

發明專利說明書 200402414

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92106217 ※IPC分類：C07C 51/052
 ※申請日期：92年03月20日 C07C 51/235

壹、發明名稱：

(中文) 接觸氣相氧化方法

(英文) 接觸氣相酸化方法

貳、發明人(共 2 人)

發明人 1

姓 名：(中文) 柚木弘己

(英文) 柚木弘己

住居所地址：(中文) 日本國兵庫縣姬路市勝原區下太田一八六一五

(英文)

參、申請人(共 1 人)

申請人 1

姓名或名稱：(中文) 日本觸媒股份有限公司

(英文) 株式会社日本触媒

住居所地址：(中文) 日本國大阪府大阪市中心區高麗橋四丁目一番一號

(或營業所) (英文)

國 籍：(中文) 日本 (英文) JAPAN

代 表 人：(中文) 1. 柳田浩

(英文)

發明人 2

姓 名：(中文) 谷本道雄
(英文) 谷本道雄

住居所地址：(中文) 日本國兵庫縣姫路市勝原區山戸八六一四
(英文)

捌、聲明事項

■主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1.日本 ; 2002/04/03 ; 2002-101773

(1)

玖、發明說明**【發明所屬之技術領域】**

本發明是有關，丙烯酸等之不飽和羧酸的製造方法；詳細的說，是使用填充觸媒之固定床多管式反應器，將丙烯醛等之不飽和醛，以分子狀氧氣或含分子狀氧氣之氣體，進行接觸氣相氧化，而製造丙烯酸等之不飽和羧酸的方法。

又，本發明是有關，不飽和醛及/或不飽和羧酸的製造方法；詳細的說，是使用填充觸媒之固定床多管式反應器，將至少一種選自丙烯，異丁烯，第三級丁醇，及甲基第三級丁基醚所成群之化合物做為原料，以分子狀氧氣，或含有分子狀氧氣之氣體，進行接觸氣相氧化，而製造不飽和醛及/或不飽和羧酸的方法。

【先前技術】

使用填充觸媒之固定床多管式反應器，將丙烯醛等之不飽和醛做為原料，以分子狀氧氣或含分子狀氧氣之氣體，進行接觸氣相氧化，製造與各種原料相因應的丙烯酸等之不飽和羧酸時；或使用填充觸媒之固定床多管式反應器，將至少一種選自丙烯，異丁烯，第三級丁醇，及甲基第三級丁基醚所成群之化合物做為原料，以分子狀氧氣，或含有分子狀氧氣之氣體，進行接觸氣相氧化，製造與各種原料相因應的不飽和醛及/或不飽和羧酸時，此等接觸氣相氧化反應，伴隨著非常激烈的發熱反應，會使局部的觸媒

(2)

層發生異常的高溫部位（以下稱為高溫部位）。

高溫部位之溫度高時，會使其高溫部位引起過度之氧化反應而導致收率下降，最壞的情形是引起失控反應；高溫部位的觸媒，曝露在高溫下，其物理性質及化學性質會起變化，活性及目的生成物之選擇率會下降等，致觸媒加速劣化；特別是鉬系之觸媒（如鉬-鈹-鐵系觸媒，鉬-鈳系之觸媒等；以下均相同）；鉬成份因高溫而昇華，使觸媒之組成及物性容易發生變化，使觸媒劣化之程度增大。

上述之問題，在以提升目的生產物之生產性為目的，而增高空間速度的反應及提高原料氣體濃度的反應進行時，更加顯著。

再討論上述的問題，以反應管內填充的觸媒層整體來說，高溫部位的觸媒，其劣化速度較其他部份的觸媒快，長時間使用時，其目的生成物的收率會顯著的下降，很難使製造安定的進行。

此問題之對策，有很多提案的報告；如在原料氣體進口處的觸媒，以不活性物質稀釋的方法（特公昭53-30688號公報等），在使用附載型觸媒的方法中，反應管的觸媒填充是以原料氣體進口處之觸媒活性物質的附載率，高於出口處附載率的方法進行（特開平7-10802號公報等），以鹼金屬之種類及/或量之變化添加於觸媒中，調製複數個活性不同的觸媒，填充於反應管使原料氣體進口處的活性，高於出口處的活性之方法（特開2000-336060號公

(3)

報等)，填充於反應管的觸媒，使原料氣體進口處之觸媒體積小於出口處之體積的方法（特開平9-241209號公報等），及特公昭63-38331號公報，特開平3-294238號公報，特開平3-294239號公報，特開平4-217932號公報，特開平8-3093號公報，特開平10-168003號公報等記載的方法。

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

不過，此等提案中，雖然對於高溫部位之溫度抑制，達到某種程度之改善，但是對於觸媒壽命及目的生成物之收率方面都沒有令人滿意的建言；特別在使用鉬系觸媒時，於高原料氣體濃度，高空間速度之高負載條件下進行反應，此等問題被凸顯出來。

又，上述已往的提案中，對於在靠近氣體出口處形成高溫部位之反應條件下，沒有任何對策之課題。

本發明提供一種具長期反應繼續性，不受高溫部位之發生處所及氣體原料濃度高低與空間速度高低之影響，且收率高的接觸氣相氧化方法；其使用填充鉬系觸媒之固定床多管式反應器，以接觸氣相氧化反應，製造不飽和羧酸，或者，不飽和醛及/或不飽和羧酸。

[課題之解決手段]

本發明之工作同仁，為解決上述課題，深入研究，努

(4)

力探討；其結果，把重點放在具有細孔的粒狀觸媒上；因此，在將觸媒填充於固定床多管式反應器觸媒填充層之際，想以控制觸媒之孔徑來解決上述課題；具體的說，將上述觸媒填充層劃分成複數個反應帶，反應帶中至少2個之間填充孔徑各異的觸媒時，反應之負載，自氣體入口部分到出口部分之間，至少有一部分局部較高的負載（此為高溫部位發生的原因之一），會緩和下來，可使觸媒填充層整體將該負載均一化；如此控制觸媒孔徑，可解決上述使用活性各異觸媒，已往只控制觸媒活性不能解決的問題。

也就是說本發明中之不飽和羧酸的製造方法是，使用填充觸媒之固定床多管式反應器，將不飽和醛，以分子孔狀氧氣或含分子狀氧氣的氣體，進行接觸觸媒相氧化反應，用以製造不飽和羧酸的方法；其中，上述觸媒以鉬及釩為必要成分，以氧化物及/或複合氧化物為觸媒成份，同時使用具有細孔之粒狀觸媒；在上述固定床多管式反應器中，將各反應管的觸媒填充層依管軸方向劃分為複數個反應帶；上述觸媒之填充，於此複數個反應帶中至少有二個，其孔徑不同的填充；此為其特徵。

在上述本發明不飽和羧酸之製造方法中，將至少一種選自丙烯，異丁烯，第三級丁醇，及甲基第三級丁基醚所成成群之化合物做為原料，以分子狀氧氣或含分子狀氧氣的氣體，進行接觸氣相氧化，所得化合物可用為上述之不飽和醛。

本發明中之不飽和醛及/或不飽和羧酸的製造方法是

(5)

，使用填充觸媒之固定床多管式反應器，將至少一種選自丙烯，異丁烯，第三級丁醇，及甲基第三級丁基醚所成群之化合物做為原料，以分子狀氧氣或含分子狀氧氣的氣體，進行接觸氣相氧化，製造與各種原料相因應的不飽和醛及/或不飽和羧酸的方法；其中，上述觸媒以鉬，鉍，及鐵為必要成份，以氧化物及/或複合氧化物為觸媒成分，同時使用具有細孔之粒狀觸媒；在上述固定床多管式反應器中，將各反應管的觸媒填充層依管軸方向劃分為複數個反應帶；上述觸媒之填充，於此複數個反應帶中至少有二個，其孔徑不同的填充；此為其特徵。

本發明之不飽和羧酸的製造方法，以及本發明之不飽和醛及/或不飽和羧酸的製造方法，在上述中，孔徑各異的觸媒之填充是，使各反應管填充觸媒層，其孔徑自氣體進口側反應帶，向氣體出口側反應帶減小而填充。

各反應管之觸媒之填充層，自氣體進口側開始，依序具備第1反應帶，第2反應帶，第3反應帶等三個反應帶，第2反應帶觸媒之孔徑較第1反應帶觸媒之孔徑為小，第3反應帶觸媒之外徑又比第2反應帶觸媒之外徑為小；上述觸媒可以使用圓筒形觸媒。

[發明之實施形態]

就本發明不飽和醛及/或不飽和羧酸的製造方法，以及本發明不飽和羧酸的製造方法（以下稱為本發明之製造方法），詳細說明如下；本發明之範圍不受此說明之約束

(6)

，在不損及本發明之目的範圍，以下各例示之外部可做適宜的變更。

又，以下本說明中沒有特別提及的限制，即本發明之不飽和醛及/或不飽和羧酸的製造方法，以及本發明之不飽和羧酸的製造方法，而發明之間的相關說明；又，此兩發明之中，前者製造方法的接觸氣相氧化反應稱為「前段反應」，後者製造方法的接觸氣相氧化反應稱為「後段反應」；進行此前段反應或後段反應時，相因應為進行前者或後者的製造方法的意思。

本發明之不飽和醛及/或不飽和羧酸的製造方法是，使用填充觸媒之固定床多管式反應器，將至少一種選自丙烯，異丁烯，第三級丁醇，及甲基第三級丁基醚所成群之化合物為原料，以分子狀氧氣或含分子狀氧氣的氣體，進行接觸氣相氧化，製造與各種原料相因應的不飽和醛及/或不飽和羧酸的製造方法；其中上述觸媒（以下稱為「觸媒A」），以鉬，鉍，及鐵為必要成份，以氧化物及/或複合氧化物為觸媒成份，同時使用具有細孔之粒狀觸媒；在上述固定床多管式反應器中，將各反應管的觸媒填充層依管軸方向劃分為複數個反應帶；上述觸媒之填充，於此複數個反應帶中至少有二個，其孔徑不同的填充；此點很重要。

本發明之不飽和羧酸的製造方法是，使用填充觸媒之固定床多管式反應器，將不飽和醛，以分子狀氧氣或含分子狀氧氣之氣體，進行接觸氣相之氧化，製造不飽和羧酸的製造方法；其中上述觸媒（以下稱為「觸媒B」），以鉬及鈮

(7)

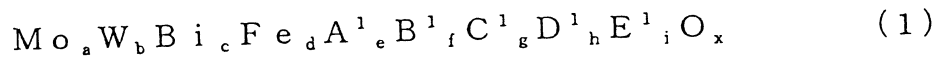
爲必要成份，以氧化物及/或複合氧化物爲觸媒成份，同時使用具有細孔之粒狀觸媒；在上述固定床多管式反應器中，將各反應管的觸媒填充層依管軸方向劃分爲複數個反應帶；上述觸媒之填充，於此複數個反應帶中至少有二個，其孔徑不同的填充；此點很重要。

上述本發明之不飽和羧酸的製造方法中，以原料所成不飽和醛，可以使用由本發明之不飽和醛及/或不飽和羧酸的製造方法所得之不飽和醛；也就是說，進行本發明之不飽和醛及/或不飽和羧酸的製造方法後，再繼續進行本發明之不飽和羧酸的製造方法；以至少一種選自丙烯，異丁烯，第三級丁醇，及甲基第三級丁基醚所成群之做爲原料的化合物，所得相因應的丙烯醛及/或甲基丙烯醛，做爲不飽和醛，可再製得丙烯酸及/或甲基丙烯酸等相因應的不飽和羧酸。

本發明使用之觸媒（如觸媒A，觸媒B等，以下都相同）爲，僅觸媒成分本身成形爲一定形狀的成形型觸媒，或具有一定形狀的觸媒成份附載於任意不活性擔體的附載型觸媒，以及成形型觸媒和附載型觸媒組合而成者都可以使用。

上述觸媒A 使用鉬，鉍，及鐵爲必要成份的觸媒成份，將至少一種選自丙烯，異丁烯，第三級丁醇，及甲基第三級丁基醚所成群之化合物做爲原料，進行接觸氣相氧化反應，製造而得與此原料相因應的不飽和醛及/或不飽和羧酸；雖使用任何一種都可以，但以使用下式（1）所代表的氧化物及/或複合氧化物觸媒，最爲適宜。

(8)



(式中，Mo爲鉬，W爲鎢，Bi爲鉍，Fe爲鐵，A'爲至少一種選自鈷及鎳之元素，B'爲至少一種選自鈉，鉀，銣，鉀，及鉍之元素，C'爲至少一種選自硼，磷，銻，錳，鋅，砷，銻，錫，銻，碲，鉍，及鉛之元素，D'爲至少一種選自矽，鋁，鈦，及鈳之元素，E'爲至少一種選自鹼土類金屬之元素，O爲氧；a，b，c，d，e，f，g，h，i，x分別爲代表鉬，鎢，鉍，鐵，A'，B'，C'，D'，E'，及O之原子比；a=12時，0≤b≤5、0.1≤c≤10、0.1≤d≤20、1≤e≤20、0.01≤f≤5、0≤g≤10、0≤h≤30、0≤i≤5，x爲依各個元素之氧化狀態而定的數值）。

上述觸媒B使用鉬及鈳爲必要成份的觸媒成份，使不飽和醛進行接觸氣相氧化反應，以製造不飽和羧酸；雖然使用任何一種都可以，但是以使用下式(2)所代表的氧化物及/或複合氧化物觸媒，最爲適合。



(式中，Mo爲鉬，V爲鈳，A²爲銻及/或鎢，B²爲至少一種選自銻，錳，鐵，鈷，鎳，銅，鋅，及鉍所成群之元素，C²爲至少一種選自錫，銻，及碲所成群之元素，D²爲至少一種選自鹼金屬之元素，O爲氧；j，k，l，m，n，p，及y分別爲代表鉬，鈳，A²，B²，C²，D²，及O之原子比；j=12時，1≤k≤14、0≤l≤12、0≤m≤10、0≤n≤10、0≤p≤5，y爲依各個元素

(9)

之氧化狀態而定的數值)。

本發明所用觸媒中，上述各種觸媒成份使用的開始原料，沒有特別的限制，一般此種觸媒使用的金屬元素之鉍鹽，硝酸鹽，碳酸鹽，氯化物，硫酸鹽，氫氧化物，有機酸鹽，氧化物，或此等組合而成之混合物都可使用，其中以鉍鹽及硝酸鹽最為適合。

開始原料之混合液（開始原料混合液），以此種觸媒一般使用的方法調製即可；如將上述開始原料依序混合於水中，使成水溶液或水性漿狀物；因應開始原料之種類，調製成複數之水溶液或水性漿狀物，再依序混合亦可；開始原料的混合條件（混合順序，溫度，壓力，pH等）沒有特別的限制。

將所得開始原料的混合液，用各種方法乾燥成乾燥物（亦稱觸媒前驅體；以下相同）；如加熱乾燥的方法，減壓乾燥的方法等等；其中，就獲得乾燥物的加熱方法及乾燥物的形態而言，如使用噴射乾燥器，鼓式乾燥器所得之粉末狀乾燥物亦可，使用箱型乾燥機，煙道型乾燥機在氣流中加熱所得塊狀或薄片狀的乾燥物亦可；又，獲得乾燥物的加熱方法中，亦有將開始原料之混合液蒸發乾固（濃縮乾固）而得糕餅狀之固形物，再經上述之加熱處理者；另一方面，就獲得乾燥物的減壓方法及乾燥物的形態而言，如使用真空乾燥機，所得塊狀或粉末狀的乾燥物亦可。

所得乾燥物，因應需求可經粉碎步驟，分級步驟，而得適當粒度的粉體，再供給後續的成形步驟；又，供給成

(10)

形步驟之前，使所得乾燥物經燒成亦可。

觸媒的成形方法中，可形成具有微細孔之粒狀觸媒（含附載型觸媒）的方法沒有特別的限制，可採用已往眾所周知的方法；如押出成形法，壓錠成形法，化整法，浸漬法，蒸發乾固法，以及噴霧法等等。

成形步驟中，可以近乎液狀的黏著成份，將由觸媒成份之前驅體所成乾燥物成形（含乾燥物附載於擔體之上）。

又，獲得本發明使用的觸媒，除上述的製法之外，有以開始原混合液，不經乾燥直接使用液狀，用所希望的擔體將其吸收，塗佈，使觸媒成份附載於擔體上的方法（如蒸發乾固法，噴霧法等）可採用；將觸媒成份附載於擔體上的方法，除上述以乾燥物附載方法外，尚有以開始原料混合液直接附載的方法。

上述液狀黏著成份，沒有特別的限制，可以使用一般此種觸媒成形，附載所用的黏著成份；具體的說，水之外，可以使用乙二醇，甘油，丙酸，苯甲醇，丙醇，聚乙烯醇，酚等之有機化合物，硝酸，矽膠等；此等可單獨或兩種以上混合使用。

製取本發明使用之觸媒，為提高其成形性可添加成形助劑，提升觸媒強度可加入補強劑，形成觸媒適度之微細孔可添加氣孔形成劑等，一般製造觸媒時以此等效果為目的所使用的各種物種，都可以使用；此各種物質，可以使用硬脂酸，馬來酸，硝酸銨，碳酸銨，石墨，澱粉，賽璐

(11)

素，矽，氧化鋁，玻璃纖維，碳化矽，氮化矽等等，此等之添加以對觸媒性能（如活性，目的生成物之選擇性等），沒有不良影響者為宜；此等各種物質，可添加於液狀黏著成份，開始原料混合液中，或與其混合之；此等物質之添加量過多時，會使觸媒的機械強度顯的下降，以工業觸媒可接受程度之量添加為宜。

本發明使用的觸媒，為具有細孔之粒狀觸媒；細孔為貫穿形亦可，持有底部的凹字形亦可，以貫穿形為佳；

上述觸媒的形狀，為粒狀時沒有特別的限制，具體的來說，以成球狀，圓柱狀（顆粒狀）為宜；當然，球狀時，沒有必要為真球，實質上呈球狀亦可；圓柱狀也一樣；其中以圓柱狀較佳；又，為真球狀時，其觸媒的外徑為該球體的直徑，不是真球時，以最長外徑與最短外徑的平均值，做為觸媒的外徑 D1；圓柱狀，而其截面為真圓形狀時，其觸媒之外徑為該真圓的直徑，不是真圓形狀時，以最長外徑與最短外徑的平均值，做為觸媒的外徑 D1；又，本說明中，所謂觸媒之外徑，即指此處說明「外徑 D1」之意。

外徑 D1 之大小，沒有特別的限制，以 3~15 公厘為宜，以 4~10 公厘較佳。

細孔之開口形狀，沒有特別的限制；具體的說，以圓形狀，橢圓形狀為佳；圓形狀時，沒有必要為真圓形狀，實質上為圓形即亦；又，為真圓形時，其觸媒之孔徑為該真圓之直徑，不是真圓時，以最多孔徑與最短孔徑的平均值，做

(12)

爲觸媒的孔徑 D_2 ；爲橢圓形時也一樣，以最長孔徑與最短孔徑的平均值，做爲其觸媒的孔徑 D_2 ；又，本發明中，觸媒的孔徑即爲孔徑 D_2 之意。

孔徑 D_2 的大小，沒有特別的限制，以 $0.1 \times D_1 \sim 0.7 \times D_1$ 爲宜，以 $0.2 \times D_1 \sim 0.6 \times D_1$ 爲佳，最好是 $0.3 \times D_1 \sim 0.6 \times D_1$ ；但是孔徑 D_2 ，必需加大時，觸媒的厚度 T [$T = (D_1 - D_2) / 2$] 會變小，觸媒的機械強度將下降，以工業觸媒可接受的程度選擇之。

本發明使用之觸媒，以粒子外徑爲圓形最適合，沿著其軸心，具有開口形狀爲圓形之貫穿微細孔的圓筒形觸媒（稱之爲中空圓筒形觸媒，以下相同）（或稱指環形）。

圓筒形觸媒（指環形），其高度 L ，以 $0.5 \times D_1 \sim 2.0 \times D_1$ 爲宜，以 $0.7 \times D_1 \sim 1.5 \times D_1$ 較佳。

附載型觸媒時，使用擔體上具有細孔的擔體；對擔體的材質本身沒有特別的限制，通常製造接觸氣相氧化反應用觸媒之際所使用的擔體都可以使用；可以使用爲擔體的具體例子如，含有氧化鋁，二氧化矽，氧化鋁・二氧化矽，鈦，鎂，二氧化矽・鎂，二氧化矽・鎂・氧化鋁，碳化矽，氮化，沸石等而成具有一定形狀的擔體。

附載型觸媒，其觸媒成份的附載率，可由氧化反應條件，觸媒的活性，及強度等綜合考量，以獲得最適當的活性及選擇性爲決定因素；關於觸媒 A，以 5~95 重量 % 爲宜，以 20~90 重量 % 爲佳；而觸媒 B，以 10~70 重量 % 爲宜，15~50 重量 % 爲佳；本發明中，固定床多管式反應器之各反應管的觸

(13)

媒填充層，因應孔徑的大小，依管軸方向劃分為複數個反應帶，觸媒成份之附載率，隨各反應帶而異亦可；附載率依下式求得。

$$\text{附載率(重量\%)} = [(\text{所得觸媒之重量(公克)} - \text{所使用擔體之重量(公克)}) / \text{所得觸媒重量(公克)}] \times 100$$

觸媒調製時的熱處理條件（即燒成條件），沒有特別的限制，一般製造此種觸媒所採用的燒成條件，均可適用。

觸媒 A 的熱處理溫度，以 350~600℃ 為宜，以 400~550℃ 為佳，熱處理時間以 1~10 小時較適合。

觸媒 B 的熱處理溫度，以 350~450℃ 為宜，以 380~420℃ 為佳，熱處理時間以 1~10 小時較適合；本發明中，各反應管的各反應帶，其填充觸媒的熱處理溫度不同亦可。

本發明的製造方法中，反應所使用的固定床多管式反應器，其各反應管的觸媒填充層，依管軸方向將其劃分為複數個反應帶，此複數個反應帶中至少有二個分別填充觸媒孔徑各異的觸媒；也就是說，該觸媒的填充，於此複數個反應帶中，至少有二個反應帶填充觸媒孔徑各異的觸媒，是很重要的。

本發明以上述觸媒填充於固定床多管式反應器時，其填充形態就觸媒孔徑而言，具體詳述如下；其填充形態有自氣體進口處的反應帶到氣體出口處的反應帶，其觸媒孔徑逐漸變小者；有自氣體進口處反應帶到氣體出口反應帶中，觸

(14)

媒孔徑中途暫時受大者；有氣體進口處反應帶之觸媒孔徑，氣體出口處反應帶之觸媒孔徑最小者；此填充形態沒有特別的限制；後者的填充形態中，如設有3個反應帶，由氣體進口處到氣體出口處，依序為第1反應帶，第2反應帶，第3反應帶，其觸媒孔徑，第2反應帶大於第1反應帶，第3反應帶小於第2反應帶，而且第3反應帶小於第1反應帶。

本發明有關觸媒的填充形態，就觸媒的外徑而言，沒有特別的限制；任意相鄰的二個反應帶，其氣體出口處反應帶填充觸媒的外徑，與其氣體入口處反應帶填充觸媒的外徑，雖然相同或相異都可以，但以最靠近氣體出口處之反應帶填充的觸媒外徑，小於最靠近氣體進口處之反應帶填充的觸媒外徑之形態為佳；而且，任意相鄰的二個反應帶，以其氣體出口處之反應帶填充的觸媒外徑，不大於（小於或等於）其氣體入口處之反應帶填充的觸媒外徑之形態為佳；例如，設有3個反應帶，由氣體進口處到出口處依序為第1反應帶，第2反應帶，第3反應帶；觸媒的外徑，由第1反應帶至第3反應帶依序減小的形態亦可；第2反應帶小於第1反應帶，第2反應帶與第3反應帶相同之形態亦可；第1反應帶與第2反應帶相同，第3反應帶小於第2反應帶之形態亦可；第2反應帶大於第1反應帶，第3反應帶小於第2反應帶，而且第3反應帶小於第1反應帶之形態亦可；第2反應帶小於第1反應帶，第3反應帶大於第2反應帶，而且第2反應帶小於第1反應帶之形態亦可；又，上述觸媒孔徑之形態及與其

(15)

之組合，可做適宜的設定及變更，對此沒有特別的限制。

觸媒填充層之反應帶的數目，沒有特別的限制，工業上以2個或3個，即可獲得充分的效果；又，觸媒填充層的劃分比（各反應帶之觸媒填充層的長度比），依氧化反應條件，各層填充的觸媒組成，觸媒形狀，觸媒大小等而改變，不能一概而言，應選擇能獲得全體之最適活性及選擇率者為宜。

各反應帶中填充觸媒之形狀相同或相異均可（如氣體進口處使用球狀觸媒，氣體出口處使用圓柱形狀觸媒），但通常都填充同一形狀的觸媒。

本發明使用具有細孔的粒狀觸媒，可獲得高活性及高目的生成物之選擇性的效果；本發明於複數個反應帶中，至少二個反應帶填充觸媒孔徑各異的觸媒，讓使用填充鉬系觸媒的固定床多管式反應器，以接觸氣相氧化反應製造不飽和醛及/或不飽和羧酸時，或製造不飽和羧酸時，不受高溫部位發生處所的影響，可維持高收率，同時可以長時間繼續進行反應；又，如已往的，使用不同活性的觸媒，只控制觸媒活性的方法中，由於採用高原料氣體濃度及高空間速度，而導致觸媒的壽命極端的短促的問題，使用本發明的製造方法，就算採用高原料氣體濃度，也不受高溫部位發生處所的影響，能維持高收率，同時可以長時間繼續進行反應。

關於本發明使用固定床多管式反應器，其觸媒填充的形態，具體說明如下；上述以觸媒孔徑各異的觸媒填充時

(16)

，各反應管的觸媒填充層，自氣體進口處反應帶到氣體出口處反應帶，其觸媒孔徑變小之填充形態，為第1適用形態；也就是說，該填充形態，最靠近氣體出口處之反應帶，其填充之觸媒孔徑，比最靠近氣體進口處反應帶填充之觸媒孔徑為小；而且相鄰二個反應帶中，氣體出口處之反應帶填充之觸媒孔徑，不大於（即小於或等於）氣體進口反應帶填充之觸媒孔徑的形態；例如，設置有3個反應帶，自氣體進口處至氣體出口處，依序為第1反應帶，第2反應帶，第3反應帶時，各反應帶中填充之觸媒的孔徑，自第1反應帶至第3反應帶依順序變小的形態亦可；第2反應帶小於第1反應帶，第2反應帶與第3反應帶相同的形態亦可；第1反應帶與第2反應帶相同，第3反應帶小於第2反應帶的形態亦可；為第1適用形態時，一般而言，可抑制在靠近氣體進口處發生之高溫部位的觸媒劣化，而能得到目的生成物之高選擇性的效果。

第1適用形態中，各反應帶所填充觸媒的外徑，可採用與上述各種填充形態相同的形態。

又，第1適用形態中，可以上述觸媒孔徑之形態，與觸媒外徑之形態相組合，做適當的設定及變更，此無任何特別的限制。

關於本發明使用固定床多管式反應器，其觸媒填充的形態，具體說明如下；各反應管的觸媒填充層，自氣體進口處開始，依序設置有第1反應帶，第2反應帶，第3反應帶等三個反應帶，第2反應帶中觸媒的孔徑比第1

(17)

反應帶中觸媒的孔徑為小，而且第3反應帶中觸媒的外徑，比第2反應帶中觸媒的外徑為小，此為第2適用實施形態；為第2適用形態時，與上述之觸媒填充層，自氣體進口處反應帶至氣體出口處反應帶，其觸媒孔徑變小相比較，有提升活性的效果。

第2適用形態中，就觸媒之孔徑而言，第3反應帶中觸媒的孔徑小於，相同於，或大於第2反應帶中觸媒的孔徑都可以。

相同的，在第2適用形態中，就觸媒的外徑而言，第2反應帶中觸媒的外徑小於，相同於，或大於第1反應帶中觸媒的外徑也都可以。

又，在第2適用形態中，可以上述觸媒孔徑的形態與觸媒外徑的形態相組合，做適當的設定及變更，此沒有特別的限制。

本發明的製造方法中，就上述各種填充形態而言，以在上述複數個反應帶中，分別填充活性相異的觸媒為佳。

上述活性相異之觸媒的製造方法，沒有特別的限制，因而，可使用已往眾所周知的方法；具體的說，可以使用，至少一種選自鹼金屬的元素[本發明使用觸媒A中，所謂B'成份中的鹼金屬（鈉，鉀，銣，鉍），觸媒B中，所謂D²成份]之種類及/或量改變的方法，附載率改變的方法，燒成溫度改變的方法，稀釋率改變的方法，觸媒粒徑改變方法，或此等組合的方法等等；其中以組合的方法，對觸媒壽命及收率方面最為適合。

(18)

如此，在上述複數個反應帶中，分別填充活性相異的觸媒，以着眼於活性的立場來討論觸媒的填充形態；例如，自氣體進口處至氣體出口處，依序提高活性的填充形態，自氣體進口處至氣體出口處，中途暫時使活性下降，再予以提高的填充形態等等；以前者之填充形態較為較合；也就是說，活性最低的觸媒填充在氣體進口處，活性最高的觸媒填充在氣體出口處的形態；又，自氣體進口處至氣體出口處，中途暫時使活性下降，再予以提高的填充形態中，氣體進口處部份的高活性觸媒，其填充層長度以在全觸媒長度的50%以下為宜，以20%以下為佳，在10%以下更好。

以此活性相異的複數個觸媒之配置，可抑制高溫部位之蓄熱，又，可以獲得長時間安定之目的生成物的高選擇性。

各反應管的觸媒填充層於填充觸媒之際，可以將不活性物質稀釋後之觸媒，填充在各反應帶中。

於本發明之不飽和醛及/或不飽和羧酸的製造方法中，將至少一種選自丙烯，異丁烯，第三級丁醇，及甲基第三級丁基醚的化合物做為原料，以分子狀氧或含分子狀氧的氣體，進行接觸氣相氧化反應，製造與該原料相因應的不飽和醛及/或不飽和羧酸的具體方法，其觸媒除使用本發明之觸媒（觸媒B）外，沒有特別的限制，一般所用裝置，方法，及實施條件，都可以採用。

也就是說，本發明的製造方法中，其接觸氣相反應，

(19)

可以使用通常單流通法，或迴流循環法。

本發明之不飽和羧酸的製造方法中，所謂不飽和醛通常是以含有不飽和醛原料氣體的狀態，供給進行接觸氣相氧化，比原料氣體，可以使用由丙烯醛，甲基丙烯醛等之不飽和醛，與至少含有一種選自空氣，氧氣，水蒸氣，不活性氣體，及其他各種氣體所成群氣體的混合氣體。

本發明之不飽和羧酸的製造方法中的不飽和醛，可以由至少一種選自丙烯，異丁烯，第三級丁醇，及甲基第三級丁基醚之化合物，以分子狀氧或含分子狀氧的氣體，進行接觸氣相氧化，而得反應氣體中的丙烯醛及/或甲基丙烯醛，來適用；適用之際，可以上述反應氣體直接使用，因應需求，可添加使用至少一種選自空氣，氧氣，水蒸氣，不活性氣體，及其他各種氣體所成群之氣體；以上述丙烯等之化合物，經接觸氣相氧化而得上述之反應氣體中，其副生成物有丙烯酸，甲基丙烯酸，醋酸，氧化碳，及丙烷，未反應丙烯，未反應異丁烯，未反應第三級丁醇，及未反應甲基第三級丁基醚等；此等副生成物，對本發明使用觸媒（觸媒B）之性能沒有任何害處；上述丙烯等之化合物進行接觸氣相氧化時，所使用的觸媒，為可用於此氧化反應的眾所周知的觸媒，如鉬系之觸媒（例如鉬-鈹-鐵系觸媒等）；具體的說，以上述觸媒A為佳；又，上述丙烯等之化合物，進行接觸氣相氧化，適合於本發明之不飽和醛及/或不飽和羧酸之製造方法。

本發明之不飽和醛及/或不飽和羧酸之製造方法實施

(20)

時，上述之反應條件，如將至少一種選自丙烯，異丁烯，第三級丁醇，及甲基第三級丁基醚所成群之化合物 1~15 容量 % (以 4~12 容量 % 為佳) 做為原料氣體，以 1~30 容量 % (以 2~25 容量 % 為佳) 之分子狀氧，0~50 容量 % (以 0~20 容量 % 為佳) 之水蒸氣，及 20~80 容量 % (以 40~70 容量 % 為佳) 之做為稀釋劑的不活性氣體 (如氮氣，及二氧化碳氣體等) 等所成混合氣體，在 250~450℃ (以 270~430℃ 為佳) 之溫度，0.1~1MPa 之壓力，300~500hr⁻¹ (STP) [以 500~3000hr⁻¹ (STP)] 之空間速度下，使用本發明之觸媒 (觸媒 A) 進行接觸氣相氧化反應等等。

本發明之不飽和羧酸之製造方法實施時，上述之反應條件，如將 1~15 容量 % (以 4~12 容量 % 為佳) 之不飽和醛，以 0.5~25 容量 % (以 2~20 容量 % 為佳) 之分子狀氧，0~30 容量 % (以 0~25 容量 % 為佳) 之水蒸氣，及 20~80 容量 % (以 50~70 容量 % 為佳) 之不活性氣體 (如氮氣，二氧化碳氣等) 等所成混合氣體，在 200~400℃ (以 220~380℃ 為佳) 之溫度，0.1~1MPa 之壓力，300~10000hr⁻¹ (STP) [以 500~5000hr⁻¹ (STP)] 之空間速度下，使用本發明之觸媒 (觸媒 B) 進行接觸氣相氧化反應等等。

使用本發明的製造方法，在以提高生產性為目的之高負載反應條件下，如較高的原料氣體濃度，或較高的空間速度下，能獲得比已往製法更顯著的好結果；特別是在 7 容量 % 以上之濃度，較嚴苛的，在使用 9 容量 % 以上之高濃度原料氣體時，也可以達成本發明之目的。

(21)

【實施方式】

[實施例]

以實施例，對本發明做更詳細的說明如下，本發明對此等實施例沒有任何限制；

實施前段反應如下，又，前段反應中之轉化率，選擇率，及收率之定義如下。

轉化率(莫耳%)=(反應後原料化合物之莫耳數/供給原料化合物之莫耳數) × 100

選擇率(莫耳%)=(生成不飽和醛及不飽和羧酸之莫耳數/反應後原料化合物之莫耳數) × 100

收率 (莫耳%) = (生成不飽和醛及不飽和羧酸之莫耳數/供給原料化合物之莫耳數) × 100

實施前段反應所使用的觸媒，以下列方法製造。

[製造例 1- 1]

[觸媒 (1- 1) 的調製]

將純水 10000 重量份邊加熱邊攪拌，加入鉬酸鉍 1500 重量份與仲錳酸鉍 $[(\text{NH}_4)_{10}(\text{W}_{12}\text{O}_{46}\text{H}_{10})]$ 96 重量份溶解之，再加 20 重量 % 矽液膠 319 重量份；以硝酸鈷 824 重量份，硝酸鐵 286 重量份、硝酸鉀 4.3 重量份溶於 1000 重量份純水中，一邊激烈攪拌一邊滴入上述混合液；接著，在 500 重量份純水中

(22)

加入濃硝酸325重量份，再加硝酸鉍343重量份，溶解後，一邊激烈攪拌一邊滴入，調製成懸濁液；其次將懸濁液以鼓式乾燥機乾燥之而得乾燥物，此乾燥物粉碎成500 μ m以下之粉末，與添加成3重量%之成形助劑石墨粉混合10分鐘後，用壓錠成形機，成形為外徑6.0公厘，孔徑2.0公厘，高4.5公厘之圓筒形（指環狀）；將成形體置於空氣流通下，450℃溫度燒成5小時，即得觸媒（1-1）；此觸媒除氧氣以外金屬元素組成如下式。

觸媒（1-1）： $(\text{Mo})_{12}\text{W}_{0.5}(\text{Co})_4(\text{Bi})_1(\text{Fe})_1(\text{Si})_{1.5}(\text{K})_{0.06}$

觸媒（1-1）之觸媒組成，觸媒尺寸，成形方法，燒成溫度如表1所示。

[製造1-2]

（觸媒（1-2）的調製）

製造例（1-1）中，觸媒之尺寸變更為外徑6.0公厘，孔徑3.0公厘，高4.5公厘成形之外，其他都和製造例（1-1）相同，即得觸媒（1-2）；觸媒（1-2）除氧氣以外的金屬元組成與觸媒（1-1）相同。

觸媒（1-2）之觸媒組成，觸媒尺寸，成形方法，燒成溫度如表1所示。

[製造例1-3]

〔觸媒（1-3）的調製〕

將純水10000重量份邊加熱邊攪拌，加入鉬酸鉍1500重

(23)

量份與仲鎢酸銨96重量份溶解之，再加20重量%矽液膠425重量份；以前酸鈷1030重量份，硝酸鎳618重量份，硝酸鐵343重量份，硝酸鉀5.7重量份溶於1000重量份之純水中，一邊激烈攪拌一邊滴入上述混合液；接著，在500重量份純水中加入濃硝酸325重量份，再加硝酸鉍446重量份，溶解後，一邊激烈攪拌一邊滴入，生成懸浮液；將所得懸浮液加熱攪拌，蒸發大部份水份，可得糕餅狀固形物；使糕餅狀固形物在箱形乾燥機中加熱處理，即得塊狀之乾燥物；於此乾燥物粉碎後之粉末中，加入做為黏著成份的50重量%硝酸銨水溶液，經1小時的混練，押出成形為外徑5.5公厘，孔徑2.0公厘，高6.1公厘之圓筒形（指環形）；其次，將成形體在空氣流通下，480℃溫度燒成5小時，即得觸媒（1-3）；此觸媒除氧氣以外之金屬元素組成如下式。

觸媒（1-3）： $(\text{Mo})_{12.0}\text{W}_{0.5}(\text{Co})_5(\text{Bi})_{1.3}(\text{Fe})_{1.2}(\text{Si})_2(\text{K})_{0.08}$

觸媒（1-3）之觸媒組成，觸媒尺寸，成形方法，燒成溫度如表1所示。

[製造例 1-4~1-8]

[觸媒（1-4）~（1-8）的調製]

在製造例（1-3）中，觸媒之尺寸如表1所示之尺寸成形之外，其他部份和製造例（1-3）相同，即得觸媒（1-4）~（1-6）。

(24)

觸媒 (1- 4) ~ (1- 6) 除氧氣之外的金屬元素組成，完全與觸媒 (1- 3) 相同。

在製造例 (1- 3) 中，硝酸鉀之使用量變更爲爲 3.6 重量份之外，其他都和製造例 (1- 3) 相同，即得觸媒 (1- 7)；又，在製造例 (1- 3) 中，硝酸鉀變更爲硝酸鉍 9.7 重量份，觸媒之尺寸如表 1 所示之尺寸成形之外，其他都和製造例 (1- 3) 相同，即得觸媒 (1- 8)；觸媒 (1- 7) 及 (1- 8) 除氧氣之外的金屬元素組成如下式。

觸媒 (1- 7): $(\text{Mo})_{12}(\text{W})_{0.5}(\text{Co})_5(\text{Ni})_3(\text{Bi})_{1.3}(\text{Fe})_{1.2}(\text{Si})_2(\text{K})_{0.05}$

觸媒 (1- 8): $(\text{Mo})_{12}(\text{W})_{0.5}(\text{Co})_5(\text{Ni})_3(\text{Bi})_{1.3}(\text{Fe})_{1.2}(\text{Si})_2(\text{K})_{0.07}$

觸媒 (1- 4) ~ (1- 8) 之觸媒組成，觸媒尺寸，成形方法，燒成溫度如表 1 所示。

【製造 1- 9】

【觸媒 (1- 9) 的調製】

將純水 10000 重量份邊加熱邊攪拌，加入鉬酸鉍 1500 重量份與仲鎢酸鉍 382 重量份溶解之，再加 20 重量%的矽液膠 213 重量份；以硝酸鈷 1442 重量份，硝酸鐵 429 重量份，硝酸鉍 83 重量份溶於 1000 重量份之純水中，一邊激烈攪拌一邊滴入上述混合液；接著，在 500 重量份純水中加入濃硝酸 325 重量份，再加入硝酸鉍 515 重量份，溶解後，一邊激烈攪拌一邊滴入，生成懸濁液；將生成之懸濁液加熱攪拌，蒸發大部

(25)

份水份，可得糕餅狀固形物；使糕餅狀固形物在箱式乾燥機中加熱處理，即得塊狀乾燥物；於此乾燥物粉碎所得之粉末中，加入做為黏著成份的50重量%硝酸鉍水溶液，經1小時混練，押出成形為外徑5.5公厘，孔徑2.0公厘，高6.5公厘之圓筒形（指環狀）；其次，將成形體在空氣流通下，500℃溫度燒成5小時，即得觸媒（1-9）；此觸媒除氧氣以外之金屬元素組成如下式。

觸媒（1-9）： $(\text{Mo})_{12}\text{W}_2(\text{Co})_7(\text{Bi})_{1.5}(\text{Fe})_{1.5}(\text{Si})_1(\text{K})_{0.6}$

觸媒（1-9）之觸媒組成，觸媒尺寸，成形方法，燒成溫度如表1所示。

[製造1-10]

[觸媒（1-10）的調製]

製造例（1-9）中，除觸媒之尺寸變更為外徑5.5公厘，孔徑3.0公厘，高6.5公厘成形之外，其他都和製造例1-9相同，即得觸媒（1-10）；觸媒（1-10）除氧氣之外的金屬元素組成，和觸媒（1-9）相同。

觸媒（1-10）之觸媒組成，觸媒尺寸，成形方法，燒成溫度如表1所示。

使用上述製造例所得的觸媒，來進行如下前段反應之接觸氣相氧化。

(26)

[實施例 1- 1]

在以熔融硝酸鹽加熱後，其內徑為25公厘的不銹鋼製反應管之觸媒填充層中，依氣體進口處向氣體出口處的順序，填充觸媒 (1- 2) ，其層長為1000公厘，觸媒 (1- 1) ，其層長2000公厘；將下述組成之混合氣體，以空間速度 $1500\text{hr}^{-1}(\text{STP})$ 導入，進行丙烯之接觸氣相氧化反應；反應繼續進行4000小時，反應開始後100小時時及4000小時之結果如表2所示。

丙烯：6容量%

空氣：55容量%

水蒸氣：10容量%

氮氣：29容量%

[比較例 1- 1]

在實施例 (1- 1) 中，僅填充觸媒 (1- 1) ，其層長為3000公厘之外，其他都和實施例 (1- 1) 相同，進行接觸氣相氧化反應；反應繼續進行4000小時，反應開始後100小時及4000小時之結果，如表2所示。

[比較例 1- 2]

在實施例 (1- 1) 中，僅填充觸媒 (1- 2) ，其層長為3000公厘之外，其他都和實施例 (1- 1) 相同，進行接觸氣相氧化反應；反應繼續進行4000小時，反應開始後100小時及400小時之結果，如表2所示。

(27)

[實施例 1- 2 、 1- 3 、 及 比較 例 1- 3]

在 實施例 (1- 1) 中，依表 2 所示 填充 觸媒，混合氣體組成變更如下之外，其他都和 實施例 (1- 1) 相同，進行接觸氣相氧化反應；反應繼續進行 4000 小時，反應開始後 100 小時及 4000 小時之結果，如表 2 所示。

丙烯：7 容量 %

空氣：60 容量 %

水蒸氣：8 容量 %

氮氣：25 容量 %

[實施例 1- 4 ， 1- 5]

在 實施例 (1- 1) 中，依表 2 所示 填充 觸媒，混合氣體組成變更如下之外，其他都和 實施例 (1- 1) 相同，進行接觸氣相氧化反應；反應繼續進行，反應開始後 100 小時之結果，如表 2 所示。

丙烯：9 容量 %

空氣：75 容量 %

水蒸氣：8 容量 %，

氮氣：8 容量 %

[實施例 1- 6]

在以 熔融 硝酸 酸鹽 加熱後，其內徑為 25 公厘的不銹鋼製反應管之觸媒填充層中，依氣體進口處向氣體出口處的

(28)

順序，填充觸媒 (1- 10) ，其層長為 1000 公厘，觸媒 (1- 9) ，其層長為 2000 公厘；將下述組成之混合氣體，以空間速度 1500 hr^{-1} (STP) 導入，進行異丁烯之接觸氣相氧化反應；反應繼續進行，反應開始後 100 小時之結果，如表 3 所示。

異丁烯：6 容量 %

空氣：65 容量 %

水蒸氣：8 容量 %

氮氣：21 容量 %

[比較例 1- 4]

在實施例 (1- 6) 中，僅填充觸媒 (1- 9) ，其層長為 3000 公厘之外，其他都和實施例 (1- 6) 相同，進行接觸氣相氧化反應；反應繼續進行，反應開始後 100 小時之結果，如表 3 所示。

[比較例 1-5]

在實施例 (1- 6) 中，僅填充觸媒 (1- 10) ，其層長為 3000 公厘之外，其他都和實施例 (1- 6) 相同，進行接觸氣相氧化反應；反應繼續進行，反應開始後 100 小時之結果，如表 3 所示。

實施後段反應如下，又，後段反應中之轉化率，選擇率，及收率之定義如下。

(29)

不飽和醛之轉化率(莫耳%) = (反應後不飽和醛之莫耳數 / 供給不飽和醛之莫耳數) × 100

不飽和羧酸之選擇率 (莫耳%) = (生成不飽和羧酸之莫耳數 / 反應後不飽和醛之莫耳數) × 100

不飽和羧酸之收率 (莫耳%) = (生成不飽和羧酸之莫耳數 / 供給不飽和醛之莫耳數) × 100

實施後段反應所使用的觸媒，以下列方法製造。

(30)

(表 1)

觸媒號碼	觸媒組成	觸媒尺寸				成型方法	燒成溫度 (°C)
		外徑D1 (mm)	孔徑D2 (mm)	厚度 (mm)	高度 (mm)		
(1- 1)	(Mo) ₁₂ W _{0.5} (Co) ₄ (Bi) ₁ (Fe) ₁ (Si) _{1.5} K _{0.06}	6.0	2.0	2.00	4.5	壓錠	450
(1- 2)	(Mo) ₁₂ W _{0.5} (Co) ₄ (Bi) ₁ (Fe) ₁ (Si) _{1.5} K _{0.06}	6.0	3.0	1.50	4.5	壓錠	450
(1- 3)	(Mo) ₁₂ W _{0.5} (Co) ₅ (Ni) ₃ (Bi) _{1.3} (Fe) _{1.2} (Si) ₂ K _{0.08}	5.5	2.0	1.75	6.1	押出	480
(1- 4)	(Mo) ₁₂ W _{0.5} (Co) ₅ (Ni) ₃ (Bi) _{1.3} (Fe) _{1.2} (Si) ₂ K _{0.08}	6.0	2.0	2.00	6.6	押出	480
(1- 5)	(Mo) ₁₂ W _{0.5} (Co) ₅ (Ni) ₃ (Bi) _{1.3} (Fe) _{1.2} (Si) ₂ K _{0.08}	7.0	2.0	2.50	7.7	押出	480
(1- 6)	(Mo) ₁₂ W _{0.5} (Co) ₅ (Ni) ₃ (Bi) _{1.3} (Fe) _{1.2} (Si) ₂ K _{0.08}	7.0	3.0	2.00	7.7	押出	480
(1- 7)	(Mo) ₁₂ W _{0.5} (Co) ₅ (Ni) ₃ (Bi) _{1.3} (Fe) _{1.2} (Si) ₂ K _{0.05}	5.5	2.0	1.75	6.1	押出	480
(1- 8)	(Mo) ₁₂ W _{0.5} (Co) ₅ (Ni) ₃ (Bi) _{1.3} (Fe) _{1.2} (Si) ₂ Cs _{0.07}	7.0	3.0	2.00	7.7	押出	480
(1- 9)	(Mo) ₁₂ W ₂ (Co) ₇ (Bi) _{1.5} (Fe) _{1.5} (Si) ₁ Cs _{0.6}	5.5	2.0	1.75	6.5	押出	500
(1- 10)	(Mo) ₁₂ W ₂ (Co) ₇ (Bi) _{1.5} (Fe) _{1.5} (Si) ₁ Cs _{0.6}	5.5	3.0	1.25	6.5	押出	500

(31)

(表 2)

	觸媒填充方法(氣體進口處→氣體出口處)	反應時間 (小時)	反應溫度 (℃)	丙烯轉化率 (莫耳%)	丙烯醛+丙烯酸合 計收率 (莫耳%)	丙烯醛+丙烯酸合 計選 擇率 (莫耳%)
實施例(1-1)	觸媒(1-2)/觸媒(1-1)=1000mm/2000mm	100 4000	315 321	96.5 96.5	91.8 92.0	95.1 95.3
比較例(1-1)	觸媒(1-1)=3000mm	100 4000	315 320	96.6 96.6	91.2 91.0	94.4 94.2
比較例(1-2)	觸媒(1-2)=3000mm	100 4000	320 331	96.5 96.5	91.1 91.3	94.4 94.6
實施例(1-2)	觸媒(1-6)/觸媒(1-4)=1000mm/2000mm	100 4000	315 323	97.9 97.9	92.4 92.1	94.4 94.1
實施例(1-3)	觸媒(1-6)/觸媒(1-4)/觸媒(1-3)=1000mm/ 1000mm/1000mm	100 4000	315 319	98.3 98.4	92.7 92.9	94.3 94.4
比較例(1-3)	觸媒(1-5)/觸媒(1-4)=1000mm/2000mm	100 4000	315 320	98.0 97.7	91.9 91.1	93.8 93.2
實施例(1-4)	觸媒(1-8)/觸媒(1-4)=1000mm/2000mm	100	320	97.7	91.3	93.4
實施例(1-5)	觸媒(1-8)/觸媒(1-4)/觸媒(1-7)=1000mm/ 1300mm/700mm	100	317	98.0	91.6	93.5

(32)

表 3

	觸媒填充方法(氣體進口處→氣體出口處)	反應時間 (小時)	反應溫度 (℃)	異丁烯轉化率 (莫耳%)	甲基丙烯醛 + 甲基丙烯酸合計收率 (莫耳%)	甲基丙烯醛 + 甲基丙烯酸合計選擇率 (莫耳%)
實施例(1-6)	觸媒(1-10) / 觸媒(1-9)=1000mm/2000mm	100	340	98.0	87.6	89.4
比較例(1-4)	觸媒 (1- 9) =3000mm	100	340	98.2	87.0	88.6
比較例(1- 5)	觸媒(1-10) =3000mm	100	345	98.0	87.1	88.9

(33)

[製造例 2- 1]

[觸媒 (2- 1) 的調製]

將純水 20000 重量份邊加熱邊攪拌，加入鉬酸鉍 3000 重量份，偏鉬酸鉍 (NH_4VO_3) 547 重量份，仲鎢酸鉍 459 重量份溶解之；另外，將純水 2000 重量份邊加熱邊攪拌，加入硝酸銅三水合物 547 重量份溶解之；所得兩種水溶液混合均勻，將此混合液加熱攪拌同時蒸發乾固，可得糕餅狀固形物；其後，所得固形物在空氣大氣中， 380°C 下燒成 5 小時；其次將燒成物粉碎成 $500\mu\text{m}$ 以下之粉末，即得觸媒成份粉末；於此觸媒成份粉末中，加入可成 3 重量%之石墨粉末，以壓錠成形機成形為外徑 7 公厘，孔徑 2 公厘，高 7 公厘之圓筒形（指環狀）；成形體在空氣大氣中，進行 380°C 2 小時之加熱處理，即得觸媒 (2- 1)；觸媒 (2- 1) 除氧外之金屬元素組成如下。

觸媒 (2- 1) : $(\text{Mo})_{12}\text{V}_{3.3}\text{W}_{1.2}(\text{Cu})_{1.6}$

觸媒 (2- 1) 之觸媒組成，觸媒尺寸，成形方法，燒成溫度，如表 4 所示。

[製造 2- 2]

[觸媒 (2- 2) 的調製]

在製造例 (2- 1) 中，觸媒之孔徑變更為 3 公厘成形之外，其他都和製造例 (2- 1) 相同，即得觸媒 (2- 2)；

(34)

觸媒 (2- 2) 除氧外之金屬元素組成，與觸媒 (2- 1) 相同。

觸媒 (2- 2) 之觸媒組成，觸媒尺寸，成形方法，燒成溫度，如表 4 所示。

[製造例 2- 3]

[觸媒 (2- 3) 的調製]

將純水 20000 重量份邊加熱邊攪拌，加入鉬酸鉍 3000 重量份，偏釩酸鉍 547 重量份，仲鎢酸鉍 459 重量份溶解之；另外，將純水 2000 重量份同時加熱攪拌，加入硝酸銅三水合物 547 重量份溶解之；所得兩種水溶液混合均勻，加入三氧化二銻 62 重量份；所得之混合液，與外徑 8 公厘，孔徑 3 公厘，高 8 公厘之圓筒形（指環狀）的矽鋁擔體，同時置入水浴上的磁製蒸發皿中，攪拌同時蒸發乾固，將觸媒成份附載於擔體上；其次在空氣大氣中，進行 400℃ 5 小時的加熱處理，即得觸媒 (2- 3)；觸媒 (2- 3) 的附載率為 20 重量%；觸媒 (2- 3) 之觸媒成份中，除氧以外之金屬元素組成如下。

觸媒 (2- 3)： $(\text{Mo})_{12}\text{V}_{3.3}\text{W}_{1.2}(\text{Cu})_{1.6}(\text{Sb})_{0.3}$

觸媒 (2- 3) 之觸媒組成，觸媒尺寸，成形方法，燒成溫度，如表 4 所示。

(35)

[製造例 2- 4、2- 5]

[觸媒 (2- 4) , (2- 5) 的調製]

在製造例 (2- 3) 中，除分別使用外徑7公厘，孔徑2公厘，高7公厘之圓筒形（指環狀）之矽鋁擔體，及外徑6公厘，孔徑2公厘，高6公厘之圓筒形（指環狀）之矽鋁擔體之外，其他都和製造例 (2- 3) 相同，即得觸媒 (2- 4) 與觸媒 (2- 5)；觸媒 (2- 4) 與觸媒 (2- 5) 之附載率，均為20重量%；觸媒 (2- 4) 與觸媒 (2- 5) 之觸媒成份中，除氧之外，其金屬元素組成和觸媒 (2- 3) 相同。

觸媒 (2- 4) 與觸媒 (2- 5) 之觸媒組成，觸媒尺寸，成形方法，燒成溫度，如表4所示。

使用上述製造例所得的觸媒，來進行如下後段反應之接觸氣相氧化。

[實施例 2- 1]

在以熔解硝酸鹽加熱後，其內徑為25公厘的不銹鋼製反應管之觸媒填充層中，依氣體進口處向氣體出口處的順序，填充觸媒 (2- 2) ，其層長為1000公厘，觸媒 (2- 1) ，其層長為2000公厘；將下述組成之混合氣體，以空間速度2100hr⁻¹ (STP) 導入，進行丙烯醛之接觸氣相氧化反應；反應繼續進行4000小時，反應開始後100小時及4000小時之結果，如表5所示。

丙烯醛：4.5容量%

空氣：25.0容量%

(36)

水蒸氣：30.0容量%

氮氣：40.5容量%

[比較例 2- 1]

在實施例 (2- 1) 中，不使用觸媒 (2- 2)，僅填充觸媒 (2- 1)，其層長為3000公厘之外，其他都和實施例 (2- 1) 相同，進行丙烯醛之接觸氣相氧化反應；反應繼續進行400小時；反應開始後100小時及4000小時之結果，如表5所示。

[比較例 2- 2]

在實施例 (2- 1) 中，不使用觸媒 (2- 1)，僅填充觸媒 (2- 2)，其層長為3000公厘之外，其他都和製造例 (2- 1) 相同，進行丙烯醛之接觸氣相氧化反應；反應繼續進行4000小時；反應開始後100小時及4000小時之結果，如表5所示。

[實施例 2- 2]

以丙烯做為原料化合物，進行前段反應之接觸氣相氧化反應；以所得混合氣體，進行後段反應之接觸氣相氧化反應。

(丙烯氧化用觸媒)

丙烯氧化用觸媒，可以使用製造例 (1- 4) 所得之觸

(37)

媒 (1- 4) 與製造例 (1- 6) 所得之觸媒 (1- 6) 。

(丙烯氧化用觸媒之填充)

在以熔融硝酸鹽加熱後，其內徑為25公厘的不銹鋼製反應管之觸媒填充層中，依氣體進口處向氣體出口處的順序，填充觸媒 (1- 6)，其層長為1000公厘，觸媒 (1-4)，其層長為2000公厘。

(丙烯氧化反應)

將丙烯 (工業用丙烯，純度96%) 7容量%，空氣60容量%，水蒸氣8容量%，及氮氣24.7容量%所成混合氣體 (a)，導入填充上述觸媒 (1- 4)，(1- 6) 之反應管，以空間速度 1600hr^{-1} (STP) 進行丙烯之接觸氣相氧化反應，可得含有丙烯醛的混合氣體 (b) 。

(丙烯醛氧化反應)

將所得混合氣體 (b)，與實施例 (2- 1) 相同，導入填充觸媒 (2- 1)，(2- 2) 之反應管，進行丙烯醛之接觸氣相氧化反應；反應繼續進行4000小時；反應開始後100小時及4000小時之結果，如表5所示。

又，丙烯醛氧化反應之上述結果是，假定導入反應管的混合氣體 (b) 中之丙烯，丙烷，丙烯酸，及醋酸等之丙烯醛以外的氣體，都不發生反應而計算的。

(38)

[實施例 2- 3、2- 4]

在實施例 (2- 1) 中，依表 2 所示之組合，順序，及層長填充觸媒，混合氣體組成變更如下之外，其他都和實施例 (2- 1) 相同，進行丙烯醛之接觸氣相氧化反應；反應繼續進行 4000 小時，反應開始後 100 小時及 4 0 0 0 小時之結果，如表 5 所示。

丙烯醛：5.0 容量 %

空氣：30.0 容量 %

水蒸氣：30.0 容量 %

氮氣：35.0 容量 %

(39)

(表 4)

觸媒號碼	觸媒組成	觸媒尺寸				成型方法	燒成溫度 (°C)
		外徑 D1 (mm)	孔徑 D2 (mm)	厚度 T (mm)	高度 L (mm)		
(2-1)	(Mo) ₁₂ V _{3.3} W _{1.2} (Cu) _{1.6}	7.0	2.0	2.5	7.0	壓錠	380
(2-2)	(Mo) ₁₂ V _{3.3} W _{1.2} (Cu) _{1.6}	7.0	3.0	2.0	7.0	壓錠	380
(2-3)	(Mo) ₁₂ V _{3.3} W _{1.2} (Cu) _{1.6} (Sb) _{0.3}	8.0	3.0	2.5	8.0	附載	400
(2-4)	(Mo) ₁₂ V _{3.3} W _{1.2} (Cu) _{1.6} (Sb) _{0.3}	7.0	2.0	2.5	7.0	附載	400
(2-5)	(Mo) ₁₂ V _{3.3} W _{1.2} (Cu) _{1.6} (Sb) _{0.3}	6.0	2.0	2.0	6.0	附載	400

(40)

(表 5)

	觸媒填充方法(氣體進口處→氣體出口處)	反應時間 (小時)	反應溫度 (℃)	丙烯酸轉化率 (莫耳%)	丙烯酸收率 (莫耳%)	丙烯酸選擇率 (莫耳%)
實施例 2-1	觸媒(2-2)/觸媒(2-1)=1000mm/2000mm	100 4000	260 265	98.9 99.1	93.4 93.0	94.4 93.8
比較例 2- 1	觸媒(2-1)=3000mm	100 4000	260 265	99.5 97.9	89.0 87.5	89.4 89.4
比較例 2- 2	觸媒(2-2)=3000mm	100 4000	260 265	96.3 96.1	92.0 91.3	95.5 95.0
實施例 2- 2	觸媒(2-2)/觸媒(2-1)=1000mm/2000mm	100 4000	260 265	99.0 98.7	93.0 92.5	93.9 93.7
實施例 2- 3	觸媒(2-3)/觸媒(2-4)/觸媒(2-5)=800mm/ 800mm/1400mm	100 4000	265 276	99.2 99.0	92.6 92.0	93.3 92.9
實施例 2- 4	觸媒(2-5)/觸媒(2-4)/觸媒(2- 3)=800mm/ 800mm/1400mm	100 4000	260 279	99.4 99.2	90.6 89.5	91.1 90.2

(41)

[發明之功效]

依本發明，使用填充鉬系觸媒之固定床多管式反應器，經接觸氣相氧化反應製造不飽和醛及/或不飽和羧酸時，或者，使用填充鉬-釩系觸媒之固定床多管式反應器，經接觸氣相氧化反應，製造丙烯酸等之不飽和羧酸時，不受高溫部位之發生處所，及高原料氣體濃度之影響，可繼續高收率同時具有長時間反應之繼續性。

肆、中文發明摘要

發明之名稱：接觸氣相氧化方法

本發明提供一種具長期反應繼續性，不受高溫部位之發生處所及氣體原料濃度高低之影響，且收率高的接觸氣相氧化方法；其使用填充鉬系觸媒之固定床多管式反應器，以接觸氣相氧化反應，製造不飽和羧酸，或者不飽和醛及/或不飽和羧酸。

本發明之不飽和羧酸，或者不飽和醛及/或不飽和羧酸的製造方法，其特徵為以鉬及釩，或者鉬，鐵，及鉍為必要成份，以氧化物及/或複合氧化物為觸媒成份，同時使用具有細孔之粒狀觸媒；在上述固定床多管式反應器中，將各反應管的觸媒填充層，依管軸方向劃分為複數個反應帶；上述觸媒之填充，在此複數個反應帶中，至少有二個其孔徑不同之填充。

伍、英文發明摘要

發明之名稱：

The object of the present invention is to provide a process in which, when the unsaturated carboxylic acid is produced, or when the unsaturated aldehyde and/or the unsaturated carboxylic acid are produced by carrying out the catalytic gas phase oxidation reaction by using the fixed-bed multitubular reactor which is packed with the molybdenum-containing catalyst, the reaction can be continued for a long time while a high yield is maintained, regardless of where the hot spot portion occurs and also even if the concentration of the raw gas is high. To solve this object, the present invention production process for an unsaturated carboxylic acid is characterized in: a particulate catalysts including, as catalytic components, an oxide and/or a complex oxide including Mo and V, or Mo, Fe and Bi as essential components, and having a hole are used; and a catalyst-packed layer of each reaction tube of the fixed-bed multitubular reactor is divided into at least two reaction zones in a tubular axial direction, wherein the packing of the catalysts is such that the diameters of the holes of the catalysts differ between at least two of the reaction zones.

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種不飽和羧酸的製造方法，其特徵為使用填充觸媒之固定床多管式反應器，使不飽和醛以分子狀氧氣或含分子狀氧氣之氣體，進行接觸氣相氧化，製造不飽和羧酸的方法；上述觸媒，以鉬及釩做為必要成份的氧化物及/或以複合氧化物做為觸媒成份，同時具有細孔之粒狀觸媒；上述固定床多管式反應器中，各反應管的觸媒填充層，依管軸方向劃分成複數個反應帶，上述觸媒的填充為至少2個之上述複數個反應帶為相異孔徑之填充。

2. 如申請專利範圍第1項之不飽和羧酸的製造方法，其中該不同孔徑觸媒之填充為，自各反應管觸媒填充層的氣體進口處反應帶，往氣體出口處反應帶的方向，其孔徑減小之填充形態。

3. 如申請專利範圍第1項之不飽和羧酸的製造方法，其中各反應管之觸媒填充層，自氣體進口處依序配置第1反應帶，第2反應帶，第3反應帶等三個反應帶；第2反應帶之觸媒孔徑小於第1反應帶之觸媒孔徑，而且第3反應帶觸媒的外徑小於第2反應帶觸媒的外徑。

4. 如申請專利範圍第1項之不飽和羧酸的製造方法，其中該觸媒為圓筒形觸媒。

5. 如申請專利範圍第1項之不飽和羧酸的製造方法，其中該不飽和醛為，將至少一種選自丙烯，異丁烯，第三級丁醇，及甲基第三級丁基醚所成群之化合物，以分子狀氧氣或含分子狀氧氣的氣體，進行接觸氣相氧化而得。

(2)

6. 一種不飽和醛及/或不飽和羧酸的製造方法，其特徵為使用填充觸媒之固定床多管式反應器，將至少一種選自丙烯，異丁烯，第三級丁醇，及甲基第三級丁基醚所成群之化合物做為原料，以分子狀氧氣或含分子狀氧氣的氣體，進行接觸氣相氧化，製造與該原料相因應的不飽和醛及/或不飽和羧酸的方法；該觸媒，以鉬，鉍，及鐵做為必要成份，以氧化物及/或複合氧化物做為觸媒成份，同時具有細孔的粒狀觸媒；該固定床多管式反應器中，各反應管的觸媒填充層，依管軸方向劃分成複數個反應帶，該觸媒的填充，在該複數個反應帶中，至少有兩個反應帶，填充不同孔徑的觸媒。

7. 如申請專利範圍第6項之不飽和醛及/或不飽和羧酸的製造方法，其中該不同孔徑觸媒的填充為，自各反應管觸媒填充層的氣體進口處反應帶往氣體出口處反應帶方向其孔徑減小的填充形態。

8. 如申請專利範圍第6項之不飽和醛及/或不飽和羧酸的製造方法，其中各反應帶之觸媒填充層，自氣體進口處依序配置第1反應帶，第2反應帶，第3反應帶等三個反應帶；第2反應帶觸媒之孔徑小於第1反應帶觸媒之孔徑，而且第3反應帶觸媒之外徑小於第2反應帶觸媒之外徑。

9. 如申請專利範圍第6項之不飽和醛及/或不飽和羧酸的製造方法，其中該觸媒為圓筒形觸媒。

陸、(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：