

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 57/05

C07C 51/21

C07C 47/22

C07C 45/35



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480000575.8

[43] 公开日 2005 年 11 月 16 日

[11] 公开号 CN 1697810A

[22] 申请日 2004. 11. 5

[21] 申请号 200480000575.8

[30] 优先权

[32] 2004. 5. 26 [33] JP [31] 155840/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2004/016789 2004. 11. 5

[87] 国际公布

[85] 进入国家阶段日期 2005. 1. 27

[71] 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 小川宁之 矢田修平 铃木芳郎

高崎研二 神野公克

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴 巫肖南

权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 3 页

[54] 发明名称 用于生产(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯醛的方法

[57] 摘要

本发明的目的是提供一种通过采用多管反应器,将至少一种选自丙烯、丙烷、异丁烯和(甲基)丙烯醛的待氧化的物质用作原料和含氧气体进行气相催化氧化反应,而生产(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯醛的方法,该方法使得即使在以反应器可接受的最大供应量或与其接近的量供给原料而稳态操作时,也能够高产率且稳定生产。本发明是用于生产(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯醛的方法,其中,在反应启动的时候,在每单位时间至反应器的原料供应量达到每单位时间可接受最大供应量的 30%或更多之后,每单位时间原料的供应量在最大供应量的 30%或更多但小于 80%下保持至少 20 小时或更长的一段时间。

1. 一种生产(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯醛的方法,其是通过采用多管反应器,将至少一种选自丙烯、丙烷、异丁烯和(甲基)丙烯醛的待氧化的物质
5 用作原料和含氧气体进行气相催化氧化反应而进行的,

其中,在反应启动的时候,在每单位时间供应至反应器的原料供应量达到每单位时间原料的可接受最大供应量的 30%或更多之后,每单位时间原料的供应量在最大供应量的 30%或更多但小于 80%下保持至少 20 小时或更长的一段时间。

用于生产(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯醛的方法

5 <技术领域>

本发明涉及用于采用多管反应器,通过至少一种选自丙烯、丙烷、异丁烯和(甲基)丙烯醛的待氧化的物质和分子氧的气相催化氧化稳定并有效地生产(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯醛的方法。

10 <背景技术>

通过气相催化氧化反应生产(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯醛,其中在复合氧化物催化剂存在下将丙烯、丙烷、异丁烯或(甲基)丙烯醛和分子氧或含分子氧的气体接触。通常采用多管反应器进行该气相催化氧化反应。

在这样的反应体系中,当然希望在高产率下稳定地获得想要的物质。

15 基于本发明的发明人最近获得的发现,通过在上述反应启动(start-up)的时候采用某些设计可以高产率稳定地获得(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯醛。

作为在采用催化气相氧化反应器的反应体系中启动的时候的设计,在专利文献1(JP-A-2001-53519)中提出一种安全的且可以循环其废气的启动方法。专利文献2(JP-A-2003-265948)也提出了在管壳式反应器中用于有效启动而对催化剂的活性没有任何不利影响的方法,该管壳式反应器中循环在室温下为固体的热介质。

<发明内容>

本发明的目的是提供一种采用多管反应器,通过至少一种选自丙烯、丙烷、异丁烯和(甲基)丙烯醛的待氧化的物质用作原料和含氧气体进行气相催化氧化反应来制备(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯醛的方法,该方法即使在以反应器可接受的最大供应量(acceptable maximum supply amount)或与其接近的量供给原料而稳态操作时,也能够高产率并稳定生产。

本发明的发明人发现,通过采用一方法,其中在反应启动的时候,在单位时间供应到反应器的原料供应量(下文有时简称为“供应量”)达到进行稳态操作的反应器可接受最大供应量的30%或更多之后,原料的供应量在

小于最大供应量的 80%下保持至少 20 小时或更长的一段时间,可以在高产率下更稳定地生产(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯醛,并且基于该发现实现了本发明。

因此,本发明是采用多管反应器,用至少一种选自丙烯、丙烷、异丁烯和(甲基)丙烯醛的待氧化的物质作为原材料和含氧气体进行气相催化氧化反应,用于生产(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯醛的方法,其中,在反应启动的时候,在单位时间至反应器的原料供应量达到原料每单位时间可接受最大供应量的 30%或更多之后,每单位时间原料的供应量在可接受最大供应量的 30%或更多但小于 80%下保持至少 20 小时或更长的一段时间。

在用于例如从丙烯中生产丙烯醛的现有方法中,在启动时,要求大约 20 小时用于将至反应器的丙烯的供应量从可接受最大供应量的 30%升至 100%。

基于本发明人的研究,常规启动使得一些反应管表现出非正常升高的温度,接着是温度的下降(用热电偶可以观察到峰值温度快速增加,接着温度峰值衰减(loss))。该发现意味着在反应管填充的催化剂的层中存在呈现有特别高活性(下文中有时称作“活性特殊点(activity specific point)”)的部分,并且在启动时,此活性特殊点表现出高的反应性,使得温度快速升高,由此周围的催化剂受到影响导致整个反应管中的催化剂失活(温度峰值衰减)。实际上,当通过常规启动开始反应并以可接受最大供应量或与其接近的供应量进行稳态操作时,反应产率降低约 4%,且失活的反应管的进口和出口之间的压差比正常反应管高 3 倍或 3 倍以上。在一年的稳态操作后,该失活的反应管仍保持在约 5%的比例(frequency)下。

相反,根据本发明的方法,当在丙烯供应量达到可接受的最大供应量的 30%之后,保持在 30%或更多但小于 80%(如保持在可接受最大供应量的 70%)期间的时间段为 20 小时或更长时,例如 10 天,没有反应管表现出上述非正常的温度升高。采用可接受最大供应量或与其接近的供应量的后续稳态操作进行一年导致:反应管进口和出口之间的压差和操作开始时相同,催化剂活性稳定而未遭受任何失活。与现有技术相比,反应产率提高大约 2%。这归功于提供了足够的时间段直到在接近可接受最大供应量下稳态操作,其使得活性特殊点消失而不影响周围的催化剂。

<附图说明>

图 1 是说明本发明的气相催化氧化方法中所采用的多管热交换反应器的一实施方式的剖面示意图，图 2 是说明本发明的多管热交换反应器中采用的折流板(baffle)的一实施方式的示意图，图 3 是与图 2 不同的折流板的另一实施方式的示意图，图 4 是与图 1 不同的在本发明气相催化氧化方法中采用的多管热交换反应器的另一实施方式的剖面示意图，图 5 是将图 4 所示的多管热交换反应器中的壳体分开的中间管板的放大的剖面示意图。

在此处，在图中参考标记 1b 和 1c 是反应管，2 是反应器，3a 和 3b 是环形导管，3a' 和 3b' 是环形导管，4a 是产物出口，4b 是原料供给进口，5a 和 5b 是管板，6a 和 6b 是开孔折流板，6a' 和 6b' 是开孔折流板，7 是循环泵，8a 和 8a' 是热介质供应管线，8b 和 8b' 是热介质排出管线，9 是中间管板，10 是热屏蔽板(heat shielding plate)，11、14 和 15 是温度计，12 是滞留空间(stagnation space)，及 13 是隔离杆(spacer rod)。

<具体实施方式>

下面详述本发明。

本发明的方法是使用至少一种选自丙烯、丙烷、异丁烯和(甲基)丙烯醛的待氧化的物质作为原料，采用填充有能实现气相催化氧化的催化剂的多管反应器，通过进行气相催化氧化反应用于生产(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯醛的方法，其特征在于，通过在反应启动的时候调节原料供应量提供足够的时间段直到在接近可接受最大供给量下稳态操作。

如该处所用，术语“可接受最大供应量”是指单位时间允许向反应器提供的原料的最大量。该值和反应器的生产量有关，并且在反应器的设计阶段确定。

在本发明中，如上所述，反应启动时，在供应量达到可接受最大供应量的 30%或更多之后，在 30%或更多但小于 80%，优选 50%或更多但小于 75%下，提供给反应器的原料的供应量保持至少 20 小时或更长，优选 24 小时或更长，但不大于 80 小时的一段时间。结果，可以发挥本发明的效果，并且即使用可接受的最大供应量操作也可以在提高产率下稳定生产(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯醛。

下面描述本发明中应用的反应体系、反应器、催化剂等。

(反应体系)

虽然在用于生产丙烯醛和丙烯酸工业方法中反应体系的代表可以为,例如单程(one-path)体系、未反应丙烯循环体系和燃烧废气循环体系,但本发明并不限于包括这三种体系的任何体系。

5 (1)单程体系:

在该体系中,在前阶段反应提供混合的丙烯、空气和水蒸汽以主要转化成丙烯醛和丙烯酸,未分离出口气体中的产物而将其供应到后阶段反应(主要将丙烯醛转化为丙烯酸)中。在此过程中,除了前阶段反应的出口气体,通常将在后阶段反应中需要的空气和蒸汽供应到后阶段反应中。

10 (2)未反应丙烯循环体系

在该体系中,将在后阶段反应获得的包含丙烯酸的反应产物气体引入丙烯酸收集设备,其中作为水溶液收集丙烯酸,将在丙烯酸收集设备中含有未反应丙烯的部分废气提供到前阶段反应中,借此循环部分未反应的丙烯。

15 (3)燃烧废气循环体系

在该体系中,将在后阶段反应获得的包含丙烯酸的反应产物气体引入丙烯酸收集设备,其中作为水溶液收集丙烯酸,将该收集设备中的全部废气燃烧和氧化以将包含未反应丙烯等的废气主要转化成二氧化碳和水,并将一部分这样得到的燃烧废气供应到前阶段反应中。

20 由于如在氧化反应中极大的放热量,为了在保护催化剂并通过精确控制催化剂的反应温度来保持催化剂高性能的同时增加反应器的生产量,通常采用多管反应器。

近年来,从丙烯生产的丙烯酸和从异丁烯生产的甲基丙烯酸(一起称为“(甲基)丙烯酸”)的产量随着需要的增长显著增加,并且在世界上建立了
25 大量的工厂,每个工厂每年的厂生产规模已经增加到10万吨或更多。作为增加的厂生产规模的结果,必须增加单个氧化反应器生产的量,结果,丙烷、丙烯或异丁烯的催化气相氧化反应器的负荷增加。因此,需要给予多管反应器更高的性能。

在本发明中,采用一种使用多管反应器用于待氧化的物质和含分子氧的气体的气相催化氧化的方法,该多管反应器具有:在反应管的纵向方向上,具有原料供应入口和产物出口的圆柱形反应器壳体,配置在圆柱形反
30

反应器壳体的外周、用于使热媒进入或离开圆柱形壳体的多根环形导管，将多根环形导管相互连接的循环装置，被反应器的多个管板固定并含有催化剂的多根反应管，和用于改变进入反应器壳体的热介质的方向的多个折流板，并且在上述反应管中填充了如 Mo-Bi 类催化剂和/或 Mo-V 类催化剂的氧化催化剂。

本发明是采用丙烯、丙烷、异丁烯或(甲基)丙烯醛，或其混合物作为待氧化的物质的气相催化氧化法，采用含分子氧的气体进行催化气相氧化以获得(甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸。(甲基)丙烯醛、(甲基)丙烯酸或两者是从丙烯、丙烷、异丁烯中获得的。(甲基)丙烯酸也从(甲基)丙烯醛中得到。

如此处所用，“工艺气”指与气相催化氧化反应有关的气体包括作为原料气的待氧化的物料和含有分子氧的气体，获得的产物等。“原料”指待氧化的物料。

(原料气组成)

主要将选自丙烯、丙烷、异丁烯和(甲基)丙烯醛中的至少一种待氧化的物质、含分子氧的气体和水蒸汽的气体混合物作为原料气引入在气相催化氧化中采用的多管反应器中。

在本发明中，在原料气中待氧化的物质的浓度为 6-10 mol%，氧为待氧化物质的浓度的 1.5-2.5 倍，水蒸汽为待氧化物质的 0.8-5 倍。引入的原料气分开在进入每根反应管时流经各反应管，并且在填充的氧化催化剂存在下进行反应。

(多管反应器)

根据采用多管反应器的本发明，气相催化氧化反应是采用分子氧或含分子氧的气体在复合氧化物催化剂存在下从选自丙烯、丙烷、异丁烯和(甲基)丙烯醛中的至少一种待氧化的物质生产(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯醛的广泛应用的方法。

在本发明中采用的多管反应器没有特别限制，可以是工业上应用的一种。

参考图 1 至图 5 描述本发明采用的多管反应器的一种实施方式。

(图 1)

图 1 是说明本发明的气相催化氧化方法中所采用的多管热交换反应器的一实施方式的剖面示意图。

在多管反应器的壳体 2 中, 反应管 1b 和 1c 固定在管板 5a 和 5b 上。原料供应入口(其为用于反应的原料气的进口)和产物出口(其为产物的出口)是 4a 和 4b。当工艺气和热介质的流动为逆流时, 工艺气的流动方向可以为任意方向, 由于在反应器壳体中热介质的流动方向由箭头所指向上, 4b 是图 1 中的原料供应入口。在反应器壳体的外周, 配置了用于使热介质进入的环形导管 3a。其压力由用于热介质的循环泵 7 升高的热介质从环形导管 3a 向上流经反应器的壳体, 其流动方向因多个交替设置的开孔折流板 6a(在靠近反应器壳体的中心具有孔)和开孔折流板 6b(放置 6b 以在反应器壳体和其周边间形成孔隙)而改变, 借此通过环形导管 3b 返回循环泵。吸收反应热的部分热介质经配置在循环泵 7 顶部的排出管用换热器(未示出)冷却, 通过热介质供应管线 8a 以再次引入反应器。通过调节从热介质供应管线 8a 引入的回流热介质的流量(flow rate)或温度以控制温度(基于温度计 14 探测的温度)来完成热介质温度的调节。

调节热介质的温度使得在热介质供应管线 8a 和热介质排出管线 8b 之间的温差为 1-10℃, 优选 2-6℃, 尽管该温差取决于所用催化剂的性能。

为了热介质向周边方向上的流动速度分布最小化, 优选在环形导管 3a 和 3b 内部的主板(body plate)部分上配置整流板(current plate)。采用多孔板或狭缝板 slit plate)作为整流板, 并且可以改变多孔板的开孔面积和狭缝以获得矫流(rectification)效果, 该矫流效果使得热介质在相同的流速下从整个周边进入。通过配置单个或多个温度计 15 可以监测环形导管(3a, 也优选 3b)内部的温度。

虽然在反应器壳体中配置的折流板数目没有特别限制, 但优选如通常情况下配置 3 块折流板(2 块 6a 型和 1 块 6b 型)。这些折流板的存在防止了热介质的向上流动, 并相对于反应管的轴向转变为横向方向, 借此使得热介质从周边集中到反应器壳体的中央, 然后在折流板 6a 的开孔处转向周边, 再到达壳体的外筒体(outer cylinder)。在折流板 6b 的周边热介质再次转向以汇集在中央, 然后向上通过管板 6a 的开孔沿反应器壳体的上管板 5a 向周边流动, 并流经环形导管 3b 以循环至泵。

温度计 11 安插在反应器中配置的多个反应管中, 信号传输至反应器的外部, 并记录在反应管轴向的催化剂层中的温度分布。在具有其中安插了温度计的多个反应管中, 单个温度计可以在管轴方向 5 至 20 个点测量温度。

(图 2、图 3: 折流板)

本发明采用的折流板可以是图 2 所示的任意断片式切割的环形折流板 (segment type chipped circular baffle)或是图 3 所示的盘片形折流板, 条件是折流板 6a 在靠近反应器壳体的中央具有开孔, 而折流板 6b 在其周边和壳体的外筒体之间形成间隙, 并且热介质在各个开孔转向以防止热介质的任何支流并改变流速。在两种类型的折流板中, 不改变热介质流动方向和反应管管轴之间的关系。

图 3 所示的盘形折流板作为普通折流板被广泛使用。折流板 6a 的中央开孔的面积优选为反应器壳体截面积的 5-50%, 更优选 10-30%。在折流板 6b 和反应器壳体主板 2 之间的间隙的面积优选为反应器壳体截面积的 5-50%, 更优选 10-30%。折流板(6a 和 6b)太低的开孔率(opening ratio)导致热介质的流路过长, 此流路过长引起环形导管(3a 和 3b)之间的压力损失增加, 该压力损失的增加使得热介质循环泵 7 的功率增加。折流板太高的开孔率导致反应管(1c)的数量增加。

虽然各个折流板之间的距离(折流板 6a 和 6b 之间的距离以及折流板 6a 和管板 5a、5b 之间的距离)一般是相等的, 但不一定是相等的。可以适当调节以确保获得由反应管中产生的氧化反应热决定的所需热介质流量, 并且热介质压力损失小。

(图 4)

图 4 是其中反应器壳体被中间管板 9 分开的多管反应器的剖面示意图, 本发明的气相催化氧化法也包含采用这种类型的反应器的方法。在由分隔形成的各个空间中, 循环各自的热介质并分别控制温度。虽然原料气体可以经 4a 或 4b 引入, 但在图 4 中由于热介质在反应器壳体中的流动方向由箭头向上指出, 因此 4b 是原料供应入口, 其使得原料工艺气的流动与热介质逆流。在反应器中经原料供应入口 4b 引入的原料气体在反应管中相继反应。

由于在图 4 所示的多管反应器中被中间管板 9 分开的上部和下部区域(图 4 中的区域 A 和区域 B)间的热介质温度不同, 反应器的内部有下列三种情况: 1)其中全部填充相同的催化剂, 并在反应管的原料气体进口和出口之间温度不同下进行反应的情况, 2)其中在原料气体的进口填充催化剂, 但在出口不填充催化剂并使其空出或用没有反应活性的惰性物质填充以使反应产物快速冷却的情况, 3)其中在原料气体的进口和出口填充不同的催化剂,

在其之间的区域不填充催化剂并使其空出或用没有反应活性的惰性物质填充以使反应产物快速冷却的情况。

例如，在图 4 所示的本发明采用的多管反应器中，经原料供应进口 4b 引入丙烯、丙烷或异丁烯的气体混合物，首先在用于前阶段反应的第一阶段(反应管中的 A 区)中转化为(甲基)丙烯醛，然后在用于后阶段反应的第二阶段(反应管中的 B 区)中氧化(甲基)丙烯醛以生产(甲基)丙烯酸。在此实例中，反应管的第一阶段(以下有时称为“前阶段”)和第二阶段(以下有时称为“后阶段”)填充有不同的催化剂，其控制在不同的温度以在最佳条件下进行反应。优选在前阶段和后阶段之间配置中间管板的区域填充不参与反应的惰性物质。

(图 5)

图 5 中显示了放大的中间管板。当将前阶段和后阶段控制在不同的温度下时，超过 100℃ 的温度差异引起由较高温度的热介质向较低温度热介质的不可忽略的热传导，其导致较低温度侧的反应温度精度下降。在此情况下，要求绝热用来防止中间管板上部和下部区域之间的热传导。在图 5 中显示了采用绝热板的情况，在中间管板上部或下部大约 10cm 的位置配置两块或三块绝热板 10 以形成滞留区段 12，在该滞留区段中没有流动但充满热介质，借此获得优选的绝热效果。绝热板 10 通过如隔离杆 13 固定在中间管板 9 上。

尽管在图 1 和图 4 中，反应器壳体中的热介质的流动方向由箭头显示向上，当本发明也可以采用相反的方向。关于热介质的循环方向的确定，必须注意防止可能存在于反应器壳体 2 和循环泵 7 的上边的气体，通常为惰性气体如氮气，迁移进入热介质流中，当热介质向上流动(图 1)时，在循环泵上方区域的任何气体迁移都可能引起循环泵中的气蚀，该气蚀可导致最坏的后果如泵的崩解。当热介质向下流动，在反应器壳体的顶部发生气体迁移而在壳体的上方区域中形成气相滞留，该气相滞留阻碍热介质冷却在此气体滞留区周围的反应管的上部分。

为了防止形成这样的气体滞留，应配置排气管线以用热介质替代气体层中的气体。为此，当热介质向上流动时(图 1)，增加在热介质供应管线 8a 中的热介质压力并将热介质排出管线 8b 放置得尽可能高，借此增加壳体中的压力。优选热介质排出管线位于管板 5a 的上方。

在用含分子氧的气体氧化丙烯、丙烷或异丁烯的多管反应器中，当采用如图 1 所示的多管反应器且工艺气向下流动，即从 4b 引入原料气体，从 4a 输出产物时，则在反应器的产物出口附近所需产物(甲基)丙烯醛的浓度变高，其中反应热加热该反应器也升高了工艺气的温度。因此，在这种情况下，优选沿图 1 所示的反应器的 4a 配置换热设备以充分冷却工艺气，借此防止(甲基)丙烯醛的任何自氧化。

同样当采用如图 4 所示的多管反应器且工艺气向下流动，即从 4b 引入原料气体，从 4a 输出产物时，则在第一阶段反应(反应管中的 A 区)的终点、中间管板 9 的附近所需产物(甲基)丙烯醛的浓度变高，其中反应热加热也升高了工艺气的浓度。当只在第一阶段(反应管中的 A 区：6b-6a-9)填充催化剂时，则在反应管 1b、1c 的第二阶段(反应管中的 B 区：9-5b)不进行反应，其中用流经壳体侧面上的通道的热介质冷却工艺气，借此防止(甲基)丙烯醛的任何自氧化。在这种情况下，优选在反应管 1b、1c 中的 B 区(9h 和 5b 之间)不填充催化剂并使其空出或用不具有反应活性的固体填充。为了改善传热分布优选后者。

同样当用不同的催化剂填充图 4 所示的多管反应器的第一阶段(反应管中的 A 区：5a-6a-6b-6a-9)和第二阶段(反应管中的 B 区：9-6a'-6b'-6a'-5b)以在第一阶段从丙烯、丙烷或异丁烯获得(甲基)丙烯醛，及在第二阶段获得(甲基)丙烯酸，在第一阶段的催化剂层温度高于第二阶段的催化剂层温度。通常，在第一阶段反应终点 (6a-9)和第二阶段反应起点(9-6a')附近温度变高，其中优选不进行反应且用流经壳体侧面上的通道的热介质冷却工艺气，借此防止(甲基)丙烯醛的任何自氧化。在这样的情况下，在中间管板 9 附近提供了一区段(反应管 1b、1c 中的 6a-9-6a')，该区段不填充催化剂并使其空出或者用不具有反应活性的固体进行填充。为了改善传热分布优选后者。

25 (反应管直径)

影响气体线速度的反应管的内径极其重要，因为在氧化反应器中含有氧化催化剂的反应管内部是在气相中，而且也因为气体线速度因催化剂的阻力受到限制，因此管中的传热系数是最低的并使传热为速度控制。

30 本发明的多管反应器的反应管的内径可取决于反应热的量和反应管中催化剂的粒度而变化，优选该粒度为 10-50mm，更优选 20-30mm。反应管太小的内径引起待填充的催化剂的量减少，其导致相对于要求的催化剂的

量,反应管的数量增加,使得因生产反应器时劳动力增加而要求高的生产成本,其从工业效益的观点看是不利的。另一方面,相对应所要求的催化剂的量,反应管太大的内径使得反应器的表面积下降,导致用于除去反应热的传热面积下降。

5 (催化剂)

作为在用于生产(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯醛的气相催化氧化中采用的催化剂,有用于第一阶段反应将烯烃转化为不饱和醛或不饱和酸的催化剂和用于第二阶段反应将不饱和醛转化为不饱和酸的催化剂。

在上述气相催化氧化反应中,主要用于生产丙烯醛的在第一阶段反应
10 中(用于将烯烃转化为不饱和醛或不饱和酸的反应)采用的 Mo-Bi 类复合氧化催化剂可以是例如由下式(I)表示的催化剂:

式(I)



在上述式(I)中,A表示至少一种选自镍和钴的元素,B表示至少一种
15 选自钠、钾、铷、铯和铊的元素,C表示至少一种选自碱土金属的元素,D表示至少一种选自磷、碲、铋、锡、铈、铅、铟、锰、砷、硼和锌的元素,E表示至少一种选自硅、铝、钛和锆的元素,及O代表氧。同样,a、b、c、d、e、f、g、h、i和x分别表示Mo、W、Bi、Fe、A、B、C、D、E和O的原子比,其中,当a是12时,b是0至10,c是0至10(优选0.1至10),
20 d是0至10(优选0.1至10),e是0至15,f是0至10(优选0.001至10),g是0至10,h是0至4,i是0至30,x是根据各元素的氧化态而确定的值。

在上述的气相催化氧化反应中,用于氧化丙烯醛以生产丙烯酸的在第二阶段反应中(用于将不饱和醛转化为不饱和酸的反应)采用的 Mo-V 类复合
25 氧化催化剂可以是例如由下式(II)表示的催化剂:

式(II)



在上述通式(II)中,x表示至少一种选自Mg、Ca、Sr和Ba的元素,Y表示至少一种选自Ti、Zr、Ce、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Nb、Sn、Sb、
30 Pb和Bi的元素,及O表示氧,a、b、c、d、e、f和g分别表示Mo、V、W、Cu、X、Y和O的原子比,其中,当a是12时,b是2至14,c是0

至 12, d 是 0 至 6, e 是 0 至 3, f 是 0 至 3, g 是根据各元素的氧化态而确定的值。

上述催化剂可以通过如 JP-A-63-54942、JP-B-6-13096 和 JP-B-6-38918 中描述的方法制备。

- 5 用于本发明的催化剂可以是通过挤出成型法或片压成型法获得的成型(molded)催化剂, 或者可以是通过使由复合氧化物组成的催化剂成分承载在惰性载体如碳化硅、氧化铝、氧化锆和氧化钛等上制成的承载(supported)催化剂。

- 10 对用于本发明的催化剂的形状没有特别限定。其形状可以为任何形状, 例如球形、柱形、圆筒形、星形、环形或不规则形状。

(稀释剂)

上述催化剂可以和作为稀释剂的惰性物质一起以混合物来使用。

- 15 只要在反应条件下惰性物质是稳定的, 且和原料物质或产物没有反应性, 对该惰性物质没有特别限定, 优选用作催化剂载体的物质, 如氧化铝、碳化硅、二氧化硅、氧化锆、氧化钛等。

和催化剂一样, 对稀释剂的形状没有特别限定, 且可以为任何形状, 例如球形、柱形、圆筒形、星形、环形、片形和网形或不规则形状。稀释剂的尺寸可以考虑反应管的直径和压力损失来确定。

根据需要的催化剂活性可适当确定作为稀释剂的惰性物质的量。

- 20 (催化剂层, 活性的调节等)

可以改变反应管中催化剂层的活性。

- 25 作为用于在反应管中改变催化剂层活性的调节方法, 可以是例如调节催化剂的成分以给出具有不同活性的催化剂以便用于各催化剂层的方法, 或者用惰性物质颗粒和催化剂颗粒混合以稀释催化剂, 借此调节各催化剂层的活性的方法。

- 30 在后一方法的典型实例中, 催化剂层由两层组成, 即低活性层和高活性层, 该低活性层为反应管中原料气进口的催化剂层, 其中含有较高水平的惰性物质颗粒且该惰性物质颗粒的量(质量比)可以占催化剂的如 0.3-0.7, 以及该高活性层为反应管出口的催化剂层, 其中填充了该比值低至 0-0.5 的或者未被稀释的催化剂。

虽然在多管反应器的管轴方向中形成的催化剂层的数目没有特别限

定。由于如果有许多催化层，但由于催化层太多会导致需要大量人工用于填充催化剂，因此通常催化层的数目为 1-10。各催化层的最佳长度可以根据催化剂的类型、催化层的数目、反应条件等而改变，并且可适当确定该长度使得本发明的最大效应得到发挥。

5 下面说明本发明的辅助方面。

(用于生产丙烯酸或丙烯酸酯的步骤)

用于生产丙烯酸的步骤，例如可以是下面所示的步骤(i)至(iii)。在所有步骤中，采取上述技术。

(i) 提供了用于进行丙烯、丙烷和/或丙烯醛的催化气相氧化的氧化步
10 骤，用于将氧化步骤得到的含有丙烯酸的气体与水接触以收集丙烯酸为丙
烯酸的水溶液的收集步骤，采用合适的萃取溶剂用于从此丙烯酸水溶液中
萃取丙烯酸的萃取步骤，并从溶剂中后续分离丙烯酸，接着是纯化步骤，
然后将含有丙烯酸 Michael 加成物和各步骤中使用的阻聚剂的高沸点流体
作为原料提供给分解反应塔以回收有价值的物质(如丙烯酸)，并且将该有价
15 值的物质提供至收集步骤或后来的步骤的任意步骤中。

(ii) 提供了用于进行丙烯、丙烷和/或丙烯醛的催化气相氧化以生产丙
烯酸的氧化步骤，用于将含有丙烯酸的气体与水接触以收集丙烯酸为丙
烯酸的水溶液的收集步骤，用于在共沸蒸馏塔中共沸溶剂存在下蒸馏该丙
烯酸水溶液以从塔底收集粗丙烯酸的共沸分离步骤，然后是用于除去乙酸的
20 乙酸分离步骤，接着是用于除去高沸点杂质的纯化步骤，然后将含有丙
烯酸 Michael 加成物 and 这些步骤中使用的阻聚剂的高沸点流体作为原料提供
给分解反应塔以回收有价值的物质(如丙烯酸)，并且将该有价值的物质提供
至收集步骤或后来的步骤的任意步骤中。

(iii) 提供了用于进行丙烯、丙烷和/或丙烯醛的催化气相氧化以生产丙
25 烯酸的氧化步骤，用于将含有丙烯酸的气体与有机溶剂接触以收集丙烯酸
为丙烯酸的有机溶液同时除去水、乙酸等的收集/分离步骤，从该丙烯酸的
有机溶液中分离丙烯酸的分离步骤，其中将含有这些步骤中使用的阻聚剂、
有机溶剂和丙烯酸 Michael 加成物的高沸点流体作为原料提供给分解反应
塔以回收有价值的物质(如丙烯酸)，并且将该有价值的物质提供至收集步骤
30 或后来的步骤的任意步骤中的步骤，以及用于纯化一部分有机溶剂的步骤。

例如，用于生产丙烯酸酯的步骤由以下步骤组成：采用有机酸或阳离

子交换树脂作为催化剂用于将丙烯酸和醇反应的酯化反应步骤，和用于进行萃取、蒸发和蒸馏(各自为单元操作)以便浓缩在反应中获得的粗丙烯酸酯的纯化步骤。根据在酯化反应中作为原料的丙烯酸和醇的比率、用于酯化反应的催化剂的类型、或原料的物理性质、反应副产物和丙烯酸酯来适当选择每种单元操作。通过各个单元操作，在丙烯酸酯纯化塔中得到产物。可以将纯化塔的塔底流体作为含有 Michael 加成物和各生产步骤中使用的聚合抑制剂的高沸点流体提供至分解反应塔，或者返回工艺中借此回收有价值的物质，该 Michael 加成物的主要成分为丙烯酸酯、 β -丙烯酰氧基丙酸酯(β -acryloxypropionates)、 β -烷氧基丙酸酯、 β -羟基丙酸酯。

10 在丙烯酸或丙烯酸酯(其为易聚合的化合物)的生产中，采用聚合抑制剂以在生产期间抑制聚合物的形成。

通常，该聚合抑制剂可以是，例如，丙烯酸铜类、二硫代氨基甲酸铜类、苯酚类化合物、吩噻嗪类化合物等。二硫代氨基甲酸铜类可以是，例如，二烷基二硫代氨基甲酸铜如二甲基二硫代氨基甲酸铜、二乙基二硫代氨基甲酸铜、二丙基二硫代氨基甲酸铜、二丁基二硫代氨基甲酸铜等；环亚烷基二硫代氨基甲酸铜如亚乙基二硫代氨基甲酸铜(copper ethylene dithiocarbamate)、四亚甲基二硫代氨基甲酸铜(copper tetramethylene dithiocarbamate)、五亚甲基二硫代氨基甲酸铜(copper pentamethylene dithiocarbamate)、六亚甲基二硫代氨基甲酸铜(copper hexamethylene dithiocarbamate)等；和环氧二亚烷基二硫代氨基甲酸铜如氧联二亚乙基二硫代氨基甲酸铜(copper oxydiethylene dithiocarbamate)等。苯酚类化合物可以是，例如，氢醌、对甲氧基苯酚(methoquinone)、连苯三酚、邻苯二酚(cathecol)、间苯二酚、苯酚、甲酚等。吩噻嗪类化合物的例子可以是，例如，吩噻嗪、双-(α -甲基苄基)吩噻嗪、3,7-二辛基吩噻嗪、双-(α -二甲基苄基)吩噻嗪等。

25 虽然在一些方法中包含非上面列出的物质，但它们的类型显然对本发明没有影响。

可以在各种应用中采用这样得到的丙烯酸或丙烯酸酯。通常，其可用于高吸收树脂、凝结剂、压敏粘合剂、油漆、粘合剂、纤维改性剂等。

30 <实施例>

在下列实施例和对比实施例中进一步描述本发明，其不意图限制本发

明。

[实施例 1]

(催化剂)

在加热下将 94 质量份仲钼酸铋溶于 400 质量份纯水中。另一方面，在
5 加热下将 7.2 质量份硝酸铁，25 质量份硝酸钴和 38 质量份硝酸镍溶于 60 质量份纯水。在充分搅拌下混合这些溶液以获得浆液(slurry solution)。

然后，在加热下将 0.85 质量份硼砂和 0.36 质量份硝酸钾溶于 40 质量
份纯水中，再加入到上述浆料，接着加入 64 质量份粒状二氧化硅并进行搅
拌。然后，加入 58 质量份预先与 0.8 质量%镁共混的碱式碳酸铋并进行搅
10 拌混合，将此浆料加热干燥，然后在空气气氛中在 300℃下热处理 1 小时，
将得到的粒状固体用成型机压片成型为直径为 5mm 和高度为 4mm 的片，
再在 500℃下煅烧 4 小时以获得前阶段的催化剂。

这样得到的前阶段催化剂是具有组成比(composition ratio)的钼-铋类复
合氧化物催化剂粉末，该催化剂粉末的通式为
15 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_5\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{Mg}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{K}_{0.1}\text{Si}_{24}\text{O}_x$ (氧的组成比 x 是根据每种金属的
氧化态而确定的值)。

(从丙烯中生产丙烯酸和丙烯醛)

在本实施例中，采用与图 1 相同的多管反应器。

通常，采用反应壳体(内径为 4,500mm)具有 10,000 根不锈钢制反应管
20 (每根长为 3.5m，内径为 27mm)的多管反应器。沿具有开孔的开孔盘形折流
板 6a 的中心开孔区域中不设置反应管，该开孔靠近反应器的壳体中央。这
些折流板由开孔盘形折流板 6a(每个具有靠近反应器壳体中央的开孔)和开
孔盘形折流板 6b 组成，该折流板 6b 在周边和反应器之间形成间隙，以
6a-6b-6a 的次序等间隔安置这些折流板，每个折流板的开孔率为 18%。

25 通过将上述的前阶段催化剂和二氧化硅制成的球(每个都不具有活性
且直径为 5mm)混合以调节催化活性得到待填充在各反应管中的催化剂，并
且以这样方式的填充使得从反应管的进口催化活性比变为 0.5、0.7 和 1，从
而形成三层催化剂层。

(启动方法)

30 作为无机混合盐的热介质(NITER)通过反应器壳体侧面以将温度保持
在 330℃。在供应丙烯之前，将 1845Nm³/hr 的氧气、8241Nm³/hr 的氮气和

1107Nm³/hr 的水蒸汽提供给反应器, 然后确保催化剂层的温度和 NITER 的温度差不多相同, 之后开始供给丙烯。

在开始之后 2 小时丙烯供应达到 340Nm³/hr, 然后供应量以每小时 50 Nm³/hr 增加以在开始之后约 11 小时达到 775 Nm³/hr(相应于最大供应量的约 5 70%)。将 NITER 的温度在 330℃ 保持 12 小时。

然后在约 70 分钟内增加丙烯供应量直到达到 830 Nm³/hr(相应于最大供应量的 75%)。将 NITER 的温度在 331℃ 保持 24 小时。

然后在约 200 分钟内增加丙烯供应量直到达到 996 Nm³/hr(相应于最大供应量的 90%), 且 NITER 的温度在 333℃ 保持 4 小时, 接着在约 130 分钟 10 升高至 1107 Nm³/hr(相应于最大供应量的 100%), 且将 NITER 的温度设定在 335℃ 用于转换至稳态操作。

此时, 原料气体组合物由 9mol% 丙烯、15 mol% 氧气、9 mol% 水蒸汽、67 mol% 氮气组成, 压力为 75kPa(表压), 气体供应量为 12300Nm³/hr。

(稳态操作)

15 当用于长时间操作时, 调节 NITER 的稳定使得丙烯的转化百分数为 97%。一年后 NITER 的温度为 337℃。在此期间, 丙烯醛和丙烯酸의 总收率为 92%。

该稳态操作一年后, 打开反应器并以几乎相同的径向角度从靠近反应器壳体中央的区域、靠周边处和壳体内中间区段处移出总共 84 根反应管, 20 并粗视检查, 各个取出的催化剂中没有观察到异常。

(对比实施例)

除了在开始之后在 15 个小时之内设定丙烯供应量在 1107 Nm³/hr(相应于最大供应量的 100%), 进行与实施例 1 相同的包括稳态操作的步骤。NITER 的温度以相应于实施例 1 中最大供应量比率时的温度为目标。

25 一旦丙烯供应量超过 900 Nm³/hr, 催化剂层的温度就不能再保持在恒定值。由于 NITER 的温度要保持在规定温度变得不可能, 设定低 1-2℃ 的温度。在丙烯供应量变为 1107 Nm³/hr 及催化剂层的温度变为稳定之后, 将 NITER 的温度设定在 335℃ 以中止启动操作。

在稳态下丙烯的转化百分数不高于 96.5%, 丙烯醛和丙烯酸的总收率是 30 89%。

由于在稳态操作期间丙烯的转化百分数低, 因此在一个月后中断操作,

打开反应器，移出反应管并以上述实施例 1 相同的方式进行检查。作为检查的结果，从靠近反应管中心和靠近反应器周边的反应管中取出的催化剂表现出粗视可观察到的失活(状态与失活催化剂经验上所表现的色泽和形状(收缩)相同)。

5

虽然已经参考其具体的实施方式详细描述了本发明，但在不偏离本发明的实质和范围下可以对其进行各种变化和更改，这对于本领域的技术人员来说是显而易见的。

本申请以 2004 年 5 月 26 日提交的日本专利申请(专利申请号：
10 No.2004-155840)为基础，在此引入该申请的全部内容作为参考。

<工业实用性>

根据本发明的方法，在以接近反应器可接受的最大供应量提供原料时，可以在较高的产率下并更稳定地生产 (甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯醛。所得的
15 丙烯酸和丙烯醛可以用于高吸收树脂、凝结剂、压敏粘合剂、油漆、粘合剂、纤维改性剂等。

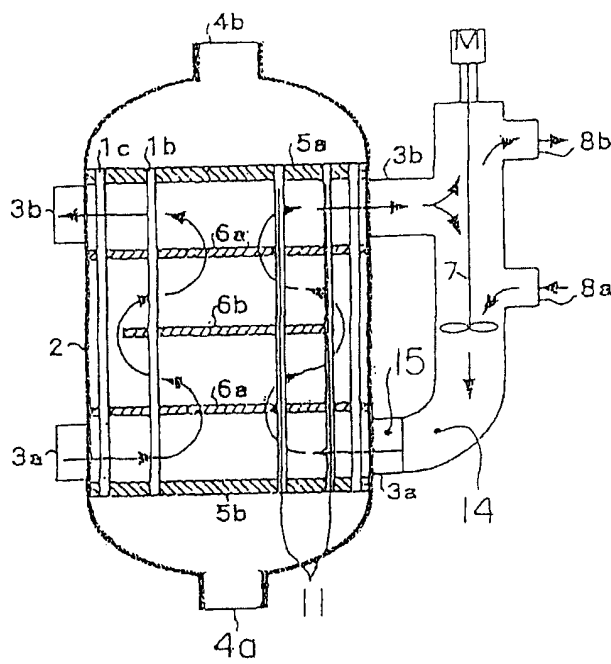


图 1

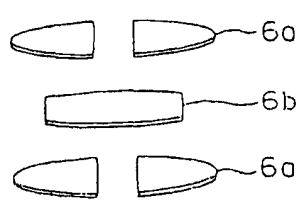


图 2

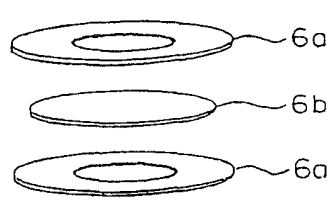


图 3

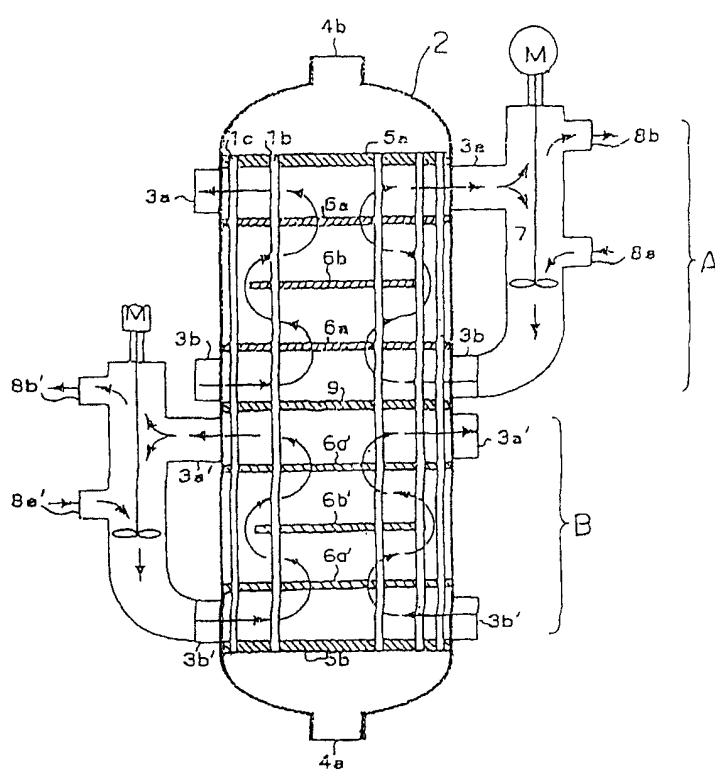


图 4

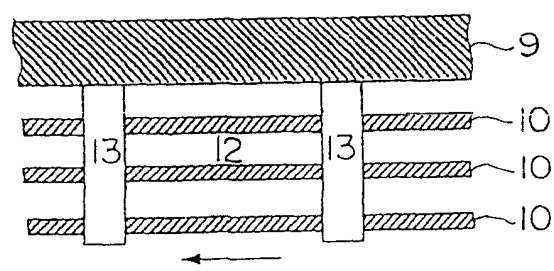


图 5