



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I794721 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：110100653

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 01 月 07 日

(51)Int. Cl. : C07C51/235 (2006.01)

C07C57/055 (2006.01)

B01J23/887 (2006.01)

B01J23/28 (2006.01)

(30)優先權：2020/01/14 日本

2020-003870

(71)申請人：日商日本觸媒股份有限公司 (日本) NIPPON SHOKUBAI CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：井形直央 IGATA, NAO (JP)；奧野政昭 OKUNO, MASA AKI (JP)；中西竜哉
NAKANISHI, TATSUYA (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

(56)參考文獻：

TW I680801B

TW 200712046A

TW 201219365A

審查人員：陳依微

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：2 共 42 頁

(54)名稱

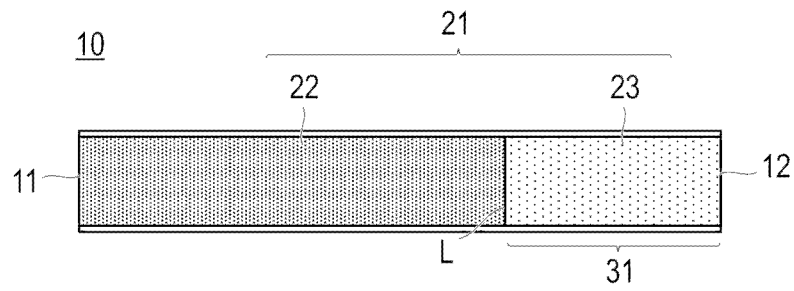
丙烯酸之製造方法

(57)摘要

本案之課題在於：針對使丙烯醛進行氣相接觸氧化來製造丙烯酸之方法，提供一種能提升丙烯酸產率與使觸媒壽命增長的丙烯酸之製造方法。

解決手段在於：一種丙烯酸之製造方法，是將含有丙烯醛的氣體供應至固定床反應器並使前述丙烯醛進行氣相接觸氧化來製造丙烯酸之製造方法，所述固定床反應器充填有不同活性的觸媒而使其反應管之管軸方向上形成 2 層以上的觸媒層；其中，從觸媒層整體之氣體出口側最後部起算朝向氣體入口側至前述觸媒層整體長度 30% 為止的區域全部或局部，配置前述觸媒層整體中所充填之觸媒中活性最高的觸媒 X，前述觸媒 X 中的觸媒活性成分 x 具有 Mo 與 V 且隨意具有 Cu；含 Cu 時，相對 Mo12 莫耳為 0.8 莫耳以下，前述觸媒活性成分 x 的比表面積為 15m²/g~40m²/g。

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

10:固定床反應器之反應管

11:觸媒層最前端部

12:觸媒層最後端部

21:觸媒層整體

22:含有與觸媒 X 為不同種類之觸媒的觸媒層

23:含有觸媒 X 之觸媒層

31:從觸媒層最後端部起算朝向氣體入口側至觸媒層整體長度30%為止的區域

L:區域 31 之端部



I794721

公告本

【發明摘要】

【中文發明名稱】

丙烯酸之製造方法

【中文】

本案之課題在於：針對使丙烯醛進行氣相接觸氧化來製造丙烯酸之方法，提供一種能提升丙烯酸產率與使觸媒壽命增長的丙烯酸之製造方法。

解決手段在於：一種丙烯酸之製造方法，是將含有丙烯醛的氣體供應至固定床反應器並使前述丙烯醛進行氣相接觸氧化來製造丙烯酸之製造方法，所述固定床反應器充填有不同活性的觸媒而使其反應管之管軸方向上形成2層以上的觸媒層；其中，從觸媒層整體之氣體出口側最後部起算朝向氣體入口側至前述觸媒層整體長度30%為止的區域全部或局部，配置前述觸媒層整體中所充填之觸媒中活性最高的觸媒X，前述觸媒X中的觸媒活性成分x具有Mo與V且隨意具有Cu；含Cu時，相對Mo12莫耳為0.8莫耳以下，前述觸媒活性成分x的比表面積為 $15\text{m}^2/\text{g}$ ~ $40\text{m}^2/\text{g}$ 。

【指定代表圖】 圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

10：固定床反應器之反應管

11：觸媒層最前端部

12：觸媒層最後端部

21：觸媒層整體

22：含有與觸媒X為不同種類之觸媒的觸媒層

23：含有觸媒X之觸媒層

31：從觸媒層最後端部起算朝向氣體入口側至觸媒層整體長度30%為止的區域

L：區域31之端部

【特徵化學式】

(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

丙烯酸之製造方法

【技術領域】

【0001】 發明領域

本發明是有關於丙烯酸之製造方法。

【先前技術】

【0002】 發明背景

關於使含丙烯醛之氣體進行氣相接觸氧化來製造丙烯酸時所使用的觸媒，現今已有多項提案。例如，專利文獻1及2揭示一種使用固定床多管式反應器的丙烯酸之製造方法，該固定床多管式反應器已於反應管中充填下述觸媒，該觸媒是將含鉬與鈦之觸媒活性物質載持於非活性載體。具體而言是揭示一種使用下述反應器的丙烯酸之製造方法，該反應器是從反應管之原料氣體入口側起朝向出口側依序充填觸媒活性更高的觸媒而構成。

【0003】 先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本特開平7-10802號公報

專利文獻2：日本特開2003-89671號公報

【發明內容】

【0004】 發明概要

發明所欲解決之課題

如上述文獻1及2之方法，在反應氣體中丙烯醛濃度低之條件下，能在保持高的丙烯酸產率之同時以長時間進行反應。惟，近年來，為了增加丙烯酸之生產量，有時雖會以高負荷條件來進行，如提高反應氣體中丙烯醛濃度或增加空間速度

等，但一般而言負荷越高則反應溫度就變得越高，因此在這種高負荷條件下，以上述文獻1及2之方法而言，就丙烯酸產率與觸媒壽命之點，尚有應改善之處。尤其在丙烯醛濃度高之條件下，容易在觸媒層前半部生成局部的異常高溫部，因而變得難以保持丙烯酸之產率、觸媒壽命。

【0005】 據此，本發明之目的在於，針對使丙烯醛進行氣相接觸氧化來製造丙烯酸之方法，提供一種能提升丙烯酸產率與使觸媒壽命增長的丙烯酸之製造方法。

【0006】 用以解決課題之手段

本案發明人等為了解決上述課題，反覆致力探討。結果發現藉由下述丙烯酸之製造方法，便能解決上述課題：該方法是將含有丙烯醛的氣體供應至固定床反應器並使丙烯醛進行氣相接觸氧化來製造丙烯酸的製造方法，所述固定床反應器充填有不同活性的觸媒而使其反應管之管軸方向上形成2層以上的觸媒層；其中，在從觸媒層整體之氣體出口側最後部起算朝向氣體入口側至前述觸媒層整體長度30%為止的區域全部或局部，配置前述觸媒層整體中所充填之觸媒中活性最高的觸媒X；前述觸媒X中的觸媒活性成分x具有Mo(鉬)與V(釩)且隨意具有Cu(銅)；含Cu時，相對Mo12莫耳為0.8莫耳以下；前述觸媒活性成分x的比表面積為 $15\text{m}^2/\text{g}\sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 。

【0007】 發明效果

依照本發明，就使丙烯醛進行氣相接觸氧化來製造丙烯酸之方法而言，即使是在高負荷之條件下也能以低反應溫度獲得高的丙烯醛轉化率。又，依照本發明，便可提供一種丙烯酸之製造方法，其即使是在高負荷之條件下，也能在圖謀使觸媒壽命增長同時展現出高的丙烯酸產率。

【圖式簡單說明】

【0008】 圖1是一示意圖，顯示固定床反應器之反應管所充填之觸媒層的一

實施形態。

圖2是一示意圖，顯示固定床反應器之反應管所充填之觸媒層的其他實施形態。

【實施方式】

【0009】本發明的實施形態

用以實施發明之形態

以下說明本發明實施形態，不過本發明並不僅限定於以下實施形態。另外，在本說明書中，表示範圍的「X~Y」意指「X以上且Y以下」。

【0010】本發明丙烯酸之製造方法，是將含有丙烯醛的氣體供應至固定床反應器並使丙烯醛進行氣相接觸氧化來製造丙烯酸的製造方法，所述固定床反應器充填有不同活性的觸媒而使其反應管之管軸方向上形成2層以上的觸媒層；其中，在從觸媒層整體之氣體出口側最後部起算朝向氣體入口側至前述觸媒層整體長度30%為止的區域全部或局部，配置前述觸媒層整體中所充填之觸媒中活性最高的觸媒X；前述觸媒X中的觸媒活性成分x具有Mo與V且隨意具有Cu；含Cu時，相對Mo12莫耳為0.8莫耳以下；前述觸媒活性成分x的比表面積為 $15\text{m}^2/\text{g}\sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 。

【0011】在本發明中，丙烯酸是使用具備1個以上反應管的固定床反應器，使丙烯醛於分子狀氧的存在下進行氣相接觸氧化來製造。另外，本發明所謂「分子狀氧的存在下」是指：至少是存在有分子狀氧之狀態即可；於分子狀氧的存在下進行氣相接觸氧化則可指：僅透過分子狀氧來進行，亦可指：透過含有分子狀氧之氣體來進行。

【0012】固定床反應器內的反應管中，是充填有不同活性的觸媒而使該反應管之管軸方向上形成2層以上的觸媒層。本說明書中，本發明的丙烯酸之製造方法中該固定床反應器之反應管中所充填的2層以上的觸媒層統稱為「觸媒層整

體」。在本發明的丙烯酸之製造方法中，作為原料的含有丙烯醛的氣體(以下亦稱「含丙烯醛之氣體」)是由觸媒層整體之氣體入口側供應，而氣相接觸氧化反應後之反應氣體則由氣體出口側排出。即，藉由含丙烯醛之氣體通過觸媒層整體來進行氣相接觸氧化。

【0013】 在本發明中，在上述觸媒層整體中從氣體出口側最後部起算朝向氣體入口側至觸媒層整體長度30%為止的區域全部或局部，配置觸媒層整體中所充填之觸媒中活性最高的觸媒X。即，本發明之特徵在於，2層以上的觸媒層(觸媒層整體)所充填之觸媒中活性最高的觸媒X，是存在於觸媒層整體中氣體出口側(後部側)之特定區域全部或局部。另外，本發明中所謂「活性」意指起始原料(即，丙烯醛)的轉化率。具體而言，於一定條件下，將含丙烯醛之氣體供應至充填1種觸媒而成的觸媒層(即，單層)，測定此時的丙烯醛轉化率，藉此能評價出該觸媒之活性。據此，變更所充填之觸媒種類並求出同樣條件下的丙烯醛轉化率，藉此能評價並比較出不同觸媒的活性差異。

【0014】 針對觸媒活性的評價方法，即，測定丙烯醛轉化率來評價觸媒活性之方法，並無特別限定，可適用通常、公知之觸媒活性試驗方法的條件。在本發明中，雖透過後述實施例於具體之一條件下進行活性評價，不過就活性評價之條件而言，可例如在下開範圍內適宜設定。

【0015】 · 反應管長度：200mm~500mm

- 反應管內徑：10mm~30mm
- 觸媒的層長：50mm~150mm
- 氣體組成：丙烯醛：2~5體積%、氧：5~10體積%、水蒸氣：20~50體積%
- 空間速度(SV)：1500h⁻¹~2500h⁻¹
- 反應溫度：210°C~240°C
- 反應壓力：0.10MPa~0.15MPa

· 分析方法：氣體開始流通起2~5小時後從反應管之氣體出口側所排出的氣體中就丙烯醛及氮的濃度以氣相層析法進行分析。

【0016】觸媒X含有觸媒活性成分x。觸媒活性成分x具有Mo與V且隨意具有Cu；含Cu時，相對Mo12莫耳為0.8莫耳以下。即，觸媒X中的觸媒活性成分x不含Cu，或者就算含Cu，相對Mo12莫耳為0.8莫耳以下(以下亦稱該形態為「不含或少量含Cu」)。又，觸媒活性成分x具有 $15\text{m}^2/\text{g}\sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 之比表面積(以下亦稱「特定比表面積」)，含有該觸媒活性成分x的觸媒X是觸媒層整體中所存在的觸媒之中活性最高者。本案發明人等發現，將觸媒層整體中活性最高的觸媒X配置於觸媒層整體中氣體出口側特定區域之全部或其局部，且前述觸媒X含有下述觸媒活性成分x，該觸媒活性成分x不含或少量含Cu並具有特定比表面積，藉此能提升丙烯酸產率與使觸媒壽命增長。藉由本發明的構成而達成上述效果之理由雖不是非常明確，不過可認為如下。

【0017】使丙烯醛進行氣相接觸氧化來製造丙烯酸時(以下有時亦稱「從丙烯醛來製造丙烯酸」)，除了主要目的，即從丙烯醛生成丙烯酸之反應以外，還會產生以下2個副反應：(1)丙烯醛燃燒等而生成二氧化碳、一氧化碳、醋酸等的副反應(下稱「副反應1(丙烯醛燃燒反應)」)、及(2)丙烯酸燃燒等而生成二氧化碳、一氧化碳、醋酸等的副反應(下稱「副反應2(丙烯酸燃燒反應)」)。因此認為，若能抑制這2個副反應，便能增加丙烯酸選擇率而提升產率。

【0018】從丙烯醛來製造丙烯酸時，若使用含Cu作為觸媒活性成分之觸媒(以下有時亦稱「含Cu觸媒」)，此時上述副反應1及副反應2的量會如何變化？對此，本案發明人等著眼於觸媒中Cu含量且詳查後，結果發現：觸媒中Cu量越多，則副反應1(丙烯醛燃燒反應)會減少但副反應2(丙烯酸燃燒反應)反而會增加。本案發明人等由此推測，Cu是否會抑制副反應1(丙烯醛燃燒反應)而另一方面促進副反應2(丙烯酸燃燒反應)，並基於該推測而認真探討。

【0019】在此，於觸媒層之後半部，丙烯醛由於幾乎都變成丙烯酸，故其在氣體中的濃度會變低；另一方面，氣體中丙烯酸濃度則會變高。也就是說，於觸媒層後半部中，比起抑制副反應1(丙烯醛燃燒反應)，就提升丙烯酸產率而言，更重要的是抑制副反應2(丙烯酸燃燒反應)。因此推測，在本發明丙烯酸之製造方法中，於觸媒層後半部配置Cu含量少的觸媒(即，不含或少量含Cu作為觸媒活性成分x的觸媒X)，藉此抑制觸媒層後半部中丙烯酸燃燒而提升丙烯酸產率。

【0020】又，在本發明丙烯酸之製造方法中，觸媒X所含之觸媒活性成分x是具有特定比表面積。觸媒活性成分x的比表面積是與觸媒活性、與副反應是否容易發生有著密切關係；一般而言，比表面積越大則觸媒活性越高，不過，比表面積過大時副反應會增加。因此，觸媒層後半部所配置之觸媒X其觸媒活性成分x具有特定比表面積，藉此，能促進在該觸媒層後半部中丙烯酸的生成反應，同時抑制伴隨前者的副反應，是更加提升本發明效果的構成。

【0021】使丙烯醛進行氣相接觸氧化來製造丙烯酸之方法中，於丙烯醛濃度高的觸媒層前半部，有時會出現局部異常高溫部而加速觸媒的熱劣化。此時，雖可透過例如降低反應溫度來抑制觸媒層內溫度提升而抑制異常高溫部的出現，但另一方面由於會使丙烯醛轉化率下降，結果丙烯酸產率會下降。在本發明的丙烯酸之製造方法中，降低反應溫度的同時，於觸媒層後半部配置活性高的觸媒X，該觸媒X不含或少量含Cu且具有特定比表面積。藉此，便能抑制觸媒層前半部溫度提升，同時，能在溫度不易上升的觸媒層後半部中，透過高活性觸媒而使尚未反應的丙烯醛大量轉化為丙烯酸。結果推測，維持了高的丙烯酸產率，同時抑制了觸媒層前半部的異常溫度上升而改善觸媒壽命。不過，相關機制(mechanism)僅是推測，本發明的技術範圍不受此限，此理自是不言而喻。

【0022】首先，基於圖1、圖2來說明觸媒X所存在之觸媒層整體中氣體出口側的特定區域，即，從氣體出口側最後部起算朝向氣體入口側至觸媒層整體長度

30%為止之區域。圖1、圖2是示意圖，顯示固定床反應器之反應管10所充填之觸媒層的一實施形態。如圖1所示，在製造本發明的丙烯酸時，於固定床反應器之反應管10中充填有複數種觸媒而形成觸媒層整體21。於固定床反應器之反應管10中，從觸媒層最前端部11供應含丙烯醛之氣體，所供應的含丙烯醛之氣體會通過觸媒層整體21，而反應後的氣體則從觸媒層最後端部12排出。以下，觸媒層最前端部11側稱氣體入口側，且，觸媒層最前端部11亦稱觸媒層整體之氣體入口側最前部；觸媒層最後端部12側稱氣體出口側，且，觸媒層最後端部12亦稱觸媒層整體之氣體出口側最後部。

【0023】於圖1所示形態中，固定床反應器之反應管10內的觸媒層整體21是由觸媒層22與觸媒層23所構成；該觸媒層22含有與觸媒X為不同種類之觸媒，該觸媒層23則含有觸媒X。在此，於圖1中，含有觸媒X之觸媒層23是配置在從觸媒層最後端部12起算朝向氣體入口側至觸媒層整體21長度的30%為止之區域31(以下亦僅稱為「區域31」)。圖1之形態是：含有觸媒X之觸媒層23配置於從觸媒層最後端部12起算朝向氣體入口側至觸媒層整體長度30%為止之區域31全部的形態。即，圖1之形態，自區域31之端部L起至觸媒層最後端部12為止是以含有觸媒X之觸媒層23所構成。

【0024】在本發明中，含有觸媒X之觸媒層23亦可配置於從觸媒層最後端部12起算朝向氣體入口側至觸媒層整體21長度的30%為止之區域31局部。此情況則基於圖2來說明含有觸媒X之觸媒層23之配置形態。在圖2(a)中，含有觸媒X之觸媒層23配置在區域31中從觸媒層最後端部12起算朝向氣體入口側至觸媒層整體21長度的10%為止之區域。在圖2(b)中，含有觸媒X之觸媒層23則是配置在區域31中從觸媒層最後端部12起算朝向氣體入口側至觸媒層整體21長度的3%為止之區域。在圖2(c)中，含有觸媒X之觸媒層23配置在區域31中從氣體入口側起算朝向氣體出口側至觸媒層整體21長度的10%為止的區域。在圖2(d)中，含有觸媒

X之觸媒層23則是配置在區域31中位於中間部之區域且為觸媒層整體21長度的3%之區域。另外，在圖2(c)、圖2(d)中，比含有觸媒X之觸媒層23更靠出口側配置有觸媒層24，前述觸媒層24鄰接於含有觸媒X之觸媒層23且前述觸媒層24含有與觸媒X為不同種類之觸媒。

【0025】圖2(a)及圖2(b)為以下形態：含有觸媒X之觸媒層23配置於區域31中最後部(即，觸媒層整體21之最後部)；圖2(c)為以下形態：含有觸媒X之觸媒層23配置於區域31之最前部；圖2(d)為以下形態：含有觸媒X之觸媒層23配置於區域31之中間部。如圖2(a)~圖2(d)所示，在本發明中，含有觸媒X之觸媒層23只要配置在區域31之任一處即可。

【0026】所謂觸媒層整體21長度意指：對於管軸為平行之方向上從觸媒層最前端部11起至觸媒層最後端部12為止之距離；此時，可透過計算出觸媒層整體21中位於最兩端之觸媒間之距離來求得。另外，「觸媒層長度」有時亦稱為「層長」或「層高」。

【0027】在本案中，就反應管所充填之觸媒層其層長的測定方法而言，可舉例如以量具(measure)進行的方法等。具體而言，(1)充填觸媒前之空的狀態下，在管軸配置成平行於鉛直方向後的反應管中，將承接盤(catch basin)等的止擋(stopper)以垂直於管軸方向之方式配置於反應管之預定位置(例如，相當於圖1之觸媒層最前端部11的位置)；(2)測量下述距離：從反應管之上開口部(例如，相當於圖1之觸媒層最後端部12的位置)起至作為底部的承接盤頂面為止之距離(空間長)D1；(3)之後，充填觸媒後測量下述距離：從反應管之上開口部起至觸媒頂部為止之距離(空間長)D2；(4)自D1減去D2，藉此算出充填觸媒所構成之觸媒層的層長。依序充填其他觸媒之情況下，除了在(2)中，「承接盤頂面」已經是充填後的觸媒層頂部，於充填各觸媒時進行(2)~(4)之操作即可。藉此，便能算出各觸媒層的層長及觸媒層整體的層長。另外，距離D1及距離D2是平行於反應管之管軸

方向來測定。此時，亦可測定數處(例如3處)，並以平均值作為距離D1及距離D2。測定處的數量亦可為統計學上值得信賴的數量以上。

【0028】就本發明適宜的形態而言，含有觸媒X之觸媒層23的層長為觸媒層整體21長度的3~30%。又，就較宜形態而言，含有觸媒X之觸媒層23是配置在觸媒層整體21之最後部(圖1、圖2(a)及圖2(b)之形態)。因此宜為：含有觸媒X之觸媒層23配置於觸媒層整體21之最後部，並且，含有觸媒X之觸媒層23的層長為觸媒層整體21長度的3~30%。又較宜為：含有觸媒X之觸媒層23配置於觸媒層整體21之最後部，並且，含有觸媒X之觸媒層23的層長為觸媒層整體21長度的5~25%、5~20%、5~15%或6~10%。藉由設為上述構成，可更有效發揮出本發明效果。

【0029】含有觸媒X之觸媒層23只要有配置於區域31之任一處，則於區域31以外之區域亦可存在。因此，例如，就本發明的觸媒之配置形態而言，亦可包含以下形態：含有觸媒X之觸媒層23配置於區域31之任一處與區域31端部L起至入口側區域之任一處的形態；含有觸媒X之觸媒層23配置於從觸媒層最後端部12起算朝向氣體入口側至觸媒層整體21長度的40%為止之區域的形態等。

【0030】觸媒X由於不含或少量含Cu，故有時丙烯醛燃燒反應會增加。因此，含有觸媒X之觸媒層23朝向氣體入口側超過區域31來配置時，從觸媒層最後端部12起朝向氣體入口側，宜配置在觸媒層整體長度之35%為止之區域，較宜配置在觸媒層整體長度的33%為止之區域。此時，可充分發揮出本發明效果。

【0031】接著，說明觸媒X之構成。

【0032】觸媒X含有觸媒活性成分x。觸媒活性成分x具有Mo與V且隨意具有Cu；含Cu時，相對Mo12莫耳為0.8莫耳以下；觸媒活性成分x的比表面積為 $15\text{m}^2/\text{g}\sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 。若使觸媒活性成分x為此構成，且使含觸媒活性成分x之觸媒X存在於特定區域之全部或局部，便能於長期間持續以高產率來製造丙烯酸。

【0033】在本案中，於適宜的實施形態下，觸媒活性成分x之組成(其中，排

除表示氧化狀態的氧)以下述一般式(1)來表示：



(式中，Mo為鉬，Cu為銅、V為釩，A為選自鈮、鎢及鉭之至少1種元素，B為選自銻及碲之至少1種元素，C為選自鉻、錳、鐵、鈷、鎳、鋅、鈹、錫、鉍及稀土族元素之至少1種元素，D為選自鹼金屬及鹼土族金屬之至少1種元素，E為選自矽、鋁、鈦、銩及銻之至少1種元素，a、b、c、d、e、f及g表示Cu、V、A、B、C、D及E的原子數， $0 \leq a \leq 0.8$ ， $2 \leq b \leq 10$ ， $0 \leq c \leq 12$ ， $0 \leq d \leq 6$ ， $0 \leq e \leq 12$ ， $0 \leq f \leq 5$ ， $0 \leq g \leq 50$)。另外，c、d、e、f及g分別為A、B、C及D所示之各元素的原子數合計。

【0034】 在式(1)中，a為 $0 \leq a \leq 0.8$ ，宜為 $0 \leq a < 0.8$ ，較宜為 $0 \leq a \leq 0.6$ 。即，觸媒活性成分x中的Cu量相對Mo₁₂莫耳宜小於0.8莫耳，較宜為0.6莫耳以下，亦可為0.5莫耳以下、0.4莫耳以下、0.3莫耳以下、0.2莫耳以下或0.1莫耳以下。若Cu量相對Mo₁₂莫耳為大於0.8莫耳，則如前所述，會導致所生成的丙烯酸進一步燃燒，故不適宜。

【0035】 又，在式(1)中，c宜為 $0 \leq c \leq 3.0$ ，較宜為 $0 \leq c \leq 2.5$ ，更宜為 $0 \leq c \leq 2.0$ ，再更宜為 $0 \leq c \leq 1.5$ 。即，觸媒活性成分x中的A量宜相對Mo₁₂莫耳為0莫耳以上且3.0莫耳以下，較宜為0莫耳以上且2.5莫耳以下，更宜為0莫耳以上且2.0莫耳以下，再更宜為0莫耳以上且1.5莫耳以下。

【0036】 在本發明之一實施形態中，在式(1)中，觸媒活性成分x可含亦可不含鎢(W)。此時，在式(1)中，A為選自鈮、鎢及鉭之至少1種元素，A中的c(A_c)為 $0 \leq c \leq 12$ 且W中的c(在此為求方便記作「c'」)(W_{c'})為 $0 \leq c' \leq 3.0$ 。c'較宜為 $0 \leq c' \leq 2.5$ ，更宜為 $0 \leq c' \leq 2.0$ ，再更宜為 $0 \leq c' \leq 1.5$ 。即，觸媒活性成分x中的W量宜相對Mo₁₂莫耳為0莫耳以上且3.0莫耳以下，較宜為0莫耳以上且2.5莫耳以下，更宜為0莫耳以上且2.0莫耳以下，再更宜為0莫耳以上且1.5莫耳以下。

【0037】 在本發明之一實施形態中，觸媒活性成分x亦可為下述形態：含Cu形態、含W形態、或含Cu及W形態。

【0038】 例如，觸媒活性成分x為含Cu形態時，在式(1)中，就a下限而言，宜為 $0 < a$ ，較宜為 $0.1 \leq a$ ，更宜為 $0.2 \leq a$ 。即，觸媒活性成分x中的Cu量宜相對Mo12莫耳為大於0莫耳，較宜為0.1莫耳以上，更宜為0.2莫耳以上。此時，觸媒活性成分x中的Cu量宜相對Mo12莫耳為小於0.8莫耳，較宜為0.6莫耳以下，亦可為0.5莫耳以下、0.4莫耳以下、0.3莫耳以下。依照本發明，就算觸媒活性成分x為含Cu形態下，由於Cu會抑制丙烯醛燃燒反應，故能達成提升丙烯酸產率及使觸媒壽命增長。

【0039】 觸媒活性成分x為含W形態時，在式(1)中，A含有鎢(W)，此時，A中的c(A_c)為 $0 < c \leq 12$ 且W中的c' (W_{c'})為 $0 < c' \leq 3.0$ 。即，觸媒活性成分x為含W形態時，觸媒活性成分x中的W量相對Mo12莫耳為大於0且為3.0莫耳以下。透過含有鎢，雖然比表面積會增大而觸媒活性會有提升之傾向，不過若含有大於3.0莫耳之鎢，有時丙烯酸選擇率會下降而丙烯酸產率會下降。

【0040】 又，觸媒活性成分x為含W形態時，在式(1)中，W中的c' (W_{c'})宜為 $0.1 \leq c' \leq 2.5$ ，較宜為 $0.3 \leq c' \leq 2.0$ ，更宜為 $0.5 \leq c' \leq 1.5$ 。即，觸媒活性成分x中的W量宜相對Mo12莫耳為0.1莫耳以上且2.5莫耳以下，較宜為0.3莫耳以上且2.0莫耳以下，更宜為0.5莫耳以上且1.5莫耳以下。

【0041】 從維持高活性之觀點來看，觸媒活性成分x在上述式(1)中f及g宜為0。又，上述式(1)之組成中C成分視情況，有可能會使丙烯酸產率下降，故e宜為0。即，e、f及g為0時之觸媒活性成分x的組成(其中，排除表示氧化狀態的氧)是以下述式(2)來表示。



在式(2)中，Mo、Cu、V、A及B之定義與式(1)相同，a、b、c、d之定義與式

(1)相同。在式(2)中，A宜為選自鈮及鎢之至少1種元素，B宜為選自銻及碲之至少1種元素。在式(2)中，b宜為 $2 \leq b \leq 8$ ，較宜為 $2 \leq b \leq 6$ ，更宜為 $3 \leq b \leq 5$ ；c宜為 $0.1 \leq c \leq 5$ ，較宜為 $0.3 \leq c \leq 2$ ；d宜為 $0.1 \leq d \leq 5$ ，且宜為 $0.3 \leq d \leq 3$ 。

【0043】例如，觸媒活性成分x為含Cu形態時，在式(2)中，就a之下限值而言，宜為 $0 < a$ ，較宜為 $0.1 \leq a$ ，更宜為 $0.2 \leq a$ 。即，觸媒活性成分x中的Cu量宜相對Mo12莫耳為大於0莫耳，較宜為0.1莫耳以上，更宜為0.2莫耳以上。此時，觸媒活性成分x中的Cu量宜相對Mo12莫耳為小於0.8莫耳，較宜為0.6莫耳以下，亦可為0.5莫耳以下、0.4莫耳以下、0.3莫耳以下。

【0044】觸媒活性成分x為含W形態時，在式(2)中，A含有鎢(W)，此時，A中的c(A_c)為 $0 < c \leq 12$ 且W中的c' (W_{c'})為 $0 < c' \leq 3.0$ 。即，觸媒活性成分x為含W形態時，觸媒活性成分x中的W量相對Mo12莫耳為大於0且為3.0莫耳以下。透過含有鎢，雖然比表面積會增大而觸媒活性會有提升之傾向，不過若含有大於3.0莫耳之鎢，有時丙烯酸選擇率會下降而丙烯酸產率會下降。

【0045】又，觸媒活性成分x為含W形態時，在式(2)中，W中的c'(W_{c'})宜為 $0.1 \leq c' \leq 2.5$ ，較宜為 $0.3 \leq c' \leq 2.0$ ，更宜為 $0.5 \leq c' \leq 1.5$ 。即，觸媒活性成分x中的W量宜相對Mo12莫耳為0.1莫耳以上且2.5莫耳以下，較宜為0.3莫耳以上且2.0莫耳以下，更宜為0.5莫耳以上且1.5莫耳以下。

【0046】從抑制丙烯酸燃燒反應且結果會提升丙烯酸產率之觀點來看，觸媒活性成分x亦可設為不含Cu形態，即a為0之形態。此時，針對不含Cu形態之式(2)的組成而言，宜為例如以下述式(2-1)所表示者。



在式(2-1)中，Mo、V之定義與式(1)相同，A為選自鈮及鎢之至少1種元素，B為選自銻及碲之至少1種元素，b、c、d之定義與式(1)及式(2)相同。

【0048】從抑制丙烯醛燃燒反應之觀點來看，觸媒活性成分x亦可設為含

Cu形態；含Cu時，就式(2)之化合物而言，宜為例如以下述式(2-2)所表示者。



在式(2-2)中，Mo、Cu、V之定義與式(1)相同，A為選自鈮及鎢之至少1種元素，B為選自銻及碲之至少1種元素， $0 < a \leq 0.8$ ，b、c、d之定義與式(1)及式(2)相同。

【0050】 在式(2-2)中，就a之下限值而言，宜為 $0.1 \leq a$ ，較宜為 $0.2 \leq a$ 。即，觸媒活性成分x中的Cu量宜相對Mo12莫耳為0.1莫耳以上，較宜為0.2莫耳以上。此時，觸媒活性成分x中的Cu量宜相對Mo12莫耳為小於0.8莫耳，較宜為0.6莫耳以下，亦可為0.5莫耳以下、0.4莫耳以下、0.3莫耳以下。

【0051】 觸媒活性成分x為含W形態時，在式(2-2)中，A含有鎢(W)，此時，A中的c(A_c)為 $0 < c \leq 12$ 且W中的c' (W_{c'})為 $0 < c' \leq 3.0$ 。即，觸媒活性成分x為含W形態時，觸媒活性成分x中的W量相對Mo12莫耳為大於0且為3.0莫耳以下。透過含有鎢，雖然比表面積會增大而觸媒活性會有提升之傾向，不過若含有大於3.0莫耳之鎢，有時丙烯酸選擇率會下降而丙烯酸產率會下降。

【0052】 又，觸媒活性成分x為含W形態時，在式(2-2)中，W中的c' (W_{c'})宜為 $0.1 \leq c' \leq 2.5$ ，較宜為 $0.3 \leq c' \leq 2.0$ ，更宜為 $0.5 \leq c' \leq 1.5$ 。即，觸媒活性成分x中的W量宜相對Mo12莫耳為0.1莫耳以上且2.5莫耳以下，較宜為0.3莫耳以上且2.0莫耳以下，更宜為0.5莫耳以上且1.5莫耳以下。

【0053】 觸媒活性成分x的比表面積為 $15\text{m}^2/\text{g} \sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 。觸媒活性成分x的比表面積小於 $15\text{m}^2/\text{g}$ 時，觸媒活性會不足，導致丙烯酸產率下降。觸媒活性成分x的比表面積大於 $40\text{m}^2/\text{g}$ 時，觸媒活性會過高，導致所生成之丙烯酸燃燒，結果來說丙烯酸產率會下降。觸媒活性成分x的比表面積宜為 $15\text{m}^2/\text{g} \sim 35\text{m}^2/\text{g}$ ，較宜為 $15\text{m}^2/\text{g} \sim 30\text{m}^2/\text{g}$ ，更宜為 $15\text{m}^2/\text{g} \sim 25\text{m}^2/\text{g}$ ，還更宜為 $16\text{m}^2/\text{g} \sim 25\text{m}^2/\text{g}$ ，還更宜為 $17\text{m}^2/\text{g} \sim 25\text{m}^2/\text{g}$ ，還更宜為 $18\text{m}^2/\text{g} \sim 25\text{m}^2/\text{g}$ 。觸媒活性成分x的比表面積為上述範

圍，藉此可在具有充分的觸媒活性之同時抑制丙烯酸燃燒，而可於長期間持續以高產率來製造丙烯酸。另外，觸媒活性成分x的比表面積是以實施例記載之方法來算出者。

【0054】 觸媒活性成分x的平均粒徑雖未特別限定，不過從載持性優異之觀點來看，宜為 $0.1\ \mu\text{m}\sim 500\ \mu\text{m}$ ，較宜為 $1\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ 。觸媒活性成分x的平均粒徑能以例如使用雷射繞射/散射式粒子徑分布測定裝置等粒度分布計來測定粒度分布後所得中位徑(體積基準分布)來算出。

【0055】 在本案中，觸媒X可為觸媒活性成分x單獨成形者，亦可為載持於下述載體的載持物；所述載體為氧化鋁、氧化矽、氧化矽-氧化鋁、二氧化鈦(titania)、氧化鋯、氧化鎂(magnesia)、塊滑石(steatite)、堇青石(cordierite)、氧化矽-氧化鎂、氧化矽-氧化鎂-氧化鋁、碳化矽、氮化矽、沸石、不鏽鋼等。若為觸媒活性成分x單獨成形而成之觸媒時，觸媒X是由觸媒活性成分x所構成。若為觸媒活性成分x載持於載體之情況時，該觸媒活性成分x與載體所構成之(於載體載持有觸媒活性成分x的)載持物就是觸媒X。

【0056】 觸媒X及載體之形狀可因應目的而適宜選擇例如彈丸狀、粒狀、球狀、環狀、蜂巢狀等形狀即可，並不特別限定。

【0057】 本發明中所使用之觸媒X的尺寸雖無特別限制，不過觸媒X的粒徑宜為 $1\text{mm}\sim 12\text{mm}$ ，較宜為 $3\text{mm}\sim 10\text{mm}$ 。另外，若觸媒X是以觸媒活性成分x成形而得時，只要使具有上述平均粒徑之觸媒活性成分x所成形之觸媒X為上述觸媒X的粒徑即可。又，若觸媒X是以觸媒活性成分x載持於載體而得時，使用粒徑比目標粒徑(即，上述觸媒X的粒徑)還小 $0.5\sim 1.0\text{mm}$ 之載體，並透過調節載持時間，即可獲得具有目標粒徑之觸媒X(詳言之，載持有觸媒活性成分x之觸媒X)。在此，所謂觸媒X的粒徑，若為球狀觸媒則是指其直徑，或為其他形狀時則是指觸媒之外接球的直徑。觸媒X的平均粒徑在上述範圍，藉此觸媒X變得容易充填至反應

管且可減少觸媒層的壓降(pressure drop)，因而能達成送風機電費下降等節能化。另外，觸媒X的平均粒徑可使用卡尺(caliper)測量隨機取樣100個觸媒X的粒徑，並計算平均值來測定。

【0058】 若為觸媒活性成分x載持於載體之情況，觸媒X中觸媒活性成分x之載持率，即，觸媒活性成分x之質量相對於觸媒X之質量(觸媒活性成分x與載體之合計質量)的比例宜為5~50質量%，較宜為10~40質量%，更宜為15~30質量%。

【0059】 在含有觸媒X之觸媒層中，充填於觸媒層之觸媒X其形狀相同或不同皆可，不過宜充填同樣形狀的觸媒X。

【0060】 觸媒X的製造方法，可透過調製此種觸媒時一般會使用之方法來調製。

【0061】 觸媒活性成分x成形而成的觸媒X可例如透過包含以下步驟的製造方法來獲得：首先，各起始原料含有用以構成觸媒活性成分x之各金屬元素，將所述各起始原料混合於水等並使之溶解或分散而作成溶液或分散液，再混合該溶液或分散液作成漿料，並於後述溫度、壓力之條件下使其反應的步驟；使該漿料乾燥，並因應需要而進行粉碎，藉此獲得粉末狀觸媒活性成分x之前驅體的步驟；燒製該觸媒活性成分x之前驅體，藉此獲得觸媒活性成分x的步驟；使該觸媒活性成分x成形的步驟。又，亦可透過包含以下步驟的製造方法來獲得：獲得粉末狀觸媒活性成分x之前驅體後，使粉末狀觸媒活性成分x之前驅體成形的步驟；將該成形後的前驅體進行燒製的步驟。

【0062】 於載體載持有觸媒活性成分x而構成的觸媒X可例如透過包含以下步驟的製造方法來獲得：各起始原料混合含有用以構成觸媒活性成分x的各金屬元素，將所述各起始原料混合於水等並使之溶解或分散而作成溶液或分散液，再混合該溶液或分散液而作成漿料，並於後述溫度、壓力之條件下使其反應的步驟；使該漿料乾燥，並因應需要而進行粉碎，藉此獲得粉末狀觸媒活性成分x前

驅體的步驟；使該觸媒活性成分x之前驅體與載體接觸而作成載持有觸媒活性成分x前驅體的載持物，並燒製該載持物，藉此獲得載持有觸媒活性成分x的載持物(觸媒X)的步驟。又，亦可透過包含以下步驟的製造方法來獲得：將粉末狀觸媒活性成分x前驅體進行燒製，藉此獲得粉末狀觸媒活性成分x的步驟；使該觸媒活性成分x與載體接觸，藉此獲得載持有觸媒活性成分x的載持物(觸媒X)的步驟；因應需要再次將該載持物進行燒製的步驟。

【0063】 調製觸媒活性成分x所使用的起始原料並無特別限制，可採用一般使用的各金屬元素之銨鹽、有機銨鹽、硝酸鹽、碳酸鹽、草酸鹽、有機羧酸鹽、硫酸鹽、氫氧化物、氧化物、金屬形態(metal species)等，亦可使用含有複數金屬元素的化合物。

【0064】 本發明的觸媒活性成分可透過調整燒製溫度或燒製時間、燒製氣體環境、漿料之調製及反應方法等，來獲得具有所欲比表面積之觸媒活性成分。含有鈮或鉭之觸媒，其燒製溫度為250°C~750°C，宜為280°C~700°C，更宜為300°C~660°C；燒製時間宜為1小時~20小時，較宜為1小時~12小時，更宜為1小時~8小時。不含鈮及鉭之觸媒，其燒製溫度為250°C~600°C，宜為300°C~550°C，更宜為350°C~450°C；燒製時間宜為1小時~20小時，較宜為1小時~10小時，更宜為1小時~5小時。在上述之範圍內，燒製溫度越高或燒製時間越長，則觸媒活性成分之比表面積會變小。就燒製氣體環境而言，可適宜選擇：空氣氣體環境下、非活性氣體氣體環境下、水蒸氣氣體環境下、含氨或氫等還原性氣體之氣體環境下、或者此等之混合氣體的氣體環境下等。燒製氣體環境與比表面積之關係由於會因觸媒活性成分之組成而變化，故因應觸媒活性成分之組成而適宜選擇燒製氣體環境即可。

【0065】 漿料之調製及反應方法亦可於大氣壓下進行，不過就用於使丙烯醛進行氧化之觸媒而言，一般來說，使用高壓釜在高溫高壓條件下進行者，其觸

媒活性成分之比表面積會變高，因而適宜。在大氣壓下調製漿料及進行反應時之溫度為60°C~120°C，宜為70°C~100°C。此時，溫度越高則漿料中原料溶解度就越高，不過，若溫度過高，則漿料濃度會因水蒸發而變高，原料溶解度便會下降。為了抑制調製漿料時漿料濃度增加，亦可施予回流(reflux)。在高壓釜中調製漿料及進行反應時之溫度為120°C~300°C，宜為150°C~250°C；壓力為0.5MPa~10MPa，宜為1MPa~5MPa。雖然溫度、壓力高則反應會快速發生而可縮短調製時間，另一方面便會需要高價的高壓設備。

【0066】 就本發明的觸媒X(觸媒活性成分x)之測出方法而言，並無特別限制，可舉例如下述方法。於載體載持有觸媒活性成分x時，將20g的觸媒X裝入內徑70mm、高度140mm之不鏽鋼製圓筒容器；為了將觸媒X表面之觸媒活性成分x振落下來，連同容器設置於振動器，以振動數100次~200次/分之速度，沿不鏽鋼製圓筒容器之長邊方向，以振幅80mm~300mm將觸媒X振動5分鐘。振落下來的粉體中篩選出100 μ m以下之粉體進行XRF分析，分辨元素並算出其含量。又，針對上述100 μ m以下之粉體，使用BET比表面積測定裝置來測定比表面積。若粉體所含元素、其含量與粉體之比表面積等同於本發明的觸媒活性成分x者，則將該觸媒活性成分視為觸媒活性成分x。

【0067】 接著，說明含觸媒X之觸媒層以外的觸媒層(下稱：其他觸媒層)。

【0068】 在本發明丙烯酸之製造方法中，含觸媒X之觸媒層以外的觸媒層(下稱：其他觸媒層)之數量，從抑制觸媒層溫度提升之觀點來看是越多越好，不過，只要存在有含觸媒X之觸媒層與其他觸媒層，便能充分獲得本發明目的之效果。因此，觸媒層整體之數量(含觸媒X之觸媒層與其他觸媒層之合計層數)為2層以上即可，宜為3~5層。又，含觸媒X之觸媒層長度與其他觸媒層長度的比(層長比)、及其他觸媒層中各觸媒層的層長比，由於會因預定反應條件、將含觸媒X之觸媒層及其他觸媒層設為怎麼樣的組成、形狀、尺寸而受到影響，因而無法一概

而論，只要適宜選擇以獲得全體上最適合之活性、選擇率即可。

【0069】 含觸媒X之觸媒層以外之各觸媒層中所充填的觸媒(下稱：觸媒X以外的觸媒)只要是可將丙烯醛變換成丙烯酸者，並無特別限制，不過可使用一般用於該氣相接觸氧化反應的已知觸媒。

【0070】 觸媒X以外的觸媒可為：將觸媒活性成分作成一定形狀的成形觸媒，亦可為：具有一定形狀之任意非活性載體上載持有觸媒活性成分的載持觸媒，或者亦可為：該等成形觸媒與載持觸媒之組合。又，在其他觸媒層中，各觸媒層中所充填之觸媒其形狀可相同或亦可不同，不過通常宜在同一觸媒層中充填同樣形狀的觸媒及/或載持觸媒。

【0071】 觸媒X以外之觸媒的形狀可因應目的而適宜選擇彈丸狀、粒狀、球狀、環狀、蜂巢狀等形狀即可，並不特別限定。

【0072】 觸媒X以外的觸媒為載持觸媒時，各觸媒層中所充填之觸媒其載持率可相同或亦可不同。又，就載體而言並無特別限制，可使用：用於氣相接觸氧化之觸媒在製造時通常可採用的載體。可使用的載體之具體例，可舉例如：氧化鋁、氧化矽、氧化矽-氧化鋁、二氧化鈦、氧化鋯、氧化鎂、塊滑石、堇青石、氧化矽-氧化鎂、氧化矽-氧化鎂-氧化鋁、碳化矽、氮化矽、沸石、不鏽鋼等。就觸媒之載持率而言，雖無特別限定，不過宜為10~100質量%。

【0073】 可在開始使用固定床反應器進行丙烯醛的氣相接觸氧化反應之前，即，將含丙烯醛之氣體供應至固定床反應器之前，將觸媒X充填於固定床反應器之反應管；亦可在氣相接觸氧化反應持續一定期間後，先暫時停止反應，待固定床反應器之反應管出口部的觸媒之一部分換成觸媒X後，再供應含丙烯醛之氣體並再次開始反應。又，亦可先暫時停止反應，並將固定床反應器之反應管的觸媒層最後段追加填充觸媒X後，再次開始反應。

【0074】 即，依照本發明，亦提供一種將觸媒充填於固定床反應器之反應

管的方法。具體而言，是提供一種用於製造丙烯酸之觸媒的充填方法，其是將觸媒充填於下述固定床反應器之反應管的方法，該固定床反應器是用以使丙烯醛進行氣相接觸氧化來製造丙烯酸者；其中，充填2種以上不同活性的觸媒而使反應管之管軸方向形成2層以上的觸媒層，並且，觸媒層整體中所充填之觸媒中活性最高的觸媒X是充填配置成：從觸媒層整體之氣體出口側最後部起算朝向氣體入口側至觸媒層整體長度30%為止之區域全部或局部；觸媒X中的觸媒活性成分x具有Mo與V且隨意具有Cu；含Cu時，相對Mo12莫耳為0.8莫耳以下，觸媒活性成分x的比表面積為 $15\text{m}^2/\text{g}\sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 。另外，觸媒X可由本說明書所記載之方法來調製，又，觸媒之比表面積及活性則可由本說明書所記載之方法及後述實施例所記載之方法來測定。

【0075】 在本發明中，是使用含有丙烯醛的氣體作為原料。含丙烯醛之氣體可舉：丙烯醛單體氣體、含有丙烯醛還有分子狀氧及非活性氣體之至少一者的混合氣體、使丙烯進行氣相接觸氧化而獲得之含丙烯醛混合氣體、由丙三醇脫水反應而得之含丙烯醛混合氣體等。又，這些含丙烯醛之氣體亦可因應需要而添加使用空氣或氧，還有水蒸氣、氮等非活性氣體或是其他氣體。

【0076】 本發明在製造丙烯酸時的反應條件並無特別限制，可實施任何能用於此種反應的條件。例如，可在反應溫度 $200\sim 400^\circ\text{C}$ 之範圍、 $0.1\sim 1.0\text{MPa}$ 之壓力下，以 $1000\sim 10000\text{h}^{-1}(\text{STP})$ 之空間速度，從固定床反應器之反應管的氣體入口側供應下述混合氣體作為含丙烯醛之氣體，並使其與反應管內的觸媒層整體接觸、反應；所述混合氣體是由7~13體積%之丙烯醛、2~20體積%之分子狀氧、2~40體積%之水蒸氣、剩餘部分為氮等的非活性氣體所構成。

【0077】 在本發明丙烯酸之製造方法中，反應溫度宜為 $220\sim 300^\circ\text{C}$ ，較宜為 $250\sim 285^\circ\text{C}$ 。在此反應溫度下，若依照本發明的丙烯酸之製造方法，於反應管後半部配置不含或少量含Cu的觸媒，則可達成增長觸媒壽命且可展現出高的丙烯

酸產率。又，在本發明丙烯酸之製造方法中，如後述實施例所示，自反應開始(含丙烯醛之氣體開始流通)起，即使經過8000小時後，反應溫度也宜為220~300°C，較宜為250~285°C。即，依照本發明，可抑制觸媒層中發生異常溫度上升並可圖謀使觸媒壽命增長。

【0078】另外，在本發明中所謂反應溫度，意指熱媒(heating medium)之溫度；具體而言，如後述實施例，可透過測定反應中觸媒層整體層長之中間部附近的熱媒溫度來掌握。

【0079】依照本發明的丙烯酸之製造方法，如上所述，即使是在高負荷之條件下也能達成增長觸媒壽命且可展現出高的丙烯酸產率。具體而言，例如即使是在時空產率(STY[Space Time Yield]：單位時間內單位體積的觸媒所製造出的丙烯酸量)為400kg/(m³·h⁻¹)(STP)以上之情況下，也能使觸媒壽命增長與提高丙烯酸產率。或者，在本發明的丙烯酸之製造方法中，即使是在Load(單位時間內在單位體積的觸媒所作用之丙烯醛量)為450kg/(m³·h⁻¹)(STP)以上之情況下，也能使觸媒壽命增長與提高丙烯酸產率。

【0080】本發明中的氣相接觸氧化反應，可為通常的單流通法或者亦可為循環(recycle)法，又，亦可在一般使用於此種反應之條件下來實施。

[實施例]

【0081】使用以下實施例及比較例而更詳細說明本發明。不過，本發明的技術的範圍並不僅受限於以下的實施例。另外，只要沒有特別注記，「%」及「部」分別意指「質量%」及「質量份」。又，在下述實施例中，只要沒有特別注記，操作是在室溫(20~25°C)條件下進行。

【0082】 [觸媒調製法]

1.觸媒(1)之調製

一邊加熱攪拌純水10000g，一邊溶解仲鋁酸銨四水合物1000g、偏鈳酸銨

303g、仲鎢酸銨四水合物153g。另外一邊加熱混合純水400g，一邊溶解硝酸銅三水合物171g。混合所得之2個水溶液，再進一步添加三氧化銻35g與氧化鋁424g而獲得起始原料混合液。以噴霧乾燥機(spray dryer)使所獲得之起始原料混合液乾燥後，粉碎所獲得之乾燥物，並篩選至 $100\ \mu\text{m}$ 以下，而獲得觸媒活性成分之前驅體。將平均直徑8mm的球狀矽鋁(silica-alumina)載體3960g投入碟型轉動造粒機，接著在使轉盤旋轉之狀態下，一邊噴灑純水作為黏結劑(binder)，一邊緩緩投入上述觸媒活性成分的前驅體並使其載持於載體後，以約 90°C 之熱風來使其乾燥而獲得載持有觸媒活性成分的前驅體之載持物。將所獲得之載持物在空氣氣體環境下於 400°C 燒製6小時而獲得觸媒(1)。載持率為30質量%，觸媒活性成分之比表面積為 $7.7\text{m}^2/\text{g}$ 。氧除外的觸媒活性成分之金屬元素組成，如下所示。

觸媒(1)： $\text{Mo}_{12}\text{Cu}_{1.5}\text{V}_{5.5}\text{W}_{1.2}\text{Sb}_{0.5}\text{Al}_{17.6}$

【0083】 2.觸媒(2)、(3)之調製

在觸媒(1)之調製法中，除了未使用氧化鋁以外，採同樣方式而獲得觸媒(2)及觸媒(3)中的觸媒活性成分之前驅體。接著，觸媒(1)之調製法中，除了使用平均直徑5mm的球狀矽鋁載體作為載體且投入碟型轉動造粒器機之觸媒活性成分的前驅體之量有調整以外，採同樣方式而獲得：載持率30質量%的觸媒(2)中的載持物、與載持率40質量%的觸媒(3)中的載持物；再進一步將此等在同樣條件下進行燒製而獲得觸媒(2)(載持率30%)及觸媒(3)(載持率40%)。觸媒活性成分之比表面積為 $9.9\text{m}^2/\text{g}$ 。氧除外的觸媒活性成分之金屬元素組成，如下所示。

觸媒(2)、觸媒(3)： $\text{Mo}_{12}\text{Cu}_{1.5}\text{V}_{5.5}\text{W}_{1.2}\text{Sb}_{0.5}$

【0084】 3.觸媒(4)之調製

一邊加熱攪拌純水3500g，一邊添加氧化鉬(VI)576g、氧化釩(V)109g、三氧化銻58g、草酸銨銨(以 Nb_2O_5 而含有24.8質量%)260g，並在密閉的高壓釜內於 175°C 加熱攪拌24小時而獲得起始原料混合液。過濾所獲得之起始原料混合液並分

離沉澱，並在箱型乾燥機內於80°C乾燥15小時。粉碎乾燥物，並篩選至100 μm 以下，而獲得觸媒活性成分之前驅體。將平均直徑5mm的球狀矽鋁載體2700g投入碟型轉動造粒機，接著在使轉盤旋轉之狀態下，一邊噴灑純水作為黏結劑，一邊緩緩投入上述觸媒活性成分的前驅體並使其載持於載體後，以約90°C之熱風來使其乾燥而獲得載持物。將所獲得之載持物在氮氣體環境下於600°C燒製6小時而獲得觸媒(4)。載持率為23質量%，觸媒活性成分之比表面積為23.7m²/g。氧除外的觸媒活性成分之金屬元素組成，如下所示。

觸媒(4)： $\text{Mo}_{12}\text{V}_{3.6}\text{Nb}_{1.5}\text{Sb}_{1.2}$

【0085】 4.觸媒(5)之調製

在觸媒(4)之調製法中，除了以640°C進行燒製以外，採同樣方式進行而獲得觸媒(5)。觸媒活性成分之比表面積為11.3m²/g。觸媒(5)之觸媒活性成分的金屬元素組成與觸媒(4)相同。

【0086】 5.觸媒(6)之調製

一邊加熱攪拌純水3500g，一邊添加氧化鉬(VI)576g、氧化釩(V)109g、三氧化銻58g、氧化銅(II)8.0g、草酸銻銨(以 Nb_2O_5 而含有24.8質量%)260g，並在密閉的高壓釜內於175°C加熱攪拌24小時而獲得起始原料混合液。過濾所獲得之起始原料混合液並分離沉澱，並在箱型乾燥機內於80°C乾燥15小時。粉碎乾燥物，並篩選至100 μm 以下，而獲得觸媒活性成分之前驅體。將平均直徑5mm的球狀矽鋁載體2700g投入碟型轉動造粒機，接著在使轉盤旋轉之狀態下，一邊噴灑純水作為黏結劑，一邊緩緩投入上述觸媒活性成分的前驅體並使其載持於載體後，以約90°C之熱風來使其乾燥而獲得載持物。將所獲得之載持物在氮氣體環境下於590°C燒製6小時而獲得觸媒(6)。載持率為23質量%，觸媒活性成分之比表面積為27.7m²/g。氧除外的觸媒活性成分之金屬元素組成，如下所示。

觸媒(6)： $\text{Mo}_{12}\text{Cu}_{0.3}\text{V}_{3.6}\text{Nb}_{1.5}\text{Sb}_{1.2}$

【0087】 6.觸媒(7)之調製

一邊加熱攪拌純水10000g，一邊添加仲鉬酸銨四水合物2180g、偏鈳酸銨344g、三氧化銻466g、30質量%過氧化氫溶液114g，而獲得含鉬之混合液(混合液A)。另外一邊加熱攪拌純水4000g，一邊添加無水草酸493g、銩酸(以 Nb_2O_5 而含有37.8質量%)478g，而獲得含銩之混合液(混合液B)。將混合液A與混合液B混合而獲得起始原料混合液。以噴霧乾燥機使所獲得之起始原料混合液乾燥後，粉碎所獲得之乾燥物並篩選至 $100\ \mu\text{m}$ 以下，而獲得觸媒活性成分之前驅體。將平均直徑5mm的球狀矽鋁載體9000g投入碟型轉動造粒機，接著在使轉盤旋轉之狀態下，一邊噴灑純水作為黏結劑，一邊緩緩投入上述觸媒活性成分的前驅體並使其載持於載體後，以約 90°C 之熱風來使其乾燥而獲得載持物。將所獲得之載持物在氮氣體環境下於 600°C 燒製6小時而獲得觸媒(7)。載持率為23質量%，比表面積為 $18.9\text{m}^2/\text{g}$ 。氧除外的觸媒活性成分之金屬元素組成，如下所示。

觸媒(7)： $\text{Mo}_{12}\text{V}_{2.9}\text{Nb}_{1.3}\text{Sb}_{3.1}$

【0088】 7.觸媒(8)之調製

一邊加熱攪拌純水3500g，一邊添加氧化鉬(VI)576g、氧化鈳(V)109g、二氧化碲106g、草酸銩銨(以 Nb_2O_5 而含有24.8質量%)260g，並在密閉的高壓釜內於 175°C 加熱攪拌24小時而獲得起始原料混合液。過濾所獲得之起始原料混合液並分離沉澱，並在箱型乾燥機內於 80°C 乾燥15小時。粉碎乾燥物，並篩選至 $100\ \mu\text{m}$ 以下，而獲得觸媒活性成分之前驅體。將平均直徑5mm的球狀矽鋁載體2850g投入碟型轉動造粒機，接著在使轉盤旋轉之狀態下，一邊噴灑純水作為黏結劑，一邊緩緩投入上述觸媒活性成分的前驅體並使其載持於載體後，以約 90°C 之熱風來使其乾燥而獲得載持物。將所獲得之載持物在氮氣體環境下於 600°C 燒製6小時而獲得觸媒(8)。載持率為23質量%，觸媒活性成分之比表面積為 $19.5\text{m}^2/\text{g}$ 。氧除外的觸媒活性成分之金屬元素組成，如下所示。

觸媒(8)： $\text{Mo}_{12}\text{V}_{3.6}\text{Nb}_{1.5}\text{Te}_{2.0}$

【0089】 8.觸媒(9)之調製

一邊在 80°C 加熱攪拌純水10000g，一邊溶解仲鉬酸銨四水合物412g、偏鈳酸銨73g。將該溶液冷卻至 50°C 後，添加含有金屬碲粒子42g之水性分散液307g，再進一步滴下10%之氨水128g而獲得混合液C；該金屬碲粒子是以胼來還原二氧化碲而得。另外一邊加熱攪拌純水1910g，一邊添加混合草酸186g、銱酸(以 Nb_2O_5 而含有37.8質量%)130g、30質量%過氧化氫溶液31g而獲得混合液D。將混合液D添加至混合液C並攪拌10分鐘後，再添加硝酸銨107g並攪拌15小時。以噴霧乾燥機使所獲得之起始原料混合液乾燥後，在空氣氣體環境，於 320°C 將乾燥物(觸媒活性成分的前驅體)燒製1.5小時。進一步在氮流通下，於 600°C ，將藉此獲得之固體粒子燒製2.0小時。粉碎所獲得之燒製物，並篩選至 $100\ \mu\text{m}$ 以下，而獲得觸媒活性成分。將平均直徑5mm的球狀矽鋁載體1650g投入碟型轉動造粒機，接著在使轉盤旋轉之狀態下，一邊噴灑純水作為黏結劑，一邊緩緩投入上述觸媒活性成分並使其載持於載體後，以約 90°C 之熱風來使其乾燥而獲得觸媒(9)。載持率為23質量%，觸媒活性成分之比表面積為 $15.1\text{m}^2/\text{g}$ 。氧除外的觸媒活性成分之金屬元素組成，如下所示。

觸媒(9)： $\text{Mo}_{12}\text{V}_{3.2}\text{Nb}_{1.9}\text{Te}_{1.7}$

【0090】 9.觸媒(10)之調製

一邊加熱攪拌純水3500g，一邊添加氧化鉬(VI)576g、氧化鈳(V)127g、偏鎢酸銨(以 WO_3 而含有90.8質量%)43g、三氧化銻49g、氧化銅(II)13g、草酸二水合物176g，並在密閉的高壓釜內於 180°C 加熱攪拌24小時而獲得起始原料混合液。過濾所獲得之起始原料混合液並分離沉澱，並在箱型乾燥機內於 80°C 乾燥15小時。粉碎乾燥物，並篩選至 $100\ \mu\text{m}$ 以下，而獲得觸媒活性成分之前驅體。將平均直徑5mm的球狀矽鋁載體2700g投入碟型轉動造粒機，接著在使轉盤旋轉之狀態

下，一邊噴灑純水作為黏結劑，一邊緩緩投入上述觸媒活性成分的前驅體並使其載持於載體後，以約90°C之熱風來使其乾燥而獲得載持物。將所獲得之載持物在空氣氣體環境下於400°C 2小時燒製而獲得觸媒(10)。載持率為23質量%，觸媒活性成分之比表面積為17.6m²/g。氧除外的觸媒活性成分之金屬元素組成，如下所示。

觸媒(10)：Mo₁₂Cu_{0.5}V_{4.2}W_{0.5}Sb_{1.0}

【0091】 10.觸媒(11)之調製

在觸媒(10)之調製法中，除了使用氧化銅(II)16g以外，採同樣方式進行而獲得觸媒(11)。觸媒活性成分之比表面積為17.5m²/g。氧除外的觸媒活性成分之金屬元素組成，如下所示。

觸媒(11)：Mo₁₂Cu_{0.6}V_{4.2}W_{0.5}Sb_{1.0}

【0092】 11.觸媒(12)之調製

在觸媒(10)之調製法中，除了使用氧化銅(II)21g以外，採同樣方式進行而獲得觸媒(12)。觸媒活性成分之比表面積為17.3m²/g。氧除外的觸媒活性成分之金屬元素組成，如下所示。

觸媒(12)：Mo₁₂Cu_{0.8}V_{4.2}W_{0.5}Sb_{1.0}

【0093】 12.觸媒(13)之調製

在觸媒(10)之調製法中，除了使用氧化銅(II)26g以外，採同樣方式進行而獲得觸媒(13)。觸媒活性成分之比表面積為17.2m²/g。氧除外的觸媒活性成分之金屬元素組成，如下所示。

觸媒(13)：Mo₁₂Cu_{1.0}V_{4.2}W_{0.5}Sb_{1.0}

【0094】 13.觸媒(14)之調製

在觸媒(10)之調製法中，除了以420°C進行燒製以外，採同樣方式進行而獲得觸媒(14)。觸媒活性成分之比表面積為12.9m²/g。觸媒(14)之觸媒活性成分的金

屬元素組成與觸媒(10)相同。

【0095】 14.觸媒(15)之調製

一邊加熱攪拌純水6000g，一邊添加仲鉬酸銨四水合物210g、氧化硫酸釩(IV)80g、偏鎢酸銨(以 WO_3 而含有90.8質量%)20g，並在密閉的高壓釜內於 185°C 加熱攪拌50小時而獲得起始原料混合液。過濾所獲得之起始原料混合液並分離沉澱，並在箱型乾燥機內於 120°C 乾燥15小時。粉碎乾燥物，並篩選至 $100\ \mu\text{m}$ 以下，而獲得觸媒活性成分之前驅體。將平均直徑5mm的球狀矽鋁載體165g投入碟型轉動造粒機，接著在使轉盤旋轉之狀態下，一邊噴灑純水作為黏結劑，一邊緩緩投入上述觸媒活性成分的前驅體50g並使其載持於載體後，以約 90°C 之熱風來使其乾燥而獲得載持物。將所獲得之載持物在氫氣體環境下於 430°C 燒製2小時而獲得觸媒(15)。載持率為23質量%，觸媒活性成分之比表面積為 $37.5\text{m}^2/\text{g}$ 。氧除外的觸媒活性成分之金屬元素組成，如下所示。另外，在觸媒(15)之調製中，由於從起始原料混合液所獲得之沉澱物的產率低，因而變成下述觸媒(15)：其金屬元素組成與所添加之原料組成相異。

觸媒(15)： $\text{Mo}_{12}\text{V}_{4.5}\text{W}_{0.6}$

【0096】 15.觸媒(16)之調製

一邊加熱攪拌純水6000g，一邊添加氧化鉬(VI)175g、單甲胺(monomethylamine)水溶液(40質量%)16g、氧化硫酸釩(IV)80g、偏鎢酸銨(以 WO_3 而含有90.8質量%)21g、硫酸銅五水合物4.8g，並在密閉的高壓釜內於 185°C 加熱攪拌50小時而獲得起始原料混合液。過濾所獲得之起始原料混合液並分離沉澱，並在箱型乾燥機內於 120°C 乾燥15小時。粉碎乾燥物，並篩選至 $100\ \mu\text{m}$ 以下，而獲得觸媒活性成分之前驅體。將平均直徑5mm的球狀矽鋁載體165g投入碟型轉動造粒機，接著在使轉盤旋轉之狀態下，一邊噴灑純水作為黏結劑，一邊緩緩投入上述觸媒活性成分的前驅體50g並使其載持於載體後，以約 90°C 之熱風來使其

乾燥而獲得載持物。將所獲得之載持物在空氣氣體環境下於400°C燒製2小時而獲得觸媒(16)。載持率為23質量%，觸媒活性成分之比表面積為44.8m²/g。氧除外的觸媒活性成分之金屬元素組成，如下所示。另外，在觸媒(16)之調製中，由於從起始原料混合液所獲得之沉澱物的產率低，因而變成下述觸媒(16)：其金屬元素組成與所添加之原料組成相異。

觸媒(16)：Mo₁₂Cu_{0.3}V_{4.5}W_{0.6}

【0097】 16.觸媒(17)之調製

觸媒(17)是依據日本特開2003-89671號公報之製造例12(觸媒(12)之製造)來調製。

【0098】 一邊加熱攪拌純水10000g，一邊溶解仲鉬酸銨四水合物1350g、偏鈳酸銨410g、仲鎢酸銨四水合物207g。另外一邊加熱攪拌純水500g，一邊溶解硝酸銅三水合物506g、硝酸鐵(III)九水合物154g。混合所得之2個水溶液，再進一步添加三氧化銻46g而獲得起始原料混合液。將該混合液一邊加熱攪拌一邊使其蒸發凝固後，以乾燥機於120°C乾燥5小時。粉碎乾燥物，並篩選至100 μm以下，而獲得觸媒活性成分之前驅體。將平均直徑5mm的球狀矽鋁載體5500g投入碟型轉動造粒機，接著在使轉盤旋轉之狀態下，一邊噴灑純水作為黏結劑，一邊緩緩投入上述觸媒活性成分的前驅體並使其載持於載體後，以約90°C之熱風來使其乾燥而獲得載持物。將所獲得之載持物在空氣氣體環境下於400°C燒製6小時而獲得觸媒(17)。載持率為25質量%，觸媒活性成分之比表面積為9.6m²/g。氧除外的觸媒活性成分之金屬元素組成，如下所示。

觸媒(17)：Mo₁₂Cu_{3.3}V_{5.5}W_{1.2}Sb_{0.5}Fe_{0.6}

【0099】 17.觸媒(18)之調製

觸媒(18)是依據日本特開2003-89671號公報之製造例13(觸媒(13)之製造)來調製。

【0100】 一邊加熱攪拌純水10000g，一邊溶解仲鉬酸銨四水合物1350g、偏鈳酸銨410g、仲鎢酸銨四水合物207g。另外一邊加熱攪拌純水500g，一邊溶解硝酸銅三水合物123g、硝酸鐵(III)九水合物77g。混合所得之2個水溶液，再進一步添加三氧化銻46g而獲得起始原料混合液。將該混合液一邊加熱攪拌一邊使其蒸發凝固後，以乾燥機於120°C乾燥5小時。粉碎乾燥物，並篩選至100 μ m以下，而獲得觸媒活性成分之前驅體。將平均直徑5mm的球狀矽鋁載體5100g投入碟型轉動造粒機，接著在使轉盤旋轉之狀態下，一邊噴灑純水作為黏結劑，一邊緩緩投入上述觸媒活性成分的前驅體並使其載持於載體後，以約90°C之熱風來使其乾燥而獲得載持物。將所獲得之載持物在空氣氣體環境下於400°C燒製6小時而獲得觸媒(18)。載持率為25質量%，觸媒活性成分之比表面積為10.2m²/g。氧除外的觸媒活性成分之金屬元素組成，如下所示。

觸媒(18)：Mo₁₂Cu_{0.8}V_{5.5}W_{1.2}Sb_{0.5}Fe_{0.3}

【0101】 18.觸媒(19)、(20)之調製

觸媒(19)及(20)是依據日本特開平7-10802號公報之實施例1來調製。

【0102】 一邊加熱攪拌純水10000g，一邊溶解仲鉬酸銨四水合物1400g、偏鈳酸銨232g、單乙醇胺(monoethanolamine)54g。另外一邊加熱攪拌純水500g，一邊溶解硫酸銅五水合物495g、硫酸鈷七水合物186g。混合所得之2個水溶液，再進一步添加20質量%氧化矽溶膠(silica sol)199g而獲得起始原料混合液。將該混合液一邊加熱攪拌一邊使其濃縮後，在漿料狀下取出，並以乾燥機在空氣流通下於200°C乾燥14小時，接著再於250°C進行3小時之熱處理。粉碎所獲得之固形物，並篩選至100 μ m以下，而獲得觸媒活性成分之前驅體。將平均直徑5mm的球狀矽鋁載體投入碟型轉動造粒機，接著在使轉盤旋轉之狀態下，一邊噴灑純水作為黏結劑，一邊緩緩投入上述觸媒活性成分的前驅體並使其載持於載體後，以約90°C之熱風來使其乾燥而獲得載持物。以每1個容器(於250mm×170mm×50mm且附

有蓋子之長方體開出 $3\text{mm } \varphi$ 的孔)1.3kg之比例來充填所獲得之載持物。將其置入燒製爐，升溫至 380°C 並保持3小時來進行燒製。將燒製物暫且先從容器取出後移至開放型容器，再進一步在空氣流通下於 300°C 燒製6小時而作成觸媒。在此，使用碟型轉動造粒機來使其載持時，控制所投入之觸媒活性成分的前驅體之量，藉此獲得載持率23質量%的觸媒(19)、及載持率31質量%的觸媒(20)。觸媒活性成分之比表面積為 $8.1\text{m}^2/\text{g}$ 。氧除外的觸媒活性成分之金屬元素組成，如下所示。

觸媒(19)、觸媒(20)： $\text{Mo}_{12}\text{Cu}_{3.0}\text{V}_{3.0}\text{Co}_{1.0}\text{Si}_{1.0}$

【0103】 針對所獲得之觸媒(1)~(20)，於表1列示：觸媒活性成分的金屬元素組成、Cu含量及比表面積、所使用之載體的平均直徑與觸媒活性成分的載持率，還有觸媒活性。另外，在表1中，所述「Cu量[vs.12Mo]」乃意指：相對於 Mo_{12} 莫耳之Cu量。

【0104】 在此，觸媒活性成分的載持率、觸媒活性成分之比表面積、及觸媒活性是依照下述定義及方法來測定並算出。又，根據雷射繞射/散射式粒子徑分布測定裝置(製品名：LA-920，(股)公司堀場製作所製)之測定結果，觸媒活性成分(1)~(20)的平均粒徑(體積基準分布之中位徑)為 $1\sim 50\ \mu\text{m}$ 。

【0105】 [載持率]

觸媒的載持率是以下述式來定義：

$$\text{載持率}(\%) = (\text{觸媒重量} - \text{載體重量}) / \text{觸媒重量} \times 100$$

【0106】 [比表面積]

所謂比表面積是指每單位重量之表面積(m^2/g)；而觸媒活性成分之比表面積則是使用BET比表面積測定裝置，於 -198°C 使氮吸附於粉體1g直至吸附平衡壓/飽和蒸氣壓達0.3，並使用BET1點法從氮之吸附量來測定。

【0107】 [觸媒活性之評價]

所獲得之觸媒(1)~(20)的活性是依照下述方法，單獨使用各觸媒(1)~(20)並

(以單層形式)使其進行丙烯醛的氣相接觸氧化反應，再算出此時之丙烯醛轉化率，藉此進行評價。

【0108】 <單層中的丙烯醛的氣相接觸氧化反應>

於高度400mm、內徑25mm之不鏽鋼製U字反應管的一側，將觸媒(1)充填至達觸媒層長100mm。另外，於室溫將觸媒充填於反應管，再將反應管浸漬於已加熱的熔融硝酸鹽浴中。充填觸媒後，將下述反應氣體組成(A)所示組成之反應氣體以空間速度2000h⁻¹(STP)導入不鏽鋼製反應管來進行丙烯醛的氣相接觸氧化反應。反應溫度是以230℃來進行。

【0109】 反應氣體組成(A)

丙烯醛	5體積%
氧	5體積%
水蒸氣	40體積%
氮	50體積%

【0110】 採同樣方式，針對各觸媒(2)~(20)，以單層進行丙烯醛的氣相接觸氧化反應，並算出各觸媒(1)~(20)之丙烯醛轉化率。即，表1中所述觸媒活性意指：在上述條件下，以各觸媒單層進行丙烯醛的氣相接觸氧化反應時之丙烯醛轉化率。另外，丙烯醛轉化率(ACR轉化率)可透過下式來算出：

丙烯醛轉化率(莫耳%)=(發生反應後的丙烯醛莫耳數/所供應的丙烯醛莫耳數)×100

【0111】 [表1]

觸媒	觸媒活性成分的金屬元素組成	Cu量 [vs. 12Mo]	比表面積 [m ² /g]	載體 平均直徑 [mm]	載持率 [質量%]	觸媒活性： ACR轉化率 [mol%]
1	Mo ₁₂ Cu _{1.5} V _{5.5} W _{1.2} Sb _{0.5} Al _{17.6}	1.5	7.7	8	30	78.8
2	Mo ₁₂ Cu _{1.5} V _{5.5} W _{1.2} Sb _{0.5}	1.5	9.9	5	30	92.5
3	Mo ₁₂ Cu _{1.5} V _{5.5} W _{1.2} Sb _{0.5}	1.5	9.9	5	40	96.8
4	Mo ₁₂ V _{3.6} Nb _{1.5} Sb _{1.2}	0.0	23.7	5	23	99.8
5	Mo ₁₂ V _{3.6} Nb _{1.5} Sb _{1.2}	0.0	11.3	5	23	95.8
6	Mo ₁₂ Cu _{0.3} V _{3.6} Nb _{1.5} Sb _{1.2}	0.3	27.7	5	23	99.5
7	Mo ₁₂ V _{2.9} Nb _{1.3} Sb _{3.1}	0.0	18.9	5	23	98.9
8	Mo ₁₂ V _{3.6} Nb _{1.5} Te _{2.0}	0.0	19.5	5	23	99.7
9	Mo ₁₂ V _{3.2} Nb _{1.9} Te _{1.7}	0.0	15.1	5	23	98.6
10	Mo ₁₂ Cu _{0.5} V _{4.2} W _{0.5} Sb _{1.0}	0.5	17.6	5	23	98.3
11	Mo ₁₂ Cu _{0.6} V _{4.2} W _{0.5} Sb _{1.0}	0.6	17.5	5	23	98.1
12	Mo ₁₂ Cu _{0.8} V _{4.2} W _{0.5} Sb _{1.0}	0.8	17.3	5	23	97.9
13	Mo ₁₂ Cu _{1.0} V _{4.2} W _{0.5} Sb _{1.0}	1.0	17.2	5	23	97.6
14	Mo ₁₂ Cu _{0.5} V _{4.2} W _{0.5} Sb _{1.0}	0.5	12.9	5	23	94.8
15	Mo ₁₂ V _{4.5} W _{0.6}	0.0	37.5	5	23	99.6
16	Mo ₁₂ Cu _{0.3} V _{4.5} W _{0.6}	0.3	44.8	5	23	99.8
17	Mo ₁₂ Cu _{3.3} V _{5.5} W _{1.2} Sb _{0.5} Fe _{0.6}	3.3	9.6	5	25	83.7
18	Mo ₁₂ Cu _{0.8} V _{5.5} W _{1.2} Sb _{0.5} Fe _{0.3}	0.8	10.2	5	25	86.0
19	Mo ₁₂ Cu _{3.0} V _{3.0} Co _{1.0} Si _{1.0}	3.0	8.1	5	23	75.4
20	Mo ₁₂ Cu _{3.0} V _{3.0} Co _{1.0} Si _{1.0}	3.0	8.1	5	31	85.4

【0112】 (實施例1~15、比較例1~8)

<複層中的丙烯醛的氣相接觸氧化反應>

將上述所得之觸媒以使其形成具有表2、表3所示層高比之觸媒層之方式，充填於長度4000mm、內徑25mm之不鏽鋼製反應管，且該不鏽鋼製反應管是設置成其管軸方向為鉛直。另外，將不鏽鋼製反應管以熔融硝酸鹽進行加熱，並在此狀態下進行充填。充填後，將下述反應氣體組成(B)所示組成之反應氣體以空間速度1800h⁻¹(STP)導入不鏽鋼製反應管來進行丙烯醛的氣相接觸氧化反應。另外，

各觸媒層之層高及觸媒層整體之層高是在每當充填各觸媒時，以量具測定從反應管上端起至所充填之觸媒為止的空間長來求得。具體而言，將長條狀量具從反應管上端插入，並從量具前端碰觸到觸媒時之刻度來測定空間長。

【0113】 反應氣體組成(B)

丙烯醛	8體積%
氧	10體積%
水蒸氣	35體積%
氮	47體積%

【0114】 [評價]

依照下述方法來評價：實施例1~15、比較例1~8所進行之丙烯醛的氣相接觸氧化反應中，反應開始後丙烯醛轉化率(ACR轉化率)達99.3~99.7%後起算24小時後的反應溫度(初期反應溫度)、之後繼續反應以使丙烯醛轉化率維持在99.3~99.7%並經過8000小時後當下的反應溫度，還有於各自時間點之丙烯酸產率(AA產率)。評價結果列示於表2、表3。

【0115】 在此，所謂反應溫度意指：熱媒即熔融鹽之溫度；具體而言是指：觸媒層整體的層長之中間部附近之熱媒溫度；並且是使用K熱電偶來測定。

【0116】 丙烯酸產率(AA產率)可透過下式來定義。

丙烯酸產率(莫耳%) = (所生成之丙烯酸莫耳數/所供應之丙烯醛莫耳數) × 100

【0117】 另外，初期的丙烯酸產率，是供應含丙烯醛之氣體並將熱媒溫度調節至丙烯醛轉化率達99.3%~99.7%之範圍內後起算24小時後，以氣相層析法對氣體出口側所排出之氣體組成進行定量分析，並基於所獲得之氣體組成，透過上述丙烯酸產率之公式來算出。8000小時後之丙烯酸產率，則是使丙烯醛轉化率達99.3%~99.7%之範圍內的方式，一邊適當調節熱媒溫度一邊進行反應，並在供應

含丙烯醛之氣體起算8000小時後，對氣體出口側所排出之氣體組成進行同上之分析來算出。

【0118】在表2、表3中，「層高比」之欄位從左到右依氣體入口側起至氣體出口側的配置順序而記載：觸媒種類及該觸媒的觸媒層長，且兩者透過「/」來區隔。又，在表2、3中，「在觸媒層整體中所充填之觸媒中活性最高的觸媒」之欄位是記載：在觸媒層整體中所充填之觸媒中，活性最高之觸媒的構成。又，「在觸媒層整體中所充填之觸媒中活性最高的觸媒」符合本發明之觸媒X時(即，觸媒活性成分之Cu含量相對Mo12莫耳為0.8莫耳以下且觸媒活性成分之比表面積為 $15\text{m}^2/\text{g}\sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 時)，於「觸媒X」欄中標記「○」；「活性最高的觸媒」不符合本發明之觸媒X時，則於「觸媒X」欄中標記「×」。

【0119】 [表2]

	層高比 [mm] (氣體入口側/氣體出口側)	在觸媒層整體中所充填之觸媒中活性最高的觸媒						反應結果				
		觸媒編號	觸媒活性成分的 金屬元素組成	Cu量 [vs. 12Mo]	比表 面積 [m ² /g]	觸媒X	層高 [%]	載持率 [%]	經過時間 [h]	反應溫度 [°C]	ACR 轉化 率 [%]	AA 產率 [%]
比較例1	(1)900/(2)1900	2	Mo _{1.2} Cu _{1.5} V _{5.5} W _{1.2} Sb _{0.5}	1.5	9.9	x	67.9	30	初期 8000	265	99.7	93.5
實施例1	(1)900/(2)1700/(4)200	4	Mo _{1.2} V _{3.8} Nb _{1.5} Sb _{1.2}	0.0	23.7	○	7.1	23	初期 8000	257	99.6	94.4
比較例2	(1)900/(2)1700/(5)200	5	Mo _{1.2} V _{3.8} Nb _{1.5} Sb _{1.2}	0.0	11.3	x	7.1	23	初期 8000	264	99.5	93.1
實施例2	(1)1000/(2)1600/(6)200	6	Mo _{1.2} Cu _{0.3} V _{3.8} Nb _{1.5} Sb _{1.2}	0.3	27.7	○	7.1	23	初期 8000	258	99.3	94.0
實施例3	(1)1000/(2)1600/(7)200	7	Mo _{1.2} V _{2.9} Nb _{1.5} Sb _{2.1}	0.0	18.9	○	7.1	23	初期 8000	261	99.3	94.2
實施例4	(1)900/(2)1700/(8)200	8	Mo _{1.2} V _{3.4} Nb _{1.5} Te _{2.9}	0.0	19.5	○	7.1	23	初期 8000	258	99.7	94.7
實施例5	(1)900/(2)1700/(9)200	9	Mo _{1.2} V _{3.2} Nb _{1.9} Te _{1.7}	0.0	15.1	○	7.1	23	初期 8000	262	99.3	94.4
實施例6	(1)900/(2)1700/(10)200	10	Mo _{1.2} Cu _{0.5} V _{4.2} W _{0.5} Sb _{1.0}	0.5	17.6	○	7.1	23	初期 8000	262	99.7	93.7
實施例7	(1)900/(2)1700/(11)200	11	Mo _{1.2} Cu _{0.6} V _{4.2} W _{0.5} Sb _{1.0}	0.6	17.5	○	7.1	23	初期 8000	262	99.6	93.6
實施例8	(1)900/(2)1700/(12)200	12	Mo _{1.2} Cu _{0.8} V _{4.2} W _{0.5} Sb _{1.0}	0.8	17.3	○	7.1	23	初期 8000	285	99.3	92.6
比較例3	(1)900/(2)1700/(13)200	13	Mo _{1.2} Cu _{1.0} V _{4.2} W _{0.5} Sb _{1.0}	1.0	17.2	x	7.1	23	初期 8000	262	99.5	93.5
										288	99.6	92.5
										262	99.6	93.2
										289	99.6	92.2

【0120】 [表3]

	層高比 [mm]	在觸媒層整體中所充填之觸媒中活性最高的觸媒						反應結果				
		觸媒編號	觸媒活性成分的金屬元素組成	Cu量 [v.s. 1.2Mo]	比表面積 [m ² /g]	觸媒X	層高 [%]	載持率 [%]	經過時間 [h]	反應溫度 [°C]	ACR 轉化率 [%]	AA 產率 [%]
比較例4	(1)900/(2)1700/(14)200	14	Mo _{0.5} Cu _{0.5} V _{4.5} W _{0.5} Sb _{1.0}	0.5	12.9	x	7.1	23	初期 8000	264 296	99.7 99.3	93.4 92.3
實施例9	(1)1100/(2)1500/(15)200	15	Mo _{0.2} V _{4.3} W _{0.6}	0.0	37.5	○	7.1	23	初期 8000	259 280	99.4 99.7	93.2 93.0
比較例5	(1)1100/(2)1500/(16)200	16	Mo _{1.2} Cu _{0.3} V _{4.5} W _{0.6}	0.3	44.8	x	7.1	23	初期 8000	258 293	99.5 99.3	92.6 91.9
比較例6	(1)900/(2)1700/(3)200	3	Mo _{0.2} Cu _{1.5} V _{4.5} W _{1.2} Sb _{0.5}	1.5	9.9	x	7.1	40	初期 8000	263 288	99.6 99.6	93.0 92.1
實施例10	(1)1100/(2)800/(10)900	10	Mo _{0.2} Cu _{0.5} V _{4.5} W _{0.5} Sb _{1.0}	0.5	17.6	○	32.1	23	初期 8000	250 277	99.6 99.3	93.5 92.5
實施例11	(1)1100/(2)1000/(10)700	10	Mo _{0.2} Cu _{0.5} V _{4.5} W _{0.5} Sb _{1.0}	0.5	17.6	○	25.0	23	初期 8000	252 278	99.5 99.5	93.7 92.6
實施例12	(1)900/(2)1830/(15)70	15	Mo _{0.2} V _{4.5} W _{0.6}	0.0	37.5	○	2.5	23	初期 8000	264 293	99.3 99.3	93.5 92.6
實施例13	(1)900/(2)1800/(4)100	4	Mo _{0.2} V _{3.6} Nb _{1.5} Sb _{1.2}	0.0	23.7	○	3.6	23	初期 8000	263 286	99.7 99.6	93.6 92.8
實施例14	(1)900/(2)1700/(4)200/(2)100	4	Mo _{0.2} V _{3.6} Nb _{1.5} Sb _{1.2}	0.0	23.7	○	6.9	23	初期 8000	257 271	99.7 99.7	94.2 93.8
實施例15	(1)900/(2)1600/(4)200/(2)100	4	Mo _{0.2} V _{3.6} Nb _{1.5} Sb _{1.2}	0.0	23.7	○	7.1	23	初期 8000	258 273	99.6 99.4	94.2 93.7
比較例7	(1)7)800/(18)2200	18	Mo _{1.2} Cu _{0.8} V _{5.5} W _{1.2} Sb _{0.5} Fe _{0.3}	0.8	10.2	x	73.3	25	初期 8000	262 290	99.3 99.4	92.9 92.4
比較例8	(19)1400/(20)1400	20	Mo _{1.2} Cu _{3.0} V _{3.0} Co _{1.0} Si _{1.0}	3.0	8.1	x	50.0	31	初期 8000	273 306	99.6 99.3	93.3 92.0

【0121】 從表2、3可知，由實施例1~15來看，反應溫度在初期與經過8000小時後之反應溫度差較小，藉此抑制觸媒隨時間經過而劣化，由此可推測已抑制觸媒層溫度增高。又，由實施例1~15可知，初期的丙烯酸產率設為93.5%以上，能抑制初期與經過8000小時後丙烯酸產率下降。

【0122】 因此可知，若在觸媒層整體中氣體出口側特定區域之全部或局部設置含有觸媒活性成分x之觸媒，該觸媒活性成分x不含或少量含Cu且具有特定比表面積，便可達成提升丙烯酸產率與使觸媒壽命增長。

【0123】 本申請是基於2020年1月14日申請之日本特許申請號第2020-003870號，並參照其揭示內容而全體編入本說明書中。

【符號說明】

【0124】 10：固定床反應器之反應管

11：觸媒層最前端部

12：觸媒層最後端部

21：觸媒層整體

22：含有與觸媒X為不同種類之觸媒的觸媒層

23：含有觸媒X之觸媒層

24：含有與觸媒X為不同種類之觸媒的觸媒層

31：從觸媒層最後端部起算朝向氣體入口側至觸媒層整體長度30%為止的區域

L：區域31之端部

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種丙烯酸之製造方法，是將含有丙烯醛的氣體供應至固定床反應器並使前述丙烯醛進行氣相接觸氧化來製造丙烯酸的製造方法，所述固定床反應器充填有不同活性的觸媒而使其反應管之管軸方向上形成2層以上的觸媒層；其中

在從觸媒層整體之氣體出口側最後部起算朝向氣體入口側至前述觸媒層整體長度30%為止的區域全部或局部，配置前述觸媒層整體中所充填之觸媒中活性最高的觸媒X；

前述觸媒X中的觸媒活性成分x具有Mo與V且隨意具有Cu；含Cu時，相對Mo12莫耳為0.8莫耳以下；

前述觸媒活性成分x的比表面積為 $15\text{m}^2/\text{g}\sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 。

【請求項2】 如請求項1之丙烯酸之製造方法，其中，前述觸媒活性成分x之組成(其中，排除表示氧化狀態的氧)以下述一般式(1)來表示：



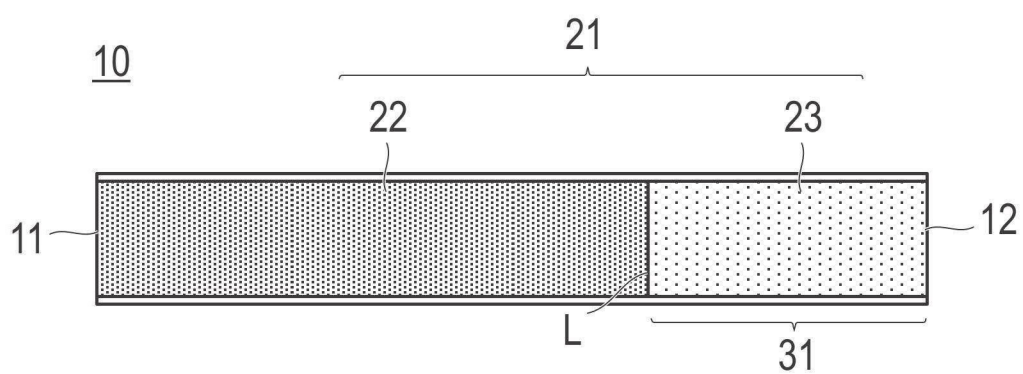
(式中，Mo為鉬，Cu為銅、V為釩，A為選自鈮、鎢及鉭之至少1種元素，B為選自銻及碲之至少1種元素，C為選自鉻、錳、鐵、鈷、鎳、鋅、鈹、錫、鉭及稀土族元素之至少1種元素，D為選自鹼金屬及鹼土族金屬之至少1種元素，E為選自矽、鋁、鈦、銦及銻之至少1種元素，a、b、c、d、e、f及g表示Cu、V、A、B、C、D及E的原子數， $0 \leq a \leq 0.8$ ， $2 \leq b \leq 10$ ， $0 \leq c \leq 12$ ， $0 \leq d \leq 6$ ， $0 \leq e \leq 12$ ， $0 \leq f \leq 5$ ， $0 \leq g \leq 50$)。

【請求項3】 如請求項1或2之丙烯酸之製造方法，其中，前述觸媒活性成分x中的Cu量相對Mo12莫耳為0.6莫耳以下。

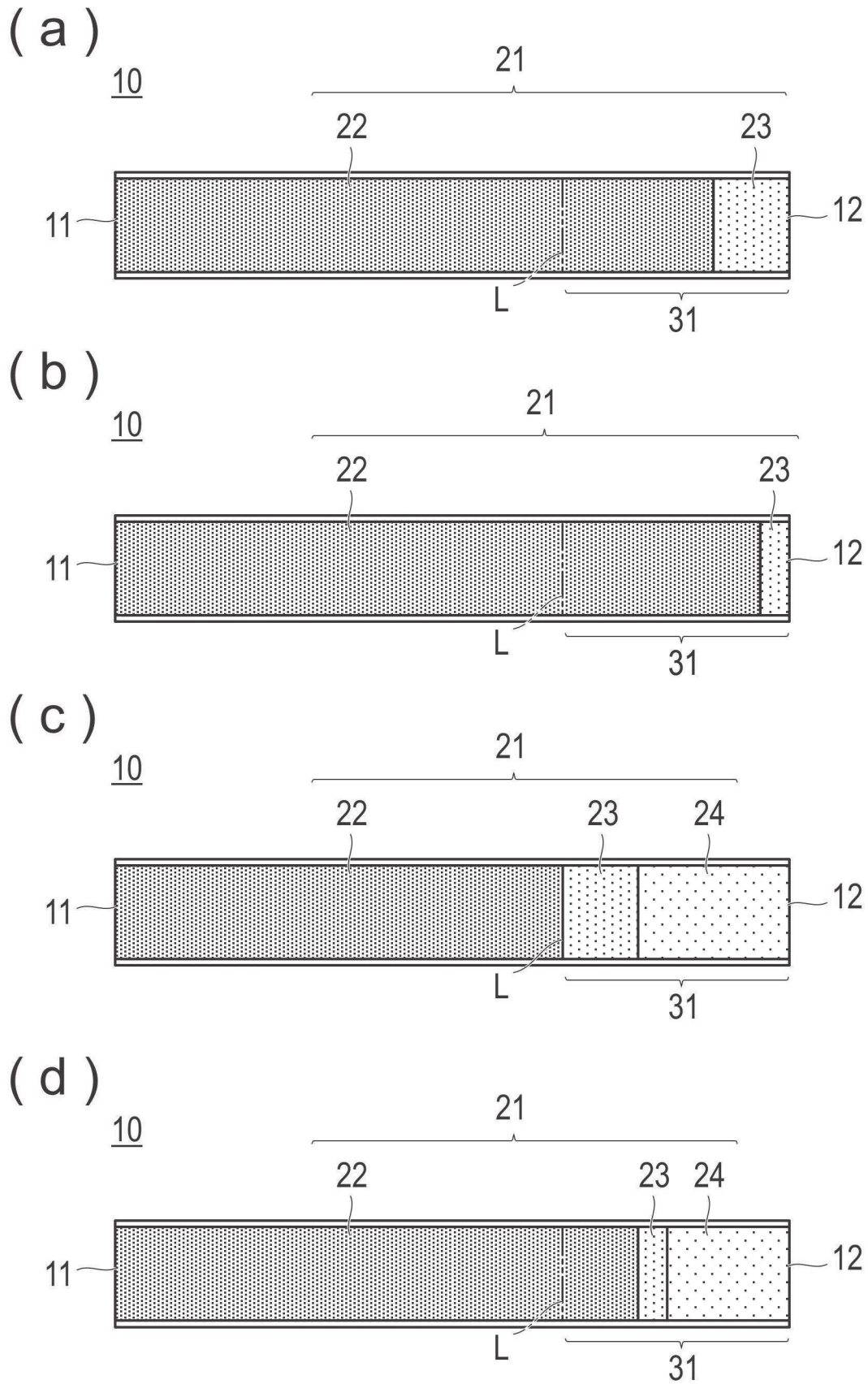
【請求項4】 如請求項1或2之丙烯酸之製造方法，其中，含有前述觸媒X之觸媒層其層長為前述觸媒層整體長度的3~30%。

【請求項5】 如請求項3之丙烯酸之製造方法，其中，含有前述觸媒X之觸媒層其層長為前述觸媒層整體長度的3~30%。

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】