



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114981237 B

(45) 授权公告日 2024. 04. 30

(21) 申请号 202180009365.9  
 (22) 申请日 2021.01.05  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 114981237 A  
 (43) 申请公布日 2022.08.30  
 (30) 优先权数据  
 2020-003870 2020.01.14 JP  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2022.07.14  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/JP2021/000088 2021.01.05  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02021/145233 JA 2021.07.22  
 (73) 专利权人 株式会社日本触媒  
 地址 日本大阪府  
 (72) 发明人 井形直央 奥野政昭 中西竜哉

(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  
 专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.  
 C07C 51/235 (2006.01)  
 C07C 57/04 (2006.01)  
 C07B 61/00 (2006.01)  
 B01J 23/28 (2006.01)  
 B01J 23/30 (2006.01)  
 B01J 23/887 (2006.01)  
 B01J 23/888 (2006.01)  
 B01J 27/057 (2006.01)

(56) 对比文件  
 CN 102627537 A, 2012.08.08  
 CN 103189345 A, 2013.07.03  
 CN 1408700 A, 2003.04.09  
 CN 1599708 A, 2005.03.23  
 JP 2005224660 A, 2005.08.25

审查员 张保集

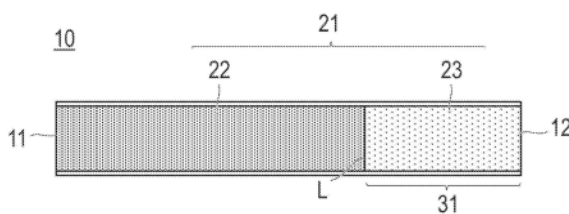
权利要求书2页 说明书22页 附图2页

(54) 发明名称  
 丙烯酸的制作方法

### (57) 摘要

[课题]关于对丙烯醛进行气相催化氧化而制造丙烯酸的方法而言,提供能够提高丙烯酸的收率且实现催化剂的长寿命化的丙烯酸的制造方法。[解决手段]一种丙烯酸的制造方法,其中,向以沿着反应管的管轴方向形成2层以上的催化剂层的方式填充有活性不同的催化剂的固定床反应器中供给含有丙烯醛的气体,对前述丙烯醛进行气相催化氧化而制造丙烯酸,该制造方法中,在从全部催化剂层的气体出口侧最后部起朝着气体入口侧至前述全部催化剂层的长度的30%为止的全部区域或部分区域中配置前述全部催化剂层中所填充的催化剂之中活性最高的催化剂X,前述催化剂X中的催化活性成分x含有Mo和V且任选含有Cu,在包含Cu的情况下,其相对

于12摩尔Mo为0.8摩尔以下,前述催化活性成分x的比表面积为 $15\text{m}^2/\text{g} \sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 。



1. 一种丙烯酸的制造方法,其中,向以沿着反应管的管轴方向形成2层以上的催化剂层的方式填充有活性不同的催化剂的固定床反应器中供给含有丙烯醛的气体,对所述丙烯醛进行气相催化氧化而制造丙烯酸,

该制造方法中,在从全部催化剂层的气体出口侧最后部起朝着气体入口侧至所述全部催化剂层的长度的30%为止的全部区域或部分区域中配置所述全部催化剂层中所填充的催化剂之中活性最高的催化剂X,包含所述催化剂X的催化剂层的层长为所述全部催化剂层的长度的3~30%,

所述催化剂X中的催化活性成分x含有Mo和V且任选含有Cu,在包含Cu的情况下,其相对于12摩尔Mo为0.8摩尔以下,

所述催化活性成分x的比表面积为 $15\text{m}^2/\text{g} \sim 35\text{m}^2/\text{g}$ 。

2. 根据权利要求1所述的丙烯酸的制造方法,其中,所述催化活性成分x的组成用下述通式(1)表示,其中,所述组成不包括表示氧化状态的氧,



式(1)中,Mo为钼,Cu为铜,V为钒,A为选自铈、钨和钽中的至少1种元素,B为选自铈和碲中的至少1种元素,C为选自铬、锰、铁、钴、镍、锌、铋、锡、铊和稀土元素中的至少1种元素,D为选自碱金属和碱土金属中的至少1种元素,E为选自硅、铝、钛、锆和铪中的至少1种元素,a、b、c、d、e、f和g表示Cu、V、A、B、C、D和E的原子数, $0 \leq a \leq 0.8$ 、 $2 \leq b \leq 10$ 、 $0 \leq c \leq 12$ 、 $0 \leq d \leq 6$ 、 $0 \leq e \leq 12$ 、 $0 \leq f \leq 5$ 、 $0 \leq g \leq 50$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的丙烯酸的制造方法,其中,所述催化活性成分x的组成用下述通式(2)表示,其中,所述组成不包括表示氧化状态的氧,



式(2)中,Mo为钼,Cu为铜,V为钒,A为选自铈、钨和钽中的至少1种元素,B为选自铈和碲中的至少1种元素,a、b、c和d表示Cu、V、A和B的原子数, $0 \leq a \leq 0.8$ 、 $2 \leq b \leq 10$ 、 $0.1 \leq c \leq 5$ 、 $0 \leq d \leq 6$ 。

4. 根据权利要求1或2所述的丙烯酸的制造方法,其中,所述催化活性成分x的组成用下述通式(2-1)表示,其中,所述组成不包括表示氧化状态的氧,



式(2-1)中,Mo为钼,V为钒,A为选自铈和钨中的至少1种元素,B为选自铈和碲中的至少1种元素, $2 \leq b \leq 10$ 、 $0.1 \leq c \leq 5$ 、 $0 \leq d \leq 6$ ,此处,A包含W。

5. 根据权利要求1或2所述的丙烯酸的制造方法,其中,所述催化活性成分x的组成用下述通式(2-2)表示,其中,所述组成不包括表示氧化状态的氧,



式(2-2)中,Mo为钼,Cu为铜,V为钒,A为选自铈和钨中的至少1种元素,B为选自铈和碲中的至少1种元素,a、b、c和d表示Cu、V、A和B的原子数, $0 < a \leq 0.8$ 、 $2 \leq b \leq 10$ 、 $0.1 \leq c \leq 5$ 、 $0 \leq d \leq 6$ ,此处,A包含W。

6. 根据权利要求1或2所述的丙烯酸的制造方法,其中,所述催化活性成分x中的Cu量相对于12摩尔Mo为0.6摩尔以下。

7. 根据权利要求1或2所述的丙烯酸的制造方法,其中,所述催化剂X配置于所述全部催化剂层的最后部。

8. 根据权利要求1或2所述的丙烯酸的制造方法,其中,所述催化剂X配置于从所述全部催化剂层的气体出口侧最后部起朝着气体入口侧至所述全部催化剂层的长度的30%为止的区域的最后部。

9. 根据权利要求1或2所述的丙烯酸的制造方法,其中,所述催化剂X配置于从所述全部催化剂层的气体出口侧最后部起朝着气体入口侧至所述全部催化剂层的长度的30%为止的区域的中间部。

## 丙烯酸的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及丙烯酸的制造方法。

### 背景技术

[0002] 关于对含有丙烯醛的气体进行气相催化氧化而制造丙烯酸时使用的催化剂,提出了各种方案。例如,专利文献1和2中公开了一种丙烯酸的制造方法,其使用在反应管中填充有催化剂的固定床多管式反应器,所述催化剂是将含有钼和钒的催化活性物质担载于非活性载体而得到的。具体而言,公开了一种丙烯酸的制造方法,其使用从反应管的原料气体入口侧朝着出口侧依次填充催化活性更高的催化剂而成的反应器。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开平7-10802号公报

[0006] 专利文献2:日本特开2003-89671号公报

### 发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 如上述文献1和2的方法那样,在反应气体中的丙烯醛浓度低的条件下,能够既保持高的丙烯酸收率又进行长时间反应。然而近年来,为了增加丙烯酸的生产量,有时提高反应气体中的丙烯醛浓度或增大空间速度等,在负荷高的条件下进行反应,但一般来说,负荷越高则反应温度越高,因此,在这种高负荷的条件下,上述文献1和2的方法在丙烯酸的收率和催化剂寿命的方面存在应该改良的余地。尤其在丙烯醛浓度高的条件下,容易在催化剂层前半部生成局部的异常高温部,因此,难以保持丙烯酸的收率、催化剂寿命。

[0009] 因此,本发明的目的在于,关于对丙烯醛进行气相催化氧化而制造丙烯酸的方法,提供能够提高丙烯酸的收率且实现催化剂的长寿命化的丙烯酸的制造方法。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 本发明人等为了解决上述课题而反复深入研究。其结果发现:通过如下的丙烯酸的制造方法来解决上述课题,所述制造方法是向以沿着反应管的管轴方向形成2层以上的催化剂层的方式填充有活性不同的催化剂的固定床反应器中供给含有丙烯醛的气体,对丙烯醛进行气相催化氧化而制造丙烯酸的制造方法,在从全部催化剂层的气体出口侧最后部起朝着气体入口侧至前述全部催化剂层的长度的30%为止的全部区域或部分区域中配置前述全部催化剂层中所填充的催化剂之中活性最高的催化剂X,前述催化剂X中的催化活性成分x含有Mo(钼)和V(钒)且任选含有Cu(铜),在包含Cu的情况下,其相对于12摩尔Mo为0.8摩尔以下,前述催化活性成分x的比表面积为 $15\text{m}^2/\text{g} \sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0012] 发明的效果

[0013] 根据本发明,在对丙烯醛进行气相催化氧化而制造丙烯酸的方法中,即便在负荷高的条件下也能够以低的反应温度获得高的丙烯醛转化率。另外,根据本发明,可提供即便

在负荷高的条件下也能够实现催化剂的长寿命化,且能够表现出高丙烯酸收率的丙烯酸的制造方法。

### 附图说明

[0014] 图1是表示向固定床反应器的反应管中填充的催化剂层的一个实施方式的示意图。

[0015] 图2是表示向固定床反应器的反应管中填充的催化剂层的其它实施方式的示意图。

### 具体实施方式

[0016] 以下,说明本发明的实施方式,但本发明不仅仅限于以下的实施方式。需要说明的是,在本说明书中,表示范围的“X~Y”是指“X以上且Y以下”。

[0017] 本发明的丙烯酸的制造方法是向以沿着反应管的管轴方向形成2层以上的催化剂层的方式填充有活性不同的催化剂的固定床反应器中供给含有丙烯醛的气体,对丙烯醛进行气相催化氧化而制造丙烯酸的制造方法,在从全部催化剂层的气体出口侧最后部起朝着气体入口侧至前述全部催化剂层的长度的30%为止的全部区域或部分区域中配置前述全部催化剂层中所填充的催化剂之中活性最高的催化剂X,前述催化剂X中的催化活性成分x含有Mo和V且任选含有Cu,在包含Cu的情况下,相对于12摩尔Mo为0.8摩尔以下,前述催化活性成分x的比表面积为 $15\text{m}^2/\text{g} \sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0018] 本发明中,丙烯酸通过使用具备1个以上反应管的固定床反应器,在分子态氧的存在下对丙烯醛进行气相催化氧化来制造。需要说明的是,本发明中提及的“在分子态氧的存在下”只要是至少存在分子态氧的状态即可,在分子态氧的存在下的气相催化氧化可以仅基于分子态氧,也可以基于含有分子态氧的气体。

[0019] 在固定床反应器内的反应管中,以沿着该反应管的管轴方向形成2层以上的催化剂层的方式填充有活性不同的催化剂。本说明书中,将向该固定床反应器的反应管中填充的本发明的丙烯酸的制造方法所述的2层以上的催化剂层统称为“全部催化剂层”。本发明的丙烯酸的制造方法中,作为原料的含有丙烯醛的气体(以下也称为“含丙烯醛的气体”)从全部催化剂层的气体入口侧被供给,气相催化氧化反应后的反应气体从气体出口侧被排出。即,使含丙烯醛的气体通过全部催化剂层,由此进行气相催化氧化。

[0020] 本发明中,在从上述全部催化剂层中的气体出口侧最后部起朝着气体入口侧至全部催化剂层的长度的30%为止的全部区域或部分区域配置全部催化剂层中所填充的催化剂之中活性最高的催化剂X。即,本发明的特征在于,向2层以上的催化剂层(全部催化剂层)中填充的催化剂之中活性最高的催化剂X存在于全部催化剂层之中的气体出口侧(后部侧)的特定的全部区域或部分区域。需要说明的是,本发明中的“活性”是指起始原料(即丙烯醛)的转化率。具体而言,通过测定在一定条件下向填充有1种催化剂的催化剂层(即单层)中供给含丙烯醛的气体时的丙烯醛的转化率,从而能够评价该催化剂的活性。因此,通过变更所填充的催化剂种类而求出相同条件下的丙烯醛转化率,从而能够对比评价不同催化剂的活性差异。

[0021] 关于催化剂的活性的评价方法、即测定丙烯醛的转化率来评价催化剂的活性的方

法,没有特别限定,可以应用通常公知的催化活性试验方法的条件。本发明中,在后述实施例中利用具体的一个条件进行了活性的评价,但作为活性评价的条件,可以在例如如下那样的范围内适当设定。

[0022] • 反应管的长度:200mm ~ 500mm

[0023] • 反应管的内径:10mm ~ 30mm

[0024] • 催化剂的层长:50mm ~ 150mm

[0025] • 气体组成:丙烯醛:2 ~ 5体积%、氧气:5 ~ 10体积%、水蒸气:20 ~ 50体积%

[0026] • 空间速度(SV): $1500\text{h}^{-1}$  ~  $2500\text{h}^{-1}$

[0027] • 反应温度: $210^{\circ}\text{C}$  ~  $240^{\circ}\text{C}$

[0028] • 反应压力:0.10MPa ~ 0.15MPa

[0029] • 分析方法:利用气相色谱法对自气体开始流通起2 ~ 5小时后从反应管的气体出口侧排出的气体中的丙烯醛和氮气的浓度进行分析。

[0030] 催化剂X包含催化活性成分x。催化活性成分x含有Mo和V且任选含有Cu,在包含Cu的情况下,相对于12摩尔Mo为0.8摩尔以下。即,催化剂X中的催化活性成分x不含Cu,或者即便在包含Cu的情况下,相对于12摩尔Mo也为0.8摩尔以下(以下,也将该形态称为“不含Cu或含有少量Cu”)。另外,催化活性成分x具有 $15\text{m}^2/\text{g}$  ~  $40\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积(以下也称为“特定的比表面积”),包含该催化活性成分x的催化剂X在存在于全部催化剂层中的催化剂之中活性最高。本发明人等发现:通过将包含不含Cu或含有少量Cu且具有特定比表面积的催化活性成分x的、在全部催化剂层之中活性最高的催化剂X配置于全部催化剂层之中的气体出口侧的特定区域的全部或其一部分,从而能够提高丙烯酸收率且实现催化剂的长寿命化。通过本发明的构成而发挥出上述效果的理由未必明确,可以如下考虑。

[0031] 在对丙烯醛进行气相催化氧化而制造丙烯酸时(以下有时也称为“由丙烯醛制造丙烯酸”),除了作为主要目的的由丙烯醛生成丙烯酸的反应之外,还发生如下的两个副反应:(1)丙烯醛发生燃烧等而生成二氧化碳、一氧化碳、乙酸等的副反应(以下称为“副反应1(丙烯醛的燃烧反应)”);以及,(2)丙烯酸发生燃烧等而生成二氧化碳、一氧化碳、乙酸等的副反应(以下称为“副反应2(丙烯酸的燃烧反应)”)。因而可以认为:如果抑制这两个副反应,则丙烯酸选择率增加,能够提高收率。

[0032] 本发明人等针对在由丙烯醛制造丙烯酸时使用包含Cu作为催化活性成分的催化剂(以下有时也称为“含Cu的催化剂”)的情况下,上述副反应1和副反应2的量会如何变化,着眼于催化剂中的Cu含量而进行了详细调查,其结果发现:催化剂中的Cu量越多,则副反应1(丙烯醛的燃烧反应)越会减少,另一方面,副反应2(丙烯酸的燃烧反应)会增加。据此,本发明人等推测:Cu或许是抑制副反应1(丙烯醛的燃烧反应),但促进副反应2(丙烯酸的燃烧反应),并基于该推测进行了深入研究。

[0033] 此处,在催化剂层的后半部,丙烯醛几乎变成丙烯酸,因此,气体中的浓度变低,另一方面,气体中的丙烯酸浓度变高。换言之,在催化剂层的后半部,与抑制副反应1(丙烯醛的燃烧反应)相比,抑制副反应2(丙烯酸的燃烧反应)对于提高丙烯酸收率来说更为重要。因而可推测:在本发明的丙烯酸的制造方法中,通过在催化剂层后半部配置Cu含量少的催化剂(即,作为催化活性成分x不含Cu或含有少量Cu的催化剂X),从而抑制催化剂层后半部的丙烯酸的燃烧,丙烯酸收率提高。

[0034] 另外,本发明的丙烯酸的制作方法中,催化剂X所包含的催化活性成分x具有特定的比表面积。催化活性成分x的比表面积与催化活性、副反应的发生容易度密切相关,一般来说,比表面积越大则催化活性越高,但比表面积过大时,副反应增加。因而,通过使配置在催化剂层后半部的催化剂X的催化活性成分x具有特定的比表面积,从而呈现如下构成:促进该催化剂层后半部的丙烯酸的生成反应,且能够抑制与此相伴的副反应,本发明的效果进一步提高。

[0035] 在对丙烯醛进行气相催化氧化而制造丙烯酸的方法中,有时在丙烯醛浓度高的催化剂层前半部产生局部的异常高温部,使催化剂的热劣化加速。在这种情况下,通过例如降低反应温度而能够抑制催化剂层内的温度上升,能够抑制异常高温部的产生,但另一方面,丙烯醛的转化率降低,其结果,丙烯酸收率降低。本发明的丙烯酸的制作方法中,降低反应温度,并且,在催化剂层后半部配置活性高的不含Cu或含有少量Cu且具有特定比表面积的催化剂X。由此,能够抑制催化剂层前半部的温度上升,且在不易发生温度上升的催化剂层后半部利用高活性的催化剂将未反应的丙烯醛大量转化成丙烯酸。可推测:其结果,可维持高的丙烯酸收率,且抑制催化剂层前半部的异常温度上升而改善催化剂寿命。但该机理只不过是推测,自不用说本发明的技术范围不受限定。

[0036] 首先,针对存在催化剂X的全部催化剂层之中的气体出口侧的特定区域、即从气体出口侧最后部起朝着气体入口侧至全部催化剂层的长度的30%为止的区域,根据图1、图2进行说明。图1、图2是表示向固定床反应器的反应管10中填充的催化剂层的一个实施方式的示意图。如图1所示那样,在制造本发明的丙烯酸时,向固定床反应器的反应管10中填充多种催化剂,形成全部催化剂层21。从催化剂层最前端部11向固定床反应器的反应管10中供给含丙烯醛的气体,所供给的含丙烯醛的气体通过全部催化剂层21,反应后的气体从催化剂层最后端部12被排出。以下,将催化剂层最前端部11侧称为气体入口侧,且将催化剂层最前端部11称为全部催化剂层的气体入口侧最前部,将催化剂层最后端部12侧称为气体出口侧,且将催化剂层最后端部12称为全部催化剂层的气体出口侧最后部。

[0037] 在图1所示的形态中,固定床反应器的反应管10内的全部催化剂层21由包含与催化剂X不同种类的催化剂的催化剂层22和包含催化剂X的催化剂层23构成。此处,在图1中,包含催化剂X的催化剂层23配置在从催化剂层最后端部12朝着气体入口侧至全部催化剂层21的长度的30%为止的区域31(以下也简称为“区域31”)。图1的形态是包含催化剂X的催化剂层23配置在从催化剂层最后端部12起朝着气体入口侧至全部催化剂层的长度的30%为止的区域31全部的形态。即,图1的形态由从区域31的端部L起至催化剂层最后端部12为止包含催化剂X的催化剂层23构成。

[0038] 本发明中,包含催化剂X的催化剂层23可以配置在从催化剂层最后端部12起朝着气体入口侧至全部催化剂层21的长度的30%为止的区域31的一部分。该情况下,关于包含催化剂X的催化剂层23的配置形态,根据图2进行说明。在图2的(a)中,包含催化剂X的催化剂层23配置在区域31之中的从催化剂层最后端部12起朝着气体入口侧至全部催化剂层21的长度的10%为止的区域。在图2的(b)中,包含催化剂X的催化剂层23配置在区域31之中的从催化剂层最后端部12起朝着气体入口侧至全部催化剂层21的长度的3%为止的区域。在图2的(c)中,包含催化剂X的催化剂层23配置在区域31之中的从气体入口侧起朝着气体出口侧至全部催化剂层21的长度的10%为止的区域。在图2的(d)中,包含催化剂X的催化剂层

23配置在区域31之中位于中间部的全部催化剂层21的长度的3%的区域。需要说明的是,在图2的(c)、图2的(d)中,在比包含催化剂X的催化剂层23更靠近出口侧的部位,与包含催化剂X的催化剂层23邻接地配置有包含与催化剂X不同种类的催化剂的催化剂层24。

[0039] 图2的(a)和图2的(b)是包含催化剂X的催化剂层23配置于区域31之中的最后部(即,全部催化剂层21的最后部)的形态,图2的(c)是包含催化剂X的催化剂层23配置于区域31的最前部的形态,图2的(d)是包含催化剂X的催化剂层23配置于区域31的中间部的形态。本发明中,如图2的(a)~图2的(d)所示那样,包含催化剂X的催化剂层23只要配置于区域31的任意部位即可。

[0040] 全部催化剂层21的长度是指与管轴平行的方向上的从催化剂层最前端部11起至催化剂层最后端部12为止的距离,此时,通过在全部催化剂层21中算出位于两端的催化剂之间的距离来求出。需要说明的是,有时也将“催化剂层的长度”称为“层长”或“层高”。

[0041] 此处,作为填充至反应管中的催化剂层的层长的测定方法,可列举出例如利用尺子进行的方法等。具体而言,(1)在填充催化剂之前的空白状态下,在以管轴与铅直方向平行的方式配置的反应管中,以与管轴方向垂直的方式将表面皿等阻挡物配置在反应管的规定位置(例如,与图1的催化剂层最前端部11相当的位置);(2)测定从反应管的上方开口部(例如,与图1的催化剂层最后端部12相当的位置)起至成为底部的表面皿的上表面为止的距离(空间长度)D1;(3)其后,在填充催化剂后,测定从反应管的上开口部起至催化剂的顶部为止的距离(空间长度)D2;(4)通过从D1减去D2而算出由填充的催化剂构成的催化剂层的层长。在依次填充其它催化剂的情况下,在(2)中,只是“表面皿的上表面”成为已经填充的催化剂层的顶部,在填充各催化剂时进行(2)~(4)的操作即可。由此,能够算出各催化剂层的层长和全部催化剂层的层长。需要说明的是,距离D1和距离D2与反应管的管轴方向平行地测定。此时,可以对数个部位(例如3个部位)进行测定,将平均值作为距离D1和距离D2。测定部位的数量可以是统计学上具有可信性的数量以上。

[0042] 作为本发明的优选形态,包含催化剂X的催化剂层23的层长是全部催化剂层21的长度的3~30%。另外,作为更优选的形态,包含催化剂X的催化剂层23配置于全部催化剂层21的最后部(图1、图2的(a)和图2的(b)的形态)。因而,包含催化剂X的催化剂层23配置于全部催化剂层21的最后部,且包含催化剂X的催化剂层23的层长为全部催化剂层21的长度的3~30%是适合的。另外,包含催化剂X的催化剂层23配置于全部催化剂层21的最后部,且包含催化剂X的催化剂层23的层长为全部催化剂层21的长度的5~25%、5~20%、5~15%或6~10%更为优选。通过设为上述构成,从而能够进一步发挥出本发明的效果。

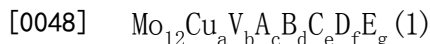
[0043] 包含催化剂X的催化剂层23只要配置于区域31的任意部分即可,也可以存在于除区域31之外的区域。因而,例如作为本发明的催化剂的配置形态,还包括:包含催化剂X的催化剂层23配置于区域31的任意部分和从区域31的端部L起朝着入口侧的区域的任意部分的形态;包含催化剂X的催化剂层23配置于从催化剂层最后端部12起朝着气体入口侧至全部催化剂层21的长度的40%为止的区域的形态等。

[0044] 催化剂X不含Cu或含有少量Cu,因此,丙烯醛的燃烧反应有时会增加。因此,包含催化剂X的催化剂层23配置于朝着气体入口侧超过区域31的部位时,优选配置于从催化剂层最后端部12起朝着气体入口侧至全部催化剂层的长度的35%为止的区域,更优选配置于至全部催化剂层的长度的33%为止的区域。该情况下,能够充分发挥出本发明的效果。

[0045] 接着,针对催化剂X的构成进行说明。

[0046] 催化剂X包含催化活性成分x。催化活性成分x含有Mo和V且任选含有Cu,在包含Cu的情况下,相对于12摩尔Mo为0.8摩尔以下,催化活性成分x的比表面积为 $15\text{m}^2/\text{g} \sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 。如果催化活性成分x为该构成,且包含催化活性成分x的催化剂X存在于特定的全部区域或部分区域,则能够长期以高收率制造丙烯酸。

[0047] 此处,在优选的实施方式中,催化活性成分x的组成(其中不包括表示氧化状态的氧)用下述通式(1)表示。



[0049] (式中,Mo为钼,Cu为铜,V为钒,A为选自铈、钨和钽中的至少1种元素,B为选自铈和铈中的至少1种元素,C为选自铬、锰、铁、钴、镍、锌、铋、锡、铊和稀土元素中的至少1种元素,D为选自碱金属和碱土金属中的至少1种元素,E为选自硅、铝、钛、锆和铀中的至少1种元素,a、b、c、d、e、f和g表示Cu、V、A、B、C、D和E的原子数, $0 \leq a \leq 0.8$ 、 $2 \leq b \leq 10$ 、 $0 \leq c \leq 12$ 、 $0 \leq d \leq 6$ 、 $0 \leq e \leq 12$ 、 $0 \leq f \leq 5$ 、 $0 \leq g \leq 50$ )

[0050] 需要说明的是,c、d、e、f和g分别是将A、B、C和D所示的各元素的原子数合计而得到的值。

[0051] 式(1)中,a为 $0 \leq a \leq 0.8$ ,优选为 $0 \leq a < 0.8$ ,更优选为 $0 \leq a \leq 0.6$ 。即,催化活性成分x中的Cu量相对于12摩尔Mo优选小于0.8摩尔,更优选为0.6摩尔以下,可以为0.5摩尔以下、0.4摩尔以下、0.3摩尔以下、0.2摩尔以下或0.1摩尔以下。若Cu量相对于12摩尔Mo超过0.8摩尔,则如上所述地使生成的丙烯酸进一步燃烧,故不优选。

[0052] 另外,式(1)中,c优选为 $0 \leq c \leq 3.0$ ,更优选为 $0 \leq c \leq 2.5$ ,进一步优选为 $0 \leq c \leq 2.0$ ,更进一步优选为 $0 \leq c \leq 1.5$ 。即,催化活性成分x中的A量相对于12摩尔Mo优选为0摩尔以上且3.0摩尔以下,更优选为0摩尔以上且2.5摩尔以下,进一步优选为0摩尔以上且2.0摩尔以下,更进一步优选为0摩尔以上且1.5摩尔以下。

[0053] 本发明的一个实施方式中,式(1)中,催化活性成分x可以包含钨(W),也可以不包含钨(W)。该情况下,式(1)中,A为选自铈、钨和钽中的至少1种元素,A中的c( $A_c$ )为 $0 \leq c \leq 12$ ,且W中的c(此处,为了方便而记作“c'”) ( $W_{c'}$ )为 $0 \leq c' \leq 3.0$ 。c'更优选为 $0 \leq c' \leq 2.5$ ,进一步优选为 $0 \leq c' \leq 2.0$ ,更进一步优选为 $0 \leq c' \leq 1.5$ 。即,催化活性成分x中的W量相对于12摩尔Mo优选为0摩尔以上且3.0摩尔以下,更优选为0摩尔以上且2.5摩尔以下,进一步优选为0摩尔以上且2.0摩尔以下,更进一步优选为0摩尔以上且1.5摩尔以下。

[0054] 本发明的一个实施方式中,催化活性成分x可以为包含Cu的形态、包含W的形态、或者包含Cu和W的形态。

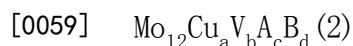
[0055] 例如,催化活性成分x为包含Cu的形态时,在式(1)中,作为a的下限值,优选为 $0 < a$ ,更优选为 $0.1 \leq a$ ,进一步优选为 $0.2 \leq a$ 。即,催化活性成分x中的Cu量相对于12摩尔Mo优选超过0摩尔,更优选为0.1摩尔以上,进一步优选为0.2摩尔以上。该情况下,催化活性成分x中的Cu量相对于12摩尔Mo优选小于0.8摩尔,更优选为0.6摩尔以下,可以为0.5摩尔以下、0.4摩尔以下、0.3摩尔以下。根据本发明,在催化活性成分x包含Cu的形态中,Cu也会抑制丙烯酸醛的燃烧反应,因此,能够提高丙烯酸的收率且实现催化剂的长寿命化。

[0056] 催化活性成分x为包含W的形态时,在式(1)中,A包含钨(W),该情况下,A中的c( $A_c$ )为 $0 < c \leq 12$ ,且W中的c' ( $W_{c'}$ )为 $0 < c' \leq 3.0$ 。即,催化活性成分x为包含W的形态时,催化活性成

分x中的W量相对于12摩尔Mo超过0且为3.0摩尔以下。存在通过含有钨而使比表面积增大、催化活性提高的倾向,但含有超过3.0摩尔的钨时,有时丙烯酸选择率降低,丙烯酸收率降低。

[0057] 另外,催化活性成分x为包含W的形态时,在式(1)中,W中的 $c'$  ( $W_c$ ) 优选为 $0.1 \leq c' \leq 2.5$ ,更优选为 $0.3 \leq c' \leq 2.0$ ,进一步优选为 $0.5 \leq c' \leq 1.5$ 。即,催化活性成分x中的W量相对于12摩尔Mo优选为0.1摩尔以上且2.5摩尔以下,更优选为0.3摩尔以上且2.0摩尔以下,进一步优选为0.5摩尔以上且1.5摩尔以下。

[0058] 关于催化活性成分x,从维持高活性的观点出发,在上述式(1)中,f和g优选为0。另外,上述式(1)的组成之中,C成分根据情况有可能使丙烯酸收率降低,因此,e优选为0。即,e、f和g为0时的催化活性成分x的组成(其中不包括表示氧化状态的氧)用下述式(2)表示。



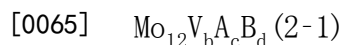
[0060] 式(2)中,Mo、Cu、V、A和B的定义与式(1)相同,a、b、c、d的定义与式(1)相同。在式(2)中,优选的是:A为选自铈和钨中的至少1种元素,B为选自铈和碲中的至少1种元素。在式(2)中,b优选为 $2 \leq b \leq 8$ ,更优选为 $2 \leq b \leq 6$ ,进一步优选为 $3 \leq b \leq 5$ ;c优选为 $0.1 \leq c \leq 5$ ,更优选为 $0.3 \leq c \leq 2$ ;d优选为 $0.1 \leq d \leq 5$ ,优选为 $0.3 \leq d \leq 3$ 。

[0061] 例如,催化活性成分x为包含Cu的形态时,在式(2)中,作为a的下限值,优选为 $0 < a$ ,更优选为 $0.1 \leq a$ ,进一步优选为 $0.2 \leq a$ 。即,催化活性成分x中的Cu量相对于12摩尔Mo优选超过0摩尔,更优选为0.1摩尔以上,进一步优选为0.2摩尔以上。该情况下,催化活性成分x中的Cu量相对于12摩尔Mo优选小于0.8摩尔,更优选为0.6摩尔以下,可以为0.5摩尔以下、0.4摩尔以下、0.3摩尔以下。

[0062] 催化活性成分x为包含W的形态时,在式(2)中,A包含钨(W),该情况下,A中的c ( $A_c$ ) 为 $0 < c \leq 12$ 且W中的 $c'$  ( $W_c$ ) 为 $0 < c' \leq 3.0$ 。即,催化活性成分x为包含W的形态时,催化活性成分x中的W量相对于12摩尔Mo超过0且为3.0摩尔以下。存在通过含有钨而使比表面积增大、催化活性提高的倾向,但含有超过3.0摩尔的钨时,有时丙烯酸选择率降低,丙烯酸收率降低。

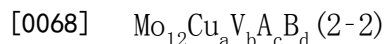
[0063] 另外,催化活性成分x为包含W的形态时,在式(2)中,W中的 $c'$  ( $W_c$ ) 优选为 $0.1 \leq c' \leq 2.5$ ,更优选为 $0.3 \leq c' \leq 2.0$ ,进一步优选为 $0.5 \leq c' \leq 1.5$ 。即,催化活性成分x中的W量相对于12摩尔Mo优选为0.1摩尔以上且2.5摩尔以下,更优选为0.3摩尔以上且2.0摩尔以下,进一步优选为0.5摩尔以上且1.5摩尔以下。

[0064] 关于催化活性成分x,从抑制丙烯酸的燃烧反应、结果使丙烯酸收率提高的观点出发,可以设为不含Cu的形态、即a为0的形态。该情况下,作为不含Cu的形态的式(2)的组成,优选为例如用下述式(2-1)表示的组成。



[0066] 式(2-1)中,Mo、V的定义与式(1)相同,A为选自铈和钨中的至少1种元素,B为选自铈和碲中的至少1种元素,b、c、d的定义与式(1)和式(2)相同。

[0067] 从抑制丙烯醛的燃烧反应的观点出发,催化活性成分x可以设为包含Cu的形态,在包含Cu的情况下,作为式(2)的化合物,优选为例如用下述式(2-2)表示的化合物。



[0069] 式(2-2)中,Mo、Cu、V的定义与式(1)相同,A为选自铈和钨中的至少1种元素,B为选

自锑和碲中的至少1种元素,  $0 < a \leq 0.8$ , b、c、d的定义与式(1)和式(2)相同。

[0070] 式(2-2)中,作为a的下限值,优选为 $0.1 \leq a$ ,更优选为 $0.2 \leq a$ 。即,催化活性成分x中的Cu量相对于12摩尔Mo优选为0.1摩尔以上,更优选为0.2摩尔以上。该情况下,催化活性成分x中的Cu量相对于12摩尔Mo优选小于0.8摩尔,更优选为0.6摩尔以下,可以为0.5摩尔以下、0.4摩尔以下、0.3摩尔以下。

[0071] 催化活性成分x为包含W的形态时,在式(2-2)中,A包含钨(W),该情况下,A中的c( $A_c$ )为 $0 < c \leq 12$ 且W中的c'( $W_c$ )为 $0 < c' \leq 3.0$ 。即,催化活性成分x为包含W的形态时,催化活性成分x中的W量相对于12摩尔Mo超过0且为3.0摩尔以下。存在通过含有钨而使比表面积增大、催化活性提高的倾向,但含有超过3.0摩尔的钨时,有时丙烯酸选择率降低,丙烯酸收率降低。

[0072] 另外,催化活性成分x为包含W的形态时,在式(2-2)中,W中的c'( $W_c$ )优选为 $0.1 \leq c' \leq 2.5$ ,更优选为 $0.3 \leq c' \leq 2.0$ ,进一步优选为 $0.5 \leq c' \leq 1.5$ 。即,催化活性成分x中的W量相对于12摩尔Mo优选为0.1摩尔以上且2.5摩尔以下,更优选为0.3摩尔以上且2.0摩尔以下,进一步优选为0.5摩尔以上且1.5摩尔以下。

[0073] 催化活性成分x的比表面积为 $15\text{m}^2/\text{g} \sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 。若催化活性成分x的比表面积小于 $15\text{m}^2/\text{g}$ ,则催化活性不充分,丙烯酸的收率降低。催化活性成分x的比表面积超过 $40\text{m}^2/\text{g}$ 时,催化剂的活性过高,所生成的丙烯酸会燃烧,其结果,丙烯酸的收率降低。催化活性成分x的比表面积优选为 $15\text{m}^2/\text{g} \sim 35\text{m}^2/\text{g}$ ,更优选为 $15\text{m}^2/\text{g} \sim 30\text{m}^2/\text{g}$ ,进一步优选为 $15\text{m}^2/\text{g} \sim 25\text{m}^2/\text{g}$ ,更进一步优选为 $16\text{m}^2/\text{g} \sim 25\text{m}^2/\text{g}$ ,更进一步优选为 $17\text{m}^2/\text{g} \sim 25\text{m}^2/\text{g}$ ,更进一步优选为 $18\text{m}^2/\text{g} \sim 25\text{m}^2/\text{g}$ 。通过使催化活性成分x的比表面积为上述范围,从而具有充分的催化活性,且能够抑制丙烯酸燃烧,能够以高收率长期制造丙烯酸。需要说明的是,催化活性成分x的比表面积利用实施例记载的方法来计算。

[0074] 催化活性成分x的平均粒径没有特别限定,从承载性优异的观点出发,优选为 $0.1\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ 、更优选为 $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 。催化活性成分x的平均粒径可作为例如使用激光衍射/散射式粒径分布测定装置等粒度分布计测定粒度分布时的中值粒径(体积基准分布)来计算。

[0075] 此处,催化剂X可以是将催化活性成分x单独成形而得到的,也可以承载于氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化镁、块滑石、堇青石、二氧化硅-氧化镁、二氧化硅-氧化镁-氧化铝、碳化硅、氮化硅、沸石、不锈钢等载体而制成承载物。在将催化活性成分x单独成形而得到的催化剂的情况下,催化剂X包含催化活性成分x。使催化活性成分x承载于载体时,由该催化活性成分x和载体形成的(使催化活性成分x承载于载体而得到的)承载物成为催化剂X。

[0076] 作为催化剂X和载体的形状,只要适当选择例如粒料状、粒状、球状、环状、蜂窝状等与目的相符的形状即可,没有特别限定。

[0077] 作为本发明中使用的催化剂X的尺寸,没有特别限定,催化剂X的粒径优选为 $1\text{mm} \sim 12\text{mm}$ ,更优选为 $3\text{mm} \sim 10\text{mm}$ 。需要说明的是,催化剂X是将催化活性成分x成形而得到的情况下,只要将具有上述平均粒径的催化活性成分x成形而得到的催化剂X呈现上述催化剂X的粒径即可。另外,催化剂X是使催化活性成分x承载于载体而得到的情况下,通过使用粒径比目标粒径(即,上述催化剂X的粒径)小 $0.5 \sim 1.0\text{mm}$ 的载体,并调节承载时间,从而能够得到具有目标粒径的催化剂X(详细而言,承载有催化活性成分x的催化剂X)。此处,关于催化剂X

的粒径,在球状催化剂的情况下是指其直径,在其它形状的情况下是指催化剂的外切球的直径。通过使催化剂X的平均粒径为上述范围,从而容易向反应管中填充催化剂X,且能够使催化剂层的压力损失降低,因此,能够实现送风机的耗电量的降低等节能化。需要说明的是,催化剂X的平均粒径可通过用游标卡尺对任意取样的100个催化剂X的粒径进行测定,并计算平均值来测定。

[0078] 催化活性成分x担载于载体时,催化剂X中的催化活性成分x的担载率、即,催化活性成分x的质量相对于催化剂X的质量(催化活性成分x与载体的总质量)的比例优选为5~50质量%、更优选为10~40质量%、进一步优选为15~30质量%。

[0079] 在包含催化剂X的催化剂层中,向催化剂层中填充的催化剂X的形状可以相同也可以不同,优选填充相同形状的催化剂X。

[0080] 催化剂X的制造方法可通过在该种类的催化剂的制备中通常使用的方法来制备。

[0081] 将催化活性成分x成形而成的催化剂X可通过例如包括如下工序的制造方法来获得:首先,将包含构成催化活性成分x的各金属元素的各起始原料混合于水等,使其溶解或分散而制成溶液或分散液,将该溶液或分散液混合而制成浆料,在后述温度、压力的条件下使其反应的工序;通过使该浆料干燥,根据需要进行粉碎,得到粉末状的催化活性成分x的前体的工序;通过对该催化活性成分x的前体进行烧成而得到催化活性成分x的工序;以及,对该催化活性成分x进行成形的工序。另外,也可以通过包括如下工序的制造方法来获得:在得到粉末状的催化活性成分x的前体后,对粉末状的催化活性成分x的前体进行成形的工序;以及对该成形的前体进行烧成的工序。

[0082] 使催化活性成分x担载于载体而成的催化剂X可通过例如包括如下工序的制造方法来获得:将包含构成催化活性成分x的各金属元素的各起始原料混合于水等,使其溶解或分散而制成溶液或分散液,将该溶液或分散液混合而制成浆料,在后述温度、压力的条件下使其反应的工序;通过使该浆料干燥,根据需要进行粉碎,得到粉末状的催化活性成分x的前体的工序;以及,通过使该催化活性成分x的前体与载体接触,制成担载有催化活性成分x的前体的担载物,对该担载物进行烧成,得到担载有催化活性成分x的担载物(催化剂X)的工序。另外,也可以通过包括如下工序的制造方法来获得:通过对粉末状的催化活性成分x的前体进行烧成,从而得到粉末状的催化活性成分x的工序;通过使该催化活性成分x与载体接触,从而得到担载有催化活性成分x的担载物(催化剂X)的工序;以及,根据需要再次对该担载物进行烧成的工序。

[0083] 用于制备催化活性成分x的起始原料没有特别限定,可以使用通常使用的各金属元素的铵盐、有机铵盐、硝酸盐、碳酸盐、草酸盐、有机羧酸盐、硫酸盐、氢氧化物、氧化物、金属种等,也可以使用包含多个金属元素的化合物。

[0084] 本发明的催化活性成分可通过调整烧成温度、烧成时间、烧成气氛、浆料的制备和反应方法等而得到具有期望比表面积的催化活性成分。含有铈或钽的催化剂的烧成温度为250℃~750℃、优选为280℃~700℃、进一步优选为300℃~660℃,烧成时间优选为1小时~20小时,更优选为1小时~12小时,进一步优选为1小时~8小时。不含铈和钽的催化剂的烧成温度为250℃~600℃、优选为300℃~550℃、进一步优选为350℃~450℃,烧成时间优选为1小时~20小时,更优选为1小时~10小时,进一步优选为1小时~5小时。在上述范围内,

[0085] 烧成温度越高,另外,烧成时间越长,则催化活性成分的比表面积越小。作为烧成气氛,可以适当选择空气气氛下、非活性气体气氛下、水蒸气气氛下、包含氮气、氢气等还原性气体的气氛下、或者它们的混合气体气氛下等。烧成气氛与比表面积的关系因催化活性成分的组成而变化,因此,根据催化活性成分的组成来适当选择烧成气氛即可。

[0086] 作为浆料的制备和反应方法,可以在大气压下进行,对于丙烯醛氧化用催化剂而言,通常使用高压釜且在高温高压条件下进行时,催化活性成分的比表面积变高,故而优选。在大气压下进行浆料的制备和反应时的温度为 $60^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、优选为 $70^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 。此时,温度越高则浆料中的原料溶解度越会上升,但温度过高时,因水的蒸发而导致浆料浓度变高,原料的溶解度降低。为了抑制制备浆料时的浆料浓度的增加,可以进行回流。在高压釜中进行浆料的制备和反应时的温度为 $120^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、优选为 $150^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ ,压力为 $0.5\text{MPa} \sim 10\text{MPa}$ 、优选为 $1\text{MPa} \sim 5\text{MPa}$ 。若温度、压力高,则快速发生反应,能够缩短制备时间,但需要昂贵的高压设备。

[0087] 作为本发明的催化剂X(催化活性成分x)的检测方法,没有特别限定,可列举出例如下述方法。在催化活性成分x担载于载体的情况下,将20g催化剂X装入至内径70mm、高度140mm的不锈钢制圆筒容器中,为了振落催化剂X表面的催化活性成分x而连同容器一同设置于振荡器,将催化剂X以振荡数为100次 $\sim$ 200次/分钟的速度沿着不锈钢制圆筒容器的长边方向以80mm $\sim$ 300mm的振幅振荡5分钟。筛分出所振落的粉体之中 $100\mu\text{m}$ 以下的粉体,进行XRF分析,确定元素且计算其含量。另外,针对上述 $100\mu\text{m}$ 以下的粉体,使用BET比表面积测定装置来测定比表面积。如果粉体中含有的元素、其含量、粉体的比表面积与本发明的催化活性成分x相同,则将该催化活性成分视作催化活性成分x。

[0088] 接着,针对除了包含催化剂X的催化剂层之外的催化剂层(以下记作其它催化剂层)进行说明。

[0089] 本发明的丙烯酸的制造方法中,从抑制催化剂层的温度上升的观点出发,除了包含催化剂X的催化剂层之外的催化剂层(以下、其它催化剂层)的数量多是优选的,如果存在包含催化剂X的催化剂层和其它催化剂层,则能够充分得到本发明的目标效果。因而,全部催化剂层的数量(包含催化剂X的催化剂层与其它催化剂层的总层数)为2层以上即可,优选为3 $\sim$ 5层。另外,关于包含催化剂X的催化剂层的长度与其它催化剂层的长度之比(层长比)、以及其它催化剂层中的各催化剂层的层长比,根据目标反应条件、将包含催化剂X的催化剂层和其它催化剂层设为何种组成、形状、尺寸而发生变化,无法一概而论,以整体得到最佳的活性、选择率的方式适当选择即可。

[0090] 向除了包含催化剂X的催化剂层之外的各催化剂层中填充的催化剂(以下记作除催化剂X之外的催化剂)只要将丙烯醛转化成丙烯酸,就没有特别限定,可以使用通常在该气相催化氧化反应中使用的公知催化剂。

[0091] 除催化剂X之外的催化剂可以是将催化活性成分制成一定形状而得到的成形催化剂,也可以是使催化活性成分担载在具有一定形状的任何非活性载体上而得到的担载催化剂,或者,还可以是这些成形催化剂与担载催化剂的组合。另外,在其它催化剂层中,向各催化剂层中填充的催化剂的形状可以相同也可以不同,通常,优选向同一催化剂层中填充相同形状的催化剂和/或担载催化剂。

[0092] 作为除催化剂X之外的催化剂的形状,只要适当选择粒料状、粒状、球状、环状、蜂

窝状等与目标相符的形状即可,没有特别限定。

[0093] 除催化剂X之外的催化剂为担载催化剂时,向各催化剂层中填充的催化剂的担载率可以相同也可以不同。另外,作为载体,没有特别限定,可以使用通常在制造气相催化氧化用的催化剂时可使用的载体。作为可使用的载体的具体例,可列举出氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化镁、块滑石、堇青石、二氧化硅-氧化镁、二氧化硅-氧化镁-氧化铝、碳化硅、氮化硅、沸石、不锈钢等。关于催化剂的担载率,没有特别限定,优选为10~100质量%。

[0094] 催化剂X可以在使用固定床反应器开始丙烯醛的气相催化氧化反应之前、即向固定床反应器中供给含丙烯醛的气体之前填充至固定床反应器的反应管中,也可以在持续一定期间的气相催化氧化反应后,暂时停止反应,并将固定床反应器的反应管出口部的一部分催化剂更换成催化剂X后,再供给含丙烯醛的气体,再次开始反应。另外,也可以暂时停止反应,向固定床反应器的反应管的催化剂层的最后段追加填充催化剂X后,再次开始反应。

[0095] 即,根据本发明,也可提供向固定床反应器的反应管中填充催化剂的方法。具体而言,提供一种用于制造丙烯酸催化剂的填充方法,其是向为了对丙烯醛进行气相催化氧化来制造丙烯酸而使用的固定床反应器的反应管中填充催化剂的方法,以沿着反应管的管轴方向形成2层以上的催化剂层的方式填充2种以上的活性不同的催化剂,且将向全部催化剂层中填充的催化剂之中活性最高的催化剂X以配置在从全部催化剂层的气体出口侧最后部起朝着气体入口侧至全部催化剂层的长度的30%为止的全部区域或部分区域的方式进行填充,催化剂X中的催化活性成分x含有Mo和V且任选含有Cu,在包含Cu的情况下,相对于12摩尔Mo为0.8摩尔以下,催化活性成分x的比表面积为 $15\text{m}^2/\text{g} \sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 。需要说明的是,催化剂X可通过本说明书中记载的方法来制备,另外,催化剂的比表面积和活性可通过本说明书中记载的方法和后述实施例记载的方法来测定。

[0096] 本发明中,将含有丙烯醛的气体用作原料。作为含丙烯醛的气体,可列举出丙烯醛单独的气体、包含丙烯醛且包含分子态氧和非活性气体中至少一者的混合气体、对丙烯进行气相催化氧化而得到的含有丙烯醛的混合气体、通过甘油的脱水反应而得到的含有丙烯醛的混合气体等。另外,也可以向这些含丙烯醛的气体中根据需要添加空气或氧气、进而添加水蒸气、氮气等非活性气体、其它气体来使用。

[0097] 本发明的丙烯酸的制造中的反应条件没有特别限定,只要是这种反应中使用的条件就均可实施。例如,作为含丙烯醛的气体,只要从固定床反应器的反应管的气体入口侧在反应温度为 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ 的范围、 $0.1 \sim 1.0\text{MPa}$ 的压力下、 $1000 \sim 10000\text{h}^{-1}$  (STP)的空间速度下供给包含7~13体积%的丙烯醛、2~20体积%的分子态氧、2~40体积%的水蒸气且余量为氮气等非活性气体的混合气体,使其与反应管内的全部催化剂层接触而发生反应即可。

[0098] 本发明的丙烯酸的制造方法中,反应温度优选为 $220 \sim 300^\circ\text{C}$ 、更优选为 $250 \sim 285^\circ\text{C}$ 。在这种反应温度下,根据在反应管后半部配置不含Cu或含有少量Cu的催化剂的本发明的丙烯酸的制造方法,能够实现催化剂的长寿命化,且能够表现出高的丙烯酸收率。另外,本发明的丙烯酸的制造方法中,如后述实施例所示那样,在反应开始(开始流通含丙烯醛的气体)起经过8000小时后,反应温度也优选为 $220 \sim 300^\circ\text{C}$ 、更优选为 $250 \sim 285^\circ\text{C}$ 。即,根据本发明,能够抑制催化剂层产生异常的温度上升,实现催化剂的长寿命化。

[0099] 需要说明的是,本发明中,反应温度是指热介质的温度,具体而言,如后述实施例

那样,可通过测定反应中的全部催化剂层的层长的中间部附近的热介质温度来控制。

[0100] 根据本发明的丙烯酸的制造方法,如上所述,即便是负荷高的条件,也能够实现催化剂的长寿命化,能够表现出高的丙烯酸收率。具体而言,在例如时空产率(STY[Space Time Yield]:在单位时间内制造单位体积的催化剂的丙烯酸量)为 $400\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$ (STP)以上的情况下,也能够实现催化剂的长寿命化和丙烯酸的高收率化。或者,本发明的丙烯酸的制造方法中,在Load(在单位时间内作用于单位体积催化剂的丙烯醛量)为 $450\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$ (STP)以上的情况下,也能够实现催化剂的长寿命化和丙烯酸的高收率化。

[0101] 本发明中的气相催化氧化反应可以是通常的单流通法,也可以是再利用法,另外,也可以在这种反应中通常使用的条件下实施。

[0102] 实施例

[0103] 使用以下的实施例和比较例,更详细地说明本发明。其中,本发明的技术范围不仅仅限定于以下的实施例。需要说明的是,只要没有特别记载,则“%”和“份”分别是指“质量%”和“质量份”。另外,在下述实施例中,只要没有特别记载,则操作在室温(20~25℃)的条件下进行。

[0104] [催化剂的制备方法]

[0105] 1. 催化剂(1)的制备

[0106] 边将纯水10000g加热搅拌,边溶解仲钨酸铵四水合物1000g、偏钒酸铵303g、仲钨酸铵四水合物153g。另外,边将纯水400g加热混合,边溶解硝酸铜三水合物171g。将所得两种水溶液混合,进一步添加三氧化铋35g和氧化铝424g,得到起始原料混合液。利用喷雾干燥器将所得起始原料混合液干燥后,将所得干燥物粉碎,筛分至 $100\mu\text{m}$ 以下,得到催化活性成分的前体。向皿型转动造粒机中投入平均直径为8mm的球状二氧化硅氧化铝载体3960g,接着,在使旋转皿旋转的状态下,边喷雾作为粘结剂的纯水,边缓缓地投入上述催化活性成分的前体而使其担载于载体后,用约90℃的热风进行干燥,得到担载有催化活性成分的前体的担载物。将所得担载物在空气气氛下以400℃烧成6小时,得到催化剂(1)。担载率为30质量%,催化活性成分的比表面积为 $7.7\text{m}^2/\text{g}$ 。除了氧之外的催化活性成分的金属元素组成如下所示。

[0107] 催化剂(1): $\text{Mo}_{12}\text{Cu}_{1.5}\text{V}_{5.5}\text{W}_{1.2}\text{Sb}_{0.5}\text{Al}_{17.6}$

[0108] 2. 催化剂(2)、(3)的制备

[0109] 在催化剂(1)的制备方法中,除了不使用氧化铝之外,同样操作,得到催化剂(2)和催化剂(3)中的催化活性成分的前体。接着,在催化剂(1)的制备方法中,使用平均直径为5mm的球状二氧化硅氧化铝载体作为载体,调整向皿型转动造粒机器中投入的催化活性成分的前体量,除此之外,同样操作,得到担载率为30质量%的催化剂(2)中的担载物和担载率为40质量%的催化剂(3)中的担载物,将它们进一步在相同条件下进行烧成,得到催化剂(2)(担载率为30%)和催化剂(3)(担载率为40%)。催化活性成分的比表面积为 $9.9\text{m}^2/\text{g}$ 。除了氧之外的催化活性成分的金属元素组成如下所示。

[0110] 催化剂(2)、催化剂(3): $\text{Mo}_{12}\text{Cu}_{1.5}\text{V}_{5.5}\text{W}_{1.2}\text{Sb}_{0.5}$

[0111] 3. 催化剂(4)的制备

[0112] 边将纯水3500g加热搅拌,边添加氧化钼(VI)576g、氧化钒(V)109g、三氧化铋58g、草酸铌铵(以 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 计含有24.8质量%)260g,在密闭的高压釜内以175℃加热搅拌24小时,得

到起始原料混合液。将所得起始原料混合液过滤,分取沉淀,在箱型干燥机内以80℃干燥15小时。将干燥物粉碎,筛分至100 $\mu\text{m}$ 以下,得到催化活性成分的前体。向皿型转动造粒机中投入平均直径为5mm的球状二氧化硅氧化铝载体2700g,接着,在使旋转皿旋转的状态下,边喷雾作为粘结剂的纯水,边缓缓地投入上述催化活性成分的前体而使其担载于载体后,用约90℃的热风进行干燥,得到担载物。将所得担载物在氮气气氛下以600℃烧成6小时,得到催化剂(4)。担载率为23质量%,催化活性成分的比表面积为23.7 $\text{m}^2/\text{g}$ 。除了氧之外的催化活性成分的金属元素组成如下所示。

[0113] 催化剂(4): $\text{Mo}_{12}\text{V}_{3.6}\text{Nb}_{1.5}\text{Sb}_{1.2}$

[0114] 4. 催化剂(5)的制备

[0115] 在催化剂(4)的制备方法中,以640℃进行烧成,除此之外,同样进行,得到催化剂(5)。催化活性成分的比表面积为11.3 $\text{m}^2/\text{g}$ 。催化剂(5)的催化活性成分的金属元素组成与催化剂(4)相同。

[0116] 5. 催化剂(6)的制备

[0117] 边将纯水3500g加热搅拌,边添加氧化钼(VI)576g、氧化钒(V)109g、三氧化铌58g、氧化铜(II)8.0g、草酸铌铵(以 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 计含有24.8质量%)260g,在密闭的高压釜内以175℃加热搅拌24小时,得到起始原料混合液。将所得起始原料混合液过滤,分取沉淀,在箱型干燥机内以80℃干燥15小时。将干燥物粉碎,筛分至100 $\mu\text{m}$ 以下,得到催化活性成分的前体。向皿型转动造粒机中投入平均直径为5mm的球状二氧化硅氧化铝载体2700g,接着,在使旋转皿旋转的状态下,边喷雾作为粘结剂的纯水,边缓缓地投入上述催化活性成分的前体而使其担载于载体后,用约90℃的热风进行干燥,得到担载物。将所得担载物在氮气气氛下以590℃烧成6小时,得到催化剂(6)。担载率为23质量%,催化活性成分的比表面积为27.7 $\text{m}^2/\text{g}$ 。除了氧之外的催化活性成分的金属元素组成如下所示。

[0118] 催化剂(6): $\text{Mo}_{12}\text{Cu}_{0.3}\text{V}_{3.6}\text{Nb}_{1.5}\text{Sb}_{1.2}$

[0119] 6. 催化剂(7)的制备

[0120] 边将纯水10000g加热搅拌,边添加仲钨酸铵四水合物2180g、偏钒酸铵344g、三氧化铌466g、30质量%过氧化氢水114g,得到含钨的混合液(混合液A)。另外,边将纯水4000g加热搅拌,边添加无水草酸( $\text{HOC}-\text{COOH}$ )493g、铌酸(以 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 计含有37.8质量%)478g,得到含铌的混合液(混合液B)。将混合液A与混合液B混合,得到起始原料混合液。利用喷雾干燥器将起始原料混合液干燥后,将所得干燥物粉碎,筛分至100 $\mu\text{m}$ 以下,得到催化活性成分的前体。向皿型转动造粒机中投入平均直径为5mm的球状二氧化硅氧化铝载体9000g,接着,在使旋转皿旋转的状态下,边喷雾作为粘结剂的纯水,边缓缓地投入上述催化活性成分的前体而使其担载于载体后,用约90℃的热风进行干燥,得到担载物。将所得担载物在氮气气氛下以600℃烧成6小时,得到催化剂(7)。担载率为23质量%,比表面积为18.9 $\text{m}^2/\text{g}$ 。除了氧之外的催化活性成分的金属元素组成如下所示。

[0121] 催化剂(7): $\text{Mo}_{12}\text{V}_{2.9}\text{Nb}_{1.3}\text{Sb}_{3.1}$

[0122] 7. 催化剂(8)的制备

[0123] 边将纯水3500g加热搅拌,边添加氧化钼(VI)576g、氧化钒(V)109g、二氧化碲106g、草酸铌铵(以 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 计含有24.8质量%)260g,在密闭的高压釜内以175℃加热搅拌24小时,得到起始原料混合液。将所得起始原料混合液过滤,分取沉淀,在箱型干燥机内以80℃

干燥15小时。将干燥物粉碎,筛分至100 $\mu\text{m}$ 以下,得到催化活性成分的前体。向皿型转动造粒机中投入平均直径为5mm的球状二氧化硅氧化铝载体2850g,接着,在使旋转皿旋转的状态下,边喷雾作为粘结剂的纯水,边缓缓地投入上述催化活性成分的前体而使其担载于载体后,用约90 $^{\circ}\text{C}$ 的热风进行干燥,得到担载物。将所得担载物在氮气气氛下以600 $^{\circ}\text{C}$ 烧成6小时,得到催化剂(8)。担载率为23质量%,催化活性成分的比表面积为19.5 $\text{m}^2/\text{g}$ 。除了氧之外的催化活性成分的金属元素组成如下所示。

[0124] 催化剂(8): $\text{Mo}_{12}\text{V}_{3.6}\text{Nb}_{1.5}\text{Te}_{2.0}$

[0125] 8. 催化剂(9)的制备

[0126] 边将纯水10000g以80 $^{\circ}\text{C}$ 进行加热搅拌,边溶解仲钼酸铵四水合物412g、偏钒酸铵73g。将该溶液冷却至50 $^{\circ}\text{C}$ 后,添加将二氧化碲用肼还原而得到的包含金属碲颗粒42g的水性分散液307g,进一步滴加10%的氨水128g,得到混合液C。另外,边将纯水1910g加热搅拌,边添加无水草酸( $\text{HOO}\text{C}-\text{COOH}$ )186g、铌酸(以 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 计含有37.8质量%)130g、30质量%过氧化氢水31g,得到混合液D。向混合液C中添加混合液D,搅拌10分钟后,添加硝酸铵107g并搅拌15小时。利用喷雾干燥器将所得起始原料混合液干燥后,将干燥物(催化活性成分的前体)在空气气氛下以320 $^{\circ}\text{C}$ 烧成1.5小时。将由此得到的固体颗粒进一步在氮气流通下以600 $^{\circ}\text{C}$ 烧成2.0小时。将所得烧成物粉碎,筛分至100 $\mu\text{m}$ 以下,得到催化活性成分。向皿型转动造粒机中投入平均直径为5mm的球状二氧化硅氧化铝载体1650g,接着,在使旋转皿旋转的状态下,边喷雾作为粘结剂的纯水,边缓缓地投入上述催化活性成分而使其担载于载体后,用约90 $^{\circ}\text{C}$ 的热风进行干燥,得到催化剂(9)。担载率为23质量%,催化活性成分的比表面积为15.1 $\text{m}^2/\text{g}$ 。除了氧之外的催化活性成分的金属元素组成如下所示。

[0127] 催化剂(9): $\text{Mo}_{12}\text{V}_{3.2}\text{Nb}_{1.9}\text{Te}_{1.7}$

[0128] 9. 催化剂(10)的制备

[0129] 边将纯水3500g加热搅拌,边添加氧化钼(VI)576g、氧化钒(V)127g、偏钨酸铵(以 $\text{W}_3$ 计含有90.8质量%)43g、三氧化铋49g、氧化铜(II)13g、草酸二水合物176g,在密闭的高压釜内以180 $^{\circ}\text{C}$ 加热搅拌24小时,得到起始原料混合液。将所得起始原料混合液过滤,分取沉淀,在箱型干燥机内以80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥15小时。将干燥物粉碎,筛分至100 $\mu\text{m}$ 以下,得到催化活性成分的前体。向皿型转动造粒机中投入平均直径为5mm的球状二氧化硅氧化铝载体2700g,接着,在使旋转皿旋转的状态下,边喷雾作为粘结剂的纯水,边缓缓地投入上述催化活性成分的前体而使其担载于载体后,用约90 $^{\circ}\text{C}$ 的热风进行干燥,得到担载物。将所得担载物在空气气氛下以400 $^{\circ}\text{C}$ 烧成2小时,得到催化剂(10)。担载率为23质量%,催化活性成分的比表面积为17.6 $\text{m}^2/\text{g}$ 。除了氧之外的催化活性成分的金属元素组成如下所示。

[0130] 催化剂(10): $\text{Mo}_{12}\text{Cu}_{0.5}\text{V}_{4.2}\text{W}_{0.5}\text{Sb}_{1.0}$

[0131] 10. 催化剂(11)的制备

[0132] 在催化剂(10)的制备方法中,使用氧化铜(II)16g,除此之外,同样进行,得到催化剂(11)。催化活性成分的比表面积为17.5 $\text{m}^2/\text{g}$ 。除了氧之外的催化活性成分的金属元素组成如下所示。

[0133] 催化剂(11): $\text{Mo}_{12}\text{Cu}_{0.6}\text{V}_{4.2}\text{W}_{0.5}\text{Sb}_{1.0}$

[0134] 11. 催化剂(12)的制备

[0135] 在催化剂(10)的制备方法中,使用氧化铜(II)21g,除此之外,同样进行,得到催化

剂(12)。催化活性成分的比表面积为 $17.3\text{m}^2/\text{g}$ 。除了氧之外的催化活性成分的金属元素组成如下所示。

[0136] 催化剂(12): $\text{Mo}_{12}\text{Cu}_{0.8}\text{V}_{4.2}\text{W}_{0.5}\text{Sb}_{1.0}$

[0137] 12. 催化剂(13)的制备

[0138] 在催化剂(10)的制备方法中,使用氧化铜(II)26g,除此之外,同样进行,得到催化剂(13)。催化活性成分的比表面积为 $17.2\text{m}^2/\text{g}$ 。除了氧之外的催化活性成分的金属元素组成如下所示。

[0139] 催化剂(13): $\text{Mo}_{12}\text{Cu}_{1.0}\text{V}_{4.2}\text{W}_{0.5}\text{Sb}_{1.0}$

[0140] 13. 催化剂(14)的制备

[0141] 在催化剂(10)的制备方法中,以 $420^\circ\text{C}$ 进行烧成,除此之外,同样进行,得到催化剂(14)。催化活性成分的比表面积为 $12.9\text{m}^2/\text{g}$ 。催化剂(14)的催化活性成分的金属元素组成与催化剂(10)相同。

[0142] 14. 催化剂(15)的制备

[0143] 边将纯水6000g加热搅拌,边添加仲钨酸铵四水合物210g、氧化硫酸钒(IV)80g、偏钨酸铵(以 $\text{W}_3$ 计含有90.8质量%)20g,在密闭的高压釜内以 $185^\circ\text{C}$ 加热搅拌50小时,得到起始原料混合液。将所得起始原料混合液过滤,分取沉淀,在箱型干燥机内以 $120^\circ\text{C}$ 干燥15小时。将干燥物粉碎,筛分至 $100\mu\text{m}$ 以下,得到催化活性成分的前体。向皿型转动造粒机中投入平均直径为5mm的球状二氧化硅氧化铝载体165g,接着,在使旋转皿旋转的状态下,边喷雾作为粘结剂的纯水,边缓缓地投入上述催化活性成分的前体50g而使其负载于载体后,用约 $90^\circ\text{C}$ 的热风进行干燥,得到负载物。将所得负载物在氮气气氛下以 $430^\circ\text{C}$ 烧成2小时,得到催化剂(15)。负载率为23质量%,催化活性成分的比表面积为 $37.5\text{m}^2/\text{g}$ 。除了氧之外的催化活性成分的金属元素组成如下所示。需要说明的是,在催化剂(15)的制备中,由起始原料混合液得到的沉淀物的收率低,因此,形成与所添加的原料组成不同的金属元素组成的催化剂(15)。

[0144] 催化剂(15): $\text{Mo}_{12}\text{V}_{4.5}\text{W}_{0.6}$

[0145] 15. 催化剂(16)的制备

[0146] 边将纯水6000g加热搅拌,边添加氧化钼(VI)175g、单甲胺水溶液(40质量%)16g、氧化硫酸钒(IV)80g、偏钨酸铵(以 $\text{W}_3$ 计含有90.8质量%)21g、硫酸铜五水合物4.8g,在密闭的高压釜内以 $185^\circ\text{C}$ 加热搅拌50小时,得到起始原料混合液。将所得起始原料混合液过滤,分取沉淀,在箱型干燥机内以 $120^\circ\text{C}$ 干燥15小时。将干燥物粉碎,筛分至 $100\mu\text{m}$ 以下,得到催化活性成分的前体。向皿型转动造粒机中投入平均直径为5mm的球状二氧化硅氧化铝载体165g,接着,在使旋转皿旋转的状态下,边喷雾作为粘结剂的纯水,边缓缓地投入上述催化活性成分的前体50g而使其负载于载体后,用约 $90^\circ\text{C}$ 的热风进行干燥,得到负载物。将所得负载物在空气气氛下以 $400^\circ\text{C}$ 烧成2小时,得到催化剂(16)。负载率为23质量%,催化活性成分的比表面积为 $44.8\text{m}^2/\text{g}$ 。除了氧之外的催化活性成分的金属元素组成如下所示。需要说明的是,在催化剂(16)的制备中,由起始原料混合液得到的沉淀物的收率低,因此,形成与所添加的原料组成不同的金属元素组成的催化剂(16)。

[0147] 催化剂(16): $\text{Mo}_{12}\text{Cu}_{0.3}\text{V}_{4.5}\text{W}_{0.6}$

[0148] 16. 催化剂(17)的制备

[0149] 催化剂(17)按照日本特开2003-89671号公报的制造例12(催化剂(12)的制造)来制备。

[0150] 边将纯水10000g加热搅拌,边溶解仲钼酸铵四水合物1350g、偏钒酸铵410g、仲钨酸铵四水合物207g。另外,边将纯水500g加热搅拌,边溶解硝酸铜三水合物506g、硝酸铁(III)九水合物154g。将所得的两种水溶液混合,进一步添加三氧化铈46g,得到起始原料混合液。边将该混合液加热搅拌,边进行蒸发干固后,在干燥机中以120℃干燥5小时。将干燥物粉碎,筛分至100 $\mu$ m以下,得到催化活性成分的前体。向皿型转动造粒机中投入平均直径为5mm的球状二氧化硅氧化铝载体5500g,接着,在使旋转皿旋转的状态下,边喷雾作为粘结剂的纯水,边缓缓地投入上述催化活性成分的前体而使其担载于载体后,用约90℃的热风进行干燥,得到担载物。将所得担载物在空气气氛下以400℃烧成6小时,得到催化剂(17)。担载率为25质量%,催化活性成分的比表面积为9.6m<sup>2</sup>/g。除了氧之外的催化活性成分的金属元素组成如下所示。

[0151] 催化剂(17):Mo<sub>12</sub>Cu<sub>3.3</sub>V<sub>5.5</sub>W<sub>1.2</sub>Sb<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.6</sub>

[0152] 17. 催化剂(18)的制备

[0153] 催化剂(18)按照日本特开2003-89671号公报的制造例13(催化剂(13)的制造)来制备。

[0154] 边将纯水10000g加热搅拌,边溶解仲钼酸铵四水合物1350g、偏钒酸铵410g、仲钨酸铵四水合物207g。另外,边将纯水500g加热搅拌,边溶解硝酸铜三水合物123g、硝酸铁(III)九水合物77g。将所得的两种水溶液混合,进一步添加三氧化铈46g,得到起始原料混合液。边将该混合液加热搅拌,边进行蒸发干固后,在干燥机中以120℃干燥5小时。将干燥物粉碎,筛分至100 $\mu$ m以下,得到催化活性成分的前体。向皿型转动造粒机中投入平均直径为5mm的球状二氧化硅氧化铝载体5100g,接着,在使旋转皿旋转的状态下,边喷雾作为粘结剂的纯水,边缓缓地投入上述催化活性成分的前体而使其担载于载体后,用约90℃的热风进行干燥,得到担载物。将所得担载物在空气气氛下以400℃烧成6小时,得到催化剂(18)。担载率为25质量%,催化活性成分的比表面积为10.2m<sup>2</sup>/g。除了氧之外的催化活性成分的金属元素组成如下所示。

[0155] 催化剂(18):Mo<sub>12</sub>Cu<sub>0.8</sub>V<sub>5.5</sub>W<sub>1.2</sub>Sb<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.3</sub>

[0156] 18. 催化剂(19)、(20)的制备

[0157] 催化剂(19)和(20)按照日本特开平7-10802号公报的实施例1来制备。

[0158] 边将纯水10000g加热搅拌,边溶解仲钼酸铵四水合物1400g、偏钒酸铵232g、单乙醇胺54g。另外,边将纯水500g加热搅拌,边溶解硫酸铜五水合物495g、硫酸钴七水合物186g。将所得的两种水溶液混合,进一步添加20质量%二氧化硅溶胶199g,得到起始原料混合液。边将该混合液加热搅拌,边进行浓缩后,以浆料状取出,在干燥机中、空气流通下以200℃干燥14小时,接着,以250℃进行3小时的热处理。将所得固态物粉碎,筛分至100 $\mu$ m以下,得到催化活性成分的前体。向皿型转动造粒机中投入平均直径为5mm的球状二氧化硅氧化铝载体,接着,在使旋转皿旋转的状态下,边喷雾作为粘结剂的纯水,边缓缓地投入上述催化活性成分的前体而使其担载于载体后,用约90℃的热风进行干燥,得到担载物。将所得担载物以每个容器(对250mm×170mm×50mm的带盖长方体开有3mm $\phi$ 的孔而得到的容器)为1.3kg的比例进行填充。将其投入至烧成炉中,升温至380℃并保持3小时,进行烧成。将烧成

物暂时从容器中取出后,转移至敞开型容器中,进一步在空气流通下以300℃烧成6小时,制成催化剂。此处,通过使用皿型转动造粒机来调整在担载时投入的催化活性成分的前体量,从而得到担载率为23质量%的催化剂(19)和担载率为31质量%的催化剂(20)。催化活性成分的比表面积为 $8.1\text{m}^2/\text{g}$ 。除了氧之外的催化活性成分的金属元素组成如下所示。

[0159] 催化剂(19)、催化剂(20): $\text{Mo}_{12}\text{Cu}_{3.0}\text{V}_{3.0}\text{Co}_{1.0}\text{Si}_{1.0}$

[0160] 关于所得催化剂(1)~(20),将催化活性成分的金属元素组成、Cu含量和比表面积、所用载体的平均直径和催化活性成分的担载率、以及催化活性示于表1。需要说明的是,在表1中,“Cu量[vs.12Mo]”是指相对于12摩尔Mo而言的Cu量。

[0161] 此处,催化活性成分的担载率、催化活性成分的比表面积和催化活性按照下述定义和方法进行测定来计算。另外,利用激光衍射/散射式粒径分布测定装置(制品名:LA-920、株式会社堀场制作所制)进行测定的结果,催化活性成分(1)~(20)的平均粒径(体积基准分布的中值粒径)为 $1\sim 50\mu\text{m}$ 。

[0162] [担载率]

[0163] 催化剂的担载率利用下式来定义:

[0164] 担载率(%) = (催化剂重量-载体重量)/催化剂重量 × 100

[0165] [比表面积]

[0166] 比表面积是指每单位重量的表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ ),催化活性成分的比表面积如下测定:使用BET比表面积测定装置,使粉体1g以 $-198^\circ\text{C}$ 吸附氮气,直至吸附平衡压/饱和蒸气压达到0.3为止,根据氮气吸附量并使用BET单点法进行测定。

[0167] [催化活性的评价]

[0168] 所得催化剂(1)~(20)的活性按照下述方法,单独使用各催化剂(1)~(20)(用单层)来进行丙烯醛的气相催化氧化反应,通过计算此时的丙烯醛转化率来评价。

[0169] <单层中的丙烯醛的气相催化氧化反应>

[0170] 将催化剂(1)以催化剂层长度达到100mm的方式填充至高度400mm、内径25mm的不锈钢制U字反应管的一侧。需要说明的是,在室温下将催化剂填充至反应管中,使反应管浸渍于已加热的熔融硝酸盐的浴中。在填充催化剂后,将下述反应气体组成(A)所示组成的反应气体以 $2000\text{h}^{-1}$ 的空间速度(STP)导入至不锈钢制反应管中,进行丙烯醛的气相催化氧化反应。反应温度在 $230^\circ\text{C}$ 下进行。

[0171] 反应气体组成(A)

丙烯醛      5 体积%

氧气          5 体积%

[0172]

水蒸气      40 体积%

氮气          50 体积%

[0173] 同样操作,针对各催化剂(2)~(20),进行单层的丙烯醛的气相催化氧化反应,计算各催化剂(1)~(20)的丙烯醛转化率。即,表1中的催化活性是指:在上述条件下,进行各催化剂单层的丙烯醛的气相催化氧化反应时的丙烯醛转化率。需要说明的是,丙烯醛转化率(ACR转化率)利用下式来计算:

[0174] 丙烯醛转化率(摩尔%) = (已反应的丙烯醛的摩尔数/所供给的丙烯醛的摩尔数) × 100

[0175] [表1]

催化剂	催化活性成分的金属元素组成	Cu量 [vs. 12Mo]	比表面积 [m <sup>2</sup> /g]	载体 平均直径 [mm]	担载率 [质量%]	催化活性: ACR转化率 [mol%]
1	Mo <sub>12</sub> Cu <sub>1.5</sub> V <sub>5.5</sub> W <sub>1.2</sub> Sb <sub>0.5</sub> Al <sub>17.6</sub>	1.5	7.7	8	30	78.8
2	Mo <sub>12</sub> Cu <sub>1.5</sub> V <sub>5.5</sub> W <sub>1.2</sub> Sb <sub>0.5</sub>	1.5	9.9	5	30	92.5
3	Mo <sub>12</sub> Cu <sub>1.5</sub> V <sub>5.5</sub> W <sub>1.2</sub> Sb <sub>0.5</sub>	1.5	9.9	5	40	96.8
4	Mo <sub>12</sub> V <sub>3.6</sub> Nb <sub>1.5</sub> Sb <sub>1.2</sub>	0.0	23.7	5	23	99.8
5	Mo <sub>12</sub> V <sub>3.6</sub> Nb <sub>1.5</sub> Sb <sub>1.2</sub>	0.0	11.3	5	23	95.8
6	Mo <sub>12</sub> Cu <sub>0.3</sub> V <sub>3.6</sub> Nb <sub>1.5</sub> Sb <sub>1.2</sub>	0.3	27.7	5	23	99.5
7	Mo <sub>12</sub> V <sub>2.9</sub> Nb <sub>1.3</sub> Sb <sub>3.1</sub>	0.0	18.9	5	23	98.9
8	Mo <sub>12</sub> V <sub>3.6</sub> Nb <sub>1.5</sub> Te <sub>2.0</sub>	0.0	19.5	5	23	99.7
9	Mo <sub>12</sub> V <sub>3.2</sub> Nb <sub>1.9</sub> Te <sub>1.7</sub>	0.0	15.1	5	23	98.6
10	Mo <sub>12</sub> Cu <sub>0.5</sub> V <sub>4.2</sub> W <sub>0.5</sub> Sb <sub>1.0</sub>	0.5	17.6	5	23	98.3
11	Mo <sub>12</sub> Cu <sub>0.6</sub> V <sub>4.2</sub> W <sub>0.5</sub> Sb <sub>1.0</sub>	0.6	17.5	5	23	98.1
12	Mo <sub>12</sub> Cu <sub>0.8</sub> V <sub>4.2</sub> W <sub>0.5</sub> Sb <sub>1.0</sub>	0.8	17.3	5	23	97.9
13	Mo <sub>12</sub> Cu <sub>1.0</sub> V <sub>4.2</sub> W <sub>0.5</sub> Sb <sub>1.0</sub>	1.0	17.2	5	23	97.6
14	Mo <sub>12</sub> Cu <sub>0.5</sub> V <sub>4.2</sub> W <sub>0.5</sub> Sb <sub>1.0</sub>	0.5	12.9	5	23	94.8
15	Mo <sub>12</sub> V <sub>4.5</sub> W <sub>0.6</sub>	0.0	37.5	5	23	99.6
16	Mo <sub>12</sub> Cu <sub>0.3</sub> V <sub>4.5</sub> W <sub>0.6</sub>	0.3	44.8	5	23	99.8
17	Mo <sub>12</sub> Cu <sub>3.3</sub> V <sub>5.5</sub> W <sub>1.2</sub> Sb <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.6</sub>	3.3	9.6	5	25	83.7
18	Mo <sub>12</sub> Cu <sub>0.8</sub> V <sub>5.5</sub> W <sub>1.2</sub> Sb <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.3</sub>	0.8	10.2	5	25	86.0
19	Mo <sub>12</sub> Cu <sub>3.0</sub> V <sub>3.0</sub> Co <sub>1.0</sub> Si <sub>1.0</sub>	3.0	8.1	5	23	75.4
20	Mo <sub>12</sub> Cu <sub>3.0</sub> V <sub>3.0</sub> Co <sub>1.0</sub> Si <sub>1.0</sub>	3.0	8.1	5	31	85.4

[0176]

[0177] (实施例1~15、比较例1~8)

[0178] <多层中的丙烯醛的气相催化氧化反应>

[0179] 将上述得到的催化剂以形成具有表2、表3所示层高比的催化剂层的方式填充至以管轴方向成为铅直的方式设置的长度4000mm、内径25mm的不锈钢制反应管中。需要说明的是,在将不锈钢制反应管用熔融硝酸盐加热的状态下进行填充。在填充后,将下述反应气体组成(B)所示组成的反应气体以1800h<sup>-1</sup>的空间速度(STP)导入至不锈钢制反应管中,进行丙烯醛的气相催化氧化反应。需要说明的是,关于各催化剂层的层高和全部催化剂层的层高,在每次填充各催化剂时,利用尺子测定从反应管的上端起至所填充的催化剂为止的空间长度来求出上述层高。具体而言,将长条的尺子逐渐从反应管的上端插入,根据尺子前端抵接于催化剂时的刻度来测定空间长度。

[0180] 反应气体组成(B)

	丙烯醛	8 体积%
[0181]	氧气	10 体积%
	水蒸气	35 体积%
	氮气	47 体积%

[0182] [评价]

[0183] 按照下述方法,针对在实施例1~15、比较例1~8中进行的丙烯醛的气相催化氧化反应中,在反应开始后自丙烯醛转化率(ACR转化率)达到99.3~99.7%起24小时后的反应温度(初始反应温度)、其后以将丙烯醛转化率维持至99.3~99.7%的方式持续反应并经过8000小时的时间点的反应温度、以及各个时间点的丙烯酸收率(AA收率)进行评价。将评价结果示于表2、表3。

[0184] 此处,反应温度是指作为热介质的熔融盐的温度、具体为全部催化剂层的层长的中间部附近的热介质的温度,使用K热电偶来测定。

[0185] 丙烯酸收率(AA收率)利用下式来定义:

[0186] 丙烯酸收率(摩尔%) = (所生成的丙烯酸的摩尔数/所供给的丙烯醛的摩尔数) × 100

[0187] 需要说明的是,初始的丙烯酸收率如下计算:供给含丙烯醛的气体,在自以丙烯醛转化率达到99.3%~99.7%的范围内的方式调节热介质温度起24小时后,利用气相色谱法对从气体出口侧排出的气体组成进行定量分析,根据所得气体的组成,利用上述丙烯酸收率的式子来计算。8000小时后的丙烯酸收率如下计算:边以丙烯醛转化率达到99.3%~99.7%的范围内的方式适当调节热介质温度边进行反应,针对在自供给含丙烯醛的气体起8000小时后从气体出口侧排出的气体组成,与上述同样地分析来计算。

[0188] 在表2、表3中,“层高比”一栏中,从左到右按照从气体入口侧朝着气体出口侧配置的顺序用“/”来区分记载催化剂的种类和基于该催化剂的催化剂层长度。另外,在表2、3中,“向全部催化剂层中填充的催化剂之中活性最高的催化剂”一栏记载向全部催化剂层中填充的催化剂之中活性最高的催化剂的构成。另外,关于“向全部催化剂层中填充的催化剂之中活性最高的催化剂”,在符合本发明所述的催化剂X的情况下(即,催化活性成分的Cu含量相对于12摩尔Mo为0.8摩尔以下,且催化活性成分的比表面积为 $15\text{m}^2/\text{g} \sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 的情况)下,在“催化剂X”一栏中标记为“O”,在“活性最高的催化剂”不符合本发明所述的催化剂X的情况下,在“催化剂X”一栏中标记为“×”。

[0189] [表2]

[0190]

	层高比 [mm] (气体入口侧/气体出口侧)	全部催化剂层中填充的催化剂之活性最高的催化剂							反应结果			
		催化剂编号	催化活性成分的金属元素组成	Cu量 [vs. 1.2Mo]	比表面积 [m <sup>2</sup> /g]	催化剂 X	层高 [%]	担载率 [%]	经时 [h]	反应温度 [°C]	ACR 转化率 [%]	AA 收率 [%]
比较例 1	(1) 900 / (2) 1900	2	Mo <sub>1.2</sub> Cu <sub>1.5</sub> V <sub>3.5</sub> W <sub>1.2</sub> Sb <sub>0.5</sub>	1.5	9.9	x	67.9	30	初始 8000	265 295	99.7 99.3	93.5 92.5
实施例 1	(1) 900 / (2) 1700 / (4) 200	4	Mo <sub>1.2</sub> V <sub>3.4</sub> Nb <sub>1.3</sub> Sb <sub>1.2</sub>	0.0	23.7	○	7.1	23	初始 8000	257 271	99.6 99.5	94.4 94.3
比较例 2	(1) 900 / (2) 1700 / (5) 200	5	Mo <sub>1.2</sub> V <sub>3.4</sub> Nb <sub>1.3</sub> Sb <sub>1.2</sub>	0.0	11.3	x	7.1	23	初始 8000	264 294	99.5 99.5	93.1 92.1
实施例 2	(1) 1000 / (2) 1600 / (6) 200	6	Mo <sub>1.2</sub> Cu <sub>0.3</sub> V <sub>3.6</sub> Nb <sub>1.5</sub> Sb <sub>1.2</sub>	0.3	27.7	○	7.1	23	初始 8000	258 274	99.3 99.6	94.0 94.0
实施例 3	(1) 1000 / (2) 1600 / (7) 200	7	Mo <sub>1.2</sub> V <sub>3.4</sub> Nb <sub>1.3</sub> Sb <sub>3.1</sub>	0.0	18.9	○	7.1	23	初始 8000	261 283	99.3 99.3	94.2 93.4
实施例 4	(1) 900 / (2) 1700 / (8) 200	8	Mo <sub>1.2</sub> V <sub>3.4</sub> Nb <sub>1.5</sub> Te <sub>2.0</sub>	0.0	19.5	○	7.1	23	初始 8000	258 273	99.7 99.3	94.7 94.6
实施例 5	(1) 900 / (2) 1700 / (9) 200	9	Mo <sub>1.2</sub> V <sub>3.2</sub> Nb <sub>1.5</sub> Te <sub>1.7</sub>	0.0	15.1	○	7.1	23	初始 8000	262 286	99.3 99.5	94.4 93.4
实施例 6	(1) 900 / (2) 1700 / (10) 200	10	Mo <sub>1.2</sub> Cu <sub>0.5</sub> V <sub>4.2</sub> W <sub>0.5</sub> Sb <sub>1.0</sub>	0.5	17.6	○	7.1	23	初始 8000	262 283	99.7 99.3	93.7 92.6
实施例 7	(1) 900 / (2) 1700 / (11) 200	11	Mo <sub>1.2</sub> Cu <sub>0.6</sub> V <sub>4.2</sub> W <sub>0.5</sub> Sb <sub>1.0</sub>	0.6	17.5	○	7.1	23	初始 8000	262 285	99.6 99.3	93.6 92.6
实施例 8	(1) 900 / (2) 1700 / (12) 200	12	Mo <sub>1.2</sub> Cu <sub>0.6</sub> V <sub>4.2</sub> W <sub>0.5</sub> Sb <sub>1.0</sub>	0.8	17.3	○	7.1	23	初始 8000	262 288	99.5 99.6	93.5 92.5
比较例 3	(1) 900 / (2) 1700 / (13) 200	13	Mo <sub>1.2</sub> Cu <sub>1.0</sub> V <sub>4.2</sub> W <sub>0.5</sub> Sb <sub>1.0</sub>	1.0	17.2	x	7.1	23	初始 8000	262 289	99.6 99.6	93.2 92.2

[0191] [表3]

[0192]

	层高比 [mm]	全部催化剂层中填充的催化剂之中活性最高的催化剂							反应结果			
		催化剂编号	催化活性成分的金属元素组成	Cu量 [vs. 1.2Mo]	比表面积 [m <sup>2</sup> /g]	催化剂 X	层高 [%]	担载率 [%]	经时 [h]	反应温度 [°C]	ACR 转化率 [%]	AA 收率 [%]
比较例 4	(1) 900 / (2) 1700 / (14) 200	14	Mo <sub>12</sub> Cu <sub>0.5</sub> V <sub>4.2</sub> W <sub>0.5</sub> Sb <sub>1.0</sub>	0.5	12.9	X	7.1	23	初始	264	99.7	93.4
									8000	296	99.3	92.3
实施例 9	(1) 1100 / (2) 1500 / (15) 200	15	Mo <sub>12</sub> V <sub>4.5</sub> W <sub>0.6</sub>	0.0	37.5	O	7.1	23	初始	259	99.4	93.2
									8000	280	99.7	93.0
比较例 5	(1) 1100 / (2) 1500 / (16) 200	16	Mo <sub>12</sub> Cr <sub>0.3</sub> V <sub>4.5</sub> W <sub>0.6</sub>	0.3	44.8	X	7.1	23	初始	258	99.5	92.6
									8000	293	99.3	91.9
比较例 6	(1) 900 / (2) 1700 / (3) 200	3	Mo <sub>12</sub> Cu <sub>1.5</sub> V <sub>5.5</sub> W <sub>1.2</sub> Sb <sub>0.5</sub>	1.5	9.9	X	7.1	40	初始	263	99.6	93.0
									8000	288	99.6	92.1
实施例 10	(1) 1100 / (2) 800 / (10) 900	10	Mo <sub>12</sub> Cu <sub>0.5</sub> V <sub>4.2</sub> W <sub>0.5</sub> Sb <sub>1.0</sub>	0.5	17.6	O	32.1	23	初始	250	99.6	93.5
									8000	277	99.3	92.5
实施例 11	(1) 1100 / (2) 1000 / (10) 700	10	Mo <sub>12</sub> Cu <sub>0.5</sub> V <sub>4.2</sub> W <sub>0.5</sub> Sb <sub>1.0</sub>	0.5	17.6	O	25.0	23	初始	252	99.5	93.7
									8000	278	99.5	92.6
实施例 12	(1) 900 / (2) 1830 / (15) 70	15	Mo <sub>12</sub> V <sub>4.5</sub> W <sub>0.6</sub>	0.0	37.5	O	2.5	23	初始	264	99.3	93.5
									8000	293	99.3	92.6
实施例 13	(1) 900 / (2) 1800 / (4) 100	4	Mo <sub>12</sub> V <sub>3.6</sub> Nb <sub>1.5</sub> Sb <sub>1.2</sub>	0.0	23.7	O	3.6	23	初始	263	99.7	93.6
									8000	286	99.6	92.8
实施例 14	(1) 900 / (2) 1700 / (4) 200 / (2) 100	4	Mo <sub>12</sub> V <sub>3.6</sub> Nb <sub>1.5</sub> Sb <sub>1.2</sub>	0.0	23.7	O	6.9	23	初始	257	99.7	94.2
									8000	271	99.7	93.8
实施例 15	(1) 900 / (2) 1600 / (4) 200 / (2) 100	4	Mo <sub>12</sub> V <sub>3.6</sub> Nb <sub>1.5</sub> Sb <sub>1.2</sub>	0.0	23.7	O	7.1	23	初始	258	99.6	94.2
									8000	273	99.4	93.7
比较例 7	(17) 800 / (18) 2200	18	Mo <sub>12</sub> Cu <sub>0.5</sub> V <sub>5.5</sub> W <sub>1.2</sub> Sb <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.3</sub>	0.8	10.2	X	73.3	25	初始	262	99.3	92.9
									8000	290	99.4	92.4
比较例 8	(19) 1400 / (20) 1400	20	Mo <sub>12</sub> Cu <sub>3.0</sub> V <sub>3.0</sub> Co <sub>1.0</sub> Si <sub>1.0</sub>	3.0	8.1	X	50.0	31	初始	273	99.6	93.3
									8000	306	99.3	92.0

[0193] 由表2、3可知：根据实施例1~15，关于反应温度，初始和经过8000小时后的反应温度差小，由此抑制催化剂的经时劣化，由此可推测：催化剂层的温度上升受到抑制。另外可

知:在实施例1~15中,将初始的丙烯酸收率设为93.5%以上,能够抑制初始和经过8000小时后的丙烯酸收率的降低。

[0194] 因而可知:将包含不含Cu或含有少量Cu且具有特定比表面积催化活性成分x的催化剂设置于全部催化剂层之中的气体出口侧的特定的全部区域或部分区域时,能够实现丙烯酸收率的提高和催化剂的长寿命化。

[0195] 本申请基于2020年1月14日申请的日本专利申请号第2020-003870号,通过参照其公开内容而将其整体援引至本说明书中。

[0196] 附图标记说明

[0197] 10固定床反应器的反应管、

[0198] 11催化剂层最前端部、

[0199] 12催化剂层最后端部、

[0200] 21全部催化剂层、

[0201] 22包含与催化剂X不同种类的催化剂的催化剂层、

[0202] 23包含催化剂X的催化剂层、

[0203] 24包含与催化剂X不同种类的催化剂的催化剂层、

[0204] 31从催化剂层最后端部起朝着气体入口侧至全部催化剂层的长度的30%为止的区域、

[0205] L区域31的端部。

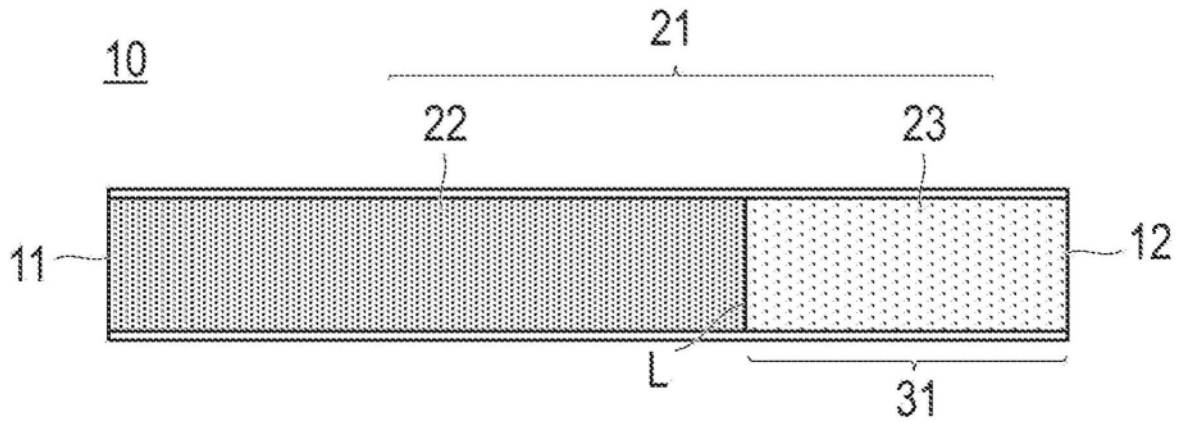


图1

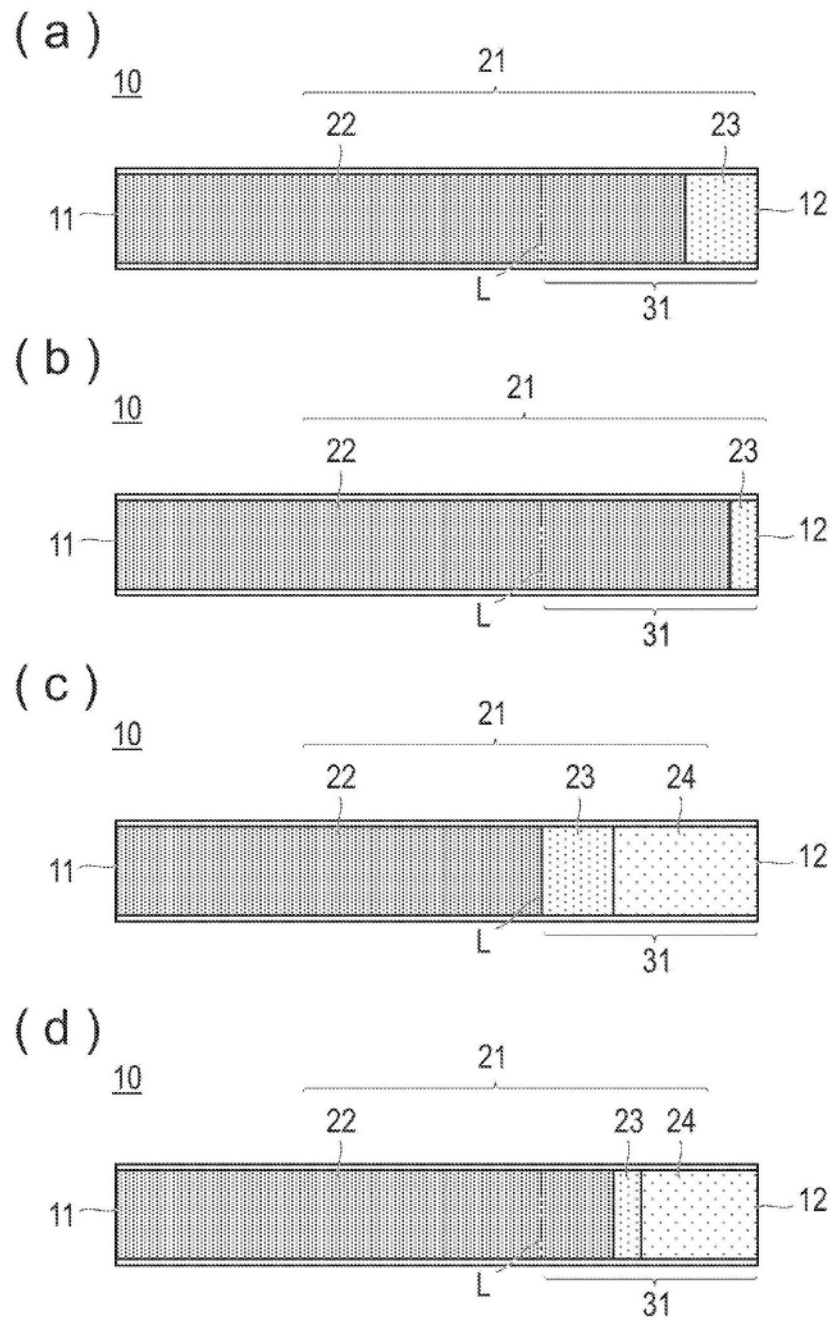


图2