的工序(干燥工序)、和对所得到的干燥物进行烧成的工序(烧成工序),在上述水性浆料中所含的粒径为 $1\mu\text{m}$ 以上且不足 $150\mu\text{m}$ 的沉淀粒子中,粒径为 $1\mu\text{m}$ 以上且不足 $10\mu\text{m}$ 的沉淀粒子的比例为40~90体积%,粒径为 $10\mu\text{m}$ 以上且不足 $150\mu\text{m}$ 的沉淀粒子的比例为10~60体积%。

[0036] 在本发明的催化剂制造方法中,首先在水性浆料制备工序中,将铁、锑等构成催化剂的成分的原料混合而制备由液相和固相构成的水性浆料。然后,在干燥工序中,对所得到的水性浆料进行干燥而得到干燥物。

[0037] 本发明人等进行了深入研究,结果发现,通过将供于上述干燥工序的水性浆料中的沉淀粒子的粒径控制在特定的范围内,可以得到能够以高收获率制造目标产物的催化剂,从而完成了本发明。

[0038] 即,在供于上述干燥工序的水性浆料中所含的粒径为 $1\mu\text{m}$ 以上且不足 $150\mu\text{m}$ 的沉淀粒子中,使粒径为 $1\mu\text{m}$ 以上且不足 $10\mu\text{m}$ 的沉淀粒子的比例的下限为40体积%,优选为45体积%,使上限为90体积%,优选为85体积%。另外,使粒径为 $10\mu\text{m}$ 以上且不足 $150\mu\text{m}$ 的沉淀粒子的比例的下限为10体积%,优选为15体积%,使上限为60体积%,优选为55体积%。

[0039] 在上述粒径为 $1\mu\text{m}$ 以上且不足 $150\mu\text{m}$ 的沉淀粒子中粒径为 $1\mu\text{m}$ 以上且不足 $10\mu\text{m}$ 的沉淀粒子的比例少于上述下限的情况下、粒径为 $10\mu\text{m}$ 以上且不足 $150\mu\text{m}$ 的沉淀粒子的比例多于上述上限的情况下,催化剂活性、目标产物的收获率降低。此外,也有时产生所得到的催化剂的体积密度、粒子强度降低等物性方面的问题。进而,在粒径大的粒子极多的情况下,输送水性浆料时,也容易产生沉淀粒子沉降在液体输送管道内等问题。

[0040] 在上述粒径为 $1\mu\text{m}$ 以上且不足 $150\mu\text{m}$ 的沉淀粒子中粒径为 $1\mu\text{m}$ 以上且不足 $10\mu\text{m}$ 的沉淀粒子的比例多于上述上限的情况下、粒径为 $10\mu\text{m}$ 以上且不足 $150\mu\text{m}$ 的沉淀粒子的比例少于上述下限的情况下,目标产物的收获率降低。特别是在提高了反应压力的条件下进行反应的情况下,目标产物的收获率的降低变得显著。

[0041] 如果在供于上述干燥工序的水性浆料中,存在粒径为 $150\mu\text{m}$ 以上的过大的沉淀粒子,则有时目标产物的收获率降低、或者所得到的催化剂的体积密度、粒子强度降低。此外,当输送上述水性浆料时,也容易产生沉淀粒子沉降在液体输送管道内等问题。因此,在上述水性浆料中存在粒径为 $150\mu\text{m}$ 以上的过大的沉淀粒子的情况下,优选通过粉碎进行微小化、或者通过过滤而除去。粒径为 $150\mu\text{m}$ 以上的沉淀粒子相对于粒径为 $1\mu\text{m}$ 以上且不足 $150\mu\text{m}$ 的沉淀粒子的比例优选为5体积%以下,进一步优选为3体积%以下。

[0042] 对于粒径不足 $1\mu\text{m}$ 的沉淀粒子没有特别的限制。例如,在除了铁和锑以外还使用二氧化硅(硅溶胶)作为催化剂原料的情况下,易于大量含有粒径不足 $1\mu\text{m}$ 的沉淀粒子,硅溶胶的添加量只要考虑所得到的催化剂的活性等而适当调整即可。但是,对于二氧化硅以外的活性成分,如果大量含有粒径不足 $1\mu\text{m}$ 的沉淀粒子,则有时产生目标产物的收获率降低、活性的控制变得困难等问题。

[0043] 上述水性浆料中的沉淀粒子的粒径可以利用公知的任意方法来测定。作为测定法的例子,可以举出激光衍射法、动态光散射法、离心沉降法、电检测体法(電気の検知体法)等。

[0044] 作为控制沉淀粒子的粒径的方法,可以举出以下所示的方法。

[0045] 例如在使原料分散或溶解而制成溶液,并通过上述溶液的混合产生沉淀的情况下,可以举出使混合时的溶液的浓度、温度或pH等在特定的范围内的方法。在将原料以固体的状态使用的情况下,可以举出通过粉碎等控制固体原料的粒径的方法。此外,也可以通过调整水性浆料的搅拌强度、时间来改变沉淀粒子的粒径。

[0046] 另外,通过进行水性浆料的熟化、加热处理,也可以控制沉淀粒子的粒径。此外,使用均化器、细磨机等对水性浆料中的固体粒子进行微粒化处理,或者对水性浆料进行超声波处理等方法也有效。但是,如果过度进行微粒化处理,则粒径为 $1\mu\text{m}$ 以上且不足 $10\mu\text{m}$ 的沉淀粒子的比例有可能增多到所需比例以上。此外,对于二氧化硅以外的活性成分,也不优选粒径不足 $1\mu\text{m}$ 的沉淀粒子增多。因此,为了防止沉淀粒子过度粉碎,优选一边适当测定沉淀粒子的粒径一边进行微粒化处理。

[0047] 在上述水性浆料制备工序中,只要满足上述水性浆料中的沉淀粒子的粒径所涉及的必要条件,对于其他的必要条件就没有特别的限制,可以从公知的制备方法中适当选择来使用。

[0048] 对于上述水性浆料的制备中所用的催化剂原料没有特别的限制,可以使用各元素的氧化物,或者通过加热可容易形成氧化物的硝酸盐、碳酸盐、有机酸盐、铵盐、氢氧化物、

卤化物等。此外,也可以将它们多种组合来使用。

[0049] 作为上述铁成分的原料,例如可以使用氧化亚铁、氧化铁、硝酸亚铁、硝酸铁、硫酸铁、氯化铁、铁有机酸盐和氢氧化铁等,除此之外也可以将金属铁溶解在加热的了的硝酸中而使用。

[0050] 作为上述铈成分的原料,例如可以使用三氧化铈、五氧化铈等氧化物,氯化铈、硫酸铈等。

[0051] 作为上述催化剂原料,优选除了上述的铁和铈以外,还并用例如二氧化硅。

[0052] 作为上述二氧化硅成分的原料,优选硅溶胶,可以从市售的产品中适当选择来使用。

[0053] 上述硅溶胶中的二氧化硅粒子的大小没有特别的限定,平均粒径优选为2~100nm,更优选为5~75nm。上述硅溶胶可以为二氧化硅粒子的尺寸均匀的硅溶胶,也可以为多种尺寸的二氧化硅粒子混杂的硅溶胶。另外,还可以将平均粒径、pH等不同的多种硅溶胶混合来使用。

[0054] 想要通过本发明的催化剂制造方法来制造的含有铁、铈的复合氧化物催化剂也可以含有上述的铁、铈、二氧化硅以外的其他的催化剂成分。在上述复合氧化物催化剂含有其他的催化剂成分的情况下,作为上述其他的催化剂成分的原料,可以使用该催化剂成分的氧化物,或者通过灼烧可形成氧化物的氯化物、硫酸盐、硝酸盐、铵盐、碳酸盐、氢氧化物、有机酸盐、含氧酸、含氧酸盐、杂多酸、杂多酸盐或它们的混合物等。

[0055] 将这些原料化合物在水性介质中以固体、溶液或水性浆料等状态混合,得到目标水性浆料。作为上述水性介质,可以举出水、硝酸等。

[0056] 在上述水性浆料中,不需要一定含有构成催化剂的全部元素,不包含在上述水性浆料中的元素的原料可以在干燥工序之前在各工序中添加,也可以通过浸渍在干燥后的催化剂中等方法来添加。

[0057] 接下来,在干燥工序中对上述水性浆料进行干燥。由此得到干燥物(催化剂前体)。

[0058] 对干燥方法没有特别的限制,可以适当选择公知的方法来使用。

[0059] 通过本发明的催化剂制造方法来制造的复合氧化物催化剂适合用作流动层催化剂,在该情况下,优选通过喷雾干燥来制成球状粒子。在上述喷雾干燥时,可以使用加压喷嘴式、二流体喷嘴式、旋转圆盘式等的喷雾干燥器。

[0060] 上述喷雾干燥时,对于在喷雾干燥器的干燥室内流通的热风的温度而言,向干燥室内的导入口附近的温度的下限优选为130℃,进一步优选为140℃,上限优选为400℃,进一步优选为380℃。此外,上述干燥室出口附近的温度的下限优选为100℃,进一步优选为110℃,上限优选为250℃,进一步优选为230℃。进而,上述导入口附近的温度和上述干燥室出口附近的温度之差优选保持在20~250℃,更优选保持在30~230℃。

[0061] 在上述各温度为规定的范围外的情况下,有可能产生所得到的催化剂的活性、目标产物的收获率降低,或者催化剂粒子的体积密度、粒子强度降低等问题。

[0062] 此外,所得到的催化剂的粒径优选为5~200μm的范围,更优选为10~180μm的范围。为了使所得到的催化剂的粒径分布在所期望的范围内,只要适当调整上述喷雾干燥的条件即可。

[0063] 接着,在烧成工序中,对上述干燥物(催化剂前体)进行烧成,得到至少含有铁和铈

的复合氧化物催化剂。通过上述烧成工序,形成所期望的催化剂结构,并表现出作为催化剂的活性。

[0064] 在本发明中,优选分2次以上进行烧成。通过分2次以上进行烧成,有时会提高目标产物收获率。

[0065] 如果将最后进行的烧成记作最终烧成、在最终烧成之前进行的烧成记作预烧成,则最终烧成的温度的下限优选为550℃,进一步优选为570℃,上限优选为1100℃,进一步优选为1000℃。在最终烧成的温度低于下限的情况下,有可能不表现出充分的催化剂性能,目标产物的收获率降低。相反,在最终烧成的温度高于上限的情况下,有可能目标产物的收获率降低、或者催化剂的活性降低。此外,在最终烧成的温度高于上限值的情况下,在氨氧化反应中,有时氨燃烧性显著增大,氨单位消耗降低,因此不优选。

[0066] 上述最终烧成时间的下限优选为0.1小时,进一步优选为0.5小时。在上述最终烧成时间短于下限的情况下,有可能不表现出充分的催化剂性能,目标产物的收获率降低。上述最终烧成时间的上限没有特别的限制,但即使将时间延长至所需时间以上,所得到的效果也不会达到一定以上,因此通常在20小时以内。

[0067] 另一方面,上述预烧成温度的下限优选为160℃,进一步优选为180℃,上限优选为520℃,进一步优选为500℃。此外,上述预烧成温度优选设为比上述最终烧成温度低50~400℃的温度。

[0068] 上述预烧成时间的下限优选为0.1小时,进一步优选为0.5小时。在上述预烧成时间短于下限的情况下,有可能不表现出充分的催化剂性能,目标产物的收获率降低。上述预烧成时间的上限没有特别的限制,但即使将时间延长至所需时间以上,所得到的效果也不会达到一定以上,因此通常在20小时以内。

[0069] 在上述最终烧成、上述预烧成中可以使用通用的烧成炉。在通过本发明的催化剂制造方法来制造的复合氧化物催化剂为流动层催化剂的情况下,特别优选使用旋转窑炉、流动烧成炉等。

[0070] 在上述最终烧成、上述预烧成时使用的气体气氛可以为含氧的氧化性气体气氛,也可以为例如氮气等非活性气体气氛,但使用空气较方便。

[0071] 通过本发明的催化剂制造方法来制造的复合氧化物催化剂优选为下述通式(I)所示的组成。

[0072] $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_a\text{A}_b\text{Te}_c\text{D}_d\text{E}_e\text{O}_x \cdot (\text{SiO}_2)_y \cdot \dots \cdot (\text{I})$

[0073] 上述通式(I)中,Fe、Sb、Te和O各自表示铁、锑、碲和氧。A表示选自由钒、钼和钨组成的组中的至少1种元素;D表示选自由镁、钙、锶、钡、钛、锆、铌、铬、锰、钴、镍、铜、银、锌、硼、铝、镓、铟、铊、铋、锡、铅、磷、砷和铋组成的组中的至少1种元素;E表示选自由锂、钠、钾、铷和铯组成的组中的至少1种元素;SiO₂表示二氧化硅。

[0074] 符号a、b、c、d、e、x和y表示原子比。a的下限优选为3,进一步优选为5,上限优选为100,进一步优选为90。b的下限优选为0.1,进一步优选为0.2,上限优选为15,进一步优选为14。c的下限为0,上限优选为12,进一步优选为10。d的下限为0,上限优选为50,进一步优选为40。e的下限为0,上限优选为5,进一步优选为4.5。y的下限优选为10,进一步优选为20,上限为200,进一步优选为180。x为满足除二氧化硅以外的上述各成分的原子价所需的氧的原子数。

[0075] 催化剂的组成可以通过利用ICP(电感耦合高频等离子体)发光分析法、X射线荧光分析法、原子吸收光谱分析法等进行元素分析来确认。在不使用挥发性显著高的元素的情况下,也可以由制造催化剂时所用的各原料的投入量来计算。

[0076] 在通过本发明的催化剂制造方法来制造的复合氧化物催化剂的组成在上述通式(I)的范围外的情况下,存在目标产物的收获率降低、或者所得到的催化剂的性状不是优选的性状等不能充分表现出本发明的效果的情况。

[0077] 为了使催化剂组成在上述通式(I)的范围内,例如只要适当选择上述水性浆料制备工序中的各原料的添加量、从上述水性浆料制备工序后至干燥的各工序中添加的原料的添加量即可。此外,在通过浸渍于干燥后的催化剂中等方法来制造催化剂的情况下,只要适当选择通过上述浸渍等添加的原料的添加量即可。

[0078] 通过本发明的催化剂制造方法来制造的复合氧化物催化剂优选含有铈酸铁作为结晶相。铈酸铁的组成存在多种(例如参照日本特开平4-118051号公报等),最普遍的是 FeSbO_4 。铈酸铁可以利用X射线衍射法来确认其结晶相的存在。

[0079] 另外,本说明书中,“铈酸铁”除了纯净的铈酸铁之外,还包括在其中固溶有各种元素的物质。

[0080] 为了制备含有铈酸铁作为结晶相的复合氧化物催化剂,只要在将至少含有铁成分原料、铈成分原料和硝酸离子的水性浆料的pH调节为7以下之后进行加热处理即可。

[0081] 供于加热处理的上述水性浆料的pH的上限优选为6,进一步优选为5。在上述浆料的pH超过上述上限的情况下,在上述水性浆料中铁成分以氢氧化物等的形态沉降,铈酸铁的生成反应不进行、或者反应速度明显变慢,是不现实的。

[0082] 上述水性浆料的pH的下限没有特别的限定,但通过使pH为1以上、特别优选为1.2以上,可以促进铈的硝酸氧化反应,是适宜的。

[0083] 对上述调节了pH的水性浆料进行加热处理时的加热处理温度的下限为60℃,优选为70℃,进一步优选为80℃。上述加热处理温度不足上述下限时,铈酸铁的生成反应不进行、或者反应速度明显变慢,是不现实的。

[0084] 上述加热处理温度的上限没有特别的限制,通常在上述浆料的常压下的沸点以下,例如在120℃以下进行。根据需要,上述水性浆料也可以在加压下、120℃以上的温度下进行加热处理。

[0085] 此外,加热处理时间的下限没有特别的限制,但是如果加热处理时间过短,则有可能铈酸铁的生成反应未完成,所得到的催化剂的物性、活性不良。因此,上述加热处理时间的下限优选为30分钟以上,进一步优选为60分钟以上。

[0086] 上述加热处理时间的上限没有特别的限制,但即使进行所需时间以上的长时间的处理,所得到的催化剂的性能也不提高,因此通常在10小时以内。

[0087] 根据本发明的催化剂制造方法,通过将水性浆料中的沉淀粒子的粒径控制在特定的范围内,可以得到能够以高收获率制造目标产物的复合氧化物催化剂。该复合氧化物催化剂可适用于制造由有机化合物的氨氧化反应得到的腈类等。上述复合氧化物催化剂适于在氨氧化反应中制造由丙烯的氨氧化反应得到的丙烯腈、以及制造由甲醇的氨氧化反应得到的氰化氢。特别是在将上述复合氧化物催化剂用于制造丙烯腈时,可以得到较高的丙烯腈收获率,因此优选

[0088] 另外,在将由本发明制造的复合氧化物催化剂用于制造由丙烯的氨氧化反应得到的丙烯腈时,在上述通式(I)中,c的下限优选设为0.1,进一步优选设为0.3。

[0089] 为了使用由本发明制造的复合氧化物催化剂来进行由有机化合物的氨氧化反应得到的腈类等的制造,优选使用流动层反应器。上述腈类等的制造可以通过在流动层反应器中填充复合氧化物催化剂,并向催化剂层供给含有原料有机化合物、氨和氧的原料气体来实施。

[0090] 作为原料气体,没有特别的限定,优选有机化合物/氨/氧为1/1.1~1.5/1.5~3(摩尔比)的范围的原料气体。

[0091] 使用空气作为氧源较方便。原料气体可以用水蒸气、氮、二氧化碳等非活性气体、饱和烃等稀释而使用,另外,也可以提高氧浓度而使用。

[0092] 优选氨氧化反应的反应温度为370~500℃、反应压力为常压至500kPa的范围内。

[0093] 表观接触时间优选为0.1~20秒。

[0094] 实施例

[0095] 下面,通过实施例、比较例来更具体地说明本发明,但本发明并不限于实施例。

[0096] 下述实施例和比较例中的“份”是指质量份。

[0097] 需要说明的是,实施例和比较例中所得到的催化剂的组成由催化剂制造中所用的各原料的投入量求出。

[0098] 另外,水性浆料中的沉淀粒子的粒径的测定、以及各例中所得到的催化剂的活性试验按照以下的步骤实施。

[0099] [粒径的测定]

[0100] 使水性浆料以规定的浓度分散于水介质中,使用激光衍射式粒度分布测定装置(贝克曼库尔特公司制,LS13320),使其循环约1分钟,然后进行测定,得到体积基准的粒度分布。由所得到的粒度分布的测定值算出粒径。测定条件如下所示。

[0101] • 泵速:70、

[0102] • 分散介质:水、

[0103] • 分散介质折射率:1.333、

[0104] • 使用光学模型:石榴石

[0105] • PIDS(Polarization Intensity Differential Scattering,极化强度微分散射)相对浓度:40~60%。

[0106] [催化剂的活性试验]

[0107] 为了评价催化剂的活性,按照下述的要点进行由丙烯的氨氧化反应得到的丙烯腈的制造。

[0108] 在催化剂流动部的内径为55mm、高度为2000mm的流动层反应器中填充催化剂,使得催化剂和原料气体的表观接触时间如表2所示。此时的接触时间根据下式来求出。

[0109] 接触时间(秒)=表观体积密度基准的催化剂容积(mL)/换算为反应条件的供给原料气体量(mL/秒)

[0110] 将使用空气作为氧源、组成为丙烯:氨:氧=1:1.1:2.3(摩尔比)的原料气体以气体线速度17cm/秒送入催化剂层。反应压力设为200kPa,反应温度设为460℃。

[0111] 对于反应产物的定量,使用气相色谱法,求出距反应开始4小时后的丙烯转化率和

丙烯腈收获率。此时的丙烯转化率和丙烯腈收获率根据下式求出。

[0112] 丙烯转化率(%) = {(供给的丙烯的碳质量 - 未反应丙烯的碳质量) / 供给的丙烯的碳质量} × 100

[0113] 丙烯腈收获率(%) = (生成的丙烯腈的碳质量 / 供给的丙烯的碳质量) × 100

[0114] 将各实施例和比较例中所得到的催化剂的组成示于表1。表1中的数值表示各元素的原子比。

[0115] 此外,在各实施例和比较例中,在供于干燥工序的水性浆料中所含的粒径为1μm以上且不足150μm的沉淀粒子中,粒径为1μm以上且不足10μm的沉淀粒子的比例、粒径为10μm以上且不足150μm的沉淀粒子的比例、烧成工序中的最终烧成条件(温度、时间)和活性试验的条件及其结果示于表2。

[0116] [实施例1]

[0117] 按照以下的步骤来制备具有表1所示的组成的催化剂。

[0118] 首先,在63质量%的硝酸4000份中溶解铜粉末70.4份。在该溶液中添加纯水3700份后加热至60℃,一点一点地添加电解铁粉309.4份、碲粉末155.5份,并溶解(A液)。

[0119] 另外分别制备在纯水2000份中溶解有仲钨酸铵72.3份的溶液(B液)、在纯水50份中溶解有仲钼酸铵19.6份的溶液(C液)。

[0120] 接着,一边以转数250rpm进行搅拌,一边在A液中依次添加20质量%硅溶胶9985份、三氧化铋粉末2018.6份、B液、C液,得到水性浆料。

[0121] 一边以转数250rpm继续进行搅拌,一边在该水性浆料中滴加15质量%氨水,将pH调节为2.2,在回流下于98℃对所得到的水性浆料进行3小时加热处理。

[0122] 将加热处理后的水性浆料冷却至80℃,依次添加硝酸镍161.1份、85质量%磷酸12.8份、硼酸34.3份。

[0123] 使用均化器对所得到的水性浆料进行微粒化处理,直到在水性浆料中的1μm以上且不足150μm的沉淀粒子中,粒径为1μm以上且不足10μm的沉淀粒子的比例为62体积%、粒径为10μm以上且不足150μm的沉淀粒子的比例为38体积%。

[0124] 利用喷雾干燥器,使干燥空气的温度在干燥器入口为330℃、在干燥器出口为160℃,对微粒化处理后的水性浆料进行喷雾干燥,得到球状的干燥粒子。接着,将所得到的干燥粒子在250℃烧成2小时、在450℃烧成2小时,最后使用流动烧成炉在800℃流动烧成3小时,得到催化剂。

[0125] 对所得到的催化剂进行活性试验。

[0126] [实施例2]

[0127] 按照以下的步骤来制备具有表1所示的组成的催化剂。

[0128] 首先,在63质量%的硝酸5200份中溶解铜粉末53.9份。在该溶液中添加纯水4000份后加热至60℃,一点一点地添加电解铁粉473.5份,并溶解。进而,在该溶液中依次添加硝酸镁173.9份、硝酸钴49.3份、硝酸钾4.3份,并溶解(D液)。

[0129] 另外分别制备在纯水2000份中溶解有仲钨酸铵88.5份的溶液(E液)、在纯水100份中溶解有仲钼酸铵59.9份的溶液(F液)、在纯水100份中溶解有偏钒酸铵9.9份的溶液(G液)、在纯水200份中溶解有碲酸38.9份的溶液(H液)。

[0130] 接着,一边以转数250rpm进行搅拌,一边在D液中依次添加20质量%硅溶胶10186

份、三氧化铈粉末1853.5份、E液、F液,得到水性浆料。

[0131] 一边以转数250rpm继续进行搅拌,一边在该水性浆料中滴加15质量%氨水,将pH调节为2.5,在回流下于98℃对所得到的水性浆料进行3小时加热处理。

[0132] 将加热处理后的水性浆料冷却至80℃,依次添加G液、H液、硼酸104.8份。

[0133] 对所得到的水性浆料进行超声波处理,直到在水性浆料中的1μm以上且不足150μm的沉淀粒子中,粒径为1μm以上且不足10μm的沉淀粒子的比例为74体积%、粒径为10μm以上且不足150μm的沉淀粒子的比例为26体积%。

[0134] 利用喷雾干燥器,使干燥空气的温度在干燥器入口为330℃、在干燥器出口为160℃,对超声波处理后的水性浆料进行喷雾干燥,得到球状的干燥粒子。接着,将所得到的干燥粒子在250℃烧成2小时、在450℃烧成2小时,最后使用流动烧成炉在760℃流动烧成3小时,得到催化剂。

[0135] 对所得到的催化剂进行活性试验。

[0136] [实施例3]

[0137] 按照以下的步骤来制备具有表1所示的组成的催化剂。

[0138] 首先,在63质量%的硝酸2100份中溶解铜粉末74.0份。在该溶液中添加纯水1800份后加热至60℃,一点一点地添加电解铁粉162.5份、碲粉末111.4份,并溶解。进而在该溶液中依次添加硝酸铬11.6份、硝酸锰16.7份、硝酸氧锆38.9份,并溶解(I液)。

[0139] 另外制备在纯水1500份中溶解有仲钨酸铵76.0份的溶液(J液)。

[0140] 接着,一边以转数10rpm进行搅拌,一边在I液中依次添加20质量%硅溶胶8741份、三氧化铈粉末2544.8份、J液,得到水性浆料。

[0141] 一边以转数10rpm继续进行搅拌,一边在该水性浆料中滴加15质量%氨水,将pH调节为1.8,在回流下于98℃对所得到的水性浆料进行3小时加热处理。

[0142] 将加热处理后的水性浆料冷却至80℃,添加85质量%磷酸16.8份。

[0143] 对于所得到的水性浆料,一边以转数10rpm进行搅拌,一边在室温下熟化48小时。

[0144] 使用均化器对熟化后的水性浆料进行微粒化处理,直到在水性浆料中的1μm以上且不足150μm的沉淀粒子中,粒径为1μm以上且不足10μm的沉淀粒子的比例为55体积%、粒径为10μm以上且不足150μm的沉淀粒子的比例为45体积%。

[0145] 利用喷雾干燥器,使干燥空气的温度在干燥器入口为330℃、在干燥器出口为160℃,对微粒化处理后的水性浆料进行喷雾干燥,得到球状的干燥粒子。接着,将所得到的干燥粒子在250℃烧成2小时、在450℃烧成2小时,最后使用流动烧成炉在730℃流动烧成3小时,得到催化剂。

[0146] 对所得到的催化剂进行活性试验。

[0147] [实施例4]

[0148] 按照以下的步骤来制备具有表1所示的组成的催化剂。

[0149] 首先,在63质量%的硝酸2800份中溶解铜粉末87.0份。在该溶液中添加纯水2500份后加热至60℃,一点一点地添加电解铁粉254.8份、碲粉末87.3份,并溶解(K液)。

[0150] 另外制备在纯水1000份中溶解有仲钨酸铵47.6份的溶液(L液)、在纯水100份中溶解有仲钼酸铵40.3份的溶液(M液)。

[0151] 接着,一边以转数250rpm进行搅拌,一边在K液中依次添加20质量%硅溶胶10964

份、三氧化铋粉末1994.9份、L液、M液,得到水性浆料。

[0152] 一边以转数250rpm继续进行搅拌,一边在该水性浆料中滴加15质量%氨水,将pH调节为2.0,在回流下于98℃对所得到的水性浆料进行3小时加热处理。

[0153] 将加热处理后的水性浆料冷却至80℃,依次添加硝酸镍66.3份、硝酸锌27.1份、85质量%磷酸21.0份、硼酸14.1份。

[0154] 使用均化器对所得到的水性浆料进行微粒化处理,直到在水性浆料中的1μm以上且不足150μm的沉淀粒子中,粒径为1μm以上且不足10μm的沉淀粒子的比例为58体积%、粒径为10μm以上且不足150μm的沉淀粒子的比例为42体积%。

[0155] 利用喷雾干燥器,使干燥空气的温度在干燥器入口为330℃、在干燥器出口为160℃,对微粒化处理后的水性浆料进行喷雾干燥,得到球状的干燥粒子。接着,将所得到的干燥粒子在250℃烧成2小时、在450℃烧成2小时,最后使用流动烧成炉在780℃流动烧成3小时,得到催化剂。

[0156] 对所得到的催化剂进行活性试验。

[0157] [比较例1]

[0158] 通过与实施例1同样的方法制造组成与实施例1相同的催化剂。

[0159] 但是,使用均化器对硼酸添加后的水性浆料进行微粒化处理,直到在水性浆料中的1μm以上且不足150μm的沉淀粒子中,粒径为1μm以上且不足10μm的沉淀粒子的比例为94体积%、粒径为10μm以上且不足150μm的沉淀粒子的比例为6体积%。

[0160] 对所得到的催化剂进行活性试验。

[0161] [比较例2]

[0162] 按照下述步骤制造组成与实施例1相同的催化剂。

[0163] 首先,在63质量%的硝酸4000份中溶解铜粉末70.4份。在该溶液中添加纯水3700份后加热至60℃,一点一点地添加电解铁粉309.4份、碲粉末155.5份,并溶解(N液)。

[0164] 另外分别制备在纯水2000份中溶解有仲钨酸铵72.3份的溶液(O液)、在纯水50份中溶解有仲钼酸铵19.6份的溶液(P液)。

[0165] 接着,一边以转数10rpm进行搅拌,一边在N液中依次添加20质量%硅溶胶9985份、纯水10000份、三氧化铋粉末2018.6份、O液、P液,得到水性浆料。

[0166] 一边以转数10rpm继续进行搅拌,一边在该水性浆料中滴加10质量%氨水,将pH调节为2.2,在回流下于98℃对所得到的水性浆料进行3小时加热处理。

[0167] 将加热处理后的水性浆料冷却至80℃,依次添加硝酸镍161.1份、85质量%磷酸12.8份、硼酸34.3份。

[0168] 停止搅拌所得到的水性浆料,在室温下熟化24小时。

[0169] 测定熟化后的水性浆料中的沉淀粒子的粒径分布,结果为,在水性浆料中的1μm以上且不足150μm的沉淀粒子中,粒径为1μm以上且不足10μm的沉淀粒子的比例为22体积%、粒径为10μm以上且不足150μm的沉淀粒子的比例为78体积%。

[0170] 利用喷雾干燥器,使干燥空气的温度在干燥器入口为330℃、在干燥器出口为160℃,对该水性浆料进行喷雾干燥,得到球状的干燥粒子。接着,将所得到的干燥粒子在250℃烧成2小时、在450℃烧成2小时,最后使用流动烧成炉在800℃流动烧成3小时,得到催化剂。

[0171] 对所得到的催化剂进行活性试验。

[0172] [比较例3]

[0173] 通过与实施例3相同的方法制造组成与实施例3相同的催化剂。

[0174] 但是,不进行熟化后的水性浆料的微粒化处理。

[0175] 测定熟化后的水性浆料中的沉淀粒子的粒径分布,结果为,在水性浆料中的 $1\mu\text{m}$ 以上且不足 $150\mu\text{m}$ 的沉淀粒子中,粒径为 $1\mu\text{m}$ 以上且不足 $10\mu\text{m}$ 的沉淀粒子的比例为26体积%、粒径为 $10\mu\text{m}$ 以上且不足 $150\mu\text{m}$ 的沉淀粒子的比例为74体积%。

[0176] 对所得到的催化剂进行活性试验。

[0177] [比较例4]

[0178] 按照下述步骤制造组成与实施例3相同的催化剂。

[0179] 首先,在63质量%的硝酸2100份中溶解铜粉末70.4份。在该溶液中添加纯水1800份后加热至 60°C ,一点一点地添加电解铁粉162.5份、碲粉末111.4份,并溶解。进而在该溶液中依次添加硝酸铬11.6份、硝酸锰16.7份、硝酸氧锆38.9份,并溶解(Q液)

[0180] 另外制备在纯水1500份中溶解有仲钨酸铵76.0份的溶液(R液)。

[0181] 接着,一边以转数10rpm进行搅拌,一边在Q液中依次添加20质量%硅溶胶8741份、三氧化锑粉末2544.8份、R液,得到水性浆料。

[0182] 一边以转数10rpm继续进行搅拌,一边在该水性浆料中滴加15质量%氨水,将pH调节为1.8,在回流下于 98°C 对所得到的水性浆料进行3小时加热处理。

[0183] 将加热处理后的水性浆料冷却至 80°C ,添加85质量%磷酸16.8份。

[0184] 使用均化器对所得到的水性浆料进行微粒化处理,直到在水性浆料中的 $1\mu\text{m}$ 以上且不足 $150\mu\text{m}$ 的沉淀粒子中,粒径为 $1\mu\text{m}$ 以上且不足 $10\mu\text{m}$ 的沉淀粒子的比例为95体积%、粒径为 $10\mu\text{m}$ 以上且不足 $150\mu\text{m}$ 的沉淀粒子的比例为5体积%。

[0185] 利用喷雾干燥器,使干燥空气的温度在干燥器入口为 330°C 、在干燥器出口为 160°C ,对微粒化处理后的水性浆料进行喷雾干燥,得到球状的干燥粒子。接着,将所得到的干燥粒子在 250°C 烧成2小时、在 450°C 烧成2小时,最后使用流动烧成炉在 730°C 流动烧成3小时,得到催化剂。

[0186] 对所得到的催化剂进行活性试验。

[0187] [表1]

[0188]

催化剂组成 (原子比)													
	Fe	Sb	A		Te	D					E	SiO ₂	
			Mo	W		Cu	Ni	P	B				
实施例 1	10	25	0.2	0.5		2.2	2	1	0.2	1		60	
实施例 2	10	15	0.4	0.4	V 0.1	0.2	Cu 1	Mg 0.8	0.2	2	K 0.05	40	
实施例 3	10	60	W 1			3	Cu 4	Cr 0.1	0.2	0.5	P	100	
实施例 4	10	30	Mo 0.5	W 0.4		1.5	Cu 3	Ni 0.5	0.2	0.4	B 0.5	80	
比较例 1	10	25	Mo 0.2	W 0.5		2.2	Cu 2	Ni 1	0.2	1		60	
比较例 2	10	25	Mo 0.2	W 0.5		2.2	Cu 2	Ni 1	0.2	1		60	
比较例 3	10	60	W 1			3	Cu 4	Cr 0.1	0.2	0.5	P	100	
比较例 4	10	60	W 1			3	Cu 4	Cr 0.1	0.2	0.5	P	100	

[0189] [表2]

[0190]

	水性浆料中的沉淀粒子的粒径分布		最终烧成条件		活性试验		
	1 μm 以上且不足10 μm 的沉淀粒子的比例 [体积%]	10 μm 以上且不足150 μm 的沉淀粒子的比例 [体积%]	烧成温度 [°C]	烧成时间 [小时]	接触时间 [秒]	丙烯转化率 [%]	丙烯腈收率 [%]
实施例 1	62	38	800	3	2.7	98.4	82.4
实施例 2	74	26	740	3	3.2	98.0	81.4
实施例 3	55	45	730	3	3.0	97.8	81.0
实施例 4	58	42	780	3	2.6	98.1	82.0
比较例 1	94	6	800	3	2.7	99.7	81.1
比较例 2	22	78	800	3	2.7	97.2	80.4
比较例 3	26	74	780	3	2.6	95.8	79.2
比较例 4	95	5	780	3	2.6	99.5	79.6

[0191] 由表2明显可知,就实施例1~4中所得到的复合氧化物催化剂而言,均能够以高收获率制造丙烯腈。

[0192] 另一方面,对于比较例1、2中所得到的复合氧化物催化剂而言,虽然为与实施例1

中所得到的复合氧化物催化剂相同的组成,但是与实施例1相比,丙烯腈的收获率低。

[0193] 此外,对于比较例3、4中所得到的复合氧化物催化剂而言,虽然为与实施例3中所得到的复合氧化物催化剂相同的组成,但是与实施例3相比,丙烯腈的收获率低。

[0194] 工业实用性

[0195] 根据本发明,可以得到能够以高收获率制造目标产物的复合氧化物催化剂。因此,本申请发明在工业上非常有用。