[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B01J 8/06 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02102099.X

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1291781C

[22] 申请日 2002.1.24 [21] 申请号 02102099.X

[30] 优先权

[32] 2001.1.25 [33] JP [31] 017064/2001

[73] 专利权人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

[72] 发明人 谷本道雄 羽柴秀人

审查员 秦士魁

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 陈 昕

权利要求书 4 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

固定床多管式反应器及其使用方法

[57] 摘要

提供一种在填充催化剂等固体粒状物用于制造各种物质时，可以长期稳定地制造目的产物的固定床多管式反应器及其使用方法。 其特征在于，在填充有固体粒状物的由多根并列配置的反应管构成的固定床多管式反应器中，使容量均一地计量，并以每升 30 秒以上的填充时间将固体粒状物填充到各反应管中。

1. 一种固定床多管式反应器的填充方法，其特征在于，在固定床多管式反应器中，使容量均一地计量，并以每升 30 秒以上的填充时间将固体粒状物填充到各反应管中，上述固体粒状物的填充是将上述反应管中由固体粒状物的填充所产生的压力降设定为平均压力降的 85～115%，将上述反应管中固体粒状物的填充层长设定为平均填充层长的 90～110%。

2. 权利要求 1 中所述的固定床多管式反应器的填充方法，其中，上述反应管的管径为 15～50 mm。

3. 权利要求 2 中所述的固定床多管式反应器的填充方法，其中，上述固体粒状物的粒径与上述管径之比为 0.1/1～0.5/1。

4. 权利要求 1 中所述的固定床多管式反应器的填充方法，其中，上述固体粒状物为选自下述（1）～（9）的催化剂中的任一种：

（1）含有银作为必要成分、用于乙烯气相氧化制备环氧乙烷的催化剂；

（2）含有钼、铋和铁作为必要成分、用于丙烯、异丁烯、叔丁醇和/或甲基叔丁基醚气相氧化制备（甲基）丙烯醛和（甲基）丙烯酸的催化剂；

（3）含有钼和钒作为必要成分、用于丙烯醛气相氧化制备丙烯酸的催化剂；

（4）含有钼和磷作为必要成分、用于甲基丙烯醛气相氧化制备甲基丙烯酸的催化剂；

（5）含有钒和钛作为必要成分、用于邻二甲苯和/或萘气相氧化制备邻苯二甲酸酐的催化剂；

（6）含有钼作为必要成分、用于苯气相氧化制备马来酸酐的催化剂；

（7）含有磷和钒作为必要成分、用于正丁烷气相氧化制备马来酸酐的催化剂；

（8）含有钼作为必要成分、用于丙烷气相氧化制备丙烯、丙烯醛和/或丙烯酸的催化剂；

（9）含有钒作为必要成分、用于1,2,4,5-四甲苯气相氧化制备1,2,4,5－苯四酸酐的催化剂。

5. 权利要求1中所述的固定床多管式反应器的填充方法，其中，上述填充时间为每升30秒以上，120秒以下。

6. 环氧乙烷的制备方法，其特征在于包括：用权利要求1记载的固定床多管式反应器的填充方法将含有银作为必要成分的固体粒状催化剂填充到固定床多管式反应器的各反应管中的工序，然后在上述固定床多管式反应器的各反应管中导入含有乙烯的含氧反应气体的工序，然后在上述固体粒状催化剂的存在下用气相将上述乙烯氧化来获得环氧乙烷的工序。

7.（甲基）丙烯醛和（甲基）丙烯酸的制备方法，其特征在于包括：用权利要求1记载的固定床多管式反应器的填充方法将含有钼、铋和铁作为必要成分的固体粒状催化剂填充到固定床多管式反应器的各反应管中的工序，然后在上述固定床多管式反应器的各反应管中导入含有丙烯、异丁烯、叔丁醇和/或甲基叔丁基醚的含氧反应气体的工序，然后在上述固体粒状催化剂的存在下用气相将上述丙烯、异丁烯、叔丁醇和/或甲基叔丁基醚氧化来获得（甲基）丙烯醛和（甲基）丙烯酸的工序。

8. 丙烯酸的制备方法，其特征在于包括：用权利要求1记载的固定床多管式反应器的填充方法将含有钼和钒作为必须成分的固体粒状催化剂填充到固定床多管式反应器的各反应管中的工序，然后在上述固定床多管式反应器的各反应管中导入含有丙烯醛的含氧反应气体的工序，然后在上述固体粒状催化剂的存在下用气相将上述丙烯醛氧化来获得丙烯酸的工序。

9. 甲基丙烯酸的制备方法，其特征在于包括：用权利要求1记载的固定床多管式反应器的填充方法将含有钼和磷作为必须成分的固体粒状催化剂填充到固定床多管式反应器的各反应管中的工序，然

后在上述固定床多管式反应器的各反应管中导入含有甲基丙烯醛的含氧反应气体的工序，然后在上述固体粒状催化剂的存在下用气相将上述甲基丙烯醛氧化来获得甲基丙烯酸的工序。

10. 邻苯二甲酸酐的制备方法，其特征在于包括：用权利要求 1 记载的固定床多管式反应器的填充方法将含有钒和钛作为必须成分的固体粒状催化剂填充到固定床多管式反应器的各反应管中的工序，然后在上述固定床多管式反应器的各反应管中导入含有邻二甲苯和/或萘的含氧反应气体的工序，然后在上述固体粒状催化剂的存在下用气相将上述邻二甲苯和/或萘氧化来获得邻苯二甲酸酐的工序。

11. 马来酸酐的制备方法，其特征在于包括：用权利要求 1 记载的固定床多管式反应器的填充方法将含有钼作为必须成分的固体粒状催化剂填充到固定床多管式反应器的各反应管中的工序，然后在上述固定床多管式反应器的各反应管中导入含有苯的含氧反应气体的工序，然后在上述固体粒状催化剂的存在下用气相将上述苯氧化来获得马来酸酐的工序。

12. 马来酸酐的制备方法，其特征在于包括：用权利要求 1 记载的固定床多管式反应器的填充方法将含有磷和钒作为必须成分的固体粒状催化剂填充到固定床多管式反应器的各反应管中的工序，然后在上述固定床多管式反应器的各反应管中导入含有正丁烷的含氧反应气体的工序，然后在上述固体粒状催化剂的存在下用气相将上述正丁烷氧化来获得马来酸酐的工序。

13. 丙烯、丙烯醛和/或丙烯酸的制备方法，其特征在于包括：用权利要求 1 记载的固定床多管式反应器的填充方法将含有钼作为必须成分的固体粒状催化剂填充到固定床多管式反应器的各反应管中的工序，然后在上述固定床多管式反应器的各反应管中导入含有丙烷的含氧反应气体的工序，然后在上述固体粒状催化剂的存在下用气相将上述丙烷氧化来获得丙烯、丙烯醛和/或丙烯酸的工序。

14. 1,2,4,5-苯四酸酐的制备方法，其特征在于包括：用权利要

求 1 记载的固定床多管式反应器的填充方法将含有钒作为必须成分的固体粒状催化剂填充到固定床多管式反应器的各反应管中的工序，然后在上述固定床多管式反应器的各反应管中导入含有 1，2，4，5－四甲基苯的含氧反应气体的工序，然后在上述固体粒状催化剂的存在下用气相将上述 1，2，4，5－四甲基苯氧化来获得 1,2,4,5-苯四酸酐的工序。

固定床多管式反应器及其使用方法

技术领域

本发明涉及一种填充固体粒状物的固定床多管式反应器及其使用方法。

现有技术

过去，关于催化剂等固体粒状物在固定床多管式反应器中的填充方法的申请有很多，例如，特开昭52－3579号公报中公开了一种向多管式反应器中填充催化剂时从各反应管的上端开口部插入线形钢的方法，另外，特开昭62－30545号公报中公开了一种在向多管式反应器中填充颗粒状催化剂时使空气从反应管下部流通的方法。进一步地，特开昭55－67325号公报和特开昭57－21928号公报中公开了关于在向多管式反应器中填充催化剂时使用的填充装置的方法。

发明所要解决的课题

采用上述的现有方法，由于可抑制催化剂填充时所产生的催化剂的破损和粉化，可以充分地获得所希望的催化剂填充结果，但在长期稳定地制造目的产物方面，还希望有进一步的改良。

因此，本发明的课题在于，提供一种在填充催化剂等固体粒状物用于制造各种物质时，能够长期稳定地制造目的产物的固定床多管式反应器及其使用方法。

解决课题的手段

本发明者们为了解决上述的课题，对于固定床多管式反应器的多数反应管中的固体粒状物、特别是催化剂的填充的设定条件、特别是对于各反应管内填充的催化剂量反复进行了精心的研究和实验。结果发现以下发明内容，从而完成本发明。

在将反应气体导入填充有催化剂的多管式反应器中来长期稳定地制造目的产物时，在使用固定床多管式反应器的工业规模的实施中，一

般地，反应管数可达到 3,000～30,000 根，理想的，各反应管中填充的催化剂等的填充量在各反应管之间必须是均一的，而且由催化剂等的填充所造成的各反应管的压力降在各反应管之间也必须是均一的。但是，工业用反应器在填充过程中，所必要的催化剂填充量可达数十吨，需要生产许多批。在制造这样多的催化剂的场合，每批生产的催化剂之间在物理条件例如形状、大小、密度等方面多少会产生一些差异，因此，一旦将其填充到多数的反应管中，则各反应管中填充的催化剂量以及各反应管的压力降有很大的变动，对所填充的催化剂量、即所填充的催化剂的层长以及压力降的调整就要花费大量的时间和劳力。

因此，本发明的这种固定床多管式反应器是一种将许多填充有固体粒状物的反应管并列配置而形成的固定床多管式反应器，其特征是，容量可均一地计量，而且可在每升 30 秒以上的填充时间内将固体粒状物填充到各反应管中。

本发明的这种固定床多管式反应器的使用方法是使用上述本发明的固定床多管式来制造各种物质的方法。

发明的实施方案

作为本发明中使用的固体粒状物没有特别的限定，可以举出例如催化剂、惰性物质等。

作为上述催化剂没有特别的限定，可以使用公知的催化剂，可以举出例如下述（1）～（10）等。

（1）含有银作为必要成分、用于乙烯气相氧化制备环氧乙烷的催化剂（特开昭 63－116743 号公报、特开昭 62－4444 号公报、特开平 5－329368 号公报、特表平 10－510212 号公报、特开平 5－84440 号公报等）。

（2）含有钼、铋和铁作为必要成分、用于丙烯、异丁烯、叔丁醇和/或甲基叔丁基醚气相氧化制备（甲基）丙烯醛和（甲基）丙烯酸的催化剂（特开昭 50－13308 号公报、特开昭 64－56634 号公报、特公昭 56－52013 号公报、特公昭 56－23969 号公报、特开昭 59－76541 号公报等）。

（3）含有钼和钒作为必要成分、用于丙烯醛气相氧化制备丙烯酸的催化剂（特公昭 49－11371 号公报、特开昭 52－85091 号公报、特开平 6－279030 号公报、特开平 8－299797 号公报等）。

（4）含有钼和磷作为必要成分、用于甲基丙烯醛气相氧化制备甲基丙烯酸的催化剂（特公昭 60－33539 号公报、特公平 3－26101 号公报、特开昭 59－12758 号公报等）。

（5）含有钒和钛作为必要成分、用于邻二甲苯和/或萘气相氧化制备邻苯二甲酸酐的催化剂（特公平 7－29056 号公报、特公昭 58－15176 号公报等）。

（6）含有钼作为必要成分、用于苯气相氧化制备马来酸酐的催化剂（特开昭 62－78 号公报等）。

（7）含有磷和钒作为必要成分、用于正丁烷气相氧化制备马来酸酐的催化剂（特开平 10－167711 号公报、特开平 7－51573 号公报、特开平 5－115783 号公报、特开昭 50－35088 号公报等）。

（8）含有钼作为必要成分、用于丙烷气相氧化制备丙烯、丙烯醛和/或丙烯酸的催化剂（特开平 9－316023 号公报、特开平 10－57813 号公报、特开平 10－120617 号公报等）。

（9）含有钒作为必要成分、用于 1,2,4,5-四甲基苯气相氧化制备 1,2,4,5－苯四酸酐的催化剂。

（10）其他的填充到固定床多管式反应器中而被用于气相接触氧化反应的固体粒状催化剂。

应予说明，作为本发明的填充到固定床多管式反应器中而使用的固体粒状物实例的催化剂，不限定于被用于气相接触氧化反应的上述（1）～（10）的固体粒状催化剂，还包括用于例如氨氧化反应、氢化反应、脱氢反应等的固体粒状催化剂。

上述惰性物质是指例如用作在向固定床多管式反应器中填充催化剂时用于支持催化剂的支持体；催化剂的稀释剂；反应气体的预热·冷却材料等，对于上述氧化反应（原料和目的产物）一般为惰性的物质。作为其具体例没有特别的限定，可以举出二氧化硅、氧化铝、二氧化硅

－氧化铝、金属（不锈钢等）等。另外，其形状也没有特别的限定，可以举出例如球形、环状、拉西环、圆柱形等。

惰性物质可以只使用1种，也可以将2种以上适宜地组合起来使用。

本发明中，各反应管中填充的固体粒状物的填充量，可以通过例如使用与固定床多管式反应器的反应管内径和长度相同的反应管进行填充试验来适宜地决定。

作为用于均一地将催化剂填充到固定床多管式反应器各反应管中的方法，通过考虑由上述填充试验获得的填充量和上述填充试验中所使用的催化剂的密度（具体为表观密度或松密度）以及由多个催化剂制造单元构成的催化剂组（制造批次）的各密度，均一地计量被填充到固定床多管式反应器各反应管中的催化剂的容量，由此可以大大地减轻用于调整催化剂填充层长和压力降的劳力。

本发明中，以催化剂为代表的固体粒状物的表观密度和松密度可以按照以下的方法求出。

松密度可以通过向已知容积的容器中填充固体粒状物，由所填充的固体粒状物的质量和容器的容量来求出。

本发明中，将固体粒状物填充到内径40 cm、高40 cm的圆筒中，在橡胶制成的缓冲材料上从5 cm高的地方让容器落下3次，向容器上部出现的空间中填充新的催化剂后，同样地使其落下，重复进行同样的操作直到容器上部不出现空间为止，然后，测定容器内填充的催化剂的质量。将此时的催化剂的质量作为X（g），由X／（20^2×圆周率×40）求出松密度（g/cm^3）。

作为固体粒状物表观密度的测定方法没有特别的限定，可以举出例如如下的2个方法。

（1）在大气压下将温度（T（℃））保持一定，向比重瓶中填充准确称量的固体粒状物（质量：w（g）），注入水银至比重瓶的标线后，测量水银的质量（W（g））。另外，测量比重瓶中未填充固体粒状物但同样注入水银时的水银质量（W'（g））。另外，将所填充的固体粒状物的体积作为v（cm^3）。然后，按照下述式求出固体粒状物的表观密

度。

固体粒状物的表观密度＝w／v

此处，v＝（W'－W）／d（d: 温度T（℃）下的水银密度）。

（2）由固体粒状物的真密度（g/cm^3）和细孔容积（cm^3/g）按下述式进行计算。

表观密度＝1／（（1／真密度）＋细孔容积）

应予说明，真密度使用（株）岛津制作所生产的自动比重计 1320 按照氦的平衡式压力比较法进行测定。

每克固体粒状物的细孔容积使用(株)岛津制作所生产的 Autopore III 9420 以水银压入式进行测定。

本发明中，如上所述的各反应管中应填充的固体粒状物的必要量，要考虑其密度来设定。就是说，要考虑到各制造批次之间的表观密度或松密度的差别，进行质量管理以使各反应管中应填充的固体粒状物的容积达到均一，以及，将固体粒状物填充到各反应管中时的填充时间没有特别的限定，但应对固体粒状物的形状、大小以及固体粒状物的大小与反应管径之间的关系进行控制，具体地说，每升（以下将“升”简写为“L”）固体粒状物的填充时间应采用 30 秒以上、优选 30～120 秒，由此可以防止固体粒状物填充时发生的压力降的不均一化以及固体粒状物填充层长的不均一化。

长时间的反应期间，固体粒状物发生粉化、崩解或固体粒状物构成成分的飞散、升华等的场合，有时压力降随着时间而发生变化，但本发明的固定床多管式反应器中，由于填充的固体粒状物产生的压力降在各反应管之间是均一的，因此，即使进行长时间的反应，也可以防止各反应管之间压力降的变化所造成的不均一化。

本发明的固定床多管式反应器即使是多个并列配置的场合，也可以控制或防止固体粒状物填充时可能发生的各固定床多管式反应器之间的压力降的不均一化。

本发明的固定床多管式反应器中，由于可以使各反应管中填充的固体粒状物的容积和压力降达到均一，因此，向该反应器中导入反应气体

时，可以使导入各反应管中的反应气体的量达到均一。

每 1L 固体粒状物的填充时间不足 30 秒时，产生架桥现象（未填充固体粒状物的空间）等，导致固体粒状物填充层长的不均一化，同时还存在着使目标产物的收量降低的倾向。另一方面，每 1L 固体粒状物的填充时间超过 120 秒时，固体粒状物的填充就需要很多的作业时间。

本发明的固定床多管式反应器中，固体粒状物的填充优选是设定各反应管中的固体粒状物的填充层长以及填充固体粒状物所造成的各反应管的压力降，以使其在整个反应管中达到均一。在实际的工业规模实施中，它们的优选范围如下。

固定床多管式反应器中，为了使其各反应管中填充的固体粒状物的容积均一，各反应管中的固体粒状物的填充层长，对于其平均值（平均填充层长）而言，优选为 90～110％（平均值的±10％以内），更优选为 95～105％（平均值的±5％以内）。特别地，在放热反应中，在固体粒状物填充层中形成异常发热部（发热点），但如果反应管间填充层长的偏差大，则发热点的位置在反应管之间变化，因此难以稳定地运转。

各反应管中由固体粒状物的填充造成的压力降并不受特别的限定，但对于其平均值（平均压力降）而言，优选为 85～115％（平均值的±15％以内），更优选为 92～108％（平均值的±8％以内）。通过设定在该范围内，可以在长时间内保持稳定并维持目的产物的高收率。如果反应管间压力降的偏差大，则导入各反应管中的反应气体的量就不均一，特别地，由于在长时间的反应期间，当固体粒状物发生粉化、损坏或固体粒状物构成成分的飞散、升华等时，反应管间的压力降变化不同，结果造成目标产物的收率降低，而且难以稳定地运转，因此是不优选的。

固体粒状物的平均填充层长以及平均压力降，可以通过测定固定床多管式反应器的全部反应管中固体粒状物的填充层长和压力降来求出，但可以测定相当于固定床多管式反应器的全部反应管数 5％的反应管中的填充层长和压力降，将获得的平均值作为代表值使用。

本发明中，固体粒状物的填充后的压力降，为在反应管下部开放的状态下，以一定流量从反应管上部导入空气、氮气等气体时的反应管上

部的压力值。作为其测定条件没有特别的限定，可以根据实际上用于反应时的每根反应管的流量来适宜地决定。例如，对于用于丙烯氧化制备丙烯酸的固体粒状物的填充而言，在测定压力降时，可以在 10～100 升/分（标准状态）的范围内适宜地选择上述气体的流量。

本发明的固定床多管式反应器中，为了抑制或防止固体粒状物填充层中的异常发热（发热点），优选按照活性不同的顺序填充活性不同的几种固体粒状物。作为用于进行这种填充的方法没有特别的限定，如果举出用于丙烯等氧化的场合中几种活性不同的催化剂的调制方法，则可以举出改变碱金属等的用量和/或种类的方法（特公昭 63－38331 号公报）、用对反应惰性的物质进行稀释的方法（特公昭 53－30688 号公报）、改变催化剂占有容积的方法（特开平 4－217932 号公报、特开平 9－241209 号公报）、改变催化剂活性物质担持率的方法（特开平 7－10802 号公报）等。这些方法可以只使用 1 种，也可以将 2 种以上的方法适宜地组合起来使用。

关于用于向固定床多管式反应器中填充固体粒状物的作业方法，可以采用公知的方法。例如，可以采用实公平 1－33152 号公报、特公平 3－9770 号公报、特开平 11－333282 号公报等中公开的通过使用填充机而有效地进行作业。

作为固定床多管式反应器的反应管，一般使用其截面形状为圆形的反应管，本发明中，将反应管的内径作为反应管的管径。该管径并不受特别的限定，优选为 15～50 mm，更优选为 20～40 mm，进一步优选为 22～38 mm。反应管的管径不足 15 mm 时，由于反应管数增加，反应器的制造费用增高，因此是不优选的。另外，如果反应管管径超过 50 mm，则发热点的蓄热增加，同时最不利的情况是，存在着引起反应失控等的倾向，因此是不优选的。

关于固体粒状物的粒径，例如，当固体粒状物为球形或圆柱状的场合，将其直径作为粒径，为环状的场合，将其外径作为粒径，为椭圆形的场合，将其长径与短径的平均值作为粒径。

固体粒状物的粒径（d）与反应管的管径（D）之比（d/D）并不受

特别的限定，优选为 0.1/1～0.5/1，更优选 0.12/1～0.45/1，进一步优选 0.15/1～0.40/1。如果上述比例小于 0.1/1，则由于逐级反应的增加，结果导致目标产物的收量有降低趋势，因此是不优选的。另外，如果上述比例大于 0.5/1，则由于存在着固体粒状物与反应气体的接触效率降低，目标产物的收量降低的倾向，是不优选的。

实施例

以下，举出本发明的实施例和比较例更具体地说明本发明，但本发明不受下述实施例的限定。应予说明，转化率以及收率的定义如下。

转化率(摩尔%)=发生反应的原料摩尔数/供给的原料摩尔数×100

收率（摩尔%）=生成的目的产物摩尔数/供给的原料摩尔数×100

〈参考例 1〉

（催化剂的调制）

在离子交换水 500 L 中溶解硝酸钴 378 kg、硝酸镍 172 kg 以及硝酸铁 95 kg。另外，将硝酸铋 138 kg 溶解于由浓硝酸 25 L 与离子交换水 100 L 构成的硝酸水溶液中。进一步地，向加热的离子交换水 1,500 L 中加入仲钼酸铵 500 kg，一边搅拌一边使其溶解。向获得的水溶液中滴入上述分别调制的 2 种水溶液，混合，接着添加硝酸钾 2.4 kg 溶解在离子交换水 50 L 中形成的水溶液。

加热搅拌这样获得的浆液，蒸发干固并使其干燥。接着，将获得的固形物粉碎，向获得的粉末中加入适量的硝酸铵和水，混炼后，成型为外径 6 mm、内径 2 mm、长为外径 1.1 倍的环状，在空气流通下，在 480℃下烧结 8 小时，获得催化剂（1）600 kg。

该催化剂（1）的金属元素组成（氧除外。以下相同。）如下。

催化剂（1） $Mo_{12}Bi_{1.2}Fe_1Co_{5.5}Ni_{2.5}K_{0.1}$

另外，催化剂（1）的松密度为 0.94 g/cm^3。

〈参考例 2〉

参考例 1 中，用硝酸铯 3.2 kg 代替硝酸钾 2.4 kg，将环状成型物的外径改为 8 mm，除此之外，与参考例 1 同样地进行，获得催化剂（2）。

该催化剂（2）的金属元素组成如下。

催化剂（2） $Mo_{12}Bi_{1.2}Fe_1Co_{5.5}Ni_{2.5}Cs_{0.07}$

另外，催化剂（2）的松密度为 0.92 g/cm^3。

〈实施例 1〉

以填充时间 60 秒向反应管内径 25 mm、长 3000 mm 的反应管中填充催化剂（1）1 L，然后测定催化剂填充层长和压力降。结果示于表 1 中。应予说明，测定压力降时，使用 30 L/分（标准状态）流量的空气。

〈实施例 2～5 和比较例 1〉

实施例 1 中，使催化剂（1）1 L 的填充时间分别为 15、30、45、90、120 秒，除此之外，与实施例 1 同样地填充催化剂（1），测定催化剂填充层长和压力降。结果示于表 1 中。

表 1

	填充时间（秒）	填充层长（mm）	压力降（Pa）
比较例 1	15	2500	4440
实施例 1	60	2180	6660
实施例 2	30	2300	5900
实施例 3	45	2200	6400
实施例 4	90	2170	6760
实施例 5	120	2165	6830

催化剂（1）的场合下，每 1L 的填充时间为 45 秒以上，显示出大致稳定的填充层长和压力降的值。

上述实施例 1～5 以及比较例 1 中，除使用平均粒径 8 mmφ 的陶瓷球和催化剂（2）代替催化剂（1）以外，同样地改变填充时间进行填充时，每 1L 陶瓷球的填充时间为 30 秒以上，每 1L 催化剂（2）的填充时间为 60 秒以上，显示出大致稳定的填充层长和压力降的值。

〈实施例 6〉

向由 15,000 根反应管（反应管径 25 mmφ、反应管长 3,500 mm）构成的固定床多管式反应器中填充固体粒状物时，按平均粒径 8 mmφ

陶瓷球、催化剂（2）、催化剂（1）的顺序，从反应管下部开始填充，使这些各固体粒状物的计划填充层长分别为 200 mm、800 mm、2200 mm。此处，作为上述陶瓷球使用市售产品，其松密度为 1.4 g/cm^3。另外，催化剂（1）和催化剂（2）是按照上述参考例 1 和 2 的程序，分数十次制造出用于填充上述固定床多管式反应器的必要量，此时获得的催化剂（1）和催化剂（2）的松密度分别为 0.94±0.05 g/cm^3、0.92±0.06 g/cm^3。

使用1根与上述固定床多管式反应器的反应管内径和长度相同的反应管进行填充试验。按照上述陶瓷球、催化剂（2）、催化剂（1）的顺序分别填充 200 mm、800 mm、2200 mm 的长度时，各固体粒状物的填充量分别为 118 g、338 g、950 g。在计算反应管总数为 15,000 根的各固体粒状物的填充量时，要考虑制造批次间的松密度差别，例如，对于催化剂（1）而言，进行上述填充试验的制造批次的松密度为 0.94 g/cm^3，另一制造批次的松密度为 0.98 g/cm^3 时，按 950 g×0.98/0.94 = 990 g 计量。

按照陶瓷球、催化剂（2）、催化剂（1）的顺序，分别以每 1L 45±5 秒、75±5 秒、60±5 秒的填充时间填充后，测定填充层长和压力降，其结果，填充层长的分布对于平均填充层长为±3%，压力降分布对于平均压力降为±7%。

象这样填充固体粒状物的反应器中，在反应温度 310℃、接触时间 2.4 秒、反应器入口压力 0.2 MPa（绝对压力）下，导入由丙烯 8 容量%、氧 15 容量%、水蒸汽 10 容量%和氮气等惰性气体 67 容量%构成的混合气体，进行丙烯的氧化反应。反应初期和经过 8,000 小时时的结果示于表 2 中。

<比较例 2>

实施例 6 中，除了不考虑各固体粒状物的松密度差别，使各固体粒状物在每根反应管中填充的质量相同以外，与实施例 6 同样地填充各固体粒状物。

填充层长的分布对于平均填充层长为±14%，压力降分布对于平均

压力降为±21%。

接着，与实施例6同样地进行丙烯的氧化反应。结果示于表2中。

〈比较例3〉

实施例6中，制作容量分别为8 mmφ陶瓷球、催化剂（2）、催化剂（1）的每根反应管容量的3种容器，按照各固体粒状物的填充量容量准备15000根反应管。

各固体粒状物按照实施例6的程序进行填充，测定填充层长和压力降，其结果，填充层长的分布对于平均填充层长为±11%，压力降的分布对于平均压力降为±17%。

接着，与实施例6同样地进行丙烯的氧化反应。结果示于表2中。

表2

	初期					8，000小时后				
	压力降偏差	反应温度(℃)	丙烯转化率(摩尔%)	丙烯醛收率(摩尔%)	丙烯酸收率(摩尔%)	压力降偏差	反应温度(℃)	丙烯转化率(摩尔%)	丙烯醛收率(摩尔%)	丙烯酸收率(摩尔%)
实施例6	±7%	310	97.5	84.5	9.0	±8%	315	97.6	85.4	8.2
比较例2	±21%	310	96.3	79.0	11.5	±33%	342	97.1	75.2	14.5
比较例3	±17%	310	96.6	80.3	10.9	±23%	337	96.9	77.3	13.2

〈参考例3〉

（P－V系催化剂的调整）

使五氧化钒40 kg悬浮在异丁醇400 L中，一边搅拌，一边将温度保持在105℃，还原10小时。另外，将99质量%原磷酸43.5 kg溶解在100 L的异丁醇中，配制磷酸溶液。向还原的钒溶液中添加磷酸溶液，加热并将温度保持在105℃，搅拌10小时后，生成深蓝色沉淀。将反应液浆液放置冷却后，过滤分离出生成的沉淀，用丙酮洗净后，在140℃下干燥12小时。接着，将其成型为长5 mm、直径5 mm的圆筒形，然后在空气气流500℃下烧结4小时，获得催化剂（3）120 kg。

该催化剂（3）除氧以外的金属元素组成如下。

催化剂（3） $P_{1.05}V_1$

另外，催化剂（3）的真密度为 3.1 g/cm^3，细孔容积为 0.38 cm^3/g，催化剂（3）的表观密度为 1.42/cm^3。

〈实施例 7〉

向由 10000 根反应管（反应管内径 21 mm，反应管长 3000 mm）构成的固定床多管式反应器中填充 P－V 系催化剂时，使计划填充层长为 2500 mm。催化剂（3）按照上述参考例 3 的程序，分数十次制造用于填充上述固定床多管式反应器的必要量，此时获得的催化剂（3）的表观密度为 1.42±0.09 g/cm^3。

使用 1 根与上述固定床多管式反应器的反应管内径和长度相同的反应管进行试填充。将催化剂（3）填充至 2500 mm 长时，催化剂（3）的填充量为 796 g。

对反应管总数 10000 根的各固体粒状物的填充量进行计量时，要考虑各制造批次间的松密度差别，例如，上述填充试验中使用的催化剂（3）的表观密度为 1.42 g/cm^3，另一批的表观密度为 1.33 g/cm^3 时，按 796 g×1.33/1.42 = 746 g 进行计量。

催化剂（3）以每 1L 催化剂 75±5 秒的填充时间填充到各反应管中后，测定填充层长和压力降，其结果，填充层长的分布对于平均填充层长为±2%，压力降的分布对于平均压力降为±5%。

向这样填充催化剂（3）的反应器中以接触时间 3.6 秒供给含有正丁烷 1.8 容量%的空气混合气体。此时，以 1℃/分的比例从 400℃升温至 480℃，在 480℃下进行 12 小时的活化处理，然后在接触时间 2 秒、反应温度 380℃、反应器入口压力 0.18 MPa（绝对压力）下，导入含正丁烷 1.8 容量%的空气混合气，进行正丁烷的氧化反应。反应初期和经过 4000 小时后的结果示于表 3 中。

〈比较例 4〉

实施例 7 中，除了不考虑催化剂（3）的表观密度的差别，使催化剂（3）在每根反应管中填充的质量相同以外，与实施例 7 同样地填充催化剂（3）。填充层长的分布对于平均填充层长为±12%，压力降的

分布对于平均压力降为±17%。

接着，与实施例7同样地进行正丁烷的氧化反应，结果示于表3中。

表3

	反应初期				经过4000小时后			
	压力降偏差	反应温度(℃)	n-C4转化率(摩尔%)	MAN收率(摩尔%)	压力降偏差	反应温度(℃)	n-C4转化率(摩尔%)	MAN收率(摩尔%)
实施例7	±5%	380	85.5	67.2	±7%	375	85.5	65.0
比较例4	±17%	380	83.1	64.5	±20%	375	82.9	60.0

n-C4: 正丁烷

MAN: 马来酸酐

发明的效果

根据本发明的这种固定床多管式反应器，由于各反应管中填充的固体粒状物的容量和填充时间是均一的，因此，各反应管中填充的固体粒状物的量（填充层长、容积等）是均一的，而且由固体粒状物的填充所产生的各反应管的压力降也是均一的，在用于实际反应的场合下，可以使导入各反应管内的反应气体的量均一。因此，即使持续地进行长时间的反应，压力降随时间发生变化，固定床多管式反应器的各反应管间的压力降也能保持均一，可以长期稳定地制造目的产物。

如果采用本发明的这种固定床多管式反应器的使用方法，由于使用上述本发明的固定床多管式反应器制造各物质，可以长期稳定地制造目的产物。