(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119789909 A
(43)申请公布日 2025.04.08

(21)申请号 202380062391.7
(22)申请日 2023.08.31
(30)优先权数据
2022-137438 2022.08.31 JP
2022-139188 2022.09.01 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.02.26
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/031706 2023.08.31
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/048703 JA 2024.03.07
(71)申请人 三菱化学株式会社
地址 日本
(72)发明人 冈田坚吾 栗原悠 渡边拓朗 加藤裕树
(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
专利代理师 李书慧
(51)Int.Cl.
B01J 27/199(2006.01)
B01J 35/60(2006.01)
B01J 37/00(2006.01)
B01J 37/04(2006.01)
B01J 37/08(2006.01)
C07B 61/00(2006.01)
C07C 51/235(2006.01)
C07C 57/055(2006.01)
C07C 67/08(2006.01)
C07C 69/54(2006.01)

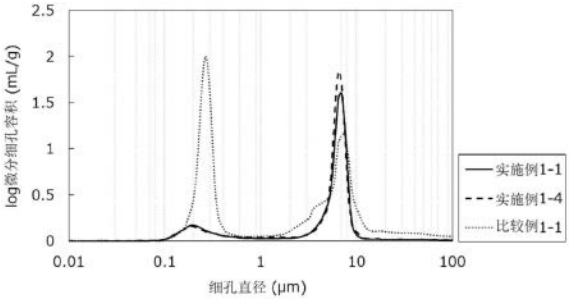
权利要求书2页 说明书29页 附图1页

(54)发明名称

催化剂前体及其制造方法、催化剂成型体及其制造方法、催化剂的制造方法、α，β-不饱和羧酸的制造方法、以及α，β-不饱和羧酸酯的制造方法

(57)摘要

本发明提供能够制造α，β-不饱和羧酸收率高的催化剂的催化剂前体、或者催化剂成型体。通过如下催化剂前体或催化剂成型体来解决课题：上述催化剂的前体是在将α，β-不饱和醛氧化而制造α，β-不饱和羧酸时使用的包含Keggin型杂多酸的催化剂的前体，且是细孔容积为0.005～0.15mL/g的催化剂前体；上述催化剂成型体是在将α，β-不饱和醛氧化而制造α，β-不饱和羧酸时使用的含有磷、钼和钒的催化剂成分的催化剂成型体，且是细孔容积为0.01～0.40mL/g并在所述催化剂成型体的细孔分布曲线中将细孔直径在0.05～10μm的范围存在顶点的最高峰(峰A)的高度设为IA、第二高的峰(峰B)的高度设为IB时IB/IA为0.160～0.420的催化剂成型体。



CN 119789909 A

1.一种催化剂前体,是在将α,β-不饱和醛氧化而制造α,β-不饱和羧酸时使用的包含Keggin型杂多酸的催化剂的前体,

其细孔容积为0.005～0.15mL/g。

2.根据权利要求1所述的催化剂前体,其中,中值粒径为1～50μm。

3.根据权利要求2所述的催化剂前体,其中,所述中值粒径为5～40μm。

4.根据权利要求1所述的催化剂前体,其中,所述细孔容积为0.01～0.10mL/g。

5.根据权利要求1所述的催化剂前体,其中,堆积密度为1.15～1.6kg/L。

6.根据权利要求1所述的催化剂前体,其具有下述式(I)表示的组成,

$P_aMo_bV_cCu_dA_eE_fG_g(NH_4)_hO_i$ (I)

式(I)中,P、Mo、V、Cu、NH_4和O分别表示磷、钼、钒、铜、铵根和氧;A表示选自锑、铋、砷、锗、碲、硒、硅和钨中的至少1种元素,E表示选自铁、锌、铬、钽、钴、镍、锰、钛、铌和铈中的至少1种元素,G表示选自锂、钠、钾、铷和铯中的至少1种元素,a～i表示各成分的摩尔比率,满足b＝12、a＝0.5～3、c＝0.01～3、d＝0.01～2、e＝0～3、f＝0～3、g＝0.01～3、h＝1～30,i为满足所述各成分的价数所需的氧的摩尔比率。

7.一种催化剂成型体,是在将α,β-不饱和醛氧化而制造α,β-不饱和羧酸时使用的、含有包含磷、钼和钒的催化剂成分的催化剂成型体,

其细孔容积为0.01～0.40mL/g,

在所述催化剂成型体的细孔分布曲线中,将细孔直径在0.05～10μm的范围存在顶点的最高峰即峰A的高度设为IA、第二高的峰即峰B的高度设为IB时,IB/IA为0.160～0.420。

8.根据权利要求7所述的催化剂成型体,其中,所述IB/IA为0.200～0.400。

9.根据权利要求7所述的催化剂成型体,其中,比表面积为1～10m^2/g。

10.根据权利要求9所述的催化剂成型体,其中,所述比表面积为1.5～8m^2/g。

11.根据权利要求7所述的催化剂成型体,其中,所述细孔容积为0.10～0.35mL/g。

12.根据权利要求7所述的催化剂成型体,其中,所述峰A和所述峰B的顶点存在于细孔直径为0.08～8μm的范围。

13.根据权利要求7所述的催化剂成型体,其为挤出成型体。

14.一种催化剂前体的制造方法,其为权利要求1所述的催化剂前体的制造方法,包括:

工序(i),得到包含磷、钼和钒的溶液或浆料即A1液,

工序(ii),向所述A1液中添加含有铵根的原料化合物即化合物B,得到pH为3以下的浆料即A2液,以及

工序(iii),将所述A2液干燥而得到干燥粒子物,

在所述工序(ii)中,以满足下述式(II)的方式添加化合物B,

v/M＝0.10～1.80(II)

式(II)中,M为A1液中含有的钼的摩尔数且其单位为mol,v为铵根的添加速度且其单位为mol/h。

15.一种催化剂成型体的制造方法,由通过权利要求14所述的方法制造的催化剂前体而得到催化剂成型体,包括:

工序(iv),将所述干燥物粒子挤出成型而得到催化剂成型体。

16.一种催化剂的制造方法,对权利要求1～6中任一项所述的催化剂前体或者由权利

要求14所述的方法而制造的催化剂前体进行煅烧。

17.一种催化剂成型体的制造方法,为权利要求7所述的催化剂成型体的制造方法,包括:

工序(i),得到包含磷、钼和钒的溶液或浆料即A1液,

工序(ii),向所述A1液中添加含有铵根的原料化合物即化合物B,得到pH为3以下的浆料即A2液,

工序(iii),将所述A2液干燥而得到干燥粒子物,以及

工序(iv),将所述干燥物粒子挤出成型而得到催化剂成型体,

在所述工序(ii)中,以满足下述式(II)的方式添加化合物B,

$v/M=0.10\sim1.80$(II)

式(II)中,M为A1液中含有的钼的摩尔数且单位为mol,v为铵根的添加速度且单位为mol/h。

18.根据权利要求15或17所述的催化剂成型体的制造方法,其中,所述A2液的固体成分浓度为30质量%以下。

19.根据权利要求15或17所述的催化剂成型体的制造方法,其中,将溶解的钼元素、磷元素和钒元素的合计质量相对于所述A2液中钼元素、磷元素和钒元素的合计质量的比例设为R时,R为5~25质量%。

20.根据权利要求15或17所述的催化剂成型体的制造方法,其中,在所述工序(ii)中,将温度为90~99℃的所述A1液一边以转速70~140rpm进行搅拌一边添加化合物B。

21.根据权利要求15或17所述的催化剂成型体的制造方法,其中,在所述工序(iii)中,对所述A2液进行喷雾干燥。

22.根据权利要求15或17所述的催化剂成型体的制造方法,其中,所述工序(iv)包含下述工序(iv-1)和(iv-2):

工序(iv-1),将所述干燥物粒子、液体和粘结剂混合而得到混炼物,

工序(iv-2),使用挤出机将所述混炼物挤出成型而得到催化剂成型体。

23.根据权利要求22所述的催化剂成型体的制造方法,其中,在所述工序(iv-1)中,相对于所述干燥物粒子100质量份,混合所述液体15~60质量份、所述粘结剂0.05~15质量份。

24.根据权利要求22所述的催化剂成型体的制造方法,其中,在所述(iv-2)中,以0.1~30MPa的挤出压力进行挤出成型。

25.一种α,β-不饱和羧酸的制造方法,使用对权利要求1~6中任一项所述的催化剂前体进行成型和/或煅烧而得到的催化剂、或者权利要求7~13中任一项所述的催化剂成型体,将α,β-不饱和醛氧化来制造α,β-不饱和羧酸。

26.一种α,β-不饱和羧酸酯的制造方法,对由权利要求25所述的方法制造的α,β-不饱和羧酸进行酯化。

催化剂前体及其制造方法、催化剂成型体及其制造方法、催化剂的制造方法、α,β-不饱和羧酸的制造方法、以及α,β-不饱和羧酸酯的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂前体及其制造方法、催化剂成型体及其制造方法、催化剂的制造方法、α,β-不饱和羧酸的制造方法、以及α,β-不饱和羧酸酯的制造方法。

背景技术

[0002] 作为将α,β-不饱和醛氧化而制造α,β-不饱和羧酸时使用的α,β-不饱和羧酸制造用催化剂(以下,也简称为“催化剂”),已知有磷钼酸等杂多酸系催化剂。对于杂多酸系催化剂的制造方法,进行了大量研究,其大多首先制备包含构成催化剂的各元素的水溶液或浆料,然后将其干燥来制造催化剂前体,并通过对该催化剂前体进行成型和/或煅烧来制造催化剂。已知此时得到的催化剂前体和催化剂的粒径、得到的催化剂的比表面积等物性根据浆料的制备条件和干燥条件而变化,会对催化剂性能造成影响。

[0003] 专利文献1中记载了一种甲基丙烯酸制造用催化剂的制造方法,该甲基丙烯酸制造用催化剂在利用分子氧对甲基丙烯醛进行气相催化氧化而制造甲基丙烯酸时使用,至少含有钼和磷作为催化剂成分。

[0004] 另外,在α,β-不饱和羧酸的制造中,催化剂一般成型为直径2～20mm左右的球状、或者直径2～10mm、长度2～20mm左右的圆柱形或圆筒形的成型体,以催化剂成型体的形式填充到反应器中使用。已知催化剂成型体的性能根据细孔结构而变化,进行了许多对催化剂成型体的细孔结构进行控制的研究。

[0005] 专利文献2中记载了一种用于制造甲基丙烯酸的催化剂,其细孔容积为0.10～1.0cc/g并且在细孔分布中细孔直径分别集中分布在1～10μm和0.1～1μm的范围。

[0006] 专利文献3中记载了一种甲基丙烯酸制造用催化剂,其特征在于,在孔径分布图中,在细孔半径为0.5～10μm的范围具有至少2个峰。

[0007] 专利文献4中记载了如下内容:对于利用分子氧对甲基丙烯醛进行气相催化氧化而制造甲基丙烯酸时使用的至少含有钼和磷作为催化剂成分的甲基丙烯酸制造用催化剂的制造方法,在干燥物的表观密度与成型品密度之比在特定的范围内的情况下,能够兼顾确保对甲基丙烯醛的选择性氧化有效的细孔量和对甲基丙烯醛的氧化有效的催化剂填充量,因此甲基丙烯酸的收率提高。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2011-224482号公报

[0011] 专利文献2:日本特开昭63-315148号公报

[0012] 专利文献3:日本特开2000-84412号公报

[0013] 专利文献4:国际公开第2012/141076号

发明内容

[0014] 然而,专利文献1～4所记载的催化剂中,α,β-不饱和羧酸收率不一定充分。因此,从进一步提高催化剂性能的观点出发,需要开发具有更适于制造α,β-不饱和羧酸的物性的催化剂。

[0015] 本发明人等鉴于上述课题而进行了深入研究,结果发现:通过使用具有特定细孔容积的催化剂前体、或者使用具有特定细孔容积和细孔分布的催化剂成型体,能够解决上述课题,从而完成了本发明。

[0016] 即,本发明包括以下方案。

[0017] [1]:一种催化剂前体,是在将α,β-不饱和醛氧化而制造α,β-不饱和羧酸时使用的包含Keggin型杂多酸的催化剂的前体,

[0018] 其细孔容积为0.005～0.15mL/g。

[0019] [2]:根据[1]所述的催化剂前体,其中,中值粒径为1～50μm。

[0020] [3]:根据[2]所述的催化剂前体,其中,上述中值粒径为5～40μm。

[0021] [4]:根据[1]～[3]中任一项所述的催化剂前体,其中,上述细孔容积为0.01～0.10mL/g。

[0022] [5]:根据[1]～[4]中任一项所述的催化剂前体,其中,堆积密度为1.15～1.6kg/L。

[0023] [6]:根据[1]～[5]中任一项上述的催化剂前体,其具有下述式(I)表示的组成,

[0024] $P_aMo_bV_cCu_dA_eE_fG_g(NH_4)_hO_i$ (I)

[0025] (式(I)中,P、Mo、V、Cu、NH_4和O分别表示磷、钼、钒、铜、铵根和氧。A表示选自锑、铋、砷、锗、碲、硒、硅和钨中的至少1种元素。E表示选自铁、锌、铬、钽、钴、镍、锰、钛、铌和铈中的至少1种元素。G表示选自锂、钠、钾、铷和铯中的至少1种元素。a～i表示各成分的摩尔比率,满足b=12、a=0.5～3、c=0.01～3、d=0.01～2、e=0～3、f=0～3、g=0.01～3、h=1～30,i为满足上述各成分的价数所需的氧的摩尔比率。)

[0026] [7]:一种催化剂成型体,是在将α,β-不饱和醛氧化而制造α,β-不饱和羧酸时使用的、含有包含磷、钼和钒的催化剂成分的催化剂成型体,

[0027] 其细孔容积为0.01～0.40mL/g,

[0028] 在上述催化剂成型体的细孔分布曲线中,将细孔直径在0.05～10μm的范围存在顶点的最高峰(峰A)的高度设为IA、第二高的峰(峰B)的高度设为IB时,IB/IA为0.160～0.420。

[0029] [8]:根据[7]所述的催化剂成型体,其中,所述IB/IA为0.200～0.400。

[0030] [9]:根据[7]或[8]所述的催化剂成型体,其中,比表面积为1～10m^2/g。

[0031] [10]:根据[9]所述的催化剂成型体,其中,上述比表面积为1.5～8m^2/g。

[0032] [11]:根据[7]～[10]中任一项所述的催化剂成型体,其中,所述细孔容积为0.10～0.35mL/g。

[0033] [12]:根据[7]～[11]中任一项所述的催化剂成型体,其中,所述峰A和所述峰B的顶点存在于细孔直径为0.08～8μm的范围。

[0034] [13]:根据[7]～[12]中任一项所述的催化剂成型体,其为挤出成型体。

[0035] [14]:一种催化剂前体的制造方法,为[1]～[6]中任一项所述的催化剂前体的制

造方法,包括:

[0036] 工序(i),得到包含磷、钼和钒的溶液或浆料(A1液),

[0037] 工序(ii),向上述A1液添加含有铵根的原料化合物(化合物B),得到pH为3以下的浆料(A2液),以及

[0038] 工序(iii),将上述A2液干燥而得到干燥物粒子,

[0039] 在上述工序(ii)中,以满足下述式(II)的方式添加化合物B。

[0040] v/M=0.10~1.80(II)

[0041] (式(II)中,M为A1液中含有的钼的摩尔数(mol),v为铵根的添加速度(mol/h)。)

[0042] [15]:一种催化剂成型体的制造方法,由通过[14]所述的方法制造的催化剂前体而得到催化剂成型体,

[0043] 所述方法包含如下工序(iv):将上述干燥物粒子挤出成型而得到催化剂成型体。

[0044] [16]:一种催化剂的制造方法,对[1]~[6]中任一项所述的催化剂前体或[14]所述的方法制造的催化剂前体进行煅烧。

[0045] [17]:一种催化剂成型体的制造方法,是[7]~[13]中任一项所述的催化剂成型体的制造方法,包括:

[0046] 工序(i),得到含有磷、钼和钒的溶液或浆料(A1液),

[0047] 工序(ii),向上述A1液中添加含有铵根的原料化合物(化合物B),得到pH为3以下的浆料(A2液),

[0048] 工序(iii),将上述A2液干燥而得到干燥物粒子,以及

[0049] 工序(iv),将上述干燥物粒子挤出成型而得到催化剂成型体,

[0050] 在上述工序(ii)中,以满足下述式(II)的方式添加化合物B。

[0051] v/M=0.10~1.80(II)

[0052] (式(II)中,M为A1液中含有的钼的摩尔数(mol),v为铵根的添加速度(mol/h)。)

[0053] [18]:根据[15]或[17]所述的催化剂成型体的制造方法,其中,上述A2液的固体成分浓度为30质量%以下。

[0054] [19]:根据[15]和[17]~[18]中任一项所述的催化剂成型体的制造方法,其中,将溶解的钼元素、磷元素和钒元素的合计质量相对于上述A2液中钼元素、磷元素和钒元素的合计质量的比例设为R时,R为5~25质量%。

[0055] [20]:根据[15]和[17]~[19]中任一项所述的催化剂成型体的制造方法,其中,在上述工序(ii)中,将温度为90~99℃的上述A1液一边以转速70~140rpm进行搅拌一边添加化合物B

[0056] [21]:根据[15]和[17]~[20]中任一项所述的催化剂成型体的制造方法,其中,在上述工序(iii)中,对上述A2液进行喷雾干燥。

[0057] [22]:根据[15]和[17]~[21]中任一项所述的催化剂成型体的制造方法,其中,上述工序(iv)包含下述工序(iv-1)和(iv-2):

[0058] 工序(iv-1),将上述干燥物粒子、液体和粘结剂混合而得到混炼物。

[0059] 工序(iv-2),使用挤出机将上述混炼物挤出成型而得到催化剂成型体。

[0060] [23]:根据[22]所述的催化剂成型体的制造方法,其中,在上述工序(iv-1)中,相对于上述干燥物粒子100质量份,混合上述液体15~60质量份、上述粘结剂0.05~15质量

份。

[0061] [24]:根据[22]或[23]所述的催化剂成型体的制造方法,其中,在上述(iv-2)中,以0.1～30MPa的挤出压力进行挤出成型。

[0062] [25]一种α,β-不饱和羧酸的制造方法,使用对[1]～[6]中任一项所述的催化剂前体进行成型和/或煅烧而得到的催化剂、或者[7]～[13]中任一项所述的催化剂成型体,将α,β-不饱和醛氧化而制造α,β-不饱和羧酸。

[0063] [26]一种α,β-不饱和羧酸酯的制造方法,其对通过[25]所述的方法制造的α,β-不饱和羧酸进行酯化。

[0064] 根据本发明,可以提供能够制造α,β-不饱和羧酸收率高的催化剂的催化剂前体、或者催化剂成型体。

附图说明

[0065] 图1是示出实施例1-1、实施例1-4和比较例1-1中的催化剂前体的细孔分布曲线的图。

[0066] 图2是示出实施例1-1、实施例1-4和比较例1-1中的催化剂前体的累积细孔容积曲线的图。

具体实施方式

[0067] 以下,对本发明的实施方式进行说明,但本发明并不限定于以下。

[0068] 应予说明,本说明书中,使用“～”表示的数值范围是指包含“～”前后记载的数值作为下限值和上限值的范围,“A～B”是指A以上且B以下。

[0069] [催化剂前体]

[0070] 本实施方式的催化剂前体是将α,β-不饱和醛氧化而制造α,β-不饱和羧酸时使用的催化剂的前体,且是包含Keggin型杂多酸、细孔容积为0.005～0.15mL/g的催化剂前体。通过使用由这样的催化剂前体制造的催化剂,能够以高收率制造α,β-不饱和羧酸。

[0071] ＜催化剂前体的组成＞

[0072] 本实施方式的催化剂前体包含Keggin型杂多酸。作为得到包含Keggin型杂多酸的催化剂前体的方法,例如,可举出利用后述的制造方法来制造催化剂前体并在工序(ii)中使A2液的pH为3以下的方法。

[0073] 另外,催化剂前体是否包含Keggin型杂多酸可以通过使用NICOLET6700FT-IR(产品名,Thermo electron公司制)等的红外吸收分析、使用X射线衍射装置X'Pert PRO MPD(产品名,PANaltical公司制)等的X射线衍射分析来确认。

[0074] 本实施方式的催化剂前体优选含有磷、钼和钒。从提高α,β-不饱和羧酸的收率的观点考虑,将钼原子数设为12时的磷原子数的比率优选为0.5～3,下限更优选为0.6以上,进一步优选为0.7以上,特别优选为0.8以上。上限更优选为2.5以下,进一步优选为2以下。另外,将钼原子数设为12时的钒原子数的比率优选为0.01～3,下限更优选为0.05以上,进一步优选为0.1以上,特别优选为0.2以上。上限更优选为2.5以下,进一步优选为2以下,特别优选为1.5以下。

[0075] 从提高α,β-不饱和羧酸的收率的观点出发,本实施方式的催化剂前体特别优选具

有下述式(I)表示的组成。应予说明,催化剂前体可以少量含有下述式(I)中未记载的元素。

[0076] $P_aMo_bV_cCu_dA_eE_fG_g(NH_4)_hO_i$ (I)

[0077] 式(I)中,P、Mo、V、Cu、NH_4和O分别表示磷、钼、钒、铜、铵根和氧。A表示选自锑、铋、砷、锗、碲、硒、硅和钨中的至少1种元素。E表示选自铁、锌、铬、钽、钴、镍、锰、钛、铌和铈中的至少1种元素。G表示选自锂、钠、钾、铷和铯中的至少1种元素。a~i表示各成分的摩尔比率,满足b=12、a=0.5~3、c=0.01~3、d=0.01~2、e=0~3、f=0~3、g=0.01~3、h=1~30,i为满足上述各成分的价数所需的氧的摩尔比率。

[0078] 上述式(I)中,从提高催化剂的活性和寿命的观点出发,G优选为选自钾和铯中的至少1种元素。

[0079] 上述式(I)中,从提高α,β-不饱和羧酸的收率的观点出发,a的下限优选为0.6以上,更优选为0.7以上,进一步优选为0.8以上。另外,a的上限优选为2.5以下,更优选为2以下。c的下限优选为0.05以上,优选为0.1以上,进一步优选为0.2以上。另外,c的上限优选为2.5以下,更优选为2以下,进一步优选为1.5以下。d的下限优选为0.03以上,更优选为0.05以上,进一步优选为0.1以上。另外,d的上限优选为1.5以下,更优选为1以下。e的下限优选为0.01以上,更优选为0.1以上。另外,e的上限优选为2.5以下,更优选为2以下。f的下限优选为0.01以上,更优选为0.03以上。另外,f的上限优选为2以下,更优选为1.5以下,进一步优选为1以下。g的下限优选为0.1以上,更优选为0.3以上,进一步优选为0.5以上。另外,g的上限优选为2.8以下,更优选为2.5以下,进一步优选为2以下。h的下限优选为2以上,更优选为3以上。另外,h的上限优选为20以下,更优选为10以下。

[0080] 应予说明,各成分的摩尔比率为通过利用ICP发射光谱法对将催化剂前体溶解于氨水所得的成分进行分析而求出的值。另外,铵根的摩尔比率为通过凯氏定氮法对催化剂前体进行分析而求出的值。这里,在本发明中,“铵根”是氨(NH_3)和铵离子(NH_4^+)的总称。

[0081] <催化剂和催化剂前体的细孔容积>

[0082] 通过增加催化剂的细孔容积而使催化剂的比表面积变大。由此,催化剂的活性提高,α,β-不饱和羧酸的收率提高。另一方面,如果催化剂的细孔容积过大,则催化剂的填充密度降低,导致可填充至一定体积的反应器中的催化剂重量减少。因此,得不到充分的催化活性,α,β-不饱和羧酸的收率降低。即,通过增加细孔容积,可得到α,β-不饱和羧酸的收率提高和降低这两种效果,因此迄今为止难以通过控制催化剂的细孔容积而充分提高α,β-不饱和羧酸的收率。因此,在本发明中,对适于制造α,β-不饱和羧酸的催化剂的细孔容积进行了研究。

[0083] 本实施方式的催化剂前体的细孔容积为0.005~0.15mL/g。通过使细孔容积为0.005mL/g以上,由催化剂前体制造的催化剂的比表面积充分变大,α,β-不饱和羧酸收率提高。另外,通过使细孔容积为0.15mL/g以下,从而由催化剂前体制造的催化剂的填充密度充分变大,可填充至一定体积的反应器中的催化剂的重量增加,因此α,β-不饱和羧酸收率提高。细孔容积的下限优选为0.01mL/g以上,更优选为0.05mL/g以上。另外,上限优选为0.10mL/g以下,更优选为0.09mL/g以下。

[0084] 在本实施方式中,催化剂前体的细孔容积是指催化剂前体的粒子内的细孔容积。催化剂前体的细孔容积可以利用压汞法细孔分布测定装置进行测定。作为压汞法细孔分布测定装置,例如,可举出AutoPore IV-9500(产品名,micromeritics制)等。应予说明,在压

汞法细孔分布测定中,不仅测定本实施方式的催化剂前体的细孔容积、即催化剂前体的粒子内的细孔容积,也测定催化剂前体的粒子间的物理空隙来源的细孔容积。本实施方式的催化剂前体的细孔容积根据细孔直径0.5μm以下的细孔容积而算出。

[0085] 作为得到催化剂前体的细孔容积在上述范围内的催化剂前体的方法,例如,可举出利用后述的制造方法来制造催化剂前体并在工序(ii)中调整化合物B的添加速度v(mol/h)、A1液的温度和A1液的搅拌转速的方法、调整A2液的物性的方法、在工序(iii)中调整干燥条件的方法。

[0086] <催化剂前体的中值粒径>

[0087] 本实施方式的催化剂前体的中值粒径优选为1~50μm。通过使催化剂前体的中值粒径为1μm以上,作为原料的α,β-不饱和醛、生成的α,β-不饱和羧酸可以在由催化剂前体制造的催化剂的粒子间来源的细孔中充分扩散,因此α,β-不饱和羧酸收率提高。另外,通过使催化剂前体的中值粒径为50μm以下,从而反应基质容易向由催化剂前体制造的催化剂粒子内扩散,即使在细孔容积小的情况下,也能够得到较高的α,β-不饱和羧酸收率。中值粒径的下限更优选为5μm以上,进一步优选为10μm以上。另外,上限更优选为40μm以下,进一步优选为30μm以下。

[0088] 应予说明,本发明中,中值粒径是指在利用激光衍射式粒度分布测定法测定的体积基准的粒度分布中相当于累积50体积%的粒径,例如可以利用激光衍射式湿式粒度分布测定装置或激光衍射式干式粒度分布测定装置进行测定。作为激光衍射式湿式粒度分布测定装置,例如,可举出LA-700(产品名,堀场制作所制)、LA-900(产品名,堀场制作所制)、LA-960V2(产品名,堀场制作所制)、SALD-7000(产品名,岛津制作所制)等。另外,作为激光衍射式干式粒度分布测定装置,可举出SALD-2300(产品名,岛津制作所公司制)等。

[0089] 作为得到催化剂前体的中值粒径在上述范围内的催化剂前体的方法,例如,可举出利用后述的制造方法制造催化剂前体并在工序(ii)中调整化合物B的添加速度v(mol/h)、A1液的温度和A1液的搅拌转速的方法、调整A2液的物性的方法、在工序(iii)中调整干燥条件的方法。

[0090] <催化剂前体的堆积密度>

[0091] 本实施方式的催化剂前体的堆积密度优选为1.15~1.6kg/L。通过使催化剂前体的堆积密度为1.15kg/L以上,从而在将由催化剂前体制造的催化剂填充到一定体积的反应器中时,可填充的催化剂的重量增加,因此在α,β-不饱和羧酸制造中可以得到充分的催化活性。另外,通过使催化剂前体的堆积密度为1.6kg/L以下,从而由催化剂前体制造的催化剂的比表面积变得足够大,α,β-不饱和羧酸收率提高。催化剂前体的堆积密度的下限更优选为1.2kg/L以上,进一步优选为1.25kg/L以上。催化剂前体的堆积密度的上限更优选为1.55kg/L以下,进一步优选为1.5kg/L以下。

[0092] 应予说明,本发明中,催化剂前体的堆积密度在50mL的量筒中量取催化剂前体,根据体积50mL中的质量由下述式算出。

[0093] 催化剂前体的堆积密度(kg/L)=50mL量筒中填充的催化剂前体重量(g)/50(mL)

[0094] [催化剂前体的制造方法]

[0095] 本实施方式的催化剂前体只要包含Keggin型杂多酸且细孔容积为0.005~0.15mL/g,则可以按照公知的催化剂前体的制造方法来制造,优选通过包含下述的工序(i)

～(iii)的本实施方式的催化剂前体的制造方法来制造。

[0096] 工序(i),得到含有磷、钼和钒的溶液或浆料(A1液)。

[0097] 工序(ii),向上述A1液中添加含有铵根的原料化合物(化合物B)而得到pH为3以下的浆料(A2液)。

[0098] 工序(iii),将上述A2液干燥而得到干燥物粒子。

[0099] 以下,对各工序进行详细说明。

[0100] ＜工序(i)＞

[0101] 工序(i)中,得到含有磷、钼和钒的溶液或浆料(A1液)。A1液也可以含有其它元素,例如上述式(I)中的Cu(铜)、A元素、E元素、G元素。应予说明,式(I)中的磷、钼和钒以外的其它元素也可以在工序(i)以后的工序中添加。

[0102] A1液可以通过使含有磷、钼和钒的催化剂前体成分的原料化合物溶解或悬浮于溶剂中来制备。

[0103] (催化剂前体成分的原料化合物)

[0104] 上述催化剂前体成分的原料化合物没有特别限定,可以将催化剂前体的各构成元素的硝酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐、乙酸盐、铵盐、氧化物、卤化物、含氧酸、含氧酸盐等单独使用或者组合使用2种以上。

[0105] 作为磷的原料化合物,例如,可举出磷酸、五氧化二磷、磷酸铵等。作为钼的原料化合物,例如,可举出三氧化钼等氧化钼类、仲钼酸铵、二钼酸铵等钼酸铵类、氯化钼等。作为钒的原料化合物,例如,可举出偏钒酸铵、五氧化钒、氯化钒、草酸氧钒等。

[0106] 在制造除了磷、钼和钒以外也进一步含有铜的催化剂前体的情况下,作为铜的原料化合物,例如,可举出硫酸铜、硝酸铜、氧化铜、碳酸铜、乙酸铜、氯化铜等。在制造除了磷、钼和钒以外也进一步含有G元素的催化剂前体的情况下,作为G元素的原料化合物,例如,可举出硝酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐、氢氧化物、硫酸盐、乙酸盐、氯化物等,优选使用碳酸盐或碳酸氢盐。

[0107] 催化剂前体成分的原料化合物可以对构成催化剂前体成分的各元素使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0108] A1液中的催化剂前体成分的原料化合物的合计浓度没有特别限定,优选为5～90质量%的范围内。

[0109] (溶剂)

[0110] 作为上述溶剂,例如,可举出水、乙醇、丙酮等。它们可以使用1种,也可以并用2种以上。其中,从工业上的观点出发,优选使用水。

[0111] (A1液的制备)

[0112] A1液优选使用制备容器并在溶剂中加入催化剂前体成分的原料化合物,一边加热一边搅拌来制备。由此,充分生成适于制造α,β-不饱和羧酸的杂多酸。

[0113] 加热温度通常可以在30～150℃的范围进行,优选在60～150℃的范围进行。通过将加热温度设为60℃以上,可以充分加快杂多酸的生成速度,通过设为150℃以下,可以抑制溶剂的蒸发。加热温度的下限更优选为80℃以上,进一步优选为90℃以上。另外,加热温度的上限更优选为130℃以下,进一步优选为110℃以下。另外,也可以根据使用的溶剂的蒸气压,在加热时进行浓缩、回流,或者通过在密闭容器中进行操作而在加压条件下进行加热

处理。

[0114] 升温速度没有特别限定,优选为0.8～15℃/分钟。通过使升温速度为0.8℃/分钟以上,可以缩短工序(i)所需的时间。另外,通过使升温速度为15℃/分钟以下,可以使用通常的升温设备进行升温。

[0115] 搅拌优选以搅拌动力0.01kW/m^3以上进行,更优选以0.05kW/m^3以上进行。通过将搅拌动力设为0.01kW/m^3以上,从而A1液的温度、成分和温度的局部不均变小,可稳定地形成适于制造α、β-不饱和羧酸的结构。另外,从催化剂前体的制造成本的观点出发,搅拌通常优选以3.5kW/m^3以下的搅拌动力进行。

[0116] (A1液的物性)

[0117] A1液的pH没有特别限定,优选为0.1～4,更优选下限为0.5以上,上限为3以下。通过使A1液的pH为0.1以上,能够稳定地进行后述的工序(ii)。另外,通过使A1液的pH为4以下,从而稳定地生成适于制造α,β-不饱和羧酸的Keggin型杂多酸。作为使A1液的pH为0.1～4的方法,例如,可举出使用三氧化钼作为钼原料、或者适当选择原料化合物并调整硝酸根离子、草酸根离子的含量等方法。应予说明,pH的测定可以利用D-21(产品名,堀场制作所公司制)等pH计而进行。另外,是否形成了具有Keggin型的杂多酸盐可以通过使用NICOLET6700FT-IR(产品名,Thermo electron公司制)等的红外吸收分析、使用X射线衍射装置X'Pert PRO MPD(产品名,PANaltical公司制)等的X射线衍射分析来确认。

[0118] ＜工序(ii)＞

[0119] 工序(ii)中,在上述工序(i)中得到的A1液中添加含有铵根的原料化合物(化合物B),得到pH为3以下的浆料(A2液)。

[0120] (化合物B)

[0121] 作为化合物B,可举出碳酸氢铵、碳酸铵、硝酸铵、氨水、磷酸铵、偏钒酸铵等。它们可以使用一种,也可以并用两种以上。

[0122] 应予说明,化合物B可以溶解或悬浮于溶剂。作为溶剂,例如,可举出水、乙醇、丙酮等。它们可以使用1种,也可以并用2种以上。其中,从工业上的观点出发,优选使用水。

[0123] (化合物B的添加)

[0124] 化合物B优选以满足下述式(II)的方式添加。

[0125] v/M＝0.10～1.80(II)

[0126] 式(II)中,M为A1液中含有的钼的摩尔数(mol),v为铵根的添加速度(mol/h)。

[0127] 满足式(II)意味着铵根的添加速度足够慢。由此,通过添加铵盐而生成的杂多酸铵盐的过饱和度变小,因此通过杂多酸铵盐的晶核生长而形成的粒子(一次粒子)的粒径适度变大。通过在后述的工序(iii)中对包含具有这样的粒径的一次粒子的A2液进行干燥,可以容易地得到具有优选的中值粒径的催化剂前体。另外,催化剂前体的细孔来自在A2液中生成的一次粒子间的空隙,一次粒子的粒径越大,存在一次粒子以空隙越小的方式进行凝聚的趋势。因此,通过将包含具有上述粒径的一次粒子的A2液在后述的工序(iii)中进行干燥,可以容易地得到具有规定细孔容积的催化剂前体。v/M更优选为1.00h^{-1}以下,进一步优选为0.50h^{-1}以下。

[0128] 添加化合物B时的A1液的温度优选为90～99℃。如果添加化合物B时的A1液的温度高,则通过添加铵盐而生成的杂多酸铵盐的过饱和度变小,因此在A2液中形成的一次粒子

的粒径变大,在后述的工序(iii)中将A2液干燥时生成的催化剂前体的中值粒径也变大。通过添加化合物B时的A1液的温度在上述范围内,能够容易地得到具有优选的中值粒径的催化剂前体。另外,催化剂前体的细孔来自在A2液中生成的一次粒子间的空隙,一次粒子的粒径越大,存在一次粒子以空隙越小的方式进行凝聚的趋势。因此,通过将包含具有上述粒径的一次粒子的A2液在后述的工序(iii)中进行干燥,可以容易地得到具有规定细孔容积的催化剂前体。A1的温度的下限更优选为92℃以上,上限更优选为98℃以下。

[0129] 添加化合物B时,优选一边以转速70～140rpm搅拌A1液一边进行添加。如果转速较高,则A1液得到充分搅拌,通过添加铵盐而生成的杂多酸铵盐的过饱和度变小。由此,在A2液中形成的一次粒子的粒径变大,在后述的工序(iii)中将A2液干燥时生成的催化剂前体的中值粒径也变大。另外,催化剂前体的细孔来自在A2液中生成的一次粒子间的空隙,一次粒子的粒径越大,存在一次粒子以空隙越小的方式进行凝聚的趋势,因此催化剂前体的细孔容积变小。通过在添加化合物B时将A1液以上述范围内的转速进行搅拌,可以容易地得到具有规定的细孔容积和优选的中值粒径的催化剂前体。更优选转速的下限为100rpm以上,上限为130rpm以下。A1液可以使用旋转叶片式搅拌机等搅拌装置进行搅拌。

[0130] (A2液的物性)

[0131] 得到的A2液的pH为3以下,优选下限为2以上,上限为2.8以下。通过A2液的pH为3以下,从而稳定地生成适于制造α,β-不饱和羧酸的Keggin型杂多酸。作为使A2液的pH为3以下的方法,例如,可举出在A1液的制备中使用三氧化钼作为钼原料、或者适当选择原料化合物并调整硝酸根离子、草酸根离子的含量来调整A1液的pH、或者在A2液的制备中调整铵离子、铯离子的含量等方法。

[0132] 得到的A2液的固体成分浓度优选为30质量%以下,更优选为22～27质量%。由此,可以在后述的工序(iii)中将A2液干燥时,适当地产生由溶剂蒸发所致的液滴收缩,容易得到具有优选的中值粒径的催化剂前体。另外,在工序(iii)中将A2液干燥时,溶剂从液滴中蒸发后的部分成为催化剂前体的细孔。通过使A2液的固体成分浓度在上述范围内,可以在A2液中适当存在溶剂,容易得到具有规定细孔容积的催化剂前体。进一步优选A2液的固体成分浓度的下限为23质量%以上,上限为26.5质量%以下。

[0133] A2液的固体成分浓度例如可以通过使用的原料化合物与溶剂的重量比率、化合物B和含有G元素的化合物的添加量来调整。如果增加化合物B和含有G元素的化合物的添加量,则促进所生成的杂多酸盐沉淀,固体成分浓度变大。应予说明,A2液的固体成分浓度是指将A2液离心分离为溶液和固体成分,并测定各自的质量,根据下述式(III)而算出的值。

[0134] 固体成分浓度(%)＝固体成分质量(g)/A2液体总质量(g)×100(III)

[0135] 在A2液中,将溶解的钼元素、磷元素和钒元素的合计质量相对于钼元素、磷元素和钒元素的合计质量的比例设为R时,R优选为5～25质量%,更优选为5～20质量%。由此,在后述的工序(iii)中将A2液干燥时,溶解成分在A2液中的一次粒子间的空隙中析出,由此可以适当地填埋空隙,容易得到具有规定细孔容积的催化剂前体。进一步优选R的下限为6质量%以上,上限为15质量%以下。

[0136] 作为R的调整方法,例如,可举出变更化合物B和含有G元素的化合物的添加量、添加化合物B时的A1液的温度的方法。通过增加化合物B和含有G元素的化合物的添加量,从而生成的杂多酸盐增加,因此R减少。另外,通过使添加化合物B时的A1液的温度变高,从而生

成的杂多酸铵盐的溶解度变高,因此R增加。应予说明,R为根据将A2液离心分离为溶液和固体成分并测定各自的质量而得的值、以及利用ICP发射光谱法对得到的溶液和固体成分进行分析的结果,由下述式(IV)而算出的值。

[0137] $$R\ (\text{质量}\%) = \frac{m_1(M_{1Mo}+M_{1P}+M_{1V})}{m_1(M_{1Mo}+M_{1P}+M_{1V})+m_2(M_{2Mo}+M_{2P}+M_{2V})} \times 100 \quad (IV)$$

[0138] 式(IV)中,m_1为溶液的重量(g),m_2为固体成分的重量(g),M_{1Mo}为溶液中的钼的浓度(质量%),M_{1P}为溶液中的磷的浓度(质量%),M_{1V}为溶液中的钒的浓度(质量%),M_{2Mo}为固体成分中的钼的比例(质量%),M_{2P}为固体成分中的磷的比例(质量%),M_{2V}为固体成分中的钒的比例(质量%)。

[0139] <工序(iii)>

[0140] 工序(iii)中,将上述工序(ii)中得到的A2液干燥而得到作为催化剂前体的干燥物粒子。对于干燥,可举出喷雾干燥或滚筒干燥,优选为喷雾干燥。喷雾干燥可以使用喷雾干燥机进行。滚筒干燥可以使用滚筒干燥器来进行。

[0141] 在喷雾干燥机中,喷雾的液滴与热风的接触方式可以是顺流、逆流、顺逆流(混合流)中的任一种。

[0142] 喷雾干燥机的入口温度优选为100~500℃。入口温度的下限更优选为200℃以上,进一步优选为220℃以上,特别优选为240℃以上。另外,入口温度的上限更优选为400℃以下,进一步优选为370℃以下。喷雾干燥机的出口温度优选为100~200℃,更优选为105~200℃。例如,通过提高喷雾干燥器的入口温度、出口温度,从而溶剂的蒸发迅速进行,因此溶剂蒸发时不易发生液滴收缩,存在得到的催化剂前体的细孔容积和中值粒径变大的趋势。通过使喷雾干燥机的入口温度和出口温度在上述范围内,可以容易地得到具有规定细孔容积和优选的中值粒径的催化剂前体。

[0143] 喷雾干燥优选以得到的催化剂前体的水分含有率为0.1~4.5质量%的方式进行。

[0144] 如上所述,可以制造催化剂前体。催化剂前体也有时具有催化活性,但从α,β-不饱和羧酸的收率的观点出发,优选使用进行后述的成型和/或煅烧而制造的催化剂。

[0145] [催化剂的制造方法]

[0146] 本实施方式的催化剂的制造方法是将α,β-不饱和醛氧化而制造α,β-不饱和羧酸时使用的催化剂的制造方法,对本实施方式的催化剂前体进行成型和/或煅烧。应予说明,“成型和/或煅烧”表示可以仅实施成型,也可以仅实施煅烧,还可以实施成型和煅烧这两者。

[0147] <催化剂前体的成型>

[0148] 催化剂前体的成型方法没有特别限定,可以应用公知的干式和湿式成型方法,例如,可举出压片成型、压制成型、加压成型、挤出成型、造粒成型等。得到的成型体的形状没有特别限定,例如,可举出圆柱形、环状、球状等形状。另外,成型时,优选不在催化剂前体中添加载体等,仅对催化剂前体进行成型,也可以根据需要加入例如石墨、滑石等公知的添加剂。应予说明,在使用载体的情况下,载体没有特别限定,可优选举出二氧化硅。另外,成型也可以在后述的煅烧之后进行。

[0149] <催化剂前体的煅烧>

[0150] 煅烧可以在空气等含氧气体和非活性气体中的至少一者的流通下进行,优选在空

气等含氧气体流通下进行煅烧。在此,非活性气体是指不使催化活性降低的气体,可举出氮、二氧化碳、氦、氩等。它们可以仅使用一种,也可以混合使用两种以上。

[0151] 煅烧的方法没有特别限定,流化床、回转窑、马弗炉、隧道式煅烧炉等,可以考虑最终的催化剂的性能、机械强度、成型性、生产效率等而选择适当的方法。

[0152] 煅烧温度(煅烧时的最高温度)优选为200～700℃,更优选下限为320℃以上,上限为450℃以下。

[0153] [催化剂成型体]

[0154] 本实施方式的催化剂成型体是在将α,β-不饱和醛氧化而制造α,β-不饱和羧酸时使用的、含有包含磷、钼和钒的催化剂成分的催化剂成型体。另外,上述催化剂成型体的细孔容积为0.01～0.40mL/g,在上述催化剂成型体的细孔分布曲线中,在将细孔直径在0.05～10μm的范围存在顶点的最高峰(峰A)的高度设为IA、第二高的峰(峰B)的高度设为IB时,IB/IA为0.160～0.420。

[0155] 到目前为止,已经对α,β-不饱和羧酸制造用催化剂成型体的细孔容积、细孔分布分别进行了研究。但是,难以对它们进行独立控制来制造催化剂成型体,还没有对催化剂成型体的细孔容积和细孔分布都进行控制的研究。另外,以往催化剂成型体的细孔容积增加时,α,β-不饱和羧酸收率提高,但另一方面,存在可填充至一定体积的反应器中的催化剂成型体的重量减少的问题。因此,无法充分得到由增加催化剂成型体的细孔容积而带来的α,β-不饱和羧酸收率提高的效果。

[0156] 在本发明中,关于催化剂成型体的细孔分布进行了研究,结果发现:通过使上述IB/IA为规定的范围,能够解决上述问题。进而发现:通过使催化剂成型体的细孔容积为规定的范围,能够以特别高的收率制造α,β-不饱和羧酸。

[0157] ＜催化剂成分的组成＞

[0158] 本实施方式的催化剂成型体含有包含磷、钼和钒的催化剂成分。从提高α,β-不饱和羧酸的收率的观点出发,对于相对于钼原子数的磷原子数的比率、相对于钼原子数的钒原子数的比率,催化剂成分的优选方式与本实施方式的催化剂前体的优选方式同样。

[0159] 从提高α,β-不饱和羧酸的收率的观点出发,催化剂成分与本实施方式的催化剂前体同样,特别优选具有上述式(I)表示的组成。应予说明,催化剂成分可以少量含有上述式(I)中未记载的元素。对于上述式(I)表示的组成,催化剂成分的优选方式与本实施方式的催化剂前体的优选方式相同。

[0160] ＜催化剂成型体的细孔容积和细孔分布＞

[0161] 本实施方式的催化剂成型体的细孔容积为0.01～0.40mL/g。通过使细孔容积为0.01mL/g以上,从而作为原料的α,β-不饱和醛能够充分扩散并与表面的活性位点充分作用,因此反应率提高。另外,生成的α,β-不饱和羧酸也充分扩散,因此能够抑制α,β-不饱和羧酸因逐步氧化而变为副产物的反应。通过使细孔容积为0.4mL/g以下,从而催化剂成型体的密度变得足够大,可填充至一定体积的反应器中的催化剂成型体的重量增加,因此α,β-不饱和羧酸收率提高。细孔容积的下限优选为0.10mL/g以上,更优选为0.20mL/g以上。细孔容积的上限优选为0.35mL/g以下,更优选为0.30mL/g以下。

[0162] 作为得到细孔容积在上述范围内的催化剂成型体的方法,例如,可举出利用后述的制造方法来制造催化剂成型体、并在工序(ii)中调整化合物B的添加速度v(mol/h)、A1液

的温度和A1液的搅拌转速的方法、调整A2液的物性的方法、在工序(iii)中调整干燥条件的方法、在工序(iv)中调整挤出成型条件的方法。

[0163] 本实施方式的催化剂成型体在其细孔分布曲线中,将细孔直径在0.05～10μm的范围存在顶点的最高峰(峰A)的高度设为IA、第二高的峰(峰B)的高度设为IB时,IB/IA为0.160～0.420。满足该条件的细孔分布对作为原料的α,β-不饱和醛和生成的α,β-不饱和羧酸的扩散特别有效,无论细孔容积如何,都能够使α,β-不饱和醛和α,β-不饱和羧酸充分扩散。其结果,能够同时实现由α,β-不饱和醛与α,β-不饱和羧酸充分扩散所带来的α,β-不饱和羧酸产率的提高、以及由可填充至一定体积的反应器的催化剂成型体重量的增加所带来的α,β-不饱和羧酸产率的提高,推测看而得到得好的效果。IB/IA的下限优选为0.200以上,上限优选为0.400以下。

[0164] 另外,细孔分布曲线中的细孔直径存在于0.05～10μm的范围的峰的数量优选为4以下,更优选为3以下,进一步优选为2。

[0165] 上述峰A和峰B的顶点优选存在于0.05μm以上的范围,更优选存在于0.08μm以上的范围,进一步优选存在于0.10μm以上的范围。另外,优选存在于10μm以下的范围,更优选存在于8μm以下的范围,进一步优选存在于6μm以下的范围。峰A和峰B在该范围的情况下,成为适于α,β-不饱和醛和α,β-不饱和羧酸扩散的细孔分布,α,β-不饱和羧酸收率提高。

[0166] 应予说明,本发明中,催化剂成型体的细孔容积和细孔分布采用压汞法进行测定。催化剂成型体的细孔容积和细孔分布可以通过例如AutoPore IV-9500(产品名,micromeritics制)等细孔分布测定装置来测定。应予说明,本发明中,细孔径分布曲线是指对数微分细孔容积分布曲线。对数微分细孔容积分布是指求出微分细孔容积除以细孔直径的常用对数的微分值所得的值并将其相对于各区间的平均细孔直径绘制而成的图。另外,在本发明中,峰的顶点是指细孔直径分布曲线的一阶导数为0且二阶导数为负的位置。另外,峰的高度是指从纵轴的值为0的水平线到峰的顶点为止的距离。

[0167] ＜催化剂成型体的比表面积＞

[0168] 本实施方式的催化剂成型体的比表面积优选为1～10m^2/g。通过比表面积为1m^2/g以上,从而可与作为原料的α,β-不饱和醛作用的活性位点的数量变得足够多,α,β-不饱和羧酸收率提高。另外,通过使比表面积为10m^2/g以下,能够将后述的细孔容积容易地控制在规定范围内。比表面积的下限更优选为1.5m^2/g以上,进一步优选为2m^2/g以上。另外,比表面积的上限更优选为8m^2/g以下,进一步优选为6m^2/g以下,特别优选为4m^2/g以下。

[0169] 应予说明,本发明中,催化剂成型体的比表面积为使用氮吸附法而求出的值。催化剂成型体的比表面积例如可以使用Tristar 3000(产品名,Micrometrics公司制),利用BET五点法而算出。

[0170] 作为得到比表面积在上述范围内的催化剂成型体的方法,例如,可举出利用后述的制造方法来制造催化剂成型体并在工序(ii)中调整化合物B的添加速度v(mol/h)、A1液的温度和A1液的搅拌转速的方法、调整A2液的物性的方法。

[0171] ＜催化剂成型体的形状＞

[0172] 催化剂成型体的形状没有特别限定,可举出球形、圆筒形、环形、星形、成型后粉碎分级的粒子状等任意形状。其中,从机械强度的观点出发,优选球形、圆柱形、环形。作为成型物的大小,没有特别限定,例如在球形的情况下,球的直径优选为0.1～10mm。球的直径的

下限更优选为0.5mm以上,进一步优选为1mm以上,特别优选为3mm以上。另外,球的直径的上限更优选为8mm以下,进一步优选为6mm以下。在环形或圆柱形的情况下,环或圆柱的底面的圆的直径和高度都优选为0.1～10mm。直径和高度的下限更优选为0.5mm以上,进一步优选为1mm以上,特别优选为3mm以上。另外,直径和高度的上限更优选为8mm以下,进一步优选为6mm以下。为除此以外的形状的情况下,催化剂成型体的立体内的距离最远的2点间的长度优选为0.1～10mm。2点间的长度的下限更优选为0.5mm以上,进一步优选为1mm以上,特别优选为3mm以上。另外,2点间的长度的上限更优选为8mm以下,进一步优选为6mm以下。由此,目标产物的收率和催化剂成型体的连续运转时间提高。

[0173] 应予说明,本实施方式的催化剂成型体优选为挤出成型体。

[0174] [催化剂成型体的制造方法]

[0175] 本实施方式的催化剂成型体含有包含磷、钼和钒的催化剂成分,细孔容积为0.01～0.40mL/g,在细孔分布曲线中,将细孔直径在0.05～10μm的范围存在顶点的最高的峰(峰A)的高度设为IA、第二高的峰(峰B)的高度设为IB时,如果IB/IA为0.160～0.420,则可以按照公知的催化剂成型体的制造方法来制造,优选通过包括上述工序(i)～(iii)和下述的工序(iv)的本实施方式的催化剂成型体的制造方法来制造。

[0176] 工序(iv):将上述干燥物粒子挤出成型而得到催化剂成型体。

[0177] 应予说明,本实施方式的催化剂成型体的制造方法也可以进一步具有后述的煅烧工序。

[0178] 在本实施方式的催化剂成型体的制造方法中,工序(i)～(iii)的优选方式与本实施方式的催化剂前体的制造方法的优选方式相同。

[0179] 工序(ii)中,满足式(II)意味着铵根的添加速度足够慢。由此,在添加铵根时生成的杂多酸铵盐的过饱和度变小,因此通过杂多酸铵盐的晶核生长而形成的粒子(一次粒子)的粒径变大,在工序(iii)中将A2干燥时生成的干燥物粒子的强度提高。

[0180] 而且,通过将强度高的干燥物粒子在后述的工序(iv)中挤出成型,从而在成型后也维持干燥物粒子的形状。因此,在催化剂成型体中,形成一次粒子间的空隙来源的干燥物粒子内的细孔和干燥物粒子间的空隙来源的细孔这2种细孔。通常,干燥物粒子间的空隙来源的细孔为峰值A,一次粒子间的空隙来源的干燥物粒子内的细孔为峰值B。通过调整后述的工序(iv)的挤出成型条件,能够调整一次粒子间的空隙来源的干燥物粒子内的细孔与干燥物粒子间的空隙来源的细孔的比率,能够容易地得到IB/IA为规定范围内的催化剂成型体。

[0181] 另外,如果在A2液中生成的一次粒子的粒径变大,则干燥物粒子的粒径也变大。此时,在后述的工序(iv)中将该干燥物粒子挤出成型时,一次粒子间的空隙和干燥物粒子间的空隙成为细孔,因此细孔分布中的峰的细孔直径变大。通过以满足上述式(II)的方式添加铵根,能够容易地得到上述峰A和峰B的顶点存在于优选的范围的催化剂成型体。

[0182] 式(II)中,v/M更优选为1.00h^{-1}以下,进一步优选为0.50h^{-1}以下。

[0183] 添加化合物B时的A1液的温度优选为90～99℃。如果添加化合物B时的A1液的温度低,则添加铵根时生成的杂多酸铵盐的过饱和度变大,因此在A2液中形成的一次粒子的粒径变小,在后述的工序(iv)中得到的催化剂成型体的比表面积变大。通过添加化合物B时的A1液的温度在上述范围内,能够容易地得到具有优选的比表面积的催化剂成型体。

[0184] 另外,如果在A2液中生成的一次粒子的粒径变小,则干燥物粒子的粒径也变小,在将该干燥物粒子成型时,一次粒子间的空隙和干燥物粒子间的空隙成为细孔,因此细孔分布中的峰的细孔直径变小。通过将添加化合物B时的A1液的温度设为90～99℃,能够容易地得到上述峰A和峰B的顶点存在于优选的范围的催化剂成型体。更优选A1的温度的下限为92℃以上,上限为98℃以下。

[0185] 添加化合物B时,优选一边以转速70～140rpm搅拌A1液一边进行添加。A1液可以使用旋转叶片式搅拌机等搅拌装置进行搅拌。通过以70rpm以上的转速搅拌A1液,从而A1液得到充分搅拌,因此通过添加铵盐而生成的杂多酸铵盐的过饱和度变小。由此,出于与上述同样的理由,在工序(iii)中将A2液干燥时生成的干燥物粒子的强度提高,能够容易地得到IB/IA在规定范围内的催化剂成型体。另外,能够容易地得到上述峰A和峰B的顶点存在于优选范围的催化剂成型体。

[0186] 另外,通过以140rpm以下的转速搅拌A1液,从而在添加铵根时生成的杂多酸铵盐的过饱和度变大,因此在A2液中形成的一次粒子的粒径变小。由此,在后述的工序(iv)中,能够容易地得到具有优选的比表面积的催化剂成型体。

[0187] 更优选转速的下限为100rpm以上,上限为130rpm以下。

[0188] 得到的A2液的固体成分浓度优选为30质量%以下,更优选为22～27质量%。在工序(iii)中将A2液干燥时,溶剂从液滴中蒸发的部分成为干燥物粒子的细孔。通过使A2液的固体成分浓度在上述范围内,从而在A2液中适当地存在溶剂成分,能够容易地得到具有合适的细孔容积的干燥物粒子。在对该干燥物粒子进行成型的情况下,能够容易地得到具有规定的细孔容积的催化剂成型体。进一步优选固体成分浓度的下限为23质量%以上,上限为26.5质量%以下。

[0189] 在A2液中,将溶解的钼元素、磷元素和钒元素的合计质量相对于钼元素、磷元素和钒元素的合计质量的比例设为R时,R优选为5～25质量%,更优选为5～20质量%。由此,在工序(iii)中将A2液干燥时,溶解成分在A2液中的一次粒子间的空隙中析出,因此能够适当地填埋空隙,容易得到具有合适的细孔容积的干燥物粒子。而且,通过对该干燥物粒子进行成型,能够容易地得到具有规定细孔容积的催化剂成型体。

[0190] 另外,通过填埋干燥物粒子中的空隙而使强度提高,因此在后述的工序(iv)中将干燥物粒子挤出成型时,即便成型后也可维持干燥物粒子的形状。因此,在催化剂成型体中形成一次粒子间的空隙来源的干燥物粒子内的细孔和干燥物粒子间的空隙来源的细孔这2种细孔。通过调整后述的工序(iv)的挤出成型条件,能够调整一次粒子间的空隙来源的干燥物粒子内的细孔与干燥物粒子间的空隙来源的细孔的比率,可以容易地得到IB/IA为规定范围内的催化剂成型体。

[0191] R的下限更优选为6质量%以上,上限更优选为15质量%以下。

[0192] 工序(iii)中,干燥为使用喷雾干燥机的喷雾干燥时,喷雾干燥机的入口温度优选为100～500℃。入口温度的下限更优选为200℃以上,进一步优选为220℃以上,特别优选为240℃以上。另外,入口温度的上限更优选为400℃以下,进一步优选为370℃以下。喷雾干燥机的出口温度优选为100～200℃,更优选为105～200℃。例如,通过降低喷雾干燥机的入口温度、出口温度,从而溶剂的蒸发缓慢进行,因此容易发生溶剂蒸发时的液滴的收缩,存在得到的干燥物粒子的细孔容积变小、催化剂成型体的细孔容积也变小的趋势。通过使喷雾

干燥机的入口温度和出口温度在上述范围内,能够容易地得到具有规定细孔容积的干燥物粒子。

[0193] 另外,通过使喷雾干燥机的入口温度和出口温度为上述温度以上,从而干燥物粒子的强度提高,因此在后述的工序(iv)中将干燥物粒子挤出成型时,即便成型后也维持干燥物粒子的形状。因此,在催化剂成型体中,形成一次粒子间的空隙来源的干燥物粒子内的细孔和干燥物粒子间的空隙来源的细孔这2种细孔。通过调整后述的工序(iv)的挤出成型条件,能够调整一次粒子间的空隙来源的干燥物粒子内的细孔与干燥物粒子间的空隙来源的细孔的比率,能够容易地得到IB/IA为规定范围内的催化剂成型体。

[0194] 优选以得到的干燥物粒子的水分含有率为0.1~4.5质量%的方式进行喷雾干燥。

[0195] <工序(iv)>

[0196] 工序(iv)中,将上述工序(iii)中得到的干燥物粒子挤出成型,得到催化剂成型体。应予说明,挤出成型也可以在后述的煅烧工序之后进行。

[0197] 通过利用挤出成型对干燥物粒子进行成型,从而容易得到具有规定的细孔容积和细孔分布的催化剂成型体。应予说明,在使用载体的情况下,载体没有特别限定,可优选举出二氧化硅。

[0198] 在挤出成型中,可以根据需要将干燥物粒子粉碎后进行挤出成型。另外,也可以根据干燥物粒子的性状,在干燥物粒子中混合添加物而得到混炼物,使用挤出机进行挤出成型,优选在干燥物粒子中混合液体和添加物而得到混炼物,使用挤出机进行挤出成型,更优选在干燥物粒子中混合液体和粘结剂而得到混炼物,使用挤出机进行挤出成型。

[0199] (与干燥物粒子混合的液体)

[0200] 与干燥物粒子混合的液体只要具有润湿干燥物粒子的功能,则没有特别限定,例如,可举出水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等碳原子数为1~4的醇。其中,从干燥物粒子不崩解、容易形成对α,β-不饱和醛的氧化反应有效的细孔的观点出发,优选乙醇、丙醇。它们可以仅使用一种,也可以并用两种以上。

[0201] 液体的使用量根据干燥物粒子的种类、大小、液体的种类等而适当选择,优选相对于干燥物粒子100质量份为15~60质量份。如果增加液体的使用量,则在挤出成型中干燥物粒子不易崩解,干燥物粒子间的空隙来源的细孔变多,因此存在IB/IA变小的趋势。通过使相对于干燥物粒子100质量份的液体的使用量为15质量份以上,能够容易地得到IB/IA为规定范围内的催化剂成型体。另外,通过使液体的使用量为60质量份以下,能够容易地得到总细孔容积小、强度高的催化剂成型体。相对于100质量份的干燥物粒子,液体的使用量的下限更优选为16质量份以上。另外,上限更优选为50质量份以下,进一步优选为45质量份以下,特别优选为35质量份以下。

[0202] (与干燥物粒子混合的添加物)

[0203] 与干燥物粒子混合的添加物没有特别限定,例如可以使用石墨、滑石等添加剂、有机粘结剂和无机粘结剂等公知的添加物。其中,从提高挤出成型中的成型性的观点考虑,优选混合有机粘结剂。作为有机粘结剂,例如,可以举出聚乙烯醇等高分子化合物、α葡聚糖衍生物、β葡聚糖衍生物等。它们可以仅使用一种,也可以并用两种以上。

[0204] 上述α葡聚糖衍生物是由葡萄糖构成的多糖类中的葡萄糖以α型结构键合而成的物质。例如,可举出α1-4葡聚糖、α1-6葡聚糖、α1-4/1-6葡聚糖等衍生物。作为这样的α葡聚

糖衍生物,可举出直链淀粉、糖原、支链淀粉、普鲁兰、糊精、环糊精等。它们可以仅使用一种,也可以并用两种以上。

[0205] 上述β葡聚糖衍生物是由葡萄糖构成的多糖类中的葡萄糖以β型结构键合而成的物质。例如,可举出β1-4葡聚糖、β1-3葡聚糖、β1-6葡聚糖、β1-3/1-6葡聚糖等衍生物。作为这样的β葡聚糖衍生物,例如,可举出甲基纤维素、乙基纤维素、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素钠、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟丁基甲基纤维素、乙基羟乙基纤维素等纤维素衍生物、凝胶多糖、昆布多糖、裸藻淀粉、胼胝质、马口红、硬葡聚糖等。它们可以仅使用一种,也可以并用两种以上。

[0206] 有机粘结剂可以在未纯化的状态下使用,也可以纯化后使用。然而,在含有作为杂质的金属、强热残留成分的情况下,有时催化剂性能降低,因此优选它们的含量更少。

[0207] 有机粘结剂的使用量根据干燥物粒子的种类、大小、液体的种类等而适当选择,相对于干燥物粒子100质量份,优选为0.05～15质量份,更优选下限为0.1质量份以上,上限为10质量份以下。通过有机粘结剂的使用量为0.05质量份以上,挤出成型的成型性提高。另外,通过进行后述的煅烧工序,从而除去有机粘结剂的部分成为细孔,能够容易地得到具有规定细孔容积的催化剂成型体。另外,通过使有机粘结剂的使用量为15质量份以下,可以通过进行后述的煅烧工序而容易地除去有机粘结剂,因此能够抑制对催化剂性能的不良影响。

[0208] (干燥物粒子与液体和添加物的混合)

[0209] 干燥物粒子与液体及添加物的混合优选使用具备双臂型搅拌叶片的间歇式混炼机、轴旋转往复式或自清洁型等连续式混炼机等进行混炼。作为混炼机,从可以确认混炼状态的观点出发,优选间歇式混炼机。应予说明,混炼的终点为混合至可挤出成型的状态的时刻,该终点通过目视或手感来判断。

[0210] (挤出成型)

[0211] 挤出成型通过将上述干燥物粒子或混合物放入模具中,施加压力进行挤出,从而成型为一定的形状,得到挤出成型体。挤出成型可以使用例如螺杆式挤出成型机、柱塞式挤出成型机等,优选使用柱塞式挤出成型机。

[0212] 挤出压力优选为0.1～30MPa。通过挤出压力为0.1MPa以上,能够稳定地得到具有规定细孔容积且机械强度高的催化剂成型体。另外,如果挤出压力小,则构成催化剂成型体的干燥物粒子的破坏得到抑制,干燥物粒子间的空隙来源的细孔变多,因此存在IB/IA变小的趋势。通过挤出压力为30MPa以下,能够容易地得到IB/IA为规定范围内的催化剂成型体。挤出压力的下限更优选为0.5MPa以上,进一步优选为1MPa以上,特别优选为2MPa以上。另外,挤出压力的上限更优选为20MPa以下,进一步优选为15MPa以下。

[0213] 得到的催化剂成型体可以根据需要切断为所期望的大小。切断方法可以从公知的任意方法中选择,例如,可举出使用旋转的切断刀具的方法、使用往复移动的切断刀具的方法等。

[0214] 在将干燥物粒子与液体混合而进行挤出成型的情况下,优选将根据需要得到的催化剂成型体保持在10～200℃的温度下,除去催化剂成型体中含有的液体。通过使温度为10℃以上,能够充分除去液体成分。另外,通过使温度为200℃以下,能够防止催化剂成型体的变质。保持温度的下限更优选为20℃以上。另外,保持温度的上限更优选为180℃以下,进一

步优选为150℃以下,特别优选为120℃以下。应予说明,也可以通过使用通常已知的任意的干燥机对催化剂成型体进行干燥而除去液体。干燥机的运转条件没有特别限定,例如可以保持在空气气氛下或氮气氛下。

[0215] 工序(iv)中得到的催化剂成型体显示出催化剂性能,可以将其用于制造α,β-不饱和羧酸,可以通过进一步进行后述煅烧而容易地得到具有规定的比表面积、细孔容积和细孔分布曲线的催化剂成型体,α,β-不饱和羧酸收率提高,因而优选。在本发明中,包括这些煅烧后的煅烧物在内统称为催化剂成型体。

[0216] ＜煅烧工序＞

[0217] 在煅烧工序中,根据需要对上述工序(iii)中得到的干燥物粒子或者上述(iv)工序中得到的催化剂成型体进行煅烧。

[0218] 煅烧可以在空气等含氧气体和非活性气体中的至少一者的流通下进行,优选在空气等含氧气体流通下进行煅烧。在此,非活性气体是指不使催化活性降低的气体,可举出氮、二氧化碳、氦、氩等。它们可以仅使用一种,也可以混合使用两种以上。

[0219] 煅烧的方法没有特别限定,可选择流化床、回转窑、马弗炉、隧道式煅烧炉等,可以考虑最终的催化剂的性能、机械强度、成型性、生产效率等来选择适当的方法。

[0220] 煅烧温度(煅烧时的最高温度)优选为200～700℃,更优选下限为320℃以上,上限为450℃以下。

[0221] 如上所述,可以制造催化剂成型体。

[0222] [α,β-不饱和羧酸的制造方法]

[0223] 在本实施方式的α,β-不饱和羧酸的制造方法中,使用对本实施方式的催化剂前体进行成型和/或煅烧而得到的催化剂或者本实施方式的催化剂成型体对α,β-不饱和醛进行氧化。另外,在本实施方式的α,β-不饱和羧酸的制造方法中,使用对由本实施方式的催化剂前体的制造方法制造的催化剂前体进行成型和/或煅烧而得到的催化剂、或者由本实施方式的催化剂成型体的制造方法制造的催化剂成型体对α,β-不饱和醛进行氧化。根据这些方法,能够以高收率制造不饱和羧酸。从产物的收率的观点出发,α,β-不饱和醛和α,β-不饱和羧酸分别优选为甲基丙烯醛和甲基丙烯酸。

[0224] 本实施方式的α,β-不饱和羧酸的制造方法可以通过使对本实施方式的催化剂前体进行成型和/或煅烧而得到的催化剂、或者催化剂成型体与包含α,β-不饱和醛的原料气体接触来实施。在该反应中可以使用固定床型反应器。

[0225] 可以通过向反应器内填充催化剂或催化剂成型体,向该反应器供给原料气体而进行反应。催化剂层或催化剂成型体层可以为1层,也可以将活性不同的多种催化剂或催化剂成型体分别分成多个层进行填充。另外,为了控制活性,可以用非活性载体稀释催化剂或催化剂成型体而进行填充。

[0226] 原料气体中的α,β-不饱和醛浓度优选为1～20容量%,更优选下限为3容量%以上,上限为10容量%以下。作为原料的α,β-不饱和醛可以含有少量低级饱和醛等不对本反应造成实质性影响的杂质。

[0227] 作为原料气体的氧源,没有特别限定,使用空气在工业上是有利的。另外,也可以根据需要使用在空气等中混合有纯氧的气体。原料气体中的氧的比例没有特别限定,相对于α,β-不饱和醛1摩尔,优选为0.4～4摩尔,更优选下限为0.5摩尔以上,上限为3摩尔以下。

[0228] 从经济的观点出发,原料气体可以用氮、二氧化碳等非活性气体稀释。进而,也可以在原料气体中加入水蒸气。通过在水蒸气的存在下进行反应,能够以更高的收率得到α,β-不饱和羧酸。原料气体中的水蒸气的浓度优选为0.1～50容量%,更优选下限为1容量%以上、上限为40容量%。

[0229] 原料气体与α,β-不饱和羧酸制造用催化剂或催化剂成型体的接触时间优选为0.5～15秒,更优选下限为1.5秒以上、上限为10秒以下。反应压力优选为0～1MPaG。其中,"G"表示为表压,0MPaG表示反应压力为大气压。反应温度优选为200～450℃,更优选下限为250℃以上、上限为400℃以下。

[0230] [α,β-不饱和羧酸酯的制造方法]

[0231] 本实施方式的α,β-不饱和羧酸酯的制造方法中,对由本实施方式的制造方法制造的α,β-不饱和羧酸进行酯化。即,本实施方式的α,β-不饱和羧酸酯的制造方法包括:由本实施方式的方法制造α,β-不饱和羧酸的工序、以及对该α,β-不饱和羧酸进行酯化的工序。

[0232] 与α,β-不饱和羧酸反应的醇没有特别限定,例如,可举出甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇等。作为得到的α,β-不饱和羧酸酯,例如,可举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯等。酯化反应可以在磺酸型阳离子交换树脂等酸性催化剂的存在下进行。酯化反应中的温度优选为50～200℃。

[0233] 实施例

[0234] 以下,使用实施例和比较例对本发明进行具体说明,但本发明并不限定于这些实施例。应予说明,"份"表示"质量份"。

[0235] (催化剂前体的组成比和催化剂成分的组成比)

[0236] 各成分的摩尔比率通过利用ICP发射光谱仪Optima8300ICP-OES Spectrometer(产品名,PerkinElmer公司制)对将催化剂前体或催化剂成型体溶解于氨水的成分进行分析而求出。另外,铵根的摩尔比率通过利用凯氏定氮法对催化剂前体或催化剂成型体进行分析而求出。

[0237] (催化剂成型体的比表面积)

[0238] 催化剂成型体的比表面积通过使用氮吸附测定装置Tristar3000(产品名,Micrometrics公司制)以在200℃下进行预处理后的催化剂成型体1.5g进行测定,利用BET五点法而算出。

[0239] (催化剂前体的细孔容积)

[0240] 催化剂前体的细孔容积通过使用压汞法细孔分布测定装置AutoPore IV-9500(产品名,Micrometrics公司制)按照下述条件进行测定,根据细孔直径0.5μm以下的细孔容积而算出。

[0241] 测定样品量:1.5g

[0242] 样品预处理:在90℃下加热12小时

[0243] 样品池容积:1.131mL

[0244] 初期抽真空:在50μmHg下5分钟

[0245] 平衡时间:5分钟

[0246] 测定压力范围:0.0038～207MPa

[0247] 测定细孔直径范围:0.006～329μm

[0248] (催化剂成型体的细孔容积和细孔分布)

[0249] 催化剂成型体的细孔容积和细孔分布通过使用压汞法细孔分布测定装置AutoPoreIV-9500(产品名,Micrometrics公司制)按照下述条件而进行测定。

[0250] 测定样品:10个催化剂成型体

[0251] 样品池容积:1.131mL

[0252] 初期抽真空:在50μmHg下5分钟

[0253] 平衡时间:5分钟

[0254] 测定压力范围:0.0038～207MPa

[0255] 测定细孔直径范围:0.006～329μm

[0256] 应予说明,利用压汞法细孔分布测定装置的测定中使用的汞的物性值如下。

[0257] 汞接触角:130°

[0258] 汞表面张力:485dynes/cm

[0259] 汞密度:13.5335g/mL

[0260] (催化剂前体的中值粒径)

[0261] 催化剂前体的中值粒径通过使用激光衍射式湿式粒度分布测定装置LA-700(产品名,堀场制作所制)按照下述条件而进行测定。

[0262] 分散介质:乙醇

[0263] 折射率设定:1.8

[0264] (催化剂前体中的Keggin型杂多酸的分析)

[0265] 通过使用NICOLET6700FT-IR(产品名,Thermo electron公司制)的红外吸收分析来判断催化剂前体中有无Keggin型杂多酸。FT-IR测定利用透射法而进行。首先,利用压片成型机将KBr成型为颗粒状,并实施背景测定。接着,以催化剂的浓度为0.5～1质量%的方式用KBr进行稀释混合,同样地成型为颗粒状而进行测定。对于得到的红外吸收光谱,纵轴为吸光度,横轴为波数,在水平方向进行基线校正以使1200cm^{-1}下的吸光度为0。已知在Keggin结构中可观测到归属于P-O、M-O、八面体间的M-O-M、八面体内的M-O-M(M＝Mo、V等)的振动的四个特征峰,可在1065cm^{-1}、965cm^{-1}、870cm^{-1}、790cm^{-1}附近观测到各峰。在得到的红外吸收光谱中观测到所有这些峰的情况下,判断为具有Keggin结构。

[0266] (原料气体和产物的分析)

[0267] 使用气相色谱仪(装置:岛津制作所制GC-2014,柱子:J&W公司制DB-FFAP,30m×0.32mm,膜厚1.0μm)来进行原料气体和产物的分析。所生成的甲基丙烯酸的收率通过下式而算出。

[0268] 甲基丙烯酸的收率(%)＝(N2/N1)×100

[0269] 在此,N1为供给的甲基丙烯醛的摩尔数,N2为生成的甲基丙烯酸的摩尔数。

[0270] [催化剂前体]

[0271] ＜实施例1-1＞

[0272] 将25℃的纯水400份作为溶剂,添加三氧化钼100份、偏钒酸铵7.5份、85质量%磷酸水溶液11.4份和硝酸铜(II)三水合物7.0份。将得到的浆料一边搅拌一边升温至95℃,将液温保持在95℃并搅拌3小时。接着,一边将液温保持在95℃进行搅拌,一边混合将碳酸氢

铯15.7份溶解于纯水20份的溶液并搅拌15分钟,得到A1液。

[0273] 接着,将该A1液的温度保持在95℃,一边使用旋转叶片式搅拌机以110rpm进行搅拌,一边添加将碳酸铵15.0份溶解于纯水20份的溶液。添加需要105.7分钟。将此时的A1液的温度和v/M示于表1。添加结束后,进一步将液温保持在95℃并搅拌15分钟,得到A2液。将该A2液的pH、固体成分浓度和R示于表1。

[0274] 将得到的A2液在干燥机入口温度300℃下进行喷雾干燥,得到催化剂前体。该催化剂前体的氧以外的元素组成为$Mo_{12}P_{1.7}V_{1.1}Cu_{0.5}Cs_{1.4}(NH_4)_{5.7}$。另外,该催化剂前体中含有Keggin型杂多酸。将该催化剂前体的细孔容积、中值粒径和堆积密度示于表1。

[0275] 相对于得到的催化剂前体100份,混合羟丙基纤维素5份、纯水4份和乙醇16份,混炼至成为粘土状而得到混合物。使用挤出成型机将该混合物以挤出压力10MPa挤出,成型为直径5.5mm、高度5mm的圆柱形,在空气流通下以25℃干燥12小时,得到成型体。

[0276] 将得到的成型体在空气气氛下以380℃煅烧2小时,得到催化剂。

[0277] 将得到的催化剂填充到反应管中形成催化剂层,在下述条件下进行甲基丙烯醛的氧化反应。将结果示于表1。

[0278] 原料气体组成:甲基丙烯醛5体积%、氧10体积%、水蒸气30体积%和氮55体积%

[0279] 反应温度:285℃

[0280] 原料气体与催化剂的接触时间:3.6秒

[0281] ＜实施例1-2＞

[0282] 利用与实施例1-1同样的方法而得到A1液。

[0283] 接着,将该A1液的温度保持在95℃,一边使用旋转叶片式搅拌机以110rpm进行搅拌,一边添加将碳酸铵12.3份溶解于纯水20份的溶液。添加需要86.6分钟。将此时的A1液的温度和v/M示于表1。添加结束后,进一步将液温保持在95℃并搅拌15分钟,得到A2液。将该A2液的pH、固体成分浓度和R示于表1。

[0284] 对得到的A2液利用与实施例1-1同样的方法进行干燥,得到催化剂前体。该催化剂前体的氧以外的元素组成为$Mo_{12}P_{1.7}V_{1.1}Cu_{0.5}Cs_{1.4}(NH_4)_{4.9}$。另外,该催化剂前体中含有Keggin型杂多酸。将该催化剂前体的细孔容积、中值粒径和堆积密度示于表1。

[0285] 使用得到的催化剂前体,利用与实施例1-1同样的方法而进行成型和煅烧。

[0286] 将得到的催化剂填充到反应管中形成催化剂层,利用与实施例1-1同样的方法来进行甲基丙烯醛的氧化反应。将结果示于表1。

[0287] ＜实施例1-3＞

[0288] 利用与实施例1-1同样的方法而得到A2液。

[0289] 对得到的A2液利用与实施例1-1同样的方法进行干燥,使用网眼尺寸为15μm的筛子进行筛分,将落到筛下的干燥物作为催化剂前体。该催化剂前体的氧以外的元素组成为$Mo_{12}P_{1.7}V_{1.1}Cu_{0.5}Cs_{1.4}(NH_4)_{5.7}$。另外,该催化剂前体中含有Keggin型杂多酸。将该催化剂前体的细孔容积、中值粒径和堆积密度示于表1。

[0290] 使用得到的催化剂前体,利用与实施例1-1同样的方法而进行成型和煅烧。

[0291] 将得到的催化剂填充到反应管中形成催化剂层,利用与实施例1-1同样的方法来进行甲基丙烯醛的氧化反应。将结果示于表1。

[0292] ＜实施例1-4＞

[0293] 使用碳酸铯13.5份来代替碳酸氢铯15.7份,除此以外,利用与实施例1-1同样的方法而得到A1液。

[0294] 接着,使用该A1液,利用与实施例1-1同样的方法而得到A2液。将该A2液的pH、固体成分浓度和R示于表1。

[0295] 将得到的A2液在干燥机入口温度250℃下进行喷雾干燥,得到催化剂前体。该催化剂前体的氧以外的元素组成为$Mo_{12}P_{1.7}V_{1.1}Cu_{0.5}Cs_{1.4}(NH_4)_{5.7}$。另外,该催化剂前体中含有Keggin型杂多酸。将该催化剂前体的细孔容积、中值粒径和堆积密度示于表1。

[0296] 使用得到的催化剂前体,利用与实施例1-1同样的方法而进行成型和煅烧。

[0297] 将得到的催化剂填充到反应管中形成催化剂层,利用与实施例1-1同样的方法来进行甲基丙烯醛的氧化反应。将结果示于表1。

[0298] <实施例1-5>

[0299] 利用与实施例1-1同样的方法而得到A1液。

[0300] 接着,用21.2分钟添加将碳酸铵15.0份溶解于纯水20份的溶液,除此以外,利用与实施例1-1同样的方法而得到A2液。将此时的v/M、该A2液的pH、固体成分浓度和R如表1所示。

[0301] 将得到的A2液利用与实施例1-1同样的方法进行干燥,得到催化剂前体。该催化剂前体的氧以外的元素组成为$Mo_{12}P_{1.7}V_{1.1}Cu_{0.5}Cs_{1.4}(NH_4)_{1.9}$。另外,该催化剂前体中含有Keggin型杂多酸。将该催化剂前体的细孔容积、中值粒径和堆积密度示于表1。

[0302] 使用得到的催化剂前体,利用与实施例1-1同样的方法而进行成型和煅烧。

[0303] 将得到的催化剂填充到反应管中形成催化剂层,利用与实施例1-1同样的方法来进行甲基丙烯醛的氧化反应。将结果示于表1。

[0304] <比较例1-1>

[0305] 将25℃的纯水400份作为溶剂,添加三氧化钼100份、偏钒酸铵7.5份和硝酸铜(II)三水合物7.0份。将得到的浆料一边搅拌一边升温至95℃,将液温保持在95℃而搅拌3小时。接着,将液温降至50℃,一边将液温保持在50℃进行搅拌,一边混合将碳酸氢铯15.7份溶解于纯水20份的溶液并搅拌15分钟,得到A1'液。

[0306] 接着,将A1'液的温度保持在50℃,一边使用旋转叶片式搅拌机以110rpm进行搅拌,一边添加将硝酸铵15.8份溶解于纯水20份的溶液。添加需要6.8分钟。将此时的A1'液的温度和v/M示于表1。添加结束后,进一步将液温保持在95℃并搅拌15分钟。在得到的浆料中混合85质量%磷酸水溶液11.4份并搅拌15分钟,得到A2'液。将该A2'液的pH、固体成分浓度和R示于表1。

[0307] 将得到的A2'液利用与实施例1-1同样的方法进行干燥,得到催化剂前体。该催化剂前体的氧以外的元素组成为$Mo_{12}P_{1.7}V_{1.1}Cu_{0.5}Cs_{1.4}(NH_4)_{4.5}$。另外,该催化剂前体中含有Keggin型杂多酸。将该催化剂前体的细孔容积、中值粒径和堆积密度示于表1。

[0308] 使用得到的催化剂前体,利用与实施例1-1同样的方法而进行成型和煅烧。

[0309] 将得到的催化剂填充到反应管中形成催化剂层,利用与实施例1-1同样的方法来进行甲基丙烯醛的氧化反应。将结果示于表1。

[0310] <比较例1-2>

[0311] 将25℃的纯水200份作为溶剂,除此以外,利用与比较例1-1同样的方法而得到A1'

液。

[0312] 接着,使用该A1'液,利用与比较例1-1同样的方法而得到A2'液。将该A2'液的pH、固体成分浓度和R示于表1。

[0313] 将得到的A2'液利用与实施例1-1同样的方法进行干燥,得到催化剂前体。该催化剂前体的氧以外的元素组成为$Mo_{12}P_{1.7}V_{1.1}Cu_{0.5}Cs_{1.4}(NH_4)_{4.5}$。另外,该催化剂前体中含有Keggin型杂多酸。将该催化剂前体的细孔容积、中值粒径和堆积密度示于表1。

[0314] 使用得到的催化剂前体,利用与实施例1-1同样的方法而进行成型和煅烧。

[0315] 将得到的催化剂填充到反应管中形成催化剂层,利用与实施例1-1同样的方法来进行甲基丙烯醛的氧化反应。将结果示于表1。

[0316] <比较例1-3>

[0317] 利用与实施例1-1同样的方法而得到A1液。

[0318] 接着,用184.0分钟添加将碳酸铵15.0份溶解于纯水20份的溶液,除此以外,利用与实施例1-1同样的方法而得到A2′液。将此时的v/M、该A2'液的pH、固体成分浓度和R示于表1。

[0319] 将得到的A2'液利用与实施例1-1同样的方法而进行干燥,得到催化剂前体。该催化剂前体的氧以外的元素组成为$Mo_{12}P_{1.7}V_{1.1}Cu_{0.5}Cs_{1.4}(NH_4)_{2.0}$。另外,该催化剂前体中含有Keggin型杂多酸。将该催化剂前体的细孔容积、中值粒径和堆积密度示于表1。

[0320] 使用得到的催化剂前体,利用与实施例1-1同样的方法而进行成型和煅烧。

[0321] 将得到的催化剂填充到反应管中而形成催化剂层,利用与实施例1-1同样的方法来进行甲基丙烯醛的氧化反应。将结果示于表1。

[0322]

[表1]

	化合物B的添加条件		A2液或A2'液的物性			催化剂前体的物性			甲基丙烯酸收率(%)
	A1液或A1'液的温度(℃)	v/M (h^{-1})	pH	固体成分浓度(质量%)	R (质量%)	细孔容积 (mL/g)	中值粒径 (μm)	堆积密度 (kg/L)	
实施例1-1	95	0.22	2.52	26.5	6.7	0.07	20.3	1.36	68.0
实施例1-2	95	0.22	2.48	23.5	12.3	0.07	13.7	1.25	66.4
实施例1-3	95	0.22	2.50	26.5	6.7	0.08	12.3	1.21	66.3
实施例1-4	95	0.22	2.59	23.0	11.7	0.07	29.4	1.40	66.0
实施例1-5	95	1.05	2.31	17.0	20.9	0.12	17.8	1.37	64.0
比较例1-1	50	2.50	2.73	21.9	4.3	0.37	25.8	0.75	48.2
比较例1-2	50	2.50	2.34	31.9	2.4	0.28	26.0	0.81	50.6
比较例1-3	50	0.08	2.45	20.0	8.5	0.16	12.4	0.99	22.0

[0323] 如表1所示,使用了细孔容积在规定范围内的催化剂前体的实施例1-1～1-5相对于比较例显示出更高的甲基丙烯酸收率。

[0324] 应予说明,可以通过将本实施例1-1～1-5中得到的甲基丙烯酸进行酯化而得到甲基丙烯酸酯。

[0325] [催化剂成型体]

[0326] ＜实施例2-1＞

[0327] 将25℃的纯水400份作为溶剂,添加三氧化钼100份、偏钒酸铵7.5份、85质量％磷酸水溶液11.4份和硝酸铜(II)三水合物7.0份。将得到的浆料一边搅拌一边升温至95℃,将液温保持在95℃而搅拌3小时。接着,一边将液温保持在95℃而进行搅拌,一边混合将碳酸氢铯15.7份溶解于纯水20份的溶液并搅拌15分钟,得到A1液。

[0328] 接下来,将该A1液的温度保持在95℃,一边使用旋转叶片式搅拌机以110rpm进行搅拌,一边添加将碳酸铵15.0份溶解于纯水20份的溶液。添加需要105.7分钟。将此时的A1液的温度和v/M示于表2。添加结束后,进一步将液温保持在95℃并搅拌15分钟,得到A2液。将该A2液的pH、固体成分浓度和R示于表2。

[0329] 将得到的A2液在干燥机入口温度300℃下进行喷雾干燥,得到干燥物粒子。

[0330] 接着,相对于得到的干燥物粒子100份,混合羟丙基纤维素5份、纯水4份和乙醇16份,混炼至成为粘土状而得到混合物。使用挤出成型机将该混合物以挤出压力10MPa挤出,成型为直径5.5mm、高度5mm的圆柱形。将其在空气流通下以25℃干燥12小时,接下来,在空气气氛下,以380℃煅烧2小时而得到催化剂成型体。该催化剂成型体的氧以外的元素组成为$Mo_{12}P_{1.7}V_{1.1}Cu_{0.5}Cs_{1.4}$,铵根的摩尔比率为1以下。另外,在细孔分布曲线中的细孔直径0.05～10μm的范围内具有2个峰。将该催化剂成型体的比表面积、细孔容积和细孔分布曲线中的IB/IA示于表2。

[0331] 接着,将得到的催化剂成型体填充到反应管中,形成催化剂成型体层,在下述条件下进行甲基丙烯醛的氧化反应。将结果示于表2。

[0332] 原料气体组成:甲基丙烯醛5体积％、氧10体积％、水蒸气30体积％和氮55体积％

[0333] 反应温度:285℃

[0334] 原料气体与催化剂成型体的接触时间:3.6秒

[0335] ＜实施例2-2＞

[0336] 利用与实施例2-1同样的方法而得到A1液。

[0337] 接着,将该A1液的温度保持在95℃,一边使用旋转叶片式搅拌机以110rpm进行搅拌,一边添加将碳酸铵12.3份溶解于纯水20份的溶液。添加需要86.6分钟。将此时的A1液的温度和v/M示于表2。添加结束后,进一步将液温保持在95℃并搅拌15分钟而得到A2液。将该A2液的pH、固体成分浓度和R示于表2。

[0338] 将得到的A2液在与实施例2-1同样的干燥器入口温度下进行喷雾干燥,得到干燥物粒子。

[0339] 接下来,使用得到的干燥物粒子,利用与实施例2-1同样的方法来进行成型、干燥和煅烧,得到催化剂成型体。该催化剂成型体的氧以外的元素组成为$Mo_{12}P_{1.7}V_{1.1}Cu_{0.5}Cs_{1.4}$,铵根的摩尔比率为1以下。另外,在细孔分布曲线中的细孔直径0.05～10μm的范围内具有2个峰。将该催化剂成型体的比表面积、细孔容积以及细孔分布曲线中的IB/IA示于表2。

[0340] 接着,将得到的催化剂成型体填充到反应管中,形成催化剂成型体层,利用与实施例2-1同样的方法来进行甲基丙烯醛的氧化反应。将结果示于表2。

[0341] ＜实施例2-3＞

[0342] 利用与实施例2-1同样的方法而得到A2液。

[0343] 将得到的A2液在与实施例2-1同样的干燥器入口温度下进行喷雾干燥,使用网眼

尺寸为15μm的筛子进行筛分,将落到筛下的干燥物作为干燥物粒子。

[0344] 接下来,使用得到的干燥物粒子,利用与实施例2-1同样的方法来进行成型、干燥和煅烧,得到催化剂成型体。该催化剂成型体的氧以外的元素组成为$Mo_{12}P_{1.7}V_{1.1}Cu_{0.5}Cs_{1.4}$,铵根的摩尔比率为1以下。另外,在细孔分布曲线中的细孔直径0.05～10μm的范围内具有2个峰。将该催化剂成型体的比表面积、细孔容积以及细孔分布曲线中的IB/IA示于表2。

[0345] 接着,将得到的催化剂成型体填充到反应管中,形成催化剂成型体层,利用与实施例2-1同样的方法来进行甲基丙烯醛的氧化反应。将结果示于表2。

[0346] ＜实施例2-4＞

[0347] 使用碳酸铯13.5份代替碳酸氢铯15.7份,除此以外,利用与实施例2-1同样的方法而得到A1液。

[0348] 接下来,使用该A1液,利用与实施例2-1同样的方法而得到A2液。将该A2液的pH、固体成分浓度和R示于表2。

[0349] 将得到的A2液在干燥机入口温度250℃下进行喷雾干燥,得到干燥物粒子。

[0350] 接着,使用得到的干燥物粒子,利用与实施例2-1同样的方法来进行成型、干燥和煅烧,得到催化剂成型体。该催化剂成型体的氧以外的元素组成为$Mo_{12}P_{1.7}V_{1.1}Cu_{0.5}Cs_{1.4}$,铵根的摩尔比率为1以下。另外,在细孔分布曲线中的细孔直径0.05～10μm的范围内具有2个峰。将该催化剂成型体的比表面积、细孔容积以及细孔分布曲线中的IB/IA示于表2。

[0351] 接下来,将得到的催化剂成型体填充到反应管中,形成催化剂成型体层,利用与实施例2-1同样的方法来进行甲基丙烯醛的氧化反应。将结果示于表2。

[0352] ＜实施例2-5＞

[0353] 利用与实施例2-1同样的方法而得到A1液。

[0354] 接着,用21.2分钟添加将碳酸铵15.0份溶解于纯水20份的溶液,除此以外,利用与实施例2-1同样的方法而得到A2液。将此时的v/M、该A2液的pH、固体成分浓度和R示于表2。

[0355] 将得到的A2液利用与实施例2-1同样的方法进行干燥而得到干燥物粒子。

[0356] 接下来,使用得到的干燥物粒子,利用与实施例2-1同样的方法来进行成型、干燥和煅烧,得到催化剂成型体。该催化剂成型体的氧以外的元素组成为$Mo_{12}P_{1.7}V_{1.1}Cu_{0.5}Cs_{1.4}$,铵根的摩尔比率为1以下。另外,在细孔分布曲线中的细孔直径0.05～10μm的范围内具有2个峰。将该催化剂成型体的比表面积、细孔容积以及细孔分布曲线中的IB/IA示于表2。

[0357] 接着,将得到的催化剂成型体填充到反应管中,形成催化剂成型体层,利用与实施例2-1同样的方法来进行甲基丙烯醛的氧化反应。将结果示于表2。

[0358] ＜比较例2-1＞

[0359] 将25℃的纯水400份作为溶剂,添加三氧化钼100份、偏钒酸铵7.5份和硝酸铜(II)三水合物7.0份。将得到的浆料一边搅拌一边升温至95℃,将液温保持在95℃并搅拌3小时。接下来,将液温降至50℃,一边将液温保持在50℃进行搅拌,一边混合将碳酸氢铯15.7份溶解于纯水20份的溶液并搅拌15分钟,由此得到A1'液。

[0360] 接下来,将A1'液的温度保持在50℃,一边使用旋转叶片式搅拌机以110rpm进行搅拌,一边添加将硝酸铵15.8份溶解于纯水20份的溶液。添加需要6.8分钟。将此时的A1'液的温度和v/M示于表2。添加结束后,进一步将液温保持在95℃并搅拌15分钟。在得到的浆料中混合85质量％磷酸水溶液11.4份并搅拌15分钟而得到A2'液。将该A2'液的pH、固体成分浓

度和R示于表2。

[0361] 将得到的A2’液在与实施例2-1同样的干燥器入口温度下进行喷雾干燥而得到干燥物粒子。

[0362] 接着,使用得到的干燥物粒子,利用与实施例2-1同样的方法来进行成型、干燥和煅烧,得到催化剂成型体。该催化剂成型体的氧以外的元素组成为$Mo_{12}P_{1.7}V_{1.1}Cu_{0.5}Cs_{1.4}$,铵根的摩尔比率为1以下。另外,在细孔分布曲线中的细孔直径0.05～10μm的范围内具有2个峰。将该催化剂成型体的比表面积、细孔容积以及细孔分布曲线中的IB/IA示于表2。

[0363] 接下来,将得到的催化剂成型体填充到反应管中而形成催化剂成型体层,利用与实施例2-1同样的方法来进行甲基丙烯醛的氧化反应。将结果示于表2。

[0364] ＜比较例2-2＞

[0365] 将25℃的纯水200份作为溶剂,除此以外,利用与比较例2-1同样的方法而得到A1’液。

[0366] 接着,使用该A1’液,利用与比较例2-1同样的方法而得到A2’液。将该A2’液的pH、固体成分浓度和R示于表2。

[0367] 将得到的A2’液在与实施例2-1同样的干燥器入口温度下进行喷雾干燥而得到干燥物粒子。

[0368] 接着,使用得到的干燥物粒子,利用与实施例2-1同样的方法来进行成型、干燥和煅烧,得到催化剂成型体。该催化剂成型体的氧以外的元素组成为$Mo_{12}P_{1.7}V_{1.1}Cu_{0.5}Cs_{1.4}$,铵根的摩尔比率为1以下。另外,在细孔分布曲线中的细孔直径0.05～10μm的范围内具有2个峰。将该催化剂成型体的比表面积、细孔容积以及细孔分布曲线中的IB/IA示于表2。

[0369] 接下来,将得到的催化剂成型体填充到反应管中,形成催化剂成型体层,利用与实施例2-1同样的方法来进行甲基丙烯醛的氧化反应。将结果示于表2。

[0370] ＜比较例2-3＞

[0371] 利用与实施例2-1同样的方法而得到A1液。

[0372] 接着,将该A1液的温度保持在95℃,一边使用旋转叶片式搅拌机以110rpm进行搅拌,一边添加将碳酸铵15.0份溶解于纯水20份的溶液。添加需要105.7分钟。将此时的A1液的温度和v/M示于表2。添加结束后,进一步将液温保持在95℃,搅拌15分钟后,升温至100℃。接下来,将液温保持在100℃并搅拌40分钟而得到A2液。将该A2液的pH、固体成分浓度和R示于表2。

[0373] 将得到的A2液利用滚筒干燥机在140℃下进行干燥,得到干燥物粒子。

[0374] 接下来,使用得到的干燥物粒子,利用与实施例2-1同样的方法来进行成型、干燥和煅烧,得到催化剂成型体。该催化剂成型体的氧以外的元素组成为$Mo_{12}P_{1.7}V_{1.1}Cu_{0.5}Cs_{1.4}$,铵根的摩尔比率为1以下。另外,在细孔分布曲线中的细孔直径0.05～10μm的范围内具有2个峰。将该催化剂成型体的比表面积、细孔容积以及细孔分布曲线中的IB/IA示于表2。

[0375] 接着,将得到的催化剂成型体填充到反应管中,形成催化剂成型体层,利用与实施例2-1同样的方法来进行甲基丙烯醛的氧化反应。将结果示于表2。

[0376] ＜比较例2-4＞

[0377] 一边将液温保持在50℃进行搅拌,一边混合将碳酸氢铯15.7份溶解于纯水20份的溶液,除此以外,利用与实施例2-1同样的方法而得到A1液。

[0378] 接下来,用184.0分钟添加将碳酸铵15.0份溶解于纯水20份的溶液,除此以外,利用与实施例2-1同样的方法而得到A2’液。将此时的v/M、该A2’液的pH、固体成分浓度和R示于表2。

[0379] 将得到的A2’液利用与实施例2-1同样的方法进行干燥而得到干燥物粒子。

[0380] 接着,使用得到的干燥物粒子,利用与实施例2-1同样的方法来进行成型、干燥和煅烧,得到催化剂成型体。该催化剂成型体的氧以外的元素组成为$Mo_{12}P_{1.7}V_{1.1}Cu_{0.5}Cs_{1.4}$,铵根的摩尔比率为1以下。另外,在细孔分布曲线中的细孔直径0.05～10μm的范围内具有2个峰。将该催化剂成型体的比表面积、细孔容积以及细孔分布曲线中的IB/IA示于表2。

[0381] 接下来,将得到的催化剂成型体填充到反应管中,形成催化剂成型体层,利用与实施例2-1同样的方法来进行甲基丙烯醛的氧化反应。将结果示于表2。

[0382]

[表2]

	化合物B 的添加条件		A2 液或 A2' 液的物性			催化剂成型体的物性			甲基丙烯酸收率(%)
	A1液或A1'液的温度(℃)	v/M (h^{-1})	pH	固体成分浓度(质量%)	R (质量%)	细孔容积 (mL/g)	IB/IA	比表面积 (m^2/g)	
实施例2-1	95	0.22	2.52	26.5	6.7	0.25	0.397	3	68.0
实施例2-2	95	0.22	2.48	23.5	12.3	0.20	0.227	3	66.4
实施例2-3	95	0.22	2.50	26.5	6.7	0.24	0.218	3	66.3
实施例2-4	95	0.22	2.59	23.0	11.7	0.21	0.398	3	66.0
实施例2-5	95	1.09	2.31	17.0	20.9	0.20	0.310	5	64.0
比较例2-1	50	2.50	2.73	21.9	4.3	0.61	0.056	11	48.2
比较例2-2	50	2.50	2.34	31.9	2.4	0.54	0.154	8	50.6
比较例2-3	95	0.22	2.61	36.5	6.7	0.22	0.426	6	57.9
比较例2-4	50	0.08	2.45	20.0	8.5	0.40	0.850	2	22.0

[0383] 如表2所示,催化剂成型体的细孔容积和细孔分布曲线中的IB/IA为规定范围内的实施例2-1～2-5相对于比较例显示出更高的甲基丙烯酸收率。

[0384] 应予说明,可以通过对本实施例2-1～2-5中得到的甲基丙烯酸进行酯化而得到甲基丙烯酸酯。

[0385] 产业上的可利用性

[0386] 根据本发明,可以提供能够制造可以高收率制造α,β-不饱和羧酸的催化剂的催化剂前体和催化剂成型体。

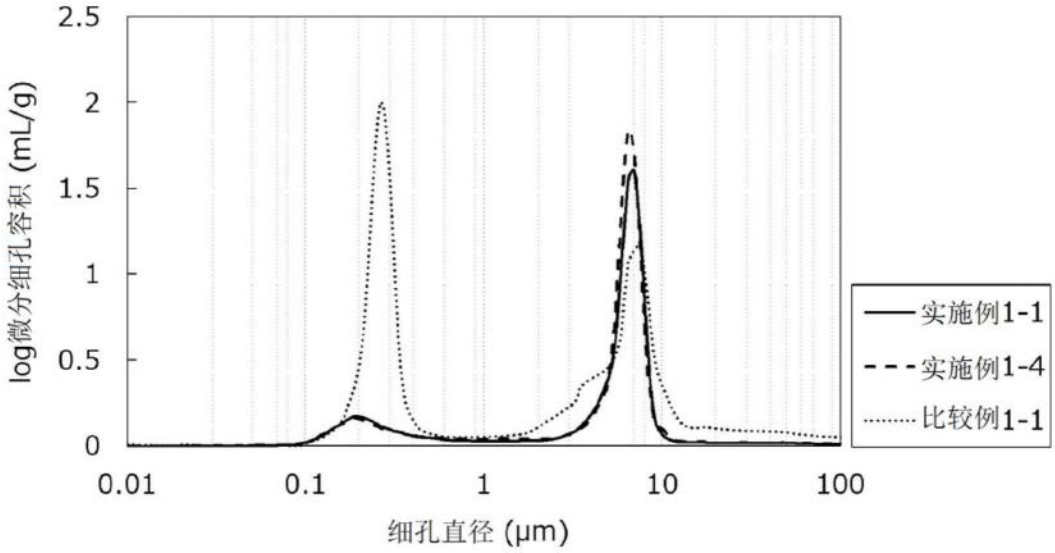

2.5
2
1.5
1
0.5
0
log微分细孔容积 (mL/g)
0.01
0.1
1
10
100
细孔直径 (μm)
实施例1-1
实施例1-4
比较例1-1

图1

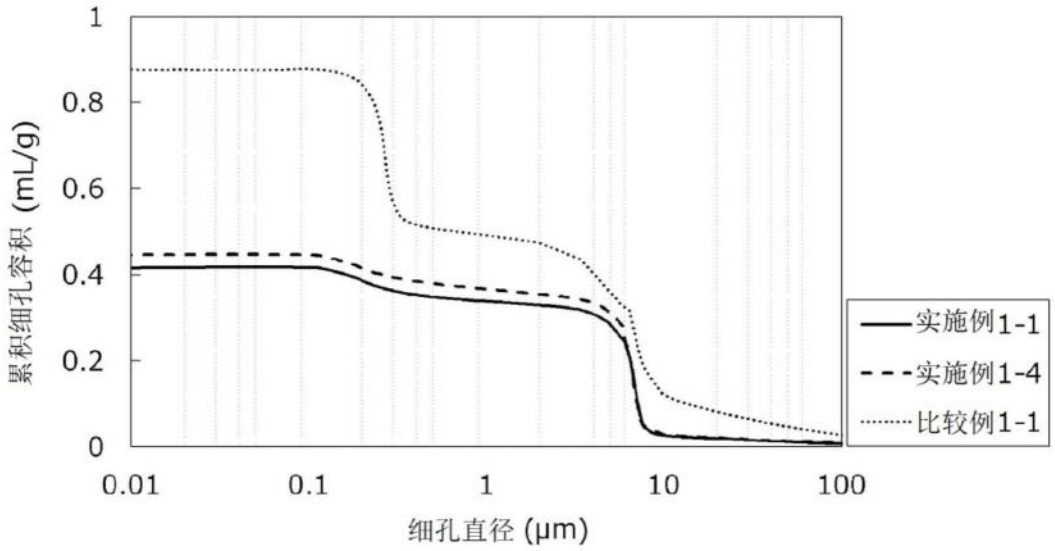

1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
累积细孔容积 (mL/g)
0.01
0.1
1
10
100
细孔直径 (μm)
实施例1-1
实施例1-4
比较例1-1

图2