

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480000624.8

C07C 57/05 (2006.01)
C07C 51/21 (2006.01)
C07C 47/22 (2006.01)
C07C 45/35 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 9 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100335455C

[22] 申请日 2004.10.27

[21] 申请号 200480000624.8

[30] 优先权

[32] 2003.12.15 [33] JP [31] 416718/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/016287 2004.10.27

[87] 国际公布 WO2005/058785 日 2005.6.30

[85] 进入国家阶段日期 2005.1.31

[73] 专利权人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 矢田修平 小川宁之 铃木芳郎
神野公克

[56] 参考文献

CN 1138570A 1996.12.25

审查员 王晓东

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

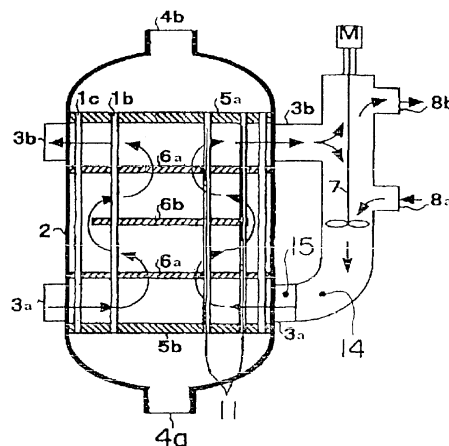
权利要求书 1 页 说明书 22 页 附图 4 页

[54] 发明名称

(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯醛的制备方法

[57] 摘要

本发明提供一种制备(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯醛的方法,该方法借助于沿反应管轴向配备有一层或多层催化剂的多管反应器,用分子氧或含分子氧的气体,气相催化氧化要氧化的物质如丙烯、丙烷、异丁烯和(甲基)丙烯醛,即使在为了提高生产速度而升高反应温度进而改变反应条件的情况下,仍可以抑制温度的突然升高,由此避免催化剂失活,使生产稳定地进行。在本发明的方法中,升高反应温度以改变反应条件是这样进行的:改变加热介质的温度,以调节装有上述多管反应器的入口处的反应温度,同时,(1)以每次变化操作不高于 2°C 的速度,改变加热介质的入口温度,及(2)当变化操作连续进行时,连续两次变化操作之间的时间间隔不短于 10 分钟。



1. 一种制备(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯醛的方法, 该方法借助于多管反应器, 利用分子氧或含分子氧的气体, 通过至少一种选自丙烯、丙烷、异丁烯和(甲基)丙烯醛中的要氧化的物质的气相催化氧化反应, 来制备(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯醛, 所述多管反应器具有这样的结构, 在该结构中包括多个反应管, 所述反应管沿其轴向装有一层或多层催化剂, 及用于调节反应温度并且能够在这些反应管外部流动的加热介质, 该制备(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯醛的方法的特征在于, 升高所述气相催化氧化反应的温度的变化是这样进行的: 改变用于调节反应温度的加热介质的入口温度, 同时, (1)以每次变化操作不高于 2°C 的速度, 改变加热介质的入口温度, 及(2)当变化操作连续进行时, 连续两次变化操作之间的时间间隔不短于1小时。

2. 根据权利要求1的方法, 其中所述反应管催化剂层的反应峰值温度的最大值与调节反应温度的加热介质的入口温度之间的差值不低于 20°C 。

3. 根据权利要求1或2的方法, 其中所述反应管各催化剂层的活性是通过混合惰性物质来调节的。

4. 根据权利要求1或2的方法, 其中所述反应管的催化剂层数为1~10层。

5. 根据权利要求3的方法, 其中所述反应管的催化剂层数为1~10层。

(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯醛的制备方法

技术领域

本发明涉及一种以稳定的方式有效地制备丙烯酸或(甲基)丙烯醛的方法,该方法利用分子氧,通过气相催化氧化至少一种选自丙烯、丙烷、异丁烯和(甲基)丙烯醛中的要氧化的物质,进而制备(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯醛。

背景技术

通常,(甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸是借助于多管反应器,利用分子氧或含分子氧的气体,在复合氧化物催化剂存在下,通过丙烯、丙烷、异丁烯或(甲基)丙烯醛的气相催化氧化反应来制备的。

在气相催化氧化反应所用的多管反应器的催化剂层中,经常形成热点(催化剂层中的异常产热点),并且已经提出了许多抑制这种热点形成的方法。

在 JP-A-7-10802 中,已经提出了用于使用固定床多管反应器,通过用于(甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸的原料与分子氧或含有分子氧的气体的催化气相氧化反应制备(甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸的方法,在该反应器中为了防止降低目标产物的产率的热点的形成(在催化剂层中异常的热产生点),以一种方式连续填充催化剂,该方式使得从原料的进口区域至出口区域,催化活性物质的承载量(carried rate)变高。

在 JP-A-8-92147 中,披露了一种方法,其中使在反应器壳体中用于除热的流体的流动方向和导入反应器中的反应气体的流动方向平行,然后通过使用折流板(baffle plate)使加热介质的流动曲折上升,以使反应器入口和出口之间的加热介质的温差不大于 2~10℃,由此使加热介质的温度均一。

在 JP-A-2000-93784 中,提出一种方法,其中以向下的方向,使反应原料的流动方向和加热介质的流动方向平行,并且防止不存在加热介质的区域的气体的堵塞,由此抑制热点的形成。该方法也是如下方法,其中从反应器的上部区域供应原料气体,以使向下流经反应管中的催化剂层,由此仅仅更易劣化的、接近催化剂层入口的催化剂是可替换的。

在 JP-B-53-30688 中，提出了一种方法，该方法使用氧化催化剂通过丙烯的氧化反应制备丙烯酸，其中在用于原料气体的入口中易于产生特点的区域上的催化剂用惰性物质稀释。

在 JP-A-51-127013 中，提出了在氧化催化剂存在下，在固定床反应器中，制备丙烯或异丁烯的方法，其中组合包含基本相同组成的承载型(carried type)催化剂和模塑型(molded type)催化剂。

在 JP-A-3-294239 中，提出了一种方法，该方法使用固定床多管反应器，通过丙烯的气相催化氧化制备丙烯醛，该方法的特征在于具有不同活性的多种催化剂以一定方式填充，该方式使得催化剂活性从原料气体的入口向出口变高，所述具有不同活性的催化剂是通过改变作为催化剂组分的碱土金属元素族的类型和/或数量而制备的。

另一方面，用固体催化剂在内部填充多管反应器，并用于使催化剂与原料接触的反应。当通过有效除去气相催化氧化反应产生的大量热而控制反应温度时，通常使用多管反应器，其中欲氧化的物质在固体催化剂存在下与分子氧接触，并且有必要防止暴露于反应热形成的过高温(热点)的催化剂快速劣化。

此外，在多管反应器中，通常将许多反应管按垂直方向排列，因此当工艺流体从上部区域或下部区域流动时，使工艺流体流动面(flow side)向下流动或向上流动。对于加热介质，也有可能从上部区域或下部区域供应到反应器壳体内部。

由此，与常规的管壳式换热器类似，存在工艺流体和加热介质的流动方向相同的并流型和工艺流体和加热介质的流动方向相反的逆流型。当还考虑流体的流动方向时，存在 1) 工艺流体向下流动，同时加热介质向下流动的并流型；2) 工艺流体向上流动，而加热介质向上流动的逆流型；3) 工艺流体向上流动，而加热介质向下流动的逆流型；以及 4) 工艺流体向下流动，而加热介质向上流动的逆流型。

在这种多管反应器中，采用一种方法，其中当在反应器束(reactor bundle)的外侧(壳体侧)中循环加热介质时，保持用于反应的必要温度，并且在同时，与经常使用于化工厂中的换热器相同，同时进行工艺流体(在气相催化氧化反应情况下的工艺气体)和加热介质之间的热交换，由此避免由于工艺流体温度的过分升高(形成热点)而造成反应管中催化剂劣化或失活。然而，尽管

以下事实：在复合氧化物催化剂存在下，使用分子氧或含分子氧的气体，通过丙烷、丙烯或异丁烯的气相催化氧化制备(甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸的方法中，提出了上述许多发明，在气相催化氧化反应中的反应热如此高，以致，例如当为了提高反应速度升高反应温度时，催化剂层中特定位置的温度变得太高，导致催化剂劣化，或由于温度变得高于对于催化剂的允许温度而导致反应失控，由此引起例如催化剂不能再使用的问题。

发明内容

本发明的目的是提供一种用于制备(甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸的方法，该方法包括使用具有多个管状反应器的多管反应器，在用于制备(甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸的原料与分子氧或含分子氧的气体之间进行气相催化氧化反应，所述管状反应器在管轴的方向配备有一层或多层催化剂层，其中即使为了提高制备速度而提高反应温度以改变反应条件后，抑制了温度的快速升高，并且防止了催化剂失活，由此以稳定方式有效进行制备。

本发明人发现，在使用多个反应器，通过丙烷、异丁烯或丙烯的气相催化氧化制备(甲基)丙烯醛、(甲基)丙烯酸等的车间中，当通过改变原料，例如丙烯的供应量而改变制备速度时，有必要改变加热介质的温度，并且发现用于改变加热介质温度的方法是非常重要的因素，该方法对反应器的反应状态有很大的影响，由此完成了本发明。

因此，根据本发明，提供一种用于制备(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯醛的方法，该方法具有下列构成，由此得到了本发明的目的。

1. 一种制备(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯醛的方法，该方法借助于多管反应器，利用分子氧或含分子氧的气体，通过至少一种选自丙烯、丙烷、异丁烯和(甲基)丙烯醛中的要氧化的物质的气相催化氧化反应，来制备(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯醛，所述多管反应器具有这样的结构，在该结构中包括多个反应管，所述反应管沿其轴向装有一层或多层催化剂，及用于调节反应温度并且能够在这些反应管外部流动的加热介质，该制备(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯醛的方法的特征在于，升高所述气相催化氧化反应的温度的变化是这样进行的：改变用于调节反应温度的加热介质的入口温度，同时，(1)以每次变化操作不高于2℃的速度，改变加热介质的入口温度，及(2)当变化操作连续进行时，连续两次变化操作之间的时间间隔不短于10分钟。

2. 根据上面 1 的方法, 其中反应管催化剂层的反应峰值温度的最大值与调节反应温度的加热介质的入口温度之间的差值不低于 20℃。

3. 根据上面 1 或 2 的方法, 其中反应管各催化剂层的活性是通过混合惰性物质来调节的。

4. 根据上面 1~3 的方法, 其中反应管的催化剂层数为 1~10 层。

附图说明

图 1 为近似的剖视图, 其显示用于本发明的气相催化氧化法的换热型多管反应器的一个实施方式。

图 2 为近似图, 其显示用于本发明的换热型多管反应器的折流板的实施方式。

图 3 为近似图, 其显示用于本发明的换热型多管反应器的折流板的实施方式。

图 4 为近似的剖视图, 其显示用于本发明的气相催化氧化法的换热型多管反应器的实施方式。

图 5 为中间管板的放大的近似剖视图, 该管板分隔图 4 的换热型多管反应器的壳体。

对于图中的标记,

1b 和 1c 为反应管;

2 为反应器;

3a 和 3b 为循环导入管;

3a'和 3b'为循环导入管

4a 为产物的排出口;

4b 为原料的供应入口;

5a 和 5b 为管板;

6a 和 6b 为打孔折流板;

6a'和 6b'为打孔折流板;

7 为循环泵;

8a 和 8a'为加热介质的供应管线;

8b 和 8b'为加热介质的采出管线;

9 为中间管板;

- 10 为热屏蔽板;
- 11、14 和 15 为温度计;
- 12 为停滞空间(stagnant space);
- 13 为隔离棒。

具体实施方式

现在如下所述进一步说明本发明。

本发明的特征在于, 在用于制备(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯醛的气相催化氧化法中, 通过控制加热介质的入口温度来进行多管反应器温度条件的改变, 在该多管反应器中填充了进行气相催化还原的催化剂。

(反应体系)

在工业应用的制备丙烯醛和丙烯酸的方法中, 反应体系的代表性实例为下面将涉及的单通体系(one-pass system)、未反应丙烯循环体系和燃烧后废气循环体系, 在本发明中, 对于包括这三种体系的反应体系没有限制。

(1)单通体系

该体系是一种方法, 其中在前段反应中, 混合丙烯、空气和蒸汽, 供应并主要转化为丙烯醛和丙烯酸, 并且其出口气体不从产物中分离而是供应到后段的反应中。以下方法也是常用的, 其中除了在那时前段反应的出口气体外, 将对于后段反应中的反应必须的空气和蒸汽供应到后段反应中。

(2)未反应丙烯循环体系

该体系是一种方法, 其中在后段反应中获得的含有丙烯酸的反应产物气体导入用于收集丙烯酸的装置中, 以便作为水溶液收集丙烯酸, 同时将在丙烯酸的收集装置侧部分含有未反应丙烯的废气供应到前段反应中, 由此循环部分未反应丙烯。

(3)燃烧后废气循环体系

该体系是一种方法, 其中在后段反应获得的含有丙烯酸的反应产物气体导入丙烯酸收集装置中, 以便作为水溶液收集丙烯酸, 在丙烯酸收集装置侧的所有废气被燃烧和氧化, 其中含有的未反应丙烯等主要转化为二氧化碳和水, 并且部分所得燃烧废气加入到前段反应中。

多管反应器通常用于这种情形下, 即在氧化反应中, 反应温度非常高, 由此将通过严格控制催化剂的反应温度而保护催化剂, 并且催化剂的性质将

被高度保持，所以反应器的生产率将提高。

近年来，从丙烯制备丙烯酸的生产量和从异丁烯制备甲基丙烯酸的生产量(丙烯酸和甲基丙烯酸将称作(甲基)丙烯酸)显著增加，这是由于对其需求增加的结果。因此，在世界建立了许多工厂，对于每个工厂，生产规模扩大到不小于 100000 吨/年。随着工厂生产规模的增加，有必要增加每个氧化反应器的生产量，结果用于丙烷、丙烯或异丁烯的气相催化氧化反应器的负荷变大。作为其后果，需要高效率的多管反应器。

在本发明中，采用一种体系，其中欲氧化的物质通过含有分子氧的气体，使用多管反应器进行氧化，该多管反应器中，在反应器的纵向，安装有具有原料供应入口和产物排放出口的圆柱形反应器壳体、用于将加热介质导入圆柱型反应器壳体或将其从中采出的多个循环导入管(其设置在圆柱型反应器壳体的外周上)、多个循环导入管彼此连接的循环装置、多个反应管和用于改变导入到反应器壳体中的加热介质流动方向的多个折流板，该多个反应管被多个管板中断(arrest)并含有催化剂。在上述反应管中，填充氧化催化剂，例如 Mo-Bi 型催化剂和/或 Mo-V 型催化剂。本发明的特征在于即使当温度条件改变时，特别是由于设定加热介质温度的原因，也能够进行稳定连续操作。

本发明是气相催化氧化法，其中丙烯、丙烷、异丁烯或(甲基)丙烯醛或其混合物用作欲氧化的物质，并使用含分子氧的气体进行气相催化氧化，以制备(甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸。(甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸或二者是从丙烯、丙烷和异丁烯制备的。(甲基)丙烯酸是从(甲基)丙烯醛制备的。

本发明中“工艺气体”指参与气相氧化反应的气体，例如作为原料气体的欲氧化物质、含有分子氧的气体和所得产物。“原料”指欲氧化的物质。

(原料气体组成)

将混合气体导入用于气相催化氧化的多管反应器中，该混合气体含有：至少一种选自作为原料气体的丙烯、丙烷、异丁烯和(甲基)丙烯醛的欲氧化的物质，和含有分子氧的气体。

在本发明中，原料气体中欲氧化的物质的浓度为 6~10 摩尔%，而氧和蒸汽的浓度分别为欲氧化物质的 1.5~2.5 倍和 0.8~5 倍。导入其中的原料气体分离进入每个反应管，流经反应管内部，并且在填充在其中的氧化催化剂存在下反应。

(多管反应器)

使用多管反应器的气相催化氧化反应是一种方法,其已广泛用于从选自丙烯、丙烷、异丁烯和(甲基)丙烯醛的至少一种欲氧化的物质,使用分子氧或含分子氧的气体,在复合氧化物催化剂存在下,制备(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯醛。

用于本发明的多管反应器已普遍用于工业中,因此对其没有特别限制。

下面,将根据图 1~5 说明本发明的实施方式。

(图 1)

图 1 为近似的剖视图,其显示用于本发明的气相催化氧化法的换热型多管反应器的实施方式。

反应管 1b、1c 固定到管板 5a、5b,并设置在多管反应器的壳体 2 中。作为反应原料气体入口的原料供应入口和作为产物出口的产物排放出口为 4a 或 4b。当工艺气体和加热介质的流动是以逆流方式的,工艺气体的流动方向可以是任何方向,然而由于反应器壳体中加热介质的流动方向在图 1 中是作为向上物流的箭头指示的,4b 为原料供应入口。在反应器壳体的外周上,设定用于导入加热介质的循环导入管 3a。因为通过多个打孔折流板 6a 的每个的相互布置,而改变流动方向的结果,该折流板在反应器壳体中心附近具有开口,并且排列打孔折流板 6b 使得在反应器壳体和外周之间具有开口,加热介质从循环导入管 3b 返回到循环泵中,为了将来自循环导入管 3a 的加热介质升高,该加热介质的压力通过循环泵 7 变高。吸收反应热的部分加热介质从安装在循环泵 7 上部的废气管(exhaust tube)通过换热器冷却(图中未显示),并再次通过加热介质供应管线 8a 引入到反应器中。通过调节从加热介质循环管线 8a 导入的循环的加热介质的温度或流速来控制温度计 14,而进行加热介质温度的控制。

虽然取决于所用催化剂的性质,加热介质的温度调节以如下方式进行,使得加热介质供应管线 8a 和加热介质排放管线 8b 之间的加热介质的温差为 1~10℃,或优选 2~6℃。

优选在循环导入管 3a 和 3b 的内部的主板(trunk plate)中安装整流板(rectification plate),以便使加热介质在圆周方向的流速的分布最小。打孔板,具有狭缝的板等用作整流板,并且以如下方式进行整流,即打孔板的开口面积和狭缝间隔变化,以使加热介质以相同的流速从整个圆周向内流动。循环

导入管(3a; 优选与 3b 一起)中的温度能够通过安装多个温度计 15 测量。

虽然对安装在反应器壳体中的折流板的数目没有特别限制,与通常一样优选安装三个折流板(两个 6a 型和一个 6b 型)。由于折流板的存在,阻止了加热介质的向上流动,但转变为相对于反应管管轴方向的横向的流动,并且加热介质从反应器壳体的外周集中到中心,在折流板 6a 的开口处的方向转变,来到外周并到达壳体的外柱体(outer cylinder)。在折流板 6b 的外周,加热介质再次转变其方向,在中心处集中,从折流板 6a 的开口上升,沿反应器壳体的上管板 5a 来到外周,经过管状导入管 3b 并循环到泵中。

将加热器 11 插入到排列在反应器中的反应管中,以使信号甚至传输到反应器的外部,并且记录在反应器的管轴方向的催化剂层的温度分布。将多个温度计插入反应管中,并且温度计在管轴方向测量 5~20 个点的温度。

(图 2 和图 3: 折流板)

对于用于本发明的折流板,可以使用任何如图 2 所示的段型(segment type)日蚀(eclipsed)圆形折流板和如图 3 所示的盘型折流板,只要其为如下构成,即折流板 6a 在反应器壳体中心附近具有开口,折流板 6b 在外周和壳体的外柱体间具有开口,并且加热介质在每个开口改变其方向,以防止加热介质的旁流,并且能够改变流速。在两类折流板中,加热介质的流动方向和反应管管轴的关系不变。

对于常规的折流板,经常使用如图 3 所示的盘型折流板。优选折流板 6a 的中心开口面积为反应器壳体横截面积的 5~50%,更优选 10~30%。优选折流板 6b 的反应器壳体主板的开口面积为反应器壳体横截面积的 5~50%,更优选 10~30%。当折流板(6a 和 6b)的开口比例太小时,加热介质的通道变长,循环导入管(3a 和 3b)之间的压力损失增加,并且用于加热介质的循环泵 7 的功率变大。当折流板的开口比例太大时,反应器(1c)的数目增加。

安装的折流板的间隔(折流板 6a 和 6b 之间的间隔;和折流板 6a 与管板 5a、5b 之间的间隔)在许多情况下是相同的,虽然没有必要总是使该间隔相同。推荐以一种方式设置,使得确保由反应管中氧化反应产生的热决定的加热介质的必要流速,并且加热介质的压力损失变小。在加热介质入口处的循环导入管 3a 中,应该避免反应管中温度分布的热点位置与折流板的位置相同。这是因为在折流板的表面附近加热介质的流速降低,并且传热系数低,当对于热点的位置重叠时,热点温度变得太高。

为了避免热点位置和折流板位置相同,优选预先通过试验,使用小规模装置(例如台上装置(bench equipment)和中试装置(pilot equipment))或通过计算机模拟进行研究。

(图 4)

图 4 显示当反应器的壳体由中间管板 9 分隔时,多管反应器的近似剖视图,并且本发明的气相催化氧化法也包括使用该反应器的方法。在分隔的空间的每个中,循环并且在不同的温度下控制不同的加热介质。原料气体可以从 4a 和 4b 的任一个引入,在图 4 中反应器壳体中加热介质的流动方向由箭头表示作为上升流动,因此 4b 是原料的供应入口,其中原料气体工艺气体的流动与加热介质的流动为逆流方向。从原料供应入口 4b 导入的原料气体在反应器的反应管中连续反应。

在图 4 所示的多管反应器中,在由中间管板 9 隔开的反应器中的上部区域和下部区域(图 4 中的区域 A 和区域 B)存在不同温度的加热介质,因此在反应管中有如下情况。即,1)在整个部分填充相同的催化剂和进行反应的情况,其中在反应管的原料气体入口和出口处,改变温度;2)如下情况:催化剂填充在原料气体入口部分而且在出口部分不填充催化剂而使其中空或装填没有活性的惰性物质,以使反应产物快速冷却;3)如下情况:不同的催化剂填充在原料气体的入口和出口部分,在该两部分之间在出口部分不填充催化剂使其中空或装填没有活性的惰性物质,以使反应产物快速冷却。

例如丙烯、丙烷或异丁烯作为混合气体与含分子氧的气体由原料供应入口 4b 导入欲用于本发明的图 4 所示的多管反应器中,并且首先在前段反应的第一阶段(反应管的区域 A)将其制成(甲基)丙烯醛,接着在后段反应的第二阶段(反应管的区域 B)氧化所述(甲基)丙烯醛以制备(甲基)丙烯酸。在第一阶段部分(下文中可称作“前段部分”)和在第二阶段部分(下文中可称作“后段部分”)填充有不同的催化剂,每种催化剂控制在不同的温度下,由此在最佳条件下进行反应。优选不参与反应的惰性物质填充在反应管前段部分和后段部分之间存在中间管板的部分。

(图 5)

在图 5 中,以放大方式显示中间管板。将前段部分和后段部分控制在不同的温度下,当温差超过 100℃时,从高温加热介质向低温加热介质的传热是不可忽略的,并且在低温侧反应温度的精度易于劣化。此时,需要进行绝

热以防止在中间管板以上或以下的传热。图 5 是一种情况，其中绝热板 10 布置在中间管板以上或以下大约 10 厘米的位置，以使形成充满加热介质而不流动的停滞空间 12，由此达到绝热效果。绝热板 10 通过例如隔离棒 13 固定到中间管板上。

在图 1 和图 4 中，反应器壳体中加热介质的流动方向由箭头所示作为向上流动，然而在本发明中也有可能是相反方向。在确定加热介质的循环流动的方向时，应该避免以下现象：可存在于循环泵 7 和反应器壳体 2 的上端的气体，或更具体地惰性气体，例如氮气被捕获到加热介质流中。在加热介质是上升流时(图 1)，当气体在循环泵 7 的上部被捕获时，在循环泵中发现气蚀现象，由此在最坏的情况下，泵被破坏了。在加热介质是下降流时，气体的捕获现象在反应器壳体的上部出现，并且在壳体的上部发现气相的保留部分，由此所述保留了气体的反应管的上部没有被加热介质冷却。

作为防止气体保留的手段，形成气体释放管线是必要的，由此气体层中的气体被加热介质代替，为了这种目的，使加热介质供应管线 8a 中的加热介质压力高，并且在尽可能高的位置设置排放管线 8b，由此预期壳体中压力上升。优选加热介质的排放管线位于至少管板 5a 的上方。

当在多管反应器中采用如 1 所示的多管反应器，其中丙烯、丙烷或异丁烯用含分子氧的气体氧化，并且当工艺气体为下降流时，换句话说，当原料气体来自 4b 而产物从 4a 排放时，在反应器的产物排放出口 4a 附近目标产物(甲基)丙烯醛的浓度高，并且通过反应热进行加热，由此工艺气体的温度也变高。从而，在这种情况下，优选在图 1 的反应器 4a 后布置换热器，以良好冷却工艺气体，由此不发生(甲基)丙烯醛的自动氧化反应。

当采用图 4 所示的多管反应器并且工艺气体是下降流时，或换句话说当原料气体来自 4b 而产物从 4a 排放时，在作为第一阶段(反应管的区域 A)反应的终点的中间管板 9 附近，目标产物(甲基)丙烯醛的浓度高，并且通过反应热进行加热，由此工艺气体的温度也变高。此外，当仅仅在第一阶段(反应管的区域 A: 5a-6a-6b-6a-9)填充有催化剂时，在反应管 1b、1c 的第二阶段(反应管的区域 B: 在 9 和 5b 之间)不进行反应，并且工艺气体通过在壳体侧通道流动的加热介质冷却，由此使(甲基)丙烯醛为这种状态，即不发生自动氧化反应。在那种情况下，在反应管 1b、1c 的区域 B(9 和 5b 之间)没有填充催化剂，而使该区域中空或在其中填充没有活性的固体。优选后者以使传

热的特性更好。

当在图4所示的多管反应器的第一阶段(反应管的区域A: 5a-6a-6b-6a-9)和在该反应器的第二阶段(反应管的区域B: 9-6a'-6b'-6a'-5b)填充不同的催化剂, 由此在第一阶段从丙烯、丙烷或异丁烯制备(甲基)丙烯酸同时第二阶段制备(甲基)丙烯酸时, 第一阶段的催化剂层的温度高于第二阶段的催化剂层的温度。更具体地, 在第一阶段(6a-9)的反应终点附近的温度和第二阶段(9-6a')反应起始点附近的温度变高, 并且因此优选在那些区域不进行反应, 而通过在壳体侧的通道流动的加热介质冷却工艺气体, 由此使以一种方式制备(甲基)丙烯酸, 使得不发生自动氧化反应。在那种情况下, 形成一部分, 其中在中间管板9(反应管1b、1c的6a-6-6a'之间)附近的区域中没有填充催化剂, 而使该区域中空或在其中填充没有活性的固体。优选后者以使传热的特性更好。

(热点)

当其通过填充在反应管原料气体入口部分中的低活性催化剂层时, 首先加热流经反应管的原料气体, 并达到反应起始温度。通过作为反应罐中下一层填充的催化剂氧化原料(丙烯、丙烷或异丁烯或(甲基)丙烯酸), 并且温度由氧化反应热进一步升高。在原料入口附近的催化剂层中反应量最大, 并且通常产生的比加热介质除去的多反应热用于使原料气体温度上升, 由此形成热点。

虽然取决于催化剂活性的调节, 存在许多情况, 其中在从反应管的原料气体入口起反应管总长度的10~80%的位置形成热点。例如, 当使用3~4米的反应管时, 在从反应管的原料气体入口起0.3~3.2米的位置形成。

当此处产生的反应热的量超过加热介质从反应管外部出除热的能力时, 原料气体的温度越升越高, 并且产生的反应热也增加。最终, 反应失控导致超过催化剂可承受的最高温度, 由此催化剂的品质变化引起劣化和破坏。当就用于通过含分子氧的气体的氧化丙烯的反应制备丙烯酸的前段反应器作为例子进行解释时, 加热介质的温度为250~350℃, 并且热点的允许最高温度为400~500℃。此外, 在用于通过含分子氧的气体氧化丙烯酸制备丙烯酸的后段反应器中加热介质的温度为200~300℃, 并且热点的允许最高温度为300~400℃。

(反应管直径)

由于以下事实：在氧化反应器中包封有催化剂的反应管内部在气相，和气体的线速度被催化剂的阻力限制以及管中传热系数最小导致由传热系数控制，因此极大影响线速度的内径非常重要。

本发明的多管反应器的反应管的内径受在反应管内反应的热量和催化剂的粒度影响，优选内径为 10~50 毫米，更优选 20~30 毫米。当反应管的内径太小时，需要许多反应管来填充必要量的催化剂，由此制备反应器的人工变高，需要更大的制造成本，且工业经济性变差。另一方面，当反应管的内径太大，用于必要量的催化剂的反应管表面积变小，由此除去反应热的传热面积变小。

(加热介质和传热系数)

对于在反应器的壳体侧流动的加热介质，经常使用作为硝酸盐混合物的硝石，然而也可以使用作为有机液体型的苯基醚型加热介质。

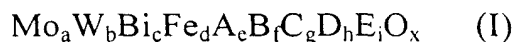
作为加热介质流动的结果，除去了反应管中的反应热，并且发现在从用于导入加热介质的循环导入管 3a 导入反应器壳体中的加热介质中，存在二种区域，一种其从反应器外周流到中心，另一种区域中流动方向在中心处相反，并且在各个区域中，除热效果大大不同。当硝石用作加热介质，加热介质的流向与反应管的管轴呈直角时，传热系数为 $1000\sim 2000\text{W/m}^2\text{°C}$ ，而当不是直角时，虽然对于流动是向上或向下有所不同，传热系数为 $100\sim 300\text{W/m}^2\text{°C}$

另一方面，在反应管中的催化剂层中的传热系数当然取决于原料气体的流速，因为其仅仅是 $100\text{W/m}^2\text{°C}$ ，当然传热系数的速度限制是反应管的气相，与迄今所认同的相同。具体地，当加热介质的流动与反应管轴为直角时，在管外的传热阻力为管中气体的 $1/10\sim 1/20$ ，即使当加热介质侧的流速变化时，对传热阻力的整体影响小。但是，当加热介质以与反应管轴平行的方向流动时，反应管内部和外部的传热系数相似，由此反应管外部的流体的状态显著影响除热效率。因此，当反应管外部的传热系数为 $100\text{W/m}^2\text{°C}$ 时，总传热系数为其一半，此外，反应管外部传热阻力变化的一半影响总传热系数。

(催化剂)

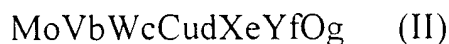
对于用于制备(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯醛的气相催化氧化反应所用的催化剂，有用于前段反应从烯烃到不饱和醛或不饱和酸的催化剂，和用于后段反应从不饱和醛到不饱和酸的催化剂。

对于用于前段反应(从烯烃到不饱和醛或不饱和酸的反应)主要通过气相氧化反应制备丙烯醛的 Mo-Bi 复合氧化物催化剂,可以列举有下式(I)表示的催化剂。



在上式(I)中, A 为至少一种选自镍和钴的元素; B 为至少一种选自钠、钾、铷、铯和铊的元素; C 为至少一种选自碱土金属的元素; D 为至少一种选自磷、砷、锑、锡、铈、铅、铋、锰、砷、硼和锌的元素; E 是至少一种选自硅、铝、钛和锆的元素; 而且 O 是氧。a、b、c、d、e、f、g、h、i 和 x 的每个分别表示 Mo、W、Bi、Fe、A、B、C、D、E 和 O 的原子比例, 并且当 a=12 时, 则 $0 \leq b \leq 10$, $0 < c \leq 10$ (优选 $0.1 \leq c \leq 10$), $0 < d \leq 10$ (优选 $0.1 \leq d \leq 10$), $2 \leq e \leq 15$, $0 < f \leq 10$ (优选 $0.001 \leq f \leq 10$), $0 \leq g \leq 10$, $0 \leq h \leq 4$ 并且 $0 \leq i \leq 30$, 以及 x 为各个元素氧化态决定的值。

对于用于后段反应(从不饱和醛至不饱和酸的反应)通过上述气相催化氧化反应制备丙烯酸的 Mo-V 复合氧化物催化剂,可以列举由下式(II)表示的催化剂。



在上式(II)中, X 为至少一种选自 Mg、Ca、Sr 和 Ba 的元素; Y 为至少一种选自 Ti、Zr、Ce、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Nb、Sn、Sb、Pb 和 Bi 的元素; 和 O 是氧。a、b、c、d、e、f 和 g 的每一个分别为 Mo、V、W、Cu、X、Y 和 O 的原子比例, 并且当 a = 12 时, 则 $2 \leq b \leq 14$, $0 \leq c \leq 12$, $0 < d \leq 6$, $0 \leq e \leq 3$ 和 $0 \leq f \leq 3$, 并且 g 为由各个元素的氧化态决定的值。

上述催化剂可以通过公开于例如 JP-A-63-54942、JP-B-6-13096 和 JP-B-6-38918。

用于本发明的催化剂可以为模塑催化剂, 其由挤塑法或丸粒压制法模塑, 或可以为承载型催化剂, 其中包括催化组分的复合氧化物被承载在惰性载体上, 惰性载体例如碳化硅、氧化铝、氧化锆或二氧化钛。

对于用于本发明的催化剂的形状没有特别限制, 但是可以使用球形、柱型、圆柱型、星型和环型以及无定形等任何形状。

(稀释剂)

上述催化剂可以通过与惰性物质，例如稀释剂混合使用。

对惰性物质没有特别限制，只要其在上述反应条件下稳定并不与原料物质和产物反应。更具体地，优选用作催化剂载体的物质例如氧化铝、碳化硅、二氧化硅、氧化锆、或二氧化钛。

与催化剂的情况一样，对其形状没有特别限制，并且可以使用球形、柱型、圆柱型、星型和环型以及无定形等任何形状。可以通过考虑反应管直径和压力损失来决定其尺寸。

用作稀释剂的惰性物质的量可以基于目标催化活性决定。

(催化剂层，活性调节等)

反应管中催化剂层的活性可以变化。

对于调节反应管中催化剂层活性改变的方法，有一种方法，其中调节催化剂组成并且对每个催化剂层使用不同活性的催化剂；一种方法，其中催化剂颗粒与惰性物质颗粒混合以稀释催化剂，由此调节每个催化剂层的活性，等。

对后者方法的具体实例为将催化剂层制成例如两层，其中反应管原料气体入口部分的催化剂层制成具有高比例惰性物质颗粒的催化剂层，其中所用惰性物质颗粒与催化剂的比例为，例如 0.3~0.7，以便制备低活性层，同时在反应管出口侧的催化剂层中，该比例为，例如低至 0~0.5 或填充未稀释的催化剂，以便制备高活性层。

对形成在多管反应器的管轴方向上的催化剂层的数目没有限制。然而，当催化剂层的数目太多时，需要更多的人工来填充催化剂，因此催化剂层的数目一般为 1~10。对于每个催化剂层的长度，其最佳值由催化剂种类、催化剂层数目、反应条件等决定，因此可以适当决定该值，以便能够完全达到本发明的优势。

(反应峰值温度)

“反应峰值温度”为反应管的各个催化剂层的峰值温度的最大值，该反应管可以为多根。

当催化剂层以多层状态存在时，与用于在本发明中调节反应温度的加热介质的反应器的入口温度(下文中可称作加热介质的入口温度)相比，“反应峰值温度”为其中的最高温度。

更具体的，在填充三层的情况下，当每个反应管的每个反应峰值温度以

平均值计对第一层为 360℃，对第二层为 370℃，对第三层为 350℃，而加热介质入口温度为 330℃，在第二层的 370℃和加热介质入口温度的 330℃之间的 40℃的温差是用于判断本发明的方法是否可有效应用的值。在本发明的方法中，当“该温差”为 20℃或更高时，有效应用是可能的，并且在上述实例中，本发明的方法是可有效应用的。

在最高反应峰值温度和加热介质入口温度间的温差小于 20℃时，进行操作的情况下，最高反应峰值温度随加热介质入口温度的变化小(即使当加热介质入口温度变化范围为 1℃时，最高反应峰值温度的变化为大约 1~2℃)，因此本发明的方法可以有效应用。

在本发明中，对设定显示各个催化剂层的管轴方向中反应峰值温度的位置的方法没有特别限制，其实例为以下方式，其中适当改变惰性物质与催化剂的比例、催化剂形状、催化剂类型(催化剂组成，催化剂制备时烧制温度等)等。在承载的催化剂的情况下，也可以采用改变催化活性组分的承载量的方式。

(调节加热介质的入口温度)

在用于丙烯等的气相催化氧化的多管反应器中，存在几千到几万反应管，在常规填充方法中，使所有反应管的催化剂填充状态均一非常困难。

具体的实例为由于由填充操作不同产生的压力损失的不同，改变了流入反应管中的气体量并且对每个反应管反应状态改变了，因此即使在相同的反应器中，导致对于每个反应管的反应状态不同的状态。

此外，反应温度由对于所有反应管的反应状态的平均值决定。例如，在以丙烯氧化反应为目的的前段反应器中，对每个反应管丙烯的转化速度不同，因此加热介质入口温度由所有反应管的丙烯转化速度决定。由此，所有反应管一直操作在最佳条件下是不对的。

在这样的环境中，当操作调节恒定时，可能没有问题，但是在非稳态，例如因为调节生产等原料气体的供应量改变的情况下，有问题，例如上述的反应状态在每个反应管中不同或所有反应管没有在最佳状态下操作，而形成热点，导致催化剂失活。

作为用于避免上述问题的手段，本发明采用改变本发明规定的加热介质入口温度的条件，由此解决这种问题。

更具体地，在改变加热介质入口温度的操作中，

(1)对于每个改变操作, 其在 2℃或更低下进行, 和

(2)在上述后, 进行另一个改变操作时, 从直接前一个改变操作开始的间隔为 10 分钟或更长。

当改变操作大约 2℃时, 改变的非稳态提高反应峰值温度, 由此易于发生催化剂的失活。

此外, 当改变操作连续进行时, 通过改变操作进行的体系的改变不能接着该改变操作, 并且其也提高峰值温度, 由此易于发生催化剂失活。作为本发明人的研究的结果, 设定改变操作的时间间隔不短于 10 分钟, 或优选不短于 20 分钟。

(调节加热介质入口温度的方法)

在本发明中, 可以使用任何方法作为用于调节加热介质入口温度的方法。

例如, 在图 1 的 8b 设置换热器, 从部分或全部加热介质除去热量, 然后从 8a 返回反应器, 由此能够调节加热介质温度。对上面换热器的类型没有任何限制。更具体地, 可以列举轴向固定的管板型、横向固定的管板型、U 型管型、双管型、螺旋型、方块型等。对于材料, 通常使用的材料是碳钢、不锈钢等。但是这些材料不是限定性的。可以考虑热阻、耐腐蚀、经济性等进行选择。

下面, 将涉及本发明的其它问题。

(制备丙烯酸或丙烯酸酯的方法)

对于使用本发明上述的结果的氧化反应控制制备丙烯酸的步骤, 可以列举下面的(i)~(iii)。

(i) 使丙烷、丙烯和/或丙烯醛进行催化气相氧化的氧化步骤; 捕获步骤, 其中来自氧化步骤的含丙烯酸气体与水接触, 以捕获丙烯酸作为丙烯酸的水溶液; 和萃取步骤, 其中从丙烯酸的水溶液, 使用合适的萃取溶剂进行萃取, 然后从溶剂分离丙烯酸, 通过纯化步骤进行纯化, 此外将丙烯酸的 Michael 加合物和含有用于各步骤的聚合抑制剂的高沸点液体作为原料供应到分解反应塔, 以回收有用物质, 并且有用物质供应到在捕获步骤后的任何步骤中;

(ii)氧化步骤, 其中使丙烷、丙烯和/或丙烯醛进行催化气相氧化, 以制备丙烯酸; 捕获步骤, 其中来自氧化步骤的含丙烯酸气体与水接触, 以捕获丙烯酸作为丙烯酸的水溶液; 共沸分离步骤, 其中丙烯酸的水溶液在共沸溶

剂的存在下在共沸分离塔中进行蒸馏，由此从塔底获得粗丙烯酸；和醋酸分离步骤，其中除去醋酸，并进行高沸点杂质的纯化，然后将纯化后的丙烯酸的 Michael 加合物和含有用于这些制备步骤的聚合抑制剂的高沸点液体作为原料供应到分解反应塔，以回收有用物质，并且有用物质供应到在捕获步骤后的任何步骤中；

(iii)使丙烷、丙烯和/或丙烯醛进行催化气相氧化的氧化步骤；捕获/分离步骤，其中含丙烯酸气体与有机溶剂接触，以捕获丙烯酸作为丙烯酸的有机溶剂溶液，由此同时除去水、醋酸等；分离步骤从丙烯酸的有机溶剂溶液中采出丙烯酸；一个步骤，将含丙烯酸的 Michael 加合物、有机溶剂和用于各步骤的聚合抑制剂的高沸点液体作为原料供应到分解反应塔，以回收有用物质，并且有用物质供应到在捕获步骤后的任何步骤中；和部分纯化有机溶剂的步骤。

用于制备丙烯酸酯的步骤包括：酯化反应步骤，其中例如使用有机酸或阳离子交换树脂作为催化剂，使丙烯酸与醇反应；纯化步骤，其中作为单元操作进行萃取、蒸发和蒸馏，用于浓缩反应中制备的粗丙烯酸酯。通过酯化反应中丙烯酸和醇的原料比例、用于酯化反应的催化剂种类或各个原料、反应副产物和丙烯酸酯的物理性质，适当选择每个单元操作。在每个单元操作后，通过丙烯酸酯纯化塔制备产品。来自纯化塔塔底的液体含有 Michael 加合物，该加合物主要包含丙烯酸酯、 β -丙烯酰氧基丙酸酯、 β -烷氧基丙酸酯和 β -羟基丙酸酯，并将该液体作为含有用于制备步骤的聚合抑制剂的高沸点液体进一步供应到分解反应塔或返回到工艺中，由此回收有用物质。

在作为易聚合化合物的丙烯酸或丙烯酸酯的制备中，使用聚合抑制剂来抑制制备过程中产生聚合物。

聚合抑制剂的具体实例为丙烯酸铜、二硫代氨基甲酸铜、酚化合物和吩噻嗪化合物。二硫代氨基甲酸铜的实例为二烷基二硫代氨基甲酸铜，例如二甲基二硫代氨基甲酸铜、二乙基二硫代氨基甲酸铜、二丙基二硫代氨基甲酸铜和二丁基二硫代氨基甲酸铜；环亚烷基二硫代氨基甲酸铜，例如亚乙基二硫代氨基甲酸铜、四亚甲基二硫代氨基甲酸铜、五亚甲基二硫代氨基甲酸铜和六亚甲基二硫代氨基甲酸铜；和环状氧二亚烷基二硫代氨基甲酸铜，例如氧二亚乙基二硫代氨基甲酸铜。酚化合物的实例为氢醌、苯酚和甲酚。吩噻嗪的实例为吩噻嗪、双(α -甲基苄基)-吩噻嗪、3,7-二辛基吩噻嗪和双(α -二甲

基苄基)吩噻嗪。

除了上述物质以外的物质也可以包含在某些工艺中,并且很明显其类型不影响本发明的效果。

制备的丙烯酸或丙烯酸酯可以照原样用于各种用途。用途的各种实例为超吸收性聚合物、絮凝剂、压敏粘合剂、涂料、粘合剂和纤维改良剂(fiber reforming agent)。

(实施例)

通过下面的实施例和对比例将更明确地解释本发明。

[实施例 1]

(催化剂)

加热下将仲钼酸铵(94 重量份)溶解在 400 重量份纯水中。另一方面,加热下,将 7.2 重量份硝酸铁、25 重量份硝酸铬和 38 重量份硝酸镍溶解在 60 重量份纯水中。将这些溶液在充分搅拌下混合,得到淤浆形式的溶液。

此后,加热下将 0.85 重量份硼砂和 0.36 重量份硝酸钾溶于 40 重量份纯水中,然后加入上面的淤浆中。然后将 64 重量份粒状硅石加热其中,然后搅拌。此后,将预先复合有 0.8%重量 Mg 的 58 重量份碱式碳酸铋加入其中,然后搅拌/混合,加热干燥淤浆,并使其在 300℃下热处理 1 小时,将所得粒状固体通过使用模塑机械的压锭而制成小片,每个小片直径为 5 毫米,高度为 4 毫米,在 500℃下烧制 4 小时,获得前段催化剂。

所得前段催化剂为 Mo-Bi 型复合氧化物催化剂颗粒,其组成比例为 Mo(0.2)Bi(5)Ni(3)Co(2)Fe(0.4)Na(0.2)Mg(0.4)B(0.2)K(0.1)Si(24)O(x)(其中, x 为氧的组成,其为有各金属的氧化态决定的值)。

(由丙烯制备丙烯酸和丙烯醛)

在本实施例中,使用与图 1 所示相同的多管反应器。

更具体地,使用一种多管反应器,其反应器壳体内径为 4500 毫米,具有 1000 根由不锈钢制成的反应管,每个反应管的长度为 3.5 米、内径为 27 毫米。在盘型折流板 6a 的中心处的圆形开口区域没有布置反应管,该折流板在反应器壳体的中心附近开口。在折流板中,排列在反应器壳体的中心附近开口的打孔盘型折流板 6a 和打孔盘型折流板 6b,以使在反应器壳体 and 外周之间具有开口,将该两种折流板以具有相同的间隔的 6a-6b-6a 的顺序排列,其中每个折流板的开口比例为 18%。

硝酸盐混合物(硝石)的熔盐用作加热介质, 将其从反应器的下部供应, 并从反应器的上部采出以便循环。

该加热介质的部分从 8b 采出以除去热量, 然后返回 8a。结果, 调节了供应到反应器的加热介质的温度, 通过温度计 15 测量该温度。

对于欲填充在各个反应管中的催化剂, 使用一种催化剂, 该催化剂的催化活性已经通过混合上述前段催化剂和没有催化活性的由硅石制成的球体而调节, 该球体的直径为 5 毫米, 将该催化剂从反应管的入口填充, 以便使催化活性的比例为 0.5-0.7 和 1 以形成三层催化剂层。

原料气体从反应器的上部供应, 以便使其与加热介质逆流, 并且以 $12300\text{Nm}^3/\text{小时}$ 供应 75KPa (表压)的原料气, 该原料气体含有 9 摩尔%浓度的丙烯、14.5 摩尔%浓度的分子氧、9 摩尔%的水和 67.5 摩尔%的氮气。将温度计插入到反应管中以测量温度分布, 该温度计在管轴方向上具有 10 个测量点。

当加热介质的入口温度(小时的入口温度)设定为 335°C , 连续操作 1 星期, 第一层催化剂的反应峰值温度最高显示为 395°C , 丙烯的转化率为 97%, 而丙烯酸和丙烯酸的总产率为 92%。对于反应温度, 使用供应到反应器的硝石的温度。硝石的入口和出口之间的温差为 5°C 。

增加原料气体使之成为 $13530\text{Nm}^3/\text{小时}$ (增加 10%)。

为了获得相同的丙烯的转化率(97%), 升高加热介质的入口温度为 1°C 的范围, 然后在 1 小时后再次升高 1°C 的范围, 在一小时后再次升高 1°C 的范围, 升高至 338°C 。

在 2 小时后, 反应气体以丙烯计显示 97%的转化率, 并且丙烯醛和丙烯酸的总产率为 92%。第一催化剂层的最高反应峰值温度显示为 405°C , 并且继续稳定操作。

[对比例 1]

按与实施例 1 相同的方法进行操作, 按如下所述变化改变加热介质的入口温度的方法。

将加热介质的入口温度在一个操作中升高 3°C 的范围, 得到 338°C 。

短时后, 第一催化剂层的最高反应峰值温度升高到 440°C , 由此反应气体以丙烯计显示 99%的转化率, 并且丙烯醛和丙烯酸的总产率为 89%。由此, 加热介质的入口温度降低了 2°C 的范围到 336°C 。

[对比例 2]

按照实施例 1 相同的方法进行操作,按如下所述变化改变加热介质的入口温度的方法。

将加热介质的入口温度在一个操作中升高 1℃的范围,得到 335℃,5 分钟后升高 1℃,5 分钟后再升高 1℃到 338℃。

短时后,第一催化剂层的最高反应峰值温度升高到 436℃,由此反应气体以丙烯计显示 98.8%的转化率,并且丙烯醛和丙烯酸总产率为 89.3%。由此,加热介质的入口温度降低了 2℃到 336℃。

[实施例 2]

按照实施例 1 相同的条件进行操作,除了供应到反应器的硝石在入口和出口之间的温差为 3℃。

当将加热介质的入口温度设定为 337℃后,进行操作 1 周,第一催化剂层的反应峰值温度最高显示为 390℃。丙烯的转化率为 97%,丙烯酸和丙烯醛的总产率为 92%。

将原料气体增加到 13530 Nm³/小时(增加 10%)。

为了获得相同的丙烯的转化率(97%),升高加热介质的入口温度为 1℃的范围,然后在 1 小时后再升高 1℃的范围,在一小时后再升高 1℃的范围,升高至 340℃。

在 2 小时后,反应气体以丙烯计显示 97.5%的转化率,而丙烯醛和丙烯酸的总产率为 92%。第一催化剂层的最高反应峰值温度显示为 400℃,并且能够继续稳定操作。

[对比例 3]

按与实施例 2 相同的方法进行操作,除了按如下所述变化改变加热介质的入口温度的方法。

将加热介质的入口温度在一个操作中升高 3℃的范围,得到 340℃。

短时后,第一催化剂层的最高反应峰值温度升高到 438℃,由此反应气体以丙烯计显示 99%的转化率,并且丙烯醛和丙烯酸的总产率为 89%。由此,加热介质的入口温度降低了 2℃的范围到 338℃。

[实施例 3]

(催化剂)

作为用于丙烯气相催化氧化的催化剂,通过公开于 JP-A-63-54942 的方

法制备具有下列组成(以原子比例)的催化剂。

Mo:Bi:Ni:Co:Fe:Na:B:K:Si:O = 12:1:0.6:7:0.1:0.2:0.1:18:x(其中, x 为氧的组成, 其为由各个金属元素氧化态决定的值)。

向反应管中充填 0.43L 的 50%(体积)催化剂和 50%氧化铝球的混合物作为第一层、0.43L 的 70%(体积)催化剂和 30%氧化铝球的混合物作为第二层、和 0.86L 的催化剂作为第三层。

(反应方法)

按与实施例 1 相同的反应器进行反应, 使用实施例 1 的原料气体组成的反应条件, 其中供应量为 10320 Nm³/小时。

当将加热介质的入口温度设定为 323℃后, 第一催化剂层的反应峰值温度最高显示为 380℃。丙烯的转化率为 97%, 丙烯酸和丙烯醛的总产率为 92%。

此后, 将原料气体增加到 11868 Nm³/小时(增加 15%)。

为了获得相同的丙烯的转化率(97%), 升高加热介质的入口温度为 2℃的范围, 然后在 1 小时后再次升高 1℃的范围, 在一小时后再次升高 1℃的范围, 升高至 327℃。

在 2 小时后, 反应气体显示 97%的丙烯转化率, 而丙烯醛和丙烯酸的总产率为 92%, 第一催化剂层的最高反应峰值温度为 395℃, 并且能够继续稳定操作。

[对比例 4]

按与实施例 3 相同的方法进行操作, 除了按如下所述变化改变加热介质的入口温度的方法。

将加热介质的入口温度在一个操作中从 323℃升高 4℃的范围, 得到 337℃。

短时后, 第一催化剂层的最高反应峰值温度升高到 445℃, 由此为了保护催化剂紧急停止了操作。

[对比例 5]

按照实施例 3 相同的方法进行操作, 按如下所述变化改变加热介质的入口温度的方法。

将加热介质的入口温度在一个操作中从 323℃升高 2℃的范围, 5 分钟后升高 1℃, 5 分钟后再升高 1℃到 327℃。

短时后，第一催化剂层的最高反应峰值温度升高到 440℃，由此反应气体以丙烯计显示 99%的转化率，并且丙烯醛和丙烯酸总产率为 88%。由此，加热介质的入口温度降低了 2℃到 325℃，并且保持该状态。

在短时后，降低反应峰值温度达到 376℃。因为丙烯的转化率变为 95%，进行实施例 3 的用于改变加热介质入口温度的方法，以使其升至 97%，由此能够获得稳定状态。

虽然已经参考其具体实施方式详细描述了本发明，对本领域普通技术人员很明显，可以进行各种替换和修改而不脱离本发明的精神和范围。

本申请基于 2003 年 12 月 25 日提交的日本专利申请(申请号 2003-416718)，其全部内容在此引入作为参考。

工业实用性

在用于制备(甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸的方法中，其中使用在管轴向配备有一层或多层催化剂层的多管反应器，对(甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸的制备原料和分子氧或含分子氧的气体进行气相催化氧化反应，通过上述规定的方法进行调节加热介质的反应温度，以便提高制备速度，由此有可能以稳定方式进行温度改变，而没有温度的突然升高，结果，可能改变制备条件用于提高制备速度，而不使催化剂劣化，并且能够连续进行高效制备。

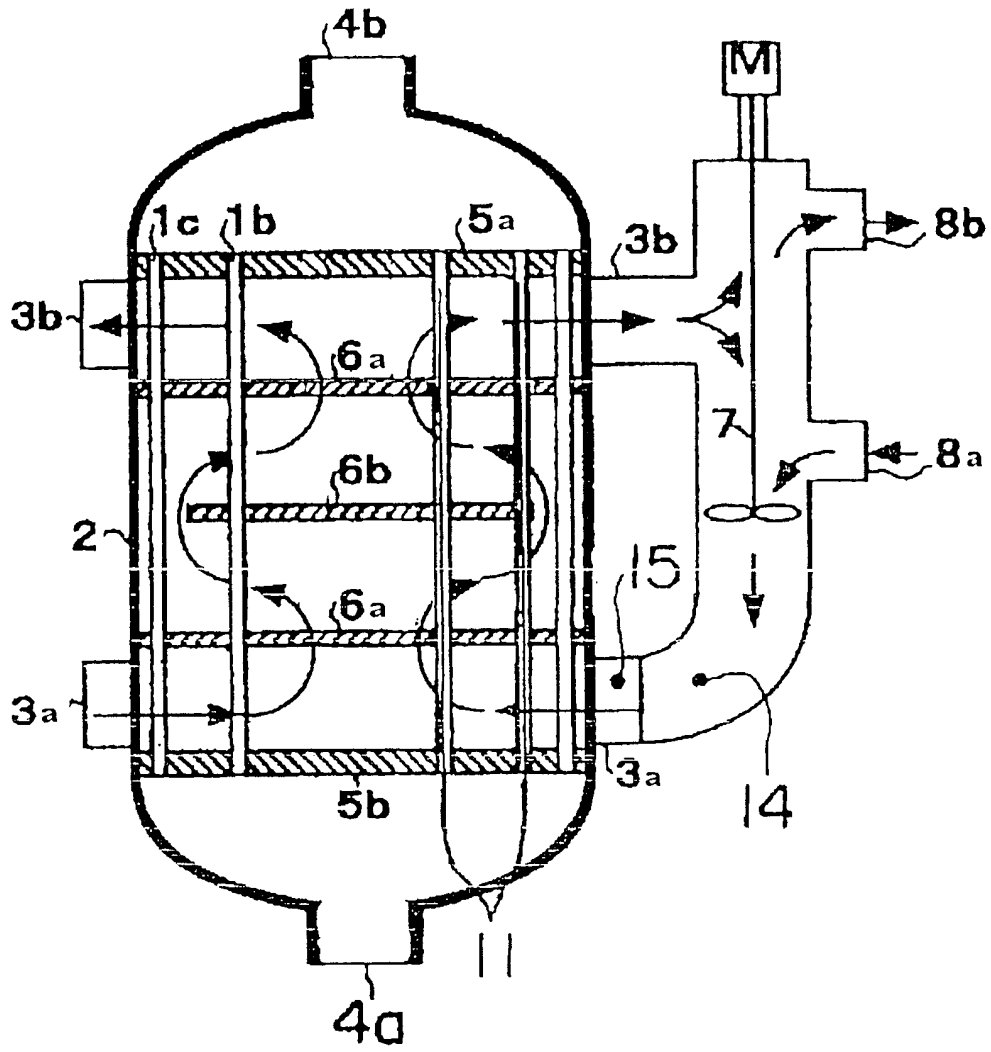


图 1

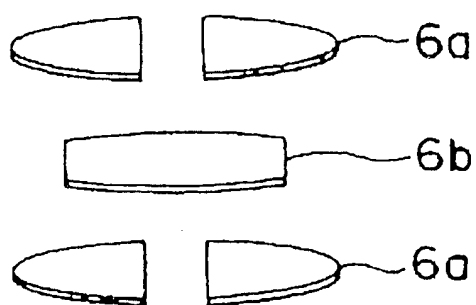


图 2

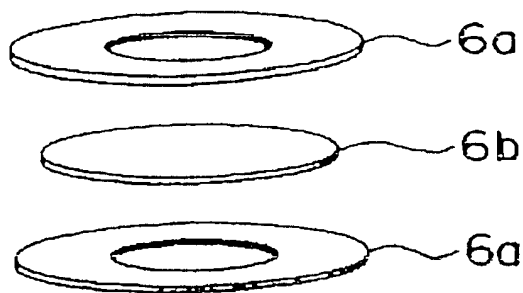


图 3

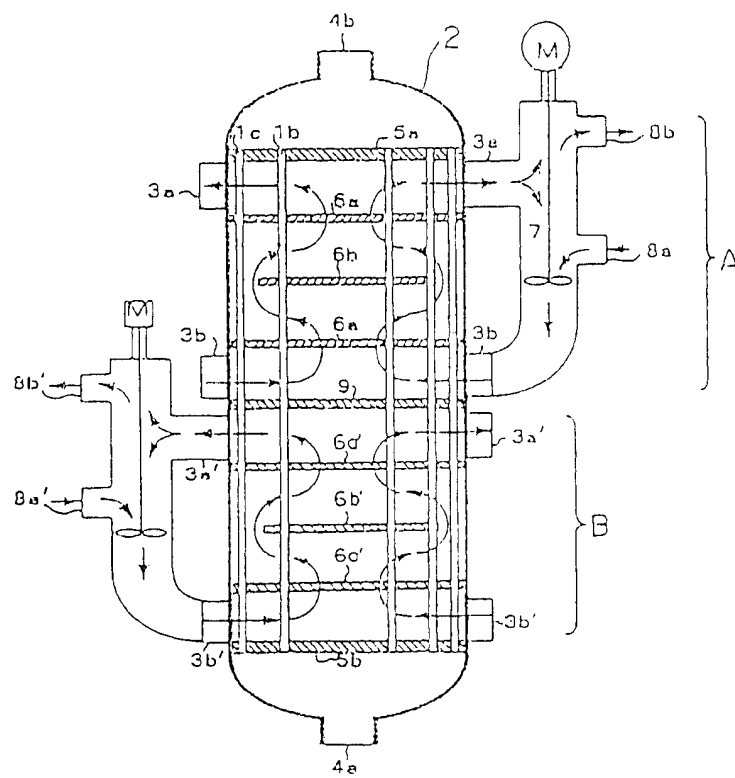


图 4

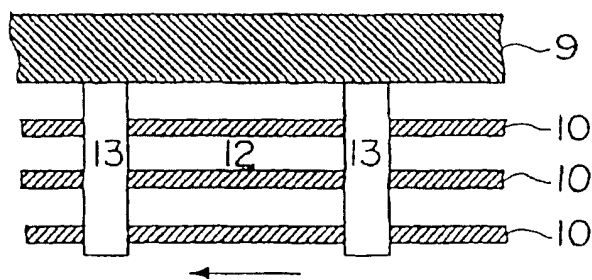


图 5