



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104185617 B

(45) 授权公告日 2016.03.16

(21) 申请号 201380016924.4

B01J 23/88(2006.01)

(22) 申请日 2013.03.28

B01J 35/10(2006.01)

(30) 优先权数据

C07C 57/055(2006.01)

2012-077490 2012.03.29 JP

C07B 61/00(2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2014.09.26

CN 1283604 A, 2001.02.14,

(86) PCT国际申请的申请数据

JP 2003202294 A, 2003.07.18,

PCT/JP2013/059279 2013.03.28

CN 102076411 A, 2011.05.25,

(87) PCT国际申请的公布数据

JP 2011246384 A, 2011.12.08,

W02013/147032 JA 2013.10.03

审查员 张亚红

(73) 专利权人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府大阪市

(72) 发明人 西口俊哉

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 蔡晓菡 孟慧岚

(51) Int. Cl.

C07C 51/235(2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

使用固定床多管式反应器的丙烯酸的制备方法

(57) 摘要

提供通过气相催化氧化制备丙烯酸时,维持高收率同时能够长时间地稳定地连续操作的方法。该方法的特征在于,将含有钨和钒的各氧化物和/或它们的复合氧化物作为必需的催化剂活性成分的至少2种催化剂以在管轴方向上形成至少2个反应带的方式填充到固定床多管式反应器的各反应管中,该至少2种催化剂使细孔直径在0.03~低于0.4 μm 的范围内的细孔所占的孔容相对于总孔容的比例(D1)、与细孔直径在0.4~5 μm 的范围内的细孔所占的孔容相对于总孔容的比例(D2)之比(D1/D2)不同。

1. 丙烯酸的制备方法, 其为使用填充有催化剂的固定床多管式反应器, 将丙烯醛通过分子状态氧或含有分子状态氧的气体进行气相催化氧化从而制备丙烯酸的方法, 其特征在于, 将含有钼和钒的各氧化物和 / 或它们的复合氧化物作为必需的催化剂活性成分的至少 2 种催化剂以在管轴方向上形成至少 2 个反应带的方式填充到所述固定床多管式反应器的各反应管中, 所述至少 2 种催化剂使得细孔直径在 $0.03 \sim$ 低于 $0.4 \mu\text{m}$ 的范围内的细孔所占的孔容相对于总孔容的比例(D1)、与细孔直径在 $0.4 \sim 5 \mu\text{m}$ 的范围内的细孔所占的孔容相对于总孔容的比例(D2)之比(D1/D2)不同,

其中, 所述催化剂是包含下述通式(1)所示的催化剂活性成分的催化剂,



其中, Mo 为钼、V 为钒、W 为钨、A 为选自铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌和铋中的至少一种元素、B 为选自锑、铋、锡、碲和磷中的至少 1 种元素、C 为选自硅、铝、钛、铈和锆中的至少 1 种元素、D 为选自碱金属和碱土金属中的至少一种元素, 然后 O 为氧, a、b、c、d、e、f 和 x 分别表示 V、W、A、B、C、D 和 O 的原子数, $0 < a \leq 14$ 、 $0 \leq b \leq 12$ 、 $0 \leq c \leq 30$ 、 $0 \leq d \leq 6$ 、 $0 \leq e \leq 50$ 并且 $0 \leq f \leq 6$, x 为由各元素的氧化状态决定的数值。

2. 根据权利要求 1 所述丙烯酸的制备方法, 其中, 所述催化剂为将所述催化剂活性成分担载于一定形状的非活性载体而成的担载催化剂。

3. 根据权利要求 1 所述丙烯酸的制备方法, 其中, 向固定床多管式反应器的各反应管的气体入口侧填充 D1/D2 比小的催化剂, 向气体出口侧填充 D1/D2 比大的催化剂。

4. 根据权利要求 1 所述丙烯酸的制备方法, 其特征在于, D1/D2 比为 $0.1 \sim 5$ 。

使用固定床多管式反应器的丙烯酸制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及使用固定床多管式反应器的基于丙烯醛的气相催化氧化反应的丙烯酸的制备方法。更详细而言,本发明涉及使用反应管内具有多个催化剂层的固定床多管式反应器,通过丙烯醛的气相催化氧化反应制备丙烯酸的方法。

背景技术

[0002] 工业规模中的气相催化氧化反应广泛使用使包含原料化合物的气体在填充有催化剂的反应管中流通而进行反应的固定床反应器。其中,在以丙烯、丙烷、异丁烯等为原料化合物的基于气相催化氧化反应的(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸的制备中,广泛使用利用了填充有固体颗粒形状的不均匀系催化剂作为催化剂的固定床多管式反应器的气相催化氧化反应。作为此处使用的固体颗粒形状的不均匀系催化剂,通常为将活性成分成形为一定几何学形状的成形催化剂(非担载型催化剂)或者在与成形催化剂具有同样几何学形状的载体材料上被覆活性成分而成的担载催化剂(专利文献 1)。

[0003] 作为使用填充有这样的固体颗粒形状的不均匀系催化剂的固定床多管式反应器的丙烯酸的制法,最通常的是,利用通过丙烯的气相催化氧化主要得到丙烯醛,然后将所得的丙烯醛通过气相催化氧化制备丙烯酸的第二工序的气相催化氧化的方法。对于通过第二工序的丙烯醛的氧化制备丙烯酸的反应,提出了用于以高收率制备丙烯酸的各种方法。这样的提案的大部分涉及在该反应中使用的以钼和钒为主成分的钼-钒系催化剂,大多涉及其组成、形状、物性以及制备方法(专利文献 2 和 3 等)。另外,还提出了几个涉及对固定床多管式反应器的各反应管填充催化剂的方式(专利文献 4、5 和 6)。

[0004] 【现有技术文献】

[0005] 【专利文献】

[0006] 【专利文献 1】日本特开 2003-1094 号公报

[0007] 【专利文献 2】日本特开 2006-7205 号公报

[0008] 【专利文献 3】日本特开平 8-206504 号公报

[0009] 【专利文献 4】日本特开 2004-244383 号公报

[0010] 【专利文献 5】日本特开平 7-10802 号公报

[0011] 【专利文献 6】特表 2008-535784 号公报。

发明内容

[0012] 发明要解决的技术问题

[0013] 然而,这样的以往公知的方法均在工业规模实施的情况下,在目标丙烯酸的收率、催化剂寿命等方面还存在改善的余地。

[0014] 本发明要解决的课题在于,提供在进行丙烯醛的气相催化氧化时,维持高收率、同时能够长时间地稳定地连续操作的丙烯酸的制备方法。

[0015] 解决问题的技术手段

[0016] 本发明人为了解决所述课题,对气相催化氧化所使用的催化剂以及对固定床多管式反应器的各反应管的催化剂的填充方式进行了详细研究,结果发现,将以钼和钒为必需成分的、细孔孔径分布不同的至少 2 种催化剂填充于固定床多管式反应器的各反应管时,会对目标产物的收率、催化剂寿命等性能产生好的影响。因而,根据本发明,提供能够维持高收率、同时长时间进行稳定的丙烯酸的制备的方法,所述方法的特征在于包括:将含有钼和钒的各氧化物和 / 或它们的复合氧化物作为必需的催化剂活性成分的至少 2 种催化剂以在管轴方向上形成至少 2 个反应带的方式填充到固定床多管式反应器的各反应管中,所述该至少 2 种催化剂使细孔直径在 $0.03 \sim$ 低于 $0.4 \mu\text{m}$ 的范围内的细孔所占的孔容相对于总孔容的比例(D1)、与细孔直径在 $0.4 \sim 5 \mu\text{m}$ 的范围内的细孔所占的孔容相对于总孔容的比例(D2)之比(D1/D2)不同。

[0017] 发明效果

[0018] 按照本发明,通过对固定床多管式反应器的各反应管以上述这样的方式填充催化剂可以获得以下效果。

[0019] (1) 能够以高收率获得丙烯酸。

[0020] (2) 能够长时间稳定地使用催化剂。

[0021] (3) 即使在高原料浓度、高空间速度等这样的高负荷条件下的反应中,也可以稳定地以高收率得到丙烯酸。

具体实施方式

[0022] 以下对本发明详细地进行说明,但本发明的范围不受以下说明内容的限制,在不损害本发明的主旨的范围内可以实施适当变更。

[0023] 本发明为使用固定床多管式反应器使丙烯醛与分子状氧进行气相催化氧化从而制备丙烯酸的方法,作为催化剂,使用含有以钼和钒的各氧化物和 / 或它们的复合氧化物作为必需的催化剂活性成分的至少 2 种催化剂。这些至少 2 种催化剂使得细孔直径在 $0.03 \sim$ 低于 $0.4 \mu\text{m}$ 的范围内的细孔所占的孔容相对于总孔容的比例(D1)、与细孔直径在 $0.4 \sim 5 \mu\text{m}$ 的范围内的细孔所占的孔容相对于总孔容的比例(D2)之比(D1/D2)不同。这些至少 2 种催化剂以沿管轴方向形成至少 2 个反应带的方式在固定床多管式反应器的各反应管中进行填充。

[0024] 作为能够在本发明中使用的固定床多管式反应器,除了催化剂以前述方式被填充以外,可以使用通常的气相催化氧化用的固定床多管式反应器,没有特别限定。例如可以适当利用单反应器、串联反应器等以往公知的反应器。

[0025] 作为能够在本申请发明中使用的气相氧化催化剂,为含有钼和钒作为必需成分的催化剂,包含下述通式(1)



[0027] (这里, Mo 为钼、V 为钒、W 为钨、A 为选自铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌和铋中的至少一种元素、B 为选自铋、铌、锡、碲和磷中的至少 1 种元素、C 为选自硅、铝、钛、铈和锆中的至少 1 种元素、D 为选自碱金属和碱土金属中的至少一种元素,然后 O 为氧, a、b、c、d、e、f 和 x 分别表示 V、W、A、B、C、D 和 O 的原子数, $0 < a \leq 14$, $0 \leq b \leq 12$, $0 \leq c \leq 30$, $0 \leq d \leq 6$, $0 \leq e \leq 50$ 并且 $0 \leq f \leq 6$, x 为由各元素的氧化状态决定的数值。)

[0028] 所示的催化剂活性成分的催化剂是合适的。优选上述通式(1)中,A为选自铁、钴、镍和铜中的至少1种元素,B为选自锑和铋中的至少1种元素, $2 \leq a \leq 10$ 、 $0.2 \leq b \leq 6$ 、 $0.1 \leq c \leq 10$ 并且 $0.1 \leq d \leq 4$ 的催化剂。

[0029] 作为本发明的催化剂,优选为将上述催化剂活性成分担载于具有一定形状的任何非活性载体上而成的担载催化剂。

[0030] 作为非活性载体,可以使用氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、二氧化钛、氧化镁、块滑石、堇青石、二氧化硅-氧化镁、碳化硅、氮化硅、沸石等,优选为氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、块滑石和堇青石。对于其形状没有特别限制,可以使用球状、圆柱状、环状等公知的形状者。对于相对于非活性载体的催化剂活性成分的担载量没有特别限定,优选为10~300质量%的范围,更优选为20~200质量%的范围。

[0031] 本发明的催化剂可以使用通常用于该种催化剂的制备的方法,例如下述这样的方法进行制备。

[0032] 对于能够在本发明中使用的催化剂活性成分的初始原料没有特别限制。例如可以使用含有各成分元素的氧化物、氢氧化物或盐类(铵盐、硝酸盐、碳酸盐、硫酸盐、有机酸盐等)、它们的水溶液或凝胶、包含多种成分元素的化合物、或者它们的组合等。

[0033] 首先,使这些催化剂活性成分的初始原料例如溶解或者悬浮于水中,制备水溶液或者水性浆料(以下有时也记作“初始原料混合液”)。

[0034] 这些初始原料混合液能够通过通常用于该种催化剂的方法进行制备,例如可以制备含有上述催化剂活性成分的各种初始原料的水溶液或者水性浆料,再将它们依次混合。另外,也可以对一种催化剂活性成分的初始原料制备多个水溶液或者水性浆料,再将它们分批进行混合。对于催化剂活性成分的初始原料的混合条件(混合顺序、温度、压力、pH等)没有特别限制。

[0035] 由此而得到的初始原料混合液在加热处理后的液态的状态下直接用于以往惯用的担载工序。或者可以将该初始原料混合液经过利用加热、减压等各种方法的干燥工序(1次干燥工序)制成固体状的催化剂前体,再将其在后述的担载工序中使用。

[0036] 作为通过1次干燥工序中的加热干燥而得到催化剂前体的方法,例如有将初始原料混合液蒸发干固而得到滤饼状的催化剂前体的方法;使用喷雾干燥器、转筒干燥器等得到粉末状的催化剂前体的方法;使用箱型干燥机、隧道型干燥机等在气流中加热而得到块状或片状的催化剂前体的方法等。另外,也可以采用如下方法:将初始原料混合液进行一次蒸发干固得到滤饼状的固形物,再将该固形物进一步使用箱型干燥机、隧道型干燥机等在气流中进行加热处理从而得到块状或片状的催化剂前体的方法。

[0037] 作为在1次干燥工序中,通过减压进行干燥而得到固体状的催化剂前体的方法,可以列举出例如使用真空干燥机得到块状或粉末状的催化剂前体的方法等。

[0038] 另外,也可以将通过前述1次干燥工序得到的固体状的催化剂前体继续进行烧成而将其作为催化剂前体。

[0039] 由此得到的催化剂前体可以根据需要进行粉碎、分级制成适度粒度的粉体状的催化剂前体。这种情况下,催化剂前体的粉体的粒度没有特别限定,从后述的担载工序中的担载性优异的观点出发,优选为500 μm 以下,更优选为200 μm 以下。

[0040] 将催化剂活性成分担载于非活性载体的方法没有特别限制。例如可以采用日本特

公昭 49-11371 号公报中记载那样地,将前述初始原料混合液一边加热搅拌一边进行蒸发干固而使其附着于具有一定形状的非活性载体的方法;如日本特开昭 64-85139 号公报、日本特开平 8-299797 号公报或者日本特开 2004-136267 号公报等中记载那样地,将前述粉体状的催化剂前体担载于具有一定形状的非活性载体的方法等。

[0041] 在将前述催化剂活性成分担载于非活性载体的担载工序中,可以使用用于提高担载性的辅助剂、粘结剂。作为具体例,可以列举出乙二醇、甘油、丙酸、马来酸、苜基醇、丙醇、丁醇或酚类等之类的有机化合物、以及水、硝酸、硝酸铵、碳酸铵、尿素等。

[0042] 另外,本发明的催化剂出于提高机械强度的目的,可以添加作为增强材料而通常已知的玻璃纤维、陶瓷纤维等、或者由二氧化硅、氧化铝、碳化硅、氮化硅等这样的无机质材料制成的纤维。对于这些无机质纤维的添加方法没有特别限制,只要是能够使无机质纤维以均匀地分散的状态含有在催化剂中的方法,则可以使用任一种方法。例如,可以在初始原料混合液中添加无机质纤维,或者也可以在担载工序中将固体状的催化剂前体和无机质纤维混合。

[0043] 上述担载工序中得到的担载体根据需要经过 2 次干燥工序后被送到烧成工序中。

[0044] 2 次干燥工序中,使用通常使用的箱型干燥机、隧道型干燥机等,将担载体在含有分子状氧的气体、分子状氮、二氧化碳等这样的非活性气体或者它们的混合物等的气氛下进行加热从而进行干燥。具体而言在 100 ~ 350℃、优选为 130 ~ 300℃、进一步优选为 150 ~ 250℃ 的干燥温度下干燥 1 ~ 24 小时、优选为 2 ~ 20 小时、进一步优选为 3 ~ 16 小时。

[0045] 烧成工序中使用的烧成炉没有特别限制,可以使用通常使用的箱型烧成炉或者隧道型烧成炉等。烧成温度为 250 ~ 600℃,优选为 300 ~ 550℃,更优选为 350 ~ 450℃,烧成时间为 1 ~ 20 小时,优选为 2 ~ 10 小时。烧成在空气气氛下、空气流通下、非活性气体(例如、分子状氮、二氧化碳等)气氛下、或者非活性气体流通下进行。

[0046] 另外,烧成可以在前述 2 次干燥工序后进行、或者不经过 2 次干燥工序而进行。需要说明的是,在将预先烧成的催化剂活性成分用作催化剂前体的担载体的情况下,不一定需要烧成工序,在担载工序中使用了辅助剂、粘结剂等的情况下,若能将这些除去则仅有前述 2 次干燥工序也可以。

[0047] 本发明中使用的使催化剂活性成分中的细孔孔径分布不同的催化剂可以通过下述方法获得:例如(1)调整初始原料混合液中含有的硝酸根与铵根的比例的方法;(2)调整上述 1 次干燥工序中的干燥条件(在使用箱型干燥机、隧道型干燥机等的气流中的加热处理)的方法;或者(3)调整前述粉碎工序中的粉体状的催化剂前体的粒径的方法等。

[0048] 调整初始原料混合液中含有的硝酸根和铵根的比例的上述方法(1)包括:例如变更初始原料、或者、向初始原料混合液中添加硝酸、氨、硝酸铵等之类的含有硝酸根或者铵根的物质。若使铵根的摩尔数 / 硝酸根的摩尔数的比为 4 以上,则 D1/D2 变得相对较小,若使该比为低于 3,则 D1/D2 比变得相对较大。

[0049] 调整 1 次干燥工序中的干燥条件的上述方法(2)具体而言包括:调整导入到干燥机中的分子状氧浓度 5 ~ 25% 的气氛气体的量 V (L (标准状态) / 分钟)、与前述初始原料混合液的质量 W (kg) 或者将初始原料混合液蒸发干固而得到的滤饼状的固形物等这样的前述催化剂前体的质量 W (kg) 之比(V/W)。例如,若将作为 1 次干燥工序中的气氛气体的

含有分子状氧的气体量、与初始原料混合液的质量或者将初始原料混合液蒸发干固而得到的滤饼状的固形物的质量之比(V/W)调节为 50 以上,优选为 75 以上的范围,则可以获得细孔直径在 0.03 ~ 低于 0.4 μm 的范围内的细孔所占的孔容相对于总孔容的比例(D1)、与细孔直径在 0.4 ~ 5 μm 的范围内的细孔所占的孔容相对于总孔容的比例(D2)之比(D1/D2)较小的催化剂,若使该比(V/W)低于 20,优选为低于 10 的范围,则可以获得 D1/D2 比较大的催化剂。

[0050] 另外,在调整粉碎工序中的催化剂前体的粉体的粒径的上述方法(3)中,可以通过使粉体的粒径低于 50 μm 、优选为低于 20 μm 从而使 D1/D2 比变得较大,可以通过使该粒径为 100 μm 以上、优选为 150 μm 以上从而使 D1/D2 比变得较小。

[0051] 对于用于调整催化剂活性成分中的细孔孔径分布的上述(1)、(2)和(3)的方法,可以通过任一者来实施,也可以组合 2 个或 3 个来实施。

[0052] 本发明中,除了将至少 2 种催化剂以在管轴方向上形成层(反应带)的方式填充到固定床多管式反应器的各反应管中以外,对催化剂的填充和配置没有特别限制,所述至少 2 种催化剂使得细孔直径在 0.03 ~ 低于 0.4 μm 的范围内的细孔所占的孔容相对于总孔容的比例(D1)、与细孔直径在 0.4 ~ 5 μm 的范围内的细孔所占的孔容相对于总孔容的比例(D2)之比(D1/D2)不同。

[0053] 本发明中,向固定床多管式反应器的各反应管的气体入口侧填充 D1/D2 比小的催化剂,向气体出口侧填充 D1/D2 比大的催化剂的情况下,与 D1/D2 比固定的情况相比,可以获得作为目标产物的丙烯酸的收率提高的效果。另外,向固定床多管式反应器的各反应管的气体入口侧填充 D1/D2 比大的催化剂,向气体出口侧填充 D1/D2 比小的催化剂的情况下,与 D1/D2 比为固定的情况相比,可以获得催化剂寿命提高的效果。根据本发明,通过像这样使 D1/D2 比不同的多个催化剂在反应管中进行配列,可以提高目标产物即丙烯酸的收率或者提高催化剂寿命。

[0054] 根据本发明,从得到催化剂寿命的延长效果、并且获得丙烯酸收率非常大提高的效果的观点出发,优选为向固定床多管式反应器的各反应管的气体入口侧填充 D1/D2 比小的催化剂,向气体出口侧填充 D1/D2 比大的催化剂的配置。

[0055] 本发明中,D1/D2 比可以为 0.1 ~ 5,优选为 0.2 ~ 4,更优选为 0.3 ~ 3。

[0056] 另外,反应带的数量也没有特别限定,工业上为 2 或 3 左右时可以充分获得目标效果。对于催化剂层的分割比,由于最适值受到氧化反应条件、填充到各层的催化剂的组成、形状、尺寸等的影响因而无法一概而论,以整体上获得最适活性和选择率的方式适当选择即可。

[0057] 需要说明的是,向固定床多管式反应器的各反应管中以形成 3 个以上反应带的方式填充催化剂情况下,不一定需要以 D1/D2 比从气体入口侧朝向气体出口依次增大的方式进行配置、或以 D1/D2 比从气体入口侧朝向气体出口依次减小的方式进行配置。在该反应带的至少 2 个中,以所填充的催化剂的细孔孔径分布达到上述关系的方式进行配置即可。以暂时变小后再变大的方式进行填充的配置、或从气体入口侧朝向气体出口侧以 D1/D2 比暂时变大后再变小的方式进行填充的配置都可以达成本发明的目的。

[0058] 本发明中,将丙烯醛通过分子状氧或含有分子状氧的气体进行气相催化氧化,制备丙烯酸时,使用气相氧化催化剂以上述方式填充到各反应管中的固定床多管式反应器。

作为反应原料的丙烯醛,不限于精制的丙烯醛,例如也可以使用通过丙烷和 / 或丙烯的气相催化氧化反应、或甘油的脱水反应而得到的含丙烯醛气体等。

[0059] 本发明的方法可以作为例如基于以丙烯为初始原料的 2 工序的气相催化氧化的丙烯酸制备中的第 2 工序而合适地适用。这种情况下,可以直接使用第 1 工序的丙烯的气相催化氧化反应中得到的含有丙烯醛的气体,也可以将丙烯醛分离并精制,根据需要向其中添加氧、水蒸气或者其他气体来使用。这里,对第 1 工序的反应原料即丙烯没有特别限制,例如可以使用聚合物级、化学级的丙烯、通过丙烷的脱氢反应、或氧化脱氢反应而得到的含有丙烯的混合气体,也可以根据需要在该混合气体中添加空气或氧等来使用。

[0060] 本发明的方法对反应条件没有特别限制,只要是通常用于该种反应的条件则均可以实施。例如可以使通常的反应原料气体(例如包含 1 ~ 15 容量%、优选为 4 ~ 12 容量%的丙烯醛、0.5 ~ 25 容量%、优选为 2 ~ 20 容量%的分子状氧、0 ~ 30 容量%、优选为 0 ~ 25 容量%的水蒸气、然后剩余部分为氮等非活性气体的混合气体)在 200 ~ 400℃ 的温度范围下、在 0.1 ~ 1.0MPa 的压力下、以 300 ~ 5,000h⁻¹ (标准状态)的空间速度与氧化催化剂接触。

[0061] 以下举出实施例具体地说明本发明,但本发明不受这些实施例的任何限定。需要说明的是,以下为了方便有时将“质量份”简记为“份”。需要说明的是,转化率和收率通过以下式子算出。

[0062] 转化率 [摩尔 %]

[0063] = (反应了的丙烯醛的摩尔数) / (供给的丙烯醛的摩尔数) × 100

[0064] 选择率 [摩尔 %]

[0065] = (生成的丙烯酸的摩尔数) / (反应了的丙烯醛的摩尔数) × 100

[0066] 收率 [摩尔 %]

[0067] = (生成的丙烯酸的摩尔数) / (供给的丙烯醛的摩尔数) × 100。

[0068] 孔容和细孔孔径分布的测定

[0069] 需要说明的是,对于本发明中的催化剂的孔容和细孔孔径分布,使用水银压入式孔隙率计(商品名:“AutoPore IV 9500”、micromeritics 公司制),以平均升压速度 0.005 ~ 0.3MPa/秒升压,对细孔孔径 0.003 ~ 200 μm 的范围,测定催化剂每单位质量的孔容和细孔孔径分布。

[0070] 催化剂制备例 1:催化剂(1)的制备

[0071] 一边将离子交换水 2000 份加热搅拌,一边在其中添加仲钨酸铵 300 份、偏钒酸铵 91.1 份和仲钨酸铵 26.8 份,使其溶解得到药液(A)。另外一边将离子交换水 200 份加热搅拌,一边在其中添加硝酸铜 61.6 部、硝酸钴 49.5 份和三氧化铋 10.3 部,得到药液(B)。将所得的 2 种药液混合,得到悬浊液。将该悬浊液利用喷雾干燥器干燥后,将所得的固体粉碎至 200 μm 以下,得到催化剂前体粉体。向皿型转动造粒机的旋转皿中首先投入平均径 4.5mm 的 α-氧化铝颗粒,接着一边喷雾作为粘结剂的离子交换水一边投入前述催化剂前体粉体,造粒成球状。将所得的担载体在空气气氛下以 400℃ 烧成 6 小时得到催化剂(1)。除了催化剂(1)的载体和氧以外的金属元素的组成比以原子比计表示如下。

[0072] Mo_{1.2}V_{5.5}W_{0.7}Cu_{1.8}Co_{1.2}Sb_{0.5}。

[0073] 另外,通过下述式求出的担载量为 37 质量%。

[0074] 担载量(质量%) = 担载的催化剂活性成分的质量 / 非活性载体的质量 × 100。

[0075] 催化剂制备例 2 : 催化剂(2) 的制备

[0076] 催化剂制备例 1 中, 将通过干燥而得到的固体粉碎至 70 μm 以下, 得到催化剂前体, 除此以外, 与催化剂制备例 1 同样地制备, 得到催化剂(2)。

[0077] 催化剂制备例 3 : 催化剂(3) 的制备

[0078] 催化剂制备例 1 中, 将催化剂前体粉体粉碎至 10 μm 以下, 除此以外与催化剂制备例 1 同样地制备, 得到催化剂(3)。

[0079] 催化剂制备例 4 : 催化剂(4) 的制备

[0080] 催化剂制备例 2 中, 除了向药液(A) 中加入 25 质量% 的氨水 145 份以外, 与催化剂制备例 2 同样地制备, 得到催化剂(4)。

[0081] 催化剂制备例 5 : 催化剂(5) 的制备

[0082] 催化剂制备例 2 中, 除了将混合药液(A) 和药液(B) 而得到的悬浊液进行蒸发干固以外, 与催化剂制备例 2 同样地制备, 得到催化剂(5)。

[0083] 催化剂制备例 6 : 催化剂(6) 的制备

[0084] 催化剂制备例 2 中, 除了将催化剂前体粉体在 180℃ 下干燥 2 小时以外, 与催化剂制备例 2 同样地制备, 得到催化剂(6)。

[0085] 将催化剂(1) ~ (6) 的制备法和孔容示于表 1。

[0086]

[表1]

催化剂	催化剂前体粉体的粉碎粒度	干燥法	备注	担载量 (质量%)	孔容 (cc/g)	D1 (*1)	D2 (*2)	D1/D2
(1)	200 μm 以下	喷雾干燥		37	0.165	30	52	0.59
(2)	70 μm 以下	喷雾干燥		37	0.145	41	48	0.86
(3)	10 μm 以下	喷雾干燥		38	0.141	46	43	1.08
(4)	70 μm 以下	喷雾干燥	添加氨	37	0.180	33	58	0.59
(5)	70 μm 以下	蒸发干固		38	0.160	25	63	0.40
(6)	70 μm 以下	喷雾干燥	干燥 180℃ × 2Hr	36	0.155	52	39	1.33

* 1 细孔直径 0.03 ~ 低于 0.4 μm 的细孔所占的孔容相对于总孔容的比例 (%)

* 2 细孔直径 0.4 ~ 5.0 μm 的细孔所占的孔容相对于总孔容的比例 (%)

[0087] 实施例 1

[0088] 在包含 24 根内径 25mm 的钢铁制反应管、和覆盖其的用于流通热介质的壳的反应器中, 从反应气体入口侧朝向出口侧, 首先将催化剂(1) 以层长达到 1500mm 的方式进行填充, 接着将催化剂(2) 以层长达到 1500mm 的方式依次填充。将包含丙烯醛 4.5 容量%、氧 5.5 容量%、水蒸气 18 容量% 和氮 72 容量% 的混合气体以空间速度 2000h⁻¹ (标准状态) 进行导入, 从 260℃ 开始一边适当变更反应温度使得丙烯醛的转化率达到 98.5% 前后, 一边继续丙烯醛的氧化反应直到反应时间达到 4000 小时。结果示于表 2。

[0089] 比较例 1 和 2

[0090] 实施例 1 中, 仅将催化剂(1) 以层长达到 3000mm 的方式进行填充(比较例 1), 或仅将催化剂(2) 以层长达到 3000mm 的方式进行填充(比较例 2), 除此以外与实施例 1 同样地实施丙烯醛的氧化反应。结果示于表 2。与实施例 1 进行比较, 氧化反应的初期 100 小时和

经过 4,000 小时时的收率均低,经时性的反应温度上升速度快。

[0091] 比较例 3

[0092] 实施例 1 中,从反应气体入口侧朝向出口侧,首先将催化剂(1)以层长达到 1500mm 的方式进行填充,接着将催化剂(4)以层长达到 1500mm 的方式依次填充,除此以外与实施例 1 同样地实施丙烯醛的氧化反应。催化剂(1)和催化剂(4)的 D1/D2 比的值相同。如表 2 所示,与实施例 1 进行比较,氧化反应的初期 100 小时和经过 4,000 小时时的收率均低,经时性的反应温度上升速度快。

[0093] 实施例 2

[0094] 实施例 1 中,从反应气体入口侧朝向出口侧,首先将催化剂(1)以层长达到 1200mm 的方式、接着将催化剂(2)以层长达到 1000mm 的方式、进一步将催化剂(3)以层长达到 800mm 的方式依次填充,除此以外与实施例 1 同样地实施丙烯醛的氧化反应。结果示于表 2。

[0095] 实施例 3

[0096] 实施例 1 中,从反应气体入口侧朝向出口侧,首先将催化剂(5)以层长达到 1500mm 的方式进行填充,接着将催化剂(6)以层长达到 1500mm 的方式依次填充,除此以外与实施例 1 同样地实施丙烯醛的氧化反应。结果示于表 2。

[0097] 比较例 4 和 5

[0098] 实施例 3 中,仅将催化剂(5)以层长 3000mm 的方式进行填充(比较例 4),或仅将催化剂(6)以层长达到 3000mm 的方式进行填充(比较例 5),除此以外与实施例 3 同样地实施丙烯醛的氧化反应。结果示于表 2。与实施例 3 进行比较,氧化反应的初期 100 小时和经过 4,000 小时时的收率均低。

[0099] 实施例 4

[0100] 实施例 1 中,从反应气体入口侧朝向出口侧,首先将催化剂(3)以层长达到 1000mm 的方式进行填充,接着将催化剂(1)以层长达到 2000mm 的方式依次填充,除此以外与实施例 1 同样地实施丙烯醛的氧化反应。结果示于表 2。

[0101] 实施例 5

[0102] 实施例 1 中,从反应气体入口侧朝向出口侧,首先将催化剂(4)以层长达到 1500mm 的方式、接着将催化剂(2)以层长达到 1000mm 的方式、进一步将催化剂(1)以层长达到 500mm 的方式依次填充,除此以外与实施例 1 同样地实施丙烯醛的氧化反应。结果示于表 2。

[0103] 实施例 6

[0104] 实施例 1 中,从反应气体入口侧朝向出口侧,首先将催化剂(3)以层长达到 800mm 的方式、接着将催化剂(1)以层长达到 1000mm 的方式、进一步将催化剂(2)以层长达到 1200mm 的方式依次填充,除此以外与实施例 1 同样地实施丙烯醛的氧化反应。结果示于表 2。

[0105]

[表2]

	填充催化剂 气体入口侧→气体出口侧 (D1/D2)	反应时间 (Hr)	反应温度 (°C)	丙烯酸 转化率 (摩尔%)	丙烯酸 选择率 (摩尔%)	丙烯酸 收率 (摩尔%)
实施例1	催化剂(1)/催化剂(2)	100	261	98.5	95.5	94.1
	1500mm/1500mm (0.59/0.86)	4000	265	98.6	95.6	94.3
比较例1	催化剂(1)	100	263	98.4	95.2	93.7
	3000mm (0.59)	4000	269	98.5	95.1	93.7
比较例2	催化剂(2)	100	261	98.5	95.1	93.7
	3000mm (0.86)	4000	267	98.5	95.1	93.7
比较例3	催化剂(1)/催化剂(4)	100	264	98.4	95.0	93.5
	1500mm/1500mm (0.59/0.59)	4000	271	98.5	95.0	93.6
实施例2	催化剂(1)/催化剂(2)/催化剂(3)	100	260	98.6	95.6	94.3
	1200mm/1000mm/800mm (0.59/0.86/1.08)	4000	264	98.6	95.7	94.4
实施例3	催化剂(5)/催化剂(6)	100	260	98.5	95.6	94.2
	1500mm/1500mm (0.40/1.33)	4000	264	98.5	95.6	94.2
比较例4	催化剂(5)	100	262	98.5	95.2	93.8
	3000mm (0.40)	4000	271	98.5	95.1	93.7
比较例5	催化剂(6)	100	260	98.5	95.0	93.6
	3000mm (1.33)	4000	266	98.6	95.0	93.7
实施例4	催化剂(3)/催化剂(1)	100	263	98.5	95.3	93.9
	1000mm/2000mm (1.08/0.59)	4000	265	98.4	95.4	93.9
实施例5	催化剂(4)/催化剂(2)/催化剂(3)	100	263	98.5	95.4	94.0
	1500mm/1000mm/500mm (0.59/0.86/0.59)	4000	268	98.5	95.3	93.9
实施例6	催化剂(3)/催化剂(1)/催化剂(2)	100	263	98.5	95.4	94.0
	800mm/1000mm/1200mm (1.08/0.59/0.86)	4000	266	98.6	95.4	94.1