



(10) 申请公布号 CN 116723894 A

(43) 申请公布日 2023.09.08

(21) 申请号 202280012066.5

(22) 申请日 2022.01.26

(30) 优先权数据

2021-010889 2021.01.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.07.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/002960 2022.01.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/163726 JA 2022.08.04

(71) 申请人 日本化药株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 小畑友洋 川口徹 平冈良太

酒井秀臣

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

专利代理师 胡嵩麟 王海川

(51) Int.Cl.

B01J 27/199 (2006.01)

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

催化剂和使用该催化剂的不饱和羧酸的制
造方法

(57) 摘要

一种催化剂,所述催化剂包含钼、铜和钒作
为必要成分,并且通过压汞法测定的孔径在 $25\ \mu\text{m}$
 $\sim 400\ \mu\text{m}$ 的范围内的孔的体积(X)与孔径在 $0.1\ \mu\text{m}$
 $\sim 4\ \mu\text{m}$ 的范围内的孔的体积(Y)之比(X/Y)为
1.10以上且3.00以下。

1. 一种催化剂,其中,所述催化剂包含钼、铜和钒作为必要成分,并且通过压汞法测定的孔径在 $25\mu\text{m}\sim 400\mu\text{m}$ 的范围内的孔的体积(X)与孔径在 $0.1\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ 的范围内的孔的体积(Y)之比(X/Y)为1.10以上且3.00以下。

2. 如权利要求1所述的催化剂,其中,所述X/Y为1.15以上且2.50以下。

3. 如权利要求1或2所述的催化剂,其中,所述X/Y为1.31以上且2.40以下。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的催化剂,其中,所述催化剂还包含砷作为必要成分。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的催化剂,其中,催化剂活性成分具有由下式(1)表示的组成,



(式中,Mo、V、P、Cu、As和O分别表示钼、钒、磷、铜、砷和氧;X表示选自由Ag、Mg、Zn、Al、B、Ge、Sn、Pb、Ti、Zr、Sb、Cr、Re、Bi、W、Fe、Co、Ni、Ce和Th构成的组中的至少一种元素;Y表示选自由K、Rb、Cs和Tl构成的组中的至少一种元素;a1、b1、c1、d1、e1、f1和g1表示各元素的原子比,a1为 $0.1\leq a1\leq 6$,b1为 $0\leq b1\leq 6$,c1为 $0<c1\leq 3$,d1为 $0<d1<3$,e1为 $0\leq e1\leq 3$,f1为 $0\leq f1\leq 3$,g1为由其它元素的化合价和原子比确定的值)。

6. 如权利要求5所述的催化剂,其中,具有由上述(1)表示的组成的催化剂活性成分满足下式(I)的关系,

$$0.6\leq a1/c1\leq 1.7\cdots\cdots (I)。$$

7. 如权利要求5或6所述的催化剂,其中,具有由上述(1)表示的组成的催化剂活性成分满足下式(II)的关系,

$$-0.5\leq (a1-c1)/d1\leq 0.4\cdots\cdots (II)。$$

8. 如权利要求1~7中任一项所述的催化剂,其中,所述催化剂为在惰性载体上负载有催化剂活性成分的催化剂。

9. 如权利要求8所述的催化剂,其中,所述惰性载体为二氧化硅和/或氧化铝。

10. 如权利要求1~9中任一项所述的催化剂,其中,催化剂用于制造不饱和羧酸化合物。

11. 一种不饱和羧酸化合物的制造方法,其中,所述不饱和羧酸化合物的制造方法使用了权利要求1~10中任一项所述的催化剂。

12. 如权利要求11所述的制造方法,其中,不饱和羧酸化合物为甲基丙烯酸。

催化剂和使用该催化剂的不饱和羧酸的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于通过氧化反应而得到不饱和羧酸的催化剂,并且涉及能够比以往的催化剂更高选择性地得到目标产物的催化剂。

背景技术

[0002] 作为用于制造不饱和羧酸的催化剂,提出了许多催化剂。在不饱和羧酸中,用于制造甲基丙烯酸酯的催化剂以钼、磷作为主要成分,并且具有杂多酸和/或其盐的结构。另外,关于这些催化剂的制造方法,也同样提出了很多方案。

[0003] 关于甲基丙烯酸酯制造用催化剂,迄今为止提出了很多方案。其中,存在通过催化剂成型方法、成型条件,对孔体积、孔分布等催化剂的微细结构进行调节的方案。例如,在专利文献1中提出了孔径半径为 $0.005\mu\text{m}\sim 0.05\mu\text{m}$ 的孔的孔体积相对于孔径半径为 $0.005\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 的孔的孔体积的比例为20%以上的甲基丙烯酸酯制造用催化剂。

[0004] 在专利文献2中提出了一种甲基丙烯酸酯制造用催化剂,其中,催化剂的孔体积为 0.1cc/g 以上且 0.9cc/g 以下,并且孔径小于 $0.1\mu\text{m}$ 的孔所占的孔体积为总孔体积的15%以下,孔径大于等于 $0.1\mu\text{m}$ 且小于 $1\mu\text{m}$ 的孔所占的孔体积小于总孔体积的15%,孔径大于等于 $1\mu\text{m}$ 且小于 $10\mu\text{m}$ 的孔所占的孔体积为总孔体积的65%以上。在专利文献3中提出了孔半径为 $0.05\mu\text{m}$ 以下的孔的体积为 0.01cc/g 以下并且孔半径大于 $0.05\mu\text{m}$ 的孔的体积为 0.2cc/g 以上的甲基丙烯酸酯制造用催化剂。

[0005] 但是,以专利文献1~3的方式得到的催化剂存在目标产物的选择率低、寿命短、机械强度低、活性低、不适合在高负荷下的运转等问题,在作为工业催化剂使用时希望得到进一步改善。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本专利第3710944号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2017-176932号公报

[0010] 专利文献3:日本特开2003-10690号公报

发明内容

[0011] 发明所要解决的问题

[0012] 本发明的目的在于提供能够以优异的选择率稳定地制造不饱和羧酸的催化剂。

[0013] 用于解决问题的手段

[0014] 本发明人等为了解决上述问题而进行了深入研究,结果发现,以钼、铜和钒作为必要成分,并且通过压汞法测定的孔径在 $25\mu\text{m}\sim 400\mu\text{m}$ 范围内的孔的体积(X)与孔径在 $0.1\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ 范围内的孔的体积(Y)之比(X/Y)为1.10以上且3.00以下的催化剂具有高的不饱和羧酸选择率,从而完成了本发明。

[0015] 即,本发明涉及以下1)~12)。

[0016] 1)

[0017] 一种催化剂,其中,所述催化剂包含钼、铜和钒作为必要成分,并且通过压汞法测定的孔径在 $25\mu\text{m}\sim 400\mu\text{m}$ 的范围内的孔的体积(X)与孔径在 $0.1\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ 的范围内的孔的体积(Y)之比(X/Y)为1.10以上且3.00以下。

[0018] 2)

[0019] 如上述1)所述的催化剂,其中,所述X/Y为1.15以上且2.50以下。

[0020] 3)

[0021] 如上述1)或2)所述的催化剂,其中,所述X/Y为1.31以上且2.40以下。

[0022] 4)

[0023] 如上述1)~3)中任一项所述的催化剂,其中,所述催化剂还包含砷作为必要成分。

[0024] 5)

[0025] 如上述1)~4)中任一项所述的催化剂,其中,催化剂活性成分具有由下式(1)表示的组成。

[0026] $\text{Mo}_{10}\text{V}_{a1}\text{P}_{b1}\text{Cu}_{c1}\text{As}_{d1}\text{X}_{e1}\text{Y}_{f1}\text{O}_{g1}$ (1)

[0027] (式中,Mo、V、P、Cu、As和O分别表示钼、钒、磷、铜、砷和氧。X表示选自由Ag、Mg、Zn、Al、B、Ge、Sn、Pb、Ti、Zr、Sb、Cr、Re、Bi、W、Fe、Co、Ni、Ce和Th构成的组中的至少一种元素。Y表示选自由K、Rb、Cs和Tl构成的组中的至少一种元素。a1、b1、c1、d1、e1、f1和g1表示各元素的原子比,a1为 $0.1\leq a1\leq 6$,b1为 $0\leq b1\leq 6$,c1为 $0<c1\leq 3$,d1为 $0<d1<3$,e1为 $0\leq e1\leq 3$,f1为 $0\leq f1\leq 3$,g1为由其它元素的化合价和原子比确定的值。)

[0028] 6)

[0029] 如上述5)所述的催化剂,其中,具有由上述(1)表示的组成的催化剂活性成分满足下式(I)的关系。

[0030] $0.6\leq a1/c1\leq 1.7\cdots\cdots$ (I)

[0031] 7)

[0032] 如上述5)或6)所述的催化剂,其中,具有由上述(1)表示的组成的催化剂活性成分满足下式(II)的关系。

[0033] $-0.5\leq (a1-c1)/d1\leq 0.4\cdots\cdots$ (II)

[0034] 8)

[0035] 如上述1)~7)中任一项所述的催化剂,其中,所述催化剂为在惰性载体上负载有催化剂活性成分的催化剂。

[0036] 9)

[0037] 如上述8)所述的催化剂,其中,所述惰性载体为二氧化硅和/或氧化铝。

[0038] 10)

[0039] 如上述1)~9)中任一项所述的催化剂,其中,催化剂用于制造不饱和羧酸化合物。

[0040] 11)

[0041] 一种不饱和羧酸化合物的制造方法,其中,所述不饱和羧酸化合物的制造方法使用了上述1)~10)中任一项所述的催化剂。

[0042] 12)

[0043] 如上述11)所述的制造方法,其中,不饱和羧酸化合物为甲基丙烯酸。

[0044] 发明效果

[0045] 根据本发明,能够提供以钼、铜和钒作为必要成分并且能够以高选择率得到目标产物的催化剂。因此,在使用该催化剂的气相催化氧化反应中,能够以更高的选择率且稳定地得到目标产物。

具体实施方式

[0046] [关于催化剂(A)]

[0047] 本发明的催化剂的特征在于,所述催化剂为包含钼、铜和钒作为必要成分的复合氧化物催化剂,并且通过压汞法测定的孔径在 $25\mu\text{m}\sim 400\mu\text{m}$ 的范围内的孔的体积(X)与孔径在 $0.1\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ 的范围内的孔的体积(Y)之比(X/Y)为1.10以上且3.00以下。需要说明的是,在本说明书中,将具有上述构成的催化剂记载为催化剂(A)。另外,在本说明书中,“ \sim ”包含前后的数值。

[0048] 在上述催化剂(A)中,孔径和孔体积能够通过使用孔隙率计的压汞法进行测定。在此,压汞法是指对表面张力高的汞施加压力而将其压入到固体表面的孔或间隙中,根据此时施加的压力与压入的汞体积的关系求出孔分布,并基于所述孔分布求出孔径和孔体积的方法,作为测定方法,例如有如下方法:在不对上述催化剂(A)进行真空脱气等预处理的情况下,使用全自动孔分布测定装置(Pore Master 60-GT(Quanta Chrome公司)),将重量约5g的试样放入池容积2cc的大池($10\text{mm}\phi\times 6\text{cm}$)中,将汞表面张力设定为 480dyn/cm ,将汞接触角设定为 140° ,在测定温度为 20°C 、测定孔径范围为 $0.0036\mu\text{m}\sim 400\mu\text{m}$ 的条件下进行测定,将测定结果视为所有的孔均为圆筒型,使用在测定时施加的压力和Washburn公式进行分析,从而得到催化剂的各孔径的孔分布。

[0049] 上述(X/Y)的优选的下限依次为1.10、1.15、1.20、1.31、1.35、1.50、1.70,特别优选为1.90。另外,上限依次为3.00、2.90、2.80、2.70、2.60、2.50,特别优选为2.40。因此,(X/Y)的最优选的范围为 $1.90\sim 2.40$ 。需要说明的是,当(X/Y)小于1.10或大于3.00时,最适合于反应的孔分布消失,选择率有可能降低。

[0050] 作为孔径在 $25\mu\text{m}\sim 400\mu\text{m}$ 的范围内的孔的体积(X),优选的下限依次为0.01、0.02、0.03,特别优选为0.04。另外,上限依次为0.08、0.07、0.06,特别优选为0.05。因此,X的最优选的范围为 $0.04\sim 0.05$ 。

[0051] 作为孔径在 $1\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ 范围内的孔的体积(Y),优选的下限依次为0.015、0.016、0.017、0.018,特别优选为0.019。另外,上限依次为0.040、0.039、0.038、0.037、0.036、0.035、0.034、0.033、0.032、0.031,特别优选为0.030。因此,X的最优选的范围为 $0.019\sim 0.030$ 。

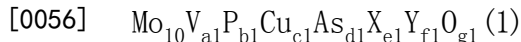
[0052] 通过满足该孔体积比而能够以高选择率得到目标产物的理由尚不明确,但是认为通过得到最适合于反应的孔分布,能够抑制除了得到目标化合物的氧化反应以外的副反应,能够以高选择率、高收率稳定地得到作为最终产物的不饱和羧酸化合物。

[0053] 需要说明的是,作为调节催化剂的孔体积的方法,可以列举:组成变更、煅烧时间、煅烧气氛、成型出浆料干燥体时的粘结剂量、粘结剂种类、有机助剂的混合等,特别是变更组成的方法以及提高煅烧温度或延长煅烧时间的方法是有效的。

[0054] 例如,作为煅烧温度,即使是相同的组成,通过提高 $10^\circ\text{C}\sim 40^\circ\text{C}$ 的煅烧温度,能够

将(X/Y)提高约0.10~约0.50。另外,同样地,通过将煅烧时间缩短约1小时~约3小时,能够将(X/Y)提高约0.1~约0.5。

[0055] 催化剂(A)的催化剂活性成分的优选的组成由下述通式(1)表示。



[0057] 在此,Mo、V、P、Cu、As和O分别表示钼、钒、磷、铜、砷和氧。X表示选自由Ag(银)、Mg(镁)、Zn(锌)、Al(铝)、B(硼)、Ge(锗)、Sn(锡)、Pb(铅)、Ti(钛)、Zr(锆)、Sb(锑)、Cr(铬)、Re(铼)、Bi(铋)、W(钨)、Fe(铁)、Co(钴)、Ni(镍)、Ce(铈)和Th(钍)构成的组中的至少一种元素。Y表示选自由K(钾)、Rb(铷)、Cs(铯)和Tl(铊)构成的组中的至少一种元素。a1、b1、c1、d1、e1、f1和g1表示各元素的原子比,a1为 $0.1 \leq a1 \leq 6$,b1为 $0 \leq b1 \leq 6$,c1为 $0 < c1 \leq 3$,d1为 $< d1 < 3$,e1为 $0 \leq e1 \leq 3$,f1为 $0 \leq f1 \leq 3$,g1为由其它元素的化合价和原子比确定的值。另外,本发明中的组成是指活性成分,作为惰性载体,能够使用碳化硅、氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、莫来石、刚铝石、块滑石等。

[0058] 在上式(1)的组成中,作为X,优选为Zn、Ag、Fe、Sb,进一步优选为Ag、Fe、Sb,特别优选为Fe、Sb,最优选为Sb。

[0059] 在上式(1)的组成中,作为Y,优选为K、Rb、Cs,进一步优选为K、Cs,最优选为Cs,但不含Y成分的催化剂具有特别显著地表现出本发明的效果的倾向。

[0060] 在上式(1)的组成中,a1~g1的优选的范围如下。

[0061] a1的下限按照优选的顺序为0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.5,最优选为0.51。a1的上限按照优选的顺序为5、3、2、1、0.8、0.7、0.62,最优选为0.6。即,a1的最优选的范围为 $0.51 \leq a1 \leq 0.6$ 。

[0062] b1的下限按照优选的顺序为0、0.1、0.3、0.5、0.7、0.9、1.0,最优选为1.05。b1的上限按照优选的顺序为5、4、3、2,最优选为1.5。即,b1的最优选的范围为 $1.05 \leq b1 \leq 1.5$ 。

[0063] c1的下限按照优选的顺序为0.1、0.2、0.3,最优选为0.4。c1的上限按照优选的顺序为2、1.5、1.2、1.0、0.8,最优选为0.6。即c1的最优选的范围为 $0.4 \leq c1 \leq 0.6$ 。

[0064] d1的下限按照优选的顺序为0、0.1、0.2、0.3、0.4,最优选为0.45。d1的上限按照优选的顺序为2、1.5、1.2、1.0、0.8,最优选为0.6。即d1的最优选的范围为 $0.45 \leq d1 \leq 0.6$ 。

[0065] e1的上限按照优选的顺序为2、1.5、1.0、0.5、0.1、0.06,最优选为0.065。需要说明的是,e1的下限为0,不含有X、即 $e1=0$ 为催化剂(A)的最优选的组成。

[0066] f1的上限按照优选的顺序为2、1.5、1.0、0.5、0.1,最优选为0.05。需要说明的是,f1的下限为0,不含有Y、即 $f1=0$ 为催化剂(A)的最优选的组成。

[0067] 在上式(1)中,在a1和c1的关系满足上式(I)的情况下,其为作为催化剂(A)特别优选的催化剂组成。

[0068] a1/c1的上限按照优选的顺序为1.65、1.6、1.55、1.5、1.45、1.4、1.35,特别优选为1.3。另外,作为下限,按照优选的顺序为0.65、0.7、0.75、0.8,特别优选为0.85。因此,a1/c1的最优选的范围为 $0.85 \leq a1/c1 \leq 1.3$ 。

[0069] 在上式(1)中,在a1、c1、d1的关系满足上式(II)的情况下,其为作为催化剂(A)特别优选的催化剂组成。

[0070] (a1-c1)/d1的上限按照优选的顺序为0.40、0.38、0.37,特别优选为0.36、0.35,最优选为0.34。另外,作为下限,按照优选的顺序为-0.48、-0.46、-0.44、-0.42、-0.40、-0.38,

特别优选为-0.36。因此, $(a1-c1)/d1$ 的最优选的范围为 $-0.36 \leq (a1-c1)/d1 \leq 0.34$ 。

[0071] [催化剂(A)的制造方法]

[0072] 催化剂(A)的制造方法包含以下工序:(a)将包含上述各金属或包含多种上述金属的化合物分散在水中,从而制备这些化合物的水溶液或水分散体(以下,包括这两者在内均称为浆液)的工序;(b)将在工序(a)中得到的浆液干燥而得到浆液干燥体的工序;(c)将在工序(b)中得到的浆料干燥体进行成型的工序;和(d)将在工序(c)中得到的包覆成型物进行煅烧的工序。以下,对每个工序记载优选的实施方式,但是在本发明的实施中,不限于下述实施方式。

[0073] 工序(a)包含以下工序:准备包含活性成分元素的化合物的工序和将这些化合物与水混合的工序。

[0074] 在工序(a)中使用包含本发明催化剂的必要的活性成分元素和任选的活性成分元素的化合物。当例示上述化合物时,可以列举:活性成分元素的氯化物、活性成分元素的硫酸盐、活性成分元素的硝酸盐、活性成分元素的氧化物或活性成分元素的乙酸盐。当更具体地例示优选的化合物时,可以列举:硝酸钴等硝酸盐;乙酸铜等乙酸盐;氧化钼、五氧化二钒、氧化铜、三氧化二锑、氧化铈、氧化锌或氧化锆等氧化物;正磷酸、磷酸、硼酸、磷酸铝或12-磷钨酸等酸(或它们的盐)等,但不限于这些物质。包含这些活性成分的化合物可以单独使用,也可以将两种以上混合使用。在工序(a)中,将包含各活性成分的化合物和水均匀地混合,从而得到浆液。在上述浆液中,无需全部的成分都溶解在水中,其一部分或整体也可以为悬浮状态。浆液中的水的使用量只要是能够完全溶解或能够均匀地混合所使用的化合物的全部量就没有特别限制。考虑工序(b)中的干燥方法、干燥条件而适当确定水的使用量即可。通常,相对于浆液制备用化合物的合计质量100份,水的量为约200份~约2000份。水的量可以多,但是当水的量过多时,工序(b)的干燥工序的能源成本变高或者产生不能完全干燥的情况等缺点多。

[0075] 在本发明中,对在工序(a)中使用的搅拌器的搅拌叶片的形状没有特别限制,可以使用一级的螺旋桨叶片、涡轮叶片、桨式叶片、斜桨式叶片、螺旋叶片、锚式叶片、带式叶片、大型格栅式叶片等任意的搅拌叶片或者在上下方向上使用两级以上的同一种类的叶片或不同种类的叶片。另外,可以根据需要在反应槽内设置挡板(折流板)。

[0076] 在工序(b)中,使在工序(a)中得到的浆液完全干燥。对上述干燥的方法没有特别限制,例如可以列举:滚筒干燥、冷冻干燥、喷雾干燥、蒸发干燥等。其中,在本发明中,优选能够在短时间内将浆液干燥成粉末或颗粒的喷雾干燥。喷雾干燥的干燥温度根据浆液的浓度、液体输送速度等而不同,通常干燥机出口处的温度为 $70^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

[0077] 工序(c)包含对在工序(b)中得到的浆料干燥体进行煅烧的工序(本工序不是必需的)、将浆料干燥体与添加剂混合的工序和将浆料干燥体或浆料干燥体与添加剂的混合物进行成型的工序。

[0078] 在工序(c)中,将在工序(b)中得到的浆料干燥体进行成型。需要说明的是,当在约 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 下对浆料干燥体进行煅烧后进行成型时,有时机械强度、催化剂性能提高,因此可以在成型前对浆料干燥体进行煅烧。对成型方法没有特别限制,为了在氧化反应中减小反应气体的压力损失,除了将浆料干燥体成型为柱状物、片剂状、环形、球形等以外,还可以在惰性载体上包覆浆料干燥体。其中,从能够期待选择性的提高、反应热的除去的方面

考虑,优选在惰性载体上包覆浆料干燥体而制成包覆催化剂。该包覆工序优选为以下所述的旋转造粒法。该方法例如为如下方法:在固定容器内的底部具有平坦或带有凹凸的圆盘的装置中,使圆盘高速旋转,由此利用反复的自转运动和公转运动将容器内的载体剧烈搅拌,向其中添加粘结剂和工序(b)中得到的浆料干燥体、根据需要向其中添加其它添加剂、例如成型助剂、强度增强剂而得到包覆用混合物,并将包覆用混合物包覆在载体上。粘结剂的添加方法可以任意采用如下方法:1)预先混合在上述包覆用混合物中;2)向固定容器内添加包覆用混合物的同时添加;3)向固定容器内添加包覆用混合物之后添加;4)向固定容器内添加包覆用混合物之前添加;5)将包覆用混合物和粘结剂各自分批并适当组合2)~4)的方法而添加全部量;等。其中,在5)中,优选以使得在不产生例如包覆用混合物在固定容器壁上的附着、包覆用混合物彼此的聚集的情况下在载体上负载规定量的方式使用自动进料器等调节添加速度而进行。粘结剂优选为水/或选自由在一个大气压以下的沸点为150℃以下的有机化合物构成的组中的至少一种有机化合物/或这些有机化合物的水溶液。作为除水以外的粘结剂的具体例子,可以列举:甲醇、乙醇、丙醇类、丁醇类等醇,优选碳原子数为1~4的醇;乙醚、丁醚或二氧杂环己烷等醚;乙酸乙酯或乙酸丁酯等酯;丙酮或甲乙酮等酮等以及它们的水溶液,特别优选为乙醇。在使用乙醇作为粘结剂的情况下,乙醇/水=10/0~0/10(质量比),优选与水混合并调节为9/1~1/9(质量比)。相对于100质量份的包覆用混合物,这些粘结剂的使用量通常为2质量份~60质量份,优选为10质量份~50质量份。

[0079] 作为上述包覆中的惰性载体的具体例子,可以列举:碳化硅、氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、莫来石、刚铝石、块滑石等,优选为碳化硅、氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、块滑石,进一步优选为氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝。作为载体的直径,可以列举1mm~15mm、优选为2.5mm~10mm的球形载体等。载体中的该成分优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上。这些载体通常使用具有10%~70%的孔隙率的载体。载体与包覆用混合物的比例通常使用包覆用混合物/(包覆用混合物+载体)=10质量%~75质量%、优选为15质量%~60质量%的量。在包覆用混合物的比例大的情况下,包覆催化剂的反应活性增大,但是具有机械强度减小的倾向。相反,在包覆用混合物的比例小的情况下,机械强度大,但是具有反应活性具有减小的倾向。需要说明的是,在上述中,作为根据需要使用的成型助剂,可以列举:硅胶、硅藻土、氧化铝粉末等。相对于100质量份的催化剂活性成分固体,成型助剂的使用量通常为1质量份~60质量份。另外,进一步根据需要使用对催化剂活性成分和反应气体为惰性的无机纤维(例如陶瓷纤维或晶须等)作为强度增强剂,这对于提高催化剂的机械强度是有用的。相对于100质量份的催化剂活性成分固体,这些纤维的使用量通常为1质量份~30质量份。另外,本发明中的惰性载体为对原料和产物不具有活性的载体,例如可以列举在通常公知的反应条件下的甲基丙烯醛的转化率为3.0%以下。

[0080] 在工序(d)中,对在工序(c)中得到的成型后的工序(b)的干燥体或包覆催化剂进行煅烧。上述干燥体或包覆催化剂也能够直接作为催化剂供给于气相催化氧化反应,但是从如果进行煅烧则结构稳定、而且催化剂性能提高的方面考虑,优选进行煅烧。另外,当煅烧温度过高时,杂多酸分解,有时催化剂性能降低,因此煅烧温度通常为100℃~400℃,优选为250℃~380℃,进一步优选为270℃~360℃,特别优选为290℃~340℃。当煅烧时间过短时,杂多酸的结构变得不稳定,催化剂性能有可能降低,当煅烧时间过长时,催化剂的制

造效率降低。通常的煅烧时间为1小时~20小时。需要说明的是,煅烧通常在空气气氛下进行,但是也可以在氮气等非活性气体气氛下或乙醇等还原气体气氛下进行。在非活性气体或还原气体气氛下进行煅烧后,还可以根据需要在空气气氛下进行煅烧。活性成分相对于以上述方式得到的煅烧后的包覆催化剂整体的比例为10质量%~60质量%。

[0081] 通过上述的本发明的催化剂的制造方法得到的本发明的催化剂用于通过利用分子氧对不饱和醛进行气相催化氧化而得到不饱和羧酸的反应中。其中,适合用于通过对甲基丙烯醛进行气相催化氧化而制造甲基丙烯酸。

[0082] 在气相催化氧化反应中使用分子氧或含分子氧的气体。分子氧相对于甲基丙烯醛等不饱和醛的使用比例以摩尔比计优选在0.5~20的范围内,特别优选在1~10的范围内。例如,为了使反应顺利地顺利进行,优选在原料气体中以相对于甲基丙烯醛以摩尔比计为1~20的范围添加水。原料气体除了包含氧气、根据需要包含水(通常以水蒸气的形式包含)以外,还可以含有氮气、二氧化碳、饱和烃等对反应为惰性的气体等。

[0083] 另外,作为原料的不饱和醛可以直接使用通过对作为其原料的烯烃化合物、醇化合物、醚化合物进行氧化而得到的包含不饱和醛的气体。在甲基丙烯醛的情况下,可以直接供给通过对异丁烯、叔丁醇和甲基叔丁基醚进行氧化而得到的包含甲基丙烯醛的气体。

[0084] 气相催化氧化反应中的反应温度通常为200℃~400℃,优选为260℃~360℃,原料气体的供给量以空速(SV)计通常为100小时⁻¹~6000小时⁻¹,优选为300小时⁻¹~3000小时⁻¹。另外,气相催化氧化反应可以在加压下或减压下进行,但是通常大气压附近的压力是适合的。

[0085] 另外,在使用本发明的催化剂制造不饱和羧酸时,对以丙烯、异丁烯、叔丁醇等为原料制造相应的不饱和醛的催化剂没有限制,例如优选使用在专利文献4中记载的包含钼、铋的复合氧化物催化剂。

[0086] 实施例

[0087] 以下,通过实施例对本发明更详细地说明,但是本发明不限于这些实施例。在实施例中,“份”表示重量份,“%”表示重量%。

[0088] [实施例1]

[0089] 1) 催化剂的制备

[0090] 在7100份的纯水中添加1000份的氧化钼、37.91份的五氧化二钒、22.11份的氧化铜、88.08份的85%磷酸水溶液和98.60份的60%砷酸水溶液,并在92℃下加热搅拌10小时,从而得到了红褐色的透明溶液。接着,对该溶液进行喷雾干燥,从而得到了浆料干燥体。由原料投入量求出的催化剂活性成分固体的组成为:

[0091] Mo-10、V-0.6、P-1.1、As-0.6、Cu-0.4。

[0092] 接着,将214份的所得到的浆料干燥体和29.8份的强度增强材料(氧化铝-二氧化硅纤维)均匀地混合,将约30份的90%乙醇水溶液作为粘结剂并在200份的球形多孔氧化铝载体(粒径3.5mm)上进行包覆成型。接着,将所得到的成型物在空气流通下在310℃下进行4小时的煅烧,从而得到了本发明的催化剂(包覆催化剂)。

[0093] 2) 甲基丙烯酸的制造

[0094] 将40.2ml的所得到的本发明的包覆催化剂填充到内径为18.4mm的不锈钢反应管中,在原料气体(组成(摩尔比);甲基丙烯醛:氧气:水蒸气:氮气=1:2:4:18.6)、空速(SV)

900小时⁻¹的条件下,实施了甲基丙烯醛的氧化反应。将反应浴温度调节至290℃~330℃之间,计算出甲基丙烯醛转化率为77摩尔%时的甲基丙烯酸选择率。

[0095] 需要说明的是,如下定义转化率、选择率。

[0096] 转化率=发生了反应的甲基丙烯醛的摩尔数/所供给的甲基丙烯醛的摩尔数×100

[0097] 选择率=生成的甲基丙烯酸的摩尔数/发生了反应的甲基丙烯醛的摩尔数×100

[0098] 3) 孔分布测定

[0099] 所得到的催化剂的孔分布测定利用以下的装置和在以下的条件下进行。

[0100] 使用装置:全自动孔分布测定装置Pore Master 60GT(Quanta Chrome公司)

[0101] 试样重量:1g~5g

[0102] 试样的预处理:无

[0103] 样品池:大池(10mmφ×6cm)

[0104] 测定区域:整个区域

[0105] 测定范围:孔径400μm~0.0036μm

[0106] 计算范围:孔径400μm~0.0036μm

[0107] 汞接触角:140度

[0108] 汞表面张力:480dyn/cm

[0109] 测定池容积:2.0cc

[0110] 在上述条件下实施孔分布测定,计算孔径在25μm~400μm范围内的孔的体积(X)与孔径在0.1μm~4μm范围的孔的体积(Y)之比(X/Y)。

[0111] [实施例2]

[0112] 1) 催化剂的制备

[0113] 在7100份的纯水中添加1000份的氧化钼、39.17份的五氧化二钒、24.87份的氧化铜、93.69份的85%磷酸水溶液和82.16份的60%砷酸水溶液,并在92℃下加热搅拌10小时,从而得到了红褐色的透明溶液。接着,向该溶液中加入7.09份的三氧化二锑并加热搅拌4小时,从而得到了深绿色的透明溶液。接着,对该溶液进行喷雾干燥,从而得到了浆料干燥体。由原料投入量求出的催化剂活性成分固体的组成为Mo-10、V-0.6、P-1.2、As-0.5、Cu-0.5、Sb-0.1。

[0114] 接着,将214份的所得到的浆料干燥体和29.8份的强度增强材料(氧化铝-二氧化硅纤维)均匀地混合,将约30份的90%乙醇水溶液作为粘结剂并在200份的球形多孔氧化铝载体(粒径3.5mm)上进行包覆成型。接着,将所得到的成型物在空气流通下在310℃下进行4小时的煅烧,从而得到了本发明的催化剂(包覆催化剂)。

[0115] [实施例3]

[0116] 将实施例2中的五氧化二钒39.91份变更为37.91份、将氧化铜24.87份变更为22.11份、将85%磷酸水溶液93.69份变更为88.08份、将60%砷酸水溶液82.16份变更为98.60份、将三氧化二锑7.09份变更为5.06份、将煅烧时间由4小时变更为6小时,除此以外,通过与实施例2同样的方法制备了催化剂。由原料投入量求出的催化剂活性成分固体的组成为Mo-10、V-0.6、P-1.1、As-0.6、Cu-0.4、Sb-0.1。

[0117] [实施例4]

[0118] 将实施例2中的五氧化二钒39.91份变更为37.91份、将氧化铜24.87份变更为22.11份、将85%磷酸水溶液93.69份变更为96.09份、将三氧化二锑7.09份变更为5.06份,除此以外,通过与实施例2同样的方法制备了催化剂。由原料投入量求出的催化剂活性成分固体的组成为Mo-10、V-0.6、P-1.2、As-0.5、Cu-0.4、Sb-0.1。

[0119] [实施例5]

[0120] 除了将在实施例1中的煅烧时间由4小时变更为6小时以外,通过与实施例1同样的方法制备了催化剂。

[0121] [实施例6]

[0122] 除了将在实施例2中的煅烧时间由4小时变更为6小时以外,通过与实施例2同样的方法制备了催化剂。

[0123] [比较例1]

[0124] 将实施例1中的五氧化二钒37.91份变更为44.23份、将氧化铜22.11份变更为11.05份、将60%磷酸水溶液98.60份变更为82.16份,除此以外,通过与实施例1同样的方法制备了催化剂。由原料投入量求出的催化剂活性成分固体的组成为Mo-10、V-0.7、P-1.1、As-0.5、Cu-0.2。

[0125] [比较例2]

[0126] 将实施例2中的五氧化二钒39.91份变更为31.59份、将氧化铜24.87份变更为11.05份、将85%磷酸水溶液93.69份变更为80.07份、将三氧化二锑7.09份变更为10.13份,除此以外,通过与实施例2同样的方法制备了催化剂。由原料投入量求出的催化剂活性成分固体的组成为Mo-10、V-0.5、P-1.0、As-0.5、Cu-0.2、Sb-0.1。

[0127] 按照与实施例1同样的方法,进行了使用了实施例2~6和比较例1~2的催化剂的甲基丙烯酸的制造以及该催化剂的孔分布的测定。将这些结果与实施例1的催化剂的结果一并示于表1中。

[0128] 表1

	甲基丙烯酸选择率 (摩尔%)	X/Y	X	Y
实施例 1	88.5	2.35	0.047	0.020
实施例 2	88.6	1.86	0.041	0.022
[0129] 实施例 3	88.0	1.30	0.026	0.020
实施例 4	87.5	1.11	0.039	0.035
实施例 5	88.8	1.89	0.036	0.019
实施例 6	88.2	1.65	0.043	0.026
比较例 1	86.2	0.87	0.034	0.039
比较例 2	86.2	1.05	0.046	0.044

[0130] 由表1可知,实施例的本发明的催化剂的甲基丙烯酸选择率高于比较例的催化剂。

[0131] 虽然参照特定的实施方式对本发明详细地进行了说明,但是能够在不脱离本发明的主旨和范围的情况下进行各种变更和修正,这对于本领域技术人员而言是显而易见的。

[0132] 需要说明的是,本申请基于在2021年1月27日申请的日本专利申请(日本特愿2021-10889),以引用的方式援引其全部内容。另外,将所引用的所有参考文献整体并入本

申请中。

[0133] 产业实用性

[0134] 本发明提供以钼、铜和钒作为必要成分并且能够以高选择率得到目标产物的催化剂。因此,在使用了该催化剂的气相催化氧化反应中,能够以更高的选择率、高收率且稳定地得到目标产物。