

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>



# [12] 发明专利申请公开说明书

C07C 47/22

C07C 45/35

C07C 57/05

C07C 51/21

[21] 申请号 200480000580.9

[43] 公开日 2005年11月16日

[11] 公开号 CN 1697803A

[22] 申请日 2004.12.13

[21] 申请号 200480000580.9

[30] 优先权

[32] 2004.5.19 [33] JP [31] 148875/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2004/018561 2004.12.13

[87] 国际公布

[85] 进入国家阶段日期 2005.1.27

[71] 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 矢田修平 川原裕记 长谷川幸弘

[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17页 附图4页

[54] 发明名称 (甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸的生产方法

[57] 摘要

本发明的目的在于提供一种通过气相催化氧化反应生产(甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸的方法,该法能平稳的完成热介质的温度控制,能有效地防止热点并易于处理。本发明的目的还在于提供一种设备。本发明使用无机盐作反应温度调节用热介质,在含氧气体下,进行丙烷、丙烯、异丁烯或(甲基)丙烯醛的气相催化氧化反应,生产(甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸的方法,其特征在于,设置在热介质加料器上的控制热介质供给及循环速度的调节阀的主体部和安装在该主体部上的旋转轴进行滑动密封的压盖部件材料是云母基材料。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种用于生产(甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸的方法, 该法使用无机盐作反应温度调节用热介质, 在含氧气体下, 进行丙烷、丙烯、异丁烯或(甲基)丙烯醛的气相催化氧化反应, 其特征在于, 设置在热介质加料器上的控制热介质供给及循环速度的调节阀的主体部和安装在该主体部上的旋转轴进行滑动密封的压盖部件材料是云母基材料, 并以这种方式完成滑动。  
5
2. 按权利要求1所述的生产(甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸的方法, 其中, 所述调节阀的压盖部件具有加热夹套的结构。
- 10 3. 按权利要求1或2所述的生产(甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸的方法, 其中, 所述调节阀的致动器在流体不流动的状态下具有0.2或以下的值[主体部分与固定其上的杆之间的滑动摩擦力]/[致动器产生的最大力]。
4. 按权利要求1所述的生产(甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸的方法, 其中, 所述无机盐是由53%质量的 $\text{KNO}_3$ (硝酸钾)、40%质量的 $\text{NaNO}_2$ (亚硝酸钠)、  
15 40%质量的 $\text{NaNO}_3$ (硝酸钠)组成。
5. 一种(甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸生产装置, 其特征在于, 该装置使用权利要求1~4中任一项所述的生产方法。

## (甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸的生产方法

## 5 技术领域

本发明涉及一种(甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸的生产方法。更具体地说,涉及一种使用分子氧,通过对丙烯、丙烷或异丁烯进行气相催化氧化而有效地生产(甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸的方法。

## 10 背景技术

通常生产(甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸的方法是,在复合氧化物催化剂的存在下,使用多管反应器和分子氧或含分子氧的气体,对丙烯、丙烷或异丁烯进行气相催化氧化反应。

15 专利参考文献1(JP-A-8-92147)公开了一种方法,其中用来除热的流体(以下称为“热介质”)的温度调整,是靠控制反应器的入口到出口的温差在2~10°C或以下,反应器主体中的热介质流与进入反应器的反应气体的流动方向平行流动,还使用折流板使热介质流曲流上升。

对于控制工业上高热值反应来说,控制反应温度的装置的方案特别缺乏。

## 20 专利参考文献1: JP-A-8-92147

## 本发明的公开

## 本发明要解决的问题

25 本发明的目的在于提供一种能极好的控制反应温度的装置,它是稳定操作气相催化氧化法而不使反应器的催化剂失活的基础,并且还提供一种使用这种装置生产(甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸的方法。

通常用于气相催化氧化法的多管反应器,是一种适合通过装有固体催化剂并允许其与原料接触的氧化反应来获得氧化产品的方法。

30 因为通常多管反应器中的大多数管道(管束)是垂直排列的,所以,工艺流体通过从上端或下端加入而形成上流或者下流。热介质也可以从上端或

下端进入反应器主体。也就是说, 1) 工艺流体向下流/热介质向下流的平行流系统, 2) 工艺流体向上流/热介质向上流的平行流系统, 3) 工艺流体向上流/热介质向下流的逆流系统和 4) 工艺流体向下流/热介质向上流的逆流系统。

5 在这样的一种多管反应器中, 可以通过围绕反应管束的外侧(主体侧)的可控温度的热介质循环, 保持反应必须的温度, 同时, 通过进行工艺流体(一种气相催化氧化反应时的工艺气体)与热介质间的热交换, 即类似于常用于化学工厂的热交换器, 可以防止由于工艺流体的温度过高而引起管内催化剂的毁坏或失活。

10 然而, 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进行丙烯、丙烷或异丁烯的气相催化氧化反应生产时, 气相催化氧化反应的反应热是如此的高, 以至于许多出现问题的情况是由于传统、已知、可接受的装置内温度控制不够引起的, 甚至使用精密设计的催化剂时, 如由于催化剂层特定位置的温度过高而使催化剂毁坏, 由于超过催化剂可接受的  
15 温度而引起反应失控, 或者催化剂变得不适用。

情况之一是作为工业装置基础的反应管束外侧(主体侧)的热介质温度, 没有调整到预定值。

通常应当进行由于吸收反应热而使温度升高的热介质的冷却, 调整至  
20 预定温度, 再循环至反应器中, 但是, 在(甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸和分子氧或含分子氧气体的原料情况时, 为了防止如上催化剂层的反应失控, 通常靠选择热介质的种类和数量来实现这种循环, 以使热介质的热容量变得特别大, 由此把反应器的入口到出口间的温差(反应热的吸热步骤后)控制在  $1\sim 3^{\circ}\text{C}$  的水平上。

25 为了校正大量热介质的这样一种微小的温差, 一般使用热交换器, 由于温度的条件, 经常使用硝酸盐的混合物(硝酸钾)作为使用的热介质, 但是因为硝酸钾的熔点高, 因此易于固化, 招致用于温度控制中的阀操作失灵, 致使精密温度控制困难, 并且在一些情况下还引发反应失控(尽管设计了催化剂和能防止反应失控的反应器结构)。

30 考虑上述实际情况后提出本发明, 其目的在于提供一种通过在分子氧或含分子氧气体下, 进行(甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸原料的气相催化氧化反应的方法, 该法是一种工业的生产方法, 其中通过平稳而精确地控制热

介质的温度，由此能有效地防止热点(活性点)的形成，在保持其质量的同时能稳定地生产所关心的产品，本发明的目的还在于提供一种生产所述产品的装置。

5 本发明者发现了一种方法，该法在用于生产(甲基)丙烯酸或诸如此类的氧化反应器中使用热介质，可排除安装在所用管道上阀的操作故障，由此有利于热介质的温度控制或热介质的处理以及防止各种反应的失效。

#### 解决问题的方法

本发明的目的通过下列方法来完成。

10 (1) 一种生产(甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸的方法，该法使用无机盐作反应温度调节热介质，在含氧气体下，进行丙烷、丙烯、异丁烯或(甲基)丙烯醛的气相催化氧化反应，其特征在于，设置在热介质加料器上的控制热介质供给及循环速度的调节阀的主体部和安装在该主体部上的旋转轴进行滑动密封的压盖部件材料是云母基材料，它们以这样的方式完成了滑动。

15 (2) 按照前述(1)生产(甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸的方法，其中前述调节阀的压盖部分具有加热套的结构。

(3) 按照前述(1)或(2)生产(甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸的方法，其中前述调节阀的致动器，在液体不流动的状态下，其[主体部分与固定其上的杆之间的滑动摩擦力]/[致动器产生的最大力]的值为0.2或以下。

20 (4) 按照前述(1)生产(甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸的方法，其中前述无机盐是由53%质量 $\text{KNO}_3$ (硝酸钾)、40%质量 $\text{NaNO}_2$ (亚硝酸钠)和7%质量 $\text{NaNO}_3$ (硝酸钠)组成的硝酸盐混合物。

(5) 用于前述(1)~(4)中任意一种所描述的生产方法中的(甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸的生产装置。

25

#### 发明的优点

用于生产(甲基)丙烯酸等的本发明方法，其特征在于，安装在氧化反应器中的热介质管道上的阀使用云母，用于生产(甲基)丙烯醛和/或(甲基)丙烯酸。通过本发明的生产方法，可以排除阀门的操作故障，使热介质的温度控制或热介质的处理变得容易，所以，使稳定而高质量地生产变成可能。

30

### 附图说明

[图 1]是用于本发明气相催化氧化方法的多管热交换器型反应器的具体实施方式。

5 [图 2]是用于本发明气相催化氧化方法的多管热交换器型反应器的另一具体实施方式。

[图 3]是用于本发明的多管热交换型反应器和热交换器系统的具体实施方式。

[图 4]是用于本发明的多管热交换型反应器和热交换器系统的另一具体实施方式。

10 [图 5]是用于本发明热介质循环-温度控制系统中的调节阀实例的方块图。

### 参考号数和标记的说明

15 参考号数 1b 和 1c 是反应管，2 是反应器，3a 和 3b 是环形导管，4a 是产品出料口，4b 是原料的进料口，5a 和 5b 是管板，6a 和 6b 是多孔折流板，7 是循环泵，8a 是热介质进料管，8b 是热介质出料管，9 是中间管板，10 是挡热板，15 是温度计，20 是热交换器和 21 是控制阀。

### 实施本发明的最佳方式

20 下面将详细地描述本发明。

本发明是一种适于生产(甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸等的气相催化氧化方法，其特征在于，设计一种阀门，它安装在进行气相催化氧化的反应器中的处理热介质的管道上。

25 按照本说明书，来自丙烯或丙烷的丙烯酸和来自异丁烯的甲基丙烯酸，通常皆表示(甲基)丙烯酸。

反应器的类型或是流动床型，或是固定床型，但是固定床型多管反应器是理想的。

生产(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸的细节说明如下。

### [反应系统]

30 工业化的(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸生产方法的典型实例，包括下面将要描述的一次通过系统、未反应的丙烯循环系统和废气再循环系统，包

括这三种系统的反应体系在本发明中没有限制。

(1) 一次通过系统:

这种系统是一种在前段反应中使丙烯、空气和蒸汽混合、进料和大部分转化成(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸, 并且把出口气体和反应物不分离地送入后段反应的方法。在这种情况下, 除了前段出口气体外, 一般的方法是把后段反应中进行反应所必须的空气和蒸汽供给后段反应。

(2) 未反应丙烯循环系统:

这种系统是把从后段反应获得的含(甲基)丙烯酸的反应产物气体, 送入(甲基)丙烯酸的收集装置, (甲基)丙烯酸在该装置中作为水溶液收集, 并且使该收集装置侧含有的未反应的丙烯的部分废气送入前段反应, 使未反应的丙烯一部分进行再循环的方法。

(3) 废气循环系统:

这种系统是把从后段反应获得的含(甲基)丙烯酸的反应产物气体送入丙烯酸收集装置, (甲基)丙烯酸作为含水溶液收集, 使收集装置侧的全部废气通过燃烧氧化, 使其中所含的未反应丙烯等大部分转化成二氧化碳和水, 并把所获得的燃烧废气一部分加到前段反应的方法。

按照本发明, “工艺气体”指的是与气相催化氧化反应有关的一些气体, 如作为原料气被氧化物质、含分子态氧气体、所获得的产物等。

20 [原料气的组成]

作为原料气的丙烯、丙烷或异丁烯和/或(甲基)丙烯醛、含分子态氧气体和蒸汽的混合气, 主要送入用于气相催化氧化的多管反应器。

按照本发明, 混合气中的丙烯、丙烷或异丁烯的浓度, 为6~10%摩尔, 按每摩尔丙烯、丙烷或异丁烯, 氧为1.5~2.5摩尔, 而蒸汽为0.8~5摩尔。引入的原料气分别进入反应管, 流过反应管, 并在有关的氧化催化剂存在下反应。

[多管反应器]

使用固定床型多管反应器的气相催化氧化反应, 是一种在复合氧化物催化剂存在下广泛使用分子态氧或含分子态氧的气体, 从丙烯或异丁烯生产(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸的方法。

按照本发明，通常固定床型多管反应器是工业上使用的一种反应器，并且没有特殊的限制。

例如，有一种反应器，它包括具有原料进料口和产品出料口的筒形反应器主体；两个或多个安装在筒形反应器主体的圆柱表面上用来使热介质引入或排放的进出筒形反应器主体的环状导管；相互连接两个或更多个循环导管的循环装置；两个或多个为两个或多个反应器的管板所包含并盛有催化剂的反应管；以及两个或多个用来改变引入反应器主体的热介质方向，全部都在反应管的垂直方向上安装的折流板。

另外，生产(甲基)丙烯醛和(甲基)丙烯酸的本发明方法，是一种适合于含分子态氧的气体氧化被氧化物的气相催化氧化法，并且是一种在所述反应管中填充 Mo-Bi 基催化剂和/或 Mo-V-基催化剂进行气相催化氧化的方法。

下面将基于图 1、图 2 和图 5 说明本发明的具体实施方式。

图 1 表明用于本发明气相催化氧化法的典型具体实施方式的多管热交换器型反应器。图 1 中，反应管 1b 和 1c 固定到管板 5a 和 5b 上，并配置在多管反应器的主体 2 上。作为反应原料气入口的原料进料口或作为产品出口的产品出料口的开口 4a 或 4b，安装在主体 2 的顶部和底部，依工艺气体下流还是上流而定，一个开口为原料进料口，而另一个则为产品出料口。由于反应器主体里面的热介质的流动方向，是用向上的流体箭头示于图 1 中的，所以当工艺气体与热介质流逆流时，开口 4b 则是原料进料口。然而，工艺气体的流动方向可以是任意的方向。用于引入热介质的循环导管 3a 被安装在反应器主体 2 的圆柱表面。由热介质循环泵 7 加压的热介质，在反应器主体 2 里面从循环导管 3a 向上流动，然后，由循环导管 3b 经由其流动方向转动返回循环泵 7，这是由于在围绕反应器主体 2 的中心部分具有两个或多个多孔折流板 6a 和在周边部分和反应器主体间具有开口的多孔折流板 6b 更迭排列的结果。吸收反应热的部分热介质，流经安装在循环泵 7 顶部的热介质出料管线 8b，再由热介质进料管线 8a 引入反应器，由热交换器(见图 3)进行冷却。热介质温度的调节，是通过控制来自热介质进料管线 8a 所供应的循环热介质的温度或流速，通过检测温度计 14 和根据温度信息来完成的。

虽然取决于所使用的催化剂的性能，但热介质温度的控制方式是，使



介于热介质进料管线 8a 和热介质出料管线 8b 间的热介质温差为 1~10℃，优选 2~6℃。

为了使热介质流速的周向分布降至最低，理想的是把电流板(图中未画出)安装在循环导管 3a 和 3b 内的主体板部分上。多孔板，一种具有狭缝或诸如此类的板用作电流板，通过改变多孔板的开口面积或狭缝间隙的方式进行调整，以便热介质以相同的流速从全部圆周流入。循环导管(3a，优选 3b)中的温度可以通过安装的两个或以上的温度计 15 检测。

安装在反应器主体 2 中的折流板的数量没有特殊的限制，但是理想的是安装 3 块折流板(两块 6a 型的，一块 6b 型的)。借助于这些折流板的存在，使热介质的上流扰动，以至于它相对于反应管的管轴方向转向横向，热介质从其周围部分集中到反应器主体的中心部分，通过折流板 6a 开口部分的转动方向转向圆周部分，再达到主体 2 的外筒。热介质再次通过折流板 6b 的周边转动方向集中到中心部分，折流板 6a 的开口部分上升，沿着反应器主体 2 的上管板 5a 转向外周，经过循环导管 3b 在泵中循环。

按照该具体实施方式，把温度计 11 插入安装在反应器的至少一个反应管中，并且向反应器外面输送信号，记录催化剂层反应管轴向的温度分布。把一根或两根或多根温度计插入反应管，通过其中的一根温度计沿管的轴向测量 5~20 个点的温度。

对于本发明的折流板没有特殊的限制，只要它们在围绕反应器主体的中心部分具有开口部分，折流板在主体的外周部分和主体外筒间具有开口，以及热介质分别在开口部分上转变其方向，防止热介质的旁流和改变其流速的结构即可，而其形状的典型实例包括链段型碎盘折流板、圆盘式折流板等。

图 2 表示用于本发明气相催化氧化方法的另一典型具体实施方式的多管热交换型反应器。图 2 中，与图 1 同样的部件使用图 1 所述的号数。

图 2 所示的反应器是一具体实施方式，其中，示于图 1 的反应器主体 2 被中间管板 9 分开，在本发明中还包括使用这种反应器的方法。使不同的热介质在不同的温度下循环并控制在分开的区域内。在图 2 中，热介质的流动方向按箭头向上流。原料气既可以从开口 4a 也可以从开口 4b 进料，然而，理想的是与热介质流逆流。在这种情况下，开口 4b 是原料进料口，而从开口 4b 供应的原料气在反应器的反应管中依次经历反应过程。

图 2 所示的多管反应器，用中间管板 9 分开的反应器顶部和底部(A 和 B)，存在不同温度的热介质。每个反应管的内侧被分成的情况是，1)填充完全相同的催化剂，通过改变原料气入口和反应管出口的温度来完成反应；2)在原料气入口填充催化剂，但为了快速冷却反应产品，催化剂不填充在出口以便形成空管，或者在此填充没有活性的惰性物质；3)在原料气入口处和出口处填充不同的催化剂，但为了快速冷却反应产物，不把催化剂填充在它们的中间以便形成空管，或者在此填充没有活性的惰性物质。

例如，把丙烯、丙烷或异丁烯，作为与含分子氧气体的混合气从作为原料加料口的开口 4b，供应至示于本发明图 2 中的多管反应器中，首先在前段反应(表示反应管的 A 区，有时称为“前段部分”)的第一段转化成(甲基)丙烯醛，再于后段反应(表示反应管的 B 区，有时称为“后段部分”)的第二段上通过丙烯醛的氧化生产(甲基)丙烯酸。在反应管的第一段部分和二段部分填充不同的催化剂，分别控制在不同温度的优化条件下完成反应。理想的是把与反应无关的惰性物质填充在位于反应管的前段部分和后段部分之间的中间管板 9。

当前段部分和后段部分间的温差超过 100°C 时，理想的是在中间管板 9 的上方或下方约 10cm 的部位上，使用两块或多块挡热板以防止热转移。

尽管根据图 1 和 图 2 中的箭头是上流来描述热介质在反应器主体中的流动方向，但在本发明中相反方向也是可能的。以热介质循环流的决定性方向中，必须避免气体在反应器主体 2 的顶端和循环泵 7 中存在的现象，所述氮气等惰性气体被带入热介质流中。在热介质是上流时(图 1)，当气体被带入循环泵的顶端时，会在循环泵 7 中发现气穴现象，在最坏情况下会引起泵的损坏。当热介质是下流时，也会在反应器主体的顶部出现气体的带入现象，以至于在主体的顶部和不被热介质冷却的反应管顶部，形成气相的停滞部分。

为了防止气体的滞流，必须通过安装脱气管线，用热介质替代气层中的气体，为此目的，借助于提高热介质进料管线 8a 的热介质的压力，并把热介质出料管线 8b 安装在尽可能高的位置上。理想的是至少把热介质出料管线安装在管板 5a 的顶部上。

当使用图 1 所示的多管反应器作为含分子态氧气体，氧化丙烯、丙烷或异丁烯的多管反应器和工艺气体是下流时，也就是说，当从 4b 供应原料

气和从 4a 放出产品时, 作为所关心的产品(甲基)丙烯醛具有高浓度, 并且在反应器的产品出料口 4a 的周围由反应热加热, 致使工艺气体的温度升高。因此, 理想的是把热交换器安装在图 1 反应器中或 4a 之后的位置上, 以便工艺气体能充分地冷却, 且(甲基)丙烯醛不发生自动氧化反应。

5       另外, 当使用图 2 所示的多管反应器和工艺气体是下流时, 也就是说, 当原料气从 4b 供应而产品从 4a 出料时, 作为所关心的产品(甲基)丙烯醛具有高浓度, 并且在作为第一段(反应管的 A 区)的反应结束点的中间管板 9 的周围, 由反应热加热, 致使工艺气体的温度升高。当仅在第一段(反应管的 A 区: 5a-6a-6b-6a-9)中填充催化剂时, 在反应管 1b 和 1c 的第二段(反应管 B 10 区: 介于 9 和 5b 之间)中的反应在活性上没有提高, 致使工艺气体被在主体一侧面室内流动的热介质冷却, 并且(甲基)丙烯醛不会发生自动-氧化反应。在这种情况下, 在反应管 1b 和 1c 的 B 区(介于 9 和 5b 之间)内不填充催化剂以形成空管, 或者把不具反应活性的固体填充在其中。后者对于改进传热特性是理想的。

15       当不同的催化剂被填充在图 2 所示多管反应器的第一段(反应管的 A 区: 5a-6a-6b-6a-9)和第二段(反应管的 B 区: 9-6a' -6b' -6a' -5b)中时, (甲基)丙烯醛在第一段从丙烯、丙烷或异丁烯获得, 而(甲基)丙烯酸在第二段获得, 第一段的催化剂层温度比第二段催化剂层的温度高。因为在第一段(6a-9) 20 的反应结束点周围和第二段(9-6a') 的反应结束点周围的温度变高, 理想的是反应不在这样的湿度下进行, 以便工艺气体被主体-侧面室内流动的热介质冷却, 而(甲基)丙烯醛不产生自动-氧化反应。在这种情况下, 不填充催化剂的部分被安装在中间管板 9(在反应管 1b 和 1c 的 6a-9-6a' 当中)以形成空管, 或者在其中填充不具反应活性的固体。后者对于改进传热特性是理想的。

25

#### [反应管的直径]

尽管随反应管中的反应热数量和催化剂的粒径而定, 但是多管反应器的反应管内径一般为 10~50mm, 优选 20~30mm。当反应管内径过小时, 填充的催化剂数量减少, 以至于向反应器供应必要量的催化剂所需要的反 30 应管数量增加, 这样就显示出反应器生产成本等经济效益变坏的倾向。另一方面, 当反应管内径过大时, 给除热效率带来变坏的倾向。

### [热介质与传热系数]

作为供应至反应器主体侧面的热介质，可以使用硝酸盐(下文有时称作“硝酸钾”)、苯基醚有机液体或诸如此类的混合物。按本发明，硝酸盐的混合物被认为是热介质的特别理想的物体。

硝酸钾的组合物例子是，53%质量的  $\text{KNO}_3$ (硝酸钾)、40%质量的  $\text{NaNO}_2$ (亚硝酸钠)和 7%质量的  $\text{NaNO}_3$ (硝酸钠)。当制成不同重量的组合物时，混合物的熔点将发生变化。硝酸钾组合物的可接受范围取决于其用途的温度条件。

10 理想的是使用纯度按  $\text{KNO}_3$ (硝酸钾)、 $\text{NaNO}_2$ (亚硝酸钠)和  $\text{NaNO}_3$ (硝酸钠)计为 95%质量或以上纯度的工业产品。当纯度低于 95%质量时，会引起大幅度偏离所述混合物熔点的倾向。

反应管中的反应热由热介质流除去。从热介质引入用的循环导管(例如，图 1 的 3a)引入反应器主体内的热介质，具有从反应器的边缘部分流向中心部分的区域和在中心部分颠倒其流动方向的区域，在这些区域内热量移出效果有很大的变化。当热介质的流动方向和反应管的管轴方向彼此成直角时，传热系数为  $1000 \sim 2000 \text{ W/m}^2\text{C}$ 。当热介质的流动方向和反应管的管轴方向彼此不成直角时，传热系数取决于流速和流动方向，但一般为  $100 \sim 300 \text{ W/m}^2\text{C}$ 。

20 由于反应管内的催化剂层的传热系数取决于原料气的流速，一般约为  $100 \text{ W/m}^2\text{C}$ ，故传热的速度-测定段是在管内的气相传热。当热介质流与反应管轴成直角时，管外的传热阻力约为管内气体的  $1/10 \sim 1/20$ ，致使热介质的流速变化对整个传热阻力的影响是很小的。然而，当热介质流与反应管轴平行时，传热系数在反应管内外总是一样的，以至于通过去热的传热系数受热介质的流动条件极大的影响。例如，当管外热介质的传热阻力为  $100 \text{ W/m}^2\text{C}$  时，整个传热系数减半，当管外的传热阻力变化一半时，则对整个传热系数产生影响。

### [催化剂]

30 作为通过气相催化氧化反应生产(甲基)丙烯醛或(甲基)丙烯酸时使用的催化剂，它们是用于从烯烃到不饱和醛或不饱和酸的前段反应中的催化剂，

和用于从不饱和醛到不饱和酸的后段反应中的催化剂，可以把它们用到按照本发明的各个反应中。

由下列组成式(I)表示的化合物，可以作为用于前段反应中的 Mo-Bi-基复合氧化物催化剂的例子举出。

5 组成式(I):  $\text{Mo}_a\text{W}_b\text{Bi}_c\text{Fe}_d\text{A}_e\text{B}_f\text{C}_g\text{D}_h\text{E}_i\text{O}_x$

在该组成式(I)中，Mo 是钼，W 是钨，Bi 是铋，Fe 是铁，A 是选自镍和钴中的至少一种元素，B 是选自钠、钾、铷、铯和铊中的至少一种元素，C 是选自碱土金属中的至少一种元素，D 是选自磷、砷、锑、锡、铋、铅、铌、锰、砷、硼和锌中的至少一种元素，E 是选自硅、铝、钛和锆中的至少一种元素，而 O 是氧。符号 a、b、c、d、e、f、g、h、i 和 x 分别表示 Mo、W、Bi、Fe、A、B、C、D、E 和 O 的原子比，当 a 为 2，b 为 0~10，c 为 0~10(优选 0.1~10)，d 为 1~10(优选 0.1~10)，e 为 0~15，f 为 0~10(优选 0.001~10)，g 为 0~10，h 为 0~4，I 为 0~30，和 x 是由各种元素的氧化态所测定的值。

15 下列组成式(II)所表示的化合物可以作为用于后段反应中的 Mo-V-基复合氧化物催化剂的例子举出。

组成式(II):  $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{W}_c\text{Cu}_d\text{X}_e\text{Y}_f\text{O}_g$

在组成式(II)中，Mo 是钼，V 是钒，W 是钨，Cu 是铜，X 是选自 Mg、Ca、Sr 和 Ba 中的至少一种元素，Y 是选自 Ti、Zr、Ce、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Nb、Sn、Sb、Pb 和 Bi 中的至少一种元素，和 O 是氧。符号 a、b、c、d、e、f 和 g 分别表示 Mo、V、W、Cu、X、Y 和 O 的原子比，当 a 为 12，b 为 0~14，c 为 0~12，d 为 0~6，e 为 0~3，f 为 0~3，和 g 为通过各种元素的氧化态所测定的值。

25 上述催化剂可通过例如 JP-A-63-54942、JP-B-6-13096、JP-B-6-38918 等公开的方法生产。

上述催化剂是挤压成型或片压成型的催化剂，或者把含催化剂成分的复合氧化物负载于惰性载体如碳化硅、氧化铝、氧化锆、氧化钛等上制成负载催化剂。

30 对于催化剂的形状没有特殊的限制，其实例包括球状、柱状、星型的、环型的、无定形等。

### [稀释剂]

上述催化剂也可以通过与作为稀释剂的惰性物质混合使用。

对惰性物质没有特殊的限制，只要这些物质在上述反应条件下稳定，并且与原料物质和产品没有反应能力即可，作为催化剂载体使用的物质有  
5 氧化铝、碳化硅、二氧化硅、氧化锆、氧化钛等。

另外，类似于催化剂的情况，对其形状没有特殊的限制，它可以是任何形状，如球状、柱状、圆筒状、星型、环型、小片状、针状、无定形等。尺寸是由反应管直径和压力损失确定的。

### 10 [催化剂与稀释剂的混合]

确定作为稀释剂的惰性物质的使用量，以便能获得所关心的催化剂活性。例如，在围绕原料气入口的填料中，或类似于为了控制反应管中的放热而降低催化剂活性的地方，可以提高惰性物质的使用量，或者在围绕反应器出口，或类似于提高催化剂活性的地方，可以减少惰性物质的使用量。

15 另一种方法是，催化剂和稀释剂可以预定比例混合，再于反应管中填充一层。

在采用两层填料的方法中，可以使用0.3~0.7比例的惰性物质颗粒作为催化剂，该催化剂在反应管的原料气入口具有高惰性物质颗粒比，并且通过填充如此低比例的催化剂或者在反应管的出口不稀释，则可以使用比例  
20 为0~0.5的惰性物质颗粒。

对在固定床多管反应器的管轴方向上建立的多个催化剂层没有特殊的限制，但一般为1~10层。当催化剂层的数量过多时，催化剂的填充工作需要巨大的劳动。可根据催化剂的种类、催化剂层的数量、反应条件等确定各催化剂层的高度。

25

### [调节热介质温度的方法]

按照本发明，对热介质温度的调节方法没有特殊的限制。

例如，按照图3所示反应器和热交换器系统的实例，调节热介质的温度，即通过图3的热交换器20，采用热介质出料管线8b，从反应器循环泵  
30 7顶端，把热介质一部分或全部取出、冷却，经过冷却的热介质，经过反应器热介质进料管线8a，将其循环返回反应器系统。取出的热介质质量，通过

控制阀 21 调整到合适的量。作为另一个具体实施方式,如图 4 所示,通过安装在反应器的循环泵 7 底部的热介质出料管线 8b,把经过热交换的热介质,通过安装在循环泵 7 顶部的热介质进料管线 8a,循环返回至反应器系统。这些具体实施方式的选择,可以根据装置的条件、原料的条件等进行。

- 5 当热介质的温度由于热介质吸收了反应热而变高时,温度一般提高 1~10°C,优选 2~6°C,从催化剂保护的观点考虑,为的是避免热点(活性点)的形成。

对热交换器的类型没有特殊的限制。其说明性的例子包括立式固定板型、水平固定管板型、U 管型、双管型、螺旋管型、角滑轮型(angular block type)  
10 等。

尽管没有限制,但从耐热性、耐腐蚀性、经济效益等考虑,可以选择的材料例子包括碳钢、不锈钢等。

[安装在热介质的设备上或管道上的控制阀]

- 15 由于如上所述温差非常小(一般 1~10°C),所以,对于用来控制向热交换器供应热的热介质阀门数量来说,必须精密控制。另一方面,由于热介质是由高熔点物质组成的,所以,当受放热或传热影响而冷却时立即固化,致使阀的操作变得不稳定或者不可操作。

按照本发明,阀的压盖不能使用石墨基材料,而能使用云母基材料。  
20 当使用石墨基材料时,硝酸钾渗入压盖,由此造成操作失效。

另外,按照本发明,理想的是使用夹套结构,阀的压盖部件借助于这种结构可以受热。由此,可以防止热介质的固化,保证阀平稳操作很长的时间,使相当于温度和流速微小变化的精密控制成为可能。

- 25 另外,阀的致动器要采用足够大能量的装置。足够大能量指的是在流体不流动的状态下,具有[主体部分与固定其上的杆之间的滑动摩擦力]/[致动器产生的最大力]在 0.2 或以下的驱动力。更好的是 0.15 或以下。大于 0.2 的阀不足以完成精密控制。这是因为阀必须具有足够大的驱动力。

另外,在所述阀的情况下,必须进行操作前的操作检查(包括检验 1% 空隙时是否能准确地起作用),方法是在装置停止运转后放掉热介质(硝酸  
30 钾)(例如,年周期保养或诸如此类),装置冷却后将其除出,检查里面。

特别是在这样的装置系统情况下,该系统只有一个热介质温度控制阀

安装在其热介质循环和温度控制系统中，当不良操作出现时，温度控制变得不可能，致使上述保养的严格实施和检查工作相当有用。

上述用于本发明气相催化氧化法装置的热介质循环和温度控制系统的控制阀特征的典型具体实施方式，将根据图 5 作进一步的说明。

5 图 5 是本发明热介质循环和温度控制系统中所用控制阀的实例的方块流程图。使用图 5 中球面状盘球阀作为一种控制阀的型式，然而有关控制阀的类型，除图 5 的球面状盘球阀外，可以是如球阀、球形阀、闸阀或蝶形阀。

10 图 5 中，A1 (主体)是凸缘型(图 5 的具体实施方式)或没有凸缘的嵌入型的阀主体。另外，通常碳钢、不锈钢等作为材料使用，但不限于此，并且从耐热性、耐腐蚀性、经济效益等观点考虑可以进行选择。

A2 (球形盘) 通过在阀主体内旋转约 90 度，起到调节流体压差的作用。在上述其它形式控制阀的情况下，球面状盘 A2 相对于流体的流动，具有在垂直方向滑动的形态。

15 为了完成控制阀的远距离控制，A3(致动器)接受来自控制室中控制表盘的电学或气体(空气、氮等)的信号，再转换该信号为驱动该阀至需要方向的力。其类型可以是筒式或隔膜式。由致动器转化的驱动力通过 A4(杆)转移至球形盘 A2，由此实现阀的功能。依据阀的类型，杆 A4 可以相对于轴向旋转，或者朝着轴方向滑动。A5(压盖填料)被嵌入杆 A4 和主体 A1 的密封  
20 中，并且按照本发明，作为耐热材料，通常不能使用石墨基材料，而是使用云母基材料。当耐热材料是石墨基材料时，所述材料要受到硝酸钾的腐蚀，以至于杆与压盖填料易于发生粘接，然而，使用云母基材料就可以被防止。用于本发明中的云母基材料一般是限定的云母基材料，即含碱金属的硅铝酸盐，和基于化学结构的，包括白云母、鳞云母、钠云母、钒铅矿、  
25 丝云母和类白云母、黑云母、金云母、含三价铁的黑云母、铁锂云母和类黑云母、slauconite、丝鳞石等，但是当用作装置的部件时，在大多数情况下不需要对它们进行鉴别，因为它们具有相似的性能，所以它们同样被称作云母。

30 另一方面，球形盘 A2 和主体 A1 间的空间，用 A7(座圈)固定 A6(密封环)密封。为了防止由于硝酸钾凝聚而产生的不良操作，使 A8(蒸汽夹套)与主体 A1 和压盖部件连接。理想的是把蒸汽夹套制成全套，但是当夹套的连



接由于阀的结构困难时，也可以制成半套。

另外，考虑热膨胀带来的变形，可以使用与主体材料相同的材料。具有高于热介质熔点的饱和温度的高压蒸汽，可以从 A9(蒸汽入口喷嘴)输送到蒸汽夹套，而冷凝水从 A10(蒸汽出口喷嘴)回收。

5

### 实施例

为了说明性地描述本发明，参照实施例和对比例详细地予以说明，然而不限于此。

#### 实施例 1

#### 10 <催化剂>

在加热下把 94 份重量的仲钼酸铋溶解在 400 份重量的纯水中后，在加热下把 7.2 份重量的硝酸铁、25 份重量硝酸钴和 38 份重量的硝酸镍溶解在 60 份重量的纯水中。这些溶液通过充分的搅拌混合起来。

15 然后，在加热下把 0.85 份重量的硼砂和 0.36 份重量的硝酸钾溶解在 40 份重量的纯水中，再加入到上述浆料中。下面，往其中加 64 份重量的颗粒状二氧化硅并搅拌。接着，把预先与 0.8 份重量的 Mg 化合的 58 份重量的碱式碳酸铋加到其中，并且在搅拌下混合，该浆料在加热下进行干燥，然后在空气中于 300℃ 加热处理 1 小时，使用模压机对所获得的颗粒固体进行片压，制成直径 5mm 和高度 4mm 的片，然后再经过 500℃ 焙烧 4 小时，获得催化  
20 剂。

如此获得的催化剂是 Mo-Bi-基复合氧化物的催化剂粉末，其组成比为 Mo(12)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)(氧的组成 x 是通过各金属的氧化态测定的值)。

在本例中，使用与图 1 所示相类似的多管反应器。

25 使用一种多管反应器，该反应器包含具有 10000 根不锈钢制反应管的反应器主体(内径为 4500mm)，各反应管的长度为 3.5m，内径为 27mm。反应管不排列在多孔盘型折流板 6a 的中心环状开口区域内，该折流板在靠近反应器主体的中心部分具有开口。折流板以这样的方式安装，使多孔盘型折流板 6a 在靠近反应器主体的中心部分具有开口，处在可以使开口介于圆  
30 周部分和反应器主体之间具的多孔盘型折流板 6b，变成 6a-6b-6a 同样间隙的顺序，并且各折流板的开口率为 18%。

用硝酸盐(硝酸钾)的熔融盐混合物作热介质,并且通过从反应器的底部进料而从反应器的顶部出料循环。

5 部分这种热介质从热介质进料管线 8b 中的一个出料,由图 5 所示结构的热交换器冷却,然后返回另外一个热介质进料管线 8a(见图 3)。出料量由安装在热介质进料管线系统(8b-热交换器-8a)中的控制阀(图 3 的 21,细节示于图 5)加以调节。进料至反应器的热介质的温度按此调节,并且用温度计测量温度(见图 1 的 15)。

10 控制阀 21 是一种压盖中使用云母(市售云母)填料的阀,该阀包括压盖,被蒸汽夹套覆盖,并且以这样的方式插入,使在液体不流动的状态下,其[主体部分和固定其上的杆间的滑动摩擦力]/[致动器产生的最大力]为 0.2。

操作开始时,要验明阀的操作状态,并且进一步证明控制是在 1% 间隙。

当催化剂填充至各反应管时,上述前段催化剂是在通过与直径 5mm 且没有催化活性的二氧化硅制的球进行混合来调节催化剂活性能力后使用的,并且从反应管入口装入,以使催化剂活性比为 0.5、0.7 和 1。

15 原料气以与热介质逆流系统方式从反应器的顶部加入,由 9% 丙烯摩尔浓度,1.9% 分子氧摩尔浓度,9% 水摩尔浓度和 80.1% 氮摩尔浓度组成的原料气,在表压 75kPa(kilopascal)下,以 12300Nm<sup>3</sup>/h 的速度进料。反应管内的温度分布通过插入在管轴方向上有 10 个测量点的温度计测量。

20 当调整热介质入口温度至 350°C 操作 1 周时,第一催化剂层显示 395°C 的最高反应峰温度,丙烯的转化率为 97%,丙烯醛和丙烯酸的总产率为 92%。作为反应温度,使用供给反应器的硝酸钾的温度。硝酸钾入口和出口的温度差为 3°C。

硝酸钾经由上述用来调节温度的控制阀送入热交换器,加以冷却并从 8a 返回反应系统。

25 用于温度调节的控制阀持续安全操作 1 年。

#### 比较例 1

30 除了压盖填料的材料是石墨碳外,通过与实施例 1 相同的方法,使用实施例 1 所用形式和操作机理相同的控制阀进行操作,并且在流体不流动的状态下,[主体部分与固定其上的杆之间的滑动摩擦力]/[致动器产生的最大力]值变成 0.4。操作开始后 2 个月出现了操作故障,因为调节硝酸钾的温

度困难，所以停止了操作。

#### 实施例 2

5 以与实施例 1 相同方式进行操作，只是改变了阀，致使在流体不流动的状态下，由压盖的滑动摩擦力/致动器产生的最大力为 0.06。控制阀的密封材料使用与实施例 1 相同的云母。

由于这种控制阀的操作显著的平稳，温度控制也能精确地进行，所以所述控制阀能连续操作 1 年。

10 尽管详细地并参照本发明专用的具体实施方描述了本发明，但是各种变更和改进方案，对于所属技术领域的技术人员来说是显而易见的，且不偏离本发明的精神和范围。

本申请基于 2004 年，5 月 19 日提出的日本专利申请(日本专利申请号 2004-148875)，在此全文引入作为参考。

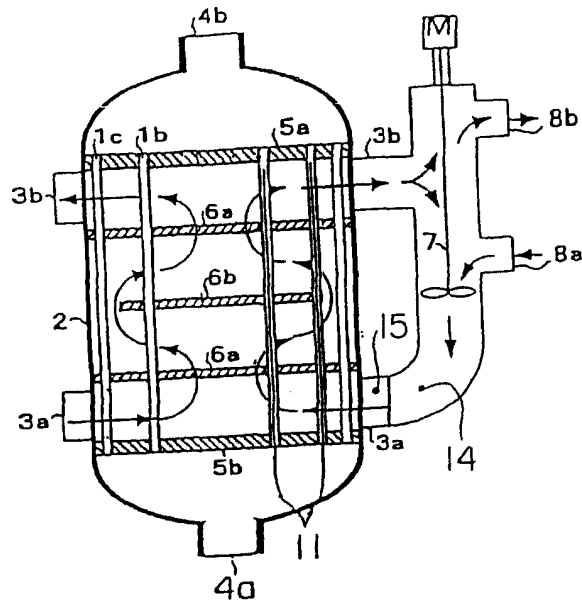


图 1

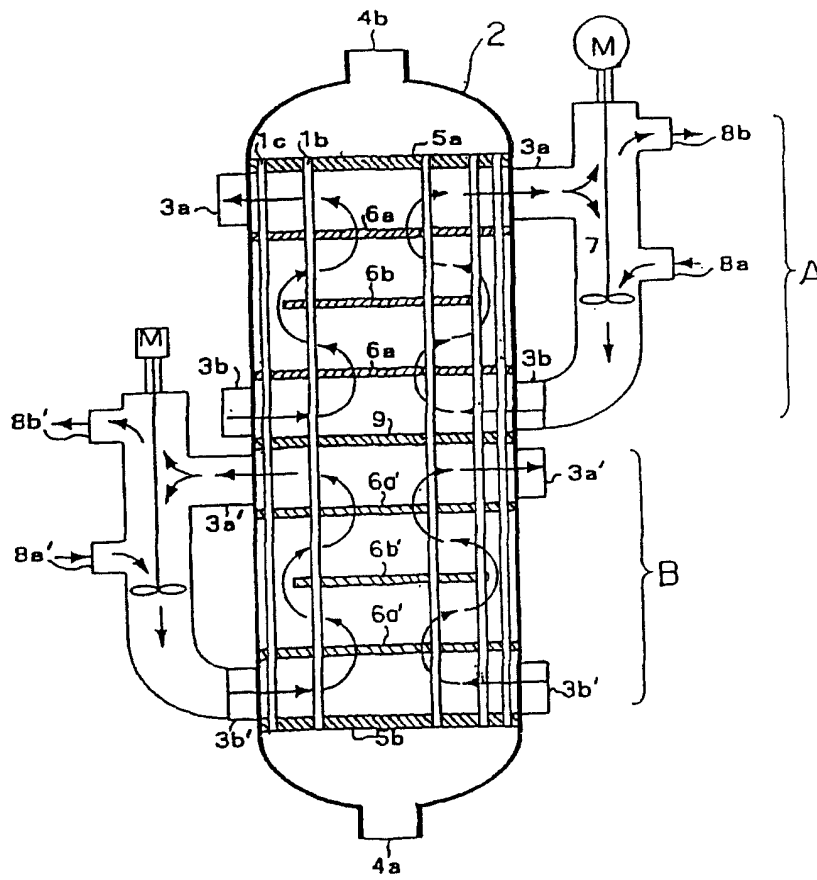


图 2

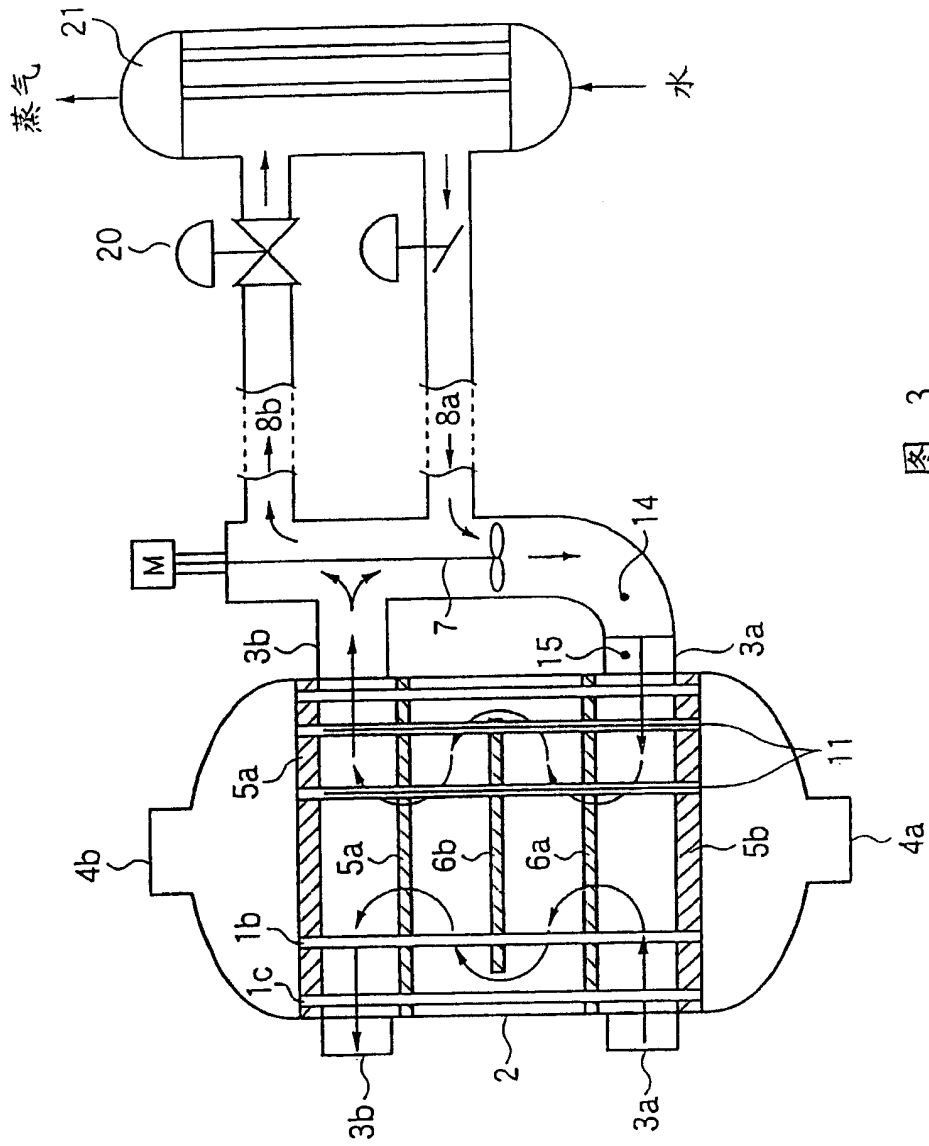


图 3

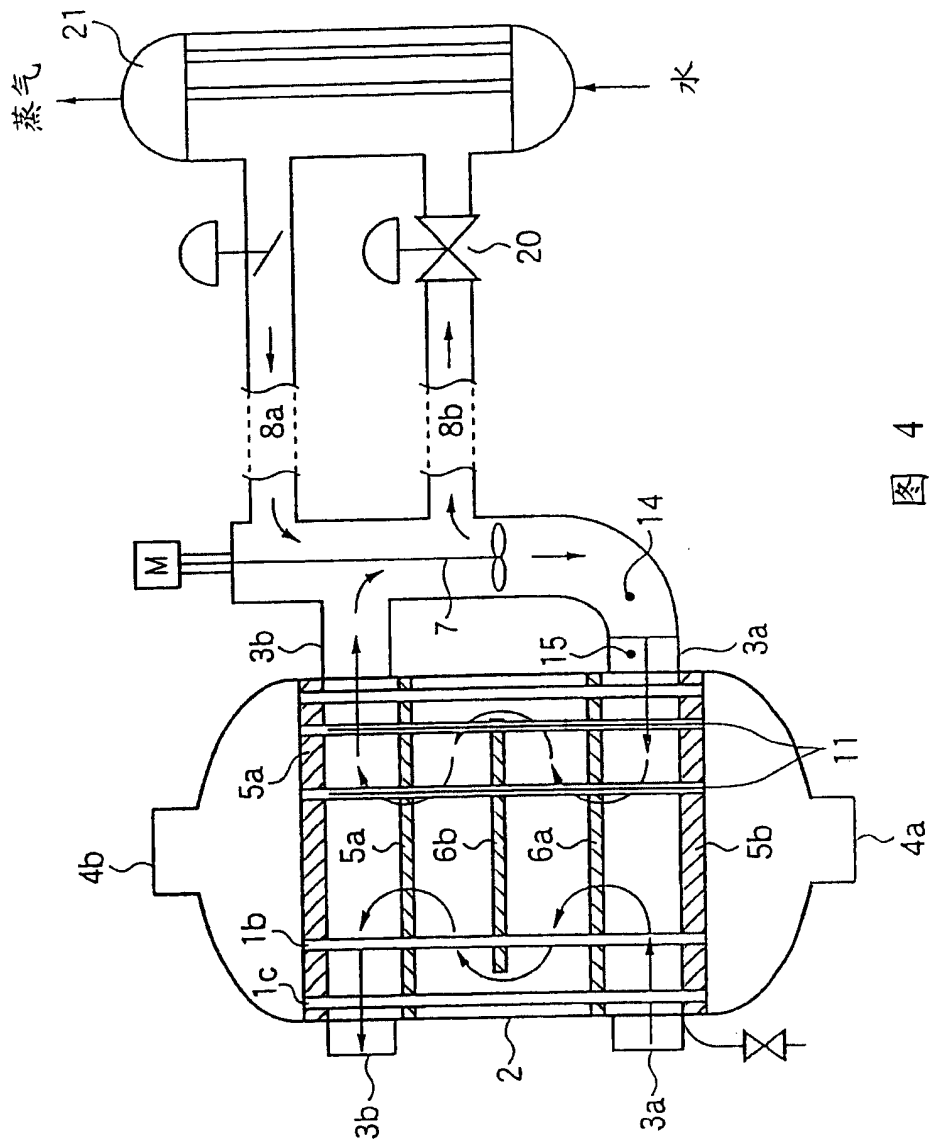


图 4

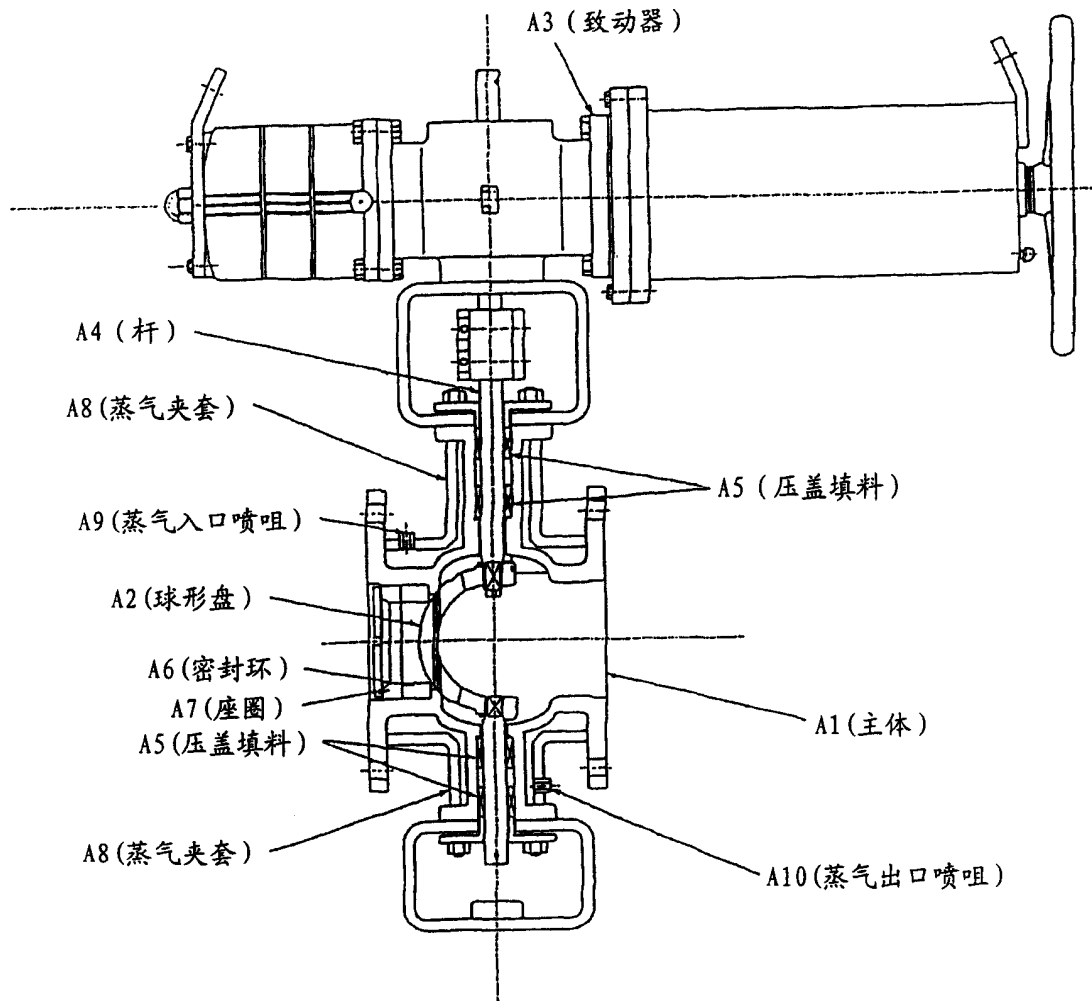


图 5