



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118338962 A

(43) 申请公布日 2024. 07. 12

(21) 申请号 202280079252.0

(22) 申请日 2022.11.29

(30) 优先权数据

2021-193719 2021.11.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.05.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/043923 2022.11.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/100856 JA 2023.06.08

(71) 申请人 日本化药株式会社

地址 日本

(72) 发明人 奥村成喜 香川主 保田将吾

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

专利代理师 胡嵩麟 王海川

(51) Int.Cl.

B01J 23/887 (2006.01)

B01J 35/69 (2024.01)

B01J 35/64 (2024.01)

B01J 35/61 (2024.01)

C07B 61/00 (2006.01)

C07C 45/35 (2006.01)

C07C 47/22 (2006.01)

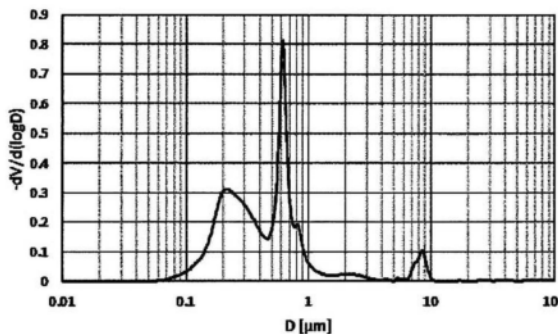
权利要求书1页 说明书24页 附图1页

(54) 发明名称

催化剂和使用该催化剂的化合物的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种催化剂,所述催化剂在利用压汞法测定的孔分布(-dV/d(logD) vs D)中,在孔径0.45 μm~10.0 μm的范围内和孔径0.040 μm~0.45 μm的范围内各自具有至少一个峰,并且在将孔径0.45 μm~10.0 μm的范围内的-dV/d(logD)的最大值设为A、将孔径0.040 μm~0.45 μm的范围内的-dV/d(logD)的最大值设为B的情况下,(B/A)为0.20以上且13.0以下(V表示每单位样品重量的被压入的汞的体积(单位:mL/g),D表示孔径(单位:μm),logD表示D的自然对数,-dV/d(logD)表示用孔径的对数对特定孔径范围内的累积孔体积进行微分而得到的值的相反数)。



1. 一种催化剂,其中,
 在利用压汞法测定的所述催化剂的孔分布 ($-dV/d(\log D)$ vs D) 中,在孔径 $0.45\mu\text{m} \sim 10.0\mu\text{m}$ 的范围内和孔径 $0.040\mu\text{m} \sim 0.45\mu\text{m}$ 的范围内各自具有至少一个峰,并且
 在将孔径 $0.45\mu\text{m} \sim 10.0\mu\text{m}$ 的范围内的 $-dV/d(\log D)$ 的最大值设为A、将孔径 $0.040\mu\text{m} \sim 0.45\mu\text{m}$ 的范围内的 $-dV/d(\log D)$ 的最大值设为B的情况下, (B/A) 为0.20以上且13.0以下,
 (V 表示每单位样品重量的被压入的汞的体积(单位:mL/g), D 表示孔径(单位: μm), $\log D$ 表示 D 的自然对数, $-dV/d(\log D)$ 表示用孔径的对数对特定孔径范围内的累积孔体积进行微分而得到的值的相反数)。
2. 根据权利要求1所述的催化剂,其中,所述催化剂的累积比表面积小于 $5\text{m}^2/\text{g}$ 。
3. 根据权利要求1或2所述的催化剂,其中,所述催化剂包含钼、铋和铁。
4. 根据权利要求3所述的催化剂,其中,所述催化剂具有由下式(1)表示的催化剂组成,

$$\text{Mo}_{a_1}\text{Bi}_{b_1}\text{Ni}_{c_1}\text{Co}_{d_1}\text{Fe}_{e_1}\text{X}_{f_1}\text{Y}_{g_1}\text{Z}_{h_1}\text{O}_{i_1}\cdots\cdots(1)$$
 (在式中, Mo 、 Bi 、 Ni 、 Co 和 Fe 分别表示钼、铋、镍、钴和铁, X 表示选自钨、铋、锡、锌、铬、锰、镁、硅、铝、铈和钛中的至少一种元素, Y 表示选自钠、钾、铯、铷、和铊中的至少一种元素, Z 表示属于元素周期表第1族~第16族并且选自除了上述 Mo 、 Bi 、 Ni 、 Co 、 Fe 、 X 和 Y 以外的元素中的至少一种元素, a_1 、 b_1 、 c_1 、 d_1 、 e_1 、 f_1 、 g_1 、 h_1 和 i_1 分别表示钼、铋、镍、钴、铁、 X 、 Y 、 Z 和氧的原子数,当 $a_1=12$ 时,满足 $0 < b_1 \leq 7$ 、 $0 \leq c_1 \leq 10$ 、 $0 < d_1 \leq 10$ 、 $0 < c_1 + d_1 \leq 20$ 、 $0 < e_1 \leq 5$ 、 $0 \leq f_1 \leq 2$ 、 $0 \leq g_1 \leq 3$ 、 $0 \leq h_1 \leq 5$, i_1 为根据各元素的氧化态确定的值。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的催化剂,其中,所述催化剂负载于惰性载体上。
6. 根据权利要求5所述的催化剂,其中,所述惰性载体为二氧化硅和/或氧化铝。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的催化剂,其中,所述催化剂用于制造不饱和醛化合物、不饱和羧酸化合物或共轭二烯化合物。
8. 一种不饱和醛化合物、不饱和羧酸化合物或共轭二烯化合物的制造方法,其中,所述制造方法使用了权利要求1至7中任一项所述的催化剂。
9. 根据权利要求8所述的制造方法,其中,所述不饱和醛化合物为丙烯醛,所述不饱和羧酸化合物为丙烯酸,所述共轭二烯化合物为丁二烯。

催化剂和使用该催化剂的化合物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高活性且能够以高收率得到目标产物的新型催化剂,特别是涉及在以氧化的方式制造不饱和醛、不饱和羧酸或共轭二烯时,即使在催化剂活性高的区域中也能稳定且高收率地制造的催化剂。

背景技术

[0002] 在工业上广泛地实施以丙烯、异丁烯、叔丁醇等作为原料制造相应的不饱和醛、不饱和羧酸的方法、由丁烯类制造1,3-丁二烯的气相催化氧化方法,使用以铋和钼作为主要成分的复合金属氧化物催化剂是本领域技术人员公知的。

[0003] 特别是,关于以丙烯、异丁烯、叔丁醇等作为原料制造相应的不饱和醛、不饱和羧酸的方法,作为提高其收率的手段,进行了大量报道(例如专利文献1、2等)。即使使用如上所述的手段进行改良,在通过丙烯、异丁烯、叔丁醇等的部分氧化反应制造相应的不饱和醛和/或不饱和羧酸中也要求进一步改善收率。例如,目标产物的收率影响制造所需的丙烯、异丁烯、叔丁醇等的使用量,对制造成本有很大影响。

[0004] 另外,为了提高催化剂本身的生产率并降低催化剂的成本,在使在调配工序中混合各种催化剂原料而得到的母液干燥时使用喷雾干燥器,这对于本领域技术人员而言是公知的。在得到上述复合金属氧化物催化剂的情况下,作为除了利用喷雾干燥器的干燥以外的方法,可以列举使母液蒸发干燥或凝胶化的方法,但工序后的半成品为增稠或固化的状态,作为工业规模的制法,难以处理,催化剂的成本也有变高的倾向。

[0005] 如专利文献3那样,在上述复合金属氧化物中,通常流通的催化剂的比表面积为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上。在比表面积小于 $5\text{m}^2/\text{g}$ 的情况下,比表面积小,原料与催化剂的接触面积变小,因此反应率降低,结果目标产物的收率降低。作为增大比表面积的方法,考虑了将总孔体积中的小的孔径的孔体积的比例增大。例如,在专利文献4中,通过使总孔体积中由较小的孔径所占的孔体积的比例增大,从而使收率提高。但是,在通过减小孔径来增大比表面积的情况下,催化剂的内部的孔隙率增加,结果催化剂的强度可能变差。当催化剂的强度弱时,填充于反应管时催化剂的一部分缺失等,不耐实用、或者填充时需要谨慎操作,操作效率变差,这对于本领域技术人员而言是公知的。

[0006] 因此,为了提高强度,通常使用强度助剂,但由于强度助剂自身的成本增加、投入工序的繁杂度,期望即使没有强度助剂也具有高强度的催化剂。作为在不使用强度助剂的情况下提高强度的方法,例如,专利文献5中记载了通过操作利用旋转造粒法进行造粒时的相对离心加速度从而制造强度高的催化剂的方法。但是,就该方法而言,虽然获得了高强度,但没有获得所期望的水平的收率。即,现状是无法实现填充时能够保持所需要的强度、不含强度助剂、低成本且收率高的高性能的催化剂。

[0007] 另外,累积孔体积(参见专利文献4)、或者特定的孔径范围中的累积孔体积的比率与催化剂性能的关系(参见专利文献3)是公知的。在此,汞孔隙率测定不仅可以获得累积孔体积,也可以获得与将纵轴设为 $-dV/d(\log D)$ 、横轴设为 D 的孔分布有关的信息。在此, V 为每

单位样品重量的被压入的汞的体积(单位:mL/g),D为孔径(单位: μm), $\log D$ 为D的自然对数,d为微分符号。孔分布中的 $-dV/d(\log D)$ 表示孔径为D的孔的孔体积,在孔分布中分布形状陡峭的情况下,与分布形状宽的情况相比,可以说孔径集中于D的孔多。同样地,如果在孔分布中纵轴的 $-dV/d(\log D)$ 高,则与 $-dV/d(\log D)$ 低的情况相比,可以说孔径集中于D的孔多。目前为止,尚未获得下述见解,即:与这样的孔分布的形状、范围有关的信息与催化剂性能处于何种关系;前述信息在何种数值范围内时能够提高催化剂性能。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:国际公开第2016/136882号

[0011] 专利文献2:日本特开2017-024009号公报

[0012] 专利文献3:日本特公平06-007924号公报

[0013] 专利文献4:日本专利第6447327号公报

[0014] 专利文献5:日本专利第5970542号公报

发明内容

[0015] 发明所要解决的问题

[0016] 本发明提出选择性和目标产物的收率高的催化剂。

[0017] 用于解决问题的手段

[0018] 根据本发明人的研究,尤其着眼于孔径 $0.45\mu\text{m} \sim 10.0\mu\text{m}$ 的孔体积的分布($-dV/d(\log D)$ vs D)和孔径 $0.040\mu\text{m} \sim 0.45\mu\text{m}$ 的孔体积的分布,研究了催化剂的组成、制造方法,结果发现,在将孔径 $0.45\mu\text{m} \sim 10.0\mu\text{m}$ 的范围内的 $-dV/d(\log D)$ 的最大值设为A、将孔径 $0.040\mu\text{m} \sim 0.45\mu\text{m}$ 的范围内的 $-dV/d(\log D)$ 的最大值设为B的情况下,(B/A)处于特定的范围内的情况下,能够实现高收率,从而完成了本发明。本发明人还发现,由此即使是小于 $5\text{m}^2/\text{g}$ 这样的比表面积小的催化剂,也能耐受充分使用。

[0019] 即,本发明涉及以下1)~9)。

[0020] 1)一种催化剂,其中,在利用压汞法测定的所述催化剂的孔分布($-dV/d(\log D)$ vs D)中,在孔径 $0.45\mu\text{m} \sim 10.0\mu\text{m}$ 的范围和孔径 $0.040 \sim 0.45\mu\text{m}$ 的范围内各自具有至少一个峰,并且

[0021] 在将孔径 $0.45\mu\text{m} \sim 10.0\mu\text{m}$ 的范围内的 $-dV/d(\log D)$ 的最大值设为A、将孔径 $0.040\mu\text{m} \sim 0.45\mu\text{m}$ 的范围内的 $-dV/d(\log D)$ 的最大值设为B的情况下,(B/A)为0.20以上且13.0以下,

[0022] (V表示每单位样品重量的被压入的汞的体积(单位:mL/g),D表示孔径(单位: μm), $\log D$ 表示D的自然对数, $-dV/d(\log D)$ 表示用孔径的对数对特定孔径范围内的累积孔体积进行微分而得到的值的相反数)。

[0023] 2)根据上述1)所述的催化剂,其中,所述催化剂的累积比表面积小于 $5\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0024] 3)根据上述1)或2)所述的催化剂,其中,所述催化剂包含钼、铋和铁。

[0025] 4)根据上述3)所述的催化剂,其中,所述催化剂具有由下式(1)表示的催化剂组成。

[0026] $\text{Mo}_{a1}\text{Bi}_{b1}\text{Ni}_{c1}\text{Co}_{d1}\text{Fe}_{e1}\text{X}_{f1}\text{Y}_{g1}\text{Z}_{h1}\text{O}_{i1} \cdots \cdots (1)$

[0027] (在式中,Mo、Bi、Ni、Co和Fe分别表示钼、铋、镍、钴和铁,X表示选自钨、铋、锡、锌、铬、锰、镁、硅、铝、铈和钛中的至少一种元素,Y表示选自钠、钾、铯、铷、和铊中的至少一种元素,Z表示属于周期表的第1族~第16族并且选自除了上述Mo、Bi、Ni、Co、Fe、X和Y以外的元素中的至少一种元素,a₁、b₁、c₁、d₁、e₁、f₁、g₁、h₁和i₁分别表示钼、铋、镍、钴、铁、X、Y、Z和氧的原子数,在设a₁=12时,满足 $0 < b_1 \leq 7$ 、 $0 \leq c_1 \leq 10$ 、 $0 < d_1 \leq 10$ 、 $0 < c_1 + d_1 \leq 20$ 、 $0 < e_1 \leq 5$ 、 $0 \leq f_1 \leq 2$ 、 $0 \leq g_1 \leq 3$ 、 $0 \leq h_1 \leq 5$,i₁为根据各元素的氧化态确定的值。)

[0028] 5) 根据上述1)至4)中任一项所述的催化剂,其中,所述催化剂负载于惰性载体上。

[0029] 6) 根据上述5)所述的催化剂,其中,所述惰性载体为二氧化硅和/或氧化铝。

[0030] 7) 根据上述1)至6)中任一项所述的催化剂,其中,所述催化剂用于制造不饱和醛化合物、不饱和羧酸化合物、或共轭二烯化合物。

[0031] 8) 一种不饱和醛化合物、不饱和羧酸化合物、或共轭二烯化合物的制造方法,其中,所述制造方法使用了上述1)至7)中任一项所述的催化剂。

[0032] 9) 根据上述8)所述的制造方法,其中,所述不饱和醛化合物为丙烯醛,所述不饱和羧酸化合物为丙烯酸,所述共轭二烯化合物为丁二烯。

[0033] 发明效果

[0034] 本发明的催化剂在气相催化氧化反应中在保持充分的机械强度的同时对原料转化率的提高以及收率提高非常有效。

附图说明

[0035] 图1为表示本发明(实施例2)的孔分布的图。

[0036] 图2为表示比较例1的孔分布的图。

具体实施方式

[0037] 本发明的催化剂的特征在于,在利用压汞法测定的孔体积分布(-dV/d(logD) vs D)中,在将孔径0.45 μ m~10.0 μ m的范围内的-dV/d(logD)的最大值设为A、将孔径0.040 μ m~0.45 μ m的范围内的-dV/d(logD)的最大值设为B的情况下,(B/A)为0.20以上且13.0以下。需要说明的是,V表示每单位样品重量的被压入的汞的体积(单位:mL/g),D表示孔径(单位: μ m),logD表示D的自然对数,d表示微分符号。

[0038] [孔径、孔体积的测定方法]

[0039] 本发明中的孔径、孔体积通过利用使用了孔隙率测定仪的压汞法进行测定而获得结果。在此,压汞法是指对表面张力高的汞施加压力而将其压入到固体表面的孔或间隙中,根据此时施加的压力与压入的汞体积的关系求出孔分布,并基于所述孔分布求出孔径和孔体积的方法。作为具体的测定方法,例如可以列举下述方法:在不对催化剂进行真空脱气等预处理的情况下,使用全自动孔分布测定装置(例如Anton Paar公司制造的压汞孔径分析装置Pore Master 60-GT),将重量约5g的试样放入池容积2cc的大池(10mm Φ ×6cm)中,将汞填充于池中,测定汞压和填充于孔中的汞的体积。将汞表面张力设定为480dyn/cm,将汞接触角设定为140°,在测定温度20°C、要测定的孔径的范围为0.0036 μ m~400 μ m的条件下进行测定。所有孔均视为圆筒型,使用在测定时施加的压力和Washburn公式进行分析,由此能够得到催化剂的各孔径的孔分布。

[0040] [累积比表面积测定方法]

[0041] 累积比表面积S在本发明中通过下述方式计算出:使用上述的压汞法的测定结果,假设所测定的所有孔为圆柱形,转换为比表面积分布(-dS/d(logD) vs D)后,在所有孔径范围内对其进行积分。具体而言,根据上述的孔分布(-dV/d(logD) vs D)的各孔径D的-dV/d(logD)的数值数据,由以下计算式计算出-dS/d(logD)。在下式中,Di是为了明示特定的孔径的计算式而记载的,下标i是指压汞法中的测定点的编号,从1开始至测定点的数量为止。

[0042] $-dS/d(\log D)_{D=D_i}$ (单位:m²/g) = $-dV/d(\log D)_{D=D_i}$ (单位:mL/g) ÷ 1000000 (单位:mL/m³) × 4 ÷ (Di (单位:μm) ÷ 1000000 (单位:μm/m))

[0043] 在测定的所有孔径范围内对以上述方式得到的-dS/d(logD)_{D=Di}进行积分、具体而言进行区分求积而进行计算,能够得到累积比表面积S(单位:m²/g)。区分求积的计算式如下所示。

$$[0044] \quad S = \sum \left[-\frac{dS}{d(\log D)_{D=D_i}} \times \{(\log D)_{D=D_{i-1}} - (\log D)_{D=D_{i+1}}\} \div 2 \right]$$

[0045] 在此,Σ[]是在对D测定的所有孔径范围的比表面积中省去i=1和最大值(即如上所述,压汞法中的测定点数)并取和的运算。将i=1和最大值的情况省去的原因在于,在i=1和最大值处,不存在相邻的数据(例如,在i=1的情况下,不存在成为(logD)_{D=D₀}的数据)。

[0046] [-dV/d(logD)]

[0047] 就本发明的催化剂而言,关于特定的孔径的范围内的-dV/d(logD)(单位:mL/g),具有特定的比率。V表示每单位样品重量的被压入的汞的体积(单位:mL/g),D表示孔径(单位:μm),因此-dV/d(logD)为用孔径的对数对特定的孔径范围内的累积孔体积进行微分而得到的值的相反数。即,-dV/d(logD)可认为是表示特定的孔径D的孔体积分布的指标。

[0048] 在本发明中,作为上述特定的范围,着眼于孔径0.45μm~10.0μm的范围和孔径0.040μm~0.45μm的范围。并且将孔径0.45μm~10.0μm的范围内的-dV/d(logD)的最大值设为A,将孔径0.040μm~0.45μm的范围内的-dV/d(logD)的最大值设为B。

[0049] [(B/A)]

[0050] 本发明的催化剂在孔分布(-dV/d(logD) vs D)中,在0.040μm~0.45μm的孔径范围内和0.45μm~10.0μm的孔径范围内各自具有至少一个峰,并且(B/A)为0.20以上且13.0以下。

[0051] 着眼于该孔径范围的优点在于位于0.040μm~0.45μm的孔径区域的来自一次粒子的孔和位于0.45μm~10.0μm的孔径区域的来自二次粒子的孔各自具有尖锐的孔分布形状,通过将各自的孔径区域中的最大值的比率控制在一定的范围,能够提高催化剂性能。换言之,着眼于该孔径范围的优点在于来自一次粒子的孔分布与来自二次粒子的孔分布为同等的分布形状,或者来自一次粒子的孔与来自二次粒子的孔为同等程度。目前为止,尚未从这样的观点考虑进行开发。即如上所述,现有技术通过增加孔径小于0.45μm的孔来提高作为催化剂的反应活性,但同时也使催化剂的机械强度降低。然而,本发明人通过适当地控制后述的调配工序和干燥工序,能够控制0.45μm~10.0μm的范围的孔分布,发现了作为催化剂具有充分的活性的同时机械强度也高的催化剂,还令人惊讶地发现,该催化剂具有高的选择率,从而完成了本发明。在此,前述来自一次粒子的孔的形状和孔径来源于在后述的调配工序中形成于调配液中的分散粒子,前述来自二次粒子的孔的形状和孔径来源于在后述的

干燥工序中形成的催化剂前体。即,本发明通过在调配工序和干燥工序中进行后述这样的控制,从而分别调节一次粒子的孔分布及二次粒子的孔分布,呈现出所期望的催化剂性能。另外,(B/A)为0.20以上且13.0以下这样的数值范围也是通过组成和制造方法的研究得到的,是已知的催化剂无法满足的数值范围。其原因在于,由于通过后述的调配工序和干燥工序的控制才首次实现的特异的孔分布形状,因此本发明的催化剂具有以往被认为是无法使用的特征。

[0052] 作为(B/A)的上限,按优选的顺序为10.0、8.0、6.0、4.0、2.0、1.8、1.7、1.6、1.5、1.2、1.0,特别优选为0.9。另外,作为下限,按优选的顺序为0.3、0.4、0.5,特别优选为0.6。因此,作为(B/A)的范围,按优选的顺序为0.2以上且10.0以下、0.2以上且8.0以下、0.2以上且6.0以下、0.2以上且4.0以下、0.2以上且2.0以下、0.2以上且1.8以下、0.2以上且1.7以下、0.2以上且1.6以下、0.3以上且1.5以下、0.4以上且1.2以下、0.5以上且1.0以下,最优选的范围为0.6以上且0.9以下。

[0053] 需要说明的是,作为孔径 $0.45\mu\text{m} \sim 4.0\mu\text{m}$ 的范围内的 $-dV/d(\log D)$ 的最大值(A)的优选范围,为0.01以上且1.90以下,进一步优选的上限依次为1.75、1.50、1.25、1.00,特别优选为0.90。另外,作为下限,按进一步优选的顺序为0.02、0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30,特别优选为0.35。因此,作为更优选的范围,依次为0.02以上且1.90以下、0.05以上且1.90以下、0.10以上且1.90以下、0.15以上且1.75以下、0.20以上且1.50以下、0.25以上且1.25以下、0.30以上且1.00以下,最优选的范围为0.35以上且0.90以下。

[0054] 作为 $0.040\mu\text{m} \sim 0.45\mu\text{m}$ 的范围内的 $-dV/d(\log D)$ 的最大值(B)的优选范围,为0.01以上且1.00以下,进一步优选的上限依次为0.90、0.80、0.70、0.60,特别优选为0.50。另外,作为下限,按进一步优选的顺序为0.05、0.10、0.15、0.18、0.19、0.20,特别优选为0.23。因此,作为更优选的范围,依次为0.05以上且1.00以下、0.10以上且1.00以下、0.15以上且0.90以下、0.18以上且0.80以下、0.19以上且0.70以下、0.20以上且0.60以下,最优选的范围为0.23以上且0.50以下。

[0055] [(D/C)]

[0056] 本发明的催化剂在微分孔体积分布(dV/dD vs D)中,在 $0.040\mu\text{m} \sim 0.30\mu\text{m}$ 的孔径范围内和 $0.30\mu\text{m} \sim 10.0\mu\text{m}$ 的孔径范围内各自具有至少一个峰,并且将 $0.30\mu\text{m} \sim 10.0\mu\text{m}$ 的孔径范围中的 dV/dD 的最大值设为C、将 $0.040\mu\text{m} \sim 0.30\mu\text{m}$ 的孔径范围中的 dV/dD 的最大值设为D时,(D/C)为0.01以上且1000.00以下的情况是优选的。需要说明的是,V为每单位样品重量的被压入的汞的体积(单位:mL/g),D为孔径(单位: μm),d表示微分符号。另外, dV/dD 的单位为 $\text{mL}/(\text{g} \cdot \mu\text{m})$ 。

[0057] 作为(D/C)的上限,按优选的顺序为500.00、100.00、75.00、50.00、25.00、10.00、5.00、4.50,特别优选为4.20。另外,作为下限,按优选的顺序为0.05、0.10、0.20、0.30,特别优选为0.40。因此,作为范围,按更优选的顺序为0.01以上且500.00以下、0.01以上且100.00以下、0.01以上且75.00以下、0.01以上且50.00以下、0.05以上且25.00以下、0.10以上且10.00以下、0.20以上且5.00以下、0.30以上且4.50以下,最优选的范围为0.40以上且4.20以下。

[0058] 作为 $0.30\mu\text{m} \sim 10.0\mu\text{m}$ 的范围中的 dV/dD 的最大值(C)的优选范围,为0.01以上且100.00以下,进一步优选的上限依次为50.00、10.00、5.00、2.50、1.20、1.10、1.00、0.90、

0.80、0.70,特别优选为0.65。另外,作为下限,按进一步优选的顺序为0.02、0.05,特别优选为0.06。因此,作为更优选的范围,依次为0.01以上且50.00以下、0.01以上且10.00以下、0.01以上且5.00以下、0.01以上且2.50以下、0.01以上且1.20以下、0.01以上且1.10以下、0.01以上且1.00以下、0.01以上且0.90以下、0.02以上且0.80以下、0.05以上且0.70以下,最优选的范围为0.06以上且0.65以下。

[0059] 作为孔径 $0.040\mu\text{m} \sim 0.30\mu\text{m}$ 的范围的 dV/dD 的最大值(D)的优选范围,为0.01以上且100.00以下,进一步优选的上限依次为50.00、10.00、5.00、2.50、1.90、1.50、1.00、0.75、0.50,特别优选为0.45。另外,作为下限,按进一步优选的顺序为0.02、0.05、0.10、0.15、0.20、0.25,特别优选为0.30。因此,作为更优选的范围,依次为0.01以上且50.00以下、0.01以上且10.00以下、0.01以上且5.00以下、0.02以上且2.50以下、0.05以上且1.90以下、0.10以上且1.50以下、0.15以上且1.00以下、0.20以上且0.75以下、0.25以上且0.50以下,最优选的范围为0.30以上且0.45以下。

[0060] [(F/E)]

[0061] 本发明的催化剂在差分孔体积分布(dV vs D)中,在 $0.040\mu\text{m} \sim 0.35\mu\text{m}$ 的孔径范围内和 $0.35\mu\text{m} \sim 100.0\mu\text{m}$ 的孔径范围内各自具有至少一个峰,并且将 $0.35\mu\text{m} \sim 100.0\mu\text{m}$ 的孔径范围中的 dV 的最大值设为E、将 $0.040\mu\text{m} \sim 0.35\mu\text{m}$ 的孔径范围中的 dV 的最大值设为F时,(F/E)为0.23以上且1000.00以下的情况是优选的。需要说明的是, dV 表示利用压汞法测定的各测定区间中的单位样品重量的汞压入体积(单位:mL/g)。

[0062] 作为(F/E)的上限,按优选的顺序为500.00、100.00、75.00、50.00、25.00、10.00、5.00、4.50、3.00、2.50,特别优选为2.35。另外,作为下限,按优选的顺序为0.25、0.30、0.40、0.50,特别优选为0.54。因此,作为(F/E)的更优选的范围,依次为0.23以上且500.00以下、0.23以上且100.00以下、0.23以上且75.00以下、0.23以上且50.00以下、0.23以上且25.00以下、0.23以上且10.00以下、0.25以上且5.00以下、0.30以上且4.50以下、0.40以上且3.00以下、0.50以上且2.50以下,最优选的范围为0.54以上且2.35以下。

[0063] 作为 $0.35\mu\text{m} \sim 100.0\mu\text{m}$ 的范围的 dV (E)的最大值的优选范围,为0.0001以上且0.5000以下,进一步优选的上限依次为0.2500、0.1000、0.0500、0.0250、0.0200、0.0150、0.0100、0.0050、0.0045、0.0040,特别优选为0.0035。另外,作为下限,按进一步优选的顺序为0.0002、0.0003,特别优选为0.0005。因此,作为范围,按更优选的顺序为0.0001以上且0.2500以下、0.0001以上且0.1000以下、0.0001以上且0.0500以下、0.0001以上且0.0250以下、0.0001以上且0.0200以下、0.0001以上且0.0150以下、0.0001以上且0.0100以下、0.0001以上且0.0050以下、0.0002以上且0.0045以下、0.0003以上且0.0040以下,最优选的范围为0.0005以上且0.0035以下。

[0064] 作为孔径 $0.040\mu\text{m} \sim 0.35\mu\text{m}$ 的范围的 dV (F)的最大值的优选范围,为0.0001以上且0.5000以下,进一步优选的上限依次为0.2500、0.1000、0.0500、0.0250、0.0200、0.0150、0.0100、0.0050、0.0040、0.0030,特别优选为0.0020。另外,作为下限,按进一步优选的顺序为0.0002、0.0005、0.0008、0.0010,特别优选为0.0012。因此,作为范围,按更优选的顺序为0.0001以上且0.2500以下、0.0001以上且0.1000以下、0.0001以上且0.0500以下、0.0001以上且0.0250以下、0.0001以上且0.0200以下、0.0001以上且0.0150以下、0.0002以上且0.0100以下、0.0005以上且0.0050以下、0.0008以上且0.0040以下、0.0010以上且0.0030以

下,最优选的范围为0.0012以上且0.0020以下。

[0065] [累积比表面积]

[0066] 就本发明的催化剂而言,累积比表面积小于 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 的情况是优选的。在现有技术中,累积比表面积小于 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 的催化剂的反应率降低,结果是存在收率降低的缺点,认为只要没有弥补该缺点的技术,则实现可能性不高。另一方面,如上文所述,累积比表面积小的催化剂可以期待催化剂的强度提高。本发明在上述(B/A)中采用特定的数值范围,从组成、制造方法的方面考虑实现了该范围,结果成功实现了即使累积比表面积小于 $5.0\text{m}^2/\text{g}$,也克服缺点,进而利用了其优点的催化剂。

[0067] 作为累积比表面积的优选上限,依次为 $4.5\text{m}^2/\text{g}$ 、 $4.0\text{m}^2/\text{g}$ 、 $3.5\text{m}^2/\text{g}$ 、 $3.3\text{m}^2/\text{g}$ 、 $3.0\text{m}^2/\text{g}$ 、 $2.7\text{m}^2/\text{g}$ 、 $2.5\text{m}^2/\text{g}$,特别优选为 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 。另外下限可以设想为约 $1.0\text{m}^2/\text{g}$,作为优选的下限,依次为 $1.1\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1.2\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1.3\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1.4\text{m}^2/\text{g}$,特别优选为 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 。因此,作为累积比表面积的优选范围,依次为 $1.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $4.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下、 $1.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $4.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下、 $1.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $3.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下、 $1.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $3.3\text{m}^2/\text{g}$ 以下、 $1.2\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $3.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下、 $1.3\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $2.7\text{m}^2/\text{g}$ 以下、 $1.4\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $2.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下,最优选为 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0068] 作为用于使孔体积参数变化的方法,可以列举调配工序中的pH的调节、干燥工序中的温度等的设定,特别有效的方法是调配工序中的pH的调节。

[0069] [pH的调节]

[0070] 即为下述方法:在通过将包含钼、铋和铁的各供给源化合物添加到溶剂或溶液中并进行一体化和加热而制成调配液的调配工序中,在投入铁原料前将调配液的pH调节至1.0~7.5的范围内。作为pH的调节方法,详细内容如后文所述,可以列举通过硝酸等的添加而降低pH的方法、或者通过氨水等的添加而提高pH的方法。

[0071] 作为调配液的pH的下限,更优选为1.5,按进一步优选的顺序为1.8、2.0、2.2、2.5、2.7、3.0、3.1、3.2、3.5、3.7、3.8、3.9。当调配液的pH低于3.0时,在调配液内产生沉淀物、凝胶,可能在后述的干燥工序的喷雾干燥器中在喷嘴内堵塞,但是如本发明这样通过控制喷雾条件和pH,能够使孔结构变化,并且能够避免喷雾的堵塞的问题。另外作为调配液的pH的上限,更优选为7.3,按进一步优选的顺序为7.0、6.7、6.5、6.3、6.1、6.0、5.9、5.8、5.5、5.3、5.0、4.8、4.5。即,作为调配液的pH的值的范围,按优选的顺序为1.5以上且7.3以下、1.5以上且7.0以下、1.8以上且6.7以下、2.0以上且6.5以下、2.2以上且6.3以下、2.5以上且6.1以下、2.7以上且6.0以下、3.0以上且5.9以下、3.1以上且5.8以下、3.2以上且5.5以下、3.5以上且5.3以下、3.7以上且5.0以下、3.8以上且4.8以下,最优选为3.9以上且4.5以下。在本发明中,有时即使在投入铁原料前不特别添加pH调节剂,也落入上述pH的范围内,但本发明的本质在于在投入铁原料前添加pH调节剂而将pH调节至上述范围内。

[0072] 关于pH调节剂,在降低pH的方法中,除了硝酸、硫酸、盐酸、草酸等本领域技术人员作为催化剂原料使用的通常用于调节pH的酸以外,只要在不改变后述的催化剂活性成分的元素组成的范围内,则也包含磷酸、硼酸、钼酸、硝酸铁等在煅烧后残留元素的pH调节剂,但最优选为硝酸。在提高pH的方法中,除了氨水、吡啶、碳酸铵水溶液等本领域技术人员作为催化剂原料使用的通常用于调节pH的碱以外,只要在不改变后述的催化剂活性成分的元素组成的范围内,则也包含氢氧化钾、氢氧化铯等在煅烧后残留元素的pH调节剂,但最优选为氨水。

[0073] 另外,在实施该方法的情况下,以在投入铁原料并搅拌后将铋原料投入调配液中的顺序制备浆料的方法为最优的实施方式。

[0074] 在滴加pH调节剂时,在以 $0.01\text{kw}/\text{m}^3 \sim 5.00\text{kw}/\text{m}^3$ 的搅拌功率进行搅拌的同时投入。作为搅拌功率的下限,优选为 $0.05\text{kw}/\text{m}^3$ 、 $0.10\text{kw}/\text{m}^3$ 、 $0.50\text{kw}/\text{m}^3$ 、 $1.00\text{kw}/\text{m}^3$,作为搅拌功率的上限,优选为 $4.50\text{kw}/\text{m}^3$ 、 $4.00\text{kw}/\text{m}^3$ 、 $3.50\text{kw}/\text{m}^3$ 、 $3.00\text{kw}/\text{m}^3$ 。即搅拌功率的范围按优选的顺序为 $0.05\text{kw}/\text{m}^3 \sim 4.50\text{kw}/\text{m}^3$ 、 $0.10\text{kw}/\text{m}^3 \sim 4.00\text{kw}/\text{m}^3$ 、 $0.50\text{kw}/\text{m}^3 \sim 3.50\text{kw}/\text{m}^3$,最优选为 $1.00\text{kw}/\text{m}^3 \sim 3.00\text{kw}/\text{m}^3$ 。

[0075] pH调节剂的滴加时间在1秒至5分钟之间。作为滴加时间的下限,优选为5秒、10秒、15秒,作为滴加时间的上限,优选为4分钟、3分钟、2分30秒、2分钟、1分30秒、1分钟、45秒、30秒。即滴加时间的范围按优选的顺序为5秒~4分钟、5秒~3分钟、5秒~2分30秒、5秒~2分钟、5秒~1分30秒、5秒~1分钟、10~45秒,最优选为15~30秒。

[0076] pH调节剂的滴加时的调配液的液温为 $5^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 。作为液温的下限,优选为 10°C 、 20°C 、 30°C ,作为液温的上限,优选为 70°C 、 60°C 、 50°C 、 40°C 。即作为液温的范围,按优选的顺序为 $10^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ 、 $10^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 、 $20^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$,最优选为 $30^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ 。

[0077] [干燥条件]

[0078] 如上所述,作为得到本发明的催化剂的方法之一,有调节调配工序中pH,其它有效的方法是对在利用喷雾干燥的情况的喷雾器(旋转式雾化器)的转速进行优化。最佳的旋转式雾化器的转速由于受到旋转式雾化器、喷雾干燥器的结构、待干燥的液体的温度或pH、粘度和催化剂构成成分的配合比率等的影响,不能一概而论,优选为10000rpm以上且18000rpm以下。进一步优选的旋转式雾化器转速的上限为17000rpm,特别优选为16000rpm,最优选为15000rpm。另外进一步优选的下限为11000rpm,特别优选的下限为12000rpm,最优选的下限为13000rpm。即作为旋转式雾化器的转速的更优选的范围,依次为11000rpm以上且17000rpm以下、12000rpm以上且16000rpm以下,最优选为13000rpm以上且15000rpm以下。

[0079] 另外,雾化器的转速也由相对离心加速度表示,优选为6000G以上且20000G以下。作为更优选的下限,依次为7500G、8500G、10000G,作为更优选的上限,依次为18000G、16000G、14000G。即旋转式雾化器的转速的更优选的范围依次为7500G以上且18000G以下、8500G以上且16000G以下,最优选为10000G以上且14000G以下。

[0080] 作为喷雾干燥的喷雾器的入口温度,优选为 180°C 以上且 320°C 以下。作为更优选的下限,依次为 200°C 、 220°C 、 230°C ,更优选的上限依次为 300°C 、 280°C 、 270°C 。即作为入口温度,更优选的范围为 200°C 以上且 300°C 以下、 220°C 以上且 280°C 以下,最优选为 230°C 以上且 270°C 以下。

[0081] 另外,作为喷雾干燥的喷雾器的出口温度,优选为 100°C 以上且 150°C 以下。作为更优选的下限,依次为 101°C 、 102°C 、 103°C 、 104°C 、 105°C ,更优选的上限依次为 140°C 、 130°C 、 120°C 。即作为出口温度更优选的范围依次为 101°C 以上且 150°C 以下、 102°C 以上且 150°C 以下、 103°C 以上且 140°C 以下、 104°C 以上且 130°C 以下,最优选为 105°C 以上且 120°C 以下。

[0082] 此外,作为入口温度与出口温度之差,优选为 30°C 以上且 220°C 以下。作为更优选的下限,依次为 50°C 、 80°C 、 100°C 、 120°C ,更优选的上限依次为 200°C 、 180°C 、 165°C 、 150°C 。即作为入口温度与出口温度之差,更优选的范围依次为 50°C 以上且 200°C 以下、 80°C 以上且 180°C 以下、 100°C 以上且 165°C 以下,最优选为 120°C 以上且 150°C 以下。

[0083] 此外,作为本发明的催化剂的制法,由下式提供的参数SD的范围优选为22以上且51以下。作为更优选的下限,依次为26、28、30、32、34、35,更优选的上限依次为48、44、42、40。即作为SD的更优选的范围,为26以上且51以下、28以上且51以下、30以上且48以下、32以上且44以下、34以上且42以下,最优选为35以上且40以下。

[0084] $SD = 51.3 + 0.0766 \times \{ (\text{喷雾干燥器的入口温度,单位:}^\circ\text{C}) - (\text{喷雾干燥器的出口温度,单位:}^\circ\text{C}) \} - 0.00173 \times (\text{雾化器转速,单位:rpm})$

[0085] 即,本发明的催化剂可通过对上述的调配工序中的pH和干燥工序中的干燥条件适当地进行控制而得到。此外,本发明的催化剂也可以通过根据需要组合以下所述的其它方法而得到。

[0086] [其它方法]

[0087] 此外,作为得到本发明的催化剂的手段,可以改变后述的各制造工序中的各条件来控制,例如可以列举:(I)改变催化剂组成的方法;(II)改变煅烧条件的方法;(III)改变煅烧后的降温条件的方法;(IV)以在催化剂制造的全部工序中不对催化剂和其前体施加机械强度的方式进行控制的方法;(V)使用高纯度原料的方法;和组合(I)至(VIII)的方法。需要说明的是,对于方法(VI)、方法(VII)和方法(VIII)的详细内容将在后文陈述。

[0088] 关于方法(I),在后述的组成式(1)中,作为e1/b1的上限,按优选的顺序为4.00、3.50、3.00,e1/b1的下限按优选的顺序为0.10、0.50、1.00、1.40、1.50、1.70、1.90、2.00,作为e1/b1的范围,按优选的顺序为0.10以上且4.00以下、0.50以上且4.00以下、1.00以上且4.00以下、1.40以上且4.00以下、1.50以上且4.00以下、1.70以上且4.00以下、1.90以上且3.50以下、2.00以上且3.00以下。作为d1/b1的上限,按优选的顺序为12.0、11.0、10.0、9.5,作为d1/b1的下限,按优选的顺序为2.0、3.0、4.0、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0,作为d1/b1的范围,按优选的顺序为2.0以上且12.0以下、3.0以上且12.0以下、4.0以上且12.0以下、5.0以上且12.0以下、5.5以上且12.0以下、6.0以上且11.0以下、6.5以上且10.0以下、7.0以上且9.5以下。作为c1/e1的上限,按优选的顺序为4.0、3.0、2.5、2.0、1.7,作为c1/e1的下限,按优选的顺序为0.1、0.4、0.6、0.8,作为c1/e1的范围,按优选的顺序为0.1以上且4.0以下、0.1以上且3.0以下、0.4以上且2.5以下、0.6以上且2.0以下、0.8以上且1.7以下。作为c1/d1的上限,按优选的顺序为2.0、1.0、0.8、0.6,作为c1/d1的下限,按优选的顺序为0.1、0.2,作为c1/d1的范围,按优选的顺序为0.1以上且2.0以下、0.1以上且1.0以下、0.1以上且0.8以下、0.2以上且0.6以下。作为g1/d1的上限,按优选的顺序为0.100、0.050、0.040、0.030、0.020、0.015,作为g1/d1的下限,按优选的顺序为0.001、0.002、0.003、0.004、0.005,作为g1/d1的范围,按优选的顺序为0.001以上且0.100以下、0.001以上且0.050以下、0.002以上且0.040以下、0.003以上且0.030以下、0.004以上且0.020以下、0.005以上且0.015以下。作为g1/c1的上限,按优选的顺序为0.070、0.050、0.046,作为g1/c1的下限,按优选的顺序为0.005、0.010、0.012,作为g1/c1的范围,按优选的顺序为0.005以上且0.070以下、0.010以上且0.050以下、0.012以上且0.046以下。

[0089] 关于方法(II),在后述的预煅烧和正式煅烧以及这两者中,煅烧温度为200°C以上且600°C以下,优选为300°C以上且550°C以下,更优选为460°C以上且550°C以下。煅烧时间为0.5小时以上,优选为1小时以上且40小时以下,更优选为2小时以上且15小时以下,最优选为2小时以上且9小时以下。就煅烧气氛而言,氧浓度为10体积%以上且40体积%以下,优

选为15体积%以上且30体积%以下,最优选为空气气氛。

[0090] 关于方法(III),在后述的预煅烧和正式煅烧以及这两者中,从煅烧工序中的最高到达温度(预煅烧温度或正式煅烧温度)至降低到室温为止的催化剂表面的温度的降低速度(降温速度)为1°C/分钟以上且200°C/分钟以下,优选为5°C/分钟以上且150°C/分钟以下,更优选为10°C/分钟以上且120°C/分钟以下,最优选为50°C/分钟以上且100°C/分钟以下。为了达到上述的降温速度范围而通常在工业上采用的降温方法,例如将从煅烧炉中取出的煅烧后的催化剂暴露在由非活性气氛、非活性溶剂产生的雾中的方法、将煅烧后的催化剂快速地转移到预先充分冷却后的室内的方法全部属于本发明实施的范畴内。

[0091] 关于方法(IV),其为以不对后述的催化剂前体和/或各工序中形成的颗粒施加机械冲击和剪切应力等的方式进行控制的方法。在该方法中,将能够对颗粒施加的机械冲击和剪切应力等控制在100kgf以下,优选控制在50kgf以下,更优选控制在20kgf以下,进一步优选控制在10kgf以下,最优选控制在5kgf以下。

[0092] 关于方法(V),只要是使用试剂级的高纯度的原料的方法,则对其详细情况没有限制,例如使用硫及其化合物、锂、卤素及其化合物、铅的含量的合计为10000重量ppm以下、优选为1000重量ppm以下、更优选为100重量ppm、最优选为10重量ppm以下的原料。

[0093] 关于方法(VI),可以列举如下所述先以颗粒的形式得到催化剂前体,然后对其进行成型的方法。通过以颗粒的形式得到催化剂前体,能够更均匀地制造催化剂的各成分。

[0094] 关于方法(VII),其为在后述的催化剂的调配工序中,以尽可能缩短钴原料和镍原料在调配釜中混合、反应、浆料化、滞留的时间的方式进行控制的方法,更具体而言为缩短来自钼和碱金属的金属盐水溶液和来自钴和镍的金属盐水溶液在调配釜中的混合后的滞留时间的方法,或者是在将调配釜中的pH控制在如上所述的特定的范围内之后,缩短来自钴和镍的金属盐水溶液投入调配釜之后的滞留时间的方法。作为上述滞留时间,优选为24小时,进一步优选为1小时,进一步优选为30分钟,最优选为10分钟。作为上述pH的范围,为1以上且14以下,优选为2以上且10以下,更优选为2以上且8以下,最优选为3以上且7以下。

[0095] 关于方法(VIII),可以列举在后述的催化剂的调配工序中,在调配工序中不分批而是一次性投入各原料的方法;或者降低调配液中的硝酸浓度的方法。上述的一次性投入的方法是指将各原料的必要量全部投入后再投入下一原料。另外,在上述的降低调配液中的硝酸浓度的方法中,在调配结束后进入下一工序时的调配液中,硝酸根离子的以质量%计的浓度优选为40质量%以下,更优选为35质量%以下,进一步优选为30质量%以下,最优选为25质量%以下。

[0096] [组成]

[0097] 本发明的催化剂优选包含钼、铋和铁,更优选具有由下述式(1)表示的组成。

[0098]
$$\text{Mo}_{a1}\text{Bi}_{b1}\text{Ni}_{c1}\text{Co}_{d1}\text{Fe}_{e1}\text{X}_{f1}\text{Y}_{g1}\text{Z}_{h1}\text{O}_{i1}\cdots\cdots(1)$$

[0099] (在式中,Mo、Bi、Ni、Co和Fe分别表示钼、铋、镍、钴和铁,X表示选自钨、铋、锡、锌、铬、锰、镁、钙、硅、铝、铈和钛中的至少一种元素,Y表示选自钠、钾、铯、铷、和铊中的至少一种元素,Z表示属于元素周期表第1族~第16族并且选自除了上述Mo、Bi、Ni、Co、Fe、X、和Y以外的元素中的至少一种元素,a1、b1、c1、d1、e1、f1、g1、h1、和i1分别表示钼、铋、镍、钴、铁、X、Y、Z和氧的原子数,当a1=12时,满足 $0 < b1 \leq 7$ 、 $0 \leq c1 \leq 10$ 、 $0 < d1 \leq 10$ 、 $0 < c1 + d1 \leq 20$ 、 $0 < e1 \leq 5$ 、 $0 \leq f1 \leq 2$ 、 $0 \leq g1 \leq 3$ 、 $0 \leq h1 \leq 5$,i1为根据各元素的氧化态确定的值。)

[0100] 在上述式(1)中,在设 $a_1=12$ 时的 $b_1 \sim h_1$ 的优选范围如下所述。

[0101] 作为 b_1 的下限,按优选的顺序为0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6,作为上限,按优选的顺序为6.0、5.0、4.0、3.0、2.0、1.8、1.5、1.2、1.0、0.9。即作为 b_1 的范围,按优选的顺序为0.1以上且6.0以下、0.1以上且5.0以下、0.1以上且4.0以下、0.1以上且3.0以下、0.1以上且2.0以下、0.2以上且1.8以下、0.3以上且1.5以下、0.4以上且1.2以下、0.5以上且1.0以下,最优选的范围为0.6以上且0.9以下。

[0102] 作为 c_1 的下限,按优选的顺序为0.1、0.2、0.3、0.5、0.7、0.9、1.1、1.3、1.5,作为上限,按优选的顺序为8.0、7.0、6.0、5.0、4.0、3.5、3.3。即作为 c_1 的范围,按优选的顺序为0.1以上且8.0以下、0.2以上且8.0以下、0.3以上且8.0以下、0.5以上且8.0以下、0.7以上且8.0以下、0.8以上且7.0以下、0.9以上且6.0以下、1.0以上且5.0以下、1.1以上且4.0以下、1.3以上且3.5以下,最优选的范围为1.5以上且3.3以下。

[0103] 作为 d_1 的下限,按优选的顺序为1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、5.4,作为上限,按优选的顺序为10.0、9.5、9.0、8.5、8.0、7.5、7.0。即作为 d_1 的范围,按优选的顺序为1.0以上且10.0以下、1.0以上且9.5以下、2.0以上且9.0以下、3.0以上且8.5以下、4.0以上且8.0以下、5.0以上且7.5以下,最优选的范围为5.4以上且7.0以下。

[0104] 作为 c_1+d_1 的下限,按优选的顺序为1.1、2.0、4.0、6.0、7.0、7.8,作为上限,按优选的顺序为20.0、15.0、12.5、11.0、10.0、9.5。即,作为 c_1+d_1 的范围,按优选的顺序为1.1以上且20.0以下、2.0以上且15.0以下、4.0以上且12.5以下、6.0以上且11.0以下、7.0以上且10.0以下,最优选的范围为7.8以上且9.5以下。

[0105] 作为 e_1 的下限,按优选的顺序为0.1、0.2、0.5、0.8、1.0、1.5、1.6、1.7,作为上限,按优选的顺序为5.0、4.5、4.0、3.5、3.0、2.5、2.2。即作为 e_1 的范围,按优选的顺序为0.1以上且5.0以下、0.2以上且5.0以下、0.5以上且4.5以下、0.8以上且4.0以下、1.0以上且3.5以下、1.5以上且3.0以下、1.6以上且2.5以下,最优选的范围为1.7以上且2.2以下。

[0106] 作为 f_1 的上限,按优选的顺序为1.8、1.5、1.0、0.8、0.5,作为下限,优选为0。即作为 f_1 的范围,按优选的顺序为0以上且1.8以下、0以上且1.5以下、0以上且1.0以下、0以上且0.8以下、0以上且0.5以下,最优选 f_1 为0。

[0107] 作为 g_1 的下限,按优选的顺序为0.01、0.02、0.03,作为上限,按优选的顺序为2、1、0.5、0.4、0.3、0.2、0.15、0.09。即作为 g_1 的范围,按优选的顺序为0.01以上且2以下、0.01以上且1以下、0.01以上且0.5以下、0.01以上且0.4以下、0.01以上且0.3以下、0.01以上且0.2以下、0.02以上且0.15以下,最优选的范围为0.03以上且0.09以下。

[0108] 作为 h_1 的上限,按优选的顺序为4.0、3.0、2.0、1.8、1.5、1.0、0.8、0.5,作为下限,优选为0。即作为 h_1 的范围,按优选的顺序为0以上且4.0以下、0以上且3.0以下、0以上且2.0以下、0以上且1.8以下、0以上且1.5以下、0以上且1.0以下、0以上且0.8以下、0以上且0.5以下,最优选 h_1 为0。

[0109] 作为式(1)中的X,优选钨、铈、铈、铈、铈、铈、铈,特别优选铈、铈。

[0110] 作为式(1)中的Y,优选钠、钾、铯,进一步优选钾、铯,特别优选钾。

[0111] 作为式(1)中的Z,优选磷。

[0112] 作为干燥温度,只要是能够除去水分的温度就没有特别限制,在调节压力、时间的情况下,可以为常温(25℃)。但是,为了更可靠地在短时间内除去水分,干燥温度优选为80

°C以上,进一步优选为90°C以上。另外,在不调节压力的情况下,干燥温度优选为100°C以上,进一步优选为150°C以上。

[0113] 作为预煅烧,在约200°C~约600°C的温度下进行约1小时~约12小时的煅烧。煅烧时的气氛、升温速度只要是本领域技术人员已知的范围就没有特别限制,例如为空气气氛、氮气等非活性气氛;含有大于0%的甲醇、乙醇等有机化合物的含有机化合物气氛,升温速度为0.01°C/分钟以上且10°C/分钟以下。

[0114] [负载]

[0115] 通过将制备催化剂后进行预煅烧而得到的预煅烧粉体负载在惰性载体上而得到的催化剂作为本发明的催化剂效果特别优异。

[0116] 作为惰性载体的材质,可以使用氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、氧化铌、二氧化硅-氧化铝、碳化硅、碳化物以及它们的混合物等公知的物质,此外,惰性载体的粒径、吸水率、机械强度、各晶相的结晶度、混合比例等也没有特别限制,应该考虑最终的催化剂的性能、成型性、生产效率等选择适当的范围。载体与预煅烧粉体的混合比例根据各原料的投入质量通过下式作为负载率计算出。需要说明的是,本操作中使用催化剂成型助剂、强度提高剂等的情况下,算入总量(分母)中。

[0117] 负载率(质量%) = (成型中使用的预煅烧粉体的质量) / {(成型中使用的预煅烧粉体的质量) + (成型中使用的载体的质量)} × 100

[0118] 作为上述负载率的优选上限为80质量%,进一步优选为60质量%。

[0119] 另外,上述负载率的优选下限为20质量%,进一步优选为30质量%。即作为负载率,优选的范围为20质量%以上且80质量%以下,最优选为30质量%以上且60质量%以下。

[0120] 需要说明的是,作为惰性载体,优选二氧化硅和/或氧化铝,特别优选二氧化硅与氧化铝的混合物。

[0121] 需要说明的是,在负载时优选使用粘结剂。作为能够使用粘结剂的具体例子,可以列举:水、乙醇、甲醇、丙醇、多元醇、作为聚合物类粘结剂的聚乙烯醇、作为无机粘结剂的硅溶胶水溶液等,优选乙醇、甲醇、丙醇、多元醇,优选乙二醇等二元醇、甘油等三元醇等,优选甘油的浓度为5质量%以上的水溶液。通过使用适量的甘油水溶液,成型性变得良好,能够得到机械强度高且高性能的催化剂。相对于100质量份的预煅烧粉体,这些粘结剂的使用量通常为2质量份~60质量份,在甘油水溶液的情况下,优选为10质量份~30质量份。在负载时,粘结剂和预煅烧粉末可以交替地供给至成型机中,也可以同时供给至成型机中。

[0122] [催化剂的制造方法等]

[0123] 作为构成本发明的催化剂的各元素的起始原料,没有特别限制,例如作为钼成分的原料,可以使用三氧化钼等钼氧化物;钼酸、仲钼酸铵、偏钼酸铵等钼酸或其盐;磷钼酸、硅钼酸等含钼的杂多酸或其盐等。

[0124] 作为铋成分的原料,可以使用硝酸铋、碳酸铋、硫酸铋、乙酸铋等铋盐;三氧化二铋、金属铋等。这些原料可以以固体状态直接使用或者以水溶液或硝酸溶液、由它们的水溶液生成的铋化合物的浆料的形式使用,优选使用硝酸盐或其溶液或由其溶液生成的浆料。

[0125] 作为其它成分元素的起始原料,可以组合使用通常用于这种催化剂的金属元素的铵盐、硝酸盐、亚硝酸盐、碳酸盐、次碳酸盐、乙酸盐、氯化物、无机酸、无机酸的盐、杂多酸、杂多酸的盐、硫酸盐、氢氧化物、有机酸盐、氧化物或它们的混合物,优选使用铵盐和硝酸

盐。

[0126] 这些含有活性成分的化合物可以单独使用,也可以混合使用两种以上。可以通过将各种含有活性成分的化合物与水均匀地混合而得到浆液。浆液中的水的使用量只要是能够完全溶解全部量的所使用的化合物或能够均匀地混合的量,就没有特别限制。考虑干燥方法、干燥条件而适当地确定水的使用量即可。通常相对于100质量份的浆料制备用化合物的合计质量,水的使用量为100质量份以上且2000质量份以下。水的量可以多,但是当水的量过多时,干燥工序的能量成本变高,另外还会产生不能完全干燥的情况等,缺点多。

[0127] 上述各成分元素的供给源化合物的浆液优选通过以下方法制备:(i)将上述各供给源化合物一次性混合的方法、(ii)将上述各供给源化合物一次性混合后进行熟化处理的方法、(iii)将上述各供给源化合物分步混合的方法、(iv)重复进行将上述各供给源化合物分步混合和熟化处理的方法、以及将(i)~(iv)组合的方法。在此,上述熟化是指“在一定时间、一定温度等特定条件下对工业原料或半成品进行处理,从而实现所需的物理性质、化学性质的获得或提高、或者规定反应的进行等的操作”。需要说明的是,在本发明中,上述的一定时间是指5分钟以上且24小时以下的范围,上述一定温度是指室温以上且水溶液或水分散液的沸点以下的范围。其中,从最终得到的催化剂的活性和收率的方面考虑,优选(iii)将上述各供给源化合物分步混合的方法,进一步优选制成分步与母液混合的各原料完全溶解的溶液的方法,最优选在将钼原料制成调配液或浆料的母液中混合碱金属溶液、硝酸盐的各种混合液的方法。但是,在该工序中不一定需要混合所有的催化剂构成元素,也可以在之后的工序中添加其中的一部分元素或一部分量。

[0128] 在本发明中,在将必要的活性成分混合时所使用的搅拌器的搅拌叶片的形状没有特别限制,可以使用一级的螺旋桨叶片、涡轮叶片、桨式叶片、斜桨式叶片、螺旋叶片、锚式叶片、带式叶片、大型格栅式叶片等任意的搅拌叶片或者在上下方向上使用两级以上的同一种叶片或不同种类的叶片。另外,也可以根据需要在反应槽内设置挡板(折流板)。

[0129] 接着,对以这样的方式得到的浆液进行干燥。干燥方法只要是能够完全干燥浆液的方法就没有特别限制,例如可以列举:滚筒干燥、冷冻干燥、喷雾干燥、蒸发干燥等。其中,在本发明中,特别优选能够在短时间内将浆液干燥成粉末或颗粒的喷雾干燥。喷雾干燥的干燥温度根据浆液的浓度、液体输送速度等而不同,干燥机的出口处的温度为约70°C以上且约150°C以下。

[0130] 以上述方式得到的催化剂前体经过预煅烧、成型、正式煅烧,由此能够控制、保持成型形状,能够得到作为工业用途的机械强度特别优异的催化剂,并且能够表现出稳定的催化剂性能。

[0131] 成型可以采用负载在二氧化硅等载体上的负载成型和不使用载体的非负载成型中的任一种成型方法。作为具体的成型方法,例如可以列举:压片成型、压制成型、挤出成型、造粒成型等。作为成型品的形状,例如可以考虑运行条件而适当选择圆柱形、环形、球形等,可以为在球形载体、特别是二氧化硅、氧化铝等惰性载体上负载有催化剂前体且平均粒径为3.0mm以上且10.0mm以下、优选平均粒径为3.0mm以上且8.0mm以下的负载催化剂。作为负载方法,旋转造粒法、使用离心流涂装置的方法、洗涂法等是广为人知的,只要是能够将预煅烧粉体均匀地负载在载体上的方法就没有特别限制,在考虑到催化剂的制造效率等的情况下,优选旋转造粒法。具体而言为如下方法:在固定圆筒容器的底部具有平坦或带有凹

凸的圆盘的装置中,使圆盘高速地旋转,由此利用载体本身的反复的自转运动和公转运动将装入容器内的载体剧烈地搅拌,并向其中添加预煅烧粉体,由此使粉体成分负载在载体上。需要说明的是,在负载时优选使用粘结剂。作为可以使用的粘结剂的具体例子,可以列举:水、乙醇、甲醇、丙醇、多元醇、作为聚合物类粘结剂的聚乙烯醇、作为无机粘结剂的硅溶胶水溶液等,优选乙醇、甲醇、丙醇、多元醇,更优选乙二醇等二元醇、甘油等三元醇等,进一步优选甘油的浓度为5质量%以上的水溶液。通过使用适量的甘油水溶液,成型性变得良好,能够得到机械强度高且高性能的催化剂。相对于100质量份的预煅烧粉体,这些粘结剂的使用量通常为2质量份~60质量份,在甘油水溶液的情况下,优选为15质量份~50质量份。在负载时,粘结剂和预煅烧粉体可以交替地供给至成型机中,也可以同时供给至成型机中。另外,在成型时可以添加少量的公知的添加剂例如石墨、滑石等。需要说明的是,无论有无将原料转化为某种其它产物的意义上的活性,在成型中添加的成型助剂、成孔剂、载体均不作为本发明中的活性成分的构成元素考虑。

[0132] 对预煅烧方法、预煅烧条件或正式煅烧方法、正式煅烧条件没有特别限制,可以应用公知的处理方法和条件。预煅烧、正式煅烧通常在空气等含氧气的气体流通下或非活性气体流通下在200°C以上且600°C以下、优选在300°C以上且550°C以下进行0.5小时以上、优选进行1小时以上且40小时以下。在此,非活性气体是指不使催化剂的反应活性降低的气体,具体而言,可以列举:氮气、二氧化碳、氦气、氩气等。需要说明的是,根据使用催化剂制造不饱和醛和/或不饱和羧酸时的反应条件等,特别是正式煅烧中的最佳的条件不同,进行正式煅烧工序的工序参数、即气氛中的氧气含有率、最高到达温度、煅烧时间等的改变,这对于本领域技术人员而言是公知的,因此落入本发明的范畴内。另外,正式煅烧工序在前述预煅烧工序之后实施,正式煅烧工序中的最高到达温度(正式煅烧温度)高于前述预煅烧工序中的最高到达温度(预煅烧温度)。对于煅烧的方法,不特别限定于流化床、回转窑、马弗炉、隧道式煅烧炉等,应该考虑最终的催化剂的性能、机械强度、成型性、生产效率等选择适当的范围。

[0133] 本发明的催化剂优选被用作用于制造不饱和醛化合物、不饱和羧酸化合物或共轭二烯化合物的催化剂,更优选被用作用于制造不饱和醛化合物的催化剂,特别优选被用作用于由丙烯制造丙烯醛的催化剂。在制造不饱和醛化合物、不饱和羧酸化合物或共轭二烯化合物这样的放热反应的工艺中,为了防止在实际的工厂设备中催化剂自身因反应产生的放热而劣化,以活性从反应管入口侧向反应管出口侧变高的方式填充多层不同种类的催化剂,这对于本领域技术人员而言是公知的。本发明的催化剂能够在反应管入口侧和反应管出口侧及其中间的催化剂层中的任一者中使用,最优选用于例如反应管的最靠近出口侧、即在反应管内的全部催化剂层中活性最高的催化剂。需要说明的是,在多层填充中,填充2层或3层为特别优选的方式。

[0134] [第二阶段的催化剂]

[0135] 本发明的催化剂不仅能够作为第一阶段的催化剂、即用于制造不饱和醛化合物的催化剂使用,也能够作为第二阶段的催化剂、即用于制造不饱和羧酸化合物的催化剂使用。

[0136] 作为第二阶段的催化剂,优选使用由下式(2)表示的催化剂。

[0137] $\text{Mo}_{12}\text{V}_{a2}\text{W}_{b2}\text{Cu}_{c2}\text{Sb}_{d2}\text{X}_{e2}\text{Y}_{f2}\text{Z}_{g2}\text{O}_{h2}\cdots\cdots$ (2)

[0138] (在式中,Mo、V、W、Cu、Sb和O分别表示钼、钒、钨、铜、铟和氧,X2表示选自自由碱金属

和铈构成的组中的至少一种元素, Y₂表示选自由镁、钙、锶、钡和锌构成的组中的至少一种元素, Z₂表示选自由铈、钪、锡、铬、锰、铁、钴、钆、镨、钽和砷构成的组中的至少一种元素。另外a₂、b₂、c₂、d₂、e₂、f₂、g₂和h₂表示各元素的原子比, 满足 $0 < a_2 \leq 10$ 、 $0 \leq b_2 \leq 10$ 、 $0 < c_2 \leq 6$ 、 $0 < d_2 \leq 10$ 、 $0 \leq e_2 \leq 0.5$ 、 $0 \leq f_2 \leq 1$ 、 $0 \leq g_2 < 6$ 。另外, h₂为满足前述各成分的原子价所需的氧原子数。)

[0139] 在制造由上式(2)表示的催化剂时, 可以采用作为制备这种催化剂例如氧化物催化剂、具有杂多酸或其盐的结构的催化剂的方法通常已知的方法。在将本发明的催化剂作为第二阶段的催化剂使用的情况下, 在制造催化剂时, 可以适当应用上述的得到本发明的催化剂的方法。在制造催化剂时可以使用的原料没有特别限制, 可以使用各种原料。例如, 可以使用三氧化钼等钼氧化物; 钼酸、钼酸铵等钼酸或其盐; 磷钼酸、硅钼酸等含钼的杂多酸或其盐等。作为铈成分原料, 没有特别限制, 优选三氧化二铈或乙酸铈。作为钒、钨、铜等其它元素的原料, 可以使用各自的硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐、有机酸盐、卤化物、氢氧化物、氧化物、金属等。

[0140] 这些含有活性成分的化合物可以单独使用, 也可以混合使用两种以上。

[0141] 对将上述原料混合到水中而得到的浆料液进行干燥, 从而制成催化剂前体固体。干燥方法只要是能够完全干燥浆液的方法就没有特别限制, 例如可以列举: 滚筒干燥、冷冻干燥、喷雾干燥、蒸发干燥等, 优选能够在短时间内将浆液干燥成粉末或颗粒的喷雾干燥。喷雾干燥的干燥温度根据浆液的浓度、液体输送速度等而不同, 通常干燥机的入口处的温度为140°C ~ 400°C, 出口处的温度为70°C ~ 150°C, 入口温度比出口温度升高。另外, 优选以此时得到的浆液干燥物的平均粒径为10 μ m ~ 700 μ m的方式进行干燥。

[0142] 以上述方式得到的第二阶段的催化剂前体固体可以直接用于包覆用混合物, 不过如果进行煅烧的话, 有时成型性提高, 因此是优选的。对煅烧方法、煅烧条件没有特别限制, 可以应用公知的处理方法和条件。煅烧的最佳条件根据所使用的催化剂原料、催化剂组成、制备方法等而不同, 煅烧温度通常为100°C ~ 350°C, 优选为150°C ~ 300°C, 煅烧时间为1小时 ~ 20小时。需要说明的是, 煅烧通常在空气气氛下进行, 但是也可以在氮气、二氧化碳、氩气、氦气等非活性气体气氛下进行, 还可以在非活性气体气氛下进行煅烧后根据需要进一步在空气气氛下进行煅烧。以这样的方式得到的煅烧后的固体优选在成型前进行粉碎。作为粉碎方法, 没有特别限制, 可以使用球磨机。

[0143] 另外, 在制备上述第二阶段的浆料时的含有活性成分的化合物不一定需要含有全部的活性成分, 可以在下述成型工序前使用一部分成分。

[0144] 对上述第二阶段的催化剂的形状没有特别限制, 为了在氧化反应中减小反应气体的压力损失, 成型为柱状物、药片状、环形、球形等并使用。其中, 从能够期待选择性的提高、反应热的除去的方面考虑, 特别优选在惰性载体上负载催化剂前体固体而制成负载催化剂。该负载优选为以下说明的旋转造粒法。该方法例如为如下方法: 在固定容器内的底部具有平坦或带有凹凸的圆盘的装置中, 使圆盘以高速旋转, 由此利用反复的自转运动和公转运动将容器内的载体剧烈地搅拌, 向其中添加粘结剂和催化剂前体固体以及根据需要向其中添加其它添加剂例如成型助剂、强度增强剂, 将由此得到的负载用混合物负载在载体上。粘结剂的添加方法可以任意地采用如下方法: 1) 预先混合在上述负载用混合物中; 2) 在将负载用混合物添加到固定容器内的同时添加; 3) 在将负载用混合物添加到固定容器内之后

添加;4) 在将负载用混合物添加到固定容器内之前添加;5) 将负载用混合物和粘结剂各自分批并适当组合2) ~ 4) 的方法而添加全部量;等。其中,在5) 中,优选以使得在不产生例如负载用混合物在固定容器壁上的附着、负载用混合物彼此的聚集的情况下在载体上负载规定量的方式使用自动进料器等调节添加速度而进行。作为粘结剂,可以列举:水、乙醇、多元醇、作为聚合物类粘结剂的聚乙烯醇、结晶纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素等纤维素类、作为无机粘结剂的硅溶胶水溶液等,优选纤维素类和乙二醇等二元醇、甘油等三元醇等,特别优选甘油的浓度为5质量%以上的水溶液。相对于100质量份的负载用混合物,这些粘结剂的使用量通常为2质量份~60质量份,优选为10质量份~50质量份。

[0145] 作为上述负载中的载体的具体例子,可以列举:碳化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、莫来石、刚铝石等直径为1mm~15mm、优选直径为2.5mm~10mm的球形载体等。关于这些载体,通常使用具有10%~70%的孔隙率的载体。关于载体与负载用混合物的比例,通常为负载用混合物/(负载用混合物+载体)=10质量%~75质量%,优选为15质量%~60质量%。在负载用混合物的比例大的情况下,虽然负载催化剂的反应活性增大,但是具有机械强度减小的倾向。相反,在负载用混合物的比例小的情况下,虽然机械强度大,但是具有反应活性减小的倾向。需要说明的是,在上述中,作为根据需要使用的成型助剂,可以列举:硅胶、硅藻土、氧化铝粉末等。相对于100质量份的催化剂前体固体,成型助剂的使用量通常为1质量份~60质量份。另外,进一步根据需要使用对催化剂前体固体和反应气体为惰性的无机纤维(例如,陶瓷纤维或晶须等)作为强度增强剂,这对于提高催化剂的机械强度是有用的,优选使用玻璃纤维。相对于100质量份的催化剂前体固体,这些纤维的使用量通常为1质量份~30质量份。需要说明的是,在第一段的催化剂的成型中,无论有无将原料转化为某种其它产物的意义上的活性,所添加的成型助剂、成孔剂、载体均不作为本发明中的活性成分的构成元素考虑。

[0146] 以上述方式得到的负载催化剂可以直接作为催化剂用于气相催化氧化反应,不过如果进行煅烧的话,有时催化剂活性提高,因此是优选的。对煅烧方法、煅烧条件没有特别限制,可以应用公知的处理方法和条件。煅烧的最佳条件根据所使用的催化剂原料、催化剂组成、制备方法等不同,煅烧温度通常为100°C~450°C,优选为270°C~420°C,煅烧时间为1小时~20小时。需要说明的是,煅烧通常在空气气氛下进行,但是也可以在氮气、二氧化碳、氩气、氙气等非活性气体气氛下进行,还可以在非活性气体气氛下进行煅烧后根据需要进一步在空气气氛下进行煅烧。

[0147] [催化剂的用途等]

[0148] 将本发明的催化剂用于以丙烯、异丁烯、叔丁醇等作为原料制造相应的不饱和醛、不饱和羧酸的反应、特别是利用分子氧或含分子氧的气体对丙烯进行气相催化氧化而制造丙烯醛、丙烯酸的反应的情况下,能够提高催化剂活性并且提高收率,与已知的方法相比,对提高产品的价格竞争力非常有效。另外,作为通过催化氧化脱氢反应由包含碳原子数为4以上的单烯烃(丁烯类等)和分子氧的混合气体制造共轭二烯烃(1,3-丁二烯等)的情况下的氧化催化剂、氧化脱氢催化剂,该催化剂也是有用的。

[0149] 另外,通过使用本发明的催化剂,能够安全、稳定、低成本地实现气相催化氧化方法的长期运行。另外,本发明的催化剂特别是在催化剂活性高的区域或催化剂活性不高的区域中也能够有效地提高收率,此外,还能够期待 ΔT (热点温度与反应浴温度之差)的降低

等伴随放热的部分氧化反应的工艺稳定性的提高。此外,本发明的催化剂对于减少对环境、最终产品的品质产生不良影响的副产物例如一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO₂)、乙醛、乙酸、甲醛也是有效的。

[0150] 以这样的方式得到的本发明的催化剂例如能够在使用含分子氧的气体对丙烯进行气相催化氧化而制造丙烯醛和/或丙烯酸时使用。在本发明的制造方法中,原料气体的流通方法可以为通常的单向流通法、或者也可以为循环法,可以在通常使用的条件下实施,没有特别限制。例如,将包含作为起始原料物质的在常温下为1体积%~10体积%、优选为4体积%~9体积%的丙烯;3体积%~20体积%、优选为4体积%~18体积%的分子氧;0体积%~60体积%、优选为4体积%~50体积%的水蒸气;20体积%~80体积%、优选为30体积%~60体积%的二氧化碳、氮气等非活性气体的混合气体在250℃~450℃、常压~10个大气压的压力下以300小时⁻¹~5000小时⁻¹的空速引入到填充在反应管中的本发明的催化剂上并进行反应。

[0151] 在本说明书中,除非另有说明,催化剂活性的提高是指在相同的反应浴温度下进行催化反应并进行比较时原料转化率高。

[0152] 在本发明中,除非另有说明,收率高是指在以丙烯、异丁烯、叔丁醇等作为原料进行氧化反应的情况下,相应的不饱和醛和/或不饱和羧酸的合计收率高。另外,除非另有说明,收率是指后述的有效收率。

[0153] 在本说明书中,除非另有说明,催化剂前体的构成元素是指在上述催化剂制造工序中使用的所有元素,但是在正式煅烧工序的最高温度以下的温度下消失、升华、挥发、燃烧的原料及其构成元素不包含在催化剂活性成分的构成元素中。另外,成型工序中的成型助剂或载体中所含的硅和构成其它无机材料的元素也不包含在催化剂活性成分的构成元素中。

[0154] 在本说明书中,热点温度是指在多管式反应管内的长轴方向上设置热电偶并测定的催化剂填充层内的温度分布的最高温度,反应浴温度是指为了冷却反应管的放热而使用的热介质的设定温度。对上述温度分布的测定的点数没有特别限制,例如测定将催化剂填充长度均等地分为10个~1000个点的温度。

[0155] 在本说明书中,不饱和醛和不饱和醛化合物是指在分子内具有至少一个双键和至少一个醛基的有机化合物,例如为丙烯醛、甲基丙烯醛。在本发明中,不饱和羧酸和不饱和羧酸化合物是指在分子内具有至少一个双键和至少一个羧基或其酯基的有机化合物,例如为丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯。在本说明书中,共轭二烯是指双键被一个单键隔开并化学共轭的二烯烃,例如为1,3-丁二烯。

[0156] 本说明书中,累积比表面积是指通过前述的测定方法测定的催化剂的特定的孔径范围中的比表面积的总和,如果没有特别限制,是指测定中能够检测出的总孔径范围内的催化剂的比表面积的总和。另外,也简记为比表面积。

[0157] 本说明书中,累积孔体积是指通过前述的测定方法测定的催化剂的特定的孔径范围中的孔体积的总和,如果没有特别限制,是指测定中能够检测出的总孔径范围内的催化剂的孔体积的总和。另外,也简记为孔体积。

[0158] 在本发明中,孔体积分布是指在前述的累积孔体积的测定中,将V设为所压入的汞的体积(单位:mL/g)、将D设为孔径(单位:μm)时,将用D的自然对数对V进行微分并取相反数

而得到的 $-dV/d(\log D)$ 作为纵轴、在横轴取 D 的表示各孔径 D 的孔体积比的分布的曲线,记载为Log微分孔径分布、孔径分布,或者简记为孔分布。

[0159] 实施例

[0160] 以下,通过实施例对本发明更具体地进行说明。需要说明的是,在实施例中,转化率、有效收率、有效选择率、负载率按照下式计算。

[0161] 原料转化率(%) = (发生了反应的丙烯的摩尔数) / (所供给的丙烯的摩尔数) × 100

[0162] 有效收率(%) = (生成的丙烯醛和丙烯酸的合计摩尔数) / (所供给的丙烯的摩尔数) × 100

[0163] 有效选择率(%) = (生成的丙烯醛和丙烯酸的合计摩尔数) / (发生了反应的丙烯的摩尔数) × 100

[0164] 负载率(质量%) = (成型中使用的预煅烧粉体的质量) / {(成型中使用的预煅烧粉体的质量) + (成型中使用的载体的质量)} × 100

[0165] [实施例1]

[0166] 使100质量份的七钼酸铵完全溶解在加热至60°C的380质量份的纯水中(母液1)。接着,将0.32质量份的硝酸钾溶解在2.9质量份的纯水中,并加入到母液1中。接着,在母液1中加入10.6质量份的硝酸(60质量%)以使得pH=4。接着,将32质量份的硝酸铁、82质量份的硝酸钴和38质量份的硝酸镍溶解在加热至60°C的81质量份的纯水中,并加入到母液1中。接着,在加热至60°C的24质量份的纯水中加入5.8质量份的硝酸(60质量%)而制备硝酸水溶液,使23质量份的硝酸铋溶解在该硝酸水溶液中,并加入到母液1中。通过喷雾干燥法,利用旋转式雾化器在15000rpm、入口温度250°C、出口温度110°C的条件下对该母液1进行干燥,在440°C、4小时的条件下对所得到的干燥粉体进行预煅烧。对由此得到的预煅烧粉体(由投入原料计算的原子比为Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:1.0:1.7:6.0:2.8:0.07)添加5质量%的量的结晶性纤维素,并充分地进行混合,然后通过旋转造粒法使用33质量%甘油溶液作为粘结剂,以使得负载率为50质量%的方式在惰性载体上负载成形为球形。将由此得到的粒径为5.3mm的球形成型品在520°C、4小时、空气气氛下的条件下进行正式煅烧,由此得到了催化剂1。利用压汞法对得到的催化剂的累积比表面积和孔体积分布进行测定,分别计算出孔径0.45 μm ~10.0 μm 的范围内的 $-dV/d(\log D)$ 的最大值(A)和孔径0.040 μm ~0.45 μm 的范围内的 $-dV/d(\log D)$ 的最大值(B)。具体而言,在不对上述催化剂1进行真空脱气等预处理的情况下,使用全自动孔分布测定装置(Anton Paar公司制造的汞压入孔径分析装置Pore Master 60-GT),将重量约5g的试样放入池容积2cc的大池(10mm Φ ×6cm)中,将汞填充到池中,测定汞压和填充的汞的体积。在将汞表面张力设定为480dyn/cm,将汞接触角设定为140°,测定温度设定为20°C、测定孔径范围为0.0036 μm ~400 μm 的条件下进行测定,针对测定结果,将所有孔视为圆筒型,使用测定时施加的压力和Washburn公式进行分析,由此得到了催化剂的各孔径的孔分布。将求出的(B/A)的结果示于表1中。此外,将求出的孔径0.30 μm ~10.0 μm 的范围内的 dV/dD 的最大值(C)、孔径0.040 μm ~0.30 μm 的范围内的 dV/dD 的最大值(D)、(D/C)、孔径0.35 μm ~100.0 μm 的范围内的 dV 的最大值(E)、孔径0.040 μm ~0.35 μm 的范围内的 dV 的最大值(F)、和(F/E)的结果示于表2中。

[0167] (磨损度测定)

[0168] 准备50.0g的催化剂1,装入在内部具有一片挡板的、半径14cm的圆筒型旋转机中,以23rpm旋转10分钟。然后用1.7mm间隔的筛将剥离的粉末除去,对除去粉末后的残留量(g)进行称量,根据下式求出磨损度,结果为0.37%。

[0169] 磨损度(%) = (50.0(g) - 残留量(g)) / 50.0(g) × 100

[0170] [实施例2]

[0171] 使100质量份的七钼酸铵完全溶解在加热至60°C的380质量份的纯水中(母液1)。接着,将0.32质量份的硝酸钾溶解在2.9质量份的纯水中,并加入到母液1中。接着,在母液1中加入10.6质量份的硝酸(60质量%)以使得pH=4。接着,将36质量份的硝酸铁、92质量份的硝酸钴和27质量份的硝酸镍溶解在加热至60°C的83质量份的纯水中,并加入到母液1中。接着,在加热至60°C的19质量份的纯水中加入4.7质量份的硝酸(60质量%)而制备硝酸水溶液,使18质量份的硝酸铋溶解在所述硝酸水溶液中,并加入到母液1中。通过喷雾干燥法,利用旋转式雾化器在13500rpm、入口温度240°C、出口温度110°C的条件下对该母液1进行干燥,在440°C、4小时的条件下对所得到的干燥粉体进行预煅烧。对由此得到的预煅烧粉体(由投入原料计算的原子比为Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.8:1.9:6.7:2.0:0.07)添加5质量%的量的结晶性纤维素,并充分地进行混合,然后通过旋转造粒法使用33质量%甘油溶液作为粘结剂,以使得负载率为50质量%的方式在惰性载体上负载成形为球形。将由此得到的粒径为5.3mm的球形成型品在520°C、4小时、空气气氛下的条件下进行正式煅烧,由此得到了催化剂2。与实施例1同样地利用压汞法对得到的催化剂的累积比表面积和孔体积分布进行测定,将求出的(B/A)的结果示于表1中。另外磨损度也利用与实施例1同样的方法求出,结果为1.14%。此外,将求出的孔径0.30μm~10.0μm的范围内的dV/dD的最大值(C)、孔径0.040μm~0.30μm的范围内的dV/dD的最大值(D)、(D/C)、孔径0.35μm~100.0μm的范围内的dV的最大值(E)、孔径0.040μm~0.35μm的范围内的dV的最大值(F)、和(F/E)的结果示于表2中。

[0172] [实施例3]

[0173] 使100质量份的七钼酸铵完全溶解在加热至60°C的380质量份的纯水中(母液1)。接着,将0.32质量份的硝酸钾溶解在2.9质量份的纯水中,并加入到母液1中。接着,在母液1中加入10.6质量份的硝酸(60质量%)以使得pH=4。接着,将31质量份的硝酸铁、84质量份的硝酸钴和40质量份的硝酸镍溶解在加热至60°C的82质量份的纯水中,并加入到母液1中。接着,在加热至60°C的19质量份的纯水中加入4.7质量份的硝酸(60质量%)而制备硝酸水溶液,使18质量份的硝酸铋溶解在所述硝酸水溶液中,并加入到母液1中。通过喷雾干燥法,利用旋转式雾化器在14000rpm、入口温度250°C、出口温度120°C的条件下对该母液1进行干燥,在440°C、4小时的条件下对所得到的干燥粉体进行预煅烧。对由此得到的预煅烧粉体(由投入原料计算的原子比为Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.8:1.6:6.1:2.9:0.07)添加5质量%的量的结晶性纤维素,并充分地进行混合,然后通过旋转造粒法,使用33质量%甘油溶液作为粘结剂,以使得负载率为50质量%的方式在惰性载体上负载成形为球形。将由此得到的粒径为5.3mm的球形成型品在520°C、4小时的条件下进行正式煅烧,由此得到了催化剂3。与实施例1同样地利用压汞法对得到的催化剂的累积比表面积和孔体积分布进行测定,将求出的(B/A)的结果示于表1中。另外磨损度也利用与实施例1同样的方法求出,结果为0.77%。此外,将求出的孔径0.30μm~10.0μm的范围内的dV/dD的最大值(C)、孔径0.040μm

~0.30 μm 的范围内的dV/dD的最大值(D)、(D/C)、孔径0.35 μm ~100.0 μm 的范围内的dV的最大值(E)、孔径0.040 μm ~0.35 μm 的范围内的dV的最大值(F)、和(F/E)的结果示于表2中。

[0174] [参考例1]

[0175] 使100质量份的七钼酸铵完全溶解在加热至60 $^{\circ}\text{C}$ 的380质量份的纯水中(母液1)。接着,将0.45质量份的硝酸钾溶解在45质量份的纯水中,并加入到母液1中。接着,将38质量份的硝酸铁、71质量份的硝酸钴和38质量份的硝酸镍溶解在加热至60 $^{\circ}\text{C}$ 的76质量份的纯水中,并加入到母液1中。接着,在加热至60 $^{\circ}\text{C}$ 的41质量份的纯水中加入9.7质量份的硝酸(60质量%)而制备硝酸水溶液,使36质量份的硝酸铋溶解在所述硝酸水溶液中,并加入到母液1中。通过喷雾干燥法,利用旋转式雾化器在14000rpm、入口温度240 $^{\circ}\text{C}$ 、出口温度115 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下对该母液1进行干燥,在440 $^{\circ}\text{C}$ 、4小时的条件下对所得到的干燥粉体进行预煅烧。对由此得到的预煅烧粉体(由投入原料计算的原子比为Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:1.6:2.0:5.2:2.8:0.10)添加5质量%的量的结晶性纤维素,并充分地进行混合,然后通过旋转造粒法,使用33质量%甘油溶液作为粘结剂,以使得负载率为50质量%的方式在惰性载体上负载成形为球形。将由此得到的粒径为5.3mm的球形成型品在530 $^{\circ}\text{C}$ 、4小时、空气气氛下的条件下进行正式煅烧,由此得到了催化剂4。

[0176] [比较例1]

[0177] 使100质量份的七钼酸铵完全溶解在加热至60 $^{\circ}\text{C}$ 的380质量份的纯水中(母液1)。接着,将0.17质量份的硝酸钾溶解在1.9质量份的纯水中,并加入到母液1中。接着,将41质量份的硝酸铁、89质量份的硝酸钴和33质量份的硝酸镍溶解在加热至60 $^{\circ}\text{C}$ 的85质量份的纯水中,并加入到母液1中。接着,在加热至60 $^{\circ}\text{C}$ 的17质量份的纯水中加入4.1质量份的硝酸(60质量%)而制备硝酸水溶液,使16质量份的硝酸铋溶解在所述硝酸水溶液中,并加入到母液1中。利用喷雾干燥法对该母液1进行干燥,在440 $^{\circ}\text{C}$ 、4小时的条件下对所得到的干燥粉体进行预煅烧。对由此得到的预煅烧粉体(由投入原料计算的原子比为Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.7:2.2:6.5:2.4:0.04)添加5质量%的量的结晶性纤维素,并充分地进行混合,然后通过旋转造粒法,使用33质量%甘油溶液作为粘结剂,以使得负载率为50质量%的方式在惰性载体上负载成形为球形。将由此得到的粒径为5.3mm的球形成型品在550 $^{\circ}\text{C}$ 、4小时的条件下进行正式煅烧,由此得到了催化剂5。与实施例1同样地利用压汞法对得到的催化剂的累积比表面积和孔体积分布进行测定,将求出的(B/A)的结果示于表1中。此外,将求出的孔径0.30 μm ~10.0 μm 的范围内的dV/dD的最大值(C)、孔径0.040 μm ~0.30 μm 的范围内的dV/dD的最大值(D)、(D/C)、孔径0.35 μm ~100.0 μm 的范围内的dV的最大值(E)、孔径0.040 μm ~0.35 μm 的范围内的dV的最大值(F)、和(F/E)的结果示于表2中。

[0178] 使用催化剂1~催化剂3和催化剂5,利用以下的方法实施丙烯的氧化反应,求出原料转化率和有效收率。在内径为28mm的不锈钢反应管的气体入口侧填充33.8mL的催化剂4,在气体出口侧将催化剂1~催化剂3和催化剂5各自填充47.3mL,以相对于反应管内的全部催化剂而言的丙烯空速100 小时^{-1} 引入混合气体,所述混合气体的气体体积比率为丙烯:氧气:水蒸气:氮气=1.00:1.65:1.27:9.53,由此实施了丙烯的氧化反应。在315 $^{\circ}\text{C}$ 的反应浴温度下进行从反应开始起算20小时以上的熟化反应,然后通过反应浴温度320 $^{\circ}\text{C}$ 下的反应管出口气体的分析,求出表1所示的原料转化率和有效收率。

[0179] 表1

实施例	催化剂	A	B	B/A	累积 比表面积 (m ² /g)	丙烯 转化率 (%)	有效 选择率 (%)	有效 收率 (%)
[0180] 实施例 1	催化剂 1	0.13	0.19	1.46	1.2	97.1	94.6	91.8
实施例 2	催化剂 2	0.81	0.31	0.38	3.0	96.8	94.9	91.9
实施例 3	催化剂 3	0.37	0.25	0.68	1.7	97.3	94.7	92.2
比较例 1	催化剂 5	1.97	0.20	0.10	2.6	97.6	93.8	91.5

[0181] 表2

实施例	催化剂	C	D	D/C	E	F	F/E
[0182] 实施例1	催化剂1	0.07	0.29	4.14	0.0006	0.0014	2.33
实施例2	催化剂2	0.57	0.66	1.16	0.0029	0.0016	0.55
实施例3	催化剂3	0.17	0.40	2.35	0.0016	0.0016	1.00
比较例1	催化剂5	1.33	0.48	0.36	0.0045	0.0010	0.22

[0183] [实施例4]

[0184] 使100质量份的七钨酸铵完全溶解在加热至60°C的380质量份的纯水中(母液1)。接着,将0.37质量份的硝酸铯溶解在3.3质量份的纯水中,并加入到母液1中。接着,在母液1中加入10.6质量份的硝酸(60质量%)以使得pH=4。接着,将38质量份的硝酸铁、85质量份的硝酸钴和27质量份的硝酸镍溶解在加热至60°C的80质量份的纯水中,并加入到母液1中。接着,在加热至60°C的19质量份的纯水中加入4.7质量份的硝酸(60质量%)而制备硝酸水溶液,使18质量份的硝酸铋溶解在所述硝酸水溶液中,并加入到母液1中。通过喷雾干燥法,利用旋转式雾化器,在14000rpm、入口温度240°C、出口温度110°C的条件下对该母液1进行干燥,在440°C、4小时的条件下对所得到的干燥粉体进行预煅烧。对由此得到的预煅烧粉体(由投入原料计算的原子比为Mo:Bi:Fe:Co:Ni:Cs=12:0.8:2.0:6.2:2.0:0.04)添加5质量%的量的结晶性纤维素,并充分地进行混合,然后通过旋转造粒法,使用33质量%甘油溶液作为粘结剂,以使得负载率为50质量%的方式在惰性载体上负载成形为球形。将由此得到的粒径为5.3mm的球形成型品在500°C、4小时、空气气氛下的条件下进行正式煅烧,由此得到了催化剂6。与实施例1同样地利用压汞法对得到的催化剂的累积比表面积和孔体积分布进行测定,将求出的(B/A)的结果示于表3中。另外磨损度也利用与实施例1同样的方法求出,结果为0.98%。此外,将求出的孔径0.30μm~10.0μm的范围内的dV/dD的最大值(C)、孔径0.040μm~0.30μm的范围内的dV/dD的最大值(D)、(D/C)、孔径0.35μm~100.0μm的范围内的dV的最大值(E)、孔径0.040μm~0.35μm的范围内的dV的最大值(F)、和(F/E)的结果示于表4中。

[0185] [实施例5]

[0186] 使100质量份的七钨酸铵完全溶解在加热至60°C的380质量份的纯水中(母液1)。接着,将0.46质量份的硝酸铯溶解在4.1质量份的纯水中,并加入到母液1中。接着,在母液1中加入0.27质量份的磷酸(85质量%)。接着,将31质量份的硝酸铁、85质量份的硝酸钴和41质量份的硝酸镍溶解在加热至60°C的83质量份的纯水中,并加入到母液1中。接着,在加热至60°C的21质量份的纯水中加入5.0质量份的硝酸(60质量%)而制备了硝酸水溶液,使20质量份的硝酸铋溶解在所述硝酸水溶液中,并加入到母液1中。通过喷雾干燥法,利用旋转

式雾化器,在13500rpm、入口温度240°C、出口温度110°C的条件下对该母液1进行干燥,在440°C、4小时的条件下对所得到的干燥粉体进行预煅烧。对由此得到的预煅烧粉体(由投入原料计算的原子比为Mo:Bi:Fe:Co:Ni:Cs=12:0.9:1.6:6.2:3.0:0.05)添加5质量%的量的结晶性纤维素,并充分地进行混合,然后通过旋转造粒法,使用33质量%甘油溶液作为粘结剂,以使得负载率为50质量%的方式在惰性载体上负载成形为球形。将由此得到的粒径为5.3mm的球形成型品在505°C、4小时、空气气氛下的条件下进行正式煅烧,由此得到了催化剂7。与实施例1同样地利用压汞法对得到的催化剂的累积比表面积和孔体积分布进行测定,将求出的(B/A)的结果示于表3中。另外磨损度也利用与实施例1同样的方法求出,结果为1.02%。此外,将求出的孔径0.30 μ m~10.0 μ m的范围内的dV/dD的最大值(C)、孔径0.040 μ m~0.30 μ m的范围内的dV/dD的最大值(D)、(D/C)、孔径0.35 μ m~100.0 μ m的范围内的dV的最大值(E)、孔径0.040 μ m~0.35 μ m的范围内的dV的最大值(F)、和(F/E)的结果示于表4中。

[0187] [实施例6]

[0188] 使100质量份的七钼酸铵完全溶解在加热至60°C的380质量份的纯水中(母液1)。接着,将0.46质量份的硝酸铯溶解在4.1质量份的纯水中,并加入到母液1中。接着,在母液1中加入10.6质量份的硝酸(60质量%)以使得pH=4。接着,在母液1中加入0.33质量份的磷酸(85质量%)。接着,将30质量份的硝酸铁、83质量份的硝酸钴和43质量份的硝酸镍溶解在加热至60°C的83质量份的纯水中,并加入到母液1中。接着,在加热至60°C的23质量份的纯水中加入5.5质量份的硝酸(60质量%)而制备了硝酸水溶液,使22质量份的硝酸铋溶解在所述硝酸水溶液中,并加入到母液1中。通过喷雾干燥法,利用旋转式雾化器,在15000rpm、入口温度250°C、出口温度110°C的条件下对该母液1进行干燥,在440°C、4小时的条件下对所得到的干燥粉体进行预煅烧。对由此得到的预煅烧粉体(由投入原料计算的原子比为Mo:Bi:Fe:Co:Ni:Cs=12:0.9:1.6:6.1:3.2:0.05)添加5质量%的量的结晶性纤维素,并充分地进行混合,然后通过旋转造粒法,使用33质量%甘油溶液作为粘结剂,以使得负载率为50质量%的方式在惰性载体上负载成形为球形。将由此得到的粒径为5.3mm的球形成型品在515°C、4小时、空气气氛下的条件下进行正式煅烧,由此得到了催化剂8。与实施例1同样地利用压汞法对得到的催化剂的累积比表面积和孔体积分布进行测定,将求出的(B/A)的结果示于表3中。另外磨损度也利用与实施例1同样的方法求出,结果为0.77%。此外,将求出孔径0.30 μ m~10.0 μ m的范围内的dV/dD的最大值(C)、孔径0.040 μ m~0.30 μ m的范围内的dV/dD的最大值(D)、(D/C)、孔径0.35 μ m~100.0 μ m的范围内的dV的最大值(E)、孔径0.040 μ m~0.35 μ m的范围内的dV的最大值(F)、和(F/E)的结果示于表4中。

[0189] [实施例7]

[0190] 使100质量份的七钼酸铵完全溶解在加热至60°C的380质量份的纯水中(母液1)。接着,将0.46质量份的硝酸铯溶解在4.1质量份的纯水中,并加入到母液1中。接着,在母液1中加入0.22质量份的磷酸(85质量%)。接着,将34质量份的硝酸铁、91质量份的硝酸钴及40质量份的硝酸镍溶解在加热至60°C的87质量份的纯水中,并加入到母液1中。接着,在加热至60°C的21质量份的纯水中加入5.0质量份的硝酸(60质量%)而制备了硝酸水溶液,使20质量份的硝酸铋溶解在所述硝酸水溶液中,并加入到母液1中。通过喷雾干燥法,利用旋转式雾化器,在14500rpm、入口温度255°C、出口温度115°C的条件下对该母液1进行干燥,在440°C、4小时的条件下对所得到的干燥粉体进行预煅烧。对由此得到的预煅烧粉体(由投入

原料计算的原子比为Mo:Bi:Fe:Co:Ni:Cs=12:0.9:1.8:6.6:2.9:0.05)添加5质量%的量的结晶性纤维素,并充分地进行混合,然后通过旋转造粒法,使用33质量%甘油溶液作为粘结剂,以使得负载率为50质量%的方式在惰性载体上负载成形为球形。将由此得到的粒径为5.3mm的球形成型品在530°C、4小时、空气气氛下的条件下进行正式煅烧,由此得到了催化剂9。与实施例1同样地利用压汞法对得到的催化剂的累积比表面积和孔体积分布进行测定,将求出的(B/A)的结果示于表3中。另外磨损度也利用与实施例1同样的方法求出,结果为0.91%。此外,将求出的孔径0.30 μm ~10.0 μm 的范围内的dV/dD的最大值(C)、孔径0.040 μm ~0.30 μm 的范围内的dV/dD的最大值(D)、(D/C)、孔径0.35 μm ~100.0 μm 的范围内的dV的最大值(E)、孔径0.040 μm ~0.35 μm 的范围内的dV的最大值(F)、和(F/E)的结果示于表4中。

[0191] [实施例8]

[0192] 使100质量份的七钼酸铵完全溶解在加热至60°C的380质量份的纯水中(母液1)。接着,将0.37质量份的硝酸铯溶解在3.3质量份的纯水中,并加入到母液1中。接着,将38质量份的硝酸铁、85质量份的硝酸钴及30质量份的硝酸镍溶解在加热至60°C的81质量份的纯水中,并加入到母液1中。接着,在加热至60°C的19质量份的纯水中加入4.7质量份的硝酸(60质量%)而制备硝酸水溶液,使18质量份的硝酸铋溶解在所述硝酸水溶液中,并加入到母液1中。通过喷雾干燥法,利用旋转式雾化器,在14000rpm、入口温度240°C、出口温度110°C的条件下对该母液1进行干燥,在440°C、4小时的条件下对所得到的干燥粉体进行预煅烧。对由此得到的预煅烧粉体(由投入原料计算的原子比为Mo:Bi:Fe:Co:Ni:Cs=12:0.8:2.0:6.2:2.2:0.04)添加5质量%的量的结晶性纤维素,并充分地进行混合,然后通过旋转造粒法,使用33质量%甘油溶液作为粘结剂,以使得负载率为50质量%的方式在惰性载体上负载成形为球形。将由此得到的粒径为5.3mm的球形成型品在500°C、4小时、空气气氛下的条件下进行正式煅烧,由此得到了催化剂10。与实施例1同样地利用压汞法对得到的催化剂的累积比表面积和孔体积分布进行测定,将求出的(B/A)的结果示于表3中。另外磨损度也利用与实施例1同样的方法求出,结果为0.68%。此外,将求出的孔径0.30 μm ~10.0 μm 的范围内的dV/dD的最大值(C)、孔径0.040 μm ~0.30 μm 的范围内的dV/dD的最大值(D)、(D/C)、孔径0.35 μm ~100.0 μm 的范围内的dV的最大值(E)、孔径0.040 μm ~0.35 μm 的范围内的dV的最大值(F)、和(F/E)的结果示于表4中。

[0193] [比较例2]

[0194] 使100质量份的七钼酸铵完全溶解在加热至60°C的380质量份的纯水中(母液1)。接着,将0.37质量份的硝酸铯溶解在3.3质量份的纯水中,并加入到母液1中。接着,将37质量份的硝酸铁、85质量份的硝酸钴和36质量份的硝酸镍溶解在加热至60°C的84质量份的纯水中,并加入到母液1中。接着,在加热至60°C的23质量份的纯水中加入5.4质量份的硝酸(60质量%)而制备了硝酸水溶液,使21质量份的硝酸铋溶解在所述硝酸水溶液中,并加入到母液1中。利用喷雾干燥法对该母液1进行干燥,在440°C、4小时的条件下对所得到的干燥粉体进行预煅烧。对由此得到的预煅烧粉体(由投入原料计算的原子比为Mo:Bi:Fe:Co:Ni:Cs=12:0.9:2.0:6.2:2.6:0.04)添加5质量%的量的结晶性纤维素,并充分地进行混合,然后通过旋转造粒法,使用33质量%甘油溶液作为粘结剂,以使得负载率为50质量%的方式在惰性载体上负载成形为球形。将由此得到的粒径为5.3mm的球形成型品在540°C、4小时的条件下进行正式煅烧,由此得到了催化剂11。与实施例1同样地利用压汞法对得到的催化剂

的累积比表面积和孔体积分布进行测定,将求出的(B/A)的结果示于表3中。此外,将求出的孔径 $0.30\mu\text{m} \sim 10.0\mu\text{m}$ 的范围内的 dV/dD 的最大值(C)、孔径 $0.040\mu\text{m} \sim 0.30\mu\text{m}$ 的范围内的 dV/dD 的最大值(D)、(D/C)、孔径 $0.35\mu\text{m} \sim 100.0\mu\text{m}$ 的范围内的 dV 的最大值(E)、孔径 $0.040\mu\text{m} \sim 0.35\mu\text{m}$ 的范围内的 dV 的最大值(F)、和(F/E)的结果示于表4中。

[0195] 使用催化剂6~催化剂11,利用以下的方法实施丙烯的氧化反应,求出原料转化率和有效收率。在内径22mm不锈钢反应管中各自填充50.7mL的催化剂6~催化剂11,以相对于反应管内的全部催化剂而言的丙烯空速 100小时^{-1} 引入混合气体,所述混合气体的气体体积比率为丙烯:氧气:水蒸气:氮气=1.00:1.70:1.00:8.80,由此实施丙烯的氧化反应。在 315°C 的反应浴温度下进行从反应开始起算20小时以上的熟化反应,然后通过反应浴温度 320°C 下的反应管出口气体的分析,求出表3所示的原料转化率和有效收率。

[0196] 表3

实施例	催化剂	A	B	B/A	累积比表面积(m^2/g)	丙烯转化率(%)	有效选择率(%)	有效收率(%)
实施例4	催化剂6	0.31	0.37	1.16	2.7	78.4	97.3	76.3
实施例5	催化剂7	0.63	1.13	1.79	2.8	79.3	97.0	76.9
实施例6	催化剂8	0.48	0.34	0.71	2.2	80.0	96.9	77.6
实施例7	催化剂9	1.22	1.50	1.24	2.7	78.5	96.8	76.0
实施例8	催化剂10	0.41	0.37	0.91	2.7	79.0	96.9	76.5
比较例2	催化剂11	0.13	1.66	13.21	3.0	78.4	96.8	75.8

[0198] 表4

实施例	催化剂	C	D	D/C	E	F	F/E
实施例4	催化剂6	0.19	0.82	4.25	0.0019	0.0039	2.05
实施例5	催化剂7	1.20	0.42	0.35	0.0118	0.0047	0.40
实施例6	催化剂8	0.48	0.53	1.11	0.0027	0.0020	0.74
实施例7	催化剂9	1.50	0.50	0.33	0.0069	0.0019	0.28
实施例8	催化剂10	0.26	0.82	3.09	0.0013	0.0019	1.46
比较例2	催化剂11	2.17	0.74	0.34	0.0036	0.0057	1.58

[0200] 由表1和表3可知,(B/A)在本发明的范围内的催化剂1~催化剂3、和催化剂6~催化剂10显示出显著高的有效收率。此外,还可知:这些催化剂的磨损度为3%以下,因此具有能够耐受实用的强度。

[0201] 本申请基于2021年11月30日提出的日本专利申请2021-193719,其内容已引用的方式并入本文中。

[0202] 产业上实用性

[0203] 通过使用本发明的催化剂,在以氧化的方式制造不饱和醛化合物、不饱和羧酸化合物或共轭二烯化合物的情况下,能够在催化剂活性高的区域以高收率得到。

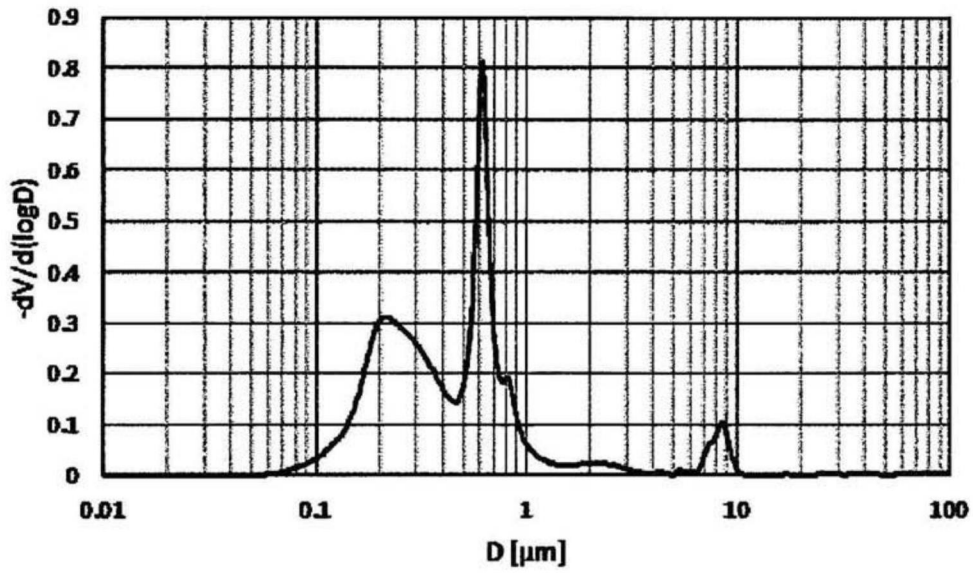


图1

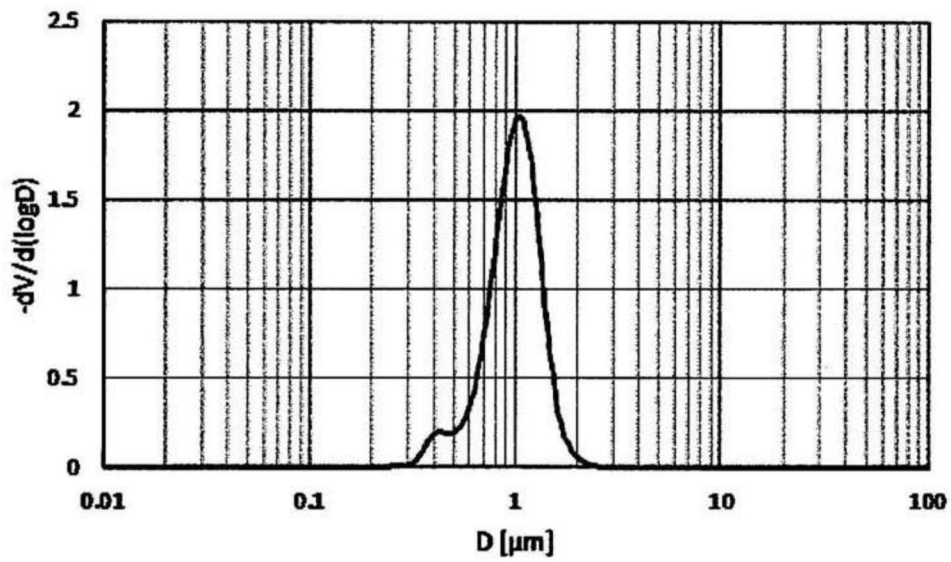


图2