



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107848920 B

(45) 授权公告日 2021.02.26

(21) 申请号 201680040195.X
(22) 申请日 2016.05.12
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 107848920 A
(43) 申请公布日 2018.03.27
(30) 优先权数据
 2015-138375 2015.07.10 JP
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2018.01.08
(86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2016/064181 2016.05.12
(87) PCT国际申请的公布数据
 W02017/010159 JA 2017.01.19
(73) 专利权人 日本化药株式会社
 地址 日本东京

(72) 发明人 杉山元彦 平冈良太 河村智志
 保田将吾
(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
 责任公司 11219
 代理人 王海川 穆德骏
(51) Int.Cl.
 C07C 27/14 (2006.01)
 B01J 23/887 (2006.01)
 B01J 35/08 (2006.01)
 C07C 47/22 (2006.01)
 C07C 57/05 (2006.01)
(56) 对比文件
 WO 2015008815 A1, 2015.01.22
 审查员 李正

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种即使在高负荷的反应中也能提高有效收率、并且能够长期稳定地运行的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法。一种不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,通过在特定的条件下在管轴方向上重叠两层以上的包含复合金属氧化物催化剂的催化剂层而进行多层填充,且管轴的最接近气体出口侧的催化剂层包含还有由特定的组成式表示的化合物的催化剂。

1. 一种不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其为通过使用填充了复合金属氧化物催化剂的多管式反应器并利用分子态氧将烯烃气相催化部分氧化从而得到对应的不饱和醛和/或不饱和羧酸的、不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,

通过在管轴方向上重叠两层以上的包含复合金属氧化物催化剂的催化剂层而进行多层填充,

一个催化剂层中所含有的复合金属氧化物催化剂的组成与至少一个其它催化剂层中所含有的复合金属氧化物催化剂的组成不同,

管轴的最接近气体入口侧的催化剂层的铋的成分量相对于钼的成分量之比大于管轴的最接近气体出口侧的催化剂层的铋的成分量相对于钼的成分量之比,

在任意相邻的两个催化剂层中,管轴的气体入口侧的催化剂层的铋的成分量相对于钼的成分量之比等于或大于管轴的气体出口侧的催化剂层的铋的成分量相对于钼的成分量之比,且

管轴的最接近气体出口侧的催化剂层包含含有由下述通式(1)表示的化合物的催化剂:

通式(1) $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{Co}_c\text{Ni}_d\text{X}_e\text{Y}_f\text{Z}_g\text{O}_h$

式中,X为选自由镁(Mg)、钙(Ca)、锰(Mn)、铜(Cu)、锌(Zn)、铈(Ce)和钐(Sm)构成的组中的至少一种元素,Y为选自由硼(B)、磷(P)、砷(As)、锑(Sb)、钨(W)、硅(Si)和铝(Al)构成的组中的至少一种元素,Z为选自由钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)和铯(Cs)构成的组中的至少一种元素,a~h表示各元素的原子比率,a=0.40以上且小于0.80、b=1.0~2.5、c=3.0~7.5、d=2.0~3.5、e=0~10、f=0~10、g=0.01~1.0、h由满足其它元素的氧化状态的数值表示,d/a大于2.5且小于等于8.8,且d/g为2.0以上且350以下,且a/g大于等于0.4且小于80。

2. 如权利要求1所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,在调配由所述通式(1)表示的化合物的工序中,仅将钼酸铵作为钼成分原料,相对于钼酸铵中所含有的钼的重量,将溶解钼酸铵的水的重量设定为8.5倍以下,且仅将硝酸铋作为铋成分原料,相对于硝酸铋中所含有的铋的重量,将溶解硝酸铋的硝酸水溶液的重量设定为2.3倍以上,且将溶解硝酸铋的硝酸水溶液的硝酸浓度设定为10重量%以上。

3. 如权利要求1或2所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,所述复合金属氧化物催化剂为将催化剂活性成分负载在惰性载体的表面而得到的球形的涂层催化剂。

4. 如权利要求1或2所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,供给至所述多管式反应器的原料气体中的按标准状态换算的烯烃负荷相对于单位催化剂体积为每小时100倍以上。

5. 如权利要求1或2所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,供给至所述多管式反应器的原料气体中的按标准状态换算的烯烃负荷相对于单位催化剂体积为每小时150倍以上。

6. 如权利要求1或2所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,供给至所述多管式反应器的原料气体中所含有的烯烃浓度为8.5体积%以下。

7. 如权利要求1或2所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,填充至所述多管式反应器的所有的催化剂层未通过复合金属氧化物催化剂与惰性物质的物理混合进行稀释。

8. 一种丙烯醛和/或丙烯酸、甲基丙烯醛和/或甲基丙烯酸的制造方法,其利用权利要求1~7中任一项所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法制造丙烯醛和/或丙烯酸、甲基丙烯醛和/或甲基丙烯酸。

不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在复合金属氧化物催化剂的存在下利用分子态氧或含分子态氧的气体将烯烃气相催化部分氧化而得到对应的不饱和醛和/或不饱和羧酸的、不饱和醛和/或不饱和羧酸制造方法。

背景技术

[0002] 利用分子态氧将烯烃气相催化部分氧化而在工业上制造不饱和醛和/或不饱和羧酸时,产生各种问题。作为问题之一,已知随着复合金属氧化物催化剂(以下,记作“催化剂”)所暴露的温度升高,促进了过度的氧化反应,由此,目标产物的收率降低,或促进了催化剂的劣化而无法实现所期望的催化剂寿命,成为问题。在为了提高生产率而提高原料浓度、空速的情况下,该问题变得更显著。这是因为烯烃的气相催化部分氧化为放热反应,其结果是,在催化剂层中产生局部的高温蓄热部(热点)。对于产生热点的问题,现有技术中提出了各种各样的方案。

[0003] 例如,专利文献1中记载了如下方法:准备占有体积和煅烧温度、和/或碱金属元素的种类和/或量不同的多种催化剂,并且以在多管式氧化反应器的管轴方向上使得活性从原料气体入口侧向出口侧升高的方式进行填充,由此抑制热点温度。该方法的目的在于,通过在导入高浓度的原料气体的入口侧填充抑制了活性的催化剂而抑制过度放热。然而,通过占有体积进行的活性调节中,有时由于由反应管径限制了催化剂的占有体积的尺寸而得不到充分的效果,或者有可能由于催化剂未被均匀填充而未实现所设计的反应区,从而未发挥充分的催化剂性能。

[0004] 另外,专利文献2中记载了如下方法:通过从原料气体入口侧向出口侧增加催化剂的负载量而使催化剂活性带有顺序,由此抑制原料气体入口侧处的热点温度,并且在填充有高活性的催化剂的出口侧使气相催化部分氧化反应达到工艺上所需要的原料转化率。然而存在如下问题:低负载量的原料气体入口侧的催化剂的寿命短,另一方面,原料气体出口侧的催化剂的活性成分多,因此催化剂活性成分的层变厚,由此反应热在催化剂内蓄积,从而选择性降低。

[0005] 另外,根据专利文献3,记载了通过使用环形催化剂来抑制热点温度,从而可以应对高负荷的状况下的反应的方法。然而,环形催化剂在向多管式氧化反应器中填充时从形状的特性方面考虑难以均匀填充,另外,从成型方法的特性方面考虑,由于机械强度低,因此催化剂走形或发生粉化,不仅产生反应管的堵塞,而且由于催化剂活性成分脱落而不能充分发挥催化剂性能也是一大问题。

[0006] 此外,专利文献4中公开了如下技术:在管轴方向上将各反应管内的催化剂层分离设置两层以上而得到反应带,在该反应带中,通过以使得铈和铁的总量从原料气体入口侧向出口侧减少的方式填充改变了铈和铁后的催化剂,由此抑制钼成分的升华,从而可以长期稳定地制造丙烯醛和丙烯酸。

[0007] 此外,专利文献5中记载了如下技术:准备两种以上不同组成的复合金属氧化物催

化剂,在管轴方向上重叠两层以上而进行多层填充时,通过以使得相对于钼的铋的成分量从气体入口侧向气体出口侧减小的方式、且以使得相对于钼的铁的成分量从气体入口侧向气体出口侧增大的方式填充催化剂,由此即使在高负荷的状况下的反应中,也能将反应浴温度抑制得较低。

[0008] 如此,在现有技术中,在由烯烃制造对应的不饱和醛和/或不饱和羧酸的工序中,尚未发现如下研究:提高不饱和醛和/或不饱和羧酸的合计收率(以下,记作“有效收率”)本身,并且即使在高负荷的状况下的反应中,也能一边将反应浴温度抑制得较低、一边在维持提高了的有效收率的同时稳定地进行制造。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开2001-226302号公报

[0012] 专利文献2:日本特开平6-192144号公报

[0013] 专利文献3:日本特表2007-511565号公报

[0014] 专利文献4:日本特开2001-048817号公报

[0015] 专利文献5:国际公开第2015/008815号公报

发明内容

[0016] 发明所要解决的问题

[0017] 本发明的目的在于提供一种即使在高负荷的反应条件下也能够将反应浴温度抑制得较低,并且在提高和维持有效收率的同时由烯烃稳定地制造对应的不饱和醛和/或不饱和羧酸的技术。

[0018] 用于解决问题的手段

[0019] 本发明人等为了解决上述问题,在通过使用填充了复合金属氧化物催化剂的多管式氧化反应器并利用分子态氧将烯烃气相催化部分氧化从而制造对应的不饱和醛和/或不饱和羧酸的方法中,关注作为催化剂的构成元素之中的重要元素的铋的量进行了深入研究。结果发现了如下技术从而完成了本发明。所述技术为:通过在特定的条件下在管轴方向上重叠两层以上的包含复合金属氧化物催化剂的催化剂层而进行多层填充,且管轴的最接近气体出口侧的催化剂层包含含有由特定的组成式表示的化合物的催化剂,由此可以有效地发挥高活性且高收率的催化剂的催化剂性能,原料气体入口侧的催化剂的选择性高且寿命长、原料气体出口侧的催化剂的活性显著升高,从而即使在高负荷的反应中也可以将反应浴温度抑制得较低、提高有效收率且长期稳定地得到目标产物。

[0020] 即,本发明涉及:

[0021] (1)一种不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其为通过使用填充了复合金属氧化物催化剂的多管式反应器并利用分子态氧将烯烃气相催化部分氧化从而得到对应的不饱和醛和/或不饱和羧酸的、不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,

[0022] 通过在管轴方向上重叠两层以上的包含复合金属氧化物催化剂的催化剂层而进行多层填充,

[0023] 一个催化剂层中所含有的复合金属氧化物催化剂的组成与至少一个其它催化剂层中所含有的复合金属氧化物催化剂的组成不同,

[0024] 管轴的最接近气体入口侧的催化剂层的铋的成分量相对于钼的成分量之比大于管轴的最接近气体出口侧的催化剂层的铋的成分量相对于钼的成分量之比，

[0025] 在任意相邻的两个催化剂层中，管轴的气体入口侧的催化剂层的铋的成分量相对于钼的成分量之比等于或大于管轴的气体出口侧的催化剂层的铋的成分量相对于钼的成分量之比，且

[0026] 管轴的最接近气体出口侧的催化剂层包含含有由下述通式(1)表示的化合物的催化剂：

[0027] 通式(1) $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{Co}_c\text{Ni}_d\text{X}_e\text{Y}_f\text{Z}_g\text{O}_h$

[0028] (式中,X为选自由镁(Mg)、钙(Ca)、锰(Mn)、铜(Cu)、锌(Zn)、铈(Ce)和钐(Sm)构成的组中的至少一种元素,Y为选自由硼(B)、磷(P)、砷(As)、锑(Sb)、钨(W)、硅(Si)和铝(Al)构成的组中的至少一种元素,Z为选自由钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)和铯(Cs)构成的组中的至少一种元素,a~h表示各元素的原子比率,a=0.40以上且小于0.80、b=1.0~2.5、c=3.0~7.5、d=2.0~3.5、e=0~10、f=0~10、g=0.01~1.0、h由满足其它元素的氧化状态的数值表示,d/a大于2.5且小于等于8.8,且d/g为2.0以上且350以下,且a/g大于等于0.4且小于80。)

[0029] (2)如(1)所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,在调配由所述通式(1)表示的化合物的工序中,仅将钼酸铵作为钼成分原料,相对于钼酸铵中所含有的钼的重量,将溶解钼酸铵的水的重量设定为8.5倍以下,且仅将硝酸铋作为铋成分原料,相对于硝酸铋中所含有的铋的重量,将溶解硝酸铋的硝酸水溶液的重量设定为2.3倍以上,且将溶解硝酸铋的硝酸水溶液的硝酸浓度设定为10重量%以上。

[0030] (3)如(1)或(2)所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,所述复合金属氧化物催化剂为将催化剂活性成分负载在惰性的载体的表面而得到的球形的涂层催化剂。

[0031] (4)如(1)~(3)中任一项所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,供给至所述多管式反应器的原料气体中的烯烃负荷相对于单位催化剂体积为每小时100倍以上(标准状态换算)。

[0032] (5)如(1)~(4)中任一项所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,供给至所述多管式反应器的原料气体中的烯烃负荷相对于单位催化剂体积为每小时150倍以上(标准状态换算)。

[0033] (6)如(1)~(5)中任一项所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,供给至所述多管式反应器的原料气体中所含有的烯烃浓度为8.5体积%以下。

[0034] (7)如(1)~(6)中任一项所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法,其中,填充至所述多管式反应器的所有的催化剂层未通过复合金属氧化物催化剂与惰性物质的物理混合进行稀释。

[0035] (8)一种丙烯醛和/或丙烯酸、甲基丙烯醛和/或甲基丙烯酸的制造方法,其利用(1)~(7)中任一项所述的不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造方法制造丙烯醛和/或丙烯酸、甲基丙烯醛和/或甲基丙烯酸。

[0036] 发明效果

[0037] 即使在高负荷的反应中,也能够将反应浴温度抑制得较低,并且能够在提高有效

收率的同时长期稳定地由烯烃制造对应的不饱和醛和/或不饱和羧酸。

具体实施方式

[0038] 本发明为通过使用填充了复合金属氧化物催化剂的多管式反应器并利用分子态氧将烯烃气相催化部分氧化而制造对应的不饱和醛和/或不饱和羧酸的方法,通过在管轴方向上重叠两层以上的包含复合金属氧化物催化剂的催化剂层而进行多层填充,一个催化剂层中所含有的复合金属氧化物催化剂的组成与至少一个其它催化剂层中所含有的复合金属氧化物催化剂的组成不同,管轴的最接近气体入口侧的催化剂层的铋的成分量相对于钼的成分量之比大于管轴的最接近气体出口侧的催化剂层的铋的成分量相对于钼的成分量之比,在任意相邻的两个催化剂层中,管轴的气体入口侧的催化剂层的铋的成分量相对于钼的成分量之比等于或大于管轴的气体出口侧的催化剂层的铋的成分量相对于钼的成分量之比,且管轴的最接近气体出口侧的催化剂层包含含有由通式(1)表示的化合物的催化剂。

[0039] 在此,作为由通式(1)表示的化合物的构成元素比而言,作为催化剂主要成分之一的铋与对活性具有较大影响的镍和碱金属的比率是重要的,通过作为镍相对于铋的比率的 d/a 大于2.5且小于等于8.8,且作为镍相对于碱金属的比率的 d/g 为2.0以上且350以下,且作为铋相对于碱金属的比率的 a/g 大于等于0.4且小于80,从而成为目标产物的选择性和收率高的优异的催化剂。另外,通过将铋的量设定为大于等于0.40且小于0.80,优选设定为大于等于0.40且小于0.75,可以得到高收率。

[0040] 可以在管轴的最接近气体的出口侧的催化剂层中填充本发明的催化剂,例如在二层填充的情况下,可以将含有由通式(1)表示的化合物的催化剂填充至管轴的气体出口侧的催化剂层中,并且在气体入口侧的催化剂层中填充任意的催化剂。气体入口侧的催化剂层中所含有的任意的催化剂为含有钼与铋的催化剂,例如可以使用含有由以下所示的通式(2)表示的化合物的催化剂。

[0041] 通式(2) $Mo_{12}Bi_aFe_bCo_cNi_dX_eY_fZ_gO_h$

[0042] (式中,X为选自由镁(Mg)、钙(Ca)、锰(Mn)、铜(Cu)、锌(Zn)、铈(Ce)和钐(Sm)构成的组中的至少一种元素,Y为选自由硼(B)、磷(P)、砷(As)、锑(Sb)、钨(W)、硅(Si)和铝(Al)构成的组中的至少一种元素,Z为选自由钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)和铯(Cs)构成的组中的至少一种元素, $a\sim h$ 表示各元素的原子比率, $a=0.80$ 以上且 2.0 以下、 $b=1.0\sim 2.5$ 、 $c=3.0\sim 7.5$ 、 $d=2.0\sim 3.5$ 、 $e=0\sim 10$ 、 $f=0\sim 10$ 、 $g=0.01\sim 1.0$ 、 h 由满足其它元素的氧化状态的数值表示, d/a 大于2.5且小于等于8.8,且 d/g 为2.0以上且350以下,且 a/g 大于等于0.4且小于80。)

[0043] 在这种情况下,以使得气体入口侧的催化剂层的铋的成分量相对于钼的成分量之比大于气体出口侧的催化剂层的铋的成分量相对于钼的成分量之比的方式将催化剂填充至管轴中。

[0044] 另外,例如在三层填充的情况下,可以将含有由通式(1)表示的化合物的催化剂填充至管轴的最接近气体出口侧的催化剂层中,并且在管轴的最接近气体入口侧的催化剂层和自气体入口侧起算第二个催化剂层中填充任意的催化剂。从管轴的最接近气体入口侧的催化剂层和自气体入口侧起算第二个催化剂层中所含有的任意的催化剂为含有钼与铋的

催化剂,例如可以使用含有由通式(2)表示的化合物的催化剂。在这种情况下,以使得管轴的最接近气体入口侧的催化剂层的铋的成分量相对于钼的成分量之比大于管轴的最接近气体出口侧的催化剂层的铋的成分量相对于钼的成分量之比的方式、以及以使得在任意相邻的两个催化剂层中管轴的气体入口侧的催化剂层的铋的成分量相对于钼的成分量之比等于或大于管轴的气体出口侧的催化剂层的铋的成分量相对于钼的成分量之比的方式,将催化剂填充至管轴中。

[0045] 另外,多层填充的任意层或所有层中,如果需要,也可以通过与惰性物质混合和/或调节粒径来应对。

[0046] 本发明中使用的催化剂(以下,称为本发明的催化剂)可以经过以下工序制备。

[0047] 工序a):调配

[0048] 通常对构成催化剂的各元素的起始原料没有特别限制。作为钼成分原料而言,可以使用三氧化钼等钼氧化物、钼酸、钼酸铵等钼酸或其盐、磷钼酸、硅钼酸等含钼杂多酸或其盐等,更优选使用钼酸铵,在使用钼酸铵的情况下具有可以得到高性能的催化剂的倾向。特别是对于钼酸铵而言,存在二钼酸铵、四钼酸铵、七钼酸铵等多种化合物,但其中最优选使用七钼酸铵的情况。作为铋成分原料而言,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,更优选使用硝酸铋,在使用硝酸铋的情况下,具有可以得到高性能的催化剂的倾向。作为铁、钴、镍及其它元素的原料而言,通常可以使用氧化物或能够通过热转化为氧化物的硝酸盐、碳酸盐、有机酸盐、氢氧化物等或者它们的混合物。例如,将铁成分原料与钴成分原料和/或镍成分原料以所期望的比例在 $10^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 的条件下溶解混合于水中,与在 $20^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ 的条件下另行调配的钼成分原料和Z成分原料水溶液或浆料混合,在 $20^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ 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。在添加X成分、Y成分的情况下,作为原料而言,优选使用氧化物或能够通过强力加热转化为氧化物的硝酸盐、碳酸盐、有机酸盐、氢氧化物等或它们的混合物,作为添加量而言,优选以在将钼设为12时的原子比率在 $0.05\sim 10$ 的范围内的方式,在调配工序中进行添加。以下,将它们的水溶液或浆料统称为调配液(A)。在此,调配液(A)不一定需要含有所有的催化剂构成元素,也可以在以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,溶解各成分原料的水的量不适当、或在为了溶解而添加硫酸、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例如在 $5\text{重量}\%\sim 99\text{重量}\%$ 的范围内而不适当时,调配液(A)的形态有时成为粘土状的块。这种情况下,不能得到优异的催化剂。作为调配液(A)的形态而言,从得到优异的催化剂的方面考虑,优选水溶液或浆料。

[0049] 在调配所述由通式(1)表示的化合物的工序中,优选将通过如下方式得到的催化剂填充至管轴的最接近气体出口侧的催化剂层中:仅将钼酸铵作为钼成分原料,相对于钼酸铵中所含有的钼的重量,将溶解钼酸铵的水的重量设定为8.5倍以下,且仅将硝酸铋作为铋成分原料,相对于硝酸铋中所含有的铋的重量,将溶解硝酸铋的硝酸水溶液的重量设定为2.3倍以上,且将使硝酸铋溶解的硝酸水溶液的硝酸浓度设定为 $10\text{重量}\%$ 以上。为了考虑反应效率、温度分布的平衡等,可以填充多层本发明的催化剂、或者在多层中组合填充其它组成的催化剂。

[0050] 工序b):干燥

[0051] 接着,对以上得到的调配液(A)进行干燥,制成干燥粉体。干燥方法只要是可以完全将调配液(A)干燥的方法则没有特别限制,例如可以列举:滚筒干燥、冷冻干燥、喷雾干燥、蒸干等。在这些之中,本发明中特别优选可以在短时间内由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、送液速度等而不同,但干燥机的出口处的温度大致为70℃~150℃。另外,优选进行干燥以使得此时所得到的干燥粉体的平均粒径为10 μm~700 μm。由此得到干燥粉体(B)。

[0052] 工序c):预煅烧

[0053] 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。由此得到预煅烧粉体(C)。

[0054] 工序d):成型

[0055] 对成型方法没有特别的限制,在成型为圆柱状、环状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,可以用成型机将预煅烧粉体(C)成型为球形,优选使预煅烧粉体(C)(根据需要包含成型助剂、强度提高剂)负载于惰性的陶瓷等载体的方法。在此,作为负载方法而言,转动造粒法、使用离心流动涂布装置的方法、洗涂方法(ウォッシュコート方法)等广为人知,只要是能够使预煅烧粉体(C)均匀负载于载体的方法就没有特别的限制,在考虑催化剂的制造效率、所制备的催化剂的性能的情况下,更优选为如下方法:利用在固定圆筒容器的底部具有平坦的或者有凹凸的圆盘的装置,使圆盘高速旋转,由此通过载体本身的反复的自转运动和公转运动,剧烈搅拌装载到容器内的载体,向其中添加预煅烧粉体(C)以及根据需要的成型助剂和/或强度提高剂,由此使粉体成分负载于载体。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而言,可以列举:水、乙醇、甲醇、丙醇、多元醇、作为高分子类粘结剂的聚乙烯醇、作为无机粘结剂的硅溶胶水溶液等,优选乙醇、甲醇、丙醇、多元醇,更优选乙二醇等二元醇、甘油等三元醇等。通过适量使用甘油水溶液,成型性变好,可以得到机械强度高且高性能的催化剂,具体而言,在使用甘油浓度为5重量%以上的水溶液的情况下,具有可以得到特别高性能的催化剂的倾向。相对于预煅烧粉体(C)100重量份,这些粘结剂的使用量通常为2重量份~80重量份。对于惰性载体而言,通常使用约2mm~约8mm的惰性载体,使预煅烧粉体(C)负载于其上,其负载率通过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,但通常为20重量%~80重量%。在此,负载率由以下的式(3)表示。由此得到成型体(D)。

[0056] 式(3) 负载率(重量%) = $100 \times \frac{\text{成型中所使用的预煅烧粉体(C)的重量}}{\text{成型中所使用的预煅烧粉体(C)的重量} + \text{成型中所使用的惰性载体的重量}}$

[0057] 工序e):正式煅烧

[0058] 通过将成型体(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。由于原子比率不同的催化剂的最适合的煅烧温度不同,因此在变更催化剂的原子比率的情况下,在该原子比率下在最适合温度下进行煅烧时,具有得到优异的性能的催化剂的倾向。作为流通的气体而言,为了简便而优选空气,此外也能够使用作为非活性气体的氮气、二氧化碳、用于形成还原气氛的含氮氧化物的气体、含氨气体、氢气和它们的混合物。由此得到催化剂(E)。催化剂(E)的机械强度也受到催化剂组成的原子比率的显著影响,

即通过调节原子比率而在如下方面受到影响：所生成的化合物的种类不同、或者虽然是相同化合物但是晶体结构的相形态不同。另外，由于在调配工序、干燥工序中生成的复合金属氧化物粒子的直径、粒子的几何学结构、其凝聚形态发生变化，因此也受到复合金属氧化物中的化合物结晶的强度等微观物性或者例如预煅烧粉体的粒度分布等宏观物性的变化的影响。不仅各工序的制备方法，而且包括原子比率的影响在内的综合物性决定最终制备的催化剂的机械强度。

[0059] 将通过该方法得到的包含所述由通式(1)表示的化合物的催化剂填充于管轴的最接近气体的出口侧的催化剂层中，可以用于：利用分子态氧或含分子态氧的气体将作为原料气体的丙烯气相催化部分氧化而制造丙烯醛和丙烯酸的工序或利用分子态氧或含分子态氧的气体将作为原料气体的异丁烯、叔丁醇气相催化部分氧化而制造甲基丙烯醛和甲基丙烯酸的工序。例如将作为原料气体组成的包含1体积%~10体积%的烯烃、5体积%~18体积%的分子态氧、0~60体积%的水蒸气和20体积%~70体积%的非活性气体例如氮气、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、在烯烃的供给负荷为60小时⁻¹~200小时⁻¹的空速下导入至如上所述制备的催化剂上来进行，烯烃供给负荷变得越高，则本发明记载的有效收率的提高效果变得越显著，优选将混合气体中的烯烃设定为8.5体积%以下，且将烯烃的供给负荷设定为100小时⁻¹以上的空速，此外更优选以150小时⁻¹以上的空速实行。在此，烯烃空速(SV₀)是指原料负荷，例如以烯烃空速(SV₀)100小时⁻¹导入是指，每小时供给单位催化剂体积的100倍(标准状态换算)的烯烃来实行气相催化部分氧化反应。本发明中，烯烃也包括在其分子内脱水反应中产生烯烃的醇类、例如叔丁醇。

[0060] 实施例

[0061] 以下，通过列举具体例来示出实施例，但是，本发明在不脱离其主旨的情况下不限于实施例。

[0062] 催化剂1

[0063] 使七钼酸铵2000重量份完全溶解于加热至60℃的纯水7600重量份中。接着，使硝酸钾9.2重量份溶解于纯水104.1重量份中，并加入至上述溶液中。接着，使硝酸铁686.4重量份、硝酸钴1428.8重量份和硝酸镍768.6重量份溶解于加热至60℃的纯水1528.4ml中。在进行搅拌的同时缓慢地混合了这些溶液。接着在纯水825.2ml中加入硝酸(60重量%)198.2重量份，然后加入硝酸铋778.4重量份并使其完全溶解而得到溶液，将该溶液中加入至上述溶液中，并进行了搅拌混合。通过喷雾干燥法对该浆料进行干燥，将所得到的干燥粉体以最高温度440℃预煅烧6小时。相对于预煅烧粉体，添加5重量%的结晶纤维素，进行充分混合，然后通过转动造粒法，使用作为粘结剂的30重量%甘油溶液，在以二氧化硅、氧化铝作为主要成分的直径4.5mm的惰性的球形载体上，以使得负载率达到50重量%的方式负载成型成球形。接着在560℃下进行4小时煅烧，得到了平均粒径5.2mm的球形的催化剂1。由投入的原料而计算出的催化剂为具有以下原子比率的复合金属氧化物。

[0064] $d/a=1.6$ 、 $d/g=28$ 、 $a/g=17$ 、

[0065] Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:1.7:1.8:5.2:2.8:0.10

[0066] 催化剂2

[0067] 使七钼酸铵2000重量份完全溶解于加热至60℃的纯水7600重量份(相对于钼的重

量为7.0倍的重量)中。接着,使硝酸钾4.4重量份溶解于纯水50.1重量份中,并加入至上述溶液中。接着,使硝酸铁762.7重量份、硝酸钴1786.0重量份和硝酸镍823.5重量份溶解于加热至60℃的纯水1787.3ml中。在进行搅拌的同时缓慢地混合了这些溶液。接着在纯水339.8ml中加入硝酸(60重量%)81.6重量份而得到硝酸浓度为12重量%的硝酸水溶液(相对于将要溶解的硝酸铋中的铋的重量为2.3倍以上的重量),在该硝酸水溶液中加入硝酸铋320.5重量份并使其完全溶解而得到溶液,将该溶液加入至上述溶液,并进行了搅拌混合。通过喷雾干燥法对该浆料进行干燥,将所得到的干燥粉体以最高温度440℃保持4小时从而进行了预煅烧。相对于预煅烧粉体,添加5重量%的结晶纤维素,进行充分混合,然后通过转动造粒法,使用作为粘结剂的30重量%甘油溶液,在惰性的球形载体上以使得负载率达到50重量%的方式负载成型为球形。接着以最高温度520℃保持4小时从而进行煅烧,得到了平均粒径5.2mm的球形的催化剂2。由投入的原料而计算出的催化剂为具有以下的原子比率的复合金属氧化物。

[0068] $d/a=4.3$ 、 $d/g=60$ 、 $a/g=14$ 、

[0069] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:0.7:2.0:6.5:3.0:0.05$

[0070] 催化剂3

[0071] 使七钼酸铵2000重量份完全溶解于加热至60℃的纯水7600重量份中。接着,使硝酸铋5.5重量份溶解于纯水62.2重量份中,并加入至上述溶液中。接着,使硝酸铁762.7重量份、硝酸钴1786.0重量份和硝酸镍823.5重量份溶解于加热至60℃的纯水1787.3ml中。在进行搅拌的同时缓慢地混合了这些溶液。接着在纯水485.5ml中加入硝酸(60重量%)116.6重量份,然后加入硝酸铋457.9重量份并使其完全溶解而得到溶液,将该溶液加入至上述溶液中,并进行了搅拌混合。通过喷雾干燥法对该浆料进行干燥,将所得到的干燥粉体以最高温度440℃预煅烧6小时。相对于预煅烧粉体,添加5重量%的结晶纤维素,进行充分混合,然后通过转动造粒法,使用作为粘结剂的30重量%甘油溶液,在以二氧化硅、氧化铝作为主要成分的直径4.5mm的惰性的球形载体上,以使得负载率达到50重量%的方式负载成型为球形。接着在540℃下进行4小时煅烧,得到了平均粒径5.2mm的球形的催化剂3。由投入的原料而计算出的催化剂为具有以下的原子比率的复合金属氧化物。

[0072] $d/a=3.0$ 、 $d/g=100$ 、 $a/g=33$ 、

[0073] $Mo:Bi:Fe:Co:Ni:Cs=12:1.0:2.0:6.5:3.0:0.03$

[0074] 催化剂4

[0075] 通过仅将催化剂2中的成型后的煅烧工序温度变更为540℃而得到了催化剂4。

[0076] 催化剂5

[0077] 使七钼酸铵2000重量份完全溶解于加热至60℃的纯水7600重量份中。接着,使硝酸钾4.4重量份溶解于纯水50.1重量份中,并加入至上述溶液中。接着,使硝酸铁762.7重量份、硝酸钴1786.0重量份和硝酸镍823.5重量份溶解于加热至60℃的纯水1787.3ml中。在进行搅拌的同时缓慢地混合了这些溶液。接着在纯水485.5ml中加入硝酸(60重量%)116.6重量份,然后加入硝酸铋457.9重量份并使其完全溶解而得到溶液,将该溶液加入至上述溶液中,并进行了搅拌混合。通过喷雾干燥法对该浆料进行干燥,将所得到的干燥粉体以最高温度440℃预煅烧6小时。相对于预煅烧粉体,添加5重量%的结晶纤维素,进行充分混合,然后通过转动造粒法,使用作为粘结剂的30重量%甘油溶液,在以二氧化硅、氧化铝作为主要成

分的直径4.5mm的惰性的球形载体上,以使得负载率达到50重量%的方式负载成型为球形。接着在550℃下进行4小时煅烧,得到了平均粒径5.2mm的球形的催化剂5。由投入的原料而计算出的催化剂为具有以下的原子比率的复合金属氧化物。

[0078] $d/a=3.0$ 、 $d/g=60$ 、 $a/g=20$ 、

[0079] Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:1.0:2.0:6.5:3.0:0.05

[0080] 催化剂6

[0081] 使七钼酸铵2000重量份完全溶解于加热至60℃的纯水7600重量份中。接着,使硝酸钾9.2重量份溶解于纯水104.1重量份中,并加入至上述溶液中。接着,使硝酸铁877.1重量份、硝酸钴1373.9重量份和硝酸镍768.6重量份溶解于加热至60℃的纯水1600.4ml中。在进行搅拌的同时缓慢地混合了这些溶液。接着在纯水631.1ml中加入硝酸(60重量%)151.6重量份,然后加入硝酸铋595.3重量份并使其完全溶解而得到溶液,将该溶液加入至上述溶液中,进行搅拌混合。通过喷雾干燥法对该浆料进行干燥,将所得到的干燥粉体以最高温度440℃预煅烧6小时。相对于预煅烧粉体,添加5重量%的结晶纤维素,进行充分混合,然后通过转动造粒法,使用作为粘结剂的30重量%甘油溶液,在以二氧化硅、氧化铝作为主要成分的直径4.5mm的惰性的球形载体上,以使得负载率达到50重量%的方式负载成型为球形。接着在530℃下进行4小时煅烧,得到了平均粒径5.2mm的球形的催化剂6。由投入的原料而计算出的催化剂为具有以下的原子比率的复合金属氧化物。

[0082] $d/a=2.2$ 、 $d/g=28$ 、 $a/g=13$ 、

[0083] Mo:Bi:Fe:Co:Ni:K=12:1.3:2.3:5.0:2.8:0.10

[0084] 实施例1

[0085] 使用催化剂1和催化剂2,实施丙烯的气相催化氧化反应,求出以丙烯转化率、丙烯醛收率(A)、丙烯酸收率(B)、有效收率(A+B)为代表的催化剂性能。在设置有外径3.2mm的热电偶保护管的、直径25.2mm的不锈钢制反应管的原料气体入口侧以使得填充长度达到1500mm的方式填充了催化剂1,在原料气体出口侧以使得填充长度达到2000mm的方式填充了上述催化剂2。对于原料气体而言,以丙烯空速(SV_0)165小时⁻¹从反应管入口导入丙烯7.4体积%、空气63.2体积%、水蒸气7.4体积%、氮气22.1体积%的混合气体,将气体出口侧压力调节至95kPaG,从而实施了丙烯的气相催化部分氧化反应。将从反应开始起至经过了约300小时时的丙烯转化率达到98%时的结果示于表1。

[0086] 实施例2

[0087] 使用催化剂3和催化剂4,实施丙烯的气相催化氧化反应,求出以丙烯转化率、丙烯醛收率(A)、丙烯酸收率(B)、有效收率(A+B)为代表的催化剂性能。在设置有外径6.0mm的热电偶保护管的、直径27.2mm的不锈钢制反应管的原料气体入口侧,以使得填充长度达到1200mm的方式填充了催化剂3,在原料气体出口侧以使得填充长度达到1700mm的方式填充了上述催化剂4。对于原料气体而言,以丙烯空速(SV_0)140小时⁻¹从反应管入口导入丙烯8.2体积%、空气64.0体积%、水蒸气24.4体积%、氮气3.4体积%的混合气体,将气体出口侧压力调节至80kPaG,从而实施了丙烯的气相催化部分氧化反应。将从反应开始起至经过了约300小时时的丙烯转化率达到98%时的结果示于表1。

[0088] 实施例3

[0089] 除了在实施例2中变更为催化剂3与催化剂4的稀释三层填充以外,以同样的方式

实施了丙烯的氧化反应。稀释三层填充是从气体入口侧至气体出口侧以上层、中层、下层的顺序使得催化剂浓度变高的方式进行填充。对于上层而言,以使得催化剂3的重量达到90重量%的方式用以二氧化硅、氧化铝作为主要成分的、平均粒径5.2mm的惰性物质进行稀释后,以使得填充长度达到650mm的方式进行填充,接着,对于中层而言,以将催化剂3的重量设定为100重量%并使得填充长度达到650mm的方式进行填充,最后,对于下层而言,以将催化剂4的重量设定为100重量%并使得填充长度达到1600mm的方式进行了填充。将从反应开始起至经过了约300小时时的丙烯转化率达到98%时的结果示于表1。

[0090] 比较例1

[0091] 除了将实施例1中的催化剂2变更为催化剂5以外,以同样的方式实施了丙烯的氧化反应。将从反应开始起至经过了约300小时时的丙烯转化率达到98%时的结果示于表1。

[0092] 比较例2

[0093] 除了将实施例2中的催化剂4变更为催化剂5以外,以同样的方式实施了丙烯的氧化反应。将从反应开始起至经过了约300小时时的丙烯转化率达到98%时的结果示于表1。

[0094] 比较例3

[0095] 除了在实施例2中变更为催化剂6的稀释三层填充以外,以同样的方式实施了丙烯的氧化反应。稀释三层填充是从气体入口侧至气体出口侧以上层、中层、下层的顺序使得催化剂浓度变高的方式进行填充。对于上层而言,以使得催化剂重量达到70重量%的方式用以二氧化硅、氧化铝作为主要成分的平均粒径5.2mm的惰性物质进行稀释后,以使得填充长度达到700mm的方式进行填充,接着,对于中层而言,以使得催化剂重量达到80重量%的方式用上述惰性物质进行稀释后,以使得填充长度达到700mm的方式进行填充,最后,对于下层而言,将催化剂重量设定为100重量%并以使得填充长度达到1500mm的方式进行了填充。将从反应开始起至经过了约300小时时的有效收率达到最大时的结果示于表1。需要说明的是,比较例3中,在以使得丙烯转化率达到98%的方式进行反应的情况下,热点温度变得过高,因此难以维持稳定的反应状态。

[0096] 表1

[0097]

	催化剂	反应浴温度℃	最大反应温度℃	有效收率(A+B) %
实施例1	催化剂1、催化剂2	326	421	90.7
实施例2	催化剂3、催化剂4	328	425	90.3
实施例3	催化剂3、催化剂4	327	393	90.4
比较例1	催化剂1、催化剂5	331	420	90.2
比较例2	催化剂3、催化剂5	326	406	90.0
比较例3	催化剂6	330	439	89.5

[0098] 有效收率=丙烯醛收率%+丙烯酸收率B%

[0099] 可见,通过使用本发明的技术,即使在高负荷的反应中,也能够将反应浴温度抑制得较低,并且能够在提高有效收率的同时长期稳定地得到目标产物。

[0100] 参考特定的实施方式详细地说明了本发明,但对于本领域技术人员而言显而易见的是,在不脱离本发明的精神与范围的情况下,可以进行各种变更和修正。

[0101] 需要说明的是,本申请基于2015年7月10日申请的日本专利申请(2015-138375),通过引用而援引其整体。另外,将所引用的所有参考作为整体并入本文。

[0102] 产业实用性

[0103] 本发明对于不饱和醛和/或不饱和羧酸的制造是有用的。