



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105612141 B

(45)授权公告日 2018.01.19

(21)申请号 201480055832.1	(51)Int.Cl.
(22)申请日 2014.10.07	<i>C07C 51/215</i> (2006.01)
(65)同一申请的已公布的文献号	<i>B01J 23/88</i> (2006.01)
申请公布号 CN 105612141 A	<i>B01J 27/199</i> (2006.01)
(43)申请公布日 2016.05.25	<i>B01J 31/36</i> (2006.01)
(30)优先权数据	<i>B01J 37/00</i> (2006.01)
2013-212622 2013.10.10 JP	<i>C07C 51/235</i> (2006.01)
(85)PCT国际申请进入国家阶段日	<i>C07C 57/05</i> (2006.01)
2016.04.08	<i>C07C 57/055</i> (2006.01)
(86)PCT国际申请的申请数据	<i>C07B 61/00</i> (2006.01)
PCT/JP2014/076818 2014.10.07	(56)对比文件
(87)PCT国际申请的公布数据	CN 1351517 A,2002.05.29,
W02015/053269 JA 2015.04.16	CN 1089081 C,2002.08.14,
(73)专利权人 日本化药株式会社	CN 100345631 C,2007.10.31,
地址 日本东京	吴俊升等.催化裂化催化剂机械强度与磨损
(72)发明人 仓上龙彦 酒井秀臣 释亮	行为.《北京科技大学学报》.2010,第32卷(第1
(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限	期),第73-77页.
责任公司 11219	审查员 孙颖帼
代理人 王海川 穆德骏	

(54)发明名称

不饱和羧酸的制造方法和负载催化剂

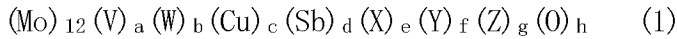
(57)摘要

提供使用兼具高催化性能和强机械强度的催化剂的不饱和羧酸的制造方法。使用如下负载催化剂:通过将液态的粘结剂成分与含有钨和钒的催化剂活性成分和/或其前体供给至转动造粒机,并在相对离心加速度为0.5G以上且30G以下进行造粒而得到的负载催化剂。

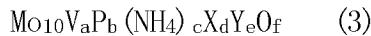
1. 一种不饱和羧酸的制造方法,其使用如下负载催化剂:

通过将液态的粘结剂成分与含有钼和钒的催化剂活性成分和/或其前体供给至转动造粒机,并在相对离心加速度为0.5G以上且30G以下进行造粒而得到的负载催化剂;

所述催化剂为在分子态氧的存在下对丙烯醛进行部分氧化来制造丙烯酸催化剂或者将甲基丙烯醛、异丁醛或异丁酸在分子态氧的存在下进行部分氧化来制造甲基丙烯酸催化剂,所述制造丙烯酸的催化剂由下式(1)表示,所述制造甲基丙烯酸制造的催化剂由下式(3)表示:



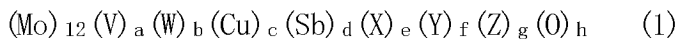
式(1)中,Mo、V、W、Cu、Sb和O分别表示钼、钒、钨、铜、锑和氧,X表示选自由碱金属和铊构成的组中的至少一种元素,Y表示选自由镁、钙、锶、钡和锌构成的组中的至少一种元素,Z表示选自由铌、钽、锡、铬、锰、铁、钴、钐、镨、钛和砷构成的组中的至少一种元素,a、b、c、d、e、f、g和h表示各元素的原子比,相对于钼原子12,a表示 $0 < a \leq 10$ 、b表示 $0 \leq b \leq 10$ 、c表示 $0 < c \leq 6$ 、d表示 $0 \leq d \leq 10$ 、e表示 $0 \leq e \leq 0.5$ 、f表示 $0 \leq f \leq 1$ 、g表示 $0 \leq g < 6$ 、h是满足上述各成分的原子价所需的氧原子数;



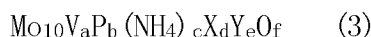
式(3)中,Mo表示钼、V表示钒、P表示磷、(NH₄)表示铵基、X表示选自K、Rb、Cs中的至少一种元素、Y表示选自由Sb、As、Cu、Ag、Mg、Zn、Al、B、Ge、Sn、Pb、Ti、Zr、Cr、Re、Bi、W、Fe、Co、Ni、Ce、Th构成的组中的至少一种元素,a~e表示各元素的原子比,a表示 $0.1 \leq a \leq 6.0$ 、b表示 $0.5 \leq b \leq 6.0$ 、c表示 $0 \leq c \leq 10.0$ 、d表示 $0 \leq d \leq 3.0$ 、e表示 $0 \leq e \leq 3$ 、f表示0以外的根据各元素的氧化状态以及原子比所确定的数值。

2. 一种负载催化剂,其通过将液态的粘结剂成分与含有钼和钒的催化剂活性成分和/或其前体供给至转动造粒机,并在相对离心加速度为0.5G以上且30G以下进行造粒而得到;

所述催化剂为在分子态氧的存在下对丙烯醛进行部分氧化来制造丙烯酸催化剂或者将甲基丙烯醛、异丁醛或异丁酸在分子态氧的存在下进行部分氧化来制造甲基丙烯酸催化剂,所述制造丙烯酸的催化剂由下式(1)表示,所述制造甲基丙烯酸制造的催化剂由下式(3)表示:



式(1)中,Mo、V、W、Cu、Sb和O分别表示钼、钒、钨、铜、锑和氧,X表示选自由碱金属和铊构成的组中的至少一种元素,Y表示选自由镁、钙、锶、钡和锌构成的组中的至少一种元素,Z表示选自由铌、钽、锡、铬、锰、铁、钴、钐、镨、钛和砷构成的组中的至少一种元素,a、b、c、d、e、f、g和h表示各元素的原子比,相对于钼原子12,a表示 $0 < a \leq 10$ 、b表示 $0 \leq b \leq 10$ 、c表示 $0 < c \leq 6$ 、d表示 $0 \leq d \leq 10$ 、e表示 $0 \leq e \leq 0.5$ 、f表示 $0 \leq f \leq 1$ 、g表示 $0 \leq g < 6$ 、h是满足上述各成分的原子价所需的氧原子数;



式(3)中,Mo表示钼、V表示钒、P表示磷、(NH₄)表示铵基、X表示选自K、Rb、Cs中的至少一种元素、Y表示选自由Sb、As、Cu、Ag、Mg、Zn、Al、B、Ge、Sn、Pb、Ti、Zr、Cr、Re、Bi、W、Fe、Co、Ni、Ce、Th构成的组中的至少一种元素,a~e表示各元素的原子比,a表示 $0.1 \leq a \leq 6.0$ 、b表示 $0.5 \leq b \leq 6.0$ 、c表示 $0 \leq c \leq 10.0$ 、d表示 $0 \leq d \leq 3.0$ 、e表示 $0 \leq e \leq 3$ 、f表示0以外的根据各元素的氧化状态以及原子比所确定的数值。

不饱和羧酸的制造方法和负载催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及不饱和羧酸的制造方法和负载催化剂。

背景技术

[0002] 使用固定床反应装置的气-固催化反应中使用的催化剂的形状根据其用途进行选择,常用环形、圆柱形、药片形、蜂窝形、三叶形、四叶形以及球形的催化剂形状。由于容易均匀填充进多数的反应管中、将催化剂填充进反应管中的作业和将使用后的催化剂从反应管取出的作业容易性,因而广泛使用球形的催化剂。负载作为提高催化剂的外表面积的方法、将活性成分固定的方法在工业上广泛使用。作为球形的负载催化剂的制造方法,专利文献1中公开了从丙烯制造丙烯醛和/或丙烯酸催化剂的制造方法,专利文献2公开了从丙烯醛制造丙烯酸的催化剂的制造方法,专利文献3中公开了从异丁烯和/或叔丁醇制造甲基丙烯醛和/或甲基丙烯酸的催化剂的制造方法,专利文献4中公开了从甲基丙烯醛制造甲基丙烯酸的催化剂的制造方法。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本专利第3775872号公报

[0006] 专利文献2:日本专利第3883755号公报

[0007] 专利文献3:日本专利第5130562号公报

[0008] 专利文献4:日本专利第4756890号公报

[0009] 专利文献5:日本专利第4437967号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的问题

[0011] 专利文献1~4中公开了利用转动造粒(转动造粒)法的造粒方法作为制造球形的负载催化剂的方法。具体来说,将为了调节为所期望的催化剂粒径而需要的球形载体加入转动造粒装置,旋转底板的同时将作为粘结剂的液体以及催化剂活性成分和/或其前体向载体喷洒,由此制造球形负载催化剂。

[0012] 另外,专利文献5中记载了使用转动造粒法,在制造丙烯酸制造用催化剂时将转盘以相对于水平面倾斜 30° 的状态,在以每分钟15转进行旋转的同时进行成形的例子,但没有记载所使用的设备的尺寸,因此并不清楚相对离心加速度。

[0013] 通过上述方法制造的催化剂在工业上广泛使用,由于微小的反应收率的提高、反应温度的下降、机械强度的提高带来极大的经济效应,因此强烈要求催化剂的改良。

[0014] 用于解决问题的手段

[0015] 根据本发明人的研究,发现:通过调节在负载催化剂的造粒工序中的转动造粒器的直径、底板转速来提供特定的相对离心加速度从而制造的催化剂兼具高催化性能和强机械强度,使用这样的催化剂可以制造不饱和羧酸。从而完成了本发明。

[0016] 即,本发明涉及:

[0017] (1) 一种不饱和羧酸的制造方法,其使用如下负载催化剂:通过将液态的粘结剂成分与含有钼和钒的催化剂活性成分和/或其前体供给至转动造粒机,并在相对离心加速度为0.5G以上且30G以下进行造粒而得到的负载催化剂。

[0018] (2) 如上述(1)所述的不饱和羧酸的制造方法,其中,负载催化剂的催化剂活性成分和/或其前体含有钼、钒和铜。

[0019] (3) 如上述(1)所述的不饱和羧酸的制造方法,其中,负载催化剂的催化剂活性成分和/或其前体含有钼、钒和磷。

[0020] (4) 一种负载催化剂,其通过将液态的粘结剂成分与含有钼和钒的催化剂活性成分和/或其前体供给至转动造粒机,并在相对离心加速度为0.5G以上且30G以下进行造粒而得到。

[0021] (5) 如上述(4)所述的负载催化剂,其中,催化剂活性成分和/或其前体含有钼、钒和铜。

[0022] (6) 如上述(4)所述的负载催化剂,其中,催化剂活性成分和/或其前体含有钼、钒和磷。

[0023] 发明效果

[0024] 根据本发明,通过使用兼具充分的机械强度和催化性能的负载催化剂,能够制造不饱和羧酸。

具体实施方式

[0025] 接下来,对于在实施本发明时与不饱和羧酸的制造相关的优选方式,以用于在分子态氧的存在下对丙烯醛进行部分氧化来制造丙烯酸催化剂的制造方法以及使用该催化剂的丙烯酸的制造方法为例进行描述。

[0026] 在本发明的丙烯酸的制造方法中使用的催化剂(以下,也称作本发明的催化剂)只要含有钼、钒作为催化剂活性元素则对其它金属成分没有特别限制。将作为丙烯酸制造用催化剂的活性成分优选的复合金属氧化物的组成以通式表示时,例如如下所示。

[0027] $(\text{Mo})_{12}(\text{V})_a(\text{W})_b(\text{Cu})_c(\text{Sb})_d(\text{X})_e(\text{Y})_f(\text{Z})_g(\text{O})_h$ (1)

[0028] (式中,Mo、V、W、Cu、Sb和O分别表示钼、钒、钨、铜、锑和氧,X表示选自由碱金属和铊构成的组中的至少一种元素,Y表示选自由镁、钙、锶、钡和锌构成的组中的至少一种元素,Z表示选自由铌、钽、锡、铬、锰、铁、钴、钆、铈、钪和砷构成的组中的至少一种元素。另外,a、b、c、d、e、f、g和h表示各元素的原子比,相对于钼原子12,a表示 $0 < a \leq 10$ 、b表示 $0 \leq b \leq 10$ 、c表示 $0 < c \leq 6$ 、d表示 $0 \leq d \leq 10$ 、e表示 $0 \leq e \leq 0.5$ 、f表示 $0 \leq f \leq 1$ 、g表示 $0 \leq g < 6$ 。另外,h是满足上述各成分的原子价所需的氧原子数。)

[0029] 在上述本发明的催化剂中,优选除了钼和钒以外还将铜作为必要成分,此时,优选上述式(1)所示的组成。

[0030] 本发明的催化剂可以将含有催化剂活性元素的化合物与水的混合物进行干燥而得到粉体,对所得到的粉体进行煅烧后,通过转动造粒法进行成形而得到。以下,描述对于每一工序优选的实施方式。

[0031] 工序a): 制备

[0032] 对于催化剂活性成分的制备中使用的原料,没有特别限定,可以使用通常使用的铵盐、硝酸盐、硫酸盐、乙酸盐、氧化物、氯化物等。作为这些化合物的具体例,作为含钼化合物可以列举三氧化钼、钼酸或其盐等,作为含钒化合物可以列举五氧化二钒、硫酸氧钒、钒酸或其盐等,作为含铜化合物可以列举铜氧化物、铜硫酸盐、铜硝酸盐、铜乙酸盐、铜钼酸盐等,作为含铈化合物可以列举三氧化铈、五氧化二铈、乙酸铈、三氯化铈等。另外,作为含钨化合物可以列举钨酸或其盐等。在制备本发明的催化剂时,首先将上述的含催化剂活性元素的化合物与水混合而制备水溶液或水分散体。以下,除非有特别说明,将这些水溶液或水分散体一并简称作浆料溶液。在本发明中,形成浆料溶液的溶剂优选为水。对于浆料溶液中的各催化剂活性元素化合物的含有比例没有特别限制,只要设定为上述式(1)的原子比的范围即可。在添加各成分原料时优选溶解或分散在水中而进行添加,此时使用的水的使用量只要是能够完全溶解所使用的化合物的总量(或能够均匀混合)的量就没有特别限制,考虑下述的干燥工序、温度等适当确定,通常相对于化合物的总重量100重量份为200~2000重量份。水的量过少时不能将化合物完全溶解(或均匀混合)。另外,水的量过多时产生干燥工序的能量成本增大这样的经济性问题、干燥变得不充分这样的问题。

[0033] 工序b):干燥

[0034] 接下来,对上文中得到的均匀浆料溶液进行干燥。干燥方法只要是能够干燥浆料溶液、可以得到整体上成分元素均匀的粉体的方法就没有特别限制,可以列举例如滚筒干燥、冷冻干燥、喷雾干燥等。这些之中,在本发明中,出于能够在短时间从浆料溶液状态干燥成粉末状态这样的理由而优选喷雾干燥。此时的干燥温度根据浆料溶液的浓度、输送液体速度等而不同,干燥机的出口处的温度为约85~约130℃。另外,优选进行干燥使得此时所得到的干燥粉体的平均粒径为20~60 μm 。

[0035] 工序c):预煅烧、粉碎

[0036] 接下来,将在上文中得到的干燥粉体根据需要在200~600℃、优选为300~450℃下煅烧1~15小时、优选为3~8小时,根据需要煅烧后的粉末进行粉碎而得到预煅烧颗粒。

[0037] 工序d):成形

[0038] 本发明的催化剂通过如下方式制造:使用液态的粘结剂成分,通过转动造粒法等,将离心加速度设定为0.5G~30G,使经过上述工序制备的颗粒包覆负载于碳化硅、氧化铝、莫来石、人造刚玉等直径2.5~10mm的球形载体。转动造粒法为如下方法:例如在固定容器内的底部具有平坦或有凹凸的圆盘的装置中,将圆盘以高速旋转,由此通过自转运动与公转运动的反复来剧烈搅拌容器内的载体,向其中添加液态粘结剂和预煅烧颗粒以及根据需要的成形助剂以及强度提高剂的混合物,由此将该混合物包覆于载体。此时,通过将离心加速度设定为0.5G~30G,可以制造兼具催化性能和机械强度的催化剂。造粒时的相对离心加速度小时,机械强度弱,催化剂成分由于向反应管中的填充作业而发生剥离,因此活性成分负载率变得不均匀,由于所剥离的粉末而使压力损失上升,成为不耐实用的催化剂。另外,相对离心加速度大时,具有催化性能下降的倾向。相对离心加速度大于30G时,有时还在造粒工序中产生催化剂活性成分的剥离等,因此不优选。相对离心加速度可以由下式进行计算。

[0039] 相对离心加速度(G)

[0040] $=11.18 \times \text{底板半径 (m)} \times [\text{底板转速 (rpm)}]^2 \times 10^{-8}$ (2)

[0041] 作为实际使用的催化剂的磨损度,优选较小,如果为1.0%以下,则在实用上可以完全没有问题地使用,确认不到使用上的差异。在1.0~2.0%的范围内时,虽然因向反应管中填充催化剂的作业等,一些催化剂成分发生剥离,但在实际进行反应上不成问题。

[0042] 在本发明中,机械强度弱、不耐实用的催化剂是指磨损度大于2%的催化剂。

[0043] 液态粘结剂可以任意采用:预先混合于上述混合物、在将混合物向固定容器内添加的同时添加、添加混合物后添加、在添加混合物前添加、将混合物和液态粘结剂各自分步同时或交替添加的方法等、将以上方法适当组合进行总量添加等方法。其中,在将混合物和液态粘结剂各自分步交替添加的方法中,例如优选通过如下方式进行:使用自动进料机等调节添加速度以使得在载体上负载规定量而没有混合物附着在固定容器壁上、且没有混合物彼此的凝聚。

[0044] 作为液态粘结剂,可以列举水、乙醇、聚合物类粘结剂的聚乙烯醇、无机类粘结剂的硅溶胶水溶液等,但优选乙二醇、甘油等二元醇类、三元醇类等醇类,特别优选甘油。醇类可以直接使用,但以浓度10重量%以上的水溶液的形式使用对得到高性能催化剂是有效的。这些液态粘结剂的使用量相对于预煅烧颗粒100重量份通常为10~50重量份。

[0045] 作为能够使用的载体的具体例,可以列举碳化硅、氧化铝、莫来石、人造刚玉等直径2.5~10mm的球形载体等。这些载体之中,优选使用孔隙率为30~50%、吸水率为10~30%、利用水银孔隙率计得到的累积比表面积为0.1~50m²/g、累积孔体积为0.05~2ml/g的载体。向载体中添加的预煅烧颗粒通常以使得预煅烧颗粒/(预煅烧颗粒+载体)=10~75重量%、优选为15~50重量%的方式进行调节后使用。

[0046] 工序e):正式煅烧

[0047] 可以将由此得到的成形品在成形后再次进行煅烧(正式煅烧)而得到催化剂。正式煅烧温度通常为250~500℃、优选为300~450℃、正式煅烧时间通常为1~50小时、优选为3~8小时。

[0048] 利用由此得到的成形催化剂的丙烯酸的制造方法可以是单程法,或者也可以是反应原料循环法,可以在公知的条件下进行实施。例如,将由作为起始原料的包含丙烯醛2~10体积%、优选为3~9体积%,分子态氧2~12体积%、优选为3~10体积%,水蒸汽0~40体积%、优选为5~35体积%,惰性气体(氮气、二氧化碳气体等)28~93体积%、优选为35~86体积%等的混合气体在200~400℃、表压0~200kPaG的压力下以空速(=原料气体流量/填充的催化剂的表观体积)500~3000/小时向上述催化剂上导入,由此进行反应。需要说明的是,上述混合气体可以使用以公知的方法将丙烯氧化而得到的气体,此时,也可以混存有未反应的丙烯、其它副产物。另外,可以使用将甘油用公知的方法脱水而得到的气体。

[0049] 接下来,对于在实施本发明时优选的方式,以用于将甲基丙烯醛、异丁醛或异丁酸在分子态氧的存在下进行部分氧化来制造甲基丙烯酸的催化剂的制造方法以及使用该催化剂的甲基丙烯酸的制造方法为例进行描述。

[0050] 本发明的催化剂只要含有钼、钒作为催化剂活性元素则对其它金属成分没有特别限制。将优选的复合金属氧化物的组成以通式表示时,例如如下所示。

[0051] $\text{Mo}_{10}\text{V}_a\text{P}_b(\text{NH}_4)_c\text{X}_d\text{Y}_e\text{O}_f$ (3)

[0052] 上述式(3)中,Mo表示钼、V表示钒、P表示磷、(NH₄)表示铵基、X表示选自K、Rb、Cs中

的至少一种元素、Y表示选自由Sb、As、Cu、Ag、Mg、Zn、Al、B、Ge、Sn、Pb、Ti、Zr、Cr、Re、Bi、W、Fe、Co、Ni、Ce、Th构成的组中的至少一种元素， $a\sim e$ 表示各元素的原子比， a 表示 $0.1\leq a\leq 6.0$ 、优选为 $0.3\leq a\leq 2.0$ ， b 表示 $0.5\leq b\leq 6.0$ 、优选为 $0.7\leq b\leq 2.0$ ， c 表示 $0\leq c\leq 10.0$ 、优选为 $0\leq c\leq 5$ ， d 表示 $0\leq d\leq 3.0$ 、优选为 $0\leq d\leq 1.5$ ， e 表示 $0\leq e\leq 3$ 、优选为 $0.01\leq e\leq 0.5$ ， f 表示0以外的根据各元素的氧化状态以及原子比所确定的数值。

[0053] 本发明的上述催化剂中，优选除了钼和钒以外还将磷作为必要成分，此时，优选上述式(3)所示的组成。

[0054] 此外，在上述通式(3)中，作为X成分优选为Cs，作为Y成分优选为选自由Sb、As和Cu构成的组中的至少1种元素。

[0055] 以下，描述对于每个工序优选的实施方式。

[0056] 工序a)：制备

[0057] 首先，作为催化剂制备中使用的含活性成分的化合物，可以列举活性成分元素的氯化物、硫酸盐、硝酸盐、氧化物或乙酸盐等。更具体地例示优选的化合物时，可以列举硝酸钾或硝酸钴等硝酸盐、氧化钼、五氧化二钒、三氧化铋、氧化铈、氧化锌或氧化锆等氧化物、正磷酸、磷酸、硼酸、磷酸铝或十二钨磷酸等酸(或其盐)等。这些含活性成分的化合物可以单独使用，也可以将两种以上混合后用于制备。浆料溶液可以将各含活性成分的化合物与水均匀混合而得到。浆料溶液中的水的使用量只要是能够完全溶解所使用的化合物的总量或者能够均匀混合的量就没有特别限制。考虑到干燥方法、干燥条件，适当确定水的使用量即可。通常，相对于浆料溶液制备用化合物的合计质量100质量份为约200~约2000质量份。水的量可以多，但过多时干燥工序的能量成本升高，并且也产生不能完全干燥的情况等缺点较多。

[0058] 制备浆料溶液时的温度优选加热至能够充分溶解含有钼、磷、钒以及根据需要的其它金属元素的化合物的温度。

[0059] 工序b)：制备中的X成分的添加

[0060] 在工序b)中添加X成分时，优选铯，作为含铯化合物，优选氢氧化铯或乙酸铯、碳酸铯等铯弱酸盐。

[0061] 工序c)：铵的添加

[0062] 在工序c)中添加铵时，作为所用的铵化合物，优选为乙酸铵或氢氧化铵。

[0063] 对于工序b)和c)中的至少包含钼、磷和钒的浆料溶液的温度而言，通常优选设定为约0~约35℃，优选为约0~约30℃的范围内，因为具有所得到的催化剂变得高活性的倾向。添加Y成分时，添加的工序没有特别限制，在从工序a)至工序f)的工序内适当添加即可。作为Y成分的原料，可以列举成分元素的无机酸、氯化物、硫酸盐、硝酸盐、氧化物或乙酸盐等。

[0064] 工序d)：干燥

[0065] 工序d)中的干燥方法只要是能够完全干燥浆料溶液、整体上成分元素均匀的方法就没有特别制约，可以列举例如滚筒干燥、冷冻干燥、喷雾干燥、蒸干等。这些之中，本发明中特别优选能够将浆料溶液在短时间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料溶液的浓度、输送液体速度等不同，干燥机的出口处的温度为约70~约150℃。另外，优选进行干燥使得此时所得到的浆料溶液干燥体的平均粒径为10~700μm。

[0066] 工序e):预煅烧

[0067] 工序e)中根据需要对催化剂活性成分颗粒进行预煅烧。特别是对于含有X成分的催化剂而言,通过实施工序e),具有成形性、机械强度得到改善的倾向,因而优选对于含有X成分的催化剂实施。

[0068] 工序f):成形

[0069] 利用工序f)的成形是通过转动造粒法等,将离心加速度设定为0.5G~30G,从而包覆负载于碳化硅、氧化铝、莫来石、人造刚玉等直径2.5~10mm的球形载体。该方法是如下方法:例如在固定容器内的底部具有平坦或有凹凸的圆盘的装置中,将圆盘以高速旋转,由此通过自转运动与公转运动的反复来剧烈搅拌容器内的载体,在此,将粘结剂和干燥粉体以及在它们中根据需要添加有其它添加剂、例如成形助剂、强度提高剂的包覆用混合物包覆于载体。此时,通过将离心加速度设定为0.5G~30G,可以制造兼具催化性能和机械强度的催化剂。相对离心加速度可以通过上述式(2)进行计算。

[0070] 制备时的离心加速度小时,成为机械强度弱、不耐实用的催化剂,离心加速度大时,难以成形为能够使用的程度,此外具有催化性能下降的倾向。

[0071] 本发明中,机械强度弱、不耐实用的催化剂是指在实施例公开的磨损度大于2%的催化剂。

[0072] 液态粘结剂的添加方法可以任意采用如下方法:1)、2)在将包覆用混合物添加至固定容器内的同时添加;3)在将包覆用混合物添加至固定容器内后添加;4)在将包覆用混合物添加至固定容器内前添加;5)将包覆用混合物与粘结剂各自分步,并适当组合2)~4)来添加总量;等等。其中,5)中例如优选通过如下方式进行:使用自动进料机等调节添加速度以使得在载体上负载规定量而没有包覆用混合物附着在固定容器壁上、且没有包覆用混合物彼此的凝聚。液态粘结剂只要是选自由水和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就没有特别限制。作为水以外的粘结剂的具体例,可以列举甲醇、乙醇、丙醇类、丁醇类等醇、优选为碳数为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,特别优选乙醇。使用乙醇作为粘结剂的情况下,优选与水混合制成乙醇/水=10/0~0/10(质量比)、更优选制成9/1~1/9(质量比)。这些液态粘结剂的使用量相对于包覆用混合物100质量份通常为2~60质量份、优选为10~50质量份。

[0073] 作为可以使用的载体的具体例,可以列举碳化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、莫来石、人造刚玉等直径1~15mm、优选为2.5~10mm的球形载体等。这些载体通常使用具有10~70%的孔隙率的载体。优选使用利用水银孔隙率计得到的累积比表面积为0.1~50m²/g、累积孔体积为0.05~2ml/g的载体。载体与包覆用混合物的比例通常使用达到[包覆用混合物/(包覆用混合物+载体)]×100=10~75质量%、优选为15~60质量%的量。需要说明的是,上文中,作为根据需要使用的成形助剂,可以列举硅胶、硅藻土、氧化铝粉末等。成形助剂的使用量相对于干燥粉体100质量份通常为1~60质量份。另外,再根据需要使用对催化剂活性成分及反应气体为惰性的无机纤维(例如陶瓷纤维或晶须等)作为强度提高剂对于催化剂的机械强度的提高是有用的,特别优选玻璃纤维。这些纤维的使用量相对于干燥粉体100质量份通常为1~30质量份。

[0074] 工序g):正式煅烧

[0075] 在工序f)中得到的包覆催化剂可以直接作为催化剂供于气相催化氧化反应,也可以出于除去在成形工序中添加的粘结剂、成形助剂、强度提高剂等目的进行煅烧(正式煅烧)。进行正式煅烧时,有时催化剂活性提高,因此优选。此时的煅烧温度通常为100~450℃、优选为250℃~420℃、更优选为250~400℃、进一步优选为300~400℃。煅烧时间为1~20小时。需要说明的是,煅烧通常在空气气氛下进行,也可以在氮气等惰性气体气氛下或乙醇等还原气体气氛下进行。在惰性气体或还原气体气氛下的煅烧后,可以根据需要再在空气气氛下进行煅烧。相对于如上述进行而得到的包覆催化剂整体,活性成分的比例优选为10~60质量%。

[0076] 在上述工序中制备的催化剂可用于通过将甲基丙烯醛、叔丁醇、异丁醛或异丁酸进行气相催化氧化而进行的甲基丙烯酸的制造。以下,对于使用作为对使用本发明的催化剂而言最优选的原料的甲基丙烯醛的气相催化反应进行说明。气相催化氧化反应中使用分子态氧或含分子态氧的气体。相对于甲基丙烯醛的分子态氧的使用比例以摩尔比计优选为在0.5~20的范围内、特别优选为在1~10的范围内。以使反应顺利进行为目的,优选在原料气体中相对于甲基丙烯醛以摩尔比计为1~20的范围添加水。原料气体可以含有氧气、根据需要可以含有水(通常以水蒸汽的形式包含)、此外还可以含有氮气、二氧化碳气体、饱和烃等对反应为惰性的气体等。另外,甲基丙烯醛可以直接供给将异丁烯、叔丁醇及甲基叔丁基醚进行氧化而得到的气体。气相催化氧化反应中的反应温度通常为200~400℃、优选为260~360℃、原料气体的供给量换算为空速(SV)通常为100~6000小时⁻¹、优选为300~3000小时⁻¹。另外,气相催化氧化反应在加压下或减压下都能够进行,通常接近大气压的压力是适合的。

[0077] 实施例

[0078] 以下,列举具体的例子对本发明的实施方式进行详细说明。当然,除非脱离本发明的主旨,本发明不限于实施例。

[0079] 需要说明的是,实施例、比较例中的份是指重量份。另外,丙烯醛收率、丙烯酸收率如下式(4)~(5)那样定义。

[0080] (4)

[0081] 丙烯醛收率(摩尔%)

[0082] $=100 \times (\text{生成的丙烯醛的摩尔数}) / (\text{供给的丙烯的摩尔数})$

[0083] (5)

[0084] 丙烯酸收率(摩尔%)

[0085] $=100 \times (\text{生成的丙烯酸的摩尔数}) / (\text{供给的丙烯的摩尔数})$

[0086] 另外,甲基丙烯醛转化率、甲基丙烯酸收率如下式(6)~(7)那样定义。

[0087] (6)

[0088] 甲基丙烯醛转化率(摩尔%)

[0089] $=100 \times (\text{供给的甲基丙烯醛的摩尔数} - \text{未反应甲基丙烯醛的摩尔数}) / (\text{供给的甲基丙烯醛的摩尔数})$

[0090] (7)

[0091] 甲基丙烯酸收率(摩尔%)

[0092] $=100 \times (\text{生成的甲基丙烯酸的摩尔数}) / (\text{供给的甲基丙烯醛的摩尔数})$

[0093] 实施例1

[0094] 在具备搅拌电机的混合槽(A)中加入95℃的纯水600份和钨酸铵16.26份并进行搅拌。接下来,溶解偏钒酸铵18.22份、钼酸铵110份。接下来,加入三氧化铋3.88份。在添加有去离子水96份的混合槽(B)中溶解硫酸铜15.56份,将该溶液加入混合槽(A)中得到浆料溶液。调节输送液体量以使得喷雾干燥机的出口温度为约100℃,对上文中得到的浆料溶液进行了干燥。将由此得到的颗粒在空气流通下于390℃预煅烧5小时。

[0095] 接下来,将预煅烧颗粒用球磨机粉碎,得到了粉体(以下将其称作预煅烧粉体)。将直径4.5mm的人造刚玉载体300份加入底板的直径为23cm的转动造粒器,以每分钟100转使底板旋转,由此将离心加速度调节为1.3G。向其中喷洒20重量%甘油的水溶液50份,同时负载上文中得到的预煅烧粉体以使负载率为30重量%。将所得到的成形品在空气流通下于390℃煅烧5小时,得到了催化剂A1。催化剂A1的活性成分比例在将钼设为12时为 $Mo_{12}V_3W_{1.2}Cu_{1.2}Sb_{0.5}$ 。

[0096] (氧化反应)

[0097] 作为前段反应器,在管轴设置有用空气使作为热介质的氧化铝粉末流动的夹套以及用于测定催化剂层温度的热电偶的、内径28.4mm的不锈钢制反应器中填充负载催化剂即以钼、铋、铁为主要成分的催化剂68ml,并将反应浴温度设定为320℃。

[0098] 在此,将按照原料摩尔比为丙烯:氧气:氮气:水=1:1.7:6.4:3.0的方式设定了丙烯、空气、水的供给量的气体以空速862小时⁻¹导入氧化反应器内,由此制造了含有丙烯醛的反应生成气体。此时的丙烯的反应率为97%。

[0099] 作为后段反应,在管轴设置有用空气使作为热介质的氧化铝粉末流动的夹套以及用于测定催化剂层温度的热电偶的、内径28.4mm的不锈钢制反应器中填充68ml的催化剂A1,并将反应浴温度设定为260℃。将来自前段反应器的反应生成气体总量中混合有空气而得到的气体供给至后段反应器,所述空气进行了流量的调节以使得氧气相对于前段反应器入口处的丙烯的摩尔比为0.5。

[0100] 在反应开始后经过20小时,实施利用气相色谱的反应产物的定量分析,求出后段反应器出口处的丙烯醛收率、丙烯酸收率。结果示于表1中。

[0101] (强度测定)

[0102] 将50.0g的催化剂A1加入在内部具备一块挡板的半径14cm的圆筒型旋转机中,并以23rpm旋转10分钟。之后,将剥离的粉末用筛除去,测定筛上的残留量,由下式求出磨损度(%)。结果示于表1中。

$$[0103] \text{ 磨损度}(\%) = (50.0 - \text{残留量}) / 50.0 \times 100$$

[0104] 实施例2

[0105] 在实施例1中将转动造粒器的底板转速调节为每分钟180转,从而将离心加速度调节为4.2G,除此以外,以与实施例1相同的方法制备催化剂A2,并进行了与实施例1相同的评价。

[0106] 将催化剂A2的氧化反应结果和强度测定结果示于表1中。

[0107] 实施例3

[0108] 在实施例1中将转动造粒器的底板转速调节为每分钟330转,从而将离心加速度调节为14G,除此以外,以与实施例1相同的方法制备催化剂A3,并进行了与实施例1相同的评价。

价。

[0109] 将催化剂A3的氧化反应结果和强度测定结果示于表1中。

[0110] 实施例4

[0111] 在实施例1中将转动造粒器的底板转速调节为每分钟400转,从而将离心加速度调节为21G,除此以外,以与实施例1相同的方法制备催化剂A4,并进行了与实施例1相同的评价。

[0112] 将催化剂A4的氧化反应结果和强度测定结果示于表1中。

[0113] 比较例1

[0114] 在实施例1中将转动造粒器的底板转速调节为每分钟50转,从而将离心加速度调节为0.32G,除此以外,以与实施例1相同的方法制备催化剂B1,并尝试了与实施例1相同的评价。

[0115] 催化剂B1的磨损度如表1所示为4.31%,未成为可耐实用的强度。因此,未实施氧化反应试验。

[0116] 如上述那样离心加速度过小时,对于所制造的催化剂而言,可以满足按照设计的负载率本身,表观上为均匀的形状。然而,由于磨损度过大,因此由输送作业、填充于反应管等操作而导致产生催化剂成分的剥离、发生活性的下降、压力损失的增大等。产生的剥离粉末催化剂由于成为反应管内的压力上升的原因而不是不优选的。

[0117] 另外,磨损度大到超过4%程度的催化剂即便是相同成形批次产品,磨损度也根据样品而大幅变化,因此反应结果也变化。出于这些理由,在比较例1中未实施氧化反应试验。

[0118] 比较例2

[0119] 在实施例1中将转动造粒器的底板转速调节为每分钟490转,从而将离心加速度调节为31G,除此以外以与实施例1相同的方法制备催化剂B2,并尝试了与实施例1相同的评价。

[0120] 催化剂B2由于在制备中产生催化剂活性成分的剥离,因而未形成均匀负载,判断为不能用作实用催化剂,且未实施之后的工序和强度试验、氧化反应试验。

[0121] 如上述那样离心加速度过大时,暂时被负载的催化剂活性成分从载体剥离成板状,催化剂的形状变得不是固定的形状。另外,由于发生剥落,催化剂的负载率变得小于设计值。此外,剥离并非在同一成形批次内的催化剂中均匀产生,剥离的程度根据每个颗粒而变化,因此终究不能在工业上使用。出于这些理由,在比较例2中未实施强度试验、氧化反应试验。

[0122] 表1

[0123]

催化剂名	相对离心加速度(G)	磨损度(%)	丙烯醛收率(摩尔%)	丙烯酸收率(摩尔%)
A1	1.3	0.46	0.65	87.5
A2	4.2	0.52	0.51	87.2
A3	14	0.97	0.45	87.2
A4	21	1.95	0.49	87.2
B1	0.32	4.31	未实施	未实施
B2	31	未实施	未实施	未实施

[0124] 实施例5

[0125] 在纯水5680ml中添加三氧化钼800份和五氧化二钒30.33份、以及85质量%的正磷酸76.87份,在92℃加热搅拌3小时,得到了红褐色的透明溶液。接着,将该溶液冷却至0~20℃,缓缓加入9.1质量%的氢氧化铯水溶液661.32份,并在15~20℃熟化1小时,从而得到了黄色的浆料溶液。接着,再向该浆料中缓缓加入50.0质量%的乙酸铵水溶液196.86份,再在0~30℃熟化1小时。接着,再在该浆料中添加乙酸铜22.18份,并在0~30℃搅拌混合直至完全溶解。接着,将该浆料进行喷雾干燥,从而得到了催化剂活性成分固体。由原料加入量求出的催化剂活性成分固体的组成为 $\text{Mo}_{10}\text{V}_{0.6}\text{P}_{1.1}\text{Cs}_{0.7}(\text{NH}_4)_{2.3}\text{Cu}_{0.3}$ 。

[0126] 将所得到的活性成分颗粒在300℃用6小时进行煅烧,得到了预煅烧粉末。

[0127] 将利用水银孔隙率计得到的累积比表面积为 $1.1\text{m}^2/\text{g}$ 且累积孔体积为 $0.21\text{m}^3/\text{g}$ 的直径4.5mm的球形多孔氧化铝载体200份加入底板的直径为23cm的转动造粒器。通过使底板的转速为每分钟75转而将离心加速度调节为0.72G。

[0128] 将预煅烧粉末120份、强度提高剂(玻璃纤维)6.5份均匀混合,将50质量%的乙醇水溶液约30份作为液态粘结剂,并通过转动造粒法进行了包覆成形。接下来,将所得到的成形物在空气流通下于380℃用5小时进行煅烧,从而得到了作为目标的包覆催化剂A5。

[0129] (氧化反应试验)

[0130] 将10.3ml的所得到的催化剂A5填充至内径18.4mm的不锈钢反应管中,在原料气体(摩尔比;甲基丙烯醛:氧气:水蒸汽:氮气=1:2:4:18.6)、空速(SV)1200 小时^{-1} 、反应浴温度310℃的条件下实施了甲基丙烯醛的氧化反应。在反应浴温度310℃持续进行3小时的反应,接下来,将反应浴温度提高至350℃持续进行15小时的反应。将反应浴温度降至310℃,使用气相色谱实施反应产物的定量分析,求出反应结果。将所得到的结果示于表2中。

[0131] (强度测定)

[0132] 将50.0g的催化剂A5加入在内部具备一块挡板的半径14cm的圆筒型旋转机中,并以23rpm旋转10分钟。之后,将剥离的粉末用筛除去,测定筛上的残留量,由下式求出磨损度(%)。结果示于表2中。

[0133] 磨损度(%) = $(50.0 - \text{残留量}) / 50.0 \times 100$

[0134] 实施例6

[0135] 在实施例5中将转动造粒器的底板转速调节为每分钟160转,从而将离心加速度调节为3.3G,除此以外,以与实施例5相同的方法制备催化剂A6,并进行了与实施例5相同的评价。

[0136] 将催化剂A6的氧化反应结果和强度测定结果示于表2中。

[0137] 实施例7

[0138] 在实施例5中将转动造粒器的底板转速调节为每分钟200转,从而将离心加速度调节为5.1G,除此以外,以与实施例5相同的方法制备催化剂A7,并进行了与实施例5相同的评价。

[0139] 将催化剂A7的氧化反应结果和强度测定结果示于表2中。

[0140] 实施例8

[0141] 在实施例5中将转动造粒器的底板转速调节为每分钟280转,从而将离心加速度调节为10G,除此以外,以与实施例5相同的方法制备催化剂A8,并进行了与实施例5相同的评价。

[0142] 将催化剂A8的氧化反应结果和强度测定结果示于表2中。

[0143] 实施例9

[0144] 在实施例5中将转动造粒器的底板转速调节为每分钟400转,从而将离心加速度调节为21G,除此以外,以与实施例5相同的方法制备催化剂A9,并进行了与实施例5相同的评价。

[0145] 将催化剂A9的氧化反应结果和强度测定结果示于表2中。

[0146] 比较例3

[0147] 在实施例5中将底板转速调节为每分钟50转,从而将离心加速度调节为0.32G,除此以外,以与实施例5相同的方法制备催化剂B3,并尝试了与实施例5相同的评价。

[0148] 将催化剂B3的氧化反应结果和强度测定结果示于表2中。

[0149] 比较例4

[0150] 在实施例5中,将转动造粒器的底板转速调节为每分钟490转,从而将离心加速度调节为31G,除此以外以与实施例5相同的方法制备催化剂B4,并尝试了与实施例5相同的评价。催化剂B4在制备作业中容易产生从转动造粒器的飞散,判断为根据制备批次的负载量的再现性变差的可能性提高,未实施之后的工序和强度试验、氧化反应试验。

[0151] 实施例10

[0152] 在室温的蒸馏水10000ml中加入三氧化钼1000g、85重量%的磷酸水溶液96.09g、五氧化二钒37.91g、60重量%的砷酸水溶液65.73g、氧化铜22.1g,搅拌的同时升温至95℃,加热回流同时在95℃用10小时进行溶解,得到了红褐色的溶液。将其喷雾干燥,从而得到了催化剂活性成分固体。根据原料加入量求出的催化剂活性成分固体的组成为 $\text{Mo}_{10}\text{V}_{0.6}\text{P}_{1.1}\text{Cu}_{0.4}\text{As}_{0.4}$ 。

[0153] 将直径3.5mm的球形多孔氧化铝载体500份加入底板的直径为23cm的转动造粒器。通过将底板的转速调节为每分钟100转而将离心加速度调节为1.3G。将催化剂活性成分固体430份、强度提高剂(玻璃纤维)70份均匀混合,将80质量%的乙醇水溶液约60份作为液态粘结剂,通过转动造粒法进行包覆成形。接下来,将所得到的成形物在空气流通下于310℃用5小时进行煅烧,从而得到了作为目标的包覆催化剂A10。对于催化剂A10进行与实施例5相同的评价。

[0154] 将催化剂A10的氧化反应结果和强度测定结果示于表2中。

[0155] 实施例11

[0156] 在实施例10中将转动造粒器的底板转速调节为每分钟260转,从而将离心加速度调节为8.7G,除此以外,以与实施例10相同的方法制备催化剂A11,并进行与实施例10相同的评价。将催化剂A11的氧化反应结果和强度测定结果示于表2中。

[0157] 表2

[0158]

催化剂名	相对离心加速度 (G)	磨损度 (%)	甲基丙烯醛转化率(摩尔%)	甲基丙烯酸收率(摩尔%)
A5	0.72	0.69	92.1	76.0
A6	3.3	0.55	94.5	75.2
A7	5.1	0.58	94.6	76.2
A8	10	0.67	94.0	74.8
A9	21	0.31	93.3	76.2
A10	1.3	0.27	83.1	66.8
A11	8.7	0.34	83.7	67.1
B3	0.32	2.21	89.9	76.1
B4	31	未实施	未实施	未实施

[0159] 参照特定的方式详细说明了本发明,在不脱离本发明的精神与范围的情况下可以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。

[0160] 需要说明的是,本申请基于在2013年10月10日提出的日本专利申请(特愿2013-212622),其整体通过引用的方式援引于此。另外,在此引用的所有参照作为整体并入本文。

[0161] 产业实用性

[0162] 本发明在制造不饱和羧酸等的工业装置中 useful。