



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103347845 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 01

(21) 申请号 201280007615. 6

(22) 申请日 2012. 01. 16

(30) 优先权数据

2011-020782 2011. 02. 02 JP

2011-020783 2011. 02. 02 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 08. 02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/050730 2012. 01. 16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/105304 JA 2012. 08. 09

(73) 专利权人 日本化药株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 仓上龙彦 松本进 须藤渥

白石一男 桥场正

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 王海川 穆德骏

(51) Int. Cl.

C07C 45/35(2006. 01)

C07C 47/22(2006. 01)

C07C 51/21(2006. 01)

C07C 57/05(2006. 01)

C07B 61/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101842341 A, 2010. 09. 22, 全文.

CN 1845785 A, 2006. 10. 11, 全文.

CN 101848883 A, 2010. 09. 29, 全文.

审查员 路畅

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

制造不饱和醛和 / 或不饱和羧酸的方法

(57) 摘要

本发明提供一种避免如下现象并且以安全且稳定的方式并以高收率制造丙烯醛、丙烯酸、甲基丙烯醛、甲基丙烯酸的方法。所述现象为：关于在丙烯、异丁烯等的气相催化氧化时填充在反应管中的催化剂的温度，原料气体出口侧的温度变得显著高于原料气体入口侧的温度。在使用在原料气体流动方向上形成多个催化剂层的反应管的方法中，对催化剂和催化剂填充方式进行设计，使得目标产物的收率最大时的原料转化率与最接近反应气体入口侧存在的催化剂层 Z_{in} 的最高温度和最接近反应气体出口侧存在的催化剂层 Z_{out} 的最高温度之间的大小关系发生反转时的原料气体转化率之间的关系满足特定条件 $0.5 \leq C_{max} - C_{crs} \leq 5$ ，其中 C_{max} ：目标产物的收率最大时的原料转化率；且 C_{crs} ：将催化剂层 Z_{in} 的最高温度设为 T_{in} 并将催化剂层 Z_{out} 的最高温度设为 T_{out} ，使原料转化率发生变化时， T_{in} 与 T_{out} 之间的大小关系发生反转时的原料转化率。

1. 一种制造丙烯醛和丙烯酸或甲基丙烯醛和甲基丙烯酸的方法,所述方法通过使用固定床多管式反应器,利用含分子氧的气体对丙烯或选自异丁烯和叔丁醇中的至少一种进行气相催化氧化,所述方法包括:

A) 设置通过在反应管的原料气体流动方向上分成 N 个部分而形成的多个催化剂层,其中 N 表示 2 以上且 3 以下的整数,并将所述催化剂层中最接近反应气体入口侧存在的催化剂层设为 Zin、且将所述催化剂层中最接近反应气体出口侧存在的催化剂层设为 Zout;

B) 以使得填充在 Zout 中的催化剂的活性高于填充在 Zin 中的催化剂的活性的方式填充催化剂,并且使得满足下式 (1):

$$0.5 \leq C_{\max} - C_{\text{crs}} \leq 5 \quad \text{式 (1)}$$

$C_{\max}$: 目标产物的收率最大时的原料转化率;

C_{crs} : 将所述催化剂层 Zin 的最高温度设为 T_{in} 并将所述催化剂层 Zout 的最高温度设为 T_{out} , 使原料转化率发生变化时, T_{in} 与 T_{out} 之间的大小关系发生反转时的原料转化率。

2. 如权利要求 1 所述的制造丙烯醛和丙烯酸或甲基丙烯醛和甲基丙烯酸的方法,其中,填充在 Zin 中的催化剂的焙烧温度高于填充在 Zout 中的催化剂的焙烧温度,且

在 Zin 中填充催化剂与非活性物质成型体的混合物。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的制造丙烯醛和丙烯酸或甲基丙烯醛和甲基丙烯酸的方法,其中,所述催化剂为通过将活性粉末负载在非活性物质上而得到的球状负载催化剂。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的制造丙烯醛和丙烯酸或甲基丙烯醛和甲基丙烯酸的方法,其中,填充在各催化剂层中的催化剂的粒径在所有层中都相同。

制造不饱和醛和 / 或不饱和羧酸的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及通过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和丙烯酸的方法或者通过利用分子氧或含分子氧的气体对异丁烯或叔丁醇进行气相催化氧化而制造甲基丙烯醛和甲基丙烯酸的方法。

背景技术

[0002] 使用丙烯、异丁烯或叔丁醇作为原料制造对应的不饱和醛和不饱和羧酸的方法已经在工业上广泛实施,但在催化剂层中产生局部高温区域(热点)成为大问题。由于热点的产生导致催化剂寿命下降或由过度氧化反应造成的收率下降,且在最差的情况中,发生失控反应,所以已经提出了一些用于抑制热点的技术。例如,专利文献 1 公开了一种通过使用其中通过改变负载量来调节活性的催化剂和通过使用其中通过改变催化剂的焙烧温度来调节活性的催化剂而降低热点温度的技术。专利文献 2 公开了一种使用催化剂的技术,其中所述催化剂通过改变催化剂的表观密度比例来调节活性。专利文献 3 公开了一种使用催化剂的技术,其中所述催化剂通过改变催化剂成型体的非活性成分的含量以及改变催化剂成型体的占有体积、碱金属的种类和 / 或量和催化剂的焙烧温度来调节活性。专利文献 4 公开了一种提供反应区域的技术,其中改变催化剂成型体的占有体积并将非活性物质混入至少一个反应区域中。专利文献 5 公开了一种使用催化剂的技术,其中所述催化剂通过改变催化剂的焙烧温度来调节活性。专利文献 6 公开了一种使用催化剂的技术,其中所述催化剂通过改变催化剂的占有体积和焙烧温度、和 / 或碱金属的种类和量来调节活性。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献 1 :日本特许第 3775872 号公报

[0006] 专利文献 2 :日本特开 2004-2209 号公报

[0007] 专利文献 3 :日本特开 2001-328951 号公报

[0008] 专利文献 4 :日本特开 2005-320315 号公报

[0009] 专利文献 5 :日本特开平 8-3093 号公报

[0010] 专利文献 6 :日本特开 2001-226302 号公报

发明内容

[0011] 本发明要解决的问题

[0012] 即使当通过上述方法尝试热点的抑制时,所述抑制仍不令人满意。此外,存在的问题是,在工业设备中不能总是获得期望的催化剂性能和寿命并由此期望进行改善。实例包括如下:

[0013] 1) 使用其中通过改变催化剂的占有体积来调节活性的催化剂的方法作为抑制热点的方法是有用的,但在工业设备中存在数万个反应管且在反应管的内径为 20mm ~ 30mm 的情况中,会产生约 +0.2mm ~ 约 -0.2mm 的误差。在催化剂的占有体积小情况中,其影响

可以忽略,但在催化剂的占有体积大即催化剂的粒径大的情况中,发现在某些情况中所述影响不能忽略。具体地,可以提及:在填充时催化剂在反应管内形成桥且其校正需要大努力的事实、各反应管的压力损失易于随填充量和填充密度的变化而不均匀并由此所述差造成原料气体流量的局部化的事实、以及其校正也需要大努力的事实。在催化剂形状不是球状的情况中,可以容易地想象,这种问题变得更显著。

[0014] 2) 此外,在工业设备中,不仅会产生如上所述的反应管径的不均匀,而且会产生源自反应器结构的除热能力的不均匀、加热介质温度在水平方向和竖直方向上的分布以及各反应管的气体流速分布,且在所有反应管中以相同状态使用催化剂是几乎不可能的。在对用于工业设备中的催化剂进行分析时,本发明人发现了原料气体入口区域的催化剂集中发生劣化的反应管、在整个区域上催化剂都平缓地发生劣化的反应管、以及令人意外地,原料气体出口区域的催化剂的劣化比入口区域更严重的反应管。这种事实表明了原料气体出口侧的催化剂层的热点温度异常地高的可能性,并且在最差的情况中存在失控反应的危险。这可归因于原料烃的转化率之差和温度分布形状之差,所述原料烃的转化率之差和温度分布形状之差由上述工业设备中的反应管径的不均匀、源自反应器结构的除热能力的不均匀、加热介质温度在水平方向和竖直方向上的分布以及各反应管的气体流速分布不均匀引起。由此,作为问题提出了,开发即使在工业设备中仍能够在长时间周期内安全并稳定地保持高收率的技术。

[0015] 解决问题的手段

[0016] 在工业设备中,优选以实现最大收率的转化率运行工业设备并且对于许多反应管,以不超过在原料转化率下使用的催化剂的使用上限温度的方式选择催化剂。然而,由于在上述工业设备中存在反应条件的偏差,所以本发明人发现如下事实:在整个反应器中存在诸如丙烯的原料的转化率变小的反应管,有时原料气体出口侧的催化剂层温度 Z_{out} 超过催化剂使用上限温度,结果,反应收率不足、催化剂寿命不足并存在失控反应的危险。作为解决所述问题的方法,本发明人发现,通过对催化剂和催化剂填充方式进行设计,使得在使用在原料气体流动方向上形成多个催化剂层的反应管的方法中,目标产物的收率最大时的原料转化率与最接近反应气体入口侧存在的催化剂层的最高温度和最接近反应气体出口侧存在的催化剂层的最高温度之间的大小关系发生反转时的原料气体转化率之间的关系满足特定条件,可以解决上述问题,并由此完成本发明。

[0017] 即,本发明为如下:

[0018] (1) 一种制造丙烯醛和丙烯酸或甲基丙烯醛和甲基丙烯酸的方法,所述方法通过使用固定床多管式反应器,利用含分子氧的气体对丙烯或选自异丁烯和叔丁醇中的至少一种进行气相催化氧化,所述方法包括:

[0019] A) 设置通过在反应管的原料气体流动方向上分成 N 个部分而形成的多个催化剂层,其中 N 表示 2 以上的整数,并将所述催化剂层中最接近反应气体入口侧存在的催化剂层设为 Z_{in} 、且将所述催化剂层中最接近反应气体出口侧存在的催化剂层设为 Z_{out} ;和

[0020] B) 以使得填充在 Z_{out} 中的催化剂的活性高于填充在 Z_{in} 中的催化剂的活性的方式填充催化剂,并且使得满足下式 (1):

[0021] $0.5 \leq C_{max} - C_{crs} \leq 5$ 式 (1)

[0022] C_{max} : 目标产物的收率最大时的原料转化率;

[0023] Ccrs :将所述催化剂层 Zin 的最高温度设为 Tin 并将所述催化剂层 Zout 的最高温度设为 Tout,使原料转化率发生变化时, Tin 与 Tout 之间的大小关系发生反转时的原料转化率。

[0024] (2) 根据 (1) 的制造丙烯醛和丙烯酸或甲基丙烯醛和甲基丙烯酸的方法,其中,

[0025] N 为 3 以下,并且填充在 Zin 中的催化剂的焙烧温度高于填充在 Zout 中的催化剂的焙烧温度,且

[0026] 在 Zin 中填充催化剂与非活性物质成型体的混合物。

[0027] (3) 根据上述 (1) 或 (2) 的制造丙烯醛和丙烯酸或甲基丙烯醛和甲基丙烯酸的方法,其中,

[0028] 所述催化剂为通过将活性粉末负载在非活性物质上而得到的球状负载催化剂。

[0029] (4) 根据上述 (1) ~ (3) 中任一项的制造丙烯醛和丙烯酸或甲基丙烯醛和甲基丙烯酸的方法,其中,

[0030] 填充在各催化剂层中的催化剂的粒径在所有层中都相同。

[0031] 发明效果

[0032] 虽然如果没有特别的事项,则通常的工业设备以获得最大收率的原料转化率下运行,填充在大部分反应管中的催化剂在期望的原料转化率下进行反应,结果,原料气体入口区域的催化剂层的热点温度高于原料气体出口侧的催化剂的热点温度,但是根据本发明,能够避免如下现象,并且可以以高收率安全并稳定地制造丙烯醛和丙烯酸或甲基丙烯醛和甲基丙烯酸。所述现象为:由于工业设备特有的情况而存在原料转化率变低的反应管,结果,填充在反应管中的催化剂的温度在原料气体出口侧显著高于在原料气体入口侧,从而发生异常反应。

具体实施方式

[0033] 下面将对实施本发明的优选实施方式进行了描述。

[0034] 本发明的催化剂自身可通过已知的方法制备并由如下通式表示:

[0035] $\text{Mo}_a\text{Bi}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{Fe}_f\text{X}_g\text{Y}_h\text{O}_x$

[0036] 其中 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 表示选自钾、铷、铯和钽中的至少一种元素;且 a、b、c、d、f、g、h 和 x 分别表示钼、铋、镍、钴、铁、X、Y 和氧的原子数,使得 $a=12$, $b=0.1 \sim 7$, 优选 $b=0.5 \sim 4$, $c+d=0.5 \sim 20$, 更优选 $c+d=1 \sim 12$, $f=0.5 \sim 8$, 进一步优选 $f=0.5 \sim 5$, $g=0 \sim 2$, 尤其优选 $g=0 \sim 1$, $h=0.005 \sim 2$, 最优选 $h=0.01 \sim 0.5$, 且 x 为由各元素的氧化态确定的值。

[0037] 此处,通过已知的方法如共沉淀法或喷雾干燥法制备含有催化剂活性成分的粉末。通过优选在空气或氮气流中,在优选 $200 \sim 600^\circ\text{C}$ 、更优选 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 下对得到的粉末进行焙烧,可以得到催化剂活性成分(下文中称作预焙烧粉末)。

[0038] 可以将由此得到的预焙烧粉末原样用作催化剂,但考虑到生产效率和加工性,可对其成型以形成本发明的催化剂。成型体的形状没有特别限制,可以为诸如球状、圆柱状或环状。所述形状应考虑到催化剂的生产效率、机械强度等而进行选择,但优选球状。在成型时,通常使用单独的预焙烧粉末并对其成型,但是可以预先以任意比例对分别制备的具有

不同成分组成如铁、钴、镍和碱金属的粒状预焙烧粉末进行混合并对混合物进行成型,或者可采用其中重复将不同种类的预焙烧粉末负载在非活性载体上的操作以将预焙烧粉末成型为多个层的方法。就此而论,在成型时,优选将成型助剂如结晶性纤维素和/或增强剂如陶瓷晶须进行混合。成型助剂和/或增强剂的用量优选分别为 30 重量%以下。而且,成型助剂和/或增强剂可在成型之前预先与上述预焙烧粉末混合,或者可在将预焙烧粉末添加至成型机中的同时、之前或之后添加。

[0039] 成型方法没有特别限制,但在成型为圆柱状或环状时使用压片机、挤出机等的方法是优选的。

[0040] 更优选成型为球状的情况。可在成型机中将预焙烧粉末成型为球状,但将预焙烧粉末(根据需要包含成型助剂和增强剂)负载在诸如非活性陶瓷的载体上的方法是优选的。此处,负载方法没有特别限制,只要其为能够将预焙烧粉末均匀负载在载体上的方法如转筒造粒法、使用离心流体涂布装置的方法或洗涤涂布即可。考虑到催化剂的生产效率等,优选如下方法:通过在高速下旋转盘诱发的载体自身的重复的自转运动和公转运动将装入容器内的载体剧烈搅拌,并向其中添加预焙烧粉末和所需要的成型助剂和增强剂,从而在固定的圆筒状容器底部具有平坦或凹凸的圆盘的装置中将粉末成分负载在载体上。在负载时,优选使用粘合剂。可使用的粘合剂的具体实例包括水、乙醇、甲醇、丙醇、多元醇、作为聚合物型粘合剂的聚乙烯醇、作为无机粘合剂的硅溶胶水溶液等,优选乙醇、甲醇、丙醇和多元醇,优选二醇如乙二醇和三元醇如丙三醇,并优选具有 5 重量%以上丙三醇浓度的水溶液。通过适量使用丙三醇水溶液,提高了成型性并得到具有高机械强度和高活性的高性能催化剂。

[0041] 基于 100 重量份的预焙烧粉末,粘合剂的用量通常为 2 ~ 60 重量份,但在丙三醇水溶液的情况中优选为 10 ~ 30 重量份。在负载时,可将粘合剂预先与预焙烧粉末混合或可在将预焙烧粉末供给至转筒造粒机中的同时添加。

[0042] 作为非活性载体,通常使用具有约 2mm ~ 约 15mm 直径的非活性载体并将预焙烧粉末负载在其上。考虑到催化剂的使用条件如原料烃的空间速度和浓度确定其负载量,但通常为 20 ~ 80 重量%。

[0043] 在用于反应中之前再次对成型的催化剂进行焙烧。重新焙烧时的焙烧温度通常为 450 ~ 650℃且焙烧时间通常为 3 ~ 20 小时,优选 4 ~ 15 小时,其根据所用的反应条件而适当设定。此时,关于设置在原料气体入口侧的催化剂的焙烧温度,与组成无关,优选通过在比气体出口侧的催化剂的情况中的温度更高的温度下焙烧催化剂而抑制活性。焙烧气氛可以为空气气氛或氮气气氛,但在工业上,优选空气气氛。

[0044] 在通过利用分子氧或含分子氧的气体对丙烯进行气相催化氧化以制造丙烯醛和丙烯酸的方法中或者在通过利用分子氧或含分子氧的气体对异丁烯、叔丁醇进行气相催化氧化以制造甲基丙烯醛和甲基丙烯酸的方法中,可以使用由此得到的催化剂。在本发明的制造方法中,原料气体的流动方法可以为通常的单流动法或循环法且可以在通常使用的条件下实施而无特别限制。例如,在 300 ~ 5000 小时⁻¹的空间速度下,在常压到 10 个大气压的压力下,在 250 ~ 450℃下将由如下构成的混合气体引入到填充在反应管中的本发明的催化剂上以实施反应:优选 1 ~ 10 体积%、更优选 4 ~ 9 体积%的作为起始原料物质的丙烯、异丁烯、叔丁醇;优选 3 ~ 20 体积%、更优选 4 ~ 18 体积%的分子氧;优选 0 ~ 60 体

积%、更优选 4 ~ 50 体积%的水蒸汽;以及优选 20 ~ 80 体积%、更优选 30 ~ 60 体积%的非活性气体如二氧化碳或氮气。上述反应还可以在催化剂层中使用单独的一种催化剂来实施,但在本发明的方法中,通过设置分成 N 个部分(N 为 2 以上的整数)的催化剂层可以降低热点温度。

[0045] 在本发明的方法中,

[0046] 在通过在反应管的原料气体流动方向上分成多个层而形成的催化剂层中,将最接近反应气体入口侧存在的催化剂层设为 Zin 并将最接近反应气体出口侧存在的催化剂层设为 Zout,且

[0047] 以使得填充在 Zout 中的催化剂的活性高于填充在 Zin 中的催化剂的活性填充催化剂,并且使得满足下式 (1):

[0048] $0.5 \leq C_{\max} - C_{\text{crs}} \leq 5$ 式 (1)

[0049] $C_{\max}$: 目标产物的收率最大时的原料转化率;

[0050] C_{crs} : 将催化剂层 Zin 的最高温度设为 T_{in} 并将催化剂层 Zout 的最高温度设为 T_{out} , 使原料转化率发生变化时, T_{in} 与 T_{out} 之间的大小关系发生反转时的原料转化率。

[0051] 更具体地,以满足 $0.5 \leq C_{\max} - C_{\text{crs}} \leq 5$ 的方式确定原料气体入口侧的催化剂的组成、焙烧温度、与非活性物质的混合比和填充长度以及原料气体出口侧的催化剂的组成、焙烧温度和填充长度。就此而论, $C_{\max} - C_{\text{crs}}$ 也随运行时间的推移而发生变化,但为了展示本发明的效果,优选从开始使用催化剂起至少 1 年的时间内,优选直到交换催化剂为止,满足 $0.5 \leq C_{\max} - C_{\text{crs}} \leq 5$ 。这是因为,在开始使用之后的即刻,催化剂由于原料转化率小而倾向于具有特别大的 Zout 值。而且, $C_{\max} - C_{\text{crs}}$ 通常由于填充在 Zin 处的催化剂随时间推移的劣化而倾向于变小。因此,尽管其取决于所用的催化剂,但通过以使得反应开始时所述值大于 0.5、优选为 1 以上的方式设计填充方式,可以在长时间周期内保持本发明的效果。关于上述研究,在用于工业设备中之前,优选确定在能够在相同条件下进行试验的实验装置中的催化剂的填充条件且还可以组合使用计算机上的模拟。

[0052] 关于计算机上的模拟,通常使用 CFD(计算流体动力学)。通过将数据如所用催化剂的物理性质、反应速率常数和反应热应用于市售的软件而进行计算,可以计算在期望条件下的原料转化率、丙烯醛和丙烯酸等的收率、以及催化剂层中的温度分布。

[0053] 在工业设备或实验装置中,在确定 $C_{\max}$ 和 C_{crs} 时,以 10cm 以下的测定宽度利用热电偶测定催化剂层的温度分布。当以超过 10cm 的测定宽度进行测定时,在某些情况中不能准确地捕捉热点的温度,从而所述情况是不优选的。而且,关于原料气体的转化率,有意地改变反应浴温度并对各反应浴温度下的原料转化率、各原料转化率下有效成分的收率以及热点温度进行测定,并绘制成图,并且通过对数据进行内插而确定 $C_{\max}$ 和 C_{crs} 。通过在小于 5°C 的测定宽度下改变反应浴温度可以获得更准确的数据。

[0054] 根据本发明,通过将 $C_{\max} - C_{\text{crs}}$ 调节为大于或等于 0.5,即使当存在反应器内部的反应温度的偏差、气体流动条件的偏差和各反应管的压力差的偏差时,在几乎全部的反应管内仍可以避免原料气体出口侧的催化剂的热点温度(即 T_{out}) 异常地高,由此可实施稳定且安全的运行。而且,通过将 $C_{\max} - C_{\text{crs}}$ 调节为小于或等于 5,可以将 T_{in} 控制为比较低的温度。

[0055] 如上所述,需要根据运行条件对催化剂填充方式进行微妙的调整,但通过与本发

明中同样将制备在原料气体入口侧使用的催化剂时的焙烧温度调节为高于制备在气体出口侧使用的催化剂时的焙烧温度并使用非活性物质对催化剂进行稀释,可比较容易地改变填充方式。关于本发明的效果,当然,其发生的容易性和程度随催化剂的组成和形状、反应条件等变化,因此,尽管不能一概而论,但存在如下趋势:在所用的反应管的内径为 25mm 以上的情况中或者在水对起始原料气体丙烯的摩尔比为 3.0 以下的情况中,上述效果变得更显著。而且,在上述负载催化剂的情况中最适合实现这种效果。

[0056] 实施例

[0057] 下面参考实施例对本发明进行更具体的说明,但不能将本发明限制为实施例。

[0058] 转化率、选择性和收率分别定义如下。

[0059] 丙烯的转化率(摩尔%)=(反应的丙烯的摩尔数)/(供给的丙烯的摩尔数) $\times 100$

[0060] 丙烯醛的收率(摩尔%)=(制造的丙烯醛的摩尔数)/(供给的丙烯的摩尔数) $\times 100$

[0061] 丙烯酸收率(摩尔%)=(制造的丙烯酸的摩尔数)/(供给的丙烯的摩尔数) $\times 100$

[0062] 在使用异丁烯和/或叔丁醇代替丙烯作为原料的情况中,可以利用甲基丙烯醛代替丙烯醛并可以利用甲基丙烯酸代替丙烯酸。

[0063] 实施例 1

[0064] (制备催化剂)

[0065] 通过将 3000 重量份的蒸馏水加热搅拌而溶解 423.8 重量份的钼酸铵和 1.64 重量份的硝酸钾,得到了水溶液(A1)。分别地,通过将 302.7 重量份的硝酸钴、162.9 重量份的硝酸镍和 145.4 重量份的硝酸铁溶于 1000 重量份的蒸馏水中而制备了水溶液(B1),并通过将 164.9 重量份的硝酸铋溶于 200 重量份通过添加 42 重量份浓硝酸而酸化的蒸馏水中,制备了水溶液(C1)。在剧烈搅拌下将(B1)和(C1)依次混入上述水溶液(A1)中并利用喷雾干燥器对形成的悬浮液进行干燥,并在 440℃下焙烧 6 小时以得到预焙烧粉末(D1)。此时以原子比计,催化剂活性成分的除氧之外的组成比为 Mo=12、Bi=1.7、Ni=2.8、Fe=1.8、Co=5.2 且 K=0.15。

[0066] 其后,将通过将 5 重量份结晶性纤维素与 100 重量份预焙烧粉末混合而得到的粉末负载在非活性载体(具有 4.5mm 直径并由氧化铝、二氧化硅作为主要成分构成的球状材料)上,以相对于成型后的催化剂占 50 重量%的比例的方式使用 20 重量%的丙三醇水溶液作为粘合剂,并成型为具有 5.2mm 直径的球,由此得到负载催化剂(E1)。

[0067] 将负载催化剂(E1)在空气气氛下在 530℃的焙烧温度下焙烧 4 小时,由此得到了催化剂(F1)。

[0068] 然后,将 3000 重量份的蒸馏水加热搅拌而溶解 423.8 重量份的钼酸铵和 1.08 重量份的硝酸钾,从而得到水溶液(A2)。另外,通过将 302.7 重量份的硝酸钴、162.9 重量份的硝酸镍和 145.4 重量份的硝酸铁溶于 1000 重量份的蒸馏水中而制备了水溶液(B2),并通过将 164.9 重量份的硝酸铋溶于 200 重量份通过添加 42 重量份浓硝酸而酸化的蒸馏水中,制备了水溶液(C2)。在剧烈搅拌下将(B2)和(C2)依次混入上述水溶液(A2)中并利用喷雾干燥器对形成的悬浮液进行干燥,并在 440℃下焙烧 6 小时以得到预焙烧粉末(D2)。此时以原子比计,催化剂活性成分的除氧之外的组成比为 Mo=12、Bi=1.7、Ni=2.8、Fe=1.8、

$Co=5.2$ 且 $K=0.10$ 。

[0069] 其后,将通过将 5 重量份结晶性纤维素与 100 重量份预焙烧粉末混合而得到的粉末负载在非活性载体(具有 4.5mm 直径并由氧化铝、二氧化硅作为主要成分构成的球状材料)上,以相对于成型后的催化剂占 50 重量%的比例的方式使用 20 重量%的丙三醇水溶液作为粘合剂,并成型为具有 5.2mm 直径的球,由此得到负载催化剂(E2)。

[0070] 将负载催化剂(E2)在 530℃的焙烧温度下焙烧 4 小时,由此得到了催化剂(F2)。将负载催化剂(E2)在 510℃的焙烧温度下焙烧 4 小时,由此得到了催化剂(F3)。

[0071] (氧化反应试验)

[0072] 从具有 25.4mm 内径的不锈钢反应器的原料气体入口侧,依次在其中填充 20cm 长度的具有 5.2mm 直径的二氧化硅-氧化铝球、100cm 长度的作为第一层氧化催化剂层(原料气体入口侧)的通过将氧化催化剂(F1)与具有 5.2mm 直径的二氧化硅-氧化铝混合物非活性载体以 4:1 的重量比混合而得到的稀释催化剂和 250cm 长度的作为第二层氧化催化剂(气体出口侧)的氧化催化剂(F3),并将反应浴温度设定为 330℃,其中所述不锈钢反应器在其管轴上设置有用循环作为加热介质的熔融盐的夹套和用于测定催化剂层温度的热电偶。将其中以使得原料的摩尔比为如下的方式设定丙烯、空气、氮气和水的供给量的气体在 1500 小时⁻¹的空间速度下引入到氧化反应器中并将反应器的出口压力设定为 70kPaG:丙烯:氧气:氮气:水=1:1.7:8.8:1。当在反应开始之后经过 200 小时时,以 2℃的间隔改变反应浴温度以实施对原料转化率、丙烯醛和丙烯酸收率、以及热点温度进行测定的试验(下文中称作改变反应温度的试验)。在试验时,原料转化率为 97.8%且丙烯醛和丙烯酸的总收率的最大值为 91.8%。此时的反应浴温度为 330℃,气体入口侧的催化剂层的热点温度为 434℃且气体出口侧的催化剂层的热点温度为 378℃。而且,这两个热点温度之间的大小关系在 95.5%的原料转化率下发生反转。即, $C_{max}-C_{crs}$ 为 2.3。在 320℃的反应浴温度下,丙烯的转化率变为 93%,但气体入口侧的催化剂层的热点温度为 352℃且气体出口侧的催化剂层的热点温度为 401℃。由此,即使在丙烯的转化率以很大的程度下降的情况下,气体出口侧的催化剂层的热点温度仍不会变得极高,表明可在长时间周期内稳定运行。

[0073] 实施例 2

[0074] 除了在实施例 1 的氧化反应条件中将填充在原料气体入口区域的催化剂改为 120cm 长度的通过将 F2 与具有 5.2mm 直径的二氧化硅-氧化铝混合物非活性载体以 4:1 的重量比进行混合而得到的稀释催化剂并将填充在原料气体出口区域的催化剂改为 230cm 长度的 F3 催化剂之外,以与实施例 1 中相同的方式实施了丙烯的氧化反应。

[0075] 当实施改变反应温度的试验时,原料转化率为 97.2%且丙烯醛和丙烯酸的总收率的最大值为 92.1%。此时的反应浴温度为 332℃,气体入口侧的催化剂层的热点温度为 431℃且气体出口侧的催化剂层的热点温度为 372℃。而且,这两个热点温度之间的大小关系在 95.1%的原料转化率下发生反转。即, $C_{max}-C_{crs}$ 为 2.1。在 322℃的反应浴温度下,丙烯的转化率变为 93%,但气体入口侧的催化剂层的热点温度为 353℃且气体出口侧的催化剂层的热点温度为 398℃。由此,即使在丙烯的转化率以很大的程度下降的情况下,气体出口侧的催化剂层的热点温度仍不会变得极高,表明可在长时间周期内稳定运行。

[0076] 实施例 3

[0077] 当除了在实施例 2 中将其中以使得原料的摩尔比为如下的方式设定丙烯、空气、

氮气和水的供给量的气体在 1500 小时⁻¹的空间速度下引入到氧化反应器中并将反应器的出口压力设定为 55kPaG 之外,以与实施例 2 中相同的方式实施试验时:丙烯:氧气:氮气:水=1:1.8:10:1.5,原料转化率为 97.9%且丙烯醛和丙烯酸总收率的最大值为 92.3%。此时的反应浴温度为 330℃,气体入口侧的催化剂层的热点温度为 424℃且气体出口侧的催化剂层的热点温度为 370℃。而且,这两个热点温度之间的大小关系在 96.2%的原料转化率下发生反转。即,C_{max}-C_{crs}为 1.7。在 318℃的反应浴温度下,丙烯的转化率变为 95%,但气体入口侧的催化剂层的热点温度为 348℃且气体出口侧的催化剂层的热点温度为 410℃。由此,即使在丙烯的转化率以很大的程度下降的情况下,气体出口侧的催化剂层的热点温度仍不会变得极高,表明可在长时间周期内稳定运行。

[0078] 实施例 4

[0079] 当除了在实施例 3 中在 1715 小时⁻¹的空间速度下将气体引入到氧化反应器中并将反应器的出口压力设定为 70kPaG 之外,以与实施例 3 中相同的方式实施试验时,原料转化率为 97.8%且丙烯醛和丙烯酸总收率的最大值为 91.6%。此时的反应浴温度为 332℃,气体入口侧的催化剂层的热点温度为 429℃且气体出口侧的催化剂层的热点温度为 371℃。而且,这两个热点温度之间的大小关系在 96.1%的原料转化率下发生反转。即,C_{max}-C_{crs}为 1.7。在 319℃的反应浴温度下,丙烯的转化率变为 95%,但气体入口侧的催化剂层的热点温度为 350℃且气体出口侧的催化剂层的热点温度为 414℃。由此,即使在丙烯的转化率以很大的程度下降的情况下,气体出口侧的催化剂层的热点温度仍不会变得极高,表明可在长时间周期内稳定运行。

[0080] 实施例 5

[0081] 当除了在实施例 2 中将其中以使得原料的摩尔比为如下的方式设定丙烯、空气、氮气和水的供给量的气体在 2000 小时⁻¹的空间速度下引入到氧化反应器中:丙烯:氧气:氮气:水=1:1.9:12:1,将反应器的出口压力设定为 65kPaG 并将丙烯醛指定为目标产物之外,以与实施例 2 中相同的方式实施试验时,原料转化率为 96.5%且丙烯醛的收率的最大值为 85.2%。此时的反应浴温度为 334℃,气体入口侧的催化剂层的热点温度为 420℃且气体出口侧的催化剂层的热点温度为 385℃。而且,这两个热点温度之间的大小关系在 95.5%的原料转化率下发生反转。即,C_{max}-C_{crs}为 1.0。在 326℃的反应浴温度下,丙烯的转化率变为 94%,但气体入口侧的催化剂层的热点温度为 347℃且气体出口侧的催化剂层的热点温度为 415℃。由此,即使在丙烯的转化率以很大的程度下降的情况下,气体出口侧的催化剂层的热点温度仍不会变得极高,表明可在长时间周期内稳定运行。

[0082] 实施例 6

[0083] 从具有 27.2mm 内径的不锈钢反应器的原料气体入口侧,依次在其中填充 20cm 长度的具有 5.2mm 直径的二氧化硅-氧化铝球、100cm 长度的作为第一层氧化催化剂层(原料气体入口侧)的通过将氧化催化剂(F1)与具有 5.2mm 直径的二氧化硅-氧化铝混合物非活性载体以 3:1 的重量比混合而得到的稀释催化剂和 210cm 长度的作为第二层氧化催化剂(气体出口侧)的氧化催化剂(F3),并将反应浴温度设定为 325℃,其中所述不锈钢反应器在其管轴上设置有用循环作为加热介质的熔融盐的夹套和用于测定催化剂层的温度的热电偶。将其中以使得原料的摩尔比为如下的方式设定丙烯、空气、氮气和水的供给量的气体在 1250 小时⁻¹的空间速度下引入到氧化反应器中并将反应器的出口压力设定为 50kPaG:

丙烯：氧气：氮气：水=1:1.7:8.8:1。当在反应开始之后经过 200 小时时，以 2℃的间隔改变反应浴温度以实施改变反应温度的试验)。在试验时，原料转化率为 97.8% 且丙烯醛和丙烯酸总收率的最大值为 91.5%。此时的反应浴温度为 322℃，气体入口侧的催化剂层的热点温度为 424℃且气体出口侧的催化剂层的热点温度为 373℃。而且，这两个热点温度之间的大小关系在 96.6% 的原料转化率下发生反转。即， $C_{\max}-C_{\text{crs}}$ 为 1.2。在 310℃的反应浴温度下，丙烯的转化率变为 92%，但气体入口侧的催化剂层的热点温度为 330℃且气体出口侧的催化剂层的热点温度为 400℃。由此，即使在丙烯的转化率以很大的程度下降的情况下，气体出口侧的催化剂层的热点温度仍不会变得极高，表明可在长时间周期内稳定运行。

[0084] 比较例 1

[0085] 除了在实施例 1 的氧化反应条件中将填充在原料气体入口区域中的催化剂改为 100cm 长度的通过将 F3 与具有 5.2mm 直径的二氧化硅-氧化铝混合物非活性载体以 2:1 的重量比进行混合而得到的稀释催化剂并将填充在原料气体出口区域中的催化剂改为 250cm 长度的 F3 催化剂之外，以与实施例 1 中相同的方式实施了丙烯的氧化反应。

[0086] 当实施改变反应温度的试验时，原料转化率为 98.5% 且丙烯醛和丙烯酸总收率的最大值为 91.9%。此时的反应浴温度为 335℃，气体入口侧的催化剂层的热点温度为 418℃且气体出口侧的催化剂层的热点温度为 380℃。而且，这两个热点温度之间的大小关系在 98.2% 的原料转化率下发生反转。即， $C_{\max}-C_{\text{crs}}$ 为 0.3。在 326℃的反应浴温度下，丙烯的转化率变为 95.5%，但气体入口侧的催化剂层的热点温度为 358℃且气体出口侧的催化剂层的热点温度为 445℃。与实施例相比，在丙烯的转化率以很大的程度下降的情况下，气体出口侧的催化剂层的热点温度变得极高。

[0087] 产业实用性

[0088] 根据本发明，可以高收率安全并稳定地制造丙烯醛和丙烯酸或甲基丙烯醛和甲基丙烯酸。

[0089] 尽管已经参考本发明的具体实施方式对本发明进行了详细说明，但对本领域技术人员显而易见的是，在不背离本发明的主旨和范围的条件下，可以在其中完成各种改变和修改。

[0090] 本申请基于 2011 年 2 月 2 日提交的日本专利申请 2011-20782 号和日本专利申请 2011-20783 号，通过引用将两申请的内容并入本说明书中。此外，在本说明书中引用的所有文献都整体并入本说明书中。