



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119948003 A

(43) 申请公布日 2025. 05. 06

(21) 申请号 202380071590.4

(22) 申请日 2023.10.04

(30) 优先权数据

2022-163792 2022.10.12 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.04.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/036202 2023.10.04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/080203 JA 2024.04.18

(71) 申请人 日本化药株式会社

地址 日本

(72) 发明人 奥村成喜 香川主 河村智志

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限公司 11219

专利代理师 胡嵩麟 王海川

(51) Int.Cl.

C07C 45/35 (2006.01)

B01J 23/887 (2006.01)

B01J 35/51 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

C07C 47/22 (2006.01)

权利要求书2页 说明书22页 附图1页

(54) 发明名称

不饱和醛的制造方法和不饱和醛的制造装置

(57) 摘要

本发明涉及使用固定床多管型反应器对烯烃进行部分氧化而制造对应的不饱和醛的方法。所述固定床多管型反应器具有多个反应管和调节所述多个反应管的温度的反应浴。在所述反应管中,在气体流动方向上设置有两层以上的催化剂层。在将不饱和醛的收率达到最高时的反应浴温度设为A(°C)、将所述收率比最高值低1.0个百分点时的反应浴温度设为A1(°C)和A2(°C)时,下式(1)和(2)成立。 $A1 < A < A2$ (1); $(A2 - A1) \geq 10$ (2)。

1. 一种不饱和醛的制造方法, 其为使用固定床多管型反应器对烯烃进行部分氧化而制造对应的不饱和醛的方法, 其中,

所述固定床多管型反应器具有多个反应管和调节所述多个反应管的温度的反应浴, 在所述反应管中, 在气体流动方向上设置有两层以上的催化剂层,

在将不饱和醛的收率达到最高时的反应浴温度设为A (°C)、将所述收率比最高值低1.0个百分点时的反应浴温度设为A1 (°C) 和A2 (°C) 时, 下式 (1) 和 (2) 成立,

$$A1 < A < A2 \quad (1);$$

$$(A2 - A1) \geq 10 \quad (2)。$$

2. 如权利要求1所述的不饱和醛的制造方法, 其中,

对于在所述反应浴温度A (°C) 下制造不饱和醛时的Sf和St, 下式 (3) 成立,

$$(Sf/St) \times 100 \leq 42.0 \quad (3)$$

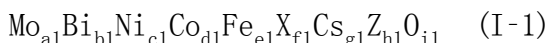
在此, Sf和St由以下的操作步骤 (a) ~ (c) 确定,

(a) 在设置于所述反应管中的所述两层以上的催化剂层的整个气体流动方向上等间隔地配置p个 (p为2以上的整数) 热电偶, 使用所述热电偶获取在反应浴温度A (°C) 下制造不饱和醛时的所述反应管内的p个测定点处的场点温度T1_j (°C) (j为1 ~ p);

(b) 对于各个所述测定点, 计算出作为场点温度T1_j (°C) 减去反应浴温度A (°C) 而得到的值 (T1_j-A) 的场点放热温度T2_j, 其中, 在T1_j-A为负值的情况下, 将该测定点的场点放热温度T2_j设定为0;

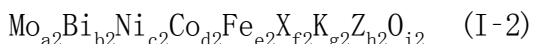
(c) 将所述反应管内的全部测定点的场点放热温度T2_j的合计值设为St, 将设置于最靠近出口侧的催化剂层的测定点的场点放热温度T2_k (k为1 ~ q, q为设置于最靠近出口侧的催化剂层的测定点的数量, q < p) 的合计值设为Sf。

3. 如权利要求1或2所述的不饱和醛的制造方法, 其中, 最靠近反应用原料气体的入口侧的催化剂层中所含的催化剂活性成分具有由下式 (I-1) 表示的组成,



(式中, Mo、Bi、Ni、Co、Fe、Cs和O分别表示钼、铋、镍、钴、铁、铯和氧, 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, Z表示属于元素周期表的第1族至第16族、并且选自除了所述Mo、Bi、Ni、Co、Fe、Cs、O和X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、Cs、Z和氧的原子数, 当a₁=12时, 满足0 < b₁ ≤ 7.0、0 ≤ c₁ ≤ 10、0 < d₁ ≤ 10、0 < e₁ ≤ 5.0、0 ≤ f₁ ≤ 2.0、0 < g₁ ≤ 3.0、0 ≤ h₁ ≤ 5.0, i₁为由各元素的氧化态确定的值)。

4. 如权利要求1或2所述的不饱和醛的制造方法, 其中, 最靠近反应用原料气体的出口侧的催化剂层中所含的催化剂活性成分具有由下式 (I-2) 表示的组成,



(式中, Mo、Bi、Ni、Co、Fe和K分别表示钼、铋、镍、钴、铁和钾, 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, Z表示属于元素周期表的第1族至第16族、并且选自除了所述Mo、Bi、Ni、Co、Fe、K、O和X以外的元素中的至少一种元素, a₂、b₂、c₂、d₂、e₂、f₂、g₂、h₂和i₂分别表示钼、铋、镍、钴、铁、X、K、Z和氧的原子数, 当a₂=12时, 满足0 < b₂ ≤ 7.0、0 ≤ c₂ ≤ 10、0 < d₂ ≤ 10、0 < e₂ ≤ 5.0、0 ≤ f₂ ≤ 2.0、0 ≤ g₂ ≤ 3.0、0 ≤ h₂ ≤ 5.0, i₂为由各元素的氧化态确定的值)。

5. 如权利要求1或2所述的不饱和醛的制造方法,其中,反应浴温度为310°C以上且340°C以下。

6. 如权利要求1或2所述的不饱和醛的制造方法,其中,反应用原料气体中的氧气相对于烯烃的体积比率(氧气/烯烃)为1.0以上且1.8以下。

7. 如权利要求1或2所述的不饱和醛的制造方法,其中,所述反应管在比所述催化剂层更靠近入口侧的位置不具有惰性层。

8. 如权利要求1或2所述的不饱和醛的制造方法,其中,
在所述反应管中,在气体流动方向上设置有三层催化剂层,
从所述反应管的入口侧起数第一层与第二层的填充长度之和与第三层的填充长度之比((第一层的填充长度+第二层的填充长度)/第三层的填充长度)为1.5以上且3.5以下。

9. 如权利要求1或2所述的不饱和醛的制造方法,其中,
在所述反应管中,在气体流动方向上设置有两层以上的催化剂层,以由下述(II)、(III)、(IV)式定义的 a_{kt}/a_{kn} 为1.41以上且10.00以下的方式设定各催化剂层的催化剂的种类、稀释率和填充长度,

$$\text{催化剂的反应速度 } k = -\ln(1 - x/100) \quad (\text{II})$$

$$\text{催化剂层的实质反应速度 } a_k = (\text{该催化剂层的稀释率}) \times (\text{该催化剂层的填充长度}) \times (\text{该催化剂层的催化剂的反应速度 } k) \quad (\text{III})$$

$$a_{kt}/a_{kn} = (\text{将全部催化剂层的实质反应速度 } a_k \text{ 相加而得到的数值}) / (\text{反应管的最靠近出口侧的催化剂层的实质反应速度 } a_k) \quad (\text{IV})$$

在此,x为将催化剂填充到微分系统反应器中并在反应浴温度360°C下实施所述烯烃的部分氧化反应时的原料气体转化率(%)。

10. 一种不饱和醛的制造装置,其为用于对烯烃进行部分氧化而制造对应的不饱和醛的不饱和醛的制造装置,其中,

所述不饱和醛的制造装置包含固定床多管型反应器,所述固定床多管型反应器具有多个反应管和调节所述多个反应管的温度的反应浴,

在所述反应管中,在气体流动方向上设置有两层以上的催化剂层,

在将不饱和醛的收率达到最高时的反应浴温度设为A(°C)、将所述收率比最高值低1.0个百分点时的反应浴温度设为A1(°C)和A2(°C)时,下式(1)和(2)成立,

$$A1 < A < A2 \quad (1);$$

$$(A2 - A1) \geq 10 \quad (2)。$$

不饱和醛的制造方法和不饱和醛的制造装置

技术领域

[0001] 本发明涉及利用分子氧或含有分子氧的气体对烯烃进行气相催化氧化而制造对应的不饱和醛的方法和装置。

背景技术

[0002] 在工业上广泛地实施以烯烃或通过其分子内脱水反应能够生成烯烃类的醇为原料来制造对应的不饱和醛的方法。其中,关于利用分子氧对丙烯进行气相催化氧化而合成丙烯醛的催化剂,以往提出了大量方案。

[0003] 在该气相体系氧化反应中,从生产率的观点考虑,最重视收率。因此,作为催化剂的组成成分的改良,在专利文献1中记载了与铁和钴、镍的原子比率相关的技术。在专利文献2中记载了与铁相对于钴和/或镍的原子比率相关的技术。在专利文献3中记载了与各个元素相对于钼的原子比率的最佳化、以及镍相对于铋的原子比率、镍相对于碱金属成分的原子比率、铋相对于碱金属成分的原子比率相关的技术。另外,在专利文献4中记载了铋相对于钼的组成比的改良。

[0004] 另外,由于该反应体系伴随剧烈的放热,因此催化剂层中的局部的高温部分(热点)的产生成为大的问题。热点一般是指催化剂层内温度的极大值,通常在原料浓度高的气体入口侧的催化剂层中产生,但也可能由于入口侧催化剂的失活、急剧的干扰因素、各种条件的变动而在位于气体出口侧的高活性的催化剂层中产生。在此所说的干扰因素例如是指供给到反应浴夹套的热介质的流速的变化、由气温引起的原料气体的流量的变动。

[0005] 热点的产生会导致催化剂寿命的缩短、由过度的氧化反应引起的收率的降低、有时会导致失控反应,因此为了抑制热点温度,提出了一些控制填充在产生热点的部分的催化剂的活性的技术。

[0006] 例如,在专利文献5中公开了通过使用改变负载量而调节了活性的催化剂、使用改变催化剂的煅烧温度而调节了活性的催化剂来降低热点温度的技术。在专利文献6中公开了使用通过改变催化剂的表观密度比而调节了活性的催化剂的技术。在专利文献7中公开了使用通过改变催化剂成型体的非活性成分的含量并且改变催化剂成型体的占有体积、碱金属的种类和/或量、催化剂的煅烧温度而调节了活性的催化剂的技术。在专利文献8中公开了设置改变了催化剂成型体的占有体积的反应带并在至少一个反应带中混合非活性物质的技术。在专利文献9中公开了使用通过改变催化剂的煅烧温度而调节了活性的催化剂的技术。在专利文献10中公开了使用通过改变催化剂的占有体积、煅烧温度和/或碱金属的种类、量而调节了活性的催化剂的技术。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2003-164763号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2003-146920号公报

[0011] 专利文献3:国际公开第2014/181839号

- [0012] 专利文献4:国际公开第2016/136882号
- [0013] 专利文献5:日本特开平10-168003号公报
- [0014] 专利文献6:日本特开2004-002209号公报
- [0015] 专利文献7:日本特开2001-328951号公报
- [0016] 专利文献8:日本特开2005-320315号公报
- [0017] 专利文献9:日本特开平8-3093号公报
- [0018] 专利文献10:日本特开2001-226302号公报
- [0019] 专利文献11:日本专利第6912153号公报

发明内容

[0020] 发明所要解决的问题

[0021] 但是,即使通过上述方法谋求改善收率,目标产物的收率也难以说是充分的,由于影响制造所需要的烯烃的使用量、对制造成本产生很大影响,因此需要改善。另外,由于以低收率持续运转而大量生成副产物,因此对纯化工序造成大的负荷,产生纯化工序所花费的时间和运转成本上升的问题。此外,根据副产物的种类,有时它们也会堆积在催化剂表面上、催化剂附近的气体流路中,由于它们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、选择率的降低,还导致收率的进一步降低。

[0022] 此外,对于以热点的抑制为首的稳定运转,也还没有充分的对策。例如在工业设备中,有时会产生源自反应器结构的除热能力的变动、在水平方向、垂直方向上的热介质温度分布、每个反应管的气体流速分布,几乎不可能在全部反应管内以相同的状态使用催化剂。

[0023] 对在工业设备中使用的催化剂进行分析时,有时发现原料气体入口部分的催化剂集中地劣化的反应管、整体上催化剂缓慢劣化的反应管、更令人惊讶的是原料气体出口部分的催化剂比入口部分的催化剂劣化的反应管。这暗示了原料气体出口侧的催化剂层的热点温度异常高的可能性,有时可能引起失控反应。预测其原因在于,由于上述工业设备中的反应管直径的变动、源自反应器结构的除热能力的变动、在水平方向、垂直方向上的热介质温度分布、每个反应管的气体流速分布,原料烃的转化率不同,温度分布的形状不同。作为课题,列举了即使在各种变动因素重叠的情况下,也能够更安全且稳定地长期保持反应的技术的开发。假设发生由反应的异常引起的设备停止时,由于该期间中的未生产部分引起的损失、异常的温度、气氛,催化剂寿命缩短,在发生失控反应时,有可能导致工业工厂设备本身的损伤、事故等巨大的损失。像这样,特别是在多管式反应器中,由于存在多个反应器,因此更加希望能够在宽的反应浴温度范围内保持稳定的收率,改善稳定运转。

[0024] 作为迄今为止的制造技术,采用如下多层填充方法:在反应管气体入口侧使用活性低的催化剂,在反应管气体出口侧的催化剂中使用活性高的催化剂,并且使气体出口侧附近的催化剂层的填充长度比气体入口侧长。

[0025] 特别是在由丙烯制造丙烯醛的方法中,提高丙烯醛收率的方法例如记载在专利文献11中,但可能产生其它问题。即,如上所述,一般通过催化剂的多层填充而在反应气体出口侧的催化剂中使用活性高的催化剂,但活性最高的出口侧催化剂中的热点温度(PTf)对反应浴温度(BT)是否敏锐地变化,从设备的稳定运转的观点考虑成为重要的课题。这是因

为,在PTf对BT敏锐地变化($\Delta PTf/\Delta BT$ 高)的情况下,由于反应浴温度的微小变化、多个反应管之间的反应浴温度的差异,在活性最高的出口侧的催化剂上热点敏锐地变化,由此更容易产生热失控、与之相伴的反应管的破损、爆炸。此外,在PTf高时,由于反应器出口侧的放热量多,因此反应器出口的气体温度高,可能发生由发生丙烯醛的冷焰反应(冷焰)引起的丙烯醛收率降低、由丙烯醛的自动氧化反应引起的反应管出口侧的碳状析出物的堆积(焦化或结垢)以及由此引起的反应管内的堵塞。

[0026] 作为产生上述问题的背景,以下记载在由丙烯制造丙烯醛的方法中 $\Delta PTf/\Delta BT$ 变高的理由。即,在由丙烯制造丙烯醛的情况下,由于将作为逐级氧化产物的丙烯酸作为副产物捕捉,因此实施不发生逐级氧化的反应器和工艺的设计。例如,可以列举:(1)低负荷(=原料丙烯的空速低)时发生气体对流和逐级氧化,因此设定为高负荷条件;(2)减少配置在原料气体入口部分的非活性物质的填充量;(3)为了抑制由逐级氧化反应引起的丙烯醛收率的降低,将催化剂层入口处的氧气/丙烯比率设定得低;以及(4)为了补偿由上述引起的催化剂整体的活性降低,将出口压力设定得高等。由于这些原因,特别是在由丙烯制造丙烯醛的方法中,在多层填充的全部催化剂层中PTf容易达到最高温度,并且PTf容易对BT敏锐地变化。

[0027] 在此, $\Delta PTf/\Delta BT$ 的具体的计算方法如下。即,在将后述的A1和A2的范围内的最靠近出口侧的峰值温度(PTf)和BT这三个点以上的实测的全部测定点的散点图的形式绘制时,将作为纵轴的最靠近出口侧的峰值温度存在截距、假定为相对于BT为一次函数的基于最小二乘法的近似直线的斜率定义为 $\Delta PTf/\Delta BT$ 。另外,在测定点为两个点的情况下,将通过该两个点的直线的斜率设为 $\Delta PTf/\Delta BT$ 。测定点以反应浴温度(BT)最低的测定点的反应浴温度BT1与反应浴温度最高的测定点的反应浴温度BT2之差(BT2-BT1)为A2-A1的30%以上的方式进行设定。

[0028] 如以上说明的那样,特别是在由丙烯制造丙烯醛的方法中,在上述的反应器和工艺的限制下,为了使设备稳定运转而应该采用什么样的催化剂及其填充方法以及运转管理方法并不是公知的。另外,由于是着眼于最靠近出口侧的峰值温度的稳定运转,因此什么样的催化剂、其填充方法是优选的也不是公知的。

[0029] 用于解决问题的手段

[0030] 本发明人对这些上述现状和课题进行了深入研究,结果发现通过以扩大丙烯醛收率稳定的反应浴温度区域(以下记载为操作窗口)的方式填充催化剂,能够以高收率进行稳定的设备运转。另外,还发现以在最靠近出口侧的催化剂层的场点放热温度的合计与全部催化剂层的场点放热温度的合计之间能够形成一定的关系的方式填充催化剂时,PTf能够相对于BT平缓地变化(能够降低 $\Delta PTf/\Delta BT$),此外,不饱和醛的收率提高,能够以更高收率进行稳定的设备运转。本发明不仅能够应用于由丙烯制造丙烯醛的反应,而且能够应用于例如由叔丁醇和/或异丁烯制造甲基丙烯醛的反应。

[0031] 即,本发明涉及以下1)~11)。

[0032] 1) 一种不饱和醛的制造方法,其为使用固定床多管型反应器对烯烃进行部分氧化而制造对应的不饱和醛的方法,其中,

[0033] 所述固定床多管型反应器具有多个反应管和调节所述多个反应管的温度的反应浴,

[0034] 在所述反应管中,在气体流动方向上设置有两层以上的催化剂层,

[0035] 在将不饱和醛的收率达到最高时的反应浴温度设为A(°C)、将所述收率比最高值低1.0个百分点时的反应浴温度设为A1(°C)和A2(°C)时,下式(1)和(2)成立。

[0036] $A1 < A < A2$ (1)

[0037] $(A2 - A1) \geq 10$ (2)

[0038] 2) 如上述1)所述的不饱和醛的制造方法,其中,对于在所述反应浴温度A(°C)下制造不饱和醛时的Sf和St,下式(3)成立。

[0039] $(Sf/St) \times 100 \leq 42.0$ (3)

[0040] 在此,Sf和St由以下的操作步骤(a)~(c)确定。

[0041] (a) 在设置于所述反应管中的所述两层以上的催化剂层的整个气体流动方向上等间隔地配置p个(p为2以上的整数)热电偶,使用所述热电偶获取在反应浴温度A(°C)下制造不饱和醛时的所述反应管内的p个测定点处的场点温度 $T1_j$ (°C)(j为1~p)。

[0042] (b) 对于各个所述测定点,计算出作为场点温度 $T1_j$ (°C)减去反应浴温度A(°C)而得到的值($T1_j - A$)的场点放热温度 $T2_j$ 。其中,在 $T1_j - A$ 为负值的情况下,将该测定点的场点放热温度 $T2_j$ 设定为0。

[0043] (c) 将所述反应管内的全部测定点的场点放热温度 $T2_j$ 的合计值设为St。将设置于最靠近出口侧的催化剂层的测定点的场点放热温度 $T2_k$ (k为1~q,q为设置于最靠近出口侧的催化剂层的测定点的数量,q<p)的合计值设为Sf。

[0044] 3) 如上述1)或2)所述的不饱和醛的制造方法,其中,最靠近反应用原料气体的入口侧的催化剂层中所含的催化剂活性成分具有由下式(I-1)表示的组成。

[0045] $Mo_{a1}Bi_{b1}Ni_{c1}Co_{d1}Fe_{e1}X_{f1}Cs_{g1}Z_{h1}O_{i1}$ (I-1)

[0046] (式中,Mo、Bi、Ni、Co、Fe、Cs和O分别表示钼、铋、镍、钴、铁、铯和氧,X表示选自钨、锑、锡、锌、铬、锰、镁、硅、铝、铈和钛中的至少一种元素,Z表示属于元素周期表的第1族至第16族、选自除了上述Mo、Bi、Ni、Co、Fe、Cs、O和X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、Cs、Z和氧的原子数,当a1=12时,满足 $0 < b1 \leq 7.0$ 、 $0 \leq c1 \leq 10$ 、 $0 < d1 \leq 10$ 、 $0 < e1 \leq 5.0$ 、 $0 \leq f1 \leq 2.0$ 、 $0 < g1 \leq 3.0$ 、 $0 \leq h1 \leq 5.0$,i1为由各元素的氧化态确定的值。)

[0047] 4) 如上述1)~3)中任一项所述的不饱和醛的制造方法,其中,最靠近反应用原料气体的出口侧的催化剂层中所含的催化剂活性成分具有由下式(I-2)表示的组成。

[0048] $Mo_{a2}Bi_{b2}Ni_{c2}Co_{d2}Fe_{e2}X_{f2}K_{g2}Z_{h2}O_{i2}$ (I-2)

[0049] (式中,Mo、Bi、Ni、Co、Fe和K分别表示钼、铋、镍、钴、铁和钾,X表示选自钨、锑、锡、锌、铬、锰、镁、硅、铝、铈和钛中的至少一种元素,Z表示属于元素周期表的第1族至第16族、选自除了上述Mo、Bi、Ni、Co、Fe、K、O和X以外的元素中的至少一种元素,a2、b2、c2、d2、e2、f2、g2、h2和i2分别表示钼、铋、镍、钴、铁、X、K、Z和氧的原子数,当a2=12时,满足 $0 < b2 \leq 7.0$ 、 $0 \leq c2 \leq 10$ 、 $0 < d2 \leq 10$ 、 $0 < e2 \leq 5.0$ 、 $0 \leq f2 \leq 2.0$ 、 $0 \leq g2 \leq 3.0$ 、 $0 \leq h2 \leq 5.0$,i2为由各元素的氧化态确定的值。)

[0050] 5) 如上述1)~4)中任一项所述的不饱和醛的制造方法,其中,反应浴温度为310°C以上且340°C以下。

[0051] 6) 如上述1)~5)中任一项所述的不饱和醛的制造方法,其中,反应用原料气体中

的氧气相对于烯烃的体积比率(氧气/烯烃)为1.0以上且1.8以下。

[0052] 7) 如上述1) ~ 6) 中任一项所述的不饱和醛的制造方法,其中,所述反应管在比所述催化剂层更靠近入口侧的位置不具有惰性层。

[0053] 8) 如上述1) ~ 7) 中任一项所述的不饱和醛的制造方法,其中,

[0054] 在所述反应管中,在气体流动方向上设置有三层催化剂层,

[0055] 从所述反应管的入口侧起数第一层与第二层的填充长度之和与第三层的填充长度之比((第一层的填充长度+第二层的填充长度)/第三层的填充长度)为1.5以上且3.5以下。

[0056] 9) 如上述1) ~ 8) 中任一项所述的不饱和醛的制造方法,其中,

[0057] 在所述反应管中,在气体流动方向上设置有两层以上的催化剂层,以由下述(II)、(III)、(IV)式定义的 a_{kt}/a_{kn} 为1.41以上且10.00以下的方式设定各催化剂层的催化剂的种类、稀释率和填充长度。

[0058] 催化剂的反应速度 $k = -\ln(1-x/100)$ (II)

[0059] 催化剂层的实质反应速度 $a_k = (\text{该催化剂层的稀释率}) \times (\text{该催化剂层的填充长度}) \times (\text{该催化剂层的催化剂的反应速度} k)$ (III)

[0060] $a_{kt}/a_{kn} = (\text{将全部催化剂层的实质反应速度} a_k \text{相加而得到的数值}) / (\text{反应管的最靠近出口侧的催化剂层的实质反应速度} a_k)$ (IV)

[0061] 在此,x为将催化剂填充到微分系统反应器中并在反应浴温度360℃下实施所述烯烃的部分氧化反应时的原料气体转化率(%)。

[0062] 10) 一种不饱和醛的制造装置,其为用于对烯烃进行部分氧化而制造对应的不饱和醛的不饱和醛的制造装置,其中,

[0063] 所述不饱和醛的制造装置包含固定床多管型反应器,所述固定床多管型反应器具具有多个反应管和调节所述多个反应管的温度的反应浴,

[0064] 在所述反应管中,在气体流动方向上设置有两层以上的催化剂层,

[0065] 在将不饱和醛的收率达到最高时的反应浴温度设为A(℃)、将所述收率比最高值低1.0个百分点时的反应浴温度设为A1(℃)和A2(℃)时,下式(1)和(2)成立。

[0066] $A_1 < A < A_2$ (1)

[0067] $(A_2 - A_1) \geq 10$ (2)

[0068] 11) 一种不饱和醛的制造方法,其为使用固定床多管型反应器对烯烃进行部分氧化而制造对应的不饱和醛的方法,其中,

[0069] 所述固定床多管型反应器具具有多个反应管和调节所述多个反应管的温度的反应浴,

[0070] 在所述反应管中,在气体流动方向上设置有两层以上的催化剂层,

[0071] 对于在不饱和醛的收率达到最高时的反应浴温度A(℃)下制造不饱和醛时的 S_f 和 S_t ,下式(3)成立。

[0072] $(S_f/S_t) \times 100 \leq 42.0$ (3)

[0073] 在此, S_f 和 S_t 由以下的操作步骤(a) ~ (c)确定。

[0074] (a) 在设置于所述反应管中的所述两层以上的催化剂层的整个气体流动方向上等间隔地配置p个(p为2以上的整数)热电偶,使用所述热电偶获取在反应浴温度A(℃)下制造

不饱和醛时的所述反应管内的p个测定点处的场点温度 $T1_j$ (°C) (j为1~p)。

[0075] (b) 对于各个所述测定点,计算出作为场点温度 $T1_j$ (°C) 减去反应浴温度A (°C) 而得到的值 ($T1_j - A$) 的场点放热温度 $T2_j$ 。其中,在 $T1_j - A$ 为负值的情况下,将该测定点的场点放热温度 $T2_j$ 设定为0。

[0076] (c) 将所述反应管内的全部测定点的场点放热温度 $T2_j$ 的合计值设为 St 。将设置于最靠近出口侧的催化剂层的测定点的场点放热温度 $T2_k$ (k为1~q,q为设置于最靠近出口侧的催化剂层的测定点的数量,q<p)的合计值设为 Sf 。

[0077] 发明效果

[0078] 根据本发明,在以烯烃或通过其分子内脱水反应能够产生烯烃类的醇为原料制造对应的不饱和醛的情况下,即使在工业设备中也能够安全稳定地长期保持高收率。

附图说明

[0079] 图1为示出不饱和醛的制造装置的一例的概略图。

具体实施方式

[0080] 图1为示出不饱和醛的制造装置1的概略图。如图1所示,制造装置1包括具有多个反应管20和反应浴30的固定床多管式反应器。在反应管20的内部设置有催化剂层21、22、23,在各催化剂层中配置有不同的催化剂。另外,通过反应浴30能够调节反应管20的温度。根据制造装置1,例如从制造装置1的上部引入含有烯烃的反应原料气体,使原料气体通过反应管20而使其反应,由此能够得到含有不饱和醛的反应产物。

[0081] [A、A1、A2的关系]

[0082] 本发明涉及不饱和醛的制造方法和制造装置,其实质涉及催化剂层的填充方法。即,在将不饱和醛的收率达到最高时的反应浴温度设为A (°C)、将所述收率比最高值低1.0个百分点时的反应浴温度设为A1 (°C) 和A2 (°C) 时,以使上式(1)和(2)成立的方式填充催化剂。在此的收率表示摩尔收率。需要说明的是,在本说明书中,如下定义A、A1、A2。

[0083] A: 不饱和醛的收率达到最高时的反应浴温度

[0084] A1、A2: 比反应浴温度A下的不饱和醛的收率低1.0个百分点时的反应浴温度

[0085] 而且,A比A1高,A2比A高,并且(A2-A1)为10°C以上。(A2-A1)更优选为10°C以上且30°C以下,进一步优选为10°C以上且25°C以下,最优选为10°C以上且20°C以下。在此,(A2-A1)为丙烯醛收率稳定的反应浴温度区域(操作窗口),(A2-A1)越大,则越能够在宽的反应浴温度范围内以高收率得到不饱和醛,因此是优选的。另外,收率的最高值(反应浴温度A下的收率)例如为50%以上,优选为70%以上。需要说明的是,A1和A2不需要根据实测的丙烯醛收率与BT的关系来计算,可以根据改变BT而测定丙烯醛收率的一系列数据的内推或外推来计算。在低于A (°C) 的反应浴温度下丙烯醛收率降低的原因是由于原料丙烯的反应率降低,在高于A (°C) 的反应浴温度下丙烯醛收率降低的原因是由于以丙烯醛的逐级氧化反应为代表的二氧化碳、丙烯酸等的生成。在目标产物为丙烯酸的情况下,本发明的催化剂用于两步氧化反应(丙烯→丙烯醛→丙烯酸)的第一步,此时丙烯醛与丙烯酸的合计量变得重要,因此即使反应浴温度成为高温,丙烯酸的收率也不会急剧降低。因此,在目标产物为丙烯酸的情况下,收率稳定的反应浴温度区域容易变得比较宽。相反,在目标产物为丙烯醛的情况

下,操作窗口容易变得比较窄,因此难以适当地进行控制,可以说其控制方法如上所述对于本领域技术人员而言也不是公知的。

[0086] 当以满足式(1)和式(2)的方式填充催化剂时,活性最高的出口侧催化剂的热点温度(PTf,单位:°C)相对于反应浴温度(BT,单位:°C)能够平缓地变化($=\Delta PTf/\Delta BT$ 低),能够实现更高收率、安全且稳定的设备运转。另外,通过抑制失控反应,还能够预防催化剂的热应力,还能够期待寿命的长期化。更详细而言,由于反应浴温度的微小变化、多个反应管之间的反应浴温度的差异,在活性最高的出口侧催化剂上热点敏锐地变化,由此能够预防热失控、与之相伴的反应管的破损、爆炸。此外,由于反应器的出口侧的放热量多,因此反应器出口的气体温度高,能够抑制由发生丙烯醛的冷焰反应(冷焰)引起的丙烯醛收率降低、由丙烯醛的自氧化反应引起的反应管出口侧的碳状析出物的堆积(焦化或结垢)以及由此引起的反应管内的堵塞和催化剂劣化。

[0087] [Sf与St的关系]

[0088] 本发明优选在反应管的气体流动方向上设置两层以上的催化剂层,并且关于场点放热温度的Sf和St满足上式(3)。在此,Sf和St为由以下的操作步骤(a)~(c)确定的值。

[0089] (a)在设置于反应管中的两层以上的催化剂层的整个气体流动方向上等间隔地配置p个(p为2以上的整数)热电偶,使用热电偶获取在反应浴温度A(°C)下制造不饱和醛时的所述反应管内的p个测定点处的场点温度 $T1_i$ (°C)(i为1~p)。

[0090] (b)对于各个测定点,计算出作为场点温度 $T1_i$ (°C)减去反应浴温度A(°C)而得到的值($T1_i - A$)的场点放热温度 $T2_i$ 。其中,在 $T1_i - A$ 为负值的情况下,将该测定点的场点放热温度 $T2_i$ 设定为0。

[0091] (c)将反应管内的全部测定点的场点放热温度 $T2_i$ 的合计值设为St。将设置于最靠近出口侧的催化剂层的测定点的场点放热温度 $T2_j$ (j为1~q,q为设置于最靠近出口侧的催化剂层的测定点的数量, $q < p$)的合计值设为Sf。即,St和Sf分别由式(5)和式(6)定义。

$$St = \sum_{i=1}^p T2_i \quad (5)$$

[0092]

$$Sf = \sum_{j=1}^q T2_j \quad (6)$$

[0093] 在像多管式反应器一样间壁的厚度从反应管入口到出口恒定的反应器中,根据热传导的傅立叶定律,Sf表示最靠近出口侧的催化剂层的放热量的总和,St表示全部催化剂层的放热量的总和。即,Sf和St满足式(3)的关系表示最靠近出口侧的催化剂层的放热量为全部催化剂层的放热量的42.0%以下,原料气体在到达高活性的最靠近出口侧的催化剂层之前可靠地发生了反应。对于本领域技术人员而言,通过部分氧化由烯烃生成不饱和醛的反应速度相对于烯烃分压为一级的是公知的。即,越靠近反应器的下层侧,则反应速度和(除了反应速度以外还考虑了催化剂形状、利用惰性载体的稀释率的影响的)反应性越低,因此在本反应中采用多层填充的情况下,通常在最靠近出口侧选择高活性的催化剂。但是,在这样的填充方法的设计中,关于在最靠近出口侧催化剂之前使烯烃以何种程度反应、以及如何设定最靠近出口侧催化剂的活性才能够得到本发明的效果,对于本领域技术人员而言可以说并不清楚。需要说明的是,作为 $Sf/St \times 100$ 的更优选的范围,下限按优选的顺序为1、5、7、9、11、12、13、14、15、16、17、18,上限按优选的顺序为40、37、35、33、31、30、29、28。即,

$Sf/St \times 100$ 优选为1以上且40以下,更优选为5以上且40以下,更优选为7以上且40以下,更优选为11以上且40以下,更优选为12以上且37以下,更优选为13以上且35以下,更优选为14以上且33以下,更优选为15以上且31以下,更优选为16以上且30以下,更优选为17以上且29以下,最优选为18以上且28以下。

[0094] <关于反应管内温度分布的测定>

[0095] 在反应管中,在深度方向上以规定的间隔插入热电偶以得到填充有催化剂的催化剂层和/或填充有惰性载体的惰性层的温度信息。热电偶的插入方法只要是本领域技术人员公知的方法,就没有限制,例如可以列举以下方法。插入热电偶的方向是反应管的深度方向和/或与反应管的深度方向垂直的方向,热电偶的插入方法是与反应管平行地直接插入热电偶的方法和/或插入用于插入热电偶的壳体(热电偶套管)并在其内部插入热电偶的方法(即,反应管为双重管结构),热电偶的经时移动的方法是完全不移动的固定类型和/或经时移动到反应管内的任意位置的类型。

[0096] 需要说明的是,插入热电偶的反应管不是反应器中的全部反应管,而是一部分反应管,在几千~几万根反应管中,通常选择5根以上且100根以下、优选为6根以上且50根以下、进一步优选为7根以上且40根以下、特别优选为8根以上且16根以下的反应管作为对象。另外,在多管式反应器中,对于在与气体的流动方向垂直的平面上被分割的多个分区,可以仅从一部分分区中选择插入热电偶的反应管,也可以从全部分区中尽可能无遗漏地选择。但是,为了掌握反应器整体的温度,优选从全部分区中的40%以上的分区中分别选择至少1根反应管的方式,更优选从60%以上的分区中选择的方式,进一步优选从75%以上的分区中选择的方式。需要说明的是,在本发明中,除非另有说明,插入有热电偶的反应管也简记为反应管。

[0097] 另外,对深度方向的热电偶的位置没有特别限制,可以采用等间隔地配置热电偶的方法或者根据需要改变热电偶的间隔的方法。在等间隔地配置热电偶的情况下,为了准确地求出 Sf 、 St ,优选以10cm以下的间隔得到测温数据。在改变热电偶的间隔的情况下,特别是在本发明的反应这样的放热反应中,由于在气体入口侧的催化剂填充层中温度分布在深度方向上呈现急剧的上升,因此优选以在气体入口侧的催化剂填充层中热电偶位置的间隔变窄、相反在气体出口侧的催化剂填充层中热电偶位置的间隔变宽的方式配置的方法。另外,与对所选择的多个反应管全部在相同深度方向的位置测定温度信息相比,在各反应管中将测定位置在深度方向上错开配置时更容易掌握反应器整体的温度分布,是优选的。

[0098] 如上所述,通过设定插入了热电偶的反应管的分区、根数、测定点的深度,能够以有效且少的热电偶的根数获取反应管内温度分布。

[0099] [关于催化剂]

[0100] 在本发明中使用的催化剂优选为具有由下式(I)表示的组成的催化剂。

[0101] $Mo_a Bi_b Ni_c Co_d Fe_e X_f Y_g Z_h O_i$ (I)

[0102] 在上式(I)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、并且选自除了上述 Mo 、 Bi 、 Ni 、 Co 、 Fe 、 X 、 Y 和 O 以外的元素中的至少一种元素, a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h 和 i 分别表示钼、铋、镍、钴、铁、 X 、 Y 、 Z 和 O 的原子数,当 $a=12$ 时,满足 $0 < b \leq 7.0$ 、 $0 \leq c \leq 10$ 、 $0 < d \leq 10$ 、 $0 < c+d \leq 20$ 、 $0 < e \leq 5.0$ 、 $0 \leq f \leq$

[0114] 作为式(1)中的Z,优选为钒、铜、铈、钴、钙、铍、铟、钡、铅、磷。

[0115] [第一层催化剂]

[0116] 在本发明中,第一层(最靠近反应原料气体的入口侧的催化剂层)中所含的催化剂的催化剂活性成分优选具有由下式(I-1)表示的组成。需要说明的是,在设置三层以上的催化剂层的情况下,优选除了最靠近出口侧的催化剂层以外的全部催化剂层含有具有由式(I-1)表示的组成的催化剂。

[0117] $\text{Mo}_{a1}\text{Bi}_{b1}\text{Ni}_{c1}\text{Co}_{d1}\text{Fe}_{e1}\text{X}_{f1}\text{Cs}_{g1}\text{Z}_{h1}\text{O}_{i1}$ (I-1)

[0118] 在式(I-1)中,Mo、Bi、Ni、Co、Fe、Cs和O分别表示钼、铋、镍、钴、铁、铯和氧,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,Z表示属于元素周期表的第1族至第16族、并且选自除了上述Mo、Bi、Ni、Co、Fe、Cs、O和X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、Cs、Z和氧的原子数,当 $a1=12$ 时,满足 $0 < b1 \leq 7.0$ 、 $0 \leq c1 \leq 10$ 、 $0 < d1 \leq 10$ 、 $0 < e1 \leq 5.0$ 、 $0 \leq f1 \leq 2.0$ 、 $0 < g1 \leq 3.0$ 、 $0 \leq h1 \leq 5.0$, $i1$ 为由各元素的氧化态确定的值。

[0119] 式(I-1)中的 $a1=12$ 时的优选的 $b1 \sim f1$ 、 $h1$ 以及X和Z与式(I)的 $b \sim f$ 、 h 以及X和Z包括优选方式在内是相同的。

[0120] 关于 $g1$,作为下限,按优选的顺序为0.0010、0.0050、0.010、0.015、0.020、0.030,作为上限,按优选的顺序为2.0、1.0、0.50、0.40、0.30、0.20、0.15、0.090、0.060。即, $g1$ 优选为0.0010以上且2.0以下,更优选为0.0010以上且1.0以下,更优选为0.0010以上且0.50以下,更优选为0.0010以上且0.40以下,更优选为0.0050以上且0.30以下,更优选为0.010以上且0.20以下,更优选为0.015以上且0.15以下,更优选为0.020以上且0.090以下,最优选为0.030以上且0.060以下。

[0121] [最靠近出口侧的催化剂]

[0122] 在本发明中,最靠近出口侧的催化剂层中所含的催化剂的催化剂活性成分优选具有由下式(I-2)表示的组成。例如,在设置三层催化剂层的情况下,优选第三层催化剂层中所含的催化剂活性成分具有由式(I-2)表示的组成,在更多层填充的情况下,也优选最靠近出口侧的催化剂层中所含的催化剂活性成分具有由式(I-2)表示的组成。

[0123] $\text{Mo}_{a2}\text{Bi}_{b2}\text{Ni}_{c2}\text{Co}_{d2}\text{Fe}_{e2}\text{X}_{f2}\text{K}_{g2}\text{Z}_{h2}\text{O}_{i2}$ (I-2)

[0124] 在式(I-2)中,Mo、Bi、Ni、Co、Fe、K和O分别表示钼、铋、镍、钴、铁、钾和氧,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,Z表示属于元素周期表的第1族至第16族、并且选自除了上述Mo、Bi、Ni、Co、Fe、K、O和X以外的元素中的至少一种元素, $a2$ 、 $b2$ 、 $c2$ 、 $d2$ 、 $e2$ 、 $f2$ 、 $g2$ 、 $h2$ 和 $i2$ 分别表示钼、铋、镍、钴、铁、X、K、Z和氧的原子数,当 $a2=12$ 时,满足 $0 < b2 \leq 7.0$ 、 $0 \leq c2 \leq 10$ 、 $0 < d2 \leq 10$ 、 $0 < e2 \leq 5.0$ 、 $0 \leq f2 \leq 2.0$ 、 $0 \leq g2 \leq 3.0$ 、 $0 \leq h2 \leq 5.0$, $i2$ 为由各元素的氧化态确定的值。

[0125] 式(I-2)中的 $a2=12$ 时的优选的 $b2 \sim f2$ 、 $h2$ 、X和Z与式(I)的 $b \sim f$ 、 h 、X和Z包括优选方式在内是相同的。

[0126] 关于 $g2$,作为下限,按优选的顺序为0.0010、0.0050、0.010、0.015、0.020、0.030,作为上限,按优选的顺序为2.0、1.0、0.50、0.40、0.30、0.20、0.15、0.10。即, $g2$ 优选为0.0010以上且2.0以下,更优选为0.0010以上且1.0以下,更优选为0.0010以上且0.50以下,更优选为0.0050以上且0.40以下,更优选为0.010以上且0.30以下,更优选为0.015以上且

0.20以下,更优选为0.020以上且0.15以下,最优选为0.030以上且0.10以下。

[0127] [填充方法]

[0128] 作为调节上述A、A1、A2的关系的方法、调节St、Sf的关系的方法,可以考虑(1)控制各催化剂层的相对活性的方法、(2)控制各催化剂层的粒径的方法、(3)在反应管出口侧设置非活性物质层的方法、(4)将反应管的催化剂层入口侧的气体温度设定得高的方法等各种方法,也可以单独使用这些方法或者组合使用这些方法。

[0129] 在(1)控制各催化剂层的相对活性的方法中,将催化剂填充到微分系统反应器中,由在特定的BT下得到的原料气体转化率 x 根据积分型的反应速度公式计算出反应速度。例如,在丙烯的氧化反应中,由于相对于丙烯浓度为一级速度公式,因此通过下式(II)计算出本反应的反应速度 k 。

[0130] $k = -\ln(1 - x/100)$ (II)

[0131] 在此, k 为本反应的反应速度(无单位), $\ln$ 为自然对数, x 为丙烯转化率(单位:%)。

[0132] 接着,利用该方法在相同条件下计算出各催化剂层的反应速度,然后通过下式(III)计算出设备中的各催化剂层的实质反应速度 ak 。

[0133] $ak = (\text{该催化剂层的稀释率}) \times (\text{该催化剂层的填充长度}) \times (\text{该催化剂层的催化剂的反应速度} k)$ (III)

[0134] 在此,稀释率与后述的利用非活性物质的稀释率含义相同,填充长度是以单位:cm表示的所填充的催化剂层的长度。需要说明的是,填充长度优选使用实测值而不是设计值。在设备中,由于多数情况下具有多根反应管,因此也可以使用根据其一部分的测量结果得到的平均值。例如可以通过从反应管上部向下部依次填充催化剂,并利用卷尺等测量各层的上部的空间长度来计算。

[0135] 由这样计算出的各层的 ak 通过下式(IV)计算出 akt/akn 。作为 akt/akn 的优选的数值范围,下限按优选的顺序为1.41、1.42、1.43、1.44、1.45,上限按优选的顺序为10.00、7.50、5.00、4.00、3.00、2.75、2.65、2.55、2.50。即, akt/akn 优选为1.41以上且10.00以下,更优选为1.41以上且7.50以下,更优选为1.41以上且5.00以下,更优选为1.41以上且4.00以下,更优选为1.41以上且3.00以下,更优选为1.42以上且2.75以下,更优选为1.42以上且2.65以下,更优选为1.42以上且2.55以下,最优选为1.45以上且2.50以下。

[0136] $akt/akn = (\text{将全部催化剂层的实质反应速度} ak \text{相加而得到的数值}) \div (\text{反应管的最靠近出口侧的催化剂层的实质反应速度} ak)$ (IV)

[0137] 需要说明的是,上述原料气体转化率 x 在本发明中通过以下方法计算出。在内径为28.4mm的反应管中在利用非活性物质进行稀释以使得不产生热点的状态下填充催化剂4g,以丙烯:氧气:氮气:水=1:1.7:6.4:3.0的摩尔比率、以丙烯的空速(GHSV)=400小时⁻¹的方式在反应浴温度360°C下使其反应。通过校正后的气相色谱法计算出出口的丙烯流量,通过下式计算出丙烯转化率 x 。

[0138] $x = 100 - \text{出口的丙烯气体流量} \div \text{入口的丙烯气体流量} \times 100$

[0139] 在(2)控制各催化剂层的粒径的方法中,反应管的最靠近出口侧的催化剂层的催化剂粒径只要与其它催化剂层的催化剂粒径相比不同即可,可以比其它催化剂层的催化剂粒径大,也可以比其它催化剂层的催化剂粒径小。在反应管的出口侧催化剂的粒径较大的情况下,在出口侧气体的滞留减少,结果目标产物的收率提高,作为其次要效果,能够将操

作窗口调节得宽。另外,在反应管的出口侧催化剂的粒径较小的情况下,在入口侧压力和反应速度上升,在入口侧使反应可靠地进行,因此能够将操作窗口调节得宽。这些效果根据反应管内的压力设定、反应浴温度、反应管的内径、入口气体摩尔比和丙烯浓度而不同,因此应根据各条件适当控制各催化剂层的粒径。例如,在反应管内的压力高和/或反应浴温度低和/或反应管的内径大和/或入口丙烯浓度的情况下,优选增大各催化剂层的粒径,特别优选增大反应管入口侧的催化剂层的粒径。另外,作为其粒径比(反应管的最靠近出口侧的催化剂层的催化剂粒径 $\div$ 其它催化剂层的催化剂粒径)的优选范围,下限按优选的顺序为0.50、0.60、0.70、0.80、0.90、1.00,上限按优选的顺序为1.50、1.40、1.30、1.20、1.10。即,该粒径比优选为0.50以上且1.50以下,更优选为0.60以上且1.50以下,更优选为0.70以上且1.40以下,更优选为0.80以上且1.30以下,更优选为0.90以上且1.20以下,最优选为1.00以上且1.10以下。在设置三层以上的催化剂层的情况下,将利用除最靠近出口侧的催化剂层以外的各催化剂层的填充长度进行加权而得到的催化剂粒径的加权平均值作为“其它催化剂层的催化剂粒径”。

[0140] 在(3)在反应管出口侧设置非活性物质层的方法中,通过在比催化剂层靠近出口侧的位置设置非活性物质层,特别是反应管入口侧的压力上升,能够在反应管入口侧使反应可靠地进行。出口侧非活性物质的填充长度根据原料负荷、反应管直径而不同,例如为5cm以上,优选为10cm以上,更优选为20cm以上,最优选为30cm以上。出口侧非活性物质的填充长度例如可以为50cm以下。

[0141] 在(4)将反应管的入口侧的气体温度设定得高的方法中,通过提高入口气体温度,在反应管入口侧催化剂容易被活化,能够使反应可靠地进行。作为入口气体温度,按优选的顺序为150℃以上、200℃以上、250℃以上、270℃以上、290℃以上、300℃以上、310℃以上、320℃以上、330℃以上、340℃以上。入口气体温度例如可以为360℃以下。

[0142] [关于催化剂层的填充长度]

[0143] 关于上述方法中的(1)中调节催化剂层的填充长度的方法,在如下定义催化剂层的填充长度的基础上进行详细说明。

[0144] L_n :在反应管的气体流动方向上设置n层的催化剂层时,从反应管气体入口侧起数第n层的填充长度

[0145] L :从反应管气体入口侧起数第一层至第n-1层的合计填充长度

[0146] L/L_n 为1.5以上且3.5以下的情况为优选的填充方法。此外,更优选催化剂层具有上述催化剂组成。该 L/L_n 的进一步优选的上限为3.4、3.3、3.2、3.1,特别优选为3.0。另外,优选的下限为1.6、1.7、1.8、1.9,特别优选为2.0。因此, L/L_n 优选为1.6以上且3.4以下,更优选为1.7以上且3.3以下,更优选为1.8以上且3.2以下,更优选为1.9以上且3.1以下,最优选为2.0以上且3.0以下。

[0147] 另外,关于催化剂层的分割数量n,优选为两层~五层,进一步优选为两层~四层,特别优选为两层~三层,最优选为三层。

[0148] 在本发明中使用的催化剂层中所含的催化剂的形状没有特别限制,可以使用球形、圆柱形、环形、粉末状等,但特别优选为球形。

[0149] 需要说明的是,在填充两层的情况下,上层中所含的催化剂、下层中所含的催化剂均可以使用非活性物质进行了稀释,但更优选上层中所含的催化剂、下层中所含的催化剂

均不稀释的方法。

[0150] 作为利用非活性物质的稀释率,以下记载优选范围。在此所说的稀释率是表示催化剂在由催化剂和非活性物质构成的催化剂层中所占的质量比率的数值,例如催化剂层为80质量%稀释是指催化剂为80质量%、非活性物质为20质量%。需要说明的是,如在后述的催化剂的制造方法中说明的那样,在将催化剂活性成分负载于非活性载体上而制成催化剂的情况下,基于含有非活性载体的催化剂的质量计算出稀释率。以下,以 $n=2$ 或3的情况为例,记载优选方式,但本发明不限于此。

[0151] 作为本发明的催化剂层的填充方法,优选方式为下述1)~2)。

[0152] 1) $n=2$,上层为含有由式(I-1)表示的催化剂活性成分的催化剂,稀释率为100质量%。下层为含有由式(I-2)表示的催化剂活性成分的催化剂,稀释率为100质量%。

[0153] 2) $n=3$,中层为含有具有由式(I-1)表示的组成的催化剂活性成分的催化剂,稀释率为100质量%。上层为利用非活性物质将与中层相同的催化剂稀释后的催化剂,稀释率大于等于60质量%且小于100质量%。下层为含有具有由式(I-2)表示的组成的催化剂活性成分的催化剂,稀释率为100质量%。

[0154] 另外,还存在在反应管的比催化剂层更靠近入口侧的位置设置非活性物质层(惰性层)的填充方法,只要不阻碍本发明的效果,则也可以采用该填充方法。但是,在本发明中,优选在反应管的比催化剂层更靠近入口侧的位置不具有惰性层。

[0155] 作为上述非活性物质,可以列举:二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化铈、二氧化硅-氧化铝、碳化硅、碳化物和它们的混合物等公知的物质。其中,优选为二氧化硅、氧化铝或它们的混合物,特别优选为二氧化硅、氧化铝,最优选为二氧化硅与氧化铝的混合物。

[0156] 另外,非活性物质的形状没有特别限制,优选为球形。非活性物质的平均粒径优选为3mm~10mm,进一步优选为3.5mm~9mm,特别优选为4mm~8mm。

[0157] [关于催化剂的制造方法]

[0158] 在本发明中使用的催化剂例如可以通过下述工序a)~e)制造。

[0159] <工序a) 调配>

[0160] 通常构成催化剂活性成分的各元素的起始原料没有特别限制。作为钼成分原料,可以使用三氧化钼等氧化钼;钼酸、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。优选使用钼酸铵的情况,由此能够得到高性能的催化剂。特别是在钼酸铵中存在二钼酸铵、四钼酸铵、七钼酸铵等多种化合物,其中,最优选使用七钼酸铵。

[0161] 作为铋成分原料,可以使用硝酸铋、次碳酸铋、硫酸铋、乙酸铋等铋盐;三氧化铋、金属铋等。优选硝酸铋,在使用该硝酸铋的情况下,能够得到高性能的催化剂。作为铁、钴、镍和其它元素的原料,通常可以使用氧化物或能够通过强热而变为氧化物的硝酸盐、碳酸盐、有机酸盐、氢氧化物等或它们的混合物。例如,将铁成分原料和钴成分原料和/或镍成分原料以所期望的比率在10℃~80℃的条件下溶解到水中并混合,与在20℃~90℃的条件下另外调配的钼成分原料和Z成分原料水溶液或浆料进行混合,在20℃~90℃的条件下加热搅拌约1小时,然后添加溶解有铋成分原料的水溶液和根据需要的X成分原料、Y成分原料,从而得到含有催化剂成分的水溶液或浆料。此后,将以这样的方式得到的水溶液或浆料统称为调配液(A)。

[0162] 在此,调配液(A)不一定需要含有所有的催化剂活性成分构成元素,也可以在此后的工序中添加其一部分的元素或一部分的量。另外,在调配调配液(A)时,当溶解各成分原料的水的量、或者在加入用于溶解的硫酸、硝酸、盐酸、酒石酸、乙酸等酸的情况下足以溶解原料的水溶液中的酸浓度不适合以例如5质量%~99质量%的范围调配时,调配液(A)的形态有时成为粘土状的块。在这种情况下,不能得到优异的催化剂。作为调配液(A)的形态,优选水溶液或浆料,这是因为能够得到优异的催化剂。

[0163] <工序b)干燥>

[0164] 接着,对上述得到的调配液(A)进行干燥,从而制成干燥粉体。干燥方法只要是能够完全干燥调配液(A)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从浆料干燥成粉体或颗粒的喷雾干燥。喷雾干燥的干燥温度根据浆料的浓度、液体输送速度等不同,干燥机的出口的温度为约70℃~约150℃。另外,优选以使得此时得到的干燥粉体的平均粒径为10μm~700μm的方式进行干燥。以这样的方式得到干燥粉体(B)。

[0165] <工序c)预煅烧>

[0166] 通过将所得到的干燥粉体(B)在空气流通下、在200℃~600℃下、优选在300℃~600℃下进行煅烧,具有催化剂的成型性、机械强度、催化剂性能提高的倾向。煅烧时间优选为1小时~12小时。以这样的方式得到预煅烧粉体(C)。

[0167] <工序d)成型>

[0168] 对成型方法没有特别限制,在成型为圆柱形、环形时,优选使用压片成型机、挤出成型机等的方法。进一步优选成型为球形的情况,可以利用成型机将预煅烧粉体(C)成型为球形,但优选将预煅烧粉体(C)(根据需要包含成型助剂、强度增强剂)负载于非活性的陶瓷等载体上的方法。在此,作为负载方法,广为人知的有旋转造粒法、使用离心流动涂敷装置的方法、洗涂法等。只要是能够将预煅烧粉体(C)均匀地负载于载体上的方法就没有特别限制,但在考虑到催化剂的制造效率、所制备的催化剂的性能的情况下,更优选为如下方法:在固定圆筒容器的底部具有平坦的或者带有凹凸的圆盘的装置中,使圆盘高速旋转,由此利用载体自身反复的自转运动和公转运动,将容器内填充的载体剧烈搅拌,在其中添加预煅烧粉体(C)以及根据需要的成型助剂和/或强度增强剂,由此将粉体成分负载于载体上。以这样的方式得到成型体(D)。

[0169] 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子,可以列举:水、乙醇、甲醇、丙醇、多元醇、作为高分子型粘结剂的聚乙烯醇、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,更优选乙二醇等二元醇、甘油等三元醇等。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,具体而言,在使用浓度为5质量%以上的甘油水溶液的情况下,能够得到特别高性能的催化剂。相对于100质量份的预煅烧粉体(C),这些粘结剂的使用量通常为2质量份~80质量份。关于非活性载体,通常使用直径为约2mm~约8mm的非活性载体,并将预煅烧粉体(C)负载于该非活性载体上。其负载率考虑催化剂使用条件、例如反应原料的空速、原料浓度等反应条件而确定,通常为20质量%~80质量%。在此,负载率由下式(4)定义。

[0170] 负载率(质量%)=100×[在成型时所使用的预煅烧粉体(C)的质量/(在成型时所使用的预煅烧粉体(C)的质量+在成型时所使用的非活性载体的质量)] (4)

[0171] <工序e) 正式煅烧>

[0172] 通过将通过工序d) 得到的成型体(D) 在200℃~600℃的温度下煅烧约1小时~约12小时, 具有催化剂活性、选择性提高的倾向。煅烧温度优选为400℃以上且600℃以下, 更优选为500℃以上且600℃以下。作为流通的气体, 空气简便, 因此是优选的, 此外还可以使用非活性气体、用于形成还原气氛的气体和它们的混合物。作为非活性气体的例子, 可以列举氮气、二氧化碳。作为用于形成还原气氛的气体的例子, 可以列举: 含有氮氧化物的气体、含有氨的气体、氢气。以这样的方式得到催化剂(E)。

[0173] [原料中的烯烃的浓度]

[0174] 本发明的烯烃的气相催化氧化反应通过如下方式进行: 将以原料气体组成计为6体积%~12体积%的烯烃(更优选为6体积%~10体积%)、5体积%~18体积%的分子氧、0体积%~60体积%的水蒸气和20体积%~70体积%的非活性气体例如包含氮气、二氧化碳等的混合气体在250℃~450℃的温度范围和常压~10个大气压的压力下、优选在常压~5个大气压下、更优选在常压~3个大气压下, 以0.5秒~10秒的接触时间引入到如上所述制备的催化剂上。

[0175] 另外, 优选原料气体中的氧气相对于烯烃的体积比率(氧气/烯烃) 为1.0以上且1.8以下。氧气/烯烃的更优选的上限依次为1.7、1.6, 更优选为1.5。另外, 更优选的下限依次为1.1、1.2、1.3。由以上可知, 氧气/烯烃更优选为1.1以上且1.7以下, 进一步优选为1.2以上且1.6以下, 最优选为1.3以上且1.5以下。

[0176] 需要说明的是, 在本发明中, 烯烃还包括在其分子内脱水反应中生成烯烃的醇类、例如叔丁醇。从生产效率的观点考虑, 优选烯烃等反应底物相对于催化剂体积的空速(反应底物供给速度(NL/小时)/催化剂填充空间体积(L)) 高一些, 但是其过高时, 有时目标产物的收率降低, 或者催化剂的寿命缩短。因此, 实际上反应底物相对于催化剂体积的空速优选为40小时⁻¹~200小时⁻¹, 更优选为60小时⁻¹~180小时⁻¹的范围。在此, NL表示反应底物在标准状态下的体积。另外, 作为烯烃的转化率, 优选为能够得到高丙烯醛收率的转化率附近, 通常为90%~99.9%, 优选为95%~99.5%, 更优选为96%~99%。

[0177] 当过于缩短反应气体出口侧的催化剂层时, 由于催化剂层整体的活性降低, 有时为了得到常用的原料转化率而得到目标产物所需要的反应浴温度过度升高。当反应浴温度过高时, 热点成为高温, 有可能发生催化剂的劣化、性能降低。另外, 根据情况也有可能由于气体入口侧催化剂的早期劣化而使气体出口侧的高活性的催化剂层产生高温的热点, 引起目标产物的选择率和收率的急剧降低。因此, 还需要考虑到气体入口侧和气体出口侧的催化剂的平衡而不使出口侧的催化剂层过短从而催化剂层整体的活性降低、反应浴温度过度升高。反应浴温度根据催化剂的特性、使用条件、必要的催化剂寿命等而适当设定, 因此不能一概而论, 但作为反应初期的反应浴温度, 优选为350℃以下, 更优选为340℃以下。另外, 下限为300℃以上, 更优选为310℃以上。即, 反应初期的反应浴温度优选为300℃以上且350℃以下, 更优选为310℃以上且340℃以下。需要说明的是, 反应浴温度是设定温度, 是为了得到适当的原料转化率而设定的温度。

[0178] 在工业设备中, 通过实施如上所述的制造方法而能够改善不饱和醛的收率并且抑制高活性的气体出口侧的失控。由此, 能够长期保持高收率并且稳定地使工业设备运转。可以认为, 该效果是由于选择率比较高的催化剂层的占有率超过活性比较高的催化剂层的占

有率,由此高选择催化剂对反应的贡献提高。

[0179] 实施例

[0180] 以下,列举具体的实施例对本发明进一步进行说明,但本发明只要不脱离其主旨,则不限于这些实施例。

[0181] 需要说明的是,以下,丙烯醛收率的定义如下所述。

[0182] 丙烯醛收率(摩尔%)

[0183]
$$= (\text{生成的丙烯醛的摩尔数} / \text{供给的丙烯的摩尔数}) \times 100$$

[0184] [制造例(催化剂的制备)]

[0185] (催化剂A1)

[0186] 在加热搅拌3000质量份的蒸馏水的同时溶解423.7质量份的钼酸铵和0.73质量份的硝酸钾,从而得到了水溶液(调配液1)。另外,将378.4质量份的硝酸钴、139.6质量份的硝酸镍、161.6质量份的硝酸铁溶解在1000质量份的蒸馏水中而制备了水溶液(调配液2),另外,将97.1质量份的硝酸铋溶解在通过加入81质量份的浓硝酸而成为酸性的200质量份的蒸馏水中,从而制备了水溶液(调配液3)。在剧烈搅拌的同时将调配液2、调配液3依次混合到上述调配液1中而生成悬浮液,使用喷雾干燥器对该悬浮液进行干燥,在440℃下煅烧6小时,从而得到了预煅烧粉末。此时的催化剂活性成分的除了氧以外的组成比以原子比计为Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:1.0:2.0:6.5:3.0:0.050。然后,调节在成型中使用的载体质量和预煅烧粉末质量,以使得将向100质量份的预煅烧粉末中混合5质量份的结晶纤维素而得到的粉末负载在非活性载体(以氧化铝、二氧化硅为主要成分的直径为4.5mm的球形物质)上的由上式(4)定义的负载率为50质量%。使用20质量%甘油水溶液作为粘结剂,负载成型为直径为5.20mm的球形,从而得到了负载催化剂。将该负载催化剂在煅烧温度530℃下、在空气气氛下煅烧4小时,由此得到了催化剂A1。如下评价了催化剂A1的活性。在以不蓄热的方式利用非活性物质稀释的状态下将催化剂4g填充到内径为28.4mm的反应管中,以丙烯:氧气:氮气:水=1:1.7:6.4:3.0的摩尔比率、以丙烯的空速(GHSV)=400小时⁻¹的方式在反应浴温度360℃下进行反应。通过校正后的气相色谱法计算出出口的丙烯流量,计算出丙烯转化率x。基于此,通过上式(II)计算出的催化剂A1的反应速度k为0.63。

[0187] (催化剂B1)

[0188] 在催化剂A1的制造中,除了将作为原料的硝酸钾变更为硝酸铯以外,通过相同的方法得到了以原子比计Mo:Bi:Fe:Co:Ni:Cs=12:1.0:2.0:6.5:3.0:0.030的预煅烧粉末。之后的工序也与催化剂A1的制造完全同样地操作,从而得到了直径为5.20mm的催化剂B1。催化剂B1的反应速度k为0.35。

[0189] (催化剂B2)

[0190] 除了使用以氧化铝、二氧化硅为主要成分的直径为4.0mm的球形物质作为非活性载体、以负载率为60质量%的方式将在催化剂B1的制造中得到的预煅烧粉末成型以外,与催化剂B1完全同样地操作,从而得到了直径为5.00mm的催化剂B2。催化剂B2的反应速度k为0.43。

[0191] (催化剂C1)

[0192] 在催化剂A1的制造中,改变原料的配比,从而得到了以原子比计Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:1.8:1.9:5.0:2.6:0.090的预煅烧粉末。使用以氧化铝、二氧化硅为主要成分的直径

为4.4mm的球形物质作为非活性载体、以负载率为40质量%的方式将该预煅烧粉末成型,除此以外,与催化剂A1完全同样地操作,从而得到了直径为4.80mm的催化剂C1。催化剂C1的反应速度k为0.42。

[0193] (催化剂D1)

[0194] 在催化剂A1的制造中,在调配工序中的投入调配液2之前投入60重量%的硝酸而将调配液的pH调节为4.0,进一步改变原料的配比,得到了以原子比计Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.6:2.1:5.7:3.0:0.090的预煅烧粉末。与催化剂A1的制造完全同样地对该预煅烧粉末进行操作,从而得到了直径为5.30mm的催化剂D1。催化剂D1的反应速度k为0.62。

[0195] (催化剂E1)

[0196] 在催化剂A1的制造中,改变原料的配比,得到了以原子比计Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.8:2.1:6.6:2.2:0.040的预煅烧粉末。与催化剂A1的制造完全同样地对该预煅烧粉末进行操作,从而得到了直径为5.40mm的催化剂E1。催化剂E1的反应速度k为0.60。

[0197] [实施例1]

[0198] 在管轴上设置有使作为热介质的熔融盐循环的夹套和用于测定催化剂层温度的热电偶的内径为25mm的不锈钢制反应器中设置外径为3mm的热电偶用温度护套,从原料气体入口侧向气体出口方向分别填充120cm的作为上层(原料气体入口侧)的将催化剂B1和二氧化硅-氧化铝混合物非活性球形载体以质量比70:30混合而得到的稀释催化剂(70质量%稀释,以下同样地计算)、120cm的作为中层的未稀释的催化剂B1和160cm的作为下层的未稀释的催化剂A1。 a_{kt}/a_{kn} 为1.71。由此,将催化剂层制成三层结构。将反应浴温度设定为315℃,以原料摩尔比率为丙烯:氧气(所供给的空气中所含的氧气):水:氮气(与空气分开供给的氮气)=1:1.4:1.4:1.6的方式设定丙烯、空气、水、氮气的供给量。以使得丙烯的空速为190小时⁻¹的方式使该供给原料流通,将全部气体流通时的反应管出口侧的压力调节110kPaG,在反应开始后经过300小时之后,改变反应浴温度,实施了丙烯的氧化反应。将改变反应浴温度并调查反应成果而得到的结果示于表1中。各催化剂层的峰值温度是指在以规定的间隔(在本实施例中为5cm间隔)测定温度而得到的反应管内的温度分布图中在各催化剂层中温度最高的位置的温度。需要说明的是,在表1中的A1和A2中没有各层的峰值温度、反应成果的行是指A1和A2是通过实测数据的内推或外推计算出的计算值(此后也同様)。另外,将丙烯醛收率最高的BT为330℃下的Sf/St的计算过程示于表1-2中。

[0199] 表1

[0200]

BT [℃]	第一层 峰值温度 [℃]	第二层 峰值温度 [℃]	第三层 峰值温度 [℃]	丙烯 转化率 [%]	丙烯醛 收率 [%]	Sf/St	$\Delta PTf/\Delta BT$	A2-A1 [℃]
320	375	377	346	78.8	71.1	20.1		
324	382	381	353	87.2	78.1	25.1		
A1 327					81.3		1.50	14
327	388	384	367	94.5	82.0	30.3		
A 330	393	387	376	95.9	82.3	30.4		
334	399	391	381	96.7	81.9	29.8		
338	407	395	384	97.3	82.1	28.7		
A2 341					81.3			

[0201] 表1-2

		第一层																								
催化剂层	第一层的 场点放热温度 的总和[℃]	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100	105	110	115	120
温度分布测定位置 [cm]																										
场点温度 T1 [℃]		245	250	280	300	318	331	343	354	366	373	381	388	392	392	393	393	390	389	385	382	379	377	376	376	376
反应浴温度 [℃]		330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330
场点放热温度 T2 [℃]	935	0	0	0	0	0	1	13	24	36	43	51	58	62	62	63	63	60	59	55	52	49	47	46	46	46

		第二层																							
催化剂层	第二层的 场点放热温度 的总和[℃]	125	130	135	140	145	150	155	160	165	170	175	180	185	190	195	200	205	210	215	220	225	230	235	240
温度分布测定位置 [cm]																									
场点温度 T1 [℃]		379	383	383	386	387	386	384	381	379	379	374	372	370	368	365	364	362	360	359	368	357	356	355	356
反应浴温度 [℃]		330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330
场点放热温度 T2 [℃]	983	49	53	53	56	57	56	54	51	49	49	44	42	40	38	35	34	32	30	29	28	27	26	25	26

		第三层																								
催化剂层	第三层的 场点放热温度 的总和[℃]	245	250	255	260	265	270	275	280	285	290	295	300	305	310	315	320	325	330	335	340	345	350	355	360	365
温度分布测定位置 [cm]																										
场点温度 T1 [℃]		360	368	372	376	375	375	372	373	372	368	367	363	360	357	355	354	352	351	350	349	348	348	347	347	346
反应浴温度 [℃]		330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330
场点放热温度 T2 [℃]	837	30	38	42	46	45	45	42	43	42	38	37	33	30	27	25	24	22	21	20	19	18	17	17	16	16

[0203] 根据第一层的场点放热温度的总和=935、第二层的场点放热温度的总和=983、第

三层场点放热温度的总和=837, S_f/St 为 $837 \div (935+983+837) \times 100=30.4$ 。

[0204] [实施例2]

[0205] 除了分别填充120cm的作为上层(原料气体入口侧)的将催化剂B1和二氧化硅-氧化铝混合物非活性球形载体以质量比80:20混合而得到的稀释催化剂、120cm的作为中层的未稀释的催化剂B1和160cm的作为下层的未稀释的催化剂A1 ($akt/akn=1.75$) 以外,与实施例1完全同样地开始反应,并调查反应成果。将结果示于表2中。

[0206] 表2

BT [°C]		第一层 峰值温度 [°C]	第二层 峰值温度 [°C]	第三层峰 值温度 [°C]	丙烯 转化率 [%]	丙烯醛 收率 [%]	S_f/St	$\Delta PT_f/\Delta BT$	A2-A1 [°C]
[0207]	A1 318					80.8		1.81	20
	332	406	381	372	96.5	81.6	28.5		
	A 334	406	383	376	96.8	81.8	28.9		
	335	407	384	377	96.9	81.4	29.1		
	A2 338	406	387	383	97.0	80.8	30.6		

[0208] [实施例3]

[0209] 分别填充120cm的作为上层(原料气体入口侧)的将催化剂B1和二氧化硅-氧化铝混合物非活性球形载体以质量比70:30混合而得到的稀释催化剂、180cm的作为中层的未稀释的催化剂B1和100cm的作为下层的未稀释的催化剂A1 ($akt/akn=2.47$)。另外,作为反应条件,以原料摩尔比率为丙烯:氧气(所供给的空气中所含的氧气):水:氮气(与空气分开供给的氮气)=1:1.4:1.4:1.6的方式设定丙烯、空气、水、氮气的供给量。以使得丙烯的空速为 130小时^{-1} 的方式使该供给原料流通,将全部气体流通时的反应管出口侧的压力调节为85kPaG,除此以外,与实施例1完全同样地开始反应,并调查反应成果。将结果示于表3中。

[0210] 表3

BT [°C]		第一层 峰值温度 [°C]	第二层 峰值温度 [°C]	第三层峰 值温度 [°C]	丙烯 转化率 [%]	丙烯醛 收率 [%]	S_f/St	$\Delta PT_f/\Delta BT$	A2-A1 [°C]
[0211]	321	380	370	334	89.5	78.9	10.4	1.25	11
	A1 324					81.2			
	A 325	389	373	344	95.0	82.2	13.5		
	329	398	377	349	96.4	82.1	13.4		
	333	406	380	353	97.2	81.4	13.2		
	A2 335					81.2			

[0212] [实施例4]

[0213] 在内径为27mm的不锈钢制反应器中插入外径为6mm的热电偶用温度护套,从原料气体入口侧填充15cm的直径为5.2mm的二氧化硅-氧化铝球。分别填充77cm的作为上层(原料气体入口侧)的将催化剂B1和二氧化硅-氧化铝混合物非活性球形载体以质量比85:15混合而得到的稀释催化剂、77cm的作为中层的未稀释的催化剂B1、176cm的作为下层的未稀释的催化剂A1 ($akt/akn=1.45$)。另外,作为反应条件,以原料摩尔比率为丙烯:氧气(所供给的空气中所含的氧气):水:氮气(与空气分开供给的氮气)=1:1.7:1:2.4的方式设定丙烯、空气、水、氮气的供给量。以使得丙烯的空速为 100小时^{-1} 的方式使该供给原料流通,将全部气

体流通时的反应管出口侧的压力调节为35kPaG,除此以外,与实施例1完全同样地开始反应,并调查反应成果。将结果示于表4中。

[0214] 表4

[0215]

BT [°C]		第一层 峰值温度 [°C]	第二层 峰值温度 [°C]	第三层 峰值温度 [°C]	丙烯 转化率 [%]	丙烯醛 收率 [%]	Sf/St	ΔPTf/ΔBT	A2-A1 [°C]
	315	374	366	337	84.2	77.6	28.9		
A1	317					85.2		2.64	13
	318	380	370	341	93.7	85.3	33.6		
A	324	392	377	360	98.0	86.2	34.2		
	327	398	381	364	98.4	85.7	33.4		
A2	330					85.2			
	330	403	384	367	98.7	85.1	32.5		

[0216] [实施例5]

[0217] 在内径为21mm的不锈钢制反应器中插入外径为3mm的热电偶用温度护套,从原料气体入口侧填充20cm的直径为5.2mm的二氧化硅-氧化铝球。分别填充200cm的作为上层(原料气体入口侧)的未稀释的催化剂C1、150cm的作为下层的未稀释的催化剂D1 (Akt/akn=1.89)。另外,作为反应条件,以原料摩尔比率为丙烯:氧气(所供给的空气中所含的氧气):水:氮气(与空气分开供给的氮气)=1:1.75:0.6:4.35的方式设定丙烯、空气、水、氮气的供给量。以使得丙烯的空速为180小时⁻¹的方式使该供给原料流通,将全部气体流通时的反应管出口侧的压力调节为90kPaG,除此以外,与实施例1完全同样地开始反应,并调查反应成果。将结果示于表5中。

[0218] 表5

[0219]

BT [°C]		第一层 峰值温度 [°C]	第二层 峰值温度 [°C]	第三层 峰值温度 [°C]	丙烯 转化率 [%]	丙烯醛 收率 [%]	Sf/St	ΔPTf/ΔBT	A2-A1 [°C]
	334	392	352	—	93.8	83.4	24.6		
A1	335			—		83.7		0.75	14
	336	407	350	—	95.6	84.5	19.7		
A	338	415	351	—	96.2	84.7	18.2		
	341	425	353	—	96.9	84.6	17.0		
	344	434	356	—	97.4	84.2	15.8		
A2	349			—		83.7			

[0220] [比较例1]

[0221] 除了分别填充75cm的作为上层(原料气体入口侧)的将催化剂B1和二氧化硅-氧化铝混合物非活性球形载体以质量比75:25混合而得到的稀释催化剂、75cm的作为中层的未稀释的催化剂B1、250cm的作为下层的未稀释的催化剂A1 (akt/akn=1.29) 以外,与实施例1完全同样地开始反应,并调查反应成果。将结果示于表6中。

[0222] 表6

[0223]

BT [°C]		第一层 峰值温度 [°C]	第二层 峰值温度 [°C]	第三层 峰值温度 [°C]	丙烯 转化率 [%]	丙烯醛 收率 [%]	Sf/St	$\Delta PTf/\Delta BT$	A2-A1 [°C]
	318	399	406	363	80.4	71.5	44.5		
	319	401	407	365	82.1	72.8	43.9		
	321	406	411	374	92.7	80.9	34.8		
A1	321					81.0		3.00	4
A	322	407	412	377	96.0	82.0	42.4		
	324	414	418	383	97.0	81.4	41.1		
A2	325					81.0			

[0224] [比较例2]

[0225] 除了分别填充75cm的作为上层(原料气体入口侧)的将催化剂B2和二氧化硅-氧化铝混合物非活性球形载体以质量比85:15混合而得到的稀释催化剂、75cm的作为中层的未稀释的催化剂B2、250cm的作为下层的未稀释的催化剂E1 ($a_{kt}/a_{kn}=1.40$) 以外,与实施例1完全同样地开始反应,并调查反应成果。将结果示于表7中。

[0226] 表7

[0227]

BT [°C]		第一层 峰值温度 [°C]	第二层 峰值温度 [°C]	第三层 峰值温度 [°C]	丙烯 转化率 [%]	丙烯醛 收率 [%]	Sf/St	$\Delta PTf/\Delta BT$	A2-A1 [°C]
	318	387	395	354	78.2	69.2	33.6		
	321	392	400	356	82.9	72.9	35.6		
A1	324					80.0		5.64	9
	324	402	406	362	93.3	80.2	41.4		
A	325	402	409	373	95.7	81.0	42.4		
	327	406	412	380	96.7	80.8	43.4		
A2	333					80.0			

[0228] [比较例3]

[0229] 除了分别填充75cm的作为上层(原料气体入口侧)的将催化剂B1和二氧化硅-氧化铝混合物非活性球形载体以质量比85:15混合而得到的稀释催化剂、75cm的作为中层的未稀释的催化剂B1、250cm的作为下层的未稀释的催化剂A1 ($a_{kt}/a_{kn}=1.31$) 以外,与实施例1完全同样地开始反应,并调查反应成果。将结果示于表8中。

[0230] 表8

[0231]

BT [°C]		第一层 峰值温度 [°C]	第二层 峰值温度 [°C]	第三层 峰值温度 [°C]	丙烯 转化率 [%]	丙烯醛 收率 [%]	Sf/St	$\Delta PTf/\Delta BT$	A2-A1 [°C]
	314	386	391	350	88.5	77.6	38.3		
	315	393	395	350	89.8	78.5	37.2		
A1	316					81.3		22.00	1
A	316	393	399	360	95.9	82.3	43.0		
A2	317	394	399	382	98.1	81.3	45.6		

[0232] 总结到目前为止的结果如表9所示。由表9可知,通过取得宽的操作窗口(A2-A1), $\Delta PTf/\Delta BT$ 显著下降。特别是在由丙烯制造丙烯醛的方法中,在上述的反应器和工艺的限制下,有利于设备的稳定运转。同样地可知,通过使丙烯醛收率达到最高时的反应浴温度下

的 S_f/S_t 低于特定的数值, $\Delta PT_f/\Delta BT$ 显著降低。像这样, 可知如上所述能够通过 akt/akn 控制操作窗口、 S_f/S_t 。

[0233] 表9

[0234]

	akt/akn	$A1[^\circ C]$	$A2[^\circ C]$	$A2-A1[^\circ C]$	S_f/S_t	$\Delta PT_f/\Delta BT$	最高丙烯醛收率[%]
实施例 1	1.71	327	341	14	30.4	1.50	82.3
实施例 2	1.75	318	338	20	28.9	1.81	81.8
实施例 3	2.47	324	335	11	13.5	1.25	82.2
实施例 4	1.45	317	330	13	34.2	2.64	86.2
实施例 5	1.89	335	349	14	18.2	0.75	84.7
比较例 1	1.29	321	325	4	42.4	3.00	82.0
比较例 2	1.40	324	333	9	43.2	5.64	81.0
比较例 3	1.31	316	317	1	43.0	22.00	82.3

[0235] 本申请基于在2022年10月12日申请的日本专利申请2022-163792, 其内容以引用的方式并入本申请中。

[0236] 产业实用性

[0237] 根据本发明, 能够实现改善不饱和醛制造设备中的收率和抑制反应失控的效果。由此能够长期地在工业设备中保持稳定的收率, 并且能够进行稳定的运转。

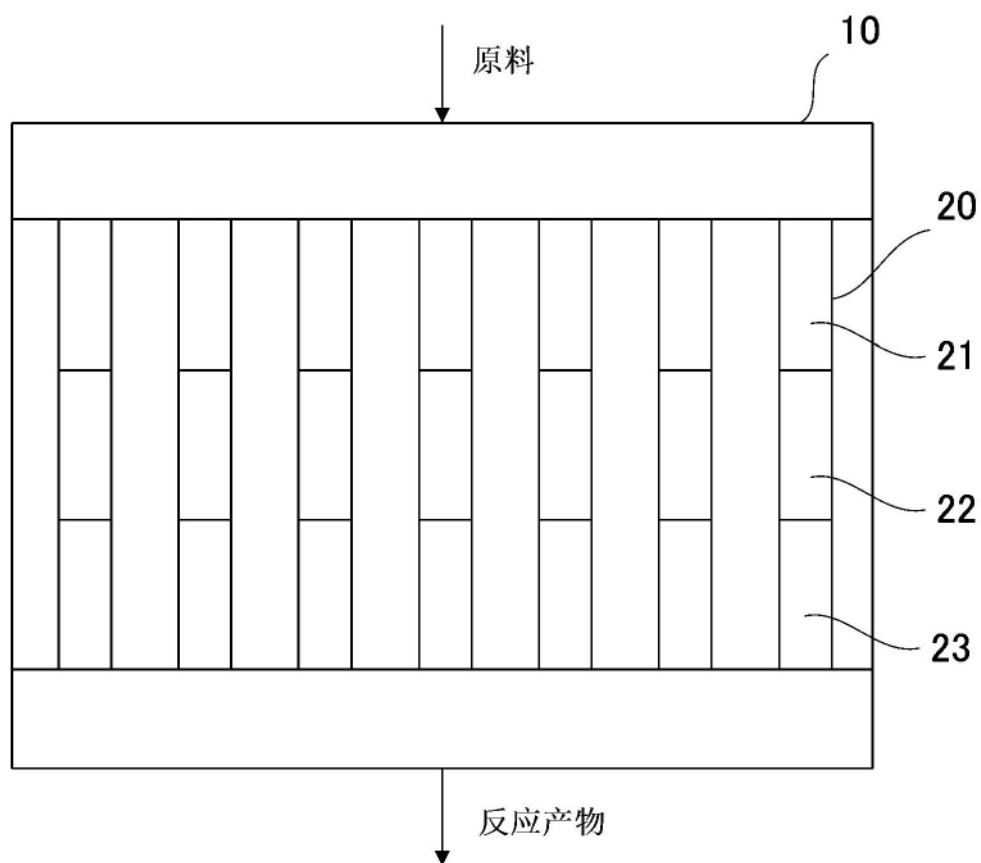


图1