



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117396457 A

(43) 申请公布日 2024.01.12

(21) 申请号 202280036474.4

(22) 申请日 2022.05.24

(30) 优先权数据

2021-087587 2021.05.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.11.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/021177 2022.05.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/250030 JA 2022.12.01

(71) 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 马场启辅

(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.

C07C 57/055 (2006.01)

权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸中的一者或两者的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸中的一者或两者的制造方法,是使用了在内部具备反应管的热交换型反应器,一边使热介质在上述反应管的外侧流通一边通过供给到上述反应管的原料的氧化反应来制造(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸中的一者或两者的方法,上述反应管在反应管的长边方向具备*i*层每单位体积的催化剂填充量不同的多个催化剂层,这里,*i*为2以上的整数,上述氧化反应中满足式(1)。 $\xi \leq 0.275 (\text{mol} \cdot \text{K} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{W}^{-1}) \dots (1)$ 其中, ξ 为式

$$(AAA) \quad \xi = F \times \frac{(m1/\sum_{j=1}^i m_j)}{(U \times A)} \dots (*) \quad (AAA)$$

1. 一种(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸中的一者或两者的制造方法,是使用在内部具备反应管的热交换型反应器,一边使热介质在所述反应管的外侧流通一边通过供给到所述反应管的原料的氧化反应来制造(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸中的一者或两者的方法,

所述反应管在反应管的长边方向具备*i*层每单位体积的催化剂填充量不同的多个催化剂层,这里,*i*为2以上的整数,

所述氧化反应中满足式(1),

$$\xi \leq 0.275 (\text{mol} \cdot \text{K}/\text{h}/\text{W}) \cdots (1)$$

其中,

$$\xi = F \times \left(m_1 / \sum_{j=1}^i m_j \right) / (U \times A) \cdots (*)$$

式(*)中, m_1 为从所述反应管的原料入口侧起第1层的催化剂层中的催化剂填充量, m_j 为从所述反应管的原料入口侧起第*j*层的催化剂层中的催化剂填充量,*j*为1~*i*的整数,*F*为所述原料向所述反应管的供给量,*A*为从所述反应管的原料入口侧起第1层的催化剂层相接的反应管的内表面积,*U*为以所述反应管中所述第1层的催化剂层和所述热介质这两者相接的部分的内表面积为基准的总传热系数,所述催化剂填充量的单位是kg,所述供给量的单位是mol/h,所述内表面积的单位是 m^2 ,所述总传热系数的单位是 $\text{W}/\text{m}^2/\text{K}$ 。

2. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,所述氧化反应中进一步满足式(1'),

$$0.002 \leq \xi \leq 0.275 (\text{mol} \cdot \text{K}/\text{h}/\text{W}) \cdots (1')$$

3. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,所述氧化反应中进一步满足式(1''),

$$\xi \leq 0.24 (\text{mol} \cdot \text{K}/\text{h}/\text{W}) \cdots (1'')$$

4. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,所述氧化反应中进一步满足式(2),

$$0.25 \leq \tau \leq 0.5 \cdots (2)$$

其中,

$$\tau = m_1 / \sum_{k=1}^i m_k \cdots (**)$$

式(**)中, m_1 为从所述反应管的原料入口侧起第1层的催化剂层中的催化剂填充量, m_k 为从所述反应管的原料入口侧起第*k*层的催化剂层中的催化剂填充量,*k*为1~*i*的整数,所述催化剂填充量的单位是kg。

5. 根据权利要求4所述的制造方法,其中,所述氧化反应中进一步满足式(2'),

$$0.26 \leq \tau \leq 0.5 \cdots (2')$$

6. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,所述反应管所具备的催化剂层的数量*i*为2~4。

7. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,所述*U*为40~400 $\text{W}/\text{m}^2/\text{K}$ 。

8. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,所述*U*为50~300 $\text{W}/\text{m}^2/\text{K}$ 。

9. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,所述*F*为1~20mol/h。

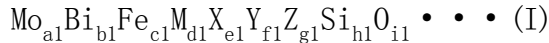
10. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,所述*F*为2.5~15 $\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

11. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,所述*A*为0.03~0.6 m^2 。

12. 根据权利要求1~11中任一项所述的制造方法,其中,所述原料为选自丙烯、异丁烯、叔丁醇和甲基叔丁基醚中的至少1种,所述(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸中的一者或两者为(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸。

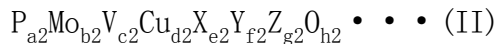
13. 根据权利要求1~11中任一项所述的制造方法,其中,所述原料为(甲基)丙烯醛,所述(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸中的一者或两者为(甲基)丙烯酸。

14. 根据权利要求12所述的制造方法,其中,所述催化剂层中使用具有式(I)表示的组成的催化剂,



式(I)中,Mo、Bi、Fe、Si和O分别表示钼、铋、铁、硅和氧,M表示选自钴和镍中的至少1种元素,X表示选自铬、铅、锰、钙、镁、铈、银、钡、锡、钽和铊中的至少1种元素,Y表示选自磷、硼、硫、硒、碲、钽、钨、铋和钛中的至少1种元素,Z表示选自锂、钠、钾、铷、铯和铊中的至少1种元素,a₁、b₁、c₁、d₁、e₁、f₁、g₁、h₁和i₁表示各元素的原子比率,a₁=12时,b₁=0.01~3,c₁=0.01~5,d₁=1~12,e₁=0~8,f₁=0~5,g₁=0.001~2,h₁=0~20,i₁为满足所述元素的原子价所需的氧的原子比率。

15. 根据权利要求13所述的制造方法,其中,所述催化剂层中使用具有式(II)表示的组成的催化剂,



式(II)中,P、Mo、V、Cu和O分别表示磷、钼、钒、铜和氧,X表示选自铋、铋、砷、锗、锆、碲、银、硒、硅、钨和硼中的至少1种元素,Y表示选自铁、锌、铬、镁、钽、钴、锰、钡、镓、铈和镧中的至少1种元素,Z表示选自钾、铷、铯和铊中的至少1种元素,a₂、b₂、c₂、d₂、e₂、f₂、g₂和h₂表示各元素的原子比率,b₂=12时,a₂=0.5~3,c₂=0.01~3,d₂=0.01~2,e₂=0~3,f₂=0~3,g₂=0.01~3,h₂为满足所述元素的原子价所需的氧的原子比率。

(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸中的一者或两者的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸中的一者或两者的制造方法。

[0002] 本申请基于2021年5月25日在日本申请的日本特愿2021—087587号要求优先权,并将其内容援引于此。

背景技术

[0003] 一般而言,通过氧化反应来制造(甲基)丙烯醛、(甲基)丙烯酸时,产生的反应热大,因此广泛使用使热介质在反应管的外侧流通而进行反应的热交换型反应器。但是,热介质的流动在反应器内不均匀,因此反应器内的热介质温度产生很大偏差。在存在于热介质温度高的区域的反应管的内部,由于反应过度进行而产生副产物,或者发生局部的催化剂劣化,由此目标产物的选择率降低。另外,有时由于产生反应器的除热能力以上的反应热而引起反应失控。

[0004] 作为针对这样的热交换型反应器内的热介质温度的偏差的措施,例如专利文献1中示出了如下方法:在使用具备至少具有填充了催化剂的催化剂层的多根反应管的多管式热交换器型反应器的气相氧化反应中,考虑到热介质的热量平衡而设定有关原料气体流量和反应器的除热能力的条件。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2010—132584号公报

发明内容

[0008] 然而,仅着眼于热介质的热量平衡而设定条件时,无法填充反应管所需的催化剂量,无法实现目标生产量,或者反应器的连续运转期间有可能变短。或者,反应器相对于目标产物的生产量成为过大的设备,制造成本有可能增大。

[0009] 因此,本发明的课题之一在于通过防止热交换型反应器中的反应失控且抑制反应的过度进行、局部的催化剂劣化而以高选择率制造(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸中的一者或两者。应予说明,“(甲基)丙烯醛”为丙烯醛和甲基丙烯醛的通称,“(甲基)丙烯酸”为丙烯酸和甲基丙烯酸的通称。

[0010] [1]:一种(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸中的一者或两者的制造方法,是使用在内部具备反应管的热交换型反应器,一边使热介质在上述反应管的外侧流通一边通过供给到上述反应管的原料的氧化反应来制造(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸中的一者或两者的方法,

[0011] 上述反应管在反应管的长边方向具备*i*层每单位体积的催化剂填充量不同的多个催化剂层,这里,*i*为2以上的整数,

[0012] 上述氧化反应中满足式(1)。

[0013] $\xi \leq 0.275 (\text{mol} \cdot \text{K}/\text{h}/\text{W}) \cdots (1)$

[0014] 其中,

$$[0015] \quad \xi = F \times \left(m_1 / \sum_{j=1}^i m_j \right) / (U \times A) \cdots (*)$$

[0016] 式(*)中, m_1 为从上述反应管的原料入口侧起第1层的催化剂层中的催化剂填充量(kg), m_j 为从上述反应管的原料入口侧起第j层的催化剂层中的催化剂填充量(kg), j 为1~ i 的整数, F 为上述原料向上述反应管的供给量(mol/h), A 为从上述反应管的原料入口侧起第1层的催化剂层相接的反应管的内表面积(m^2), U 为以上述反应管中上述第1层的催化剂层和上述热介质这两者相接的部分的内表面积为基准的总传热系数($W/m^2/K$)。

[0017] [2]:根据[1]所述的制造方法,其中,上述氧化反应中进一步满足式(1')。

$$[0018] \quad 0.002 \leq \xi \leq 0.275 (\text{mol} \cdot \text{K}/\text{h}/\text{W}) \cdots (1')$$

[0019] [3]:根据[1]或[2]所述的制造方法,其中,上述氧化反应中进一步满足式(1'')。

$$[0020] \quad \xi \leq 0.24 (\text{mol} \cdot \text{K}/\text{h}/\text{W}) \cdots (1'')$$

[0021] [4]:根据[1]~[3]中任一项所述的制造方法,其中,上述氧化反应中进一步满足式(2)。

$$[0022] \quad 0.25 \leq \tau \leq 0.5 \cdots (2)$$

[0023] 其中,

$$[0024] \quad \tau = m_1 / \sum_{k=1}^i m_k \cdots (**)$$

[0025] 式(**)中, m_1 为从上述反应管的原料入口侧起第1层的催化剂层中的催化剂填充量(kg), m_k 为从上述反应管的原料入口侧起第k层的催化剂层中的催化剂填充量(kg), k 为1~ i 的整数。

[0026] [5]:根据[4]所述的制造方法,其中,上述氧化反应中进一步满足式(2')。

$$[0027] \quad 0.26 \leq \tau \leq 0.5 \cdots (2')$$

[0028] [6]:根据[1]~[5]中任一项所述的制造方法,其中,上述反应管所具备的催化剂层的数量 i 为2~4。

[0029] [7]:根据[1]~[6]中任一项所述的制造方法,其中,上述 U 为40~400($W/m^2/K$)。

[0030] [8]:根据[1]~[7]中任一项所述的制造方法,其中,上述 U 为50~300($W/m^2/K$)。

[0031] [9]:根据[1]~[8]中任一项所述的制造方法,其中,上述 F 为1~20(mol/h)。

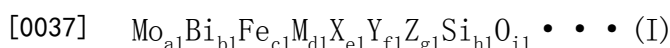
[0032] [10]:根据[1]~[9]中任一项所述的制造方法,其中,上述 F 为2.5~15(mol/h)。

[0033] [11]:根据[1]~[10]中任一项所述的制造方法,其中,上述 A 为0.03~0.6(m^2)。

[0034] [12]:根据[1]~[11]中任一项所述的制造方法,其中,上述原料为选自丙烯、异丁烯、叔丁醇和甲基叔丁基醚中的至少1种,上述(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸中的一者或两者为(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸。

[0035] [13]:根据[1]~[11]中任一项所述的制造方法,其中,上述原料为(甲基)丙烯醛、上述(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸中的一者或两者为(甲基)丙烯酸。

[0036] [14]:根据[12]所述的制造方法,其中,上述催化剂层中使用具有式(I)表示的组成的催化剂。



[0038] 式(I)中,Mo、Bi、Fe、Si和O分别表示钼、铋、铁、硅和氧。M表示选自钴和镍中的至少1种元素。X表示选自铬、铅、锰、钙、镁、铈、银、钡、锡、钼和锌中的至少1种元素。Y表示选自磷、硼、硫、硒、碲、铈、钨、铟和钛中的至少1种元素。Z表示选自锂、钠、钾、铷、铯和铊中的至少1种元素。a1、b1、c1、d1、e1、f1、g1、h1和i1表示各元素的原子比率,a1=12时,b1=0.01~3,c1=0.01~5,d1=1~12,e1=0~8,f1=0~5,g1=0.001~2,h1=0~20,i1为满足上述元素的原子价所需的氧的原子比率。

[0039] [15]根据[13]所述的制造方法,其中,上述催化剂层中使用具有式(II)表示的组成的催化剂。

[0040] $P_{a2}Mo_{b2}V_{c2}Cu_{d2}X_{e2}Y_{f2}Z_{g2}O_{h2} \cdots$ (II)

[0041] 式(II)中,P、Mo、V、Cu和O分别表示磷、钼、钒、铜和氧。X表示选自铋、铋、砷、锑、锆、碲、银、硒、硅、钨和硼中的至少1种元素。Y表示选自铁、锌、铬、镁、钽、钴、锰、钡、镓、铈和镧中的至少1种元素。Z表示选自钾、铷、铯和铊中的至少1种元素。a2、b2、c2、d2、e2、f2、g2和h2表示各元素的原子比率,b2=12时,a2=0.5~3,c2=0.01~3,d2=0.01~2,e2=0~3,f2=0~3,g2=0.01~3,h2为满足上述元素的原子价所需的氧的原子比率。

[0042] 根据本发明的制造方法,通过防止热交换型反应器中的反应失控且抑制反应的过度进行、局部的催化剂劣化,从而能够以高选择率制造(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸中的一者或两者。

附图说明

[0043] 图1是表示本发明中使用的热交换型反应器的一个例子的纵断面示意图。

具体实施方式

[0044] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。

[0045] 本说明书中,使用“~”表示的数值范围是指包含“~”前后所记载的数值作为下限值和上限值的范围,“A~B”表示A以上且B以下。

[0046] 应予说明,以下的说明中例示的图的尺寸等为一个例子,本发明未必限定于这些,可以在不变更其主旨的范围内适当变更而实施。

[0047] 本发明的(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸中的一者或两者的制造方法(以下,有时也将“(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸中的一者或两者的制造方法”简称为“制造方法”)是应用在内部具备反应管的热交换型反应器,一边使热介质在上述反应管的外侧流通一边进行供给到上述反应管的原料的氧化反应的方法,上述反应管在反应管的长边方向具备i层每单位体积的催化剂填充量不同的多个催化剂层。这里,i为2以上的整数。进而,本发明的制造方法在上述氧化反应中满足式(1)。

[0048] $\xi \leq 0.275 (\text{mol} \cdot \text{K}/\text{h}/\text{W}) \cdots (1)$

[0049] 其中,

[0050] $\xi = F \times \frac{(m1/\sum_{j=1}^i mj)}{(U \times A)} \cdots (*)$

[0051] 式(*)中,m1为从上述反应管的原料入口侧起第1层的催化剂层中的催化剂填充量

(kg), m_j 为从上述反应管的原料入口侧第*i*层的催化剂层中的催化剂填充量(kg), j 为1~*i*的整数, F 为上述原料向上述反应管的供给量(mol/h), A 为从上述反应管的原料入口侧起第1层的催化剂层相接的反应管的内表面积(m^2), U 为以上述反应管中上述第1层的催化剂层和上述热介质这两者相接的部分的内表面积为基准的总传热系数($W/m^2/K$)。

[0052] 本发明的制造方法通过满足上述条件,防止热交换型反应器中的反应失控,且抑制反应的过度进行、局部的催化剂劣化,由此能够以高选择率制造(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸中的一者或两者。

[0053] 作为其理由,推测如下。

[0054] 在使用热交换型反应器的(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸中的一者或两者的制造中,随着反应温度变高,反应器内的发热速度呈指数增加,与此相对,除热速度仅呈线性增加。因此,随着反应进行而反应器的除热能力不足,反应温度变高,由此发生反应的过度进行、局部的催化剂劣化。进而,也有时由于反应器的除热能力过于不足而发生反应失控。

[0055] 与此相对,通过使用具备催化剂填充量不同的多个催化剂层的反应管,并对各催化剂层适当地分配催化剂,能够在确保所需的催化剂填充量的同时控制反应器所具备的各催化剂层的发热速度与除热速度之比。本发明特别着眼于原料浓度最高的第1层的催化剂层来控制上述催化剂层中的发热速度与除热速度之比。而且,通过第1层的催化剂层中的发热速度与除热速度之比成为适于制造(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸中的一者或两者的值,从而反应管所具备的各催化剂层的发热速度与除热速度之比变得适当,能够抑制反应温度的上升。由此能够抑制反应失控,以高选择制造(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸中的一者或两者。

[0056] [制造方法]

[0057] 本发明的制造方法可以适当地用于以选自丙烯、异丁烯、叔丁醇和甲基叔丁基醚中的至少1种为原料来制造(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸的方法、或者以(甲基)丙烯醛为原料来制造(甲基)丙烯酸的方法。特别是,优选应用于以(甲基)丙烯醛为原料来制造(甲基)丙烯酸的方法,更优选应用于由甲基丙烯醛制造甲基丙烯酸的方法。

[0058] <热交换型反应器>

[0059] 本发明的制造方法使用在内部具备反应管的热交换型反应器。作为热交换型反应器,例如可以使用双管式热交换器型反应器,工业上可以使用多管式热交换器型反应器。将多管式热交换器型反应器的一个例子示于图1。

[0060] 图1中,反应器1在内部具备反应管2和挡板3。在反应器1的下部设置有原料入口部4,在上部设置有产物出口部5。反应器1的内部由原料入口部4侧的第1隔板9和产物出口部5侧的第2隔板10在上下方向分隔成3个区域。反应管2分别设置成从第1隔板9延伸至第2隔板10,且反应管2的两端面分别在原料入口部4侧和产物出口部5侧开口。在反应器1内的第1隔板9与第2隔板10之间的区域的反应管2的外侧设置有热介质流通的热介质浴8。在反应器1的侧壁的靠近第1隔板9处设置有热介质入口部6,靠近第2隔板10处设置有热介质出口部7。挡板3在第1隔板9与第2隔板10之间的区域设置成与反应管2的长边方向正交。反应器1中,从原料入口部4流入原料,从反应管2的原料入口侧在反应管2内流动,从产物出口部5流出。应予说明,反应管2的原料入口侧是指原料入口部4侧的端面。热介质从热介质入口部6流入,利用挡板3在反应管2的外侧从原料入口部4侧一边蛇行一边流动到产物出口部5侧,从

热介质出口部7流出。

[0061] <反应管所具备的催化剂层>

[0062] 本发明的制造方法所使用的反应器中,反应管在反应管的长边方向具备*i*层每单位体积的催化剂填充量不同的多个催化剂层。这里,*i*为2以上的整数。这意味着反应管在其长边方向具备2层以上的催化剂层,邻接的催化剂层的每单位体积的催化剂填充量相互不同。另外,“每单位体积的催化剂填充量不同”是指每单位体积的催化剂填充量差1%以上。催化剂层包含后述的稀释材料时,包含所填充的催化剂与稀释材料的混合比例差1%以上的情况、或者催化剂或稀释材料的密度差1%以上的情况。应予说明,在反应管的长边方向具有100mm以上的厚度的情况下视为“催化剂层”。

[0063] 为了形成每单位体积的催化剂填充量不同的催化剂层,例如,可举出以每单位体积的催化剂填充量成为期望的值的方式将稀释材料和催化剂混合并填充的方法、或者填充不同形状的催化剂的方法。从催化剂制造成本的观点考虑,优选将稀释材料和催化剂混合并填充的方法。

[0064] 稀释材料只要是在制造(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸中的一者或两者的氧化反应中不显示活性的非活性物质,就没有特别限制。作为非活性物质,例如,可举出二氧化硅、氧化铝、二氧化硅—氧化铝、碳化硅、二氧化钛、氧化镁、陶瓷球、不锈钢等。

[0065] 作为催化剂层的数量的*i*只要为2以上的整数,就没有特别限制。从降低催化剂填充作业的负荷的观点考虑,*i*优选为4以下的整数,更优选为2。*i*为2时,从控制反应管的原料入口侧的反应热的观点考虑,优选从反应管的原料入口侧起第1层的催化剂层中的每单位体积的催化剂填充量小于第2层的催化剂层中的每单位体积的催化剂填充量。

[0066] 催化剂层的长度没有特别限制,从(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸中的一者或两者的生产量的观点考虑,从反应管的原料入口部起第1层的催化剂层的长度优选为0.5m以上,更优选为1.5m以上。另外,从制造成本的观点考虑,从反应管的原料入口部起第1层的催化剂层的长度优选为6m以下,更优选为4m以下。

[0067] 另外,反应管可以在原料入口侧的端部与催化剂层之间具有以支撑催化剂层和预热原料等为目的的非活性物质层。非活性物质层优选仅由上述非活性物质构成。在催化剂层的形成中使用将稀释材料和催化剂混合并填充的方法时,通过使用与催化剂层中使用的稀释材料相同的非活性物质,氧化反应结束后的抽出和筛分操作变得简便,因而优选。

[0068] <催化剂>

[0069] 填充于各催化剂层中的催化剂由共通的元素构成,优选各元素成分的组成比之差为10%以下。

[0070] 本发明的制造方法为以选自丙烯、异丁烯、叔丁醇和甲基叔丁基醚中的1种以上为原料来制造(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸的方法时,优选上述催化剂层中使用具有式(I)表示的组成的催化剂。

[0071] $\text{Mo}_{a1}\text{Bi}_{b1}\text{Fe}_{c1}\text{M}_{d1}\text{X}_{e1}\text{Y}_{f1}\text{Z}_{g1}\text{Si}_{h1}\text{O}_{i1} \cdots$ (I)

[0072] 式(I)中,Mo、Bi、Fe、Si和O分别表示钼、铋、铁、硅和氧。M表示选自钴和镍中的至少1种元素。X表示选自铬、铅、锰、钙、镁、铋、银、钡、锡、钽和锌中的至少1种元素。Y表示选自磷、硼、硫、硒、碲、铈、钨、铟和钛中的至少1种元素。Z表示选自锂、钠、钾、铷、铯和铊中的至少1种元素。*a*₁、*b*₁、*c*₁、*d*₁、*e*₁、*f*₁、*g*₁、*h*₁和*i*₁表示各元素的原子比率,*a*₁=12时,*b*₁=0.01~

3, c1=0.01~5, d1=1~12, e1=0~8, f1=0~5, g1=0.001~2, h1=0~20, i1为满足上述各元素的原子价所需的氧的原子比率。

[0073] 另外,本发明的制造方法为以(甲基)丙烯醛为原料来制造(甲基)丙烯酸的方法时,优选上述催化剂层中使用具有式(II)表示的组成的催化剂。

[0074] $P_{a2}Mo_{b2}V_{c2}Cu_{d2}X_{e2}Y_{f2}Z_{g2}O_{h2} \cdots$ (II)

[0075] 式(II)中,P、Mo、V、Cu和O分别表示磷、钼、钒、铜和氧。X表示选自铋、铋、砷、锗、锆、碲、银、硒、硅、钨和硼中的至少1种元素。Y表示选自铁、锌、铬、镁、钽、钴、锰、钡、镓、铈和镧中的至少1种元素。Z表示选自钾、铷、铯和铊中的至少1种元素。a2、b2、c2、d2、e2、f2、g2和h2表示各元素的原子比率,b2=12时,a2=0.5~3,c2=0.01~3,d2=0.01~2,e2=0~3,f2=0~3,g2=0.01~3,h2为满足上述各元素的原子价所需的氧的原子比率。

[0076] 催化剂的形状和大小等没有特别限制,可以使用球形、圆柱形、环形、星形等由通常的压片成型机、挤出成型机、造粒机等成型的形状。另外,也可以使用在载体担载有具有上述组成的催化剂的担载催化剂。

[0077] 作为催化剂,可以使用多种形状的催化剂,从催化剂的制造成本的观点出发,优选为相同形状。

[0078] <氧化反应>

[0079] 本发明中,使用图1对通过原料的氧化反应来制造(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸中的一者或两者的方法进行说明。原料从原料入口部4流入,从反应管2的原料入口侧供给。然后,一边使通过热介质在设置于反应管2的外侧的热介质浴8中流通而除去反应热,一边使原料与反应管2所具备的催化剂层接触,由此能够制造(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸中的一者或两者。

[0080] 本发明的(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸中的一者或两者的制造方法在原料的氧化反应中满足式(1)。式(1)中, ξ 的值表示从反应管的原料入口侧起第1层的催化剂层中的温度变化的容易度。 ξ 满足式(1)时,催化剂向第1层的催化剂层中的分配量适当,成为适于制造(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸中的一者或两者的发热速度与除热速度之比。式(1)中, ξ 的值的上限优选为0.24(mol·K/h/W)以下,更优选为0.12(mol·K/h/W)以下,进一步优选为0.06(mol·K/h/W)以下。另外, ξ 的值的下限优选为0.002(mol·K/h/W)以上。由此,可抑制相对于(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸中的一者或两者的生产量的制造成本。 ξ 的值的下限更优选为0.004(mol·K/h/W)以上,进一步优选为0.006(mol·K/h/W)以上

[0081] 应予说明,上述热交换型反应器具有多个反应管时,优选在上述多个反应管的总数的50%以上中满足式(1),更优选在上述反应管的总数的80%以上中满足式(1),进一步优选在上述多个反应管的总数的90%以上中满足式(1)。

[0082] 从反应管的原料入口侧起第1层的催化剂层的催化剂填充量与上述反应管的总催化剂填充量之比 τ 由式(**)表示。

$$[0083] \quad \tau = m1 / \sum_{k=1}^i mk \cdots (**)$$

[0084] 上述式(**)中,m1为从上述反应管的原料入口侧起第1层的催化剂层中的催化剂填充量(kg),mk为从上述反应管的原料入口侧起第k层的催化剂层中的催化剂填充量(kg),

k为1~i的整数。

[0085] τ 只要 $\xi = F \times \tau / (U \times A)$ 满足式(1),就没有特别限制,优选满足式(2)。

[0086] $0.25 \leq \tau \leq 0.5 \dots (2)$

[0087] 通过 τ 的值为0.25以上,从反应管的原料入口侧起第2层以后的催化剂层中的发热量更适当地得到抑制。另外,通过 τ 的值为0.5以下,(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸中的一者或两者的生产率提高。 τ 的值的下限更优选为0.26以上,进一步优选为0.27以上,特别优选为0.28以上。另外, τ 的值的下限更优选为0.48以下,进一步优选为0.46以下,特别优选为0.45以下。

[0088] 应予说明,上述热交换型反应器具有多个反应管时,优选在上述多个反应管的总数的50%以上中满足式(2),更优选在上述多个反应管的总数的80%以上中满足式(2),进一步优选在上述多个反应管的总数的90%以上中满足式(2)。

[0089] 式(*)中的U为以上述反应管中上述第1层的催化剂层和上述热介质这两者接触的部分的内表面积为基准的总传热系数(W/m²/K)。作为U的算出方法,可以将由氧21容量%和氮气79容量%构成的非活性气体以比在反应管的外侧流通的热介质低50℃的温度供给到反应管,由测定第1层的催化剂层的微小区域(以下,有时也将“第1层的催化剂层的微小区域”简称为“微小区域”)中的温度分布而得的结果算出。应予说明,微小区域是指将反应管在长边方向以20mm分割而得到的区域。这里,将在反应管的外侧流通的热介质温度与微小区域中的平均温度之差设为dT2(K)时,由式(***)得到微小区域中的反应管的长边方向的温度变化dT1(K)。

[0090] $dT1 = U \times \text{微小区域相接的反应管的内表面积 (m}^2) \times dT2 / [\text{非活性气体的质量流量 (g/s)} \times \text{非活性气体的比热 (J/g/K)}] \dots (***)$

[0091] 可以通过使用最小二乘法求出由式(***)算出的dT1与dT1的实测值一致这样的U的值而算出U。U为针对20点邻接的微小区域所得到的算术平均值。另外,该20点微小区域中,以至少1点中dT2成为3℃以上的方式设定微小区域。应予说明,求出U时,以比在反应管的外侧流通的热介质低50℃的温度供给上述非活性气体代替原料,除此以外,使用与上述氧化反应相同的条件。

[0092] U只要 ξ 满足式(1),就没有特别限制,从抑制催化剂层的发热量的观点考虑,优选为40(W/m²/K)以上,更优选为60(W/m²/K)以上,进一步优选为70(W/m²/K)以上。另外,从防止反应器变得昂贵的经济性的观点考虑,U优选为400(W/m²/K)以下,更优选为300(W/m²/K)以下,进一步优选为150(W/m²/K)以下。

[0093] 应予说明,上述热交换型反应器具有多个反应管时,U优选在上述多个反应管的总数的50%以上中满足上述规定,更优选在上述多个反应管的总数的80%以上中满足上述规定,进一步优选在上述多个反应管的总数的90%以上中满足上述规定。

[0094] 作为U的调整方法,例如,可举出热介质的流通条件的变更、氮气的流速的变更、催化剂层中的催化剂的比例或形状的变更、第1层的催化剂层中的稀释材料的材质或形状的变更、反应管的材质、直径或厚度的变更。

[0095] 式(*)中的F为上述原料向上述反应管的供给量(mol/h)。应予说明,上述热交换型反应器具有多个反应管时,F为上述多个反应管的每1根的上述原料的供给量(mol/h)。F只要 ξ 满足式(1),就没有特别限制,从维持(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸中的一者或两者的

生产率的观点考虑,优选为1 (mol/h) 以上,更优选为2.5 (mol/h) 以上,进一步优选为6.5 (mol/h) 以上。另外,从抑制催化剂层的发热量的观点考虑,F优选为20 (mol/h) 以下,更优选为15 (mol/h) 以下,进一步优选为10.5 (mol/h) 以下。

[0096] 应予说明,上述热交换型反应器具有多个反应管时,F优选在上述多个反应管的总数的50%以上中满足上述规定,更优选在上述多个反应管的总数的80%以上中满足上述规定,进一步优选在上述多个反应管的总数的90%以上中满足上述规定。

[0097] 式(*)中的A为从上述反应管的原料入口侧起第1层的催化剂层相接的反应管的内表面积(m^2)。A只要 ξ 满足式(1),就没有特别限制,从抑制催化剂层的发热量的观点考虑,优选为0.03 (m^2) 以上,更优选为0.06 (m^2) 以上,进一步优选为0.09 (m^2) 以上。另外,从防止反应器变得昂贵的经济性的观点考虑,A优选为0.6 (m^2) 以下,更优选为0.4 (m^2) 以下,进一步优选为0.25 (m^2) 以下。

[0098] 应予说明,上述热交换型反应器具有多个反应管时,A优选在上述多个反应管的总数的50%以上中满足上述规定,更优选在上述多个反应管的总数的80%以上中满足上述规定,进一步优选在上述多个反应管的总数的90%以上中满足上述规定。

[0099] 本发明的制造方法中,上述原料可以以包含原料的原料气体的形式供给到反应管。上述原料气体中的原料浓度优选1~20容量%,更优选3~10容量%。应予说明,如上所述,本发明为制造(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸的方法时的原料为选自丙烯、异丁烯、叔丁醇和甲基叔丁基醚中的至少1种,本发明为(甲基)丙烯酸的制造方法时的原料为(甲基)丙烯醛。

[0100] 上述原料气体优选包含5~15容量%的氧。作为氧源,从经济性的观点考虑,优选空气。另外,根据需要,也可以使用在空气加入纯氧而富集有氧的气体等。另外,原料气体优选包含5~50容量%的水蒸气。

[0101] 应予说明,上述原料气体可以为将上述原料、氧和水蒸气用氮、二氧化碳等非活性气体稀释而成的原料气体。另外,上述原料气体也可以包含少量的低级饱和醛等杂质,其量优选尽可能少。

[0102] 上述原料的上述催化剂层中的空间速度优选200~5000 h^{-1} 。

[0103] 上述原料的氧化反应中,反应压力优选大气压~几个气压。另外,在上述反应管的外侧流通的热介质的温度优选230~450 $^{\circ}C$ 。上述热介质的温度的下限更优选250 $^{\circ}C$ 以上,上限更优选400 $^{\circ}C$ 以下。

[0104] 如以上说明所示,通过本实施方式的方法,在(甲基)丙烯醛和/或(甲基)丙烯酸的合成中,能够提高(甲基)丙烯酸的选择率。

[0105] 实施例

[0106] 以下,举出实施例对本发明进行具体说明。但是,本发明并不限于此。

[0107] 后述的实施例和比较例中, ξ 和 τ 分别如下所述。

$$[0108] \quad \xi = F \times \frac{(m_1 / \sum_{j=1}^i m_j)}{(U \times A)} \cdots (*)$$

[0109] 式(*)中, m_1 为从反应管的原料入口侧起第1层的催化剂层中的催化剂填充量(kg), m_j 为从反应管的原料入口侧起第j层的催化剂层中的催化剂填充量(kg),j为1~i的整数,F为上述原料向反应管的供给量(mol/h),A为从反应管的原料入口侧起第1层的催化

剂层相接的反应管的内表面积 (m^2), U 为以反应管中第1层的催化剂层和热介质这两者相接的部分的内表面积为基准的总传热系数 ($W/m^2/K$)。

$$[0110] \quad \tau = m1 / \sum_{k=1}^i mk \dots (**)$$

[0111] 式(**)中, $m1$ 为从反应管的原料入口侧起第1层的催化剂层中的催化剂填充量 (kg), mk 为从反应管的原料入口侧起第 k 层的催化剂层中的催化剂填充量 (kg), k 为 $1 \sim i$ 的整数。

[0112] (催化剂的组成比)

[0113] 各元素的原子比率通过利用 ICP (高频电感耦合等离子体) 发光分析法对将催化剂溶解于氨水的成分进行分析而求出。

[0114] 使用装置: 电感耦合等离子体 (ICP) 发光分光分析装置 (Perkin Elmer 公司制 Optima 8300 ICP—OES Spectrometer)

[0115] (总传热系数 U 的是算出)

[0116] 总传热系数 U 通过将由氧 21 容量 % 和氮 79 容量 % 构成的非活性气体以比在反应管的外侧流通的热介质低 $50^\circ C$ 的温度供给到反应管, 由测定第1层的催化剂层的微小区域中的温度分布而得的结果算出。

[0117] (原料和产物的分析)

[0118] 原料和产物的分析使用气相色谱仪 (装置: 岛津制作所制 GC—2014, 柱: J&W 公司制 DB—FFAP, $30m \times 0.32mm$, 膜厚 $1.0\mu m$) 而进行。

[0119] 另外, 甲基丙烯醛的反应率、所生成的甲基丙烯酸的选择率、甲基丙烯酸的收率分别如下定义。

$$[0120] \quad \text{甲基丙烯醛反应率} (\%) = (\beta / \alpha) \times 100$$

$$[0121] \quad \text{甲基丙烯酸选择率} (\%) = (\gamma / \beta) \times 100$$

$$[0122] \quad \text{甲基丙烯酸收率} (\%) = (\gamma / \alpha) \times 100$$

[0123] 这里, α 为所供给的甲基丙烯醛的物质量 (mol), β 为反应的甲基丙烯醛的物质量 (mol), γ 为生成的甲基丙烯酸的物质量 (mol)。

[0124] (催化剂层中的发热量的评价)

[0125] 作为评价催化剂层中的发热量的指标, 使用催化剂层中示为显示最高温的部分的温度与在反应管的外侧流通的热介质的温度之差 (ΔT_{max})。 ΔT_{max} 如下测定。催化剂层的温度通过插入到设置于与反应管的长边方向垂直的截面的中心的保护管中的热电偶进行测定。应予说明, 保护管与反应体系隔离, 测定温度的位置可以调节插入的热电偶的长度而改变。将此时测定的催化剂层的温度与热介质的温度之差设为 ΔT , 算出 ΔT 分布。将得到的 ΔT 分布的中最大的 ΔT 设为 ΔT_{max} 。

[0126] <实施例1>

[0127] 使用图1所示的具备热介质浴的多管式热交换器型反应器, 如下所述通过甲基丙烯醛的氧化反应来制造甲基丙烯酸。应予说明, 上述反应器在内部具备内径 $27.2mm$ 、长度 $6m$ 的 SUS304 制的反应管。

[0128] 各反应管中使用不包括氧的组成比为 $P_{1.1}Mo_{12}V_{0.6}Cu_{0.1}Fe_{0.05}Cs_{1.3}$ 、直径 $6mm \times$ 高度

5mm的圆筒形状的催化剂而形成2层的催化剂层。从反应管的原料入口侧起第1层的催化剂层混合填充有催化剂1000g和作为稀释材料的直径5mm的氧化铝球250g。另外,第2层的催化剂层填充有催化剂2500g。将各催化剂层的长度和 τ 的值示于表1。应予说明,在反应管的原料入口侧的端部与催化剂层之间形成有由直径5mm的氧化铝球构成的非活性物质层。

[0129] 接下来,一边使热介质在设置于反应管的外侧的热介质浴中流通,一边将由甲基丙烯醛6.0容量%、氧10容量%、水蒸气10容量%和氮74.0容量%构成的原料气体以空间速度 1700h^{-1} 供给到反应管而进行氧化反应。作为热介质,使用由硝酸钾50质量%和亚硝酸钠50质量%构成的熔融盐,将热介质温度设为 310°C 。将此时的甲基丙烯醛的供给量 F 、总传热系数 U 、 ξ 的值和甲基丙烯醛反应率示于表1。

[0130] 然后,一边通过调整热介质的温度来维持反应率,一边实施40天的连续运转。连续运转中定期测定催化剂层的温度,算出 ΔT 分布。连续运转期间中的 ΔT_{max} 在第1层的催化剂层中为 31°C ,在第2层的催化剂层中为 22°C 。另外,连续运转期间中的甲基丙烯酸的选择率为82%。

[0131] <比较例1>

[0132] 使用与实施例1同样的多管式热交换器型反应器,如下所述通过甲基丙烯醛的氧化反应来制造甲基丙烯酸。

[0133] 各反应管中使用与实施例1同样的催化剂而形成1层的催化剂层。催化剂层仅填充有催化剂3500g。将催化剂层的长度和 τ 的值示于表1。应予说明,在反应管的原料入口侧的端部与催化剂层之间形成有与实施例1同样的非活性物质层。

[0134] 接着,一边利用与实施例1同样的方法流通热介质,一边利用与实施例1同样的方法供给原料气体而进行氧化反应。将甲基丙烯醛的供给量 F 、总传热系数 U 、 ξ 的值和甲基丙烯醛反应率示于表1。

[0135] 然后,一边通过调整热介质的温度来维持反应率,一边实施连续运转,运转开始2天后催化剂层的 ΔT_{max} 为 200°C ,不得不停止运转。另外,运转停止前的甲基丙烯酸选择率为77%。

[0136] <实施例2~4和比较例2~3>

[0137] 如下所述,制作再现实例1的反应结果的模拟。

[0138] 对于催化剂层的形成、反应气体的供给,提供与实施例1同样的条件,对于从反应管入口起在反应管的长边方向分割出的微小区域,算出相对于各微小区域的温度和浓度的反应速度。根据得到的反应速度,在反应管的长边方向制作物质平衡公式和热平衡公式,算出与产物出口侧邻接的区域中的温度和反应管内存在的各化合物的浓度。反复进行该操作直至最靠近产物出口侧的区域,进行反应速度参数的拟合以得到与实施例1同样的 ΔT_{max} 、甲基丙烯醛反应率和甲基丙烯酸选择率。应予说明,微小区域中的反应管的长边方向的质量变化通过将基于反应管内发生的各反应的反应式的化合物的化学计量系数与每单位体积的反应速度($\text{mol}/\text{m}^3/\text{s}$)与微小区域的体积(m^3)的积设为 $M1$ 时求出反应管内发生的所有反应的 $M1$ (mol/s)的总和而得到。另外,将在反应管的外侧流通的热介质温度与微小区域中的平均温度之差设为 $dT2'$ (K),将每单位体积的反应速度($\text{mol}/\text{m}^3/\text{s}$)与反应热量(J/mol)与微小区域的体积(m^3)的积设为 $M2$ (W)时,由式(***)'得到微小区域中的反应管的长边方向的温度变化 $dT1'$ (K)。

[0139] $dT1' = [U \times \text{微小区域相接的反应管的内表面积} (m^2) \times dT2' + \text{反应管内发生的所有反应的} M2 \text{的总和}] / [\text{原料气体的质量流量} (g/s) \times \text{原料气体的比热} (J/g/K)] \dots (***)'$

[0140] 使用所制作的模拟,采用与实施例1同样的热介质流通条件时,确认了可得到与实施例1同样的 ΔT_{max} 、甲基丙烯醛反应率和甲基丙烯酸选择率。

[0141] 接下来,实施上述制作的模拟。将各实施例和比较例中的催化剂层的长度、催化剂的填充量、 τ 的值、 U 的值和 ξ 的值示于表1。应予说明,热介质的流通条件和原料气体的供给条件与实施例1同样。将由模拟得到的 ΔT_{max} 、甲基丙烯醛反应率和甲基丙烯酸选择率示于表1。

[0142] [表1]

[0143]

	实施例1	比较例1	实施例2	实施例3	实施例4	比较例2	比较例3
催化剂层的数量i	2	1	2	2	2	2	2
催化剂层的长度 [mm]	第1层	5000	1360	2550	1700	1700	1430
	第2层	-	3780	2800	3500	3500	3500
	合计	5000	5140	5350	5200	5200	4930
第1层的内表面积 [m ²]	0.145	0.427	0.116	0.218	0.145	0.145	0.122
催化剂量[g]	第1层	3500	500	1500	1000	1000	1000
	第2层	2500	0	3000	2000	2500	2500
	合计	3500	3500	3500	3500	3500	3500
τ	0.29	1.00	0.14	0.43	0.29	0.29	0.29
甲基丙烯醛的供给量F [mol/hr]	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3
总传热系数 [W/m ² /K]	70	70	70	70	63	56	70
ξ [mol · K/h/W]	0.233	0.278	0.146	0.233	0.259	0.292	0.277
甲基丙烯醛反应率[%]	74	74	74	74	75	75	74
催化剂层的 Δt_{max} [°C]	第1层	31	200	29	31	42	40
	第2层	22	-	33	25	35	39
连续运转期间[天]	40	2	-	-	-	-	-
甲基丙烯酸选择率[%]	82	77	82	82	81	79	81

[0144] 如表1所示,在满足式(1)的条件下进行甲基丙烯醛的氧化反应的实施例1能够以高于比较例的甲基丙烯酸选择率进行40天的连续运转。另外,实施例2~4也显示稳定的 ΔT_{max} 和良好的甲基丙烯酸选择率。

[0145] 另一方面,比较例1由于催化剂层的发热量急剧增加,因此2天后停止运转,结果甲基丙烯酸选择率也低。另外,比较例2~3与实施例相比 ΔT_{max} 高,表明相对于反应器的除热能力,第1层的催化剂层中的发热量较大。

[0146] 产业上的可利用性

[0147] 根据本发明,通过防止热交换型反应器中的反应失控,且抑制反应的过度进行、局部的催化剂劣化,能够以高选择率制造(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸中的一者或两者,因此在工业上有用。

[0148] 符号说明

[0149] 1 . . . 反应器

[0150] 2 . . . 反应管

[0151] 3 . . . 挡板

[0152] 4 . . . 原料入口部

[0153] 5 . . . 产物出口部

[0154] 6 . . . 热介质入口部

[0155] 7 . . . 热介质出口部

[0156] 8 . . . 热介质浴

[0157] 9 . . . 第1隔板

[0158] 10 . . . 第2隔板

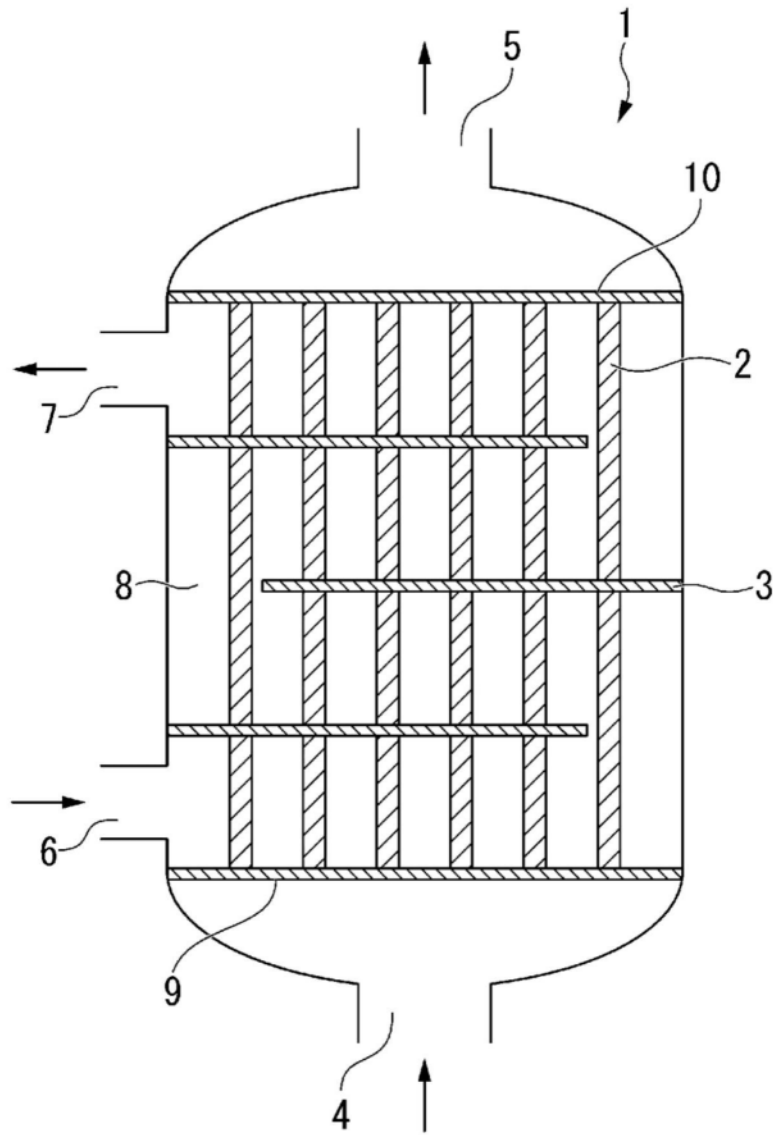


图1