



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116803968 A

(43) 申请公布日 2023.09.26

(21) 申请号 202310291434.0

C07C 57/04 (2006.01)

(22) 申请日 2023.03.23

C07C 57/03 (2006.01)

(30) 优先权数据

B01J 23/887 (2006.01)

2022-047929 2022.03.24 JP

(71) 申请人 日本化药株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 重森圭介 平冈良太

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

专利代理师 胡嵩麟 王海川

(51) Int. Cl.

C07C 45/35 (2006.01)

C07C 47/22 (2006.01)

C07C 47/21 (2006.01)

C07C 51/25 (2006.01)

权利要求书1页 说明书22页 附图1页

(54) 发明名称

不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法。本发明提出一种制造方法,其为以丙烯、异丁烯、叔丁醇等为原料制造相应的不饱和醛、不饱和羧酸的气相催化氧化方法,其中,所述制造方法即使在原料转化率高的区域中,目标产物的收率也高。一种不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,所述不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法使用固定床多管型反应器,并且设置通过对反应管的气体流动方向进行n划分(n为2以上)而形成的多个催化剂层,其中,从原料气体入口部到总填充长度的一半的催化剂活性成分密度(A1)与从总填充长度的一半到原料气体出口部的催化剂活性成分密度(A2)之比(A1/A2)为1.10~2.0。

1. 一种不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,所述不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法使用固定床多管型反应器,并且设置通过对反应管的气体流动方向进行n划分(n为2以上)而形成的多个催化剂层,其中,

从原料气体入口部到总填充长度的一半的催化剂活性成分密度(A1)与从总填充长度的一半到原料气体出口部的催化剂活性成分密度(A2)之比(A1/A2)为1.10~2.0。

2. 如权利要求1所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,从原料气体入口部到总填充长度的中心的平均催化剂粒径(R1)与从总填充长度的中心到原料气体出口部的平均催化剂粒径(R2)之比(R1/R2)为0.45~0.95。

3. 如权利要求1或2所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,使用具有由下式(1)表示的组成的催化剂作为反应管的第一层催化剂,



式中,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表示选自钠、钾、铯、铷和铊中的至少一种元素,Z表示属于元素周期表的第1族至第16族并且选自除所述Mo、Bi、Ni、Co、Fe、X和Y以外的元素中的至少一种元素,a1、b1、c1、d1、e1、f1、g1、h1和i1分别表示钼、铋、镍、钴、铁、X、Y、Z和氧的原子数,在设a1=12时,0<b1≤7.0、0≤c1≤10.0、0≤d1≤10.0、0<e1<5.0、0≤f1≤2.0、0≤g1≤3.0、0≤h1≤5.0、并且i1=由各元素的氧化态确定的值。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,使用催化剂平均粒径为2.0mm以上且4.0mm以下的催化剂作为反应管的第一层催化剂。

5. 如权利要求3或4所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,在所述式(1)中,0<e1≤1.7。

6. 如权利要求3~5中任一项所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,在所述式(1)中,1.7<b1≤7.0。

7. 如权利要求3~6中任一项所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,在所述式(1)中,1.0≤c1≤10.0。

8. 如权利要求3~7中任一项所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,在所述式(1)中,Y为铯,并且0.16≤g1≤3.0。

9. 如权利要求1~8中任一项所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,所述A1为0.30g/cm³以上且1.0g/cm³以下。

10. 如权利要求1~9中任一项所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,使用负载在惰性载体上且负载率大于40%的催化剂作为反应管的第一层催化剂。

11. 如权利要求1~10中任一项所述的不饱和醛化合物和/或不饱和羧酸化合物的制造方法,其中,原料转化率为99.0%以上。

12. 如权利要求2~11中任一项所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,所述R1为2.0mm以上且4.49mm以下。

13. 如权利要求1~12中任一项所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,第一层催化剂的填充长度相对于总填充长度的比率(x₁)为10%以上且90%以下。

不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在以氧化的方式制造不饱和醛或不饱和羧酸时,即使在原料转化率高的区域中也能够稳定地以高收率进行制造的制造方法。

背景技术

[0002] 在工业上广泛实施以丙烯、异丁烯、叔丁醇等为原料制造相应的不饱和醛、不饱和羧酸的方法。而且,关于该制造方法,作为提高其收率的手段进行了很多报道(例如专利文献1、2等)。

[0003] 即使利用如上所述的手段进行改良,在利用丙烯、异丁烯、叔丁醇等的部分氧化反应制造相应的不饱和醛和/或不饱和羧酸时,也要求进一步改善收率。例如,目标产物的收率影响制造所需的丙烯、异丁烯、叔丁醇等的使用量,对制造成本产生很大影响。另外,由于以低收率持续地运行而生成大量副产物,因此给纯化工序带来很大负荷,产生纯化工序所耗用的时间和运行成本增加的问题。此外,根据副产物的种类,还存在这些副产物堆积在催化剂表面或催化剂附近的气体流路中的情况。由于这些副产物覆盖催化剂表面的必要的反应活性位点而使催化剂的活性降低,因此需要强行地提高活性,不得不提高反应浴温度。于是,催化剂受到热应力,引起寿命的降低、选择率的进一步降低,还导致收率的降低。另外,还考虑到由于在系统内堆积的副产物而引起系统内压力升高,由此选择率降低,并且导致收率降低,还考虑到在最差的情况下由于内部压力的急剧升高而引起温度异常,反应失控。设想如果这样,需要长期停止运行,并且需要清扫系统内部、更换催化剂。

[0004] 另外,在专利文献3中报道了通过控制成型为负载催化剂时使用的载体的组成和成型后的催化剂粒径来提高收率的手段,已知对于这样的在催化剂形状方面具有特征的催化剂,使用它们的方法也是重要的。特别是,一般而言,在使用催化剂粒径小的催化剂的情况下,当空速大时,引起系统内压力升高,选择率降低,导致收率降低。因此,可知需要进一步开发能够最大限度地发挥催化剂性能的催化剂填充方法。

[0005] 在利用丙烯、异丁烯、叔丁醇等的部分氧化反应制造相应的不饱和醛和/或不饱和羧酸时,催化剂层中的局部的异常高温部(热点)也被认为是一大问题,关于抑制热点处的蓄热、实现收率的提高和催化剂寿命的延长的制造方法,进行了很多报道。为了避免这样的热点的产生或热点部处的蓄热,采取情愿生产率低或者减小反应管径等对策,但是不得不说这些对策是在经济上不利的办法。因此,为了避免由上述热点引起的反应操作上的危险并且确保上述工业制造中的经济性,进行了各种研究和报道。例如,提出了利用惰性物质稀释热点部的催化剂的方法(专利文献4)、减少位于热点部的催化剂的活性成分负载量的方法(专利文献5)等。这些方法共同都是通过减少容易产生热点的反应管入口侧的催化剂活性成分量来避免产生热点。但是,这些方法由于反应转化率高的反应管入口侧的催化剂活性成分量变少,因此催化剂的负荷增大,根据使用的催化剂的形态、反应条件,有时不能得到收率的提高效果、催化剂寿命的延长效果。因此,通过减少反应管入口侧的催化剂活性成分量来抑制热点的生成的手段很难说是足以提高收率、延长催化剂寿命的方法,期望开发

能够在不减少催化剂活性成分量的情况下、如果可能的话在增加催化剂活性成分量的同时实现收率的提高效果、催化剂寿命的延长的催化剂和制造方法。

[0006] 另一方面,特别是关于以异丁烯、叔丁醇为原料进行气相催化氧化反应的情况,包括如下特有的问题:除了作为主产物的甲基丙烯醛以外,还副产马来酸、对苯二甲酸等沸点比较高的化合物,同时在反应生成气体中含有聚合物、焦油状物质。当将包含这样的物质的反应生成气体直接供于后段反应时,这些物质引起管道内、后段催化剂填充层中的堵塞,成为压力损失增大、催化剂活性降低、甲基丙烯酸的选择率降低等的原因。另外,为了除去堵塞,必须停止工业生产,引起很大的生产降低。当为了提高甲基丙烯酸的生产率而增加异丁烯和/或叔丁醇的供给量、或者提高异丁烯和/或叔丁醇的浓度时,这样的问题经常发生。

[0007] 作为为了防止这样的问题而通常采用的应对方法,提出了如下方法:定期地停止反应,取出并更换在后段催化剂的气体入口侧用于防止催化剂层的堵塞、催化剂的活性降低而填充的惰性物质;或者从前段反应生成气体中先分离出甲基丙烯醛,重新将该分离出的甲基丙烯醛供给到后段反应中,从而采用氧化反应的优化工艺;或者进一步将原料气体的浓度稀释到必要以上的浓度来降低副产物的浓度来进行反应。在专利文献6中提出了为了防止前段和后段的反应的中间部处的管道等的堵塞,将该部分保温在马来酸酐的沸点以上的温度的方法;设计使得采取极大的气体线速度的方法,在专利文献7中提出了规定在后段反应中使用的催化剂的形状来提高催化剂间的空隙率,从而抑制来自前段反应器的固体物质的堵塞的方法等。但是,这些方法作为工业方法也不能充分满足要求,为了减少成为原因的副产物的生成量,期望开发能够实现进一步提高收率的催化剂和制造方法。

[0008] 利用以异丁烯、叔丁醇为原料的两步气相催化氧化反应依次制造甲基丙烯醛、甲基丙烯酸,进而由甲基丙烯酸通过酯化反应制造甲基丙烯酸甲酯的工艺被称为直接氧化法,与其它的甲基丙烯酸甲酯制造工艺相比,安全且环境负荷少,能够有效地利用反应热,还能够抑制催化剂价格,因此被期待为竞争力高的工艺。在该直接氧化法的第一步反应、即由异丁烯、叔丁醇制造甲基丙烯醛的反应中,由于未反应的异丁烯在后续的第二步反应中成为中毒物质,因此需要提高原料转化率,从而尽量减少未反应的异丁烯。为了提高原料转化率,使反应浴温度升高,使异丁烯转化率升高,但已知如非专利文献1所列举的那样,通常在高异丁烯转化率区域中,甲基丙烯醛和/或甲基丙烯酸的收率或选择率急剧降低。即,期望开发出即使在高异丁烯转化率区域中甲基丙烯醛和/或甲基丙烯酸的收率也高的制造方法。

[0009] 综上所述,需要实现以下效果,需要大量的技术革新。

[0010] i) 避免热点的产生,实现收率的提高;

[0011] ii) 增加催化剂活性分量,延长催化剂寿命;

[0012] iii) 关于以异丁烯、叔丁醇为原料进行气相催化氧化反应的情况,即使在高异丁烯转化率区域中,也能够保持甲基丙烯醛和/或甲基丙烯酸的高收率。

[0013] 现有技术文献

[0014] 专利文献

[0015] 专利文献1:国际公开2016/136882号

[0016] 专利文献2:日本特开2017-024009号公报

[0017] 专利文献3:日本特开2020-171906号公报

- [0018] 专利文献4:日本特开昭47-010614号公报
 [0019] 专利文献5:日本特开平10-168003号公报
 [0020] 专利文献6:日本特开昭50-126605号公报
 [0021] 专利文献7:日本特开昭61-221149号公报
 [0022] 非专利文献
 [0023] 非专利文献1:Journal of Catalysis第236期282-291(2005)

发明内容

[0024] 发明所要解决的问题

[0025] 本发明提出一种制造方法,其为以丙烯、异丁烯、叔丁醇等为原料制造相应的不饱和醛、不饱和羧酸的气相催化氧化方法,其中,所述制造方法即使在原料转化率高的区域中,目标产物的收率也高。

[0026] 用于解决问题的手段

[0027] 本发明人基于这样的实际情况进行了深入研究,结果完成了本发明。

[0028] 即,本发明涉及以下1)~13)。

[0029] 1)

[0030] 一种不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,所述不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法使用固定床多管型反应器,并且设置通过对反应管的气体流动方向进行n划分(n为2以上)而形成的多个催化剂层,其中,

[0031] 从原料气体入口部到总填充长度的一半的催化剂活性成分密度(A1)与从总填充长度的一半到原料气体出口部的催化剂活性成分密度(A2)之比(A1/A2)为1.10~2.0。

[0032] 2)

[0033] 如上述1)所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,从原料气体入口部到总填充长度的中心的平均催化剂粒径(R1)与从总填充长度的中心到原料气体出口部的平均催化剂粒径(R2)之比(R1/R2)为0.45~0.95。

[0034] 3)

[0035] 如上述1)或2)所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,使用具有由下式(1)表示的组成的催化剂作为反应管的第一层催化剂, $Mo_{a1}Bi_{b1}Ni_{c1}Co_{d1}Fe_{e1}X_{f1}Y_{g1}Z_{h1}O_{i1}$ ……(1)

[0036] (式中,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表示选自钠、钾、铯、铷和铊中的至少一种元素,Z表示属于元素周期表的第1族至第16族并且选自除所述Mo、Bi、Ni、Co、Fe、X和Y以外的元素中的至少一种元素,a1、b1、c1、d1、e1、f1、g1、h1和i1分别表示钼、铋、镍、钴、铁、X、Y、Z和氧的原子数,在设a1=12时,0<b1≤7.0、0≤c1≤10.0、0≤d1≤10.0、0<e1<5.0、0≤f1≤2.0、0≤g1≤3.0、0≤h1≤5.0、并且i1=由各元素的氧化态确定的值)。

[0037] 4)

[0038] 如上述1)~3)中任一项所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,使用催化剂平均粒径为2.0mm以上且4.0mm以下的催化剂作为反应管的第一层催化剂。

[0039] 5)

[0040] 如上述3)或4)所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,在所述式(1)中, $0 < e1 \leq 1.7$ 。

[0041] 6)

[0042] 如上述3)~5)中任一项所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,在所述式(1)中, $1.7 < b1 \leq 7.0$ 。

[0043] 7)

[0044] 如上述3)~6)中任一项所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,在所述式(1)中, $1.0 \leq c1 \leq 10.0$ 。

[0045] 8)

[0046] 如上述3)~7)中任一项所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,在所述式(1)中,Y为铯,并且 $0.16 \leq g1 \leq 3.0$ 。

[0047] 9)

[0048] 如上述1)~8)中任一项所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,所述A1为 $0.30\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0049] 10)

[0050] 如上述1)~9)中任一项所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,使用负载在惰性载体上且负载率大于40%的催化剂作为反应管的第一层催化剂。

[0051] 11)

[0052] 如上述1)~10)中任一项所述的不饱和醛化合物和/或不饱和羧酸化合物的制造方法,其中,原料转化率为99.0%以上。

[0053] 12)

[0054] 如上述2)~11)中任一项所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,所述R1为2.0mm以上且4.49mm以下。

[0055] 13)

[0056] 如上述1)~12)中任一项所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,第一层催化剂的填充长度相对于总填充长度的比率(x_1)为10%以上且90%以下。

[0057] 发明效果

[0058] 本发明的制造方法对提高气相催化氧化反应中的收率非常有效,在以丙烯、异丁烯、叔丁醇等为原料制造相应的不饱和醛、不饱和羧酸的情况下是有用的。

[0059] 特别是在以丙烯、异丁烯、叔丁醇等为原料制造相应的不饱和醛的情况下,能够有效地用于其中的利用异丁烯的气相催化氧化而得到甲基丙烯醛的反应中。当在异丁烯的气相催化氧化反应中使用本发明的制造方法时,还有助于提高原料转化率高的区域中的收率。这在后段反应中异丁烯成为中毒物质的直接氧化法中是特别有效的特征。

附图说明

[0060] 图1为说明催化剂的填充的一例的图。

具体实施方式

[0061] [催化剂层]

[0062] 本发明的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法(以下也简称为制造方法)为在固定床多管型反应器中的反应管中以设置多个催化剂层的形式进行填充的制造方法。在本说明书中,将该状态表示为对催化剂层进行n划分,n表示2以上。即,表示在反应管中构成n层的催化剂层。

[0063] 作为n,只要是2层以上就没有特别限制,考虑到设备的状况、催化剂的选择,可以以约10层为目标适当设定,优选设定为2层或3层的情况,进一步优选设定为2层的情况。另外,各层中的催化剂在以下说明的催化剂活性成分的种类、催化剂活性成分密度、平均催化剂粒径、利用惰性载体的稀释率中的任意一个以上方面相互不同,但是在3层以上的情况下,不排除在不邻接的层中使用相同的催化剂的方式。

[0064] 另外,在本说明书中,将催化剂层从原料气体入口部起定义为第1层,将原料气体出口部侧定义为第n层。

[0065] [催化剂活性成分密度比率(A1/A2)]

[0066] 本发明的制造方法为以从原料气体入口部到总填充长度的一半的催化剂活性成分密度(A1)与从总填充长度的一半到原料气体出口部的催化剂活性成分密度(A2)之比(A1/A2)为1.1~2.0的方式进行填充的方法。

[0067] 需要说明的是,在本说明书中,“~”包括前后的数值。

[0068] 另外,在本发明中,在沿反应管长度方向将从催化剂的入口部到催化剂的出口部的总填充长度分为两部分时,与催化剂层数无关,将从入口部到总填充长度的一半的填充长度区域称为入口侧,将从总填充长度的一半到出口部的填充长度区域称为出口侧。需要说明的是,总填充长度是指从所填充的催化剂的最上端到最下端的长度,不包括填充到反应管入口侧的以余热等为目的的入口惰性(惰性载体)层、填充到反应管出口侧的以散热等为目的的出口惰性层。

[0069] <填充长度比率 x_m 、 y_m 、 z_m >

[0070] 为了定义A1和A2,首先,将总填充长度中的第m层催化剂层的填充长度比率定义为 x_m ,将入口侧的填充长度中的第m层催化剂层的填充长度比率定义为 y_m ,将出口侧的填充长度中的第m层催化剂层的填充长度比率定义为 z_m 。在此,填充长度比率是指以百分率表示各催化剂层相对于对应的填充部分所占的比例。例如,在总填充长度为200cm的2层填充时,如果第一层的长度为100cm、第二层的长度为100cm,则 x_1 为50%, x_2 为50%, y_1 为100%, y_2 为0%, z_1 为0%, z_2 为100%。另外,在总填充长度为200cm的2层填充时,如果第一层为50cm、第二层为150cm,则 x_1 为25%, x_2 为75%, y_1 为50%, y_2 为50%, z_1 为0%, z_2 为100%。

[0071] 当将其一般化定义时, y_m 、 z_m 以如下方式表示。

[0072] (i) $\sum_{i=1}^m 2x_i \geq 100$ 时

[0073] $y_m = 100 - \sum_{i=1}^{m-1} 2x_i \cdots (I)$

[0074] 其中, $y_m < 0$ 时,设定 $y_m = 0$ 。

[0075] (ii) $\sum_{i=1}^m 2x_i < 100$ 时

[0076] $y_m = 2x_m \cdots (II)$

[0077] (iii) $\sum_{i=1}^{m-1} 2x_i < 100$ 时

[0078] $z_m = -100 + \sum_{i=1}^m 2x_i \cdots (III)$

[0079] 其中, $z_m < 0$ 时, 设定 $z_m = 0$ 。

[0080] (iv) $\sum_{i=1}^{m-1} 2x_i \geq 100$ 时

[0081] $z_m = 2x_m \cdots (IV)$

[0082] 作为 x_1 的范围, 进一步优选范围的上限依次为 90、80、70、60、50、40、37、35、34、33.5、33.3, 下限依次为 10、20、25、30、31、32、32.5、32.9。即, x_1 的最优选的范围为 32.9~33.3, 特别优选大于 32.9 且小于 33.3 的情况。

[0083] < 催化剂活性成分密度 A1、A2 >

[0084] 入口侧催化剂的催化剂活性成分密度 (A1) 和出口侧催化剂活性成分密度 (A2) 以如下方式推导出。

[0085] 需要说明的是, 对于填充在从原料入口侧起算第 i 层的催化剂, 催化剂负载率 b_i 、催化剂填充堆积密度 d_{ci} 、用于稀释的惰性物质的填充堆积密度 d_{ui} 是指通过后述的方法计算出的值。需要说明的是, c_i 为填充在第 i 层的催化剂, e_i 表示由后述的式 (XII) 表示的催化剂重量稀释率。

[0086] 推导出填充在从原料入口侧起算第 i 层的催化剂活性成分密度 a_{ci} 。

[0087] 首先, 计算催化剂体积稀释率 f_i 。

[0088] $f_i = \frac{d_{ci} \times e_i}{d_{ci} \times e_i + d_{ui} \times (100 - e_i)} \cdots (V)$

[0089] 使用所得到的 f_i 通过下式推导出催化剂活性成分密度 a_{ci} 。

[0090] $a_{ci} = d_{ci} \times b_i \times f_i / 100 \cdots (VI)$

[0091] 使用式 (I) 计算出 y_i , 并使用所得到的 y_i 通过下式推导出 A1。

[0092] $A1 = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \times a_{ci}}{100} \cdots (VII)$

[0093] 同样地使用式 (III) 计算出 z_i , 并使用所得到的 z_i 通过下式推导出 A2。

[0094] $A2 = \sum_{i=1}^n \frac{z_i \times a_{ci}}{100} \cdots (VIII)$

[0095] 根据由 (VII)、(VIII) 求出的 A1、A2 求出 (A1/A2)。

[0096] 作为 (A1/A2) 的范围, 进一步优选范围的上限依次为 1.8、1.7、1.6、1.5、1.4、1.35、1.3、1.27、1.25、1.22, 下限依次为 1.15、1.18、1.19、1.20。即, (A1/A2) 的最优选的范围为 1.20~1.22, 特别优选大于 1.20 且小于 1.22 的情况。

[0097] 另外, 作为 A1 的范围, 进一步优选范围的上限依次为 1.0、0.9、0.8、0.7、0.65、0.6、0.59, 下限为 0.3、0.4、0.45、0.5、0.55。即, A1 的最优选的范围为 0.55~0.59, 特别优选大于 0.55 且小于 0.59 的情况。

[0098] 以如下方式推导出作为一例如图1所示的如下情况下的A1/A2:使用填充堆积密度为0.8g/ml的惰性物质 u_1 以90%的催化剂重量稀释率将催化剂负载率为60%、催化剂填充堆积密度为1.2g/ml的催化剂 c_1 填充到从原料气体入口部侧起算的总填充长度的20%的长度的区域中;将催化剂负载率为60%、催化剂填充堆积密度为1.2g/ml的催化剂 c_2 以未稀释的方式填充到从所填充的 c_1 催化剂的下部侧起算的总填充长度的20%的长度的区域中;将催化剂负载率为50%、催化剂填充堆积密度为1.1g/ml的催化剂 c_3 以未稀释的方式填充到从所填充的 c_2 催化剂的下部侧起算的总填充长度的20%的长度的区域中;使用填充堆积密度为0.8g/ml的惰性物质 u_4 以70%的催化剂重量稀释率将催化剂负载率为40%、催化剂填充堆积密度为1.0g/ml的催化剂 c_4 填充到从所填充的催化剂 c_3 的下部侧起算的总填充长度的40%的长度的区域中。

[0099] 根据式(I), $y_1=40\%$, $y_2=40\%$, $y_3=20\%$, $y_4=0\%$

[0100] 根据式(V), $f_1=0.93$, $f_2=1$, $f_3=1$, $f_4=0.74$

[0101] 根据式(VI), $a_{c1}=0.67$, $a_{c2}=0.72$, $a_{c3}=0.55$, $a_{c4}=0.30$

[0102] 根据式(VII), $A1=0.67$

[0103] 根据式(III), $z_1=0\%$, $z_2=0\%$, $z_3=20\%$, $z_4=80\%$

[0104] 根据式(VIII), $A2=0.35$

[0105] 因此, $A1/A2=1.91$

[0106] [平均催化剂粒径比率(R1/R2)]

[0107] 本发明的制造方法为以从原料气体入口部到总填充长度的一半的平均催化剂粒径(R1)与从总填充长度的一半到原料气体出口部的平均催化剂粒径(R2)之比(R1/R2)为0.45~0.95的方式填充的方法。

[0108] <平均催化剂粒径R1、R2>

[0109] 对平均催化剂粒径R1和R2的推导进行说明。需要说明的是, i 、 c_i 、 y_m 、 z_m 与在A1、A2中说明的含义相同。另外,将填充到第 i 层中的催化剂的平均粒径设为 r_{ci} , r_{ci} 表示通过后述的方法计算出的值。

[0110] 使用式(I)计算出各层的 y_i ,并使用所得到的 y_i 通过下式推导出R1。

$$[0111] \quad R1 = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \times r_{ci}}{100} \quad \dots \quad (IX)$$

[0112] 使用式(III)计算出各层的 z_i ,并使用所得到的 z_i 通过下式推导出R2。

$$[0113] \quad R2 = \sum_{i=1}^n \frac{z_i \times r_{ci}}{100} \quad \dots \quad (X)$$

[0114] 以下述方式推导出作为一例如上述图1所示的反应管的R1/R2,在所述反应管中,将平均粒径2.0mm的催化剂 c_1 填充到从原料气体入口部侧起算的总填充长度的20%的长度的区域中;将平均粒径3.0mm的催化剂 c_2 填充到从所填充的 c_1 催化剂的下部侧起算的总填充长度的20%的长度的区域中;将平均粒径4.0mm的催化剂 c_3 填充到从所填充的催化剂 c_2 的下部侧起算的总填充长度的20%的长度的区域中;将平均粒径5.0mm的催化剂 c_4 填充到从所填充的催化剂 c_3 的下部侧起算的总填充长度的40%的长度的区域中。

[0115] 根据式(I), $y_1=40\%$, $y_2=40\%$, $y_3=20\%$, $y_4=0\%$

[0116] 根据式(IX), $R1=0.8+1.2+0.8+0=2.8$

[0117] 根据式(III), $z_1=0\%$, $z_2=0\%$, $z_3=20\%$, $z_4=80\%$

[0118] 根据式(X), $R2=0+0+0.8+4.0=4.8$

[0119] 因此, $R1/R2=0.58$

[0120] 作为($R1/R2$)的范围,进一步优选范围的上限依次为0.94、0.93、0.92、0.91、0.90、0.89、0.88,下限依次为0.5、0.6、0.7、0.8、0.84、0.86。即, ($R1/R2$)的最优选的范围为0.86~0.88。

[0121] 另外,作为 $R1$ 的范围,进一步优选范围的上限依次为4.49、4.4、4.3、4.2、4.1、4.0、3.9,下限为2.0、2.5、3.0、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7。即, $R1$ 的最优选的范围为3.7~3.9,特别优选大于3.7且小于3.9的情况。

[0122] [催化剂平均粒径(r_{ci})]

[0123] 在本发明的制造方法中,优选在入口侧、进一步优选在第一层中使用的催化剂的催化剂粒径为2.0mm以上且4.5mm以下的情况。

[0124] 催化剂粒径是指由催化剂的长度(L)、宽度(B)、厚度(T)的平均值求出的三轴平均直径的个数平均值。需要说明的是,三轴平均直径由下式(XI)推导出。

[0125] 三轴平均值(mm) = $(L+B+T)/3$ (XI)

[0126] 在球形催化剂的情况下,对于用于计算三轴平均直径的催化剂的长度(L)、宽度(B)、厚度(T),将测定通过所测定的样品的重心且分别正交的3根轴的直径而得到的值从大到小依次设为长度(L)、宽度(B)、厚度(T)。该测定只要是对随机取样的一部分催化剂进行测定即可,其详细情况不受限制,例如是指对300粒以上的催化剂进行测定的平均值。该催化剂粒径的优选范围的下限为2.0mm,作为进一步优选的下限,依次为2.3mm、2.5mm、2.7mm、2.9mm、3.1mm,特别优选为3.3mm。另外,优选的上限为4.0mm,作为进一步优选的上限,依次为3.9mm、3.8mm,特别优选为3.7mm。即,作为催化剂粒径,最优选的范围为3.3mm以上且3.7mm以下。

[0127] 作为本发明的特征之一,特别是可以列举在入口侧使用的催化剂的催化剂粒径小于在出口侧使用的催化剂。即,在入口侧使用的催化剂粒径在上述范围内,并且在入口侧使用的催化剂粒径小于在出口侧使用的催化剂,由此能够实现最高收率的提高和在高转化率区域中的收率的提高。

[0128] 需要说明的是,在将本发明中使用的催化剂制成负载催化剂的情况下的催化剂粒径可以通过适当选择载体的粒径或者调节负载率来实现。

[0129] 此外,本发明的催化剂不一定必须是球形,例如也可以为环形或圆柱形。另外,在所述催化剂为环形、圆柱形的情况下,关于在三轴平均直径的计算中使用的催化剂的长度(L)、宽度(B)、厚度(T),在以圆形部分朝下的方式放置时,将铅垂方向的高度设为长度(L),将从横向观察样品时的宽度设为宽度(B),将深度设为厚度(T)。需要说明的是,在成型时使用挤出成型法的情况下,通过所使用的模具的大小、将挤出的前体切割成任意的长度,本领域技术人员能够容易地进行调节,在使用压片成型法的情况下,通过改变所使用的模具的大小、成型压力,本领域技术人员能够容易地进行调节。

[0130] 此外,即使在具有其它形状的情况下,也使用适合于形状的三轴平均直径来计算出催化剂粒径。

[0131] [催化剂层的稀释]

[0132] 可以在催化剂成型体中混合惰性载体等惰性物质,将所填充的催化剂层稀释。在此情况下,在平均粒径 r_{ci} 和催化剂活性成分密度 a_{ci} 的计算中,对于平均粒径 r_{ci} ,由于惰性成分不影响催化剂的粒径,因此不包括在计算中。对于催化剂活性成分密度 a_{ci} ,由于是根据惰性物质所占的体积而变化的值,因此根据式(V)将稀释率一同考虑进去而推导出 a_{ci} 。

[0133] [催化剂层的催化剂重量稀释率]

[0134] 在催化剂层中混合惰性物质而进行稀释填充的情况下,当将填充到第i层中的催化剂 c_i 的重量设为 g_{ci} 、将在催化剂 c_i 的稀释中使用的惰性物质的重量设为 g_{ui} 时,通过下式求出填充到第i层中的催化剂 c_i 的催化剂重量稀释率 e_i 。

$$[0135] \quad e_i = \frac{g_{ci}}{g_{ci} + g_{ui}} \quad \dots \quad (XII)$$

[0136] 在本发明中,对催化剂重量稀释率没有特别限制,但是从延长催化剂寿命的观点考虑,该催化剂重量稀释率的优选范围的下限为40%,作为进一步优选的下限,依次为50%、60%、70%、80%、90%,特别优选为100%(未稀释)。

[0137] 另外,作为要混合的惰性物质,只要是对反应实质上为惰性的物质,就没有特别限制,可以列举:二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化铌、碳化硅、碳化物、块滑石和它们的复合物等。

[0138] [催化剂和惰性成分的填充堆积密度]

[0139] 催化剂和惰性成分的填充堆积密度为例如通过在JIS K 7365中记载的方法进行测定而得到的值。即,将测定对象物量取到100mL的量筒中,由体积100mL的质量通过下式计算出。

[0140] 填充堆积密度=填充到100mL的量筒中的质量(g)/100

[0141] 在本发明中,催化剂的填充堆积密度只要满足A1/A2,就没有特别限制,但是从提高原料化合物的反应率和提高目标化合物的选择率的观点考虑,在入口侧使用的催化剂的填充堆积密度的下限、进一步优选在第一层中使用的催化剂的填充堆积密度的下限为 $0.60\text{g}/\text{cm}^3$,作为进一步优选的下限,依次为 $0.70\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.80\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.90\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.00\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.10\text{g}/\text{cm}^3$,特别优选为 $1.20\text{g}/\text{cm}^3$ 。另外,优选的上限为 $1.80\text{g}/\text{cm}^3$,作为进一步优选的上限,依次为 $1.60\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.50\text{g}/\text{cm}^3$,特别优选为 $1.40\text{g}/\text{cm}^3$ 。即,作为催化剂的填充堆积密度,最优选的范围为 $1.20\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $1.40\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0142] 从与催化剂均匀混合的观点考虑,用于稀释催化剂层的惰性物质的填充堆积密度的优选的范围相对于要稀释的催化剂的填充堆积密度为0.5倍~1.5倍,进一步优选为0.7倍~1.3倍。

[0143] [催化剂组成]

[0144] 在本发明中使用的催化剂优选具有由下式(1)表示的组成作为活性成分的情况。

[0145] $\text{Mo}_{a1}\text{Bi}_{b1}\text{Ni}_{c1}\text{Co}_{d1}\text{Fe}_{e1}\text{X}_{f1}\text{Y}_{g1}\text{Z}_{h1}\text{O}_{i1}\dots\dots(1)$

[0146] (式中,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表示选自钠、钾、铯、铷和铊中的至少一种元素,Z表示属于元素周期表的第1族至第16族并且选自除上述Mo、Bi、Ni、Co、Fe、X和Y以外的元素中的至少一种元素, a_1 、 b_1 、 c_1 、 d_1 、 e_1 、 f_1 、 g_1 、 h_1 和 i_1 分别表示钼、铋、镍、钴、铁、X、Y、Z和氧

的原子数,在设 $a_1=12$ 时, $0 < b_1 \leq 7.0$ 、 $0 \leq c_1 \leq 10.0$ 、 $0 \leq d_1 \leq 10.0$ 、 $0 < e_1 < 5.0$ 、 $0 \leq f_1 \leq 2.0$ 、 $0 \leq g_1 \leq 3.0$ 、 $0 \leq h_1 \leq 5.0$ 、并且 i_1 = 由各元素的氧化态确定的值)

[0147] 在上式(1)中,在设 $a_1=12$ 时的 $b_1 \sim h_1$ 的优选的范围如下。

[0148] 作为 b_1 的下限,按照优选的顺序为0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6,特别优选为1.7。另外,作为上限,按照优选的顺序为6、5、4、3,特别优选为2.5。即,作为 b_1 ,最优选的范围为1.7以上且2.5以下。

[0149] 作为 c_1 的下限,按照优选的顺序为0.2、0.4、0.5、0.6、0.8、1.0、1.2,特别优选为1.4。另外,作为上限,按照优选的顺序为8.0、7.0、6.0、5.0、4.0、3.0、2.0、1.8,特别优选为1.6。即,作为 c_1 ,最优选的范围为1.4以上且1.6以下。

[0150] 作为 d_1 的下限,按照优选的顺序为1.0、2.0、3.0、4.0、5.0,作为上限,按照优选的顺序为9.5、9.0、8.5、8.0,特别优选为7.5。即,作为 d_1 ,最优选的范围为5.0以上且7.5以下。

[0151] 需要说明的是,作为 c_1+d_1 也有优选的范围,作为下限,按照优选的顺序为0.0、2.0、4.0、6.0、8.0、8.3,作为上限,按照优选的顺序为20.0、15.0、12.5、11.0、10.0、9.0。即,作为 c_1+d_1 ,最优选的范围为8.3以上且9.0以下。

[0152] 作为 e_1 的下限,按照优选的顺序为0.10、0.20、0.50、0.60、0.80、1.00,特别优选为1.10。作为上限,按照优选的顺序为1.65、1.60、1.55、1.50、1.45、1.40、1.35、1.30、1.25,特别优选为1.20。即,作为 e_1 ,最优选的范围为1.10以上且1.20以下。

[0153] 作为 f_1 的上限,按照优选的顺序为1.8、1.5、1.0、0.8、0.5,作为下限,优选为0。即,作为 f_1 ,更优选的范围为0以上且0.5以下,最优选为0。

[0154] 作为 g_1 的下限,按照优选的顺序为0.02、0.04、0.06、0.08、0.10、0.12、0.14、0.16,特别优选为0.18。作为上限,按照优选的顺序为2.5、2.0、1.5、1.0、0.8、0.6、0.5、0.4、0.3,特别优选为0.25。即,作为 g_1 ,最优选的范围为0.18以上且0.25以下。

[0155] 需要说明的是,作为Y,优选钾、铯、铷,最优选为铯。

[0156] 作为 h_1 的上限,按照优选的顺序为4.0、3.0、2.0、1.8、1.5、1.0、0.8、0.5,作为下限,优选为0。即,作为 h_1 ,更优选的范围为0以上且0.5以下,最优选为0。

[0157] 需要说明的是,在本发明的制造方法中,只要在任一催化剂层中使用由上述式(1)表示的催化剂,则对其它催化剂层的催化剂没有特别限制,优选在所有层中使用由式(1)表示的催化剂的情况,进一步优选在第一层中使用的催化剂具有作为 $b_1 \sim h_1$ 的上述优选的范围记载的组成的情况。

[0158] 另外,作为第二层及此后使用的催化剂,优选具有由式(1)表示的组成并且在设 $a_1=12$ 时具有以下 $b_1 \sim h_1$ 的催化剂。

[0159] 即,

[0160] 作为 b_1 的下限,按照优选的顺序为0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4,特别优选为1.6。另外,作为上限,按照优选的顺序为6、5、4、3、2.5、2,特别优选为1.8。即,作为 b_1 ,最优选的范围为1.6以上且1.8以下。

[0161] 作为 c_1 的下限,按照优选的顺序为0.2、0.4、0.5、0.6,特别优选为0.7。另外,作为上限,按照优选的顺序为8.0、7.0、6.0、5.0、4.0、3.0、2.0、1.8、1.6、1.4、1.2、1.0,特别优选为0.9。即,作为 c_1 ,最优选的范围为0.7以上且0.9以下。

[0162] 作为 d_1 的下限,按照优选的顺序为1.0、2.0、3.0、4.0、5.0,作为上限,按照优选的

顺序为9.5、9.0、8.5、8.0,特别优选为7.5。即,作为d1,最优选的范围为5.0以上且7.5以下。

[0163] 需要说明的是,作为c1+d1,也有优选的范围,作为下限,按照优选的顺序为0.0、2.0、4.0、6.0、7.0、8.0,作为上限,按照优选的顺序为20.0、15.0、12.5、11.0、10.0、9.0。即,作为c1+d1,最优选的范围为8.0以上且9.0以下。

[0164] 作为e1的下限,按照优选的顺序为0.10、0.20、0.50、0.60、0.80、1.00、1.20、1.30、1.40、1.50、1.60,特别优选为1.70。作为上限,按照优选的顺序为3.00、2.50、2.00、1.90,特别优选为1.85。即,作为e1,最优选的范围为1.70以上且1.85以下。

[0165] 作为f1的上限,按照优选的顺序为1.8、1.5、1.0、0.8、0.5,作为下限,优选为0。即,作为f1,更优选的范围为0以上且0.5以下,最优选为0。

[0166] 作为g1的下限,按照优选的顺序为0.02、0.04、0.06、0.08、0.10、0.12、0.13,特别优选为0.14。作为上限,按照优选的顺序为2.5、2.0、1.5、1.0、0.8、0.6、0.5、0.4、0.3、0.2,特别优选为0.16。即,作为g1,最优选的范围为0.14以上且0.16以下。

[0167] 需要说明的是,作为Y,优选钾、铯、铷,最优选铯。

[0168] 作为h1的上限,按照优选的顺序为4.0、3.0、2.0、1.8、1.5、1.0、0.8、0.5,作为下限,优选为0。即,作为h1,更优选的范围为0以上且0.5以下,最优选为0。

[0169] [负载率]

[0170] 在本发明中,负载率是指在催化剂成型体中含有的催化剂活性成分的重量百分率。当在成型前混合了惰性物质的情况下、在使用惰性成分载体制成负载催化剂的情况下,通过下述方法计算出催化剂负载率。本发明的催化剂只要催化剂粒径和催化剂组成满足上述内容,则对形状没有特别限制,可以使用成型为柱状物、小片状、环形、球形等的催化剂。另外,可以为负载催化剂、非负载催化剂中的任一种。需要说明的是,为了使本发明的效果更显著,优选负载在惰性载体上的球形催化剂。

[0171] 首先,关于将催化剂制成圆筒形、环形、星形等非负载催化剂的情况下的负载率,作为加入惰性物质的方法,包括在调配时加入的方法和加入到干燥颗粒中的方法这两种方法。当在调配时加入的情况下,催化剂负载率的计算可以通过对将调配液进行干燥而得到的颗粒进行元素分析,由其比率计算出颗粒重量中的活性成分的重量百分率h。在加入到干燥颗粒中的情况下,可以计算出干燥颗粒相对于干燥颗粒和惰性物质的合计重量的重量百分率j。另外,在将这些在调配时加入的方法和加入到干燥颗粒中的方法组合的情况下,其催化剂负载率由 $h \times j / 100$ 推导出。

[0172] 在制成负载催化剂的情况下,当将负载在载体上的粉末的重量设为k、将载体的重量设为1时,该催化剂负载率可以通过下式推导出。

[0173] 负载率 = $(k \times h \times j) / (k + 1) / 100$

[0174] 在本发明中,只要催化剂负载率满足A1/A2,就没有特别限制,但是从提高原料化合物的反应率的观点考虑,作为在入口侧使用的催化剂的催化剂负载率的下限、进一步优选在第一层中使用的催化剂的催化剂负载率的下限,更优选的下限依次为30%、35%、40%、41%、42%、43%、44%、45%、46%、47%,特别优选为48%。另外,作为上限,按照优选的顺序依次为70%、65%、60%、55%、54%、53%,特别优选为52%。因此,最优选为48%以上且52%以下。

[0175] 作为惰性载体的材质,可以使用氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、氧化铈、二

氧化硅-氧化铝、碳化硅、碳化物、块滑石以及它们的混合物等公知的物质,优选二氧化硅和/或氧化铝,特别优选二氧化硅与氧化铝的混合物。

[0176] 需要说明的是,在负载时优选使用粘结剂。作为可以使用的粘结剂的具体例,可以列举:水、乙醇、甲醇、丙醇、多元醇、作为聚合物类粘结剂的聚乙烯醇、作为无机粘结剂的硅溶胶水溶液等,优选乙醇、甲醇、丙醇、多元醇,优选乙二醇等二元醇、甘油等三元醇等,优选甘油的浓度为5质量%以上的水溶液。通过使用适量的甘油水溶液,成型性变得良好,能够得到机械强度高且高性能的催化剂。相对于100质量份的预煅烧粉体,这些粘结剂的使用量通常为2质量份~60质量份,在甘油水溶液的情况下,优选为20质量份~50质量份。在负载时,粘结剂和预煅烧粉体可以交替地供给至成型机中,也可以同时供给至成型机中。

[0177] [关于催化剂的制造方法等]

[0178] 作为构成本发明的催化剂前体、催化剂的各元素的起始原料,没有特别限制,例如作为钼成分的原料,可以使用三氧化钼等钼氧化物;钼酸、仲钼酸铵、偏钼酸铵等钼酸或其盐;磷钼酸、硅钼酸等含钼的杂多酸或其盐等。

[0179] 作为铋成分的原料,可以使用硝酸铋、碳酸铋、硫酸铋、乙酸铋等铋盐;三氧化二铋、金属铋等。这些原料可以以固体状态直接使用或者以水溶液、硝酸溶液、由它们的水溶液生成的铋化合物的浆料的形式使用,优选使用硝酸盐、或者其溶液、或者由其溶液生成的浆料。

[0180] 作为由上述通式(1)表示的Y成分的碱金属的原料,可以列举:成分元素(锂、钠、钾、铷、铯)的氢氧化物、氯化物、碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、氧化物或乙酸盐等,但不限于此。优选含有铯的化合物,例如可以列举:氢氧化铯、氯化铯、碳酸铯、硫酸铯、氧化铯等,特别优选使用硝酸铯。

[0181] 作为其它成分元素的起始原料,可以组合使用通常用于这种催化剂的金属元素的铵盐、硝酸盐、亚硝酸盐、碳酸盐、次碳酸盐、乙酸盐、氯化物、无机酸、无机酸的盐、杂多酸、杂多酸的盐、硫酸盐、氢氧化物、有机酸盐、氧化物或它们的混合物,优选使用铵盐和硝酸盐。

[0182] 这些含有活性成分的化合物可以单独使用,也可以混合使用两种以上。可以通过将各种含有活性成分的化合物与水均匀地混合而得到浆液。浆液中的水的使用量只要是能够完全溶解全部量的所使用的化合物或能够均匀混合的量,就没有特别限制。考虑干燥方法、干燥条件适当地确定水的使用量即可。通常相对于浆料制备用化合物的合计质量100质量份,水的使用量为200质量份以上且2000质量份以下。水的量可以多,但是当水的量过多时,干燥工序的能源成本变高、并且还产生不能完全干燥的情况等,缺点多。此外,即将最终进行干燥之前的浆液中的硝酸根离子浓度为8.0质量%以上且50质量%以下,优选为9.0质量%以上且45质量%以下,进一步优选为10.0质量%以上且40质量%以下,最优选为11.0质量%以上且30质量%以下,同样,即将进行干燥之前的浆液中的铵离子浓度为1.0质量%以上且10质量%以下,优选为1.2质量%以上且8质量%以下,进一步优选为1.5质量%以上且6质量%以下,最优选为1.7质量%以上且4质量%以下。

[0183] 上述各成分元素的供给源化合物的浆液优选通过以下方法制备:(a)将上述各供给源化合物一次性混合的方法、(b)将上述各供给源化合物一次性混合后进行熟化处理的方法、(c)将上述各供给源化合物分步混合的方法、(d)重复进行将上述各供给源化合物分

步混合和熟化处理的方法、以及将 (a) ~ (d) 的组合方法。在此,上述熟化是指:“在一定时间、一定温度等特定条件下对工业原料或半成品进行处理,从而实现所需的物理性质、化学性质的获得或提高、或者规定反应的进行等的操作”。需要说明的是,在本发明中,上述一定时间是指5分钟以上且24小时以下的范围,上述一定温度是指室温以上且水溶液或水分散液的沸点以下的范围。其中,从最终得到的催化剂的活性和收率的方面考虑,优选(c)将上述各供给源化合物分步混合的方法,进一步优选分步与母液混合的各原料制成完全溶解的溶液的方法,最优选在将钼原料制成调配液或浆料的母液中混合碱金属溶液、硝酸盐的各种混合液的方法。

[0184] 在本发明中,在将必要的活性成分混合时所使用的搅拌器的搅拌叶片的形状没有特别限制,可以使用一级的螺旋桨叶片、涡轮叶片、桨式叶片、斜桨式叶片、螺旋叶片、锚式叶片、带式叶片、大型格栅式叶片等任意的搅拌叶片或者在上下方向上使用两级以上的相同叶片或不同种类的叶片。另外,可以根据需要在反应槽内设置折流板(挡板)。

[0185] 接着,对以上述方式得到的浆液进行干燥。干燥方法只要是浆液能够完全干燥的方法就没有特别限制,例如可以列举:滚筒干燥、冷冻干燥、喷雾干燥、蒸发干燥等。其中,在本发明中,特别优选能够在短时间内将浆液干燥成粉末或颗粒的喷雾干燥。喷雾干燥的干燥温度根据浆液的浓度、液体输送速度等而不同,干燥机的出口处的温度约为70℃以上且150℃以下。

[0186] 以上述方式得到的催化剂前体经过成型并进行正式煅烧,由此能够控制、保持成型形状,能够得到作为工业用途机械强度特别优异的催化剂,并且能够表现出稳定的催化剂性能。需要说明的是,可以根据需要在成型前设置预煅烧工序。

[0187] 对预煅烧(成型前的催化剂前体的煅烧)方法、预煅烧条件或正式煅烧(成型后的煅烧)方法、正式煅烧条件没有特别限制,可以应用公知的处理方法和条件。预煅烧、正式煅烧的最佳条件根据所使用的催化剂原料、催化剂组成、制备方法等而不同,通常在空气等含氧气的气体流通下或非活性气体流通下在200℃以上且600℃以下、优选在300℃以上且550℃以下进行0.5小时以上、优选进行1小时以上且40小时以下。在此,非活性气体是指不使催化剂的反应活性降低的气体,具体而言,可以列举:氮气、二氧化碳、氦气、氩气等。特别是,在本发明中,正式煅烧在决定催化剂活性方面是重要的工序,在催化剂活性低或高的情况下,通过改变正式煅烧工序的工序参数、即气氛中的氧气含有率、最高到达温度或煅烧时间等来调节活性,从而得出该组成所具有的最高收率,这对于本领域技术人员而言是公知的,属于本发明的范畴。另外,正式煅烧工序在上述预煅烧工序之后实施,正式煅烧工序中的最高到达温度(正式煅烧温度)高于上述预煅烧工序中的最高到达温度(预煅烧温度)。

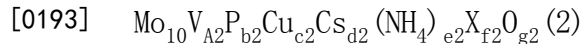
[0188] 需要说明的是,作为本发明的催化剂的制造方法中的正式煅烧温度的上限,按照优选的顺序为600℃、540℃、530℃、520℃,特别优选515℃。作为下限,按照优选的顺序为450℃、480℃、490℃、500℃、505℃,特别优选为510℃。即,作为正式煅烧温度,最优选的范围为510℃以上且515℃以下。

[0189] 本发明的催化剂优选作为用于制造不饱和醛化合物、不饱和羧酸化合物的催化剂使用,进一步优选作为第一步、即用于制造不饱和醛化合物的催化剂使用,特别优选作为用于由异丁烯制造甲基丙烯醛的催化剂使用。

[0190] [关于第二步的催化剂]

[0191] 在通过本发明的制造方法制造不饱和醛化合物的情况下,可以进行第二步的氧化反应,从而得到不饱和羧酸化合物。

[0192] 在此情况下,作为第二步的催化剂,优选为由下式(2)表示的催化剂。



[0194] (式中,Mo表示钼,V表示钒,P表示磷,Cu表示铜,Cs表示铯,(NH₄)表示铵基,X表示选自Sb、As、Ag、Mg、Zn、Al、B、Ge、Sn、Pb、Ti、Zr、Cr、Re、Bi、W、Fe、Co、Ni、Ce、Th、K和Rb构成的组中的一种以上元素,A₂~g₂表示各元素的原子比,A₂表示0.1≤A₂≤6.0的正数,b₂表示0.5≤b₂≤6.0的正数,c₂表示0≤c₂≤3.0的正数,d₂表示0≤d₂≤3.0的正数,e₂表示0≤e₂≤3.0的正数,f₂表示0≤f₂≤3.0的正数。g₂为根据各元素的化合价确定的值。)

[0195] 在制造由上式(2)表示的催化剂时,作为制备这种催化剂、例如氧化物催化剂、具有杂多酸或其盐结构的催化剂的方法,可以采用通常已知的方法。对在制造催化剂时可以使用原料没有特别限制,可以使用各种原料。例如,作为钼化合物,可以使用钼酸铵、钼酸、氧化钼等,作为钒化合物,可以使用偏钒酸铵、五氧化二钒等,作为磷化合物,可以使用磷酸或其盐、聚磷酸或其盐,作为铜化合物,可以使用氧化铜、磷酸铜、硫酸铜、硝酸铜、钼酸铜、金属铜等,作为铯、砷、银、镁、锌、铝、硼、锆、锡、铅、钛、锆、铬、铈、铋、钨、铁、钴、镍、铈、钽、钾和铷的化合物,可以使用各自的硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐、有机酸盐、卤化物、氢氧化物、氧化物、金属等。

[0196] 这些含有活性成分的化合物可以单独使用,也可以混合使用两种以上。

[0197] 接着,对上述得到的浆液进行干燥,从而制成催化剂活性成分固体。干燥方法只要是浆液能够完全干燥的方法就没有特别限制,例如可以列举:滚筒干燥、冷冻干燥、喷雾干燥、蒸发干燥等,优选能够在短时间内将浆液干燥成粉末或颗粒的喷雾干燥。喷雾干燥的干燥温度根据浆液的浓度、液体输送速度等而不同,干燥机的出口处的温度约为70℃~150℃。另外,优选进行干燥以使得此时得到的浆液干燥物的平均粒径为1μm~700μm,进一步优选进行干燥以使得此时得到的浆液干燥物的平均粒径为5μm~500μm。

[0198] 在本发明的第二步的催化剂活性成分固体中特别优选具有杂多酸结构的催化剂。认为该具有杂多酸结构的催化剂以磷钒钼酸为基本骨架,其它构成元素被掺入到该杂多酸结构中,有助于提高催化剂活性和选择性,并且也有助于提高结构的热稳定性。该具有杂多酸结构的催化剂为寿命特别长的催化剂。具有杂多酸结构的催化剂可以通过通常的杂多酸的一般制备方法容易地制备。

[0199] 以上述方式得到的第二步的催化剂活性成分固体可以直接用于包覆用混合物,但是如果进行煅烧的话,有时成型性提高,是优选的。对煅烧方法、煅烧条件没有特别限制,可以应用公知的处理方法和条件。煅烧的最佳条件根据所使用的催化剂原料、催化剂组成、制备方法等而不同,煅烧温度通常为100℃~350℃,优选为150℃~300℃,煅烧时间为1小时~20小时。需要说明的是,煅烧通常在空气气氛下进行,但是可以在氮气、二氧化碳、氩气、氦气等非活性气体气氛下进行,也可以在非活性气体气氛下进行煅烧后根据需要进一步在空气气氛下进行煅烧。

[0200] 另外,在本发明中,在制备上述第二步的浆料时的含有活性成分的化合物不一定需要含有全部的活性成分,可以在下述包覆工序前使用一部分成分。

[0201] 对本发明的第二步的催化剂的形状没有特别限制,为了在氧化反应中减小反应气

体的压力损失,成型为柱状物、小片状、环形、球形等而使用。其中,从能够期待选择性的提高、除去反应热的方面考虑,特别优选在惰性载体上包覆催化剂活性成分固体而制成包覆催化剂。该包覆工序优选为以下说明的旋转造粒法。该方法例如为如下方法:在固定容器内的底部具有平坦或带有凹凸的圆盘的装置中,使圆盘以高速旋转,由此利用反复的自转运动和公转运动而将容器内的载体剧烈地搅拌,向其中添加粘结剂和催化剂活性成分固体、以及根据需要向其中添加其它添加剂、例如成型助剂、强度增强剂而得到包覆用混合物,并将所述包覆用混合物包覆在载体上。粘结剂的添加方法可以任意地采用如下方法:1) 预先混合在上述包覆用混合物中;2) 在将包覆用混合物添加到固定容器内的同时添加;3) 在将包覆用混合物添加到固定容器内之后添加;4) 在将包覆用混合物添加到固定容器内之前添加;5) 将包覆用混合物和粘结剂各自分批并适当组合2)~4) 而添加全部量;等。其中,在5) 中,例如优选使用自动进料器等调节添加速度来进行,以使得在不产生例如包覆用混合物附着在固定容器壁上、包覆用混合物彼此凝聚的情况下在载体上负载规定量的包覆用混合物。粘结剂只要是选自由水和在1个大气压以下的沸点为150℃以下的有机化合物构成的组中的至少一种,就没有特别限制。作为除水以外的粘结剂的具体例,可以列举:甲醇、乙醇、丙醇类、丁醇类等醇,优选可以列举:碳原子数为1~4的醇;乙醚、丁醚或二氧杂环己烷等醚;乙酸乙酯或乙酸丁酯等酯;丙酮或甲乙酮等酮等以及它们的水溶液,特别优选乙醇。在使用乙醇作为粘结剂的情况下,乙醇/水=10/0~0/10(质量比),优选与水混合而调节为9/1~1/9(质量比)。相对于100质量份的包覆用混合物,这些粘结剂的使用量通常为2质量份~60质量份,优选为10质量份~50质量份。

[0202] 作为上述包覆中的载体的具体例,可以列举:碳化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、莫来石、刚铝石等直径为1mm~15mm、优选直径为2.5mm~10mm的球形载体等。关于这些载体,通常使用具有10%~70%的孔隙率的载体。关于载体与包覆用混合物的比例,通常使用 $\text{包覆用混合物}/(\text{包覆用混合物}+\text{载体})=10\text{质量}\% \sim 75\text{质量}\%$ 、优选为15质量%~60质量%的量。在包覆用混合物的比例大的情况下,虽然包覆催化剂的反应活性增大,但是具有机械强度减小的倾向。相反,在包覆用混合物的比例小的情况下,虽然机械强度大,但是具有反应活性变小的倾向。需要说明的是,在上述中,作为根据需要使用的成型助剂,可以列举:硅胶、硅藻土、氧化铝粉末等。相对于100质量份的催化剂活性成分固体,成型助剂的使用量通常为1质量份~60质量份。另外,进一步根据需要使用对催化剂活性成分固体和反应气体为惰性的无机纤维(例如陶瓷纤维或晶须等)作为强度增强剂,这对于提高催化剂的机械强度是有用的,优选玻璃纤维。相对于100质量份的催化剂活性成分固体,这些纤维的使用量通常为1质量份~30质量份。需要说明的是,在第一步的催化剂的成型中,无论有无将原料转换为某种其它产物的意义上的活性,所添加的成型助剂、造孔剂、载体均不作为本发明中的活性成分的构成元素考虑。

[0203] 以上述方式得到的包覆催化剂可以直接作为催化剂用于气相催化氧化反应,但如果进行煅烧的话,有时催化剂活性提高,是优选的。对煅烧方法、煅烧条件没有特别限制,可以应用公知的处理方法和条件。煅烧的最佳条件根据所使用的催化剂原料、催化剂组成、制备方法等而不同,煅烧温度通常为100℃~450℃,优选为270℃~420℃,煅烧时间为1小时~20小时。需要说明的是,煅烧通常在空气气氛下进行,但是也可以在氮气、二氧化碳、氩气、氙气等非活性气体气氛下进行,也可以在非活性气体气氛下进行煅烧后根据需要进一

步在空气气氛下进行煅烧。通过使在本发明中使用的催化剂负载在载体上,能够期待耐热性、寿命的提高、反应收率的增大等优选的效果。作为载体的材质,可以使用氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、氧化铌、二氧化硅-氧化铝、碳化硅、碳化物、以及它们的混合物等公知的物质,此外,对其粒径、吸水率、机械强度、各晶相的结晶度、混合比例等也没有特别限制,应该考虑最终的催化剂的性能、成型性、生产效率等而选择适当的范围。

[0204] 本发明的制造方法在以丙烯、异丁烯、叔丁醇等为原料制造相应的不饱和醛、不饱和和羧酸的反应、特别是在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而制造甲基丙烯醛、甲基丙烯酸的反应中,与公知的方法相比,在原料转化率高的区域中实现高收率,能够期待产品的价格竞争力的提高。另外,本发明的制造方法在原料转化率不高的区域中对提高收率也是有效的。此外,本发明的制造方法对于减少对环境、最终产品的甲基丙烯酸甲酯的品质产生不良影响的副产物、例如一氧化碳(CO)或二氧化碳(CO₂)、乙醛或乙酸、丙烯醛、甲醛也是有效的。

[0205] 在本发明的制造方法中,原料气体的流通方法可以为通常的单向流通法或者也可以是循环法,可以在通常使用的条件下实施,没有特别限制。例如,将包含作为起始原料物质的在常温下为1体积%~10体积%、优选为4体积%~9体积%、进一步优选为4体积%~7.5体积%、最优选为5体积%~7体积%的异丁烯;3体积%~20体积%、优选为4体积%~18体积%的分子氧;0体积%~60体积%、优选为4体积%~50体积%的水蒸气;20体积%~80体积%、优选为30体积%~60体积%的二氧化碳、氮气等非活性气体的混合气体在250℃~450℃下、在常压~10个大气压的压力下以300小时⁻¹~5000小时⁻¹的空速引入到填充在反应管中的本发明的催化剂上并进行反应。

[0206] 在本发明中,原料转化率高的区域是指原料转化率为99.0%以上的区域。通常在原料转化率高的区域中保持高收率是困难的,但是在本发明的制造方法中能够保持高收率。另外,作为该原料转化率,优选为99.1%以上,更优选为99.2%以上,进一步优选为99.3%以上,特别优选为99.4%以上,最优选为99.5%以上。因此,在使用了本发明的制造方法的不饱和醛的制造中,即使在将原料转化率提高到99.5%的情况下,也能够以比以往制造方法高的收率得到目标产物。需要说明的是,如在实施例记载的那样,本制造方法即使在原料转化率不高的区域中,也能够以高收率得到目标产物。

[0207] 在本发明中,除非另有说明,收率高是指在原料转化率高的区域中甲基丙烯醛和/或甲基丙烯酸收率的合计收率高。

[0208] 在本发明中,除非另有说明,催化剂活性成分的构成元素是指在上述催化剂制造工序中在干燥工序之前在以钨为主要成分的催化剂原料溶液和催化剂原料浆液中所含有的全部元素。但是,氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、氧化铌、二氧化硅-氧化铝、碳化硅、碳化物、块滑石等惰性物质;在200℃以下消失、升华、挥发、燃烧的原料及其构成元素不包含在催化剂的活性成分的构成元素中。

[0209] 在本发明中,不饱和醛和不饱和醛化合物是指在分子内具有至少一个双键和至少一个醛基的有机化合物,例如为丙烯醛、甲基丙烯醛。在本发明中,不饱和羧酸和不饱和羧酸化合物是指在分子内具有至少一个双键和至少一个羧基或其酯基的有机化合物,例如为丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯。

[0210] 实施例

[0211] 以下,通过实施例更具体地说明本发明。需要说明的是,在实施例中,转化率、收率、选择率、负载率按照下式计算。

[0212] 原料转化率(%) = (进行了反应的叔丁醇或异丁烯的摩尔数) / (供给的叔丁醇或异丁烯的摩尔数) × 100

[0213] 有效收率(%) = (生成的甲基丙烯醛和甲基丙烯酸的合计摩尔数) / (供给的叔丁醇或异丁烯的摩尔数) × 100

[0214] 负载率(质量%) = (用于成型的预煅烧粉体的质量) / {(用于成型的预煅烧粉体的质量) + (用于成型的载体的质量)} × 100

[0215] (催化剂1的制备)

[0216] 将100质量份的七钼酸铵完全溶解在加热至80℃的380质量份的纯水中(母液1)。接着,使1.8质量份的硝酸铯溶解在16质量份的纯水中,并加入到母液1中。接着,使23质量份的硝酸铁、100质量份的硝酸钴和21质量份硝酸镍溶解在加热至60℃的76重量份的纯水中,并加入到母液1中。接着,使50质量份的硝酸铋溶解在通过将13质量份的硝酸(60质量%)加入到加热至60℃的53重量份的纯水中而制备的硝酸水溶液中,并加入到母液1中。通过喷雾干燥法对该母液1进行干燥,在440℃、5小时的条件下对所得到的干燥粉体进行预煅烧。向以这样的方式得到的预煅烧粉体(由投入原料计算的原子比为Mo:Bi:Fe:Co:Ni:Cs = 12:2.2:1.2:7.3:1.5:0.2)中添加5质量%的量的结晶纤维素,并进行充分混合,然后通过旋转造粒法使用相对于预煅烧粉体为40质量%的作为粘结剂的25质量%甘油溶液,以负载率为50质量%的方式在3.0mm的二氧化硅-氧化铝载体上负载成型为球形。在510℃、5小时的条件下对以这样的方式得到的球形成型品进行煅烧,由此得到了催化剂粒径为3.5mm、填充堆积密度为1.25g/mL的催化剂1。

[0217] (催化剂2的制备)

[0218] 使用通过催化剂1的制备而得到的预煅烧粉体,向预煅烧粉体中添加5质量%的量的结晶纤维素,并进行充分混合,然后通过旋转造粒法使用相对于预煅烧粉体为40质量%的作为粘结剂的25质量%甘油溶液,以负载率为50质量%的方式在2.8mm的二氧化硅-氧化铝载体上负载成型为球形。在520℃、5小时的条件下对以这样的方式得到的球形成型品进行煅烧,由此得到了催化剂粒径为3.2mm、填充堆积密度为1.32g/mL的催化剂2。

[0219] (催化剂3的制备)

[0220] 使用通过催化剂1的制备而得到的预煅烧粉体,向预煅烧粉体中添加5质量%的量的结晶纤维素,并进行充分混合,然后通过旋转造粒法使用相对于预煅烧粉体为40质量%的作为粘结剂的25质量%甘油溶液,以负载率为60质量%的方式在3.0mm的二氧化硅-氧化铝载体上负载成型为球形。在530℃、5小时的条件下对以这样的方式得到的球形成型品进行煅烧,由此得到了催化剂粒径为3.8mm、填充堆积密度为1.24g/mL的催化剂3。

[0221] (催化剂4的制备)

[0222] 使100质量的七钼酸铵份完全溶解在加热至80℃的380质量份的纯水中(母液1)。接着,使1.4质量份的硝酸铯溶解在16质量份的纯水中,并加入到母液1中。接着,使19质量份的硝酸铁、99质量份的硝酸钴和11质量份的硝酸镍溶解在加热至60℃的68重量份的纯水中,并加入到母液1中。接着,使38质量份的硝酸铋溶解在通过将10质量份的硝酸(60质量%)加入到加热至60℃的41重量份的纯水中而制备的硝酸水溶液中,并加入到母液1中。

通过喷雾干燥法对该母液1进行干燥,在440℃、5小时的条件下将所得到的干燥粉体进行预煅烧。向以这样的方式得到的预煅烧粉体(由投入原料计算的原子比为Mo:Bi:Fe:Co:Ni:Cs=12:1.7:1.0:7.2:0.8:0.15)中添加5质量%的量的结晶纤维素,并进行充分混合,然后通过旋转造粒法使用相对于预煅烧粉体为40质量%的作为粘结剂的25质量%甘油溶液,以负载率为50质量%的方式在3.0mm的二氧化硅-氧化铝载体上负载成型为球形。在510℃、5小时的条件下对以这样的方式得到的球形成型品进行煅烧,由此得到了催化剂粒径为3.5mm、填充堆积密度为1.21g/mL的催化剂4。

[0223] (催化剂5的制备)

[0224] 使100质量份的七钼酸铵完全溶解在加热至80℃的380质量份的纯水中(母液1)。接着,使1.4质量份的硝酸铯溶解在16质量份的纯水中,并加入到母液1中。接着,使23质量份的硝酸铁、99质量份的硝酸钴和11质量份的硝酸镍溶解在70重量份的加热至60℃的纯水中,并加入到母液1中。接着,使38质量份的硝酸铋溶解在通过将10质量份的硝酸(60质量%)加入到加热至60℃的41重量份的纯水中而制备的硝酸水溶液中,并加入到母液1中。通过喷雾干燥法对该母液1进行干燥,在440℃、5小时的条件下对所得到的干燥粉体进行预煅烧。向以这样的方式得到的预煅烧粉体(由投入原料计算的原子比为Mo:Bi:Fe:Co:Ni:Cs=12:1.7:1.2:7.2:0.8:0.15)中添加5质量%的量的结晶纤维素,并进行充分混合,然后通过旋转造粒法使用相对于预煅烧粉体为40质量%的作为粘结剂的25质量%甘油溶液,以负载率为50质量%的方式在3.0mm的二氧化硅-氧化铝载体上负载成型为球形。在510℃、5小时的条件下对以这样的方式得到的球形成型品进行煅烧,由此得到了催化剂粒径为3.5mm、填充堆积密度为1.21g/mL的催化剂5。

[0225] (催化剂6的制备)

[0226] 使100质量份的七钼酸铵完全溶解在加热至80℃的380质量份的纯水中(母液1)。接着,使1.4质量份的硝酸铯溶解在16质量份的纯水中,并加入到母液1中。接着,使25质量份的硝酸铁、99质量份的硝酸钴和11质量份的硝酸镍溶解在加热至60℃的71重量份的纯水中,并加入到母液1中。接着,使38质量份的硝酸铋溶解在通过将10质量份的硝酸(60质量%)加入到加热至60℃的41重量份的纯水中而制备的硝酸水溶液中,并加入到母液1中。通过喷雾干燥法对该母液1进行干燥,在440℃、5小时的条件下对所得到的干燥粉体进行预煅烧。向以这样的方式得到的预煅烧粉体(由投入原料计算的原子比为Mo:Bi:Fe:Co:Ni:Cs=12:1.7:1.3:7.2:0.8:0.15)中添加5质量%的量的结晶纤维素,并进行充分混合,然后通过旋转造粒法使用相对于预煅烧粉体为40质量%的作为粘结剂的25质量%甘油溶液,以负载率为50质量%的方式在3.0mm的二氧化硅-氧化铝载体上负载成型为球形。在520℃、5小时的条件下对以这样的方式得到的球形成型品进行煅烧,由此得到了催化剂粒径为3.5mm、填充堆积密度为1.23g/mL的催化剂6。

[0227] (催化剂7的制备)

[0228] 使100质量份的七钼酸铵完全溶解在加热至80℃的380质量份的纯水中(母液1)。接着,使1.4质量份的硝酸铯溶解在16质量份的纯水中,并加入到母液1中。接着,使34质量份的硝酸铁、99质量份的硝酸钴和11质量份的硝酸镍溶解在加热至60℃的76重量份的纯水中,并加入到母液1中。接着,使38质量份的硝酸铋溶解在通过将10质量份的硝酸(60质量%)加入到加热至60℃的41重量份的纯水中而制备的硝酸水溶液中,并加入到母液1中。

通过喷雾干燥法对该母液1进行干燥,在440℃、5小时的条件下对所得到的干燥粉体进行预煅烧。向以这样的方式得到的预煅烧粉体(由投入原料计算的原子比为Mo:Bi:Fe:Co:Ni:Cs=12:1.7:1.8:7.2:0.8:0.15)中添加5质量%的量的结晶纤维素,并进行充分混合,然后通过旋转造粒法使用相对于预煅烧粉体为40质量%的作为粘结剂的25质量%甘油溶液,以负载率为50质量%的方式在3.0mm的二氧化硅-氧化铝载体上负载成型为球形。在520℃、5小时的条件下对以这样的方式得到的球形成型品进行煅烧,由此得到了催化剂粒径为3.5mm、填充堆积密度为1.26g/mL的催化剂7。

[0229] (催化剂8的制备)

[0230] 使用通过催化剂7的制备而得到的预煅烧粉体,向预煅烧粉体中添加5质量%的量的结晶纤维素,并进行充分混合,然后通过旋转造粒法使用相对于预煅烧粉体为40质量%的作为粘结剂的25质量%甘油溶液,以负载率为50质量%的方式在3.8mm的二氧化硅-氧化铝载体上负载成型为球形。在520℃、5小时的条件下对以这样的方式得到的球形成型品进行煅烧,由此得到了催化剂粒径为4.4mm、填充堆积密度为1.19g/mL的催化剂8。

[0231] (催化剂9的制备)

[0232] 使用通过催化剂7的制备而得到的预煅烧粉体,向预煅烧粉体中添加5质量%的量的结晶纤维素,并进行充分混合,然后通过旋转造粒法使用相对于预煅烧粉体为40质量%的作为粘结剂的25质量%甘油溶液,以负载率为40质量%的方式在4.0mm的二氧化硅-氧化铝载体上负载成型为球形。在520℃、5小时的条件下对以这样的方式得到的球形成型品进行煅烧,由此得到了催化剂粒径为4.4mm、填充堆积密度为1.18g/mL的催化剂9。

[0233] (催化剂10的制备)

[0234] 使100质量份的七钨酸铵完全溶解在加热至80℃的380质量份的纯水中(母液1)。接着,使3.7质量份的硝酸铯溶解在42质量份的纯水中,并加入到母液1中。接着,使34质量份的硝酸铁、99质量份的硝酸钴和11质量份的硝酸镍溶解在加热至60℃的76重量份的纯水中,并加入到母液1中。接着,使38质量份的硝酸铋溶解在通过将10质量份的硝酸(60质量%)加入到加热至60℃的41重量份的纯水中而制备的硝酸水溶液中,并加入到母液1中。通过喷雾干燥法对该母液1进行干燥,在440℃、5小时的条件下对所得到的干燥粉体进行预煅烧。向以这样的方式得到的预煅烧粉体(由投入原料计算的原子比为Mo:Bi:Fe:Co:Ni:Cs=12:1.7:1.8:7.2:0.8:0.40)中添加5质量%的量的结晶纤维素,并进行充分混合,然后通过旋转造粒法使用相对于预煅烧粉体为40质量%的作为粘结剂的25质量%甘油溶液,以负载率为40质量%的方式在4.0mm的二氧化硅-氧化铝载体上负载成型为球形。在505℃、5小时的条件下对以这样的方式得到的球形成型品进行煅烧,由此得到了催化剂粒径为4.4mm、填充堆积密度为1.20g/mL的催化剂10。

[0235] (催化剂11的制备)

[0236] 使用通过催化剂7的制备而得到的预煅烧粉体,向预煅烧粉体中添加5质量%的量的结晶纤维素,并进行充分混合,然后通过旋转造粒法使用相对于预煅烧粉体为40质量%的作为粘结剂的25质量%甘油溶液,以负载率为70质量%的方式在3.8mm的二氧化硅-氧化铝载体上负载成型为球形。在510℃、5小时的条件下对以这样的方式得到的球形成型品进行煅烧,由此得到了催化剂粒径为5.3mm、填充堆积密度为1.14g/mL的催化剂11。

[0237] (甲基丙烯醛和甲基丙烯酸的制造)

[0238] 通过以下方法对通过上述制备方法得到的催化剂进行反应评价。

[0239] 在不锈钢反应管中填充包含稀释用惰性物质在内合计为40.6mL的催化剂,使用气体体积比率为异丁烯:氧气:氮气:水蒸气=1:2.2:11.6:1.9的混合气体,在出口压力为50kPaG、GHSV为1000小时⁻¹的条件下,在反应浴温度350℃下进行TOS 200小时以上的老化反应,然后在反应管出口利用冷凝器分离冷凝液成分和气体成分,将气体和冷凝液中的各成分分别利用安装有氢火焰离子化检测器和热传导检测器的气相色谱仪进行定量分析。对利用气相色谱仪得到的各数据进行因数校正,由此计算出原料转化率、有效收率。

[0240] [实施例1]

[0241] 从反应管的原料气体入口侧起向原料气体出口依次以如下方式设置催化剂层。作为催化剂第一层(原料气体入口侧),填充总填充长度的33%的催化剂1,作为催化剂第二层,填充总填充长度的67%的催化剂9,将催化剂层设定为2层结构。将以这样的方式形成的催化剂层的A1/A2、R1/R2和评价结果记载在表1中。

[0242] [实施例2]

[0243] 除了在实施例1中使用催化剂2代替催化剂1以外,其它与实施例1一样。将以这样的方式形成的催化剂层的A1/A2、R1/R2和评价结果记载在表1中。

[0244] [实施例3]

[0245] 除了在实施例1中使用催化剂3代替催化剂1以外,其它与实施例1一样。将以这样的方式形成的催化剂层的A1/A2、R1/R2和评价结果记载在表1中。

[0246] [实施例4]

[0247] 除了在实施例1中使用催化剂4代替催化剂1以外,其它与实施例1一样。将以这样的方式形成的催化剂层的A1/A2、R1/R2和评价结果记载在表1中。

[0248] [实施例5]

[0249] 除了在实施例1中使用催化剂5代替催化剂1以外,其它与实施例1一样。将以这样的方式形成的催化剂层的A1/A2、R1/R2和评价结果记载在表1中。

[0250] [实施例6]

[0251] 除了在实施例1中使用催化剂6代替催化剂1以外,其它与实施例1一样。将以这样的方式形成的催化剂层的A1/A2、R1/R2和评价结果记载在表1中。

[0252] [实施例7]

[0253] 除了在实施例1中使用催化剂7代替催化剂1以外,其它与实施例1一样。将以这样的方式形成的催化剂层的A1/A2、R1/R2和评价结果记载在表1中。

[0254] [实施例8]

[0255] 除了在实施例1中使用催化剂8代替催化剂1以外,其它与实施例1一样。将以这样的方式形成的催化剂层的A1/A2、R1/R2和评价结果记载在表1中。

[0256] [比较例1]

[0257] 填充总填充长度的100%的催化剂9,将催化剂层设定为1层结构。将以这样的方式形成的催化剂层的A1/A2、R1/R2和评价结果记载在表1中。

[0258] [比较例2]

[0259] 除了在实施例1中使用催化剂8代替催化剂9以外,其它与实施例1一样。将以这样的方式形成的催化剂层的A1/A2、R1/R2和评价结果记载在表1中。

[0260] [比较例3]

[0261] 作为催化剂第一层(原料气体入口侧),填充总填充长度的50%的催化剂10,作为催化剂第二层,填充总填充长度的50%的催化剂8,将催化剂层设定为2层结构。将以这样的方式形成的催化剂层的A1/A2、R1/R2和评价结果记载在表1中。

[0262] [比较例4]

[0263] 作为催化剂第一层(原料气体入口侧),填充总填充长度的50%的催化剂9,作为催化剂第二层,填充总填充长度的50%的催化剂11,将催化剂层设定为2层结构。将以这样的方式形成的催化剂层的A1/A2、R1/R2和评价结果记载在表1中。

[0264]

表 1

| 实施例 | 第一层 催化剂 | 第二层 催化剂 | 第一层 填充长度 比率(×1) | 第二层 填充长度比 率(×2) | A1 g/cm ³ | A2 g/cm ³ | A1/A2 | R1 mm | R2 mm | R1/R2 | 反应浴温度 (°C) | 原料转化率 (%) | 有效收率 (%) |
|-------|------------|------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-------|----------|----------|-------|---------------|--------------|-------------|
| 实施例 1 | 催化剂 1 | 催化剂 9 | 33 | 67 | 0.573 | 0.473 | 1.21 | 3.8 | 4.4 | 0.87 | 350 | 99.5 | 83.1 |
| 实施例 2 | 催化剂 2 | 催化剂 9 | 33 | 67 | 0.598 | 0.473 | 1.26 | 3.6 | 4.4 | 0.82 | 348 | 99.5 | 83.0 |
| 实施例 3 | 催化剂 3 | 催化剂 9 | 33 | 67 | 0.651 | 0.473 | 1.38 | 4.0 | 4.4 | 0.91 | 350 | 99.5 | 82.9 |
| 实施例 4 | 催化剂 4 | 催化剂 9 | 33 | 67 | 0.560 | 0.473 | 1.18 | 3.8 | 4.4 | 0.87 | 347 | 99.5 | 82.8 |
| 实施例 5 | 催化剂 5 | 催化剂 9 | 33 | 67 | 0.559 | 0.473 | 1.18 | 3.8 | 4.4 | 0.87 | 345 | 99.5 | 82.6 |
| 实施例 6 | 催化剂 6 | 催化剂 9 | 33 | 67 | 0.567 | 0.473 | 1.20 | 3.8 | 4.4 | 0.87 | 340 | 99.4 | 82.3 |
| 实施例 7 | 催化剂 7 | 催化剂 9 | 33 | 67 | 0.576 | 0.473 | 1.22 | 3.8 | 4.4 | 0.87 | 353 | 99.5 | 82.0 |
| 实施例 8 | 催化剂 8 | 催化剂 9 | 33 | 67 | 0.554 | 0.473 | 1.17 | 4.4 | 4.4 | 1.00 | 350 | 99.5 | 81.9 |
| 比较例 1 | 催化剂 9 | - | 100 | - | 0.473 | 0.473 | 1.00 | 4.4 | 4.4 | 1.00 | 355 | 99.5 | 81.8 |
| 比较例 2 | 催化剂 1 | 催化剂 8 | 33 | 67 | 0.618 | 0.596 | 1.04 | 3.8 | 4.4 | 0.87 | 340 | 99.5 | 81.5 |
| 比较例 3 | 催化剂 10 | 催化剂 8 | 50 | 50 | 0.480 | 0.596 | 0.81 | 4.4 | 4.4 | 1.00 | 355 | 99.5 | 81.5 |
| 比较例 4 | 催化剂 9 | 催化剂 11 | 50 | 50 | 0.473 | 0.798 | 0.59 | 4.4 | 5.3 | 0.83 | 345 | 99.5 | 78.6 |

[0265] 由表1可知,根据本发明,即使在原料转化率高的领域中,也不会损失有效收率,特

别是在直接氧化法中是竞争力高的制造方法。

[0266] 在表2中示出实施例、比较例的催化剂显示出最高收率的原料转化率为98.7%时的反应浴温度、有效收率的结果。由表2可知,本发明的制造方法即使在原料转化率不高的区域中,有效收率也高。另外,表1的实施例1、2、3、4、5即使在原料转化率为99.4%以上时,也显示出在表2中记载的比较例1的有效收率以上的有效收率,确认了是竞争力特别高的催化剂。

[0267] 表2

[0268]

| | 反应浴温度(°C) | 原料转化率(%) | 有效收率(%) |
|------|-----------|----------|---------|
| 实施例1 | 338 | 98.7 | 83.6 |
| 实施例5 | 337 | 98.7 | 83.1 |
| 实施例7 | 340 | 98.7 | 82.9 |
| 实施例8 | 336 | 98.7 | 82.8 |
| 比较例1 | 340 | 98.7 | 82.3 |

[0269] 产业实用性

[0270] 通过使用本发明的制造方法,在以氧化的方式制造不饱和醛化合物、不饱和羧酸化合物的情况下,即使在原料转化率高的区域中,也能够以高收率得到目标产物。而且,通过使用本发明的制造方法,能够预期随着收率的提高而成为反应器堵塞原因的副产物的减少,因此能够稳定、低成本地进行气相催化氧化方法的运行。另外,通过增加反应管入口侧的催化剂活性成分量,能够实现长期运行。

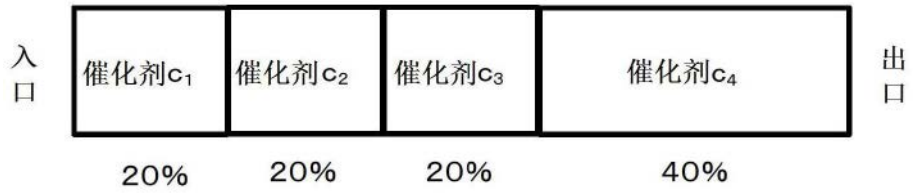


图1