

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C07C 27/14

C07C 47/22

C07C 45/35 C07C 57/05

B01J 23/88 B01J 27/192

//C07B61/00

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97191983.6

[45]授权公告日 2002年8月14日

[11]授权公告号 CN 1089081C

[22]申请日 1997.12.2

[21]申请号 97191983.6

[30]优先权

[32]1996.12.3 [33]JP [31]336298/96

[86]国际申请 PCT/JP97/04402 1997.12.2

[87]国际公布 WO98/24746 日 1998.6.11

[85]进入国家阶段日期 1998.7.31

[73]专利权人 日本化药株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 和田鸿一 瀬尾纯将 岩本晃

须藤渥 板井文雄 白石一男

埜渡裕义

[56]参考文献

JP8-3093

1996.1.9

审查员 侯 曜

[74]专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 丁业平

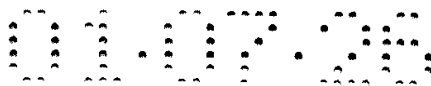
权利要求书2页 说明书15页 附图页数0页

[54]发明名称 生产丙烯醛和丙烯酸的方法

[57]摘要

本发明涉及通过使用含有 Mo、Bi 和 Fe 作为基本元素的氧化催化剂和固定床多管式反应器以及用分子氧或含分子氧的气体对丙烯进行气相催化氧化反应来生产丙烯醛和丙烯酸的方法,该方法包括:a)使用多种具有不同活性的担载催化剂,b)在反应管内设置催化剂层,它是通过将催化剂沿着管的轴向分成几部分而形成,和 c)按照沿反应管轴向从原料气的入口到出口活性变高的顺序排列上述几种担载催化剂。根据本发明,能够避免热点的产生并能够避免过氧化反应以及可以长时间稳定地生产丙烯醛和丙烯酸。

ISSN 1008-4274



## 权 利 要 求 书

5 1. 通过使用含有 Mo、Bi 和 Fe 作为基本元素的氧化催化剂和固定床多管式反应器，用分子氧或含分子氧的气体对丙烯进行气相催化氧化反应来生产丙烯醛和丙烯酸的方法，该方法包括：

a) 使用几种具有不同活性的担载催化剂，

b) 在反应管内设置催化剂层，它是通过将催化剂 沿着管的轴向分成几部分而形成，和

10 c) 按照沿反应管轴向从原料气的入口到出口活性变高的顺序排列上述的几种担载催化剂。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中制备了具有不同活性的几种催化剂，所述活性是通过催化剂制备过程中的煅烧处理来控制的。

15 3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中具有不同活性的几种担载催化剂包括选自钾、铷、铯和铊的至少一种元素作为催化剂活性组分的基本元素且各组分的含量在具有不同活性的几种担载催化剂中相同。

20 4. 根据权利要求 2 的方法，其中具有不同活性的几种担载催化剂对于每一种担载催化剂来说是在 450—650℃ 内选择的不同温度下煅烧的。

25 5. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中具有不同活性的几种担载催化剂的担载组分的总担载比是占催化剂总重的 10—60%，所述担载组分包括催化活性组分。

30 6. 根据权利要求 5 的方法，其中具有不同活性的几种担载催化剂是通过在制备担载催化剂时使用成型添加剂和/或强度改进剂而获得的。

35 7. 根据权利要求 1、2、4 和 6 中任何一项的方法，其中具有不同活性的几种担载催化剂包括选自钾、铷、铯和铊的至少一种元素作为催化剂活性组分的基本元素且各组分的含量在几种具有不同活性的担载催化剂中相同，以及具有不同活性的几种担载催化剂的担载组分的总担载比是占催化剂总重的 10—60%，所述担载组分包括催化活性组分。

8. 根据权利要求 7 的方法，其中具有不同活性的几种担载催化剂中的催化活性组分的组成由下式表示：



10 式中，Mo、Bi、Ni、Co 和 Fe 分别表示钼、铋、镍、钴和铁，Y 是选自锡、锌、钨、铬、锰、镁、锑和钛的至少一种元素，Z 是选自钾、铷、铯和铪的至少一种元素，以及 a、b、c、d、f、g、h 和 x 分别表示钼、铋、镍、钴、铁、Y、Z 和氧的原子数，a=12，b=0.1-7，c+d=0.5-20，f=0.5-8，g=0-2，h=0-1，而 x 是由各元素的氧化态决定的。

15 9. 根据权利要求 1、2、4、6 和 8 中任何一项的方法，其中具有不同活性的几种担载催化剂的载体是相同的。

10. 根据权利要求 1、2、4、6 和 8 中任何一项的方法，其中具有不同活性的几种担载催化剂的催化活性组分的组成是相同的。

20 11. 根据权利要求 1、2、4、6 和 8 中任何一项的方法，其中基于担载催化剂重量的总和，具有不同活性的几种担载催化剂的载体的量是至少 20wt%。

25 12. 根据权利要求 1、2、4、6 和 8 中任何一项的方法，其中通过在较低温度下煅烧所获得的或担载量较高的具有不同活性的几种担载催化剂排列在离出口较近的位置。

# 说明书

---

## 生产丙烯醛和丙烯酸的方法

5 [本发明的领域]

本发明涉及通过使用固定床多管式反应器以及用分子氧或含分子氧的气体对丙烯进行气相催化氧化反应来生产丙烯醛和丙烯酸的方法。

10 [现有技术]

许多含有钨、铋和铁的配合物氧化催化剂早已被建议用于使丙烯进行气相催化氧化反应的方法来生产丙烯醛和丙烯酸，其中一些目前正在工业上应用。它们的典型实例包括公开于日本特许公报(KOKOKU) No. 47-27490(1972)，日本特许公报(KOKOKU) No. 47-42241(1972)和  
15 日本特许公报(KOKOKU) No. 48-1645(1973)中的那些。

然而，工业上使用这些催化剂生产丙烯醛和丙烯酸的方法会导致各种各样的问题。

20 其中一个问题是在催化剂层中产生局部不正常的高温部位(热点)。热点的产生归因于气相催化反应的放热反应。为了在工业生产中提高丙烯醛和丙烯酸的生产率，一般采用将起始原料丙烯的浓度提高或将反应气体的空间速度提高的措施，但是在这一高负荷反应条件下加聚了  
25 在热点的热积聚。在热点的热积聚的加聚将导致催化剂的寿命缩短，并导致因过氧化反应而加剧副产物的形成，以及最坏的情况使反应失控。

如果降低已产生热点的那一部分催化剂的活性，由于热点会迁移到催化剂的其它层(部位)中很可能使整个催化剂的活性降低。

30

为了避免这一热点的产生或在热点有过多的热积聚，人们必须接受生产率低的现实或必须采取针对性的措施，例如减少反应管直径，然而这在经济上是十分不利的。

35

结果是，已经报道了各种相关的研究，为的是避免由热点引起的反

应操作上的上述危险以确保在上述工业生产中的经济性。例如，已经提出了用惰性物质稀释可能产生热点的催化剂的方法(日本特许公报(KOKOKU) No. 53-30688(1978))和将所使用的催化剂制成管形的方法(日本特许公报(KOKOKU) No. 62-36739(1987))。

5

同样，已经提出了在反应管中排列两个或多个反应区以及通过填充具有不同活性的多种催化剂来进行反应的各种反应方法。迄今报道的这类方法的例子包括以下两种方法：一种是将多种其活性通过改变催化活性组分的组成(尤其碱金属的类型和/或量)来控制的催化剂沿着反应管的轴向装填在反应管内，装填的方式应使得从原料气的入口到出口排列活性越来越高的催化剂(日本特许公报(KOKOKU) No. 63-38331(1988))；以及另一种方法是将多种具有不同占据体积的催化剂装填在多个反应区中，装填的方式应使得占据体积从反应管的入口到出口变小(日本公开特许 No. 4-217932(1992))。

10

15

然而，在其中催化剂用惰性物质稀释的方法中，为使稀释用的惰性物质与催化剂均匀地混合而需要很大的努力，而且它们的均匀装填并不总能由该方法实现得了，因此，不仅引起热点的频繁产生而且让反应进行得不顺利，因为在各反应管中热点的部位和温度各不相同，所以，仍然没有作为防止热点产生的一项措施的一种令人满意的方法。

20

通过将催化剂制成管形来控制催化剂活性的方法也不能作为在高负荷反应条件下(即在高起始原料浓度和高空间速度的条件下)防止热点产生或防止在热点处过多的热积聚的有效措施。

25

在其中通过改变碱金属的类型和/或量来控制催化剂活性的方法中，与其它组分的用量相比催化剂的添加量显著地少，因此，因催化剂添加量或含量的微小变化而使得所添加的催化剂的活性变化极大。还有，由于在大量添加的其它起始原料中所含有的少量碱金属的影响，使具有预定活性的催化剂的制备变得更加困难。当使用具有不同活性组分的几种催化剂时，这些催化剂在它们的长时间使用过程中会显示出不同的周期性变化，这样考虑到周期性变化有必要优化催化剂层的长度、催化剂活性和类似因素，因此需要复杂的操作。

30

35

在其中“多种具有不同占据体积的催化剂被装填在多个反应区中，装填的方式应使得占据体积从反应管的入口到出口变小，从而在反应管

的轴向配备几个反应区”的方法，有必要将相邻两反应区的占据体积的比率控制在特定的范围，而且，除了所使用的催化剂的占据体积外，当催化剂的形状、组分等因素各不相同，为获得最优化的比率也需要更复杂的操作。

5

本发明旨在解决现有技术中的上述问题，从而提供一种以高效率从丙烯生产丙烯醛和丙烯酸的方法。

10

即，本发明提供一种通过让丙烯在高负荷反应条件下进行气相催化氧化反应来生产丙烯醛和丙烯酸的方法，它是一种简单和容易的方法，通过抑制热点的产生或抑制在催化剂层的热点处的过多热积聚而能够长时间进行稳定的生产，以高产率获得所需产物并防止催化剂受到热负荷的损害。

15

[本发明的公开]

20

在放热反应如气相催化氧化反应中，催化活性组分一般是通过将催化活性组分模压成各种形状(这些组分主要由催化活性组分占据)来使用的。由于催化剂被认为是气相催化氧化反应的反应区域，放热反应就发生在催化剂上。因此，由反应产生的热量在集中后诱发热点的产生。鉴于上述情况，本发明的发明人进行了深入的研究，目的在于通过避免所产生的反应热在催化剂上的集中以长时间稳定地获得所需产物，结果发现，当将具有不同活性的几种担载催化剂以特定方式排列来使用时就能够实现上述目的，所述催化剂是通过将合适量的含有所承载(被涂敷)的催化活性组分的粉末承载在惰性载体上和通过改变在制备催化剂中的煅烧操作程序或改变催化剂的承载量而制得的。

25

因此，本发明涉及以下(1)-(12)：

30

(1) 通过使用含有 Mo、Bi 和 Fe 作为基本元素的氧化催化剂和固定床多管式反应器以及用分子氧或含分子氧的气体对丙烯进行气相催化氧化反应来生产丙烯醛和丙烯酸的方法，该方法包括：

a) 使用几种具有不同活性的担载催化剂，

b) 在反应管内设置催化剂层，它是通过将催化剂沿着管的轴向分成几部分而形成，和

35

c) 按照沿反应管轴向从原料气的入口到出口活性变高的顺序排列上述几种担载催化剂，

(2) 根据上述(1)项的方法, 其中制备了具有不同活性的几种催化剂, 催化剂的活性是通过催化剂制备过程中的煅烧处理来控制的,

5 (3) 根据上述(1)或(2)项的方法, 其中具有不同活性的几种担载催化剂包括选自钾、铷、铯和铪的至少一种元素作为催化剂活性组分的基本元素且各组分的含量在几种具有不同活性的担载催化剂中基本上相同,

10 (4) 根据上述(2)项的方法, 其中具有不同活性的几种担载催化剂对于每一种担载催化剂来说是在 450 - 650 °C 内选择的不同温度下煅烧的,

15 (5) 根据上述(1)或(2)项的方法, 其中有不同活性的几种担载催化剂的包括催化活性组分的担载组分的比率(总担载比)是占催化剂总重的 10 - 60%,

(6) 根据上述(5)项的方法, 其中具有不同活性的几种担载催化剂是通过在制备担载催化剂时使用成型添加剂和/或强度改进剂而获得的,

20 (7) 根据上述(1)、(2)、(4)和(6)项中任何一项的方法, 其中具有不同活性的几种担载催化剂包括选自钾、铷、铯和铪的至少一种元素作为催化剂活性组分的基本元素且各组分的含量在几种具有不同活性的担载催化剂中基本上相同, 以及具有不同活性的几种担载催化剂的包括催化活性组分的担载组分的比率(总担载比)是占催化剂总重的 10 -  
25 60%,

(8) 根据上述(7)项的方法, 其中在具有不同活性的几种担载催化剂中的催化活性组分的组成由下式表示:



(其中 Mo、Bi、Ni、Co 和 Fe 分别表示钼、铋、镍、钴和铁, Y 是选自锡、锌、钨、铬、锰、镁、铈和钛的至少一种元素, Z 是选自钾、铷、铯和铪的至少一种元素, 以及 a、b、c、d、e、f、g、h 和 x 分别表示钼、铋、镍、钴、铁、Y、Z 和氧的原子数, a = 12, b = 0.1-7, c+d = 0.5-20, f = 0.5-8, g = 0-2, h = 0-1, 而 x 是由各元素的氧  
35

化态决定的)。

(9) 根据上述(1)、(2)、(4)、(6)和(8)中任何一项的方法，其中具有不同活性的几种担载催化剂的载体是相同的，

5

(10) 根据上述(1)、(2)、(4)、(6)和(8)中任何一项的方法，其中具有不同活性的几种担载催化剂的催化活性组分的组成是相同的，

10

(11) 根据上述(1)、(2)、(4)、(6)和(8)中任何一项的方法，基于担载催化剂重量的总和，其中具有不同活性的几种担载催化剂的载体的量是至少 20wt%，和

15

(12) 根据上述(1)、(2)、(4)、(6)和(8)中任何一项的方法，其中具有不同活性的几种担载催化剂是通过在较低温度下煅烧所获得的或担载量较高，它们排列在出口的较近位置。

在本发明中的具有不同活性的几种担载催化剂是指当它们以同样的体积装填于同样的反应管中并在同样的条件下反应时，每单位时间具有不同的丙烯反应活性(转化率)的担载催化剂。

20

在日本公开特许 No. 4-217932(1992)中公开了一种方法—即使用以同样方式获得的同样的催化剂组合物以及催化剂占据体积的改变是通过变化担载量来实现的一种方法，该方法似乎与包括使用担载催化剂(它们的活性可通过变化催化剂担载量来改变)的本发明方法是同样的方法。然而，在上述专利中所公开的方法包括放置在入口附近的、具有较大占据比(更多的担载量)的催化剂。在本发明中的方法包括具有更多担载量的催化剂，它具有更高的活性，与现有技术的方法相反，所述催化剂排列在出口附近。

25

30

[实施本发明的最佳模式]

下文对本发明作一详细描述。

35

被担载在载体上的氧化催化剂组分并不受限制，所述组分包括一般用于生产丙烯醛和丙烯酸 的钼、铋和铁。此类催化剂组分更多地公开于 USP3454630，USP3778386 和前述日本专利中。可在本发明中使用的将现有技术中所公开的氧化催化剂组分承载在惰性载体上的担载催化

剂，通常能够由以下方法获得：将含有催化活性组分粉末的催化活性组分由下面所述的一般方法承载在惰性载体上，然后煅烧。

5 本发明中理想使用的催化剂是承载在载体上的具有下式所示的组成的催化活性组分：



10 (在该通式中 Mo、Bi、Ni、Co 和 Fe 分别表示钼、铋、镍、钴和铁，Y 是选自锡、铈、铊、铋、铌、钽、铍、铟和铊的至少一种元素，Z 是选自钾、铷、铯和钍的至少一种元素，以及 a、b、c、d、e、f、g、h 和 x 分别表示钼、铋、镍、钴、铁、Y、Z 和氧的原子数，a = 12，b = 0.1-7，c+d = 0.5-20，f = 0.5-8，g = 0-2，h = 0-1，而 x 是由各元素的氧化态决定的)。在以上定义中，理想的是 a = 12，b = 0.5-4，c+d = 1-12，f = 0.5-5，g = 0-1 和 h = 0.01-0.5。被承载于载体上的含有催化活性组分的粉末是，没有限制意义地，使用各金属元素的硝酸盐、铵盐、氢氧化物、氧化物、乙酸盐和类似盐作为起始原料，通过共沉淀、喷雾干燥或类似方法制备的。含有催化活性组分的粉末在被承载于载体上之前常常在 200 - 600 °C、优选 300 - 500 °C 的温度下进行初次煅烧达 2 - 24 小时。初次煅烧优选在大气氛围或在氮气流下进行。通过初次煅烧所形成的粉末在下文被称作初次煅烧粉末。还有，在具有不同活性的几种催化剂的生产中，当具有不同活性的催化剂是通过改变其催化活性组分或其组成比而获得时，也有必要改变担载催化剂的催化活性组分的组成(在初次煅烧和承载前的情况，为初次煅烧粉末的组成)(具有上式的组成)，但是，催化活性组分的组成相同是有利的，  
15  
20  
25 因为生产起来更方便。

30 当上述初次煅烧粉末被承载于载体上时，较好的是将它与成型添加剂和/或强度改进剂混合。成型添加剂的举例性例子包括结晶纤维素、淀粉、硬脂酸和类似物，强度改进剂的例子包括陶瓷纤维、碳纤维、针状单晶等。成型添加剂或强度改进剂的用量是基于初次煅烧粉末量的 30wt% 或更低。成型添加剂或强度改进剂可在模塑之前预先与上述初次煅烧粉末混合，或者，下面将要描述，可将它们在添加初次煅烧粉末等的同时或之前或之后加入到模塑机中。

35 当初次煅烧粉末被承载于载体上时使用粘结剂是有利的。粘结剂的举例性例子包括水、醇、多羟基醇如甘油或类似物或它们的混合物。粘

结剂的用量是基于初次煅烧粉末的 10 — 60wt%。

5 任何材料能够用作载体,只要它是惰性和多孔性的或能够制成多孔性颗粒,其实例包括 $\alpha$ -氧化铝、碳化硅、浮石、硅石、氧化锆、氧化钛等。可将载体制成球形、圆柱形、管形和类似形状且这些没有限制意义,但是当考虑生产效率和催化剂的机械强度时则球形是特别理想的。当载体的形状是球形时,该载体可具有优选 3 — 12mm 的粒度。几种催化剂的载体的类型可以相同或不同,但它们优选是相同的。

10 含有催化活性组分的粉末(含有初次煅烧粉末,若需要,进一步含有成型添加剂和/或强度改进剂的粉末物,在下文中被称作含有催化活性组分的粉末)能够由任何方法承载在载体上,这些方法例如是转鼓造粒方法,使用离心流化床涂敷装置的方法和洗涤涂敷方法,这没有限制意义,但当考虑催化剂生产效率等因素时转鼓造粒方法是理想的。细言之,它是这样一种方法:使用一种底部安装了具有平面或不规则表面的盘  
15 的固定圆筒形容器,使加入到容器中的载体通过转盘的高速旋转所导致的反复旋转和回转进行剧烈的混合,向其中加入含催化活性组分的粉末和粘结剂(若需要后者的话),以使粉末承载在载体上。

20 具有不同活性的几种催化剂(其催化活性组分的组成(由以上所述通式表示)是相同的)可通过改变在含催化活性组分的粉末被承载在载体上时添加的成型添加剂、强度改进剂和粘结剂的类型或量而获得。例如,在承载后在煅烧过程中不被烧毁的陶瓷纤维的情况下,如果它们的用量相差很大,可以改变承载在载体上的催化活性组分的浓度并因此获得  
25 具有不同活性的催化剂。

催化活性组分与煅烧而成的全部催化剂间的比例可在 5 — 80wt% 范围内变化,该比例优选是 10 — 60wt%和最优选 20 — 55wt%。当除催化活性组分外的任何其它组分例如在煅烧之后保留的成型添加剂或惰性  
30 稀释材料,被承载在载体上时,整个担载材料的比例(全部担载材料的比例)优选是在上述范围内。

在本发明中,当担载量较大时,催化剂的活性变得更高,因为与日本公开特许 No. 4-217932(1992)中公开的担载催化剂相比而言,惰性载体的尺寸相对较大(高于 20wt%,优选高于 30wt%和更优选 40wt%(载体的重量/担载催化剂的重量))和担载了相对少量的活性催化剂。  
35

在这种情况下，担载量由“催化活性组分的量/(在煅烧后催化活性组分的重量+载体的重量+强度改进剂(任选的组分)的重量)”表示并在下文中称作催化剂担载比。这里所使用的术语“催化活性组分的重量”是指煅烧后催化活性组分的重量，以及因为它与初次煅烧粉末的重量差别不大，初次煅烧粉末的重量被用于本说明书中的计算中。

将含有催化活性组分的粉末承载在载体上之后的煅烧温度优选是450-650 °C，更优选 480-600 °C。

因为当降低煅烧温度或缩短煅烧时间时，在本发明中使用的催化剂的活性变高，而在提高煅烧温度或延长煅烧时间时则变低，通过改变煅烧温度和/或煅烧时间就可制备具有不同活性的几种催化剂。这一方法对于生产催化剂来说是特别优选的，因为在煅烧之前由同样的方法可获得具有不同活性的几种催化剂。

煅烧时间一般是3—30小时，优选4—15小时。煅烧温度和时间的首选组合将依据催化活性组分的担载量或类型等来变化。例如，当催化剂层被分成两部分时，在500—650 °C下煅烧4—15小时所制备的催化剂优选与在450—550 °C下煅烧4—10小时所制备的催化剂混合，而当催化剂层被分成三部分时，在500—650 °C下煅烧4—15小时所制备的催化剂优选与在500—580 °C下煅烧4—15小时所制备催化剂和在450—550 °C下煅烧4—10小时所制备的催化剂混合。

这些催化剂煅烧温度间的差别一般低于100 °C，优选60 °C。对于通过改变煅烧时间来调节活性的情况，煅烧温度可以相同，但优选的是将在煅烧温差大于5 °C、优选10 °C、更优选15 °C下煅烧所获得的具有不同活性的几种催化剂混合使用。

以上所获得的担载催化剂的尺寸可根据载体的尺寸、整个担载量等因素来变化。当担载催化剂的形状是球形时，所使用的担载催化剂的平均直径一般是3—16mm，优选3.5—8mm。所使用的催化剂的粒度是在考虑反应管的内直径和类似因素的前提下来决定的。对于在本发明中使用的催化剂(其中具有不同活性的几种催化剂采用同样的载体)，随着担载的量的提高催化剂的尺寸(体积)变大，当催化活性组分在同样的条件下承载在载体上时优选在本发明中使用体积相差不大的催化剂。对于

一般使用的催化剂，催化剂体积的差别是在 2 倍、优选 1.5 倍范围内。当催化剂的形状是球形时，优选使用其粒度差别在 30%、优选 20%范围内的催化剂。

5           根据本发明，固定床反应器被用作反应器，而反应管的数目、催化剂的装填长度、将催化剂层分成几部分(催化剂层拆分部分的数目)等将根据操作条件来变化，这样在每种情况下以能够获得最佳操作结果的方式来决定这些因素。对于催化剂层的拆分，随着拆分部分的数目的提高使得防止热点或在热点处的热积聚变得容易，但该目的通过将催化剂层  
10 分为 2 - 3 部分即实际可行。

          反应管的内直径一般是约 15-50mm。例如，在反应管的内直径是 21 - 27mm 的情况下，理想的是同时使用具有粒度为 3.5 - 8mm 的催化剂(所述催化剂的活性是通过将催化剂中的担载量调节至 15 - 60wt%  
15 和煅烧温度为 480 - 580 °C 来控制)。

          本发明的生产方法适用于一步(一次通过)操作方法或循环方法，并能够在平常采用的条件下进行。例如，获得丙烯醛和丙烯酸的反应可以通过在 250 - 450 °C 在常压至 10 大气压的压力下和在 300 - 5,000hr<sup>-1</sup>  
20 的空间速度(=物料气流体积/装填催化剂的表观体积)下，将由 1 - 10%(体积)优选 4-9%(体积)的作为原料的丙烯、3 - 20%(体积)优选 4 - 18%(体积)的分子氧、0 - 60%(体积)优选 4 - 50%(体积)的水蒸汽和 20 - 80%(体积)优选 30 - 60%(体积)的惰性气体(氮气、二氧化碳或类似物)组成的混合气引入上述催化剂上来进行。

25           根据本发明，能够避免因热点的产生和过氧化反应引起的失控反应和能够进行长时间的稳定操作而无需使用在工业上不利的办法，即使是在其中起始原料的浓度被提高和/或空间速度被提高的高负荷反应条件下亦是如此，这样与现有技术的方法相比而言，本发明的方法是特别优  
30 越的方法。

          当根据本发明按如下完成反应：通过将含催化活性组分的粉末承载在载体上，煅烧所得到的物质和然后将如此获得的具有不同活性的几种催化剂装填在多个反应区的每一个中(这些反应区按照具有较低活性的  
35 催化剂被放置在起始原料的入口附近的顺序沿反应管轴向排列)时，能够避免因热点的产生或在热点处热积聚而引起失控反应的危险并且能

够防止因过氧化反应而形成副产物，甚至在高负荷反应条件下亦会如此，这样能够以高选择性和高产率获得所需丙烯醛和丙烯酸。生产率也显著改进，因为能够防止因局部过重的热负荷所导致的催化剂的损害，所以催化剂能够长时间稳定地使用。

5

因此，本发明的生产方法是用来生产丙烯醛和丙烯酸的特别有用的方法。

### [实施例]

10

结合下面的实施例进一步描述本发明。

在本发明中每轮的转化率、选择性和产率定义如下。

15

丙烯转化率(mol%)=(参与反应的丙烯的摩尔数)/(供给的丙烯的摩尔数)× 100

总选择性(mol%)=(所形成的丙烯醛和丙烯酸的摩尔数)/(参与反应的丙烯的摩尔数)× 100

20

产率(mol%)=(所形成的丙烯醛或丙烯酸的摩尔数)/(供给的丙烯的摩尔数)× 100

### 实施例 1

(催化剂-1 的制备)

25

通过将 423.8g 的钼酸铵和 2.02g 的硝酸钾在加热搅拌下溶于 3000ml 蒸馏水中获得水溶液(A)。

30

与此独立地，通过将 302.7g 的硝酸钴、 162.9g 的硝酸镍和 145.4g 的硝酸铁溶于 1000ml 蒸馏水中制得水溶液(B)，通过将 164.9g 的硝酸铋溶于已添加 25ml 浓硝酸加以酸化的 200ml 蒸馏水中制得水溶液(C)。混合水溶液(B)和(C)，将混合物溶液滴加到被剧烈搅拌的水溶液(A)中。

35

如此获得的悬浮液用喷雾干燥器加以干燥并在 440 °C 下进行 3 小时的初次煅烧，从而获得 570g 的初次煅烧粉末。之后，将 200g 的初次煅烧粉末与 10g 作为成型添加剂的结晶纤维素混合，由此获得了初次煅烧粉末与结晶纤维素的混合物。

将 300g 一份的平均粒度为 3.5mm 的氧化铝载体加入到转鼓造粒机中，然后将刚才所述的混合物和 90g 的作为粘结剂的 33wt%甘油水溶液同时加入使混合物承载在载体上，从而获得担载比为 40wt%的颗粒(下文称作担载活性组分的颗粒)。

使担载活性组分的颗粒在室温下干燥 15 小时，然后在 560 °C 下在空气流中煅烧 5 小时，获得催化剂(1)。测得催化剂(1)的平均粒度为 4.0mm，以及其催化活性组分的组成除氧以外，是 Mo = 12、Bi = 1.7、Ni = 2.8、Fe = 1.8、Co = 5.2 和 K = 0.1，所述组成是以原子比表示的。

#### (催化剂-2 的制备)

将 300g 一份的在催化剂-1 的制备中所获得的初次烘烤(煅烧)的粉末与 15g 作为成型添加剂的结晶纤维素混合，因此获得初次煅烧粉末和结晶纤维素的混合物。

将 300g 一份的平均粒度为 3.5mm 的氧化铝载体加入到转鼓造粒机中，然后将上述混合物和 135g 的作为粘结剂的 33wt%甘油水溶液同时加入使混合物承载在载体上，从而获得担载比为 50wt%的颗粒。

使如此获得的担载活性组分的颗粒在室温下干燥 15 小时，然后将之在 520 °C 下和在空气流中煅烧 5 小时以获得催化剂(2)。测得催化剂(2)的平均粒度为 4.1mm，以及其催化活性组分的组成除氧以外，是 Mo = 12、Bi = 1.7、Ni = 2.8、Fe = 1.8、Co = 5.2 和 K = 0.1，所述组成是以原子比表示的。

#### (氧化反应)

将上述催化剂(1)和(2)分别装填在由不锈钢(SUS 304)制造并装有热电偶的内直径为 21mm 和长度为 5m 的反应管内，在从起始原料气入口开始到出口，在反应管的中心区域中各自装填层长度为 105cm 和 295cm。在保持反应浴温度于 337 °C 和催化剂层入口压力于 1.53kg/cm<sup>2</sup>G 的同时，通过使由 8%(体积)的丙烯、14%(体积)的氧气、25%(体积)的水蒸汽和 53%(体积)的氮气组成的混合气体以 1860hr<sup>-1</sup>的空间速度流过反应管来进行反应。在这种情况下，从入口开始的催化剂层的最高温度分别是 388 °C 和 400 °C，丙烯转化率是 97.1%，丙烯醛产率是 80.9%，

丙烯酸产率是 8.1%，丙烯醛和丙烯酸的总选择性是 91.7%，甚至在连续反应 1000 小时或更长时间之后也没有观察到反应性能的下降。

## 实施例 2

### 5 (催化剂-3 的制备)

按照与催化剂-1 的制备中所描述的相同的方式获得催化剂(3)，只是，煅烧温度变为 540 °C。测得催化剂的平均粒度为 4.0mm，其催化活性组分的组成除氧以外，是 Mo = 12、Bi = 1.7、Ni = 2.8、Fe = 1.8、Co = 5.2 和 K = 0.1，所述组成是以原子比表示的。

10

### (氧化反应)

15

将上述催化剂(3)和(2)分别装填在由不锈钢(SUS 304)制造并装有热电偶的内直径为 21mm 和长度为 5m 的反应管内，从起始原料气入口开始到出口，各自装填层长度为 105cm 和 295cm。在保持反应浴温度于 333 °C 和催化剂层入口压力于 1.17kg/cm<sup>2</sup>G 的同时，通过使由 8%(体积)的丙烯、14%(体积)的氧气、25%(体积)的水蒸汽和 53%(体积)的氮气组成的混合气体以 1550hr<sup>-1</sup> 的空间速度流过反应管来进行反应。在这种情况下，从入口开始的催化剂层的最高温度分别是 401 °C 和 373 °C，丙烯转化率是 98.1%，丙烯醛产率是 81.3%，丙烯酸产率是 8.6%，丙烯醛和丙烯酸的总选择性是 91.6%，甚至在连续反应 1000 小时或更长时间之后也没有观察到反应性能的下降。

20

## 实施例 3

### (催化剂-4 的制备)

25

将 100g 一份的在催化剂-1 的制备中获得的初次煅烧粉末与 5g 作为成型添加剂的结晶纤维素混合，由此获得初次煅烧粉末与结晶纤维素的混合物。

30

将 300g 一份的平均粒度为 4mm 的氧化铝载体加入到转鼓造粒机中，然后将刚才所述的混合物和 45g 的作为粘结剂的 33wt%甘油水溶液同时加入使混合物承载在载体上，从而获得担载比为 25wt%的颗粒。

35

使如此获得的承载了活性组分的颗粒在室温下干燥 15 小时，然后将之在 520 °C 下和在空气流中煅烧 5 小时以获得催化剂(4)。测得催化剂(4)的平均粒度为 4.3mm，其催化活性组分的组成除氧以外，是 Mo = 12、Bi = 1.7、Ni = 2.8、Fe = 1.8、Co = 5.2 和 K = 0.1，所述组

成是以原子比表示的。

#### (催化剂-5 的制备)

5 将 150g 一份的在催化剂-1 的制备中获得的初次煅烧粉末与 7.5g 作为成型添加剂的结晶纤维素混合，由此获得初次煅烧粉末与结晶纤维素的混合物。

10 将 300g 一份的平均粒度为 4mm 的氧化铝载体加入到转鼓造粒机中，然后将刚才所述的混合物和 70g 的作为粘结剂的 33wt%甘油水溶液同时加入使混合物承载在载体上，从而获得担载比为 33wt%的颗粒。

15 使如此获得的承载了活性组分的颗粒在室温下干燥 15 小时，然后将之在 520 °C 下和在空气流中煅烧 5 小时以获得催化剂(5)。测得催化剂(5)的平均粒度为 4.5mm，其催化活性组分的组成除氧以外，是 Mo = 12、Bi = 1.7、Ni = 2.8、Fe = 1.8、Co = 5.2 和 K = 0.1，所述组成是以原子比表示的。

#### (催化剂-6 的制备)

20 将 200g 一份的在催化剂-1 的制备中获得的初次煅烧粉末与 10g 作为成型添加剂的结晶纤维素混合，由此获得初次煅烧粉末与结晶纤维素的混合物。

25 将 300g 一份的平均粒度为 4mm 的氧化铝载体加入到转鼓造粒机中，然后将刚才所述的混合物和 90g 的作为粘结剂的 33wt%甘油水溶液同时加入使混合物承载在载体上，从而获得担载比为 40wt%的颗粒。

30 使如此获得的承载了活性组分的颗粒在室温下干燥 15 小时，然后将之在 520 °C 下和在空气流中煅烧 5 小时以获得催化剂(6)。测得催化剂(6)的平均粒度为 4.5mm，其催化活性组分的组成除氧以外，是 Mo = 12、Bi = 1.7、Ni = 2.8、Fe = 1.8、Co = 5.2 和 K = 0.1，所述组成是以原子比表示的。

#### (氧化反应)

35 将上述催化剂(4)、(5)和(6)分别装填在由不锈钢(SUS 304)制造并装有热电偶的内直径为 27mm 和长度为 5m 的反应管内，从起始原料气入口开始到出口，各自装填层长度为 100cm、100cm 和 150cm。在保持

反应浴温度于 334 °C 和催化剂层入口压力于 1.35kg/cm<sup>2</sup>G 的同时，通过使由 7%(体积)的丙烯， 13%(体积)的氧气、 10%(体积)的水蒸汽和 70%(体积)的氮气组成的混合气体以 1800hr<sup>-1</sup> 的空间速度流过反应管来进行反应。在这种情况下，从入口开始的催化剂层的最高温度分别是 404 °C、 385 °C 和 352 °C，丙烯转化率是 96.6%，丙烯醛产率是 84.2%，丙烯酸产率是 6.2%，丙烯醛和丙烯酸的总选择性是 93.6%，甚至在连续反应 1000 小时或更长时间之后也没有观察到反应性能的下降。

#### 实施例 4

按照与实施例 3 中同样的方式进行反应，只是将空间速度改变为 1500hr<sup>-1</sup>，反应浴温度变为 332 °C 和催化剂层入口压力变为 1.1kg/cm<sup>2</sup>G。在这种情况下催化剂层的最高温度分别是 398 °C、 381 °C 和 350 °C，丙烯转化率是 96.4%，丙烯醛产率是 84.3%，丙烯酸产率是 6.0%，丙烯醛和丙烯酸的总选择性是 93.6%，甚至在连续反应 1000 小时或更长时间之后也没有观察到反应性能的下降。

#### 实施例 5

##### (催化剂-7 的制备)

将 200g 一份的在催化剂-1 的制备中获得的初次煅烧粉末与 10g 作为成型添加剂的结晶纤维素混合，由此获得初次煅烧粉末与结晶纤维素的混合物。

将 300g 一份的平均粒度为 4mm 的氧化铝载体加入到转鼓造粒机中，然后将刚才所述的混合物和 90g 的作为粘结剂的 33wt%甘油水溶液同时加入使混合物承载在载体上，从而获得担载比为 40wt%的颗粒。

使如此获得的承载了活性组分的颗粒在室温下干燥 15 小时，然后将之在 550 °C 下和在空气流中煅烧 5 小时以获得催化剂(7)。测得催化剂(7)的平均粒度为 4.5mm，其催化活性组分的组成除氧以外，是 Mo = 12、Bi = 1.7、Ni = 2.8、Fe = 1.8、Co = 5.2 和 K = 0.1，所述组成是以原子比表示的。

##### (氧化反应)

将上述催化剂(7)和(6)分别装填在由不锈钢(SUS 304)制造并装有热电偶的内直径为 21mm 和长度为 5m 的反应管内，从起始原料气入口开始到出口，各自装填层长度为 105cm 和 295cm。在保持反应浴温度于

339 °C和催化剂层入口压力于 1.81kg/cm<sup>2</sup>G 的同时，通过使由 8%(体积)的丙烯、14%(体积)的氧气、25 %(体积)的水蒸汽和 53%(体积)的氮气组成的混合气体以 1860hr<sup>-1</sup> 的空间速度流过反应管来进行反应。在这种情况下，从入口开始的催化剂层的最高温度分别是 406 °C和 397 °C，丙烯转化率是 97.4%，丙烯醛产率是 79.9%，丙烯酸产率是 8.9%，丙烯醛和丙烯酸的总选择性是 91.2%，甚至在连续反应 1000 小时或更长时间之后也没有观察到反应性能的下降。

#### [工业实用性]

10 根据本发明，能够避免因热点产生和过氧化反应所导致的失控反应，并且无需采用在工业上不利的办法而能够长时间进行稳定的操作，甚至在其中增高起始原料浓度和/或提高空间速度的高负荷反应条件下亦是如此，因此本发明的方法是用于生产丙烯醛和丙烯酸的特别有用的方法。

15