



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91102851.X

[51]Int.Cl⁶

C07C 45 / 35

[45]授权公告日 1995年7月5日

[24]颁证日 95.4.7

[21]申请号 91102851.X

[22]申请日 91.4.3

[30]优先权

[32]90.4.3 [33]JP[31]87355 / 90

[73]专利权人 日本触媒化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 川尻达也 广中秀幸

内田伸一 青木幸雄

C07C 45 / 37

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

C07C 51 / 25 C07C 51 / 25

代理人 魏金玺

C07C 51 / 04

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 不饱和醛和不饱和酸的制备方法

[57]摘要

一种采用固定床多管反应器, 通过用有分子氧和含分子氧气体在气相中将丙烯和至少一种选自异丁烯, 叔丁醇和甲基叔丁醚的化合物催化氧化, 以制备不饱和醛和不饱和酸的方法。

权利要求书

1.一种采用固定床多管反应器,通过用分子氧和含分子氧气体在气相中将丙烯或至少一种选自异丁烯、叔丁醇和甲基叔丁醚的化合物,在温度 250°C — 450°C 、压力 $1\text{--}10\text{atm}$ 和空速 $300\text{--}5000\text{小时}^{-1}$ (STP)下催化氧化,以制备不饱和醛或不饱和酸的方法,其特征是:

(a)将用式(I)表示的具有不同占有体积的多种复合氧化物用作催化剂,

$\text{Moa Wb BiC Fed Ac Bf Cg Dh Ox}\dots\dots$

(I)

其中Mo表示钼;W表示钨;Bi表示铋;Fe表示铁;A表示至少一种选自钴和镍的元素;B表示至少一种选自碱金属、碱土金属和铊的元素;C表示至少一种选自磷、砷、碲、硒、铋、铟、铊、锡、铅、锰、铈和锌的元素;D表示至少一种选自硅、铝、钛和锆的元素;O表示氧;a、b、c、d、e、f、g、h和x表示Mo、W、Bi、Fe、A、B、C、D和O的原子数;当 $a=2\text{--}12$, $b=0\text{--}10$ 和 $a+b=12$ 时, $c=0.1\text{--}10$, $d=0.1\text{--}10$, $e=2\text{--}20$, $f=0.005\text{--}3$, $g=0\text{--}4$, $h=0.5\text{--}30$ 和 x =每个元素的氧化态所决定的值;

(b)沿着固定床多管反应器的每个反应管的轴向设有多个反应区;和

(c)将不同占有体积的多种催化剂,从原料气进口处到出口处,按占有体积由大至小,装填在多个反应区中,两个相邻反应区的占有体积之比 V_1/V_2 为 $1.2/1$ 至 $64/1$,其中 V_1 是靠近原料气进口处的反应区占有体积, V_2 是靠近出口处的反应区占有体积。

2.根据权利要求1的方法,其中丙烯在气相中催化氧化,以制备丙烯醛和丙烯酸。

3.根据权利要求1的方法,其中,至少一种选自异丁烯、叔丁醇和甲基叔丁醚的化合物,在气相中催化氧化,以制备甲基丙烯醛或甲基丙烯酸。

本发明涉及不饱和醛和不饱和酸的制备方法。更准确地说:本发明涉及采用固定床多管反应器,通过用分子氧和含分子氧的气体,在气相中将丙烯或至少一种选自异丁烯、叔丁醇和甲基叔丁醚的化合物

催化氧化,制备不饱和醛和不饱和酸,即丙烯醛和丙烯酸或甲基丙烯醛和甲基丙烯酸的方法。

已经有人建议采用含钼、铋和铁的许多复合氧化物催化剂,在气相中使 $\text{C}_3\text{--}4$ 烯烃催化氧化,制得相应的不饱和醛和不饱和酸。它们中的一些已在工业上使用。日本专利公告42241/1972、42242/1972、22490/1972、45256/1986、61011/1982、23370/1983和49535/1983,以及日本公开的专利申请73488/1978和31727/1984对典型例子作了描述。

然而,工业上,用这些催化剂生产不饱和醛或不饱和酸会产生各种问题。

一个问题是在催化剂层中形成不正常的局部高温部分(热区(hot spot))。例如,工业上需要提高最终产物的产率;为了满足这种需要,通常,要增加原料烯烃的浓度或提高空速。然而,在这样高负荷反应条件下,催化剂层中出现热区,因为气相中的催化反应是放热反应。结果,在催化剂层中形成热区,并且产生过度氧化反应。在这时,由于产生过热使热区中的催化剂老化。在最坏情况下,会引起激烈反应。

为了抑制形成热区和热量积聚在热区中,必须维持低生产率,或将反应管制成小直径的。然而,这些措施据说不利于工业生产。

现有技术中有各种方法。将热区中的催化剂用惰性物质稀释的方法(参见日本专利公告9859/1959,24403/1968和30688/1978,和日本公开的专利申请127013/1976);将用于丙烯或异丁烯和/或叔丁醇氧化的催化剂制成环状物的方法(参见日本专利公告36739/1987和36740/1987);在丙烯或异丁烯的氧化反应中,在反应管中有两个反应区的方法(参见日本公开的专利申请127013/1976);另一种方法是在丙烯氧化中,用改变组成(特别是碱金属类型和/或其用量)得到具有各种控制活性的多种催化剂,从原料气进口处到出口处,按活性由小至大的次序,分别沿着反应管轴向装填(参见日本专利公告38331/1988)。

然后,在用惰性物质稀释催化剂的方法中,需要花费大量劳动将催化剂与稀释的惰性物质混合,但它们不能完全混合均匀,结果形成热区。此外,各个反应管中热区的部位和温度各不相同,不便于

反应的操作。因此上述方法不能令人满意地作为抑制热区形成的方法。

将催化剂制成环状物来控制催化剂活性的方法，在高负荷条件下，即在高浓度原料和高空速下，不能有效控制热区。

在通过改变碱金属类型和/或其用量来控制催化剂活性的方法中，所加的催化剂量远小于其他组分的量，并且所加的催化剂有明显效果，因此，应当把更多的注意力放在制备催化剂上。而且，实际上，由于含大量其他初始物质的碱金属和/或碱土金属的影响，催化剂活性并不理想。

为了解决现有技术中存在的上述问题，本发明提供了一种用丙烯制备丙烯醛和丙烯酸，或用至少一种选自异丁烯，叔丁醇和甲基叔丁醚的化合物制备甲基丙烯醛和甲基丙烯酸的方法。

本发明目的是提供一种通过将丙烯或至少一种选自异丁烯，叔丁醇和甲基叔丁醚的化合物在气相中催化氧化，制备高产率丙烯醛和丙烯酸或甲基丙烯醛和甲基丙烯酸的方法。

本发明另一个目的是提供一种在气相中，由丙烯制备丙烯醛和丙烯酸，或由至少一种选自异丁烯，叔丁醇和甲基叔丁醚的化合物制备甲基丙烯醛和甲基丙烯酸的方法。该方法可抑制在热区中热量积聚，提高不饱和醛和不饱和酸产率，并防止长时间稳定地使用催化剂使催化剂老化。

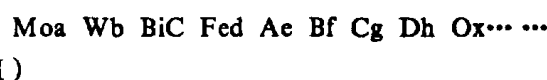
本发明再一个目的是提供一种当丙烯或至少一种选自异丁烯，叔丁醇和甲基叔丁醚的化合物在气相中催化氧化时，甚至在高负荷反应条件，也可抑制热量在热区中积聚，并可高产率地制备丙烯醛和丙烯酸或甲基丙烯醛和甲基丙烯酸的方法。

迄今为止，人们认为在加热反应，例如本发明的气相催化氧化中，当所用的催化剂粒度增大时，催化剂之间的热传导受阻，并且热区温度升高。然而，根据本发明人的研究工作，发现当催化剂粒度增大时，热区温度降低，并且当将粒度不同（即占有体积不同）的多种催化剂，按其粒度由大至小次序，顺着反应管轴向，由原料气进口处到出口处放置在分为多部分的反应区中时，可达到本发明的目的。

因此，本发明提供了一种用固定床多管反应器，通过用分子氧和含分子氧气体在气相中将丙烯或至少一种选自异丁烯，叔丁醇和甲基叔丁醚的化合物，催化氧化，制备不饱和醛和不饱和酸的方法，其

特征是

(a) 将用下式表示的占有体积不同的多种复合氧化物用作催化剂：



其中 Mo 表示钼；W 表示钨；Bi 表示铋；Fe 表示铁；A 表示一种选自钴和镍的元素；B 表示至少一种选自碱金属、碱土金属和铈的元素；C 表示至少一种选自磷、砷、碲、碲、铋、铋、锡、铅、锰、铈和锌的元素；D 表示至少一种选自硅、铝、钛和锆的元素；O 表示氧；a、b、c、d、e、f、g、h 和 x 表示 Mo、W、Bi、Fe、A、B、C、D 和 O 的原子数；当 $a=2-12$ ， $b=0-10$ 和 $a+b=12$ 时， $c=0.1-10$ ， $d=0.1-10$ ， $e=2-20$ ， $f=0.005-3$ ， $g=0-4$ ， $h=0.5-30$ 和 x = 每个元素氧化测定的值；

(b) 沿着固定床多管反应器的每个反应管的轴向设有多个反应区；

(c) 将占有体积不同的多种催化剂，从原料气进口处到出口处，按占有体积由大至少，放置在多个反应区中。

本发明所用的原料是丙烯或至少一种选自异丁烯，叔丁醇和甲基叔丁醚的化合物，也就是说，按照本发明的一个实施方案，通过将丙烯在气相中催化氧化可制得丙烯醛和丙烯酸。本发明另一个实施方案是，通过将至少一种选自异丁烯，叔丁醇和甲基叔丁醚的化合物催化氧化，可制得甲基丙烯醛和甲基丙烯酸。

本发明采用固定床多管反应器，并且沿着每个反应管的轴向设有多个反应区（装填催化剂的部分，即催化层）。反应区的个数越多，效果越好。工业上，约 2-5 个反应区就足够了。

每个反应区的合适长度和合适的长度之比随所装填的催化剂的粒度大小而变化。总的说来，确定适当的长度，可以得到最佳产率。每个反应管的内径约为 15-40 毫米。

本发明重要之处是制备具有不同粒度，即不同占有体积的式 (I) 的多种复合氧化物作为催化剂。并且，将这些催化剂，按占有体积由大至小，从原料气进口处到出口处，放置在多个反应区内。

本发明所用的催化剂形状不受特别限制，可以是球形，圆柱形（颗粒状）或环状。球形不必是圆的，

但可以基本是圆的。用圆柱形或环状的效果好。

本发明的术语“占有体积”意思是催化剂装填在反应区时，每个催化剂颗粒占有的空间。具体来说，当催化剂颗粒是球形时，其占有体积 (V) 用下式表示：

$$V = (4/3) \times \pi \times (R/2)^3 \text{ (mm}^3\text{)}$$

其中 R (mm) 是直径。

对球形催化剂而言，占有体积不同的催化剂可通过变化直径 (R) 制得。特别是由直径变化范围为 3-15mm 制得的球形催化剂优选适用于本发明。

对圆柱形催化剂颗粒而言，其占有体积用下式表示：

$$V = \pi \times (R/2)^2 \times L \text{ (mm}^3\text{)}$$

其中 R (mm) 是直径，L 是长度。

这样，对圆柱形催化剂来说，通过变化直径 (R) 和 / 或长度 (L)，可制得占有体积不同的圆柱形催化剂。特别是通过变化直径 (R) 和 / 或长度 (L)，在 3-15 (mm) 范围内制得的圆柱形催化剂优选用于本发明。

对环状催化剂颗粒而言，其占有体积用下式表示：

$$V = \pi \times (R'/2)^2 \times L' \text{ (mm}^3\text{)}$$

其中 R' 是外径，L' (mm) 是环高度。

这样，对于环状催化剂来说，通过变化环的外径 (R') 和 / 或高度 (L')，可制得占有体积不同的环状催化剂。特别是通过变化环的外径 (R') 和 / 或高度 (L') 在 3-15mm 范围内制得的环状催化剂优选用于本发明。

环状催化剂，空的部分的直径 (即内径) 不影响占有体积，并可有任何数值。

当球形、圆柱形或环形催化剂的直径 (R)，外径 (R')，长度 (L) 和环高度 (L') 小于 3mm 时，催化剂颗粒太小，热区温度趋于上升。而当这些参数大于 15mm 时，催化剂颗粒太大，不适于装入反应管内；即使选择性提高了，原料转化率也降低，并且使最终化合物的产率趋于减少。

另外，直径 (R)，外径 (R')，长度 (L) 和环高度 (L') 是指在每个反应区中装填的催化剂颗粒直径，外径、长度和环高度的平均值。本发明的占有体积是装在每个反应区中的催化剂颗粒占有体积的平均值。

在本发明中，当将不同占有体积的多种催化剂从原料入口处到出口处，按催化剂占有体积由大至小，装填在多个反应器中时，特别希望能抑制热量积聚在热区中，即要求两个相邻反应区中催化剂占有体积之比在特定的范围内。

例如，假定两个不相邻反应区外，靠近原料气体进口处的反应区占有体积为 V_1 ，靠近出口处的反应区占有体积为 V_2 ， $V_1/V_2 = 1.2/1-64/1$ 合适，通常， $V_1/V_2 = 1.3/1-27/1$ 。

当 V_1/V_2 低于 1.2/1 时，不能有效防止热区中热积聚，当高于 64/1 时，必须保持低生产率，以防止占有体积较小的反应区中出现热区，和热区的热积聚，并且反应区中压力损耗很大。

在本发明中，装填在多个反应区中的多种催化剂组合在式 I 的范围内可相同或者不相同。

在本发明中，装填在多个催化剂区的多种催化剂的形状可以是相同的或不相同的。例如，当反应区的个数为 2 时，可以结合使用不同形状催化剂，例如球形和圆柱形催化剂，球形和环形催化剂或圆柱形和环形催化剂。此外，在同一个反应区中可以结合使用不同形状催化剂，但是，通常，相同形状的催化剂装在同一个反应区是合适的。

按照本发明，将含式 (I) 复合氧化物和具有不同占有体积的多种催化剂，从原料气进口处到出口处，按催化剂占有体积由大至小，装填在多个反应区中，从而可抑制出现热区，或在热区中的热积聚并可增加进口处的反应性，而不减少选择性，并且，反应可在出口处完成。

此外，反应管进口和出口之间的压力损耗减少，这便得有可能节约能源，例如，减少鼓风机电力费用等。

还有，由于热区分散，以及热区温度降低，结果使催化剂活性下降停止，并使所谓操作费用减少，以及可延长催化剂寿命。

通常，反应中使用含铅催化剂时，铅组分容易还原和升华。升华容易在较高温度和原料气有较高蒸汽分压下发生。于是，在热区中和热区附近升华的铅量大，因此催化剂活性大大减少。另一方面，由于本发明中使热区分散，并使热区温度下降，可防止铅组分升华，防止催化剂老化，并可延长催化剂寿命。

通常，用制备这类催化剂的方法和原料来制有

本发明的催化剂。例如，将含式 (I) 各个元素组成的化合物，例如，铵盐和硝酸盐，或者像上述形式或者以水溶液形式混合。通过将混合物充分捏和，加热干燥，并在约 350-600℃ 下焙烧干燥产物，可制备最终催化剂。

催化剂的成型方法不受特别限制。可用挤压成型或制粒成型方法。在某种情况下，可将式 (I) 的复合氧化物载于惰性的多孔载体上作催化剂组分。惰性多孔载体可以是任何惰性多孔物质，或者可粉化成多孔状态的任何物质。例如， α -氧化铝、碳化硅、浮石、硅石、氧化锆和氧化钛。

在本发明中，多个反应区中的多种催化剂的形状可以是相同的，或不相同的。例如，当反应区个数为 2 时，可结合使用挤压催化剂和载体催化剂。

本发明的气相催化氧化反应可以是普通的一次法，或再循环法，并且该反应可在这类反应通常用的条件下进行。例如，该氧化反应可在温度 250-450℃，压力 1-10atm，空速 300-5000hr⁻¹ (STP) 下，通过向催化剂中引入包括 1-10% (体积) 丙烯或至少一种选自异丁烯、叔丁醇和甲基叔丁醚的化合物，3-20% (体积) 分子氧，0-60% (体积) 蒸汽和 20-80% (体积) 惰性气体 (氮气或二氧化碳气) 的气体混合物来进行。

按照本发明，即使在高浓度原料和增加空速的高负荷条件下，也能有效地抑制热区形成或热区的热积聚，因此，与普通方法相比，本发明可获得显著好的效果。

通过符合式 (I) 复合氧化物和具有不同占体积的多种催化剂，沿着反应管轴向，从原料气进口处到出口处，按催化剂占有体积由大至小顺序，放置在反应管中的多个反应区内，可获得下列效果。

(a) 可抑制热区形成或热量积聚在热区中。

(b) 可防止在热区中发生过度氧化反应并使获得的最终产物不饱和醛和不饱和酸具有高选择性和高产率。

(c) 可防止由于热负荷引起的催化剂老化，并可长时间稳定地使用催化剂。

(d) 可在高浓度原料和高空速的高负荷条件下，得到最终产物不饱和醛和不饱和酸。

(e) 可使催化剂层的压力损耗减少。

因此，本发明方法特别适用于制备不饱和醛和不饱和酸，即丙烯醛和丙烯酸，或甲基丙烯醛和甲

基丙烯酸。

用下列参考例，实施例和比较例更准确地说明本发明。

本发明中的转化率、选择性、单程产率和接触时间定义如下。

$$\text{转化率 (摩尔\%)} = \frac{\text{反应的原料摩尔数}}{\text{供给的原料摩尔数}} \times 100\%$$

$$\text{选择性 (摩尔\%)} = \frac{\text{生成的不饱和醛和不饱和酸的摩尔数}}{\text{反应的原料的摩尔数}} \times 100\%$$

$$\text{总产率 (摩尔\%)} = \frac{\text{生成的不饱和醛和不饱和酸的摩尔数}}{\text{供给的原料的摩尔数}} \times 100\%$$

$$\text{接触时间(秒)} = \frac{\text{所装的催化剂表观体积(升)}}{\text{原料气体的流速(升/小时)}^*} \times 3,600$$

* 0℃, 1atm.

参考例 1

[催化剂制备]

当将 4, 500ml 搅拌着的蒸馏水加热时，将 2, 124 克钨酸铵和 648 克仲钨酸铵溶入其中，得到水溶液 (A)。

分别将 1, 400 克硝酸钴溶于 500 毫升蒸馏水中，形成水溶液 (B)，将 486 克硝酸铁溶于 400 毫升蒸馏水中，形成水溶液 (C)，和将 584 克硝酸铋溶于 600 毫升用 120 毫升浓硝酸酸化的蒸馏水中，形成水溶液 (D)。将水溶液 (B)，(C) 和 (D) 混合，并将该混合的溶液逐滴加到激烈搅拌着的水溶液 (A) 中。接着，将 542 克含 20% (重量) 二氧化硅的二氧化硅溶胶和 4.04 克氢氧化钾溶于 200 毫升蒸馏水得到的水溶液加入其中。

将形成的悬浮液在搅拌下加热，蒸发至干，并将得到的产物粉碎和筛分，得到颗粒直径约 150 微米的粉末。

然后，用日本公开的专利申请 85139/1989 描述的离心流涂方法 (见该专利申请的实施例 (I-1-1)) 进行造粒。这就是说，将平均直径 1 毫米的球形 α -氧化铝颗粒加到离心流涂装置中。接

着，用部分上述粉末和蒸馏水作粘结剂，通过 90℃ 热空气，形成平均直径 5 毫米的球形颗粒。该颗粒在 120℃ 下，干燥一夜后，将干燥的颗粒在流动空气下在 450℃ 焙烧 6 小时，得到催化剂 (1)。上述催化剂具有下列组成（除氧外的原子比）



用上述同样方法，将部分上述粉末压制平均直径 8 毫米的颗粒，然后焙烧，得到催化剂 (2)。

催化剂 (1) 和 (2) 的粒度大小和占有体积和下文中描述的催化剂 (3) - (17) 的粒度大小和占有体积一起列于表 4 中。

[氧化反应]

在平均直径 25 毫米，配备夹套（用于循环作加热介质的熔盐）和热电偶（用于测量催化剂层温度）的不锈钢（SUS-304）反应管中装填 1300 毫升催化剂 (2)。当熔盐温度维持在 320℃ 时，将含 6%（体积）丙烯，10.2%（体积）氧，5%（体积）蒸汽和 78.8%（体积）氮的气体混合物引入反应管，接触时间为 2.2 秒，进行反应。

得到反应期间催化层压力损失，热区温度以及产率，其结果列示在表 1 中。

参考例 2

除了将含 9%（体积）丙烯，15%（体积）氧，10%（体积）蒸汽和 66%（体积）氮的气体混合物用作原料气外，重复参考例 1。所得结果列示在表 1 中。

参考例 3

除了用催化剂 (1) 代替催化剂 (2)，和将反应温度改为 310℃ 外，重复参考例 1。所得结果列示在表 1 中。

参考例 4

除了用催化剂 (1) 代替催化剂 (2)，和反应温度改为 290℃ 外，重复参考例 2，结果列示在表 1 中。

参考例 5

除了用催化剂 (1) 代替催化剂 (2) 和将反应温度改为 350℃，以及用含 7%（体积）异丁烯，13.2%（体积）氧，10%（体积）蒸汽和 69.3%（体积）氮的气体混合物作原料气外，重复参考例 1。所得结果列示在表 1 中。

热区温度变得相当高，即使反应温度低于 290℃，热区温度仍逐渐升高，并且，反应很难进行。此外，在催化剂 (2) 的情况下，为了提高生产率增加异丁烯浓度，那时，反应不能继续进行。

实施例 1

在与参考例 1 相同的反应器的原料气体出口部分装填 650 毫升平均直径为 5 毫米的催化剂

(1)，而在入口部分装填 650 毫升平均直径为 8 毫米的催化剂 (2)。熔盐温度规定在 320℃。将含 9%（体积）丙烯，15%（体积）氧，10%（体积）蒸汽和 66%（体积）氮的气体混合物引入，接触时间 2.2 秒，进行反应。结果列于表 2 中。

从表 2 的结果，看出，即使提高原料浓度，热区温度维持低温，选择性好，催化剂层压力损失降低。

比较例 1

除了在反应管的原料气入口部分装填直径为 5 毫米，体积比约为 2:1 的催化剂 (1) 和氧化铝球的混合物外，重复实施例 1。结果列于表 2 中。

由表 2 的结果看出，反应管上游部分的热区温度相当高，压力损耗大，并且选择性低。

实施例 2

除了接触时间改为 16 秒外，重复实施例 1。结果列于表 2 中。

由表 2 的结果看出，当增加空速提高生产率时，本发明目标才可实现，是可以理解的。

实施例 3

除了将得到的粉末加工成每直径为 5 毫米，高度为 5 毫米的圆柱形颗粒，并将颗粒在空气气氛中在 460℃ 焙烧 6 小时外，用与参考例 1 相同的方法制备催化剂 (3)。同样，通过制成直径为 6 毫米，高度为 6 毫米的圆柱形颗粒和在 460℃ 下焙烧 6 小时，制得催化剂 (4)；此外，通过制成直径为 8 毫米，高度为 8 毫米的圆柱形颗粒和在空气气氛下在 480℃ 焙烧 6 小时，可制得催化剂 (5)。

除了管径是 30 毫米外，在与实施例 1 使用的相同的反应管中，从原料气进口处到出口处，依次装填 500 毫升催化剂 (5)，450 毫升催化剂 (4) 和 900 毫升催化剂 (3)。

然后，用实施例 1 方法进行反应。结果列于表 2 中。

实施例 4

除了将得到的粉末制成平均直径为 6 毫米平均高度为 6 毫米的圆柱形颗粒和将该颗粒在空气气氛下在 460℃ 焙烧 3 小时外,用参考例 1 的方法制备催化剂 (6)。同样,通过制成平均直径为 8 毫米,平均高度为 3 毫米的圆柱形颗粒和将颗粒在空气气氛下在 460℃,焙烧 6 小时,制得催化剂 (7);通过制成平均直径为 10 毫米,平均高度为 10 毫米的圆柱形颗粒,和将颗粒在空气气氛下在 480℃ 焙烧 6 小时,制得催化剂 (8)。

在轴向装有热电偶,并浸在熔盐浴内的不锈钢 (SUS-304) 反应管 (内径 38 毫米) 中,从原料气入口处到出口处,依次装填 700 毫升催化剂 (8), 700 毫升催化剂 (7), 500 毫升催化剂 (6), 和 1, 100 毫升催化剂 (3)。将含 8% (体积) 丙烯, 14% (体积) 氧, 10% (体积) 蒸汽, 以及 68% (体积) 氮和惰性气体的气体混合物引入反应管中, 接触时间 2.4 秒进行反应。结果列于表 2 中。

比较例 2

除了用仅由 3, 000 毫升催化剂 (7) 构成的催化剂层代替由四种催化剂 (8)、(7)、(6) 和 (3) 构成的催化剂层外, 该反应用与实施例 4 相同的方法进行。结果列于表 2 中。

由表 2 结果看出, 显示最高热区温度的部位转移到反应气体进口处, 热区温度高达 413℃, 转化率及丙烯酸和丙烯醛的单程总产率减少。

实施例 5

除了将得到的粉末加工成球形外, 按照参考例 1 方法制备平均直径为 6 毫米的催化剂 (11) 和平均直径为 7 毫米的催化剂 (12),

然后, 除用催化剂 (11) 和 (12) 代替催化剂 (1) 和 (2) 外, 按照实施例 1 的方法进行反应。结果列于表 2 中。

由表 2 中的结果看出, 即使反应温度高于实施例 1, 仍可获得高产率。

比较例 3

除了只用 1, 300 毫升催化剂 (12) 装填外, 用实施例 5 方法进行反应。结果, 在 330℃ 反应温度下, 分别得到丙烯转化率为 93.4 摩尔%, 丙烯醛和丙烯酸单程总产率为 88.7 摩尔%和热区温度为 393℃。

比较例 4

除了只用 1, 300 毫升催化剂 (11) 装填外, 用实施例 5 的方法进行反应。虽然反应温度降低至 295℃, 但是热区温度升高了, 反应不能继续。

实施例 6

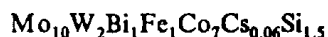
在内径为 25 毫米的反应管中, 由原料气进口处到出口处, 按顺序装填 300 毫升实施例 1 的催化剂 (2)、300 毫升实施例 5 的催化剂 (11) 和 600 毫升实施例 1 的催化剂 (1)。

除了将熔盐温度改为 315℃ 外, 用实施例 1 方法进行反应。结果列于表 2 中。

从表 2 中的结果看出, 通过增加反应区数目, 可获得好结果。

实施例 7

除了改变硝酸钴的量, 和用硝酸铈代替氢氧化钾, 以及在空气流下在 500℃ 焙烧 6 小时外, 用参考例 1 的方法制备平均直径为 5 毫米的催化剂 (13)。催化剂 (13) 具有下列组成 (除氧外, 按原子比)。



此外, 除了将上述粉末制成平均直径为 8 毫米的颗粒, 然后在 520℃ 下焙烧 6 小时以外, 用参考例 1 方法制备催化剂 (14)。

在与实施例 1 相同的反应器在原料气进口部分装填 750 毫升催化剂 (14), 在出口部分装填 750 毫升催化剂 (13)。在 350℃ 熔盐温度下, 引入含 7% (体积) 异丁烯, 15% (体积) 氧, 10% (体积) 蒸汽和 68% (体积) 氮的气体混合物, 接触时间 2.2 秒, 进行反应。反应结果列于表 3 中。

比较例 5

除了只装填 1500 毫升催化剂 (13) 外, 用实施例 7 的方法进行反应。在催化剂层中发生激烈反应。

比较例 6

除了用由体积比为 2:1, 平均直径为 5 毫米, 平均高度 5 毫米的催化剂 (13) 和瓷制拉西环组成的 750 毫升混合物装入原料气进口部分, 和将催化剂 (13) 装入出口部分外, 用实施例 7 的方法进行反应。结果列于表 3 中。

实施例 8

除了将得到的粉末制成外径为 8 毫米, 环长度 3 毫米, 壁厚为 3 毫米 (内径 2 毫米) 的环形颗粒外, 用实施例 3 中制备催化剂 (5) 的方法制备催

化剂 (15)。

除了用催化剂 (15) 代替催化剂 (5) 外, 用实施例 3 的方法进行反应。结果列于表 2 中。

实施例 9

除了改变硝酸钴的量, 和加入硝酸镍, 以及用硝酸铷和硝酸钡代替氢氧化钾, 并在制浆最后阶段加入氧化铈外, 采用参考例 1 方法制备粉末。

将粉末制成直径为 8 毫米和直径为 5 毫米的球状物, 得到催化剂 (16) 和催化剂 (17)。将这些催化剂在流通空气下, 在 475℃, 焙烧 7 小时。

上述两种催化剂具有下列组成 (除氧外, 按原子比)



除了分别用催化剂 (16) 代替催化剂 (2) 和用催化剂 (17) 代替催化剂 (1) 外, 用实施例 1 方法进行反应。结果列于表 2 中。(表 1~4 见文后)

实施例 10-1-10-8

和比较例 A-P

除了将催化剂的组份改为表 5-1 所示那样以外, 按照参考例 1 制备各种催化剂。将每种催化剂或者以双层 (实施例 10-1-10-8) 或者以单层 (比较例 A-P) 装填在反应管中, 并按照实施例 1 的方法进行反应。

结果列于表 5-2 中。

表 1

| | 球形催化 剂直径 (毫米) | 丙烯浓度 (体积%) | 熔盐温度 (℃) | 丙烯 转化率 (摩尔%) | 选择性(摩尔%) | | 丙烯醛和 丙烯酸 单程总产 率(摩尔%) | 热区 温度 (℃) | 压力损失 (毫米 汞柱) |
|--------|---------------------|--------------------|-------------|---------------------|----------|-----|-------------------------------|-----------------|--------------------|
| | | | | | 丙烯醛 | 丙烯酸 | | | |
| REx. 1 | 8 | 6 | 320 | 88.3 | 87.2 | 9.3 | 85.2 | 366 | 85 |
| REx. 2 | 8 | 9 | 320 | 81.6 | 88.7 | 8.8 | 79.6 | 389 | 87 |
| REx. 3 | 5 | 6 | 310 | 98.3 | 86.6 | 9.6 | 94.5 | 381 | 180 |
| REx. 4 | 5 | 9 | 290 | * | * | * | * | — | 173 |
| | 球形催化 剂直径 (毫米) | 异丁烯 浓度 (体积%) | 熔盐温度 (℃) | 异丁烯 转化率 (摩尔%) | 选择性(摩尔%) | | 单程产率 (摩尔%) | 热区 温度 (℃) | 压力损失 (毫米 汞柱) |
| REx. 5 | 5 | 7 | 350 | * | * | * | * | — | 192 |

REX: 参考例

* 反应不能继续

表 2

| | 催化剂装填的方法(进口→出口)(毫升) | | | | 反应管直 径(毫米) | 丙烯浓度 (摩尔%) | 接触时间 (秒) |
|--------|---------------------|----------|---------|----------|---------------|---------------|-------------|
| | 第一层 | 第二层 | 第三层 | 第四层 | | | |
| Ex. 1 | (2) 650 | (1) 650 | — | — | 25 | 9 | 2.2 |
| CEx. 1 | (x) 650 | (1) 650 | — | — | 25 | 9 | 2.2 |
| Ex. 2 | (2) 650 | (1) 650 | — | — | 25 | 9 | 1.6 |
| Ex. 3 | (5) 500 | (4) 450 | (3) 900 | — | 30 | 9 | 2.2 |
| Ex. 4 | (8) 700 | (7) 700 | (6) 500 | (3) 1100 | 38 | 8 | 2.4 |
| CEx. 2 | (7) 3000 | — — | — | — | 38 | 8 | 2.4 |
| Ex. 5 | (12) 650 | (11) 650 | — | — | 25 | 9 | 2.2 |
| CEx. 3 | (12) * | | | | 25 | 9 | 2.2 |
| CEx. 4 | (11) ** | | | | 25 | 9 | 2.2 |
| Ex. 6 | (2) 300 | (11) 300 | (1) 600 | — | 25 | 9 | 2.2 |
| Ex. 8 | (15) 500 | (4) 750 | (3) 900 | — | 30 | 9 | 2.2 |
| Ex. 9 | (16) 650 | (17) 650 | — | — | 25 | 9 | 2.2 |

表 2 (续)

| | 反应温度 (℃) | 丙烯转化率 (摩尔%) | 选择性(摩尔%) | | 丙烯醛和丙烯酸单程 总产率(摩尔%) | 热区温度(℃) |
|--------|-------------|----------------|----------|------|-----------------------|-----------|
| | | | 丙烯醛 | 丙烯酸 | | |
| Ex. 1 | 320 | 97.8 | 85.1 | 10.7 | 93.7 | 387 / (1) |
| CEx. 1 | 320 | 97.7 | 81.2 | 12.6 | 91.6 | 418 / (1) |
| Ex. 2 | 330 | 97.4 | 83.6 | 11.6 | 92.7 | 396 / (1) |
| Ex. 3 | 320 | 98.0 | 81.9 | 12.5 | 92.5 | 398 / (1) |
| Ex. 4 | 320 | 98.3 | 78.2 | 15.3 | 91.9 | 398 / (2) |
| CEx. 2 | 325 | 91.2 | 87.1 | 9.4 | 88.0 | 413 / (1) |
| Ex. 5 | 325 | 97.7 | 85.6 | 9.8 | 93.2 | 392 / (1) |
| CEx. 3 | 330 | 93.4 | 86.5 | 8.5 | 88.7 | 393 |
| CEx. 4 | 295 | 不可能反应 | | | | 反常增加 |
| Ex. 6 | 315 | 98.0 | 85.7 | 10.0 | 93.8 | 339 / (2) |
| Ex. 8 | 320 | 98.3 | 82.6 | 12.0 | 93.0 | 395 / (1) |
| Ex. 9 | 325 | 97.5 | 84.8 | 10.7 | 93.1 | 391 / (1) |

(表 2 (续))

Ex.: 实施例

CEx.: 比较例

(X): 430 毫升催化剂(1)和 220 毫升氧化铝球的混合物

* : 单层催化剂(12)(1300)

* * : 单层催化剂(11)(1300)

“387 / 1)” : 在热区温度中的“387 / (1)”表明显示最高热区温度的反应区是在第一层,其温度是 387℃。

“(2)650” : 在催化剂装填方法中的“(2)650”表示催化剂(2)的装填量为 650 毫升。

表 3

| | 催化剂装填方法(进口→出口)(毫升) | | | | 反应管直径(毫米) | 异丁烯浓度(摩尔%) | 接触时间(秒) |
|--------|--------------------|----------|-----|-----|-----------|------------|---------|
| | 第一层 | 第二层 | 第三层 | 第四层 | | | |
| Ex. 7 | (14) 750 | (13) 750 | — | — | 25 | 7 | 2.2 |
| CEx. 5 | (13) 1500 | — | — | — | 25 | 7 | 2.2 |
| CEx. 6 | (Y) 750 | (13) 750 | — | — | 25 | 7 | 2.2 |

表 3 (续)

| | 反应温度(℃) | 异丁烯转化率(摩尔%) | 选择性(摩尔%) | | MAC+MAA 单程总产率(摩尔%) | 热区温度(℃) |
|--------|---------|-------------|----------|-----|--------------------|-----------|
| | | | MAC | MAA | | |
| Ex. 7 | 350 | 98.3 | 83.2 | 3.8 | 85.5 | 402 / (1) |
| CEx. 5 | 350 | * | — | — | — | — |
| CEx. 6 | 350 | 98.2 | 81.1 | 4.5 | 84.1 | 427 / (2) |

Y: 430 毫升催化剂(13)和 220 毫升拉西环的混合物

*: 发生激烈反应

MAC: 甲基丙烯醛

MAA: 甲基丙烯酸

在催化剂装填方法中的催化剂类型和数量以及热区温度与表 2 相同。

表 4

| 催化剂 No. | 形 状 | 粒度(毫米) | | | 占有体积 (毫米 ³) |
|------------|-----|--------|----|----|----------------------------|
| | | R | L | L' | |
| (1) | 球形 | 5 | — | — | 65.45 |
| (2) | 球形 | 8 | — | — | 268.05 |
| (3) | 圆柱形 | 5 | 5 | — | 98.17 |
| (4) | 圆柱形 | 6 | 6 | — | 169.65 |
| (5) | 圆柱形 | 8 | 8 | — | 402.12 |
| (6) | 圆柱形 | 6 | 6 | — | 169.65 |
| (7) | 圆柱形 | 8 | 8 | — | 402.12 |
| (8) | 圆柱形 | 10 | 10 | — | 785.40 |
| (11) | 球形 | 6 | — | — | 113.10 |
| (12) | 球形 | 7 | — | — | 179.59 |
| (13) | 球形 | 5 | — | — | 65.45 |
| (14) | 球形 | 8 | — | — | 268.08 |
| (15) | 环状 | 8* | — | 8 | 402.12 |
| (16) | 球形 | 8 | — | — | 268.08 |
| (17) | 球形 | 5 | — | — | 65.45 |

R: 平均直径

L: 平均长度

L' : 平均环高度

*: 平均外径(R')

表 5-1

| | 催化剂组 分 比 | | | | | | | | | | 装 填 方 法 | |
|----------|----------|---|-----|-----|------|---------|---|---|-------|--------|---------|------------------------------------|
| | Mo | W | Bi | Fe | A | B | C | D | | | | |
| EX. 10-1 | | | | | Co 3 | K 0.1 | | | | | | 双层: 650ml (8mmØ) + 650ml (5mmØ) |
| CEX. A | 1 0 | 2 | 1.5 | 2.0 | | | | | Ce 2 | Si 2.0 | | 单层: 1300ml (8mmØ) |
| CEX. B | | | | | Ni 3 | Cs 0.05 | | | | | | 单层: 1300ml (5mmØ) |
| EX. 10-2 | | | | | Co 1 | Na 0.1 | | | | | | 双层: 650ml (8mmØ) + 650ml (5mmØ) |
| CEX. C | 1 2 | 0 | 1.8 | 1.0 | | | | | -- | Al 3.0 | | 单层: 1300ml (8mmØ) |
| CEX. D | | | | | Ni 5 | Rb 0.05 | | | | | | 单层: 1300ml (5mmØ) |
| EX. 10-3 | | | | | Co 3 | Na 0.1 | | | | | | 双层: 650ml (8mmØ) + 650ml (5mmØ) |
| CEX. E | 1 2 | 0 | 1.0 | 2.0 | | | | | P 0.1 | | | 单层: 1300ml (8mmØ) |
| CEX. F | | | | | Ni 1 | Ba 0.1 | | | | | | 单层: 1300ml (5mmØ) |

表 5-1 (续)

| | 催化剂组 分 比 | | | | | | | | | | 装 填 方 法 | |
|----------|----------|---|-----|-----|------|---------|---|--------|--------|--|---------|------------------------------------|
| | Mo | W | Bi | Fe | A | B | C | D | | | | |
| EX. 10-4 | | | | | Co 2 | K 0.1 | | | | | | 双层: 650ml (8mmØ) + 650ml (5mmØ) |
| CEX. G | 1 | 1 | 0.5 | 1.5 | | | | Mn 0.5 | Si 1.5 | | | 单层: 1300ml (8mmØ) |
| CEX. H | | | | | Ni 4 | Ca 0.05 | | | | | | 单层: 1300ml (5mmØ) |
| EX. 10-5 | | | | | | K 0.05 | | | Ti 1.0 | | | 双层: 650ml (8mmØ) + 650ml (5mmØ) |
| CEX. I | 1 | 1 | 2.0 | 1.0 | Co 6 | | | P 0.1 | | | | 单层: 1300ml (8mmØ) |
| CEX. J | | | | | | Cs 0.01 | | | Zr 0.5 | | | 单层: 1300ml (5mmØ) |
| EX. 10-6 | | | | | Co 5 | Na 0.1 | | | | | | 双层: 650ml (8mmØ) + 650ml (5mmØ) |
| CEX. K | 1 | 2 | 0 | 1.5 | | | | Zn 1 | Si 1.5 | | | 单层: 1300ml (8mmØ) |
| CEX. L | | | | | Ni 3 | Rb 0.05 | | | | | | 单层: 1300ml (5mmØ) |

表 5-1 (续)

| | 催化剂组 分 比 | | | | | | | | | | 装 填 方 法 | |
|----------|----------|---|-----|-----|------|---------|---|------|--------|--|---------|------------------------------------|
| | Mo | W | Bi | Fe | A | B | C | D | | | | |
| EX. 10-7 | | | | | Co 6 | | | | Si 3.0 | | | 双层: 650ml (8mmØ) + 650ml (5mmØ) |
| CEX. M | 10 | 2 | 1.0 | 1.5 | | CS 0.3 | — | | | | | 单层: 1300ml (8mmØ) |
| CEX. N | | | | | Ni 3 | | | | Al 2.0 | | | 单层: 1300ml (5mmØ) |
| EX. 10-8 | | | | | | Na 0.1 | | | Si 2.0 | | | 双层: 650ml (8mmØ) + 650ml (5mmØ) |
| CEX. O | 10 | 2 | 1.5 | 1 | Ni 4 | | | Mn 1 | | | | 单层: 1300ml (8mmØ) |
| CEX. P | | | | | | Rb 0.05 | | | Ti 1.0 | | | 单层: 1300ml (5mmØ) |

表 5-2

| | 反应温度 (°C) | 丙烯转化率 (摩尔%) | 选择性 (摩尔%) | | 丙烯醛和丙烯酸单程 总产率 (摩尔%) | 热区温度 (°C) |
|----------|--------------|----------------|-----------|------|------------------------|-----------|
| | | | 丙烯醛 | 丙烯酸 | | |
| EX. 10-1 | 320 | 97.5 | 84.0 | 10.9 | 92.5 | 388 |
| CEx. A | 330 | 88.7 | 86.5 | 8.5 | 84.3 | 394 |
| CEx. B | 320 | 98.7 | 73.8 | 17.2 | 89.8 | 410 |
| EX. 10-2 | 320 | 98.0 | 92.4 | 12.3 | 92.8 | 392 |
| CEx. C | 320 | 87.4 | 88.0 | 7.5 | 83.5 | 385 |
| CEx. D | 295 | 不可能反应 | | | | 不正常增加 |
| EX. 10-3 | 320 | 98.3 | 83.0 | 11.2 | 92.6 | 394 |
| CEx. E | 320 | 91.0 | 86.7 | 8.5 | 86.6 | 381 |
| CEx. F | 295 | 不可能反应 | | | | 不正常增加 |

表 5-2 (续)

| | 反应温度 (°C) | 丙烯转化率 (摩尔%) | 选择性 (摩尔%) | | 丙醛和丙烯酸单程 总产率 (摩尔%) | 热区温度 (°C) |
|----------|--------------|----------------|-----------|------|-----------------------|-----------|
| | | | 丙醛 | 丙烯酸 | | |
| EX. 10-4 | 330 | 97.3 | 84.0 | 10.6 | 92.0 | 397 |
| CEX. G | 340 | 90.2 | 86.0 | 9.0 | 85.7 | 398 |
| CEX. H | 320 | 98.0 | 77.4 | 14.6 | 90.2 | 412 |
| EX. 10-5 | 315 | 97.8 | 81.0 | 13.9 | 92.8 | 392 |
| CEX. I | 330 | 89.5 | 87.0 | 8.2 | 85.2 | 389 |
| CEX. J | 305 | 98.5 | 75.5 | 15.7 | 90.2 | 403 |
| EX. 10-6 | 320 | 98.3 | 82.2 | 12.4 | 93.0 | 395 |
| CEX. K | 330 | 90.4 | 86.8 | 8.3 | 86.0 | 381 |
| CEX. L | 295 | 不可能反应 | | | | 不正常增加 |

表 5-2 (续)

| | 反应温度 ($^{\circ}\text{C}$) | 丙烯转化率 (摩尔) | 选择性 (摩尔%) | | 丙烯醛和丙烯酸单程 总产率 (摩尔%) | 热区温度 ($^{\circ}\text{C}$) |
|----------|--------------------------------|---------------|-----------|------|------------------------|-----------------------------|
| | | | 丙烯醛 | 丙烯酸 | | |
| EX. 10-7 | 320 | 97.8 | 85.0 | 10.3 | 93.2 | 387 |
| CEX. M | 320 | 89.1 | 88.0 | 7.5 | 85.5 | 377 |
| CEX. N | 310 | 98.5 | 77.0 | 13.8 | 89.4 | 408 |
| EX. 10-8 | 320 | 97.3 | 82.3 | 12.3 | 92.5 | 398 |
| CEX. O | 330 | 87.6 | 88.5 | 7.3 | 83.9 | 392 |
| CEX. P | 315 | 97.8 | 79.5 | 14.0 | 91.4 | 413 |