

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510059468.9

[51] Int. Cl.

B01J 23/885 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

C07C 57/055 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 100345631C

[22] 申请日 2005.3.25

[21] 申请号 200510059468.9

[30] 优先权

[32] 2004. 3. 25 [33] JP [31] 2004 - 089948

[32] 2004. 5. 14 [33] JP [31] 2004 - 145313

[32] 2004. 6. 2 [33] JP [31] 2004 - 164969

[32] 2004. 6. 4 [33] JP [31] 2004 - 167464

[73] 专利权人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

[72] 发明人 柚木弘己 谷本道雄

[56] 参考文献

US5153162A 1992.10.6

US4289654A 1981.9.15

CN1472008A 2004.2.4

US4025549A 1977.5.24

DE19736105A1 1999.2.25

US6084126A 2000.7.4

审查员 王莉敏

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 王 健

权利要求书 3 页 说明书 35 页

[54] 发明名称

丙烯酸制造用催化剂及使用该催化剂的丙烯
酸制造方法

[57] 摘要

本发明提供活性高、因此作为目的产物的丙烯酸的选择性更高的丙烯酸制造用催化剂，还提供不仅抑制氧化反应温度的上升而且可赋予高的丙烯酸收率的催化剂寿命长的丙烯酸制造用催化剂，同时提供使用这些催化剂的丙烯酸的制造方法。本发明的丙烯酸制造用催化剂，其特征是，在通式(1)表示的金属元素组成的氧化物和/或复合氧化物为必须催化剂成分的丙烯酸制造用催化剂中，钒、钨、铜中的任何一种元素偏在于该催化剂的表面侧或芯侧。 $Mo_aV_bW_cCu_dO_x$ (1)其中，a、b、c、d与x的含义如权利要求书所述。

1. 固定床用丙烯酸制造用催化剂，其特征是，在下述通式(1)表示的金属元素组成的氧化物和/或复合氧化物为必须催化剂成分的固定床用丙烯酸制造用催化剂中，钼偏在于该催化剂的表面侧，和/或铜偏在于该催化剂的芯侧，并且催化剂的粒径即平均外径为1~15mm，



式中，Mo-钼、V-钒、W-钨、Cu-铜，及O-氧，a,b,c,d与x分别表示Mo、V、W、Cu与O的原子比，a=12时， $1 < b < 14$ ， $0 < c < 12$ ， $0 < d < 10$ ，且 $0 < c+d$ ，x是由各元素的氧化状态所确定的数值。

2. 权利要求1所述的固定床用丙烯酸制造用催化剂，其特征在于，前述催化剂成分与载体一起作为必须的构成材料，前述催化剂成分负载在前述载体的表面上，前述催化剂的表面侧是催化剂的表层部和/或该表层部附近，且前述催化剂的芯侧是前述负载的催化剂成分与前述载体的表面相接的部分和/或该相接部分的附近。

3. 权利要求1所述的固定床用丙烯酸制造用催化剂，其特征在于，前述催化剂成分与载体一起作为必须的构成材料，前述催化剂成分至少负载在前述载体的内部，或者，前述催化剂成分作为必须的构成材料进行成型而成，前述催化剂的表面侧是催化剂的表层部和/或该表层部的附近，且前述催化剂的芯侧是催化剂的中心部和/或该中心部的附近。

4. 固定床用丙烯酸制造用催化剂，其特征是，在下述通式(1)表示的金属元素组成的氧化物和/或复合氧化物为必须的催化剂成分的固定床用丙烯酸制造用催化剂中，钒偏在于该催化剂的表面侧，并且催化剂的粒径即平均外径为1~15mm，



式中，Mo-钼、V-钒、W-钨、Cu-铜，及O-氧，a,b,c,d与x分别表示Mo、V、W、Cu与O的原子比，a=12时， $1 < b < 14$ ， $0 < c < 12$ ， $0 < d < 10$ ，且 $0 < c+d$ ，x是由各元素的氧化状态所确定的数值。

5. 权利要求 4 所述的固定床用丙烯酸制造用催化剂，其特征在于，前述催化剂成分与载体一起作为必须的构成材料，前述催化剂成分负载在前述载体的表面，前述催化剂的表面侧是催化剂的表层部和/或该表层部的附近。

6. 权利要求 4 所述的固定床用丙烯酸制造用催化剂，其特征在于，前述催化剂成分与载体一起作为必须的构成材料，前述催化剂成分至少负载在前述载体的内部，或者，前述催化剂成分作为必须的构成材料进行成型而成，前述催化剂的表面侧是催化剂的表层部和/或该表层部的附近。

7. 固定床用丙烯酸制造用催化剂，其特征是，在下述通式（1）表示的金属元素组成的氧化物和/或复合氧化物作为必须催化剂成分的固定床用丙烯酸制造用催化剂中，铜偏在于该催化剂的表面侧，和/或钨偏在于该催化剂的芯侧，并且催化剂的粒径即平均外径为 1~15mm，



式中，Mo-钼、V-钒、W-钨、Cu-铜，及 O-氧，a, b, c, d 与 x 分别表示 Mo、V、W、Cu 与 O 的原子比，a=12 时， $1 < b < 14$ ， $0 < c < 12$ ， $0 < d < 10$ ，且 $0 < c+d$ ，x 是由各元素的氧化状态所确定的数值。

8. 权利要求 7 所述的固定床用丙烯酸制造用催化剂，其特征在于，前述催化剂成分与载体一起作为必须的构成材料，前述催化剂成分负载在前述载体的表面上，前述催化剂的表面侧是催化剂的表层部和/或该表层部的附近，且前述催化剂的芯侧是前述负载的催化剂成分与前述载体的表面相接的部分和/或该相接部分的附近。

9. 权利要求 7 所述的固定床用丙烯酸制造用催化剂，其特征在于，前述催化剂成分与载体一起作为必须的构成材料，前述催化剂成分至少负载在前述载体的内部，或者，前述催化剂成分作为必须的构成材料进行成型制成，前述催化剂的表面侧是催化剂的表层部和/或该表层部的附近，且前述催化剂的芯侧是催化剂的中心部和/或该中心部的附近。

10. 固定床用丙烯酸制造用催化剂，其特征是，在下述通式（1）表示的金属元素组成的氧化物和/或复合氧化物为必须催化剂成分的固定床用丙烯酸制造用催化剂中，钒偏在于该催化剂的芯侧，并且催化剂的粒径即平均外径为1~15mm，



式中，Mo-钼、V-钒、W-钨、Cu-铜，及O-氧，a, b, c, d与x分别表示Mo、V、W、Cu与O的原子比，a=12时， $1 < b < 14$ ， $0 < c < 12$ ， $0 < d < 10$ ，且 $0 < c+d$ ，x是由各元素的氧化状态所确定的数值。

11. 权利要求10所述的固定床用丙烯酸制造用催化剂，其特征在于，前述催化剂成分与载体一起作为必须的构成材料，前述催化剂成分负载在前述载体的表面，前述催化剂的芯侧是前述负载的催化剂成分与前述载体的表面相接的部分和/或该相接部分的附近。

12. 权利要求10所述的固定床用丙烯酸制造用催化剂，其特征在于，前述催化剂成分与载体一起作为必须的构成材料，前述催化剂成分至少负载在前述载体的内部，或者，前述催化剂成分作为必须的构成材料进行成型制成，前述催化剂的芯侧是催化剂的中心部和/或该中心部的附近。

13. 丙烯酸的制造方法，其特征是，在分子态氧的存在下丙烯醛催化气相氧化制造丙烯酸时，使用权利要求1~12的任一项所述的固定床用丙烯酸制造用催化剂。

丙烯酸制造用催化剂及使用该催化剂的丙烯酸制造方法

技术领域

本发明涉及丙烯酸制造用催化剂、及使用该催化剂的丙烯酸的制造方法。

背景技术

作为丙烯醛接触气相氧化而高效率地制造丙烯酸用的催化剂（丙烯酸制造用催化剂），广泛使用含钼与钒为必须催化剂成分的催化剂，对这种制造方法已提出了各种方案。

作为这些制造方法，例如，可列举（a）在起始原料混合液蒸发干固得到的干燥物中，加入聚乙稀醇、有吸水能力的树脂与水，混炼后，挤出成型（例如，参照特许文献1）、（b）将起始原料混合液喷雾干燥，然后在400℃烧成得到烧成体，使水为粘结剂，使用旋转鼓式负载装置等，使烧成体负载到载体上（例如，参考特许文献2）、（c）在起始原料混合液采用蒸发干固、喷雾干燥、滚筒干燥与气流干燥的任何一种方法干燥得到的干燥物中，添加丙醇与水，混合后挤出成型（例如，参照特许文献3）、（d）将起始原料混合液喷雾干燥，然后在400℃烧成制得烧成体，使用水及常压下的沸点或升华温度高于100℃的有机化合物形成的液态粘结剂将烧成体负载到载体上（例如，参照特许文献4），或（e）将起始原料混合液干燥后，在250~500℃烧成制得烧成体，使用甘油水溶液等作为粘结剂使用转动造粒机将烧成体负载到载体上（例如，参照特许文献5与特许文献6）等。

[特许文献1] 特开平5-96183号公报

[特许文献2] 特开平6-279030号公报

[特许文献3] 特开平8-10621号公报

[特许文献4] 特开平8-252464号公报

[特许文献5] 特开平8-299797号公报

[特许文献 6] 特开 2001-79408 号公报

发明内容

然而，上述以往诸制法制得的丙烯酸制造用催化剂，就任何一种催化剂来讲，作为目的产物的丙烯酸的选择性并不充分。此外，在催化剂的化学性质或物理性质例如比表面积、细孔容积、细孔分布、酸·碱量与酸·碱强度等诸物性长期稳定、且可高效率地生成丙烯酸方面还不能说充分，改进的余地仍很大。

因此，本发明要解决的课题在于提供活性高、因此作为目的产物的丙烯酸的选择性更进一步提高的丙烯酸制造用催化剂，另外提供不仅抑制氧化反应的温度升高而且可得到高丙烯酸收率的催化剂寿命长的丙烯酸制造用催化剂，同时提供使用这些催化剂的丙烯酸的制造方法。

本发明者为了解决上述课题潜心地进行了研究。在研究过程中，发现作为构成催化剂的必须金属元素，除了钼和钒以外，还使用钨和/或铜，而且通过使特定的金属元素偏在于催化剂的表面侧和/或芯侧，可以一举解决前述的课题。更详细地讲，发现，第一，使钨偏在于催化剂的表面侧、和/或使铜偏在于催化剂的芯侧，则催化剂的活性高，前述催化剂的诸物性长期地稳定，第二，使钒偏在于催化剂的表面侧时，催化剂的活性高，前述催化剂的诸物性长期地稳定，第三，使铜偏在于催化剂的表面侧、和/或使钨偏在于催化剂的芯侧时，作为目的产物的丙烯酸的选择性更进一步提高，第四，使钒偏在于催化剂的芯侧时，作为目的产物的丙烯酸的选择性更进一步提高。即，偏在如前述第一与第二这类金属元素时，不仅抑制氧化反应的温度升高，而且可以得到与以往同等或更高的丙烯酸的选择性，结果可以长期地保持催化剂的寿命，得到高的丙烯酸收率，另外，偏在如前第三与第四这类金属元素时，可以获得更高的丙烯酸的选择性。于是确认这些以后，完成了本发明。

因此，本发明中第一的丙烯酸制造用催化剂，其特征是在用下述通式(1)表示的金属元素组成的氧化物和/或复合氧化物为必须催化

剂成分的丙烯酸制造用催化剂中，钨偏在于该催化剂的表面侧，和/或，铜偏在于该催化剂的芯侧。



(式中，Mo-钼、V-钒、W-钨、Cu-铜，及O-氧，a,b,c,d与x分别表示Mo、V、W、Cu与O的原子比，a=12时， $1 \leq b \leq 14$ ， $0 \leq c \leq 12$ ， $0 \leq d \leq 10$ ，且 $0 < c+d$ ，x是由各元素的氧化状态所确定的数值。=

本发明中第二的丙烯酸制造用催化剂，其特征是在用下述通式(1)表示的金属元素组成的氧化物和/或复合氧化物为必须催化剂成分的丙烯酸制造用催化剂中，钒偏在于该催化剂的表面侧。



(式中，Mo-钼、V-钒、W-钨、Cu-铜，及O-氧，a,b,c,d与x分别表示Mo、V、W、Cu与O的原子比，a=12时， $1 \leq b \leq 14$ ， $0 \leq c \leq 12$ ， $0 \leq d \leq 10$ ，且 $0 < c+d$ ，x是由各元素的氧化状态所确定的数值。)

本发明中第三的丙烯酸制造用催化剂，其特征是在用下述通式(1)表示的金属元素组成的氧化物和/或复合氧化物为必须催化剂成分的丙烯酸制造用催化剂中，铜偏在于该催化剂的表面侧，和/或钨偏在于该催化剂的芯侧。



(式中，Mo-钼、V-钒、W-钨、Cu-铜，及O-氧，a,b,c,d与x分别表示Mo、V、W、Cu与O的原子比，a=12时， $1 \leq b \leq 14$ ， $0 \leq b \leq 12$ ， $0 \leq d \leq 10$ ，且 $0 < c+d$ ，x是由各元素的氧化状态所确定的数值。)

本发明中第四的丙烯酸制造用催化剂，其特征是在用下述通式(1)表示的金属元素组成的氧化物和/或复合氧化物为必须催化剂成分的丙烯酸制造用催化剂中，钒偏在于该催化剂的芯侧。



(式中，Mo-钼、V-钒、W-钨、Cu-铜，及O-氧，a,b,c,d与x分别表示Mo、V、W、Cu与O的原子比，a=12时， $1 \leq b \leq 14$ ， $0 \leq b \leq 12$ ， $0 \leq d \leq 10$ ，且 $0 < c+d$ ，x是由各元素的氧化状态所确定的数值。=

另外，本发明中丙烯酸的制造方法，其特征是在分子态氧的存在

下，丙烯醛进行催化气相氧化制造丙烯酸时，使用上述本发明的丙烯酸制造用催化剂（第一、第二、第三与第四的丙烯酸制造用催化剂）。

根据本发明，可以提供在长时间的丙烯醛氧化反应中作为目的产物的丙烯酸的选择性更高的丙烯酸制造用催化剂，还提供不仅抑制氧化反应的温度上升而且可赋予高丙烯酸收率的催化剂寿命长的丙烯酸制造用催化剂。更详细地讲，本发明的第一或第二的丙烯酸制造用催化剂，是不仅抑制氧化反应的温度上升、而且可赋予高丙烯酸收率的催化剂寿命长的催化剂，本发明第三或第四的丙烯酸制造用催化剂，是作为目的产物的丙烯酸的选择性更高的催化剂。还可以提供使用这些催化剂的丙烯酸的制造方法。

具体实施方式

以下，对本发明的丙烯酸制造用催化剂及使用该催化剂的丙烯酸的制造方法详细地进行说明，但本发明的范围不拘限于这些说明，即使是以下例示以外的内容，在不破坏本发明要旨的范围内也可以适当地变更实施。

本发明中第一、第二、第三与第四的丙烯酸制造用催化剂（以下，有时称统“本发明的催化剂”），均是前述通式（1）所示金属元素组成的氧化物和/或复合氧化物为必须的催化剂成分的催化剂。而且，如前所述，第一的丙烯酸制造用催化剂（以下，有时称“第一的催化剂”）、重要的是钨偏在于前述催化剂的表面侧（以下，有时简称“表面侧”）、和/或铜偏在于前述催化剂的芯侧（以下，有时简称“芯侧”），第二的丙烯酸制造用催化剂（以下，有时称“第二的催化剂”），重要的是钒偏在于前述催化剂的表面侧，第三的丙烯酸制造用催化剂（以下，有时称“第三的催化剂”），重要的是铜偏在于前述催化剂的表面侧、和/或钨偏在于前述催化剂的芯侧，第四的丙烯酸制造用催化剂（以下，有时称“第四的催化剂”），重要的是钒偏在于前述催化剂的芯侧。如第一与第二的催化剂那样使金属元素偏在时，不仅抑制氧化反应的温度上升，而且可以得到与以往同等或更高的丙烯酸选择性，结果可长期地保持催化剂的寿命、赋予高的丙烯酸收率。而，如第三与第四

的催化剂那样使金属元素偏在时，可以得到更高的（比前述第一与第二的催化剂高）丙烯酸选择性。另外，本发明中上述金属元素组成，除了通式（1）中表示的金属元素（Mo、V、W与Cu）以外，也可以含有作为任意成分的铌、铬、锰、铁、钴、镍、锌、钛、锡及锑等。

以下，本发明的催化剂中，有时把偏在于表面侧的金属元素（即，第一的催化剂中的钨、第二的催化剂中的钒、第三的催化剂中的铜）称“金属元素（ α ）”，把偏在于芯侧的金属元素（即，第一的催化剂中的铜、第三的催化剂中的钨、第四的催化剂中的钒）称“金属元素（ β ）”。

作为本发明的催化剂形态没有特殊限定，例如，

1)可以是将含催化剂成分的催化剂材料进行挤出成型等成型制得的催化剂，即，载体不作为构成材料、而催化剂成分作为必须构成材料进行成型制的催化剂（以下，有时称“成型催化剂”。）

2)可以是使含催化剂成分的催化剂材料负载到载体上制得的催化剂，即，催化剂成分与载体一起作为必须的构成材料，上述催化剂成分负载在上述载体的表面和/或内部制的催化剂（以下，有时称“载体催化剂”。）。

其中，作为上述2)的载体催化剂的形态，例如，可列举

2-1) 催化剂成分负载在载体的表面（表面负载）（实际上，催化剂成分可负载在载体的表面，也可以是催化剂成分的一部分存在于载体的内部），使用的载体与制得的催化剂之间在形状方面的特性有实质性变化（具体地，负载催化剂成分后的粒径比只是载体时大等），所谓的蛋壳型的催化剂，或

2-2) 作为载体使用多孔可内部负载的载体等，催化剂成分至少负载在该载体内部（例如只是该载体的内部，或内部与表面均负载）的催化剂等。

此外，作为上述2-2)的负载催化剂的形态，可列举，

2-2-1) 只在载体的内部负载催化剂成分（内部负载）（实际上，可只在载体的内部负载催化剂成分，也可以是催化剂成分的一部分存

在于载体表面。）、使用的载体与制得的催化剂之间在形状方面的特性没有实质性变化（具体地，只是载体时与负载催化剂成分后的粒径相同等），所谓的均匀型的催化剂，或

2-2-2）上述2-1）与2-2-1）的两种形态复合的催化剂，即，在载体的内部与表面均负载催化剂成分的复合型的催化剂（均匀型与蛋壳型的复合型催化剂）等。

作为本发明催化剂的形状，例如，可列举球状（除正球状外，也含类似椭圆球状等的球挤坏的扁平球状、及基本上是球状的形状。）、柱状（圆柱状、椭圆柱状、方柱状）、骰子状等的（正）多面体形、环状与无定形等的任意的形态。

本发明催化剂的粒径（平均外径）没有限定，优选是1~15mm、更优选是3~10mm。再者，本发明中所谓“平均外径”意味着催化剂粒子直径中的最长部分与最短部分的长度的平均值，例如，正球状的催化剂时直径与平均外径相同，而不是正球状的催化剂时最长外径与最短外径的平均值为平均外径。

另外，本发明的催化剂是前述2-1）的蛋壳型催化剂的场合，负载到载体上的催化剂成分的厚度，优选任何部分均为一定值以上。具体地，上述厚度优选30μm以上，更优选60μm~5mm、再优选100μm~3mm。

本发明催化剂中的上述偏在的程度，若是金属元素（α）向表面侧偏在（第一的催化剂中的钨偏在，第二的催化剂中的钒偏在、或第三的催化剂中的铜偏在），则有关催化剂成分中含有的金属元素（α）（第一的催化剂中的钨（钨元素）、第二的催化剂中的钒（钒元素）、第三的催化剂中的铜（铜元素）），可以偏向表面侧存在大于总含量一半的量，而，金属元素（β）若向芯侧偏在（第一的催化剂中的铜偏在、第三的催化剂中的钨偏在、或第四的催化剂中的钒偏在）时，则催化剂成分中含有的金属元素（β）（第一的催化剂中的铜（铜元素）、第三的催化剂中的钨（钨元素）、第四的催化剂中的钒（钒元素）），可偏向于芯侧存在大于其总含量一半的量。通过使规定的金

属元素偏在于表面侧或芯侧，可以容易地解决前述的课题。

本发明中，所谓金属元素(α)偏在于表面侧，是前述的催化剂成分中含的各种金属元素中的金属元素(α)偏在于表面侧，详细地讲，意味着上述金属元素(α)偏向存在于丙烯酸制造用催化剂的表层部和/或该表层部附近，再详细地讲，意味着上述金属元素(α)主要存在于上述表层部，和/或深度方向比上述表层部具有某种程度的宽分布域而主要存在于该表层部附近。此外，这里所说的表面侧偏在的规定，与前述的各种催化剂形态（例如，前述2-1）的蛋壳型、前述2-2-1）的均匀型、前述2-2-2）的复合型、及前述1）的成型等）的种类没有关系，可完全同样地适用。

本发明中，所谓金属元素(β)偏在于芯侧，是前述的催化剂成分中含的各种金属元素中的金属元素(β)偏在于芯侧，详细地讲，按照前述的催化剂形态的种类可如下地规定。

即，本发明的催化剂，在前述2-1）的蛋壳型催化剂的场合，所谓金属元素(β)偏在于芯侧，意味着上述金属元素(β)偏向存在于丙烯酸制造用催化剂中的载体所负载的催化剂成分中的与该载体的表面相接的部分和/或其附近，再详细地讲，意味着上述金属元素(β)主要存在于上述相接的部分，和/或深度方向的反方向比上述相接部分具有某种程度的宽分布域而主要存在于该相接部分的附近。

另外，本发明的催化剂在前述2-2-1）的均匀型、前述2-2-2）的复合型、及前述1）的成型型等的场合，所谓金属元素(β)偏在于芯侧，意味着上述金属元素(β)偏向存在于丙烯酸制造用催化剂的中心部和/或该中心部的附近，再详细地讲，意味着上述金属元素(β)主要存在于上述中心部，和/或其周边距离上述中心部具有某种程度的宽分布域而主要存在于该中心部附近。

本发明的催化剂，通过使用EPMA（电子探针微量分析）装置的测定，对催化剂成分中含有的规定的金属元素（金属元素(α)或金属元素(β)）向表面侧的偏在及向芯侧的偏在，可以按照下述(i)~(iii)表示的方法及标准进行评价。详细地讲，对金属元素(α)是

否偏在于表面侧（金属元素（ α ）的表面侧偏在率）可采用下述(i)与(ii)进行评价，对金属元素（ β ）是否偏在于芯侧（金属元素（ β ）的芯侧偏在率）可采用下述(i)与(iii)进行评价。下述(i)~(iii)中，按照催化剂形态的种类，对测定条件或评价方法进行说明。此外，后述的实施例中，对金属元素（ α ）的表面侧偏在率与金属元素（ β ）的芯侧偏在率的评价，采用以下所述的方法进行。

(i) 通过使用EPMA装置的测定，对每种规定的金属元素（金属元素（ α ）或金属元素（ β ））进行分析性地确认。具体地，以含催化剂的中心部的截面为对象，从该截面中一方的外表面沿通过中心部的方向到另一方的外表面，对规定的金属元素（金属元素（ α ）或金属元素（ β ））连续地进行测定（线分析测定）。然后，按照催化剂形态的种类得到以下的图（曲线图）。

即，本发明的催化剂为前述2-1)的蛋壳型催化剂の場合，从上述中心部到上述外表面的测定位置范围之中，以从载体表面到上述外表面为分析对象的位置范围，得到表示上述载体表面($x=0$)到上述外表面($x=r^1$)的距离 r^1 (x 轴)，与对应于规定金属元素的存在量所测定的 x 射线强度 I (y 轴)之间关系的图（曲线图）。

另外，本发明的催化剂为前述2-2-1)的均匀型、前述2-2-2)的复合型、及前述1)的成型型等の場合，以上述中心部到上述外表面作为分析对象的位置范围，得到表示上述中心部($x=0$)到上述外表面($x=r^2$)的距离 r^2 (x 轴)，与对应于规定金属元素的存在量所测定的 x 射线强度 I (y 轴)之间关系的图（曲线图）。

(ii) 按照催化剂形态的种类规定向表面侧偏在的评价方法与评价标准。

即，前述2-1)的蛋壳型催化剂の場合，对金属元素（ α ），求上述载体表面($x=0$)到上述外表面($x=r^1$)为分析对象的位置范围全体中的 x 射线强度 I 的积分值 N^{10} ，由上述载体表面($x=0$)朝上述外表面($x=r^1$)含 $1/2r^1$ 的位置（基准位置），由此将外表面侧位置全部中的 x 射线强度 I 的积分值作为 N^{11} 时，由下式(a)：

$$Ma (\%) = (N^{11}/N^{10}) \times 100 \quad (a)$$

求出的表面侧偏在率 $Ma (\%)$ 优选大于 50%、更优选 55%以上、再优选是 60%以上。另外，该场合，上述基准位置更优选是 $3/5 r^1$ 、再优选是 $2/3 r^1$ 。不满足上述评价基准时，有可能不会容易地解决前述的课题。

另外，本发明的催化剂在前述 2-2-1) 的均匀型、前述 2-2-2) 的复合型、及前述 1) 的成型型等的场合，对金属元素 (α)，求上述中心部 ($x=0$) 到上述外表面 ($x=r^2$) 为分析对象的位置范围全部中的 x 射线强度 I 的积分值 N^{20} ，由上述中心部 ($x=0$) 朝上述外表面 ($x=r^2$) 含 $1/2 r^2$ 的位置 (基准位置)，由此，外表面侧的位置全部中的 x 射线强度 I 的积分值为 N^{21} 时，由下述式 (b)：

$$Mb (\%) = (N^{21}/N^{20}) \times 100 \quad (b)$$

求出的表面侧偏在率 $Mb (\%)$ 优选大于 50%，更优选 55%以上、再优选是 60%以上。另外，该场合上述基准位置更优选是 $3/5 r^2$ ，再优选是 $2/3 r^2$ 、不满足上述评价基准时，有可能不会容易地解决前述的课题。

(iii) 按照催化剂形态的种类规定向芯侧偏在的评价方法与评价标准。

即，前述 2-1) 的蛋壳型催化剂的场合，对金属元素 (β) 求上述载体表面 ($x=0$) 到上述外表面 ($x=r^1$) 为分析对象的位置范围全部中的 x 射线强度 I 的积分值 N^{30} ，由上述载体表面 ($x=0$) 朝上述外表面 ($x=r^1$) 含 $1/2 r^1$ 的位置 (基准位置)，由此，载体表面侧位置全部中的 x 射线强度 I 的积分值为 N^{31} 时，由下述式 (c)：

$$Mc (\%) = (N^{31}/N^{30}) \times 100 \quad (c)$$

求出的芯侧偏在率 $Mc (\%)$ 优选大于 50%，更优选 55%以上，再优选 60%以上。另外，该场合上述基准位置更优选是 $2/5 r^1$ 、再优选是 $1/3 r^1$ 。不满足上述评价基准时，有可能不会容易地解决前述的课题。

另外，本发明的催化剂为前述 2-2-1) 的均匀型、前述 2-2-2) 的复合型、及前述 1) 的成型型等的场合，对金属元素 (β)，求上述中心部 ($x=0$) 到上述外表面 ($x=r^2$) 为分析对象的位置范围全部中的 x 射线强度 I 的积分值 N^{40} ，由上述中心部 ($x=0$) 朝上述外表面 ($x=r^2$) 含

$1/2 r^2$ 的位置 (基准位置) , 因此中心部侧的位置全部中的 x 射线强度 I 的积分值为 N^{41} 时, 由下述式 (d) :

$$Md (\%) = (N^{41} / N^{40}) \times 100 \quad (d)$$

求出的芯侧偏在率 $Md (\%)$ 优选大于 50%, 更优选 55% 以上, 再优选是 60% 以上。另外, 该场合, 上述基准位置更优选是 $2/5 r^2$ 、再优选是 $1/3 r^2$ 。不满足上述评价基准时, 有可能不会容易地解决前述的课题。

本发明的催化剂, 如前述使用 EPMA 装置进行各种测定与分析时, 作为测定对象催化剂的形状, 例如, 优选是球状 (尤其是, 正球状与基本上正球状等)、柱状 (尤其是圆柱状等)、环状 (尤其是环的截面为圆的环状等) 等, 更优选是球状 (尤其是正球状与基本上正球状等)。再者, 关于催化剂的形状, 虽然采用使用 EPMA 装置的分析、评价方法可能难以确认规定的金属元素的分布, 但只要是一般众知的丙烯酸制造用催化剂的形状则完全可分析、评价。另外, 有关使用 EPMA 装置进行分析时的催化剂截面, 例如, 圆柱状催化剂时可视为与圆柱的中心线垂直的横截面 (圆形的截面), 球状催化剂时, 是通过球中心的面, 环状催化剂时视为与形成环的平面互相垂直的平面, 并且是通过环中心线的面、切割形成环的壁厚部分的截面。

使用 EPMA 装置, 进行前述 (i) ~ (iii) 所示的方法·基准的评价时, 本发明的催化剂粒径 (平均外径) 优选是 1~15mm, 更优选是 3~10mm。粒径若是上述范围内, 则使用 EPMA 装置的分析方法所规定的规定金属元素的偏在状态与其效果有良好的相关关系。

另外, 进行上述同样的评价的场合一本发明的催化剂为前述 2-1) 的蛋壳型催化剂的场合, 负载到载体上的催化剂成分的厚度, 优选任何部分均为一定值以上。具体地, 上述厚度优选是 30 μm 以上、更优选 60 μm ~ 5mm、再优选 100 μm ~ 3mm。

本发明的丙烯酸制造用催化剂, 一般采用包括钼与钒、同时还有钨和/或铜为必须成分的起始原料混合液 (水溶液或水性浆液态) 干燥制得干燥物的工序、该干燥物使用液态粘结剂等进行成型的工序、将制得的成型体进行烧成的工序等的工序的方法制得。

获得上述钼与钒及钨和/或铜为必须金属元素的氧化物和/或复合氧化物用的起始原料，从该种催化剂一般使用的金属元素的铵盐、硝酸盐、碳酸盐、氯化物、硫酸盐、氢氧化物、有机酸盐与氧化物中选择，但优选使用铵盐与硝酸盐。

起始原料的混合液可采用这种催化剂制造中一般使用的方法制备，因此，顺序地将起始原料混合到水中使之形成水溶液或水性浆，而根据起始原料的种类制备多种的水溶液或水性浆的场合也可以将这些顺序地进行混合。上述混合的条件（混合顺序、温度、压力、pH等）没有特殊限制。

这样得到的起始原料的混合液采用各种方法干燥成干燥物。例如，可列举加热干燥的方法、或减压干燥的方法。

有关获得干燥物用的加热方法与干燥物的形态，例如，可以使用喷雾干燥器、滚筒干燥机等获得粉末状的干燥物，也可以使用箱型干燥机、隧道式干燥机等在气流中加热得到块状或片状的干燥物。

得到的干燥物，根据需要经用于获得适当粒度粉体用的粉碎工序或分级工序，再送到成型工序。再者，上述干燥物粉体的粒度没有限定，优选 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下。

成型工序中将得到的干燥物进行成型时可使用液态粘结剂等。具体地，可以采用对得到的干燥物添加液态粘结剂混合进行成型的方法，或者，把干燥物负载到所期望的载体上（得到载体催化剂）时，使用液态粘结剂使该载体润湿再添加干燥物进行负载的方法等。

此外，获得本发明的催化剂时，除了前述的一般性的制法外，也可以采用不干燥起始原料混合液而直接使用该起始原料混合液，使所期望的载体吸收该混合液、或进行涂布、或附着，然后进行烧成的方法。因此，作为载体负载催化剂成分的形态，除了负载前述的干燥物的形态外，也可列举负载起始原料混合液本身的形态。

作为上述液态粘结剂没有限定，一般可以使用这种催化剂成型或负载所使用的粘结剂。具体地，除水外，还可使用乙二醇、甘油、丙酸、马来酸、苄醇、丙醇、聚乙烯醇、苯酚等的有机化合物、或硝酸、

硝酸铵、碳酸铵、硅溶胶等。另外，这些可只使用1种，也可将2种以上并用。

上述液态粘结剂的使用量（添加量）没有限定，可根据所采用的成型或负载的方法、及干燥物粉末的物性等进行适宜规定。

获得本发明的催化剂的场合，可以使用可提高成型性的成型助剂、或提高催化剂强度的补强剂、使催化剂形成适度细孔的气孔形成剂等一般催化剂制造中为了这些效果而使用的各种物质。作为这些各种物质，例如，可列举硬脂酸、石墨、淀粉、纤维素、二氧化硅、三氧化二铝、玻璃纤维、碳化硅、氮化硅等，优选因添加而对催化剂性能（例如活性、目的产物的选择性等）没有不良影响的物质。这些各种物质，例如，可以添加混合到上述液态粘结剂或起始原料混合液中使用。这些各种物质添加量过剩的场合，由于有时使催化剂的机械强度明显地降低，甚至于不能作为工业催化剂使用，故优选添加不降低催化剂机械强度的程度的量。

作为前述载体，可以使用有一定的形状的任意的惰性载体，具体地，例如，可以使用含三氧化二铝、二氧化硅、二氧化硅·三氧化二铝、氧化钛、氧化镁、滑石及碳化硅等的具有一定形状的载体。

负载催化剂的场合，催化剂的负载率考虑氧化反应的条件、催化剂的活性与强度等而适宜地决定，优选是10~70质量%，更优选是15~50质量%。负载率为后述的实施例中所述的算出方法求得的值。

作为成型工序中可采用的成型方法，可采用以往公知的方法·手段，例如，可采用挤出成型法（挤出成型机）、造粒法（转动造粒机、离心流动涂覆装置）、浮上式成球法、压片成型法、浸渍法、蒸发干固法与喷雾法等的成型方法。这些方法可以适当地选择组合使用。

作为本发明的催化剂的作为催化剂成分的金属元素（ α ）或金属元素（ β ）在催化剂表面侧或催化剂芯侧（催化剂中心侧）的分布量·存在量适当地进行调节和控制的方法（偏在于催化剂表面侧或催化剂芯侧（催化剂中心侧）用的方法），例如，可以采用（A）预先准备有关作为催化剂成分的金属元素（ α ）和/或金属元素（ β ）的组分量不

同的多种的催化剂材料（例如，催化剂成分混合液或其干燥物），控制各种催化剂材料，使金属元素（ α ）和/或金属元素（ β ）的分布量在催化剂表面侧与催化剂芯侧产生差别、且成为规定的存在量后，进行成型（含负载）的方法等。

(A) 的方法，详细地讲，例如，预先分别准备作为上述多种催化剂材料的催化剂材料 X 与催化剂材料 Y，采用下述 1) ~ 5) 的方法，即 1) 将催化剂材料 X 进行打片成型，然后，以打片成型制得的成型体为核再打片成型催化剂材料 Y 的方法（有核打片法），2) 将催化剂材料 X 进行挤出成型，然后，对该挤出成型制得的成型体打片成型催化剂材料 Y 的方法（有核打片法），3) 采用蒸发干固法使催化剂材料 X 负载在载体上，然后，采用蒸发干固法负载催化剂材料 Y 的方法，4) 采用蒸发干固法使催化剂材料 X 负载在载体上，然后，采用转动造粒法负载催化剂材料 Y 的方法，5) 采用蒸发干固法使催化剂材料 X 负载在载体上，然后，采用喷雾法负载催化剂材料 Y 的方法等。此外，上述 1) ~ 5) 的方法中，可以在多次进行的成型或负载的各处理间，进行干燥或烧成等的热处理、另外，上述 1) ~ 5) 的方法中，多次进行的成型或负载的各处理时使用的催化剂材料的量没有限定，可以适当地设定，使之实现前述规定的催化剂成分的偏在（即得到本发明的催化剂）。

制备本发明的催化剂时，进行成型体的烧成时，烧成温度优选 350℃ ~ 450℃、更优选 380℃ ~ 420℃，烧成时间优选 1 ~ 10 小时左右。在上述烧成之前，可在比上述烧成温度低的温度下进行预热处理。

本发明的丙烯酸的制造方法，其特征是，在分子态氧的存在下，丙烯醛催化气相氧化制造丙烯酸的方法中使用上述本发明的丙烯酸制造用催化剂。通过使用本发明的催化剂，可以一举且容易地解决前述的课题。

作为丙烯醛催化气相氧化制造丙烯酸的方法，除了作为催化剂使用本发明的催化剂这一点以外，没有特殊限制，可以在一般使用的装置、方法与条件下进行实施。

上述丙烯醛，一般是以含丙烯醛的原料气体状态供给催化气相氧化，作

为这样的原料气体，当然是丙烯醛、氧与惰性气体组成的混合气体，也可以使用丙烯直接氧化得到的含丙烯醛的混合气体，也可根据需要添加空气或氧、再添加水蒸汽或其他的气体使用。作为丙烯直接氧化制得的含丙烯醛混合气体中所含副产物的丙烯酸、醋酸、氧化碳、丙烷或未反应丙烯等，对本发明使用的丙烯酸制造用催化剂没有任何危害。

本发明的催化气相氧化反应可采用单程法或循环法的任何一种方法，作为反应器可以使用固定床反应器、流化床反应器、移动床反应器等。

就上述反应的条件而言，可以采用催化气相氧化反应制造丙烯酸时一般使用的条件，例如，使1~15体积%（优选4~12体积%）的丙烯醛、0.5~25体积%（优选2~20体积%）的氧、0~30体积%（优选0~25体积%）的水蒸汽、与20~80体积%（优选50~70体积%）的氮等的惰性气体等组成的混合气，在200~400℃（优选220~380℃）的温度范围、在0.1~1MPa的压力下，采用300~10000时⁻¹（STP）（优选500~5000时⁻¹（STP））的空速，与上述本发明的丙烯酸制造用催化剂接触进行反应。

以下，根据实施例更具体地说明本发明，但本发明不受这些任何限定。详细地讲，以只在惰性载体的表面负载催化剂成分的载体催化剂（蛋壳型催化剂）为例进行说明，本发明不限于这种催化剂，及使用这种催化剂的丙烯酸制造方法。此外，以下为了方便起见，有时把“质量份”简写为“份”，把“升”简写为“L”。

把以下的实施例与比较例中的各种测定方法、计算方法的详细内容介绍如下。

<负载率的计算方法>

负载率（质量%）

$$= [(\text{制得的催化剂质量} - \text{使用的载体质量}) / \text{制得的催化剂质量}] \times 100$$

<丙烯醛的转化率>

丙烯醛转化率（摩尔%）

$$= (\text{反应的丙烯醛摩尔数} / \text{供给的丙烯醛摩尔数}) \times 100$$

<丙烯酸的收率>

丙烯酸收率（摩尔%）

= (生成的丙烯酸摩尔数 / 供给的丙烯醛摩尔数) × 100

<丙烯酸的选择性>

丙烯酸选择性 (摩尔%)

= (生成的丙烯酸摩尔数 / 反应的丙烯醛摩尔数) × 100

<EPMA 截面线分析>

分析装置：岛津制作所制，制品名：EPMA-1610

x 射线束直径：1 μm

加速电压：15kV

电子束电流：0.1 μA

测定时间：20 毫秒

数据点：1024 × 1024

x 射线束的步宽（移动幅度）：5 μm

[制备例]

(干燥物的制备)

边将纯水 20000 份加热混合，边使钼酸铵 3000 份、偏钒酸铵 663 份、仲钨酸铵 268 份溶解。另外，边将纯水 2000 份加热混合，边使硝酸铜三水合物 1026 份溶解。将得到的 2 种水溶液混合，再添加三氧化锑 62 份制得起始原料混合液。使用滚筒干燥机将得到的起始原料混合液干燥后，再粉碎成 500 μm 以下制得干燥物 (A)。

这样制得的干燥物 (A) 除去氧的金属元素的组成比如下所示。

干燥物 (A) : $\text{Mo}_{12}\text{V}_{4.0}\text{W}_{0.7}\text{Cu}_{3.0}\text{Sb}_{0.3}$

上述干燥物 (A) 的制备方法中，除了分别改变偏钒酸铵、仲钨酸铵、硝酸铜三水合物的使用量以外，其他与干燥物 (A) 的制备方法同样地制得干燥物 (B) ~ (G)。这些干燥物除去氧的金属元素的组成比分别如下所示。

干燥物 (B) : $\text{Mo}_{12}\text{V}_{4.0}\text{W}_{1.3}\text{Cu}_{3.0}\text{Sb}_{0.3}$

干燥物 (C) : $\text{Mo}_{12}\text{V}_{4.0}\text{W}_{0.7}\text{Cu}_{2.0}\text{Sb}_{0.3}$

干燥物 (D) : $\text{Mo}_{12}\text{V}_{4.0}\text{W}_{1.3}\text{Cu}_{2.0}\text{Sb}_{0.3}$

干燥物 (E) : $\text{Mo}_{12}\text{V}_{3.5}\text{W}_{1.3}\text{Cu}_{2.0}\text{Sb}_{0.3}$

干燥物 (F) : $\text{Mo}_{12}\text{V}_{5.0}\text{W}_{1.3}\text{Cu}_{2.0}\text{Sb}_{0.3}$

干燥物 (G) : $\text{Mo}_{12}\text{V}_{5.0}\text{W}_{0.7}\text{Cu}_{3.0}\text{Sb}_{0.3}$

[第一催化剂]

[实施例 1-1]

(催化剂制造)

在盘式转动造粒机的旋转盘上放置平均直径 5.0mm 的二氧化硅·三氧化二铝载体。在旋转盘与水平面倾斜 30° 的状态下，采用旋转数 15 rpm 边旋转，边进行 10 质量% 的乙二醇水溶液喷雾。喷雾 10 分钟后，首先投入干燥物 (A)，在载体上负载干燥物 (A)。接着投入干燥物 (B)，在干燥物 (A) 的外侧负载干燥物 (B)，形成负载体。

然后，取出该负载体，在空气环境气氛下，400°C 烧成 6 小时，制得球状的催化剂 (1-1)。此外，调节干燥物 (A) 与干燥物 (B) 向转动造粒机中的投入量，使烧成后的负载率分别为 10 质量%。

把制得的催化剂 (1-1) 沿通过该催化剂中心的面切成半球状。从该半球状催化剂的切断面的一方外表面通过中心部到另一方的外表面，使用 EPMA 装置对钨与铜进行线分析。根据分析结果，由前述式 (a) 对钨求出基准位置为 $1/2 r^1$ 时的表面侧偏在率 M_a (%)。同时，由前述式 (c)，对铜求出基准位置为 $1/2 r^1$ 时的芯侧偏在率 M_c (%)。把这些结果示于表 1。

(氧化反应)

在使用烷融硝酸盐加热的内径 25mm、长度 800mm 不锈钢制反应管中，填充催化剂 (1-1) 100m1，采用空速 2500 时⁻¹ (STP) 导入丙烯醛 4 体积%、氧 4 体积%、水蒸汽 30 体积%、氮 62 体积% 的混合气体，连续进行丙烯醛氧化反应。此期间调节反应温度使丙烯醛转化率维持 98~99 摩尔%。把开始氧化反应后经过 100 小时时的反应温度与丙烯酸选择性、及开始氧化反应后经过 2000 小时时的反应温度与丙烯酸选择性示于表 2。

[比较例 1-1]

(催化剂制造)

在盘式转动造粒机的旋转盘上放置直径 4.5~5.0mm 的二氧化硅·三氧化二铝载体。在旋转盘与水平面倾斜 30° 的状态下，采用旋转数 15 rpm 边

旋转边进行 10 质量% 的乙二醇水溶液喷雾。喷雾 10 分钟后，投入干燥物 (A)，在载体上负载干燥物 (A)。取出制得的载体，在空气环境气氛下 400℃ 烧成 6 小时，制得球状的催化剂 (c1-1)。此外，调节干燥物 (A) 向转动造粒中的投入量，使烧成后的负载率为 20 质量%。

制得的催化剂 (c1-1) 与实施例 1-1 同样地，求钨的表面侧偏在率 M_a (%) 与铜的芯侧偏在率 M_c (%)。把这些的结果示于表 1。

(氧化反应)

除了在实施例 1-1 的氧化反应中使用催化剂 (c1-1) 替代催化剂 (1-1) 以外，其他与实施例 1-1 同样地进行氧化反应。把开始氧化反应后经过 100 小时时的反应温度与丙烯酸选择性、及氧化反应开始后经过 2000 小时时的反应温度与丙烯酸选择性示于表 2。

(比较例 1-2)

(催化剂制造)

除了在比较例 1-1 的催化剂制造法中使用干燥物 (B) 替代干燥物 (A) 以外，其他与比较例 1-1 同样地制得球状的催化剂 (c1-2)。

制得的催化剂 (c1-2) 与实施例 1-1 同样地，求出钨的表面侧偏在率 M_a (%)、与铜的芯侧偏在率 M_c (%)。把这些的结果示于表 1。

(氧化反应)

除了实施例 1-1 的氧化反应中使用催化剂 (c1-2) 替代催化剂 (1-1) 以外，其他与实施例 1 同样地进行氧化反应。把开始氧化反应后经过 100 小时时的反应温度与丙烯酸选择性、及开始氧化反应后经过 2000 小时时的反应温度与丙烯酸选择性示于表 2。

(比较例 1-3)

(催化剂制造)

除了在比较例 1-1 的催化剂制造法中使用干燥物 (A) 与干燥物 (B) 等量均匀地混合的混合粉末替代干燥物 (A) 以外，其他与比较例 1-1 同样地制得球状的催化剂 (c1-3)。此外，调节干燥物 (A) 与干燥物 (B) 向转动造粒机中的投入量，使烧成后的负载率分别为 10 质量%。

制得的催化剂 (c1-3)，与实施例 1-1 同样地，求出钨的表面侧偏在率

Ma (%)、及铜的芯侧偏在率 Mc (%)。把这些的结果示于表 1。

(氧化反应)

除了实施例 1-1 的氧化反应中使用催化剂 (c1-3) 替代催化剂 (1-1) 以外，其他与实施例 1-1 同样地进行氧化反应。把开始氧化反应后经过 100 小时时的反应温度与丙烯酸选择性、及开始氧化反应后经过 2000 小时时的反应温度与丙烯酸选择性示于表 2。

(实施例 1-2)

(催化剂制造)

除了实施例 1-1 的催化剂制造法中使用干燥物 (C) 替代干燥物 (B) 以外，其他与实施例 1-1 同样地制得球状的催化剂 (1-2)。

制得的催化剂 (1-2) 与实施例 1-1 同样地，求出钨的表面侧偏在率 Ma (%)、与铜的芯侧偏在率 Mc (%)。把这些的结果示于表 1。

(氧化反应)

除了实施例 1-1 的氧化反应中使用催化剂 (1-2) 替代催化剂 (1-1) 以外，其他与实施例 1-1 同样地进行氧化反应。把开始氧化反应后经过 100 小时时的反应温度与丙烯酸选择性、及开始氧化反应后经过 2000 小时时的反应温度与丙烯酸选择性示于表 2。

(比较例 1-4)

(催化剂制造)

除了比较例 1-1 的催化剂制造法中使用干燥物 (C) 替代干燥物 (A) 以外，其他与比较例 1-1 同样地制得球状的催化剂 (c1-4)。

制得的催化剂 (c1-4) 与实施例 1-1 同样地，求出钨的表面侧偏在率 Ma (%)、与铜的芯侧偏在率 Mc (%)。把这些的结果示于表 1。

(氧化反应)

除了实施例 1-1 的氧化反应中使用催化剂 (c1-4) 替代催化剂 (1-1) 以外，其他与实施例 1-1 同样地进行氧化反应。把开始氧化反应后经过 100 小时时的反应温度与丙烯酸选择性、及开始氧化反应后经过 2000 小时时的反应温度与丙烯酸选择性示于表 2。

[参考例 1-1]

(催化剂制造)

除了实施例 1-1 的催化剂制造法中使用干燥物 (A) 替代干燥物 (B)、使用干燥物 (C) 替代干燥物 (A) 以外，其他与实施例 1-1 同样地制得球状的催化剂 (r1-1)。

制得的催化剂 (r1-1) 与实施例 1-1 同样地，求出钨的表面侧偏在率 $Ma\ (%)$ 、与铜的芯侧偏在率 $Mc\ (%)$ 。把这样的结果示于表 1。

(氧化反应)

除了实施例 1-1 的氧化反应中使用催化剂 (r1-1) 替代催化剂 (1-1) 以外，其他与实施例 1-1 同样地进行氧化反应。把开始氧化反应后经过 100 小时时的反应温度与丙烯酸选择性、及开始氧化反应后经过 2000 小时时的反应温度与丙烯酸选择性示于表 2。

[实施例 1-3~1-5]

(催化剂制造)

除了实施例 1-1 的催化剂制造法中分别使用干燥物 (D)、(E)、(F) 替代干燥物 (B) 以外，其他与实施例 1-1 同样地，分别制得球状的催化剂 (1-3)、(1-4)、(1-5)。

制得的催化剂 (1-3)、(1-4)、(1-5) 与实施例 1-1 同样地，求出钨的表面侧偏在率 $Ma\ (%)$ 、及铜的芯侧偏在率 $Mc\ (%)$ 。把这些的结果示于表 1。

(氧化反应)

除了实施例 1 的氧化反应中分别使用催化剂 (1-3)、(1-4)、(1-5) 替代催化剂 (1-1) 以外，其他与实施例 1-1 同样地分别进行氧化反应。把开始氧化反应后经过 100 小时时的反应温度与丙烯酸选择性及开始氧化反应后经过 2000 小时时的反应温度与丙烯酸选择性示于表 2。

[实施例 1-6~1-9]

(催化剂制造)

除了实施例 1-1 的催化剂制造法中分别使用干燥物 (B) 或 (C) 替代干燥物 (A)、使用干燥物 (E) 或 (F) 替代干燥物 (B) 以外，其他与实施例 1-1 同样地，分别制得球状的催化剂 (1-6)、(1-7)、(1-8)、(1-9)

(使用的干燥物的具体的组合参照表1或表2)。

制得的催化剂(1-6)、(1-7)、(1-8)、(1-9)与实施例1-1同样地，求出钨的表面侧偏在率Ma(%)与铜的芯侧偏在率Mc(%)。把这些结果示于表1。

(氧化反应)

除了实施例1-1的氧化反应中分别使用催化剂(1-6)、(1-7)、(1-8)、(1-9)替代催化剂(1-1)以外，其他分别与实施例1-1同样地进行氧化反应。把开始氧化反应后经过100小时时的反应温度与丙烯酸选择性、及开始氧化反应后经过2000小时时的反应温度与丙烯酸选择性示于表2。

[实施例1-10]

(氧化反应)

在使用熔融硝酸盐加热的内径25mm、长度3000mm的不锈钢制反应管中填充催化剂(1-2)1000ml，采用空速1600时⁻¹(STP)导入丙烯醛5体积%、空气25体积%、水蒸汽30体积%、氮等的惰性气体40体积%的混合气进行氧化反应。从氧化反应开始经过100小时后的氧化反应结果，在反应温度260℃下丙烯醛转化率为99.1摩尔%、丙烯酸选择性为95.1摩尔%、丙烯酸收率为94.2摩尔%。

[表 1]

	催化剂	催化剂粒子中 的组分分布 (粒子内部/粒子外表面)	偏在率 (%)	
			W 的表面侧偏在率 (Ma)	Cu 的芯侧偏在率 (Mc)
实施例 1-1	催化剂 (1-1)	干燥物 (A) / 干燥物 (B)	64	50
比较例 1-1	催化剂 (c1-1)	只干燥物 (A)	50	50
比较例 1-2	催化剂 (c1-2)	只干燥物 (B)	50	50
比较例 1-3	催化剂 (c1-3)	干燥物 (A) 与 干燥物 (B) 的均匀混合	50	50
实施例 1-2	催化剂 (1-2)	干燥物 (A) / 干燥物 (C)	50	62
比较例 1-4	催化剂 (c1-4)	只干燥物 (C)	50	50
参考例 1-1	催化剂 (r1-1)	干燥物 (C) / 干燥物 (A)	47	43
实施例 1-3	催化剂 (1-3)	干燥物 (A) / 干燥物 (D)	65	60
实施例 1-4	催化剂 (1-4)	干燥物 (A) / 干燥物 (E)	65	59
实施例 1-5	催化剂 (1-5)	干燥物 (A) / 干燥物 (F)	63	62
实施例 1-6	催化剂 (1-6)	干燥物 (C) / 干燥物 (E)	64	50
实施例 1-7	催化剂 (1-7)	干燥物 (C) / 干燥物 (F)	62	52
实施例 1-8	催化剂 (1-8)	干燥物 (B) / 干燥物 (E)	50	58
实施例 1-9	催化剂 (1-9)	干燥物 (B) / 干燥物 (F)	50	60

[表 2]

	催化剂	催化剂粒子中 的组成分布 (粒子内部/ 粒子外表面)	氧化反应开始 后经过 100 小时时		氧化反应开始 后经过 2000 小时时	
			反应温度 (℃)	丙烯酸 选择性 (摩尔%)	反应温 度 (℃)	丙烯酸选择性 (摩尔%)
实施例 1-1	催化剂 (1-1)	干燥物 (A) / 干燥物 (B)	271	94.0	303	92.9
比较例 1-1	催化剂 (c1-1)	只干燥物 (A)	275	93.7	321	91.3
比较例 1-2	催化剂 (c1-2)	只干燥物 (B)	270	93.4	308	91.1
比较例 1-3	催化剂 (c1-3)	干燥物 (A) 与干燥物 (B) 的均匀混合	273	93.5	310	91.8
实施例 1-2	催化剂 (1-2)	干燥物 (A) / 干燥物 (C)	272	94.1	304	93.0
比较例 1-4	催化剂 (c1-4)	只干燥物 (C)	268	93.4	305	91.3
参考例 1-1	催化剂 (r1-1)	干燥物 (C) / 干燥物 (A)	275	94.8	319	92.3
实施例 1-3	催化剂 (1-3)	干燥物 (A) / 干燥物 (D)	269	94.0	295	93.2
实施例 1-4	催化剂 (1-4)	干燥物 (A) / 干燥物 (E)	272	94.5	301	93.4
实施例 1-5	催化剂 (1-5)	干燥物 (A) / 干燥物 (F)	266	93.8	290	93.2
实施例 1-6	催化剂 (1-6)	干燥物 (C) / 干燥物 (E)	271	94.5	302	93.3
实施例 1-7	催化剂 (1-7)	干燥物 (C) / 干燥物 (F)	266	94.0	291	93.0
实施例 1-8	催化剂 (1-8)	干燥物 (B) / 干燥物 (E)	270	94.3	299	93.1
实施例 1-9	催化剂 (1-9)	干燥物 (B) / 干燥物 (F)	266	93.8	290	92.8

[第二催化剂]

[实施例 2-1]

(催化剂制造)

在盘式转动造粒机的旋转盘中放置平均直径 5.0mm 的二氧化硅·三氧化二铝载体。在旋转盘与水平面倾斜 30° 的状态下，采用旋转数 15 rpm 边旋转边进行 10 重量% 的乙二醇水溶液喷雾。喷雾 10 分钟后，首先投入干燥物 (A)，在载体上负载干燥物 (A)。接着投入干燥物 (G)，在干燥物 (A) 的外侧负载干燥物 (G)，制成负载体。

然后，取出该负载体，在空气环境气氛下、400℃烧成 6 小时，制得球状的催化剂 (2-1)。此外，调节干燥物 (A) 与干燥物 (G) 向转动造粒机

中的投入量，使烧成后的负载率分别为 10 质量%。

把制得的催化剂 (2-1) 沿通过该催化剂中心的面切成半球状。在该半球状的催化剂的切断面从一方的外表面通过中心部到另一方的外表面，使用 EPMA 装置对钒进行线分析。根据分析结果由前述的式 (a) 对钒求出基准位置为 $1/2 r^1$ 时的表面侧偏在率 $Ma (\%)$ 。把该结果示于表 3。

(氧化反应)

在用熔融硝酸盐加热的内径 25mm、长度 800mm 的不锈钢制反应管中填充催化剂 (2-1) 100ml，采用空速 2500 时^{-1} (STP) 导入丙烯醛 4 体积%、氧 4 体积%、水蒸汽 30 体积%、氮 62 体积% 的混合气，连续进行丙烯醛氧化反应。此期间调节反应温度使丙烯醛转化率维持 98 ~ 99 摩尔%。把开始氧化反应后经过 100 小时时的反应温度与丙烯酸选择性、及开始氧化反应后经过 2000 小时时的反应温度与丙烯酸选择性示于表 4。

(比较例 2-1)

(催化剂制造)

在盘式转动造粒机的旋转盘上放置直径 4.5 ~ 5.0mm 的二氧化硅·三氧化二铝载体。在旋转盘与水平面倾斜 30° 的状态下，采用旋转数 15 rpm 边旋转边进行 10 质量% 的乙二醇水溶液喷雾。喷雾 10 分钟后，投入干燥物 (A)，在载体上负载干燥物 (A)。取出制得的负载体，在空气环境气氛下 400°C 烧成 6 小时，制得球状的催化剂 (c2-1)。此外，调节干燥物 (A) 向转动造粒机中的投入量，使烧成后的负载率为 20 质量%。

制得的催化剂 (c2-1) 与实施例 2-1 同样地，求出钒的表面侧偏在率 $Ma (\%)$ 。把结果示于表 3。

(氧化反应)

除了实施例 2-1 的氧化反应中使用催化剂 (c2-1) 替代催化剂 (2-1) 以外，其他同样地进行氧化反应。把开始氧化反应后经过 100 小时时的反应温度与丙烯酸选择性、及开始氧化反应后经过 2000 小时时的反应温度与丙烯酸选择性示于表 4。

[比较例 2-2]

(催化剂制造)

除了比较例 2-1 的催化剂制造法中使用干燥物 (G) 替代干燥物 (A) 以外，其他与比较例 2-1 同样地制得球状的催化剂 (c2-2)。

制得的催化剂 (c2-2) 与实施例 2-1 同样地，求出钒的表面侧偏在率 Ma (%)。把该结果示于表 3。

(氧化反应)

除了实施例 2-1 的氧化反应中使用催化剂 (c2-2) 替代催化剂 (2-1) 以外，其他同样地进行氧化反应。把开始氧化反应后经过 100 小时时的反应温度与丙烯酸选择性、及开始氧化反应后经过 2000 小时时的反应温度与丙烯酸选择性示于表 4。

[比较例 2-3]

(催化剂制造)

除了比较例 2-1 的催化剂制造法中使用干燥物 (A) 与干燥物 (G) 等量均匀地混合的混合粉末替代干燥物 (A) 以外，其他同样地制得球状的催化剂 (C2-3)。此外，调节干燥物 (A) 与干燥物 (G) 向转动造粒机中的投入量，使烧成后的负载率分别为 10 质量%。

制得的催化剂 (C2-3) 与实施例 2-1 同样地，求出钒的表面侧偏在率 Ma (%)。把该结果示于表 3。

(氧化反应)

除了实施例 2-1 的氧化反应中使用催化剂 (C2-3) 替代催化剂 (2-1) 以外，其他同样地进行氧化反应。把开始氧化反应后经过 100 小时时的反应温度与丙烯酸选择性、及开始氧化反应后经过 2000 小时时的反应温度与丙烯酸选择性示于表 4。

[参考例 2-1]

(催化剂制造)

除了实施例 2-1 的催化剂制造法中使用干燥物 (G) 替代干燥物 (A)、使用干燥物 (A) 替代干燥物 (G) 以外，其他同样地制得球状的催化剂 (r2-1)。

制得的催化剂 (r2-1) 与实施例 2-1 同样地，求出钒的表面侧偏在率 Ma (%)。把该结果示于表 3。

(氧化反应)

除了实施例 2-1 的氧化反应中使用催化剂 (r2-1) 替代催化剂 (2-1) 以外，其他同样地进行氧化反应。把开始氧化反应后经过 100 小时时的反应温度与丙烯酸选择性、及开始氧化反应后经过 2000 小时时的反应温度与丙烯酸选择性示于表 4。

[实施例 2-2]

(氧化反应)

在用熔融硝酸盐加热的内径 25mm、长度 3000mm 的不锈钢制反应管中填充催化剂 (2-1) 1000ml，采用空速 1600 时⁻¹ (STP) 投入丙烯醛 5 体积%、空气 25 体积%、水蒸汽 30 体积%、氮等的惰性气体 40 体积% 的混合气，进行氧化反应。从氧化反应开始经过 100 小时后的氧化反应结果，在反应温度 262℃ 下丙烯醛转化率 99.3 摩尔%、丙烯酸选择性 94.6 摩尔%、丙烯酸收率为 93.9 摩尔%。

[表 3]

	催化剂	催化剂粒子中的组成分布 (粒子内部/粒子外表面)	偏在率 (%)	
			V 的表面侧偏在率 (Ma)	
实施例 2-1	催化剂 (2-1)	干燥物 (A) / 干燥物 (G)	54	
比较例 2-1	催化剂 (c2-1)	只干燥物 (A)	50	
比较例 2-2	催化剂 (c2-2)	只干燥物 (G)	50	
比较例 2-3	催化剂 (c2-3)	干燥物 (A) 与 干燥物 (G) 的均匀混合	50	
参考例 2-1	催化剂 (r2-1)	干燥物 (G) / 干燥物 (A)	45	

[表 4]

	催化剂	催化剂粒子中的 组成分布 (粒子内部/粒子外表面)	氧化反应开始 后经过 100 小时时		氧化反应开始 后经过 2000 小时时	
			反应温度 (℃)	丙烯酸 选择性 (摩尔%)	反应温度 (℃)	丙烯酸 选择性 (摩尔%)
实施例 2-1	催化剂 (2-1)	干燥物 (A) / 干燥物 (G)	271	93.7	303	92.6
比较例 2-1	催化剂 (c2-1)	只干燥物 (A)	275	93.7	321	91.3
比较例 2-2	催化剂 (c2-2)	只干燥物 (G)	268	92.9	302	90.7
比较例 2-3	催化剂 (c2-3)	干燥物 (A) 与 干燥物 (G) 的均匀混合	272	93.2	311	90.9
参考例 2-1	催化剂 (r2-1)	干燥物 (G) / 干燥物 (A)	273	94.4	314	91.8

[第三催化剂]

[实施例 3-1]

(催化剂制造)

在盘式转动造粒机的旋转盘上放置平均直径 5.0mm 的二氧化硅·三氧化二铝载体。在旋转盘与水平面倾斜 30° 的状态下采用旋转数 15 rpm 边旋转边进行 10 质量% 的乙二醇水溶液喷雾。喷雾 10 分钟后，首先投入干燥物(B)，在载体上负载干燥物(B)。接着投入干燥物(A)，在干燥物(B)的外侧负载干燥物(A)，制成负载体。

然后，取出该负载体，在空气环境气氛下 400℃ 烧成 6 小时，制得球状的催化剂(3-1)。此外，调节干燥物(A)与干燥物(B)向转动造粒机中的投入量，使烧成后的负载率分别为 10 质量%。

把制得的催化剂(3-1)沿通过该催化剂中心的面切成半球状。在该半球状的催化剂的切断面，从一方的外表面通过中心部到另一方的外表面，使用 EPMA 装置对铜与钨进行线分析。根据分析结果，由前述式(a)对铜求出基准位置为 $1/2 r^1$ 时的表面侧偏在率 $Ma\ (%)$ 。同时，由前述的式(c)对钨求出基准位置为 $1/2 r^1$ 时的芯侧偏在率 $Mc\ (%)$ 。把这些的结果示于表 5。

(氧化反应)

在用熔融硝酸盐加热的内径 25mm、长度 800mm 的不锈钢制反应管中填充催化剂(3-1) 100ml，采用空速 2500 时⁻¹ (STP) 导入丙烯醛 4 体积%、氧 4 体积%、水蒸汽 30 体积%、氮 62 体积% 的混合气，连续进行丙烯醛氧化反应。在此期间调节反应温度使丙烯醛转化率维持 98~99 摩尔%。把开始氧化反应后经过 100 小时时的反应温度与丙烯酸选择性示于表 6。

[比较例 3-1]

(催化剂制造)

在盘式转动造粒机的旋转盘上放置直径 4.5~5.0mm 的二氧化硅·三氧化二铝载体。在旋转盘与水平面倾斜 30° 的状态下，采用旋转数 15 rpm 边旋转边进行 10 质量% 的乙二醇水溶液喷雾。喷雾 10 分钟后，投入干燥物(A)，在载体上负载干燥物(A)。取出制得的负载体，在空气环境气氛下 400℃ 烧成 6 小时，制得球状的催化剂(c3-1)。此外，调节干燥物(A)向转动

造粒机中的投入量，使烧成后的负载率为 20 质量%。

制得的催化剂 (c3-1) 与实施例 3-1 同样地，求出铜的表面侧偏在率 Ma (%) 与钨的芯侧偏在率 Mc (%)。把这些结果示于表 5。

(氧化反应)

除了实施例 3-1 的氧化反应中使用催化剂 (c3-1) 替代催化剂 (3-1) 以外，其他与实施例 3-1 同样地进行氧化反应。把开始氧化反应后经过 100 小时时的反应温度与丙烯酸选择性示于表 6。

[比较例 3-2]

(催化剂制造)

除了比较例 3-1 的催化剂制造法中使用干燥物 (B) 替代干燥物 (A) 以外，其他与比较例 3-1 同样地制得球状的催化剂 (c3-2)。

制得的催化剂 (c3-2) 与实施例 3-1 同样地，求出铜的表面侧偏在率 Ma (%)、与钨的芯侧偏在率 Mc (%)。把这些结果示于表 5。

(氧化反应)

除了实施例 3-1 的氧化反应中使用催化剂 (c3-2) 替代催化剂 (3-1) 以外，其他与实施例 3-1 同样地进行氧化反应。把开始氧化反应后经过 100 小时时的反应温度与丙烯酸选择性示于表 6。

[比较例 3-3]

(催化剂制造)

除了比较例 3-1 的催化剂制造法中使用干燥物 (A) 与干燥物 (B) 等量均匀地混合的混合粉末替代干燥物 (A) 以外，其他与比较例 3-1 同样地制得球状的催化剂 (c3-3)。此外，调节干燥物 (A) 与干燥物 (B) 向转动造粒机中的投入量，使烧成后的负载率分别为 10 质量%。

制得的催化剂 (c3-3) 与实施例 3-1 同样地求出铜的表面侧偏在率 Ma (%) 与钨的芯侧偏在率 Mc (%)。把这些结果示于表 5。

(氧化反应)

除了实施例 3-1 的氧化反应中使用催化剂 (c3-3) 替代催化剂 (3-1) 以外，其他与实施例 3-1 同样地进行氧化反应。把开始氧化反应后经过 100 小时时的反应温度与丙烯酸选择性示于表 6。

[实施例 3-2]

(催化剂制造)

除了实施例 3-1 的催化剂制造法中使用干燥物(C)替代干燥物(B)以外，其他与实施例 3-1 同样地制得球状的催化剂 (3-2)。

制得的催化剂 (3-2) 与实施例 3-1 同样地求出铜的表面侧偏在率 $Ma\ (%)$ 、与钨的芯侧偏在率 $Mc\ (%)$ 。把这些结果示于表 5。

(氧化反应)

除了实施例 3-1 的氧化反应中使用催化剂 (3-2) 替代催化剂 (3-1) 以外，其他与实施例 3-1 同样地进行氧化反应。把开始氧化反应后经过 100 小时时的反应温度与丙烯酸选择性示于表 6。

[比较例 3-4]

(催化剂制造)

除了比较例 3-1 的催化剂制造法中使用干燥物(C)替代干燥物(A)以外，其他与比较例 3-1 同样地制得球状的催化剂 (c3-4)。

制得的催化剂 (c3-4) 与实施例 3-1 同样地求出铜的表面侧偏在率 $Ma\ (%)$ 与钨的芯侧偏在率 $Mc\ (%)$ 。把这些结果示于表 5。

(氧化反应)

除了实施例 3-1 的氧化反应中使用催化剂 (c3-4) 替代催化剂 (3-1) 以外，其他与实施例 3-1 同样地进行氧化反应。把开始氧化反应后经过 100 小时时的反应温度与丙烯酸选择性示于表 6。

[参考例 3-1]

(催化剂制造)

除了实施例 3-1 的催化剂制造法中使用干燥物 (A) 替代干燥物 (B) 、使用干燥物 (C) 替代干燥物 (A) 以外，其他与实施例 3-1 同样地制得球状的催化剂 (r3-1)。

制得的催化剂 (r3-1) 与实施例 3-1 同样地求出铜的表面侧偏在率 $Ma\ (%)$ 与钨的芯侧偏在率 $Mc\ (%)$ 。把这些结果示于表 5。

(氧化反应)

除了实施例 3-1 的氧化反应中使用催化剂 (r3-1) 替代催化剂

(3-1)以外，其他与实施例3-1同样地进行氧化反应。把开始氧化反应后经过100小时的反应温度与丙烯酸选择性示于表6。

[参考例3-2]

(催化剂制造)

除了实施例3-1的催化剂制造法中使用干燥物(C)替代干燥物(B)、使用干燥物(F)替代干燥物(A)以外，其他与实施例3-1同样地制得球状的催化剂(r3-2)。

制得的催化剂(r3-2)与实施例3-1同样地求出铜的表面侧偏在率Ma(%)与钨的芯侧偏在率Mc(%)。把这些结果示于表5。

(氧化反应)

除了实施例3-1的氧化反应中使用催化剂(r3-2)替代催化剂(3-1)以外，其他与实施例3-1同样地进行氧化反应。把开始氧化反应后经过100小时的反应温度与丙烯酸选择性示于表6。

[实施例3-3、3-4]

(催化剂制造)

除了实施例3-1的催化剂制造法中分别使用干燥物(E)、(F)替代干燥物(B)以外，其他与实施例3-1同样地分别制得球状的催化剂(3-3)、(3-4)。

制得的催化剂(3-3)、(3-4)与实施例3-1同样地求出铜的表面侧偏在率Ma(%)、与钨的芯侧偏在率Mc(%)。把这些结果示于表5。

(氧化反应)

除了实施例3-1的氧化反应中分别使用催化剂(3-3)、(3-4)替代催化剂(3-1)以外，其他与实施例3-1同样地进行氧化反应。把开始氧化反应后经过100小时的反应温度与丙烯酸选择性示于表6。

[实施例3-5～3-8]

(催化剂制造)

除了实施例3-1的催化剂制造法中使用干燥物(E)与(F)任何一种替代干燥物(B)、使用干燥物(B)与(C)的任何一种替代干燥

物(A)以外，其他与实施例3-1同样地，分别制得球状的催化剂(3-5)、(3-6)、(3-7)、(3-8)(使用的干燥物的具体的组合参照表5与表6)。

制得的催化剂(3-5)、(3-6)、(3-7)、(3-8)与实施例3-1同样地求出铜的表面侧偏在率Ma(%)、与钨的芯侧偏在率Mc(%)。把这些结果示于表5。

(氧化反应)

除了实施例3-1的氧化反应中分别使用催化剂(3-5)、(3-6)、(3-7)、(3-8)替代催化剂(3-1)以外，其他与实施例3-1同样地分别进行氧化反应。把开始氧化反应后经过100小时的反应温度与丙烯酸选择性示于表6。

[实施例3-9]

(氧化反应)

在用熔融硝酸盐加热的内径25mm、长度3000mm的不锈钢制反应管中填充催化剂(3-2)1000ml，采用空速 1600时^{-1} (STP)导入丙烯醛5体积%、空气25体积%、水蒸汽30体积%、氮等的惰性气体40体积%的混合气进行氧化反应。从氧化反应开始经过100小时后的氧化反应结果，在反应温度264℃下丙烯醛转化率为99.0摩尔%、丙烯酸选择性为95.9摩尔%、丙烯酸收率为94.9摩尔%。

[表 5]

	催化剂	催化剂粒子中的组分分布 (粒子内部/粒子外表面)	偏在率(%)	
			Cu 的表面侧偏在率 (Ma)	W 的芯侧偏在率 (Mc)
实施例 3-1	催化剂 (3-1)	干燥物 (B) / 干燥物 (A)	50	64
比较例 3-1	催化剂 (c3-1)	只干燥物 (A)	50	50
比较例 3-2	催化剂 (c3-2)	只干燥物 (B)	50	50
比较例 3-3	催化剂 (c3-3)	干燥物 (A) 与干燥物 (B) 的均匀混合	50	50
实施例 3-2	催化剂 (3-2)	干燥物 (C) / 干燥物 (A)	60	50
比较例 3-4	催化剂 (c3-4)	只干燥物 (C)	50	50
参考例 3-1	催化剂 (r3-1)	干燥物 (A) / 干燥物 (C)	42	50
参考例 3-2	催化剂 (r3-2)	干燥物 (C) / 干燥物 (F)	50	40
实施例 3-3	催化剂 (3-3)	干燥物 (E) / 干燥物 (A)	58	66
实施例 3-4	催化剂 (3-4)	干燥物 (F) / 干燥物 (A)	60	64
实施例 3-5	催化剂 (3-5)	干燥物 (E) / 干燥物 (C)	50	65
实施例 3-6	催化剂 (3-6)	干燥物 (F) / 干燥物 (C)	50	64
实施例 3-7	催化剂 (3-7)	干燥物 (E) / 干燥物 (B)	58	50
实施例 3-8	催化剂 (3-8)	干燥物 (F) / 干燥物 (B)	60	50

[表 6]

	催化剂	催化剂粒子中的组分分布 (粒子内部/粒子外表面)	氧化反应开始后经过 100 小时时	
			反应温度 (℃)	丙烯酸选择性 (摩尔%)
实施例 3-1	催化剂 (3-1)	干燥物 (B) / 干燥物 (A)	274	94.8
比较例 3-1	催化剂 (c3-1)	只干燥物 (A)	275	93.7
比较例 3-2	催化剂 (c3-2)	只干燥物 (B)	270	93.4
比较例 3-3	催化剂 (c3-3)	干燥物 (A) 与干燥物 (B) 的均匀混合	273	93.5
实施例 3-2	催化剂 (3-2)	干燥物 (C) / 干燥物 (A)	275	94.8
比较例 3-4	催化剂 (c3-4)	只干燥物 (C)	268	93.4
参考例 3-1	催化剂 (r3-1)	干燥物 (A) / 干燥物 (C)	272	94.1
参考例 3-2	催化剂 (r3-2)	干燥物 (C) / 干燥物 (F)	266	94.0
实施例 3-3	催化剂 (3-3)	干燥物 (E) / 干燥物 (A)	273	95.2
实施例 3-4	催化剂 (3-4)	干燥物 (F) / 干燥物 (A)	270	94.7
实施例 3-5	催化剂 (3-5)	干燥物 (E) / 干燥物 (C)	274	95.2
实施例 3-6	催化剂 (3-6)	干燥物 (F) / 干燥物 (C)	271	94.9
实施例 3-7	催化剂 (3-7)	干燥物 (E) / 干燥物 (B)	273	95.1
实施例 3-8	催化剂 (3-8)	干燥物 (F) / 干燥物 (B)	272	94.8

[第四催化剂]

[实施例 4-1]

(催化剂制造)

在盘式转动造粒机的旋转盘上放置平均直径 5.0mm 的二氧化硅·三氧化二铝载体。在旋转盘与水平面倾斜 30° 的状态下，采用旋转数 15 rpm 边旋转边进行 10 质量% 的乙二醇水溶液喷雾。喷雾 10 分钟后，首先投入干燥物 (G)，在载体上负载干燥物 (G)。接着投入干燥物 (A)，在干燥物 (G) 的外侧负载干燥物 (A)，形成负载体。

然后，取出该负载体，在空气环境气氛下 400℃ 烧成 6 小时，制得球状的催化剂 (4-1)。此外，调节干燥物 (A) 与干燥物 (G) 向转动造粒机中的投入量，使烧成后的负载率分别为 10 质量%。

把制得的催化剂 (4-1) 沿通过该催化剂中心的面切成半球状。在该半球状的催化剂的切断面，从一方的外表面通过中心部到另一方的外表面使用 EPMA 装置对钒进行线分析。根据分析结果，由前述的式(c) 对钒求出基准位置为 $1/2 r^1$ 时的芯侧偏在率 M_C (%)。把该结果示于表 7。

(氧化反应)

在用熔融硝酸盐加热的内径 25mm、长度 800mm 的不锈钢制反应管中填充催化剂 (4-1) 100ml，采用空速 2500 时⁻¹ (STP) 导入丙烯醛 4 体积%、氧 4 体积%、水蒸汽 30 体积%、氮 62 体积% 的混合气，连续进行丙烯醛氧化反应。此期间调节反应温度使丙烯醛转化率维持 98~99 摩尔%。把开始氧化反应后经过 100 小时时的反应温度与丙烯酸选择性示于表 8。

(比较例 4-1)

(催化剂制造)

在盘式转动造粒机的旋转盘上放置直径 4.5~5.0mm 的二氧化硅·三氧化二铝载体。在旋转盘与水平面倾斜 30° 的状态下，采用旋转数 15 rpm 边旋转边进行 10 质量% 的乙二醇水溶液喷雾。喷雾 10 分钟后，投入干燥物 (A)，在载体上负载干燥物 (A)。取出制得的负载

体，在空气环境气氛下400℃烧成6小时，制得球状的催化剂(c4-1)。此外，调节干燥物(A)向转动造粒机中的投入量，使烧成后的负载率为20质量%。

制得的催化剂(c4-1)与实施例4-1同样地求出钒的芯侧偏在率Mc(%)。把该结果示于表7。

(氧化反应)

除了在实施例4-1的氧化反应中使用催化剂(c4-1)替代催化剂(4-1)以外，其他同样地进行氧化反应。把开始氧化反应后经过100小时的反应温度与丙烯酸选择性示于表8。

[比较例4-2]

(催化剂制造)

除了比较例4-1的催化剂制造法中使用干燥物(G)替代干燥物(A)以外，其他与比较例4-1同样地制得球状的催化剂(c4-2)。

制得的催化剂(c4-2)与实施例4-1同样地求出钒的芯侧偏在率Mc(%)。把该结果示于表7。

(氧化反应)

除了实施例4-1的氧化反应中使用催化剂(c4-2)替代催化剂(4-1)以外，其他同样地进行氧化反应。把开始氧化反应后经过100小时的反应温度与丙烯酸选择性示于表8。

[比较例4-3]

(催化剂制造)

除了比较例4-1的催化剂制造法中使用干燥物(A)与干燥物(G)等量均匀地混合的混合粉末替代干燥物(A)以外，其他同样地制得球状催化剂(c4-3)。此外，调节干燥物(A)与干燥物(G)向转动造粒机的投入量，使烧成后的负载率分别为10质量%。

制得的催化剂(c4-3)与实施例4-1同样地求出钒的芯侧偏在率Mc(%)。把该结果示于表7。

(氧化反应)

除了实施例4-1的氧化反应中使用催化剂(c4-3)替代催化剂

(4-1) 以外，其他同样地进行氧化反应。把开始氧化反应后经过100小时的反应温度与丙烯酸选择性示于表8。

[参考例 4-1]

(催化剂制造)

除了实施例4-1的催化剂制造法中使用干燥物(A)替代干燥物(G)、使用干燥物(G)替代干燥物(A)以外，其他同样地制得球状的催化剂(r4-1)。

制得的催化剂(r4-1)与实施例4-1同样地求出钒的芯侧偏在率Mc(%)。把该结果示于表7。

(氧化反应)

除了实施例4-1的氧化反应中使用催化剂(r4-1)替代催化剂(4-1)以外，其他同样地进行氧化反应。把开始氧化反应后经过100小时的反应温度与丙烯酸选择性示于表8。

[实施例 4-2]

(氧化反应)

在用烷融硝酸盐加热的内径25mm、长度3000mm的不锈钢制反应管中填充催化剂(4-1)1000ml，采用空速 1600 时^{-1} (STP)导入丙烯醛5体积%、空气25体积%、水蒸汽30体积%、氮等的惰性气体40体积%的混合气进行氧化反应。从氧化反应开始经过100小时后的氧化反应结果，在反应温度263℃下丙烯醛转化率为98.8摩尔%、丙烯酸选择性为96.0摩尔%、丙烯酸收率为94.8摩尔%。

[表 7]

	催化剂	催化剂粒子中的组成分布 (粒子内部/粒子外表面)	偏在率(%)
			V 的芯侧偏在率 (Mc)
实施例 4-1	催化剂 (4-1)	干燥物 (G) / 干燥物 (A)	55
比较例 4-1	催化剂 (c4-1)	只干燥物 (A)	50
比较例 4-2	催化剂 (c4-2)	只干燥物 (G)	50
比较例 4-3	催化剂 (c4-3)	干燥物 (A) 与 干燥物 (G) 的均匀混合	50
参考例 4-1	催化剂 (r4-1)	干燥物 (A) / 干燥物 (G)	46

[表 8]

	催化剂	催化剂粒子中的组成分布 (粒子内部/粒子外表面)	氧化反应开始 后经过 100 小时	
			反应温度 (℃)	丙烯酸选择性 (摩尔%)
实施例 4-1	催化剂 (4-1)	干燥物 (G) / 干燥物 (A)	273	94.4
比较例 4-1	催化剂 (c4-1)	只干燥物 (A)	275	93.7
比较例 4-2	催化剂 (c4-2)	只干燥物 (G)	268	92.9
比较例 4-3	催化剂 (c4-3)	干燥物 (A) 与 干燥物 (G) 的均匀混合	272	93.2
参考例 4-1	催化剂 (r4-1)	干燥物 (A) / 干燥物 (G)	271	93.7

本发明的催化剂适合用作丙烯酸制造用催化剂。

本发明的制造方法适用于丙烯酸的制造。