

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4504356号
(P4504356)

(45) 発行日 平成22年7月14日(2010.7.14)

(24) 登録日 平成22年4月30日(2010.4.30)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C	51/235	(2006.01)	C O 7 C	51/235	
C O 7 C	57/055	(2006.01)	C O 7 C	57/055	A
C O 7 C	45/35	(2006.01)	C O 7 C	45/35	
C O 7 C	47/22	(2006.01)	C O 7 C	47/22	A
C O 7 B	61/00	(2006.01)	C O 7 B	61/00	3 0 0

請求項の数 19 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2006-504769 (P2006-504769)
(86) (22) 出願日	平成16年3月20日(2004.3.20)
(65) 公表番号	特表2006-521318 (P2006-521318A)
(43) 公表日	平成18年9月21日(2006.9.21)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2004/002936
(87) 国際公開番号	W02004/085369
(87) 国際公開日	平成16年10月7日(2004.10.7)
審査請求日	平成18年12月1日(2006.12.1)
(31) 優先権主張番号	10313213.9
(32) 優先日	平成15年3月25日(2003.3.25)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)
(31) 優先権主張番号	60/475,790
(32) 優先日	平成15年6月5日(2003.6.5)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	508020155
	ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
	B A S F S E
	ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
	D-67056 Ludwigshafen, Germany
(74) 代理人	100061815
	弁理士 矢野 敏雄
(74) 代理人	100094798
	弁理士 山崎 利臣
(74) 代理人	100099483
	弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロペンからアクリル酸への不均一系接触部分気相酸化法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

プロペン、分子酸素及び少なくとも1種の不活性ガスを含有する反応ガス出発混合物1を、第一の反応工程において、以下

ー固定床触媒バルク1が2つの空間的に連続した温度領域A、B中に配置されており、
ー温度領域Aの温度のみならず温度領域Bの温度もが290～380℃の範囲内の温度であり、

ー固定床触媒バルク1が少なくとも2つの空間的に連続した固定床触媒バルク領域から成り、その際、固定床触媒バルク領域内部の比体積活性は、一定であり、かつ、反応ガス混合物1の流動方向において1つの固定床触媒バルク領域からもう1つの別の固定床触媒バルク領域へと移行する際に増加し、

ー温度領域Aは40～80モル%のプロペンの変換率にまで亘り、
ー反応ガス出発混合物1が固定床触媒バルク1全体を1回だけ導通した際にプロペン変換率は ≥ 90 モル%であり、アクロレイン形成並びにアクリル酸副生成物形成の選択率は、全体として、反応したプロペンに対して ≥ 90 モル%であり、
ー反応ガス混合物1が温度領域A、Bを導通する時間的順序は温度領域A、Bのアルファベット順に相応し、

ー反応ガス出発混合物1中に含まれるプロペンでの固定床触媒バルク1の負荷が $\geq 90 \text{ N l プロペン} / \text{l 固定床触媒バルク1} \cdot \text{h}$ であり、かつ

ー反応ガス混合物1が温度領域Aの内部で示す最高温度 $T^{\text{max A}}$ と、反応ガス混合物1

10

20

が温度領域Bの内部で示す最高温度 $T^{\text{max B}}$ とから形成される差 $T^{\text{max A}} - T^{\text{max B}}$ が $\geq 0^\circ\text{C}$ であること

を条件として、活性材料が元素Mo、Fe及びBiを含有する少なくとも1種の多重金属酸化物である固定床触媒バルク1に導通させ、

第一の反応工程を去る生成物ガス混合物の温度を冷却により場合により低下させ、生成物ガス混合物に場合により分子酸素及び／又は不活性ガスを添加し、その後、生成物ガス混合物を、アクロレイン、分子酸素及び少なくとも1種の不活性ガスを含有し、かつ分子酸素及びアクロレインを $\text{O}_2 : \text{C}_3\text{H}_4\text{O} \geq 0.5$ のモル比で含有する反応ガス出発混合物2として、第二の反応工程において、以下

－固定床触媒バルク2が2つの空間的に連続した温度領域C、D中に配置されており、
－温度領域Cの温度のみならず温度領域Dの温度もが $230 \sim 320^\circ\text{C}$ の範囲内の温度であり、

－固定床触媒バルク2が少なくとも2つの空間的に連続した固定床触媒バルク領域から成り、その際、固定床触媒バルク領域内部の比体積活性は、一定であり、かつ、反応ガス混合物2の流動方向において1つの固定床触媒バルク領域からもう1つの別の固定床触媒バルク領域へと移行する際に増加し、

－温度領域Cは45～85モル%のアクロレインの変換率にまで亘り、

－反応ガス出発混合物2が固定床触媒バルク2全体を1回だけ導通した際にアクロレイン変換率は ≥ 90 モル%であり、アクリル酸形成の選択率は、2つの反応工程に亘って反応したプロペンに対して ≥ 80 モル%であり、

－反応ガス混合物が温度領域C、Dを導通する時間的順序は温度領域C、Dのアルファベット順に相応し、

－反応ガス出発混合物2中に含まれるアクロレインでの固定床触媒バルク2の負荷が $\geq 70 \text{ Nl アクロレイン} / 1 \text{ 固定床触媒バルク} 2 \cdot \text{h}$ であり、かつ

－反応ガス混合物が温度領域Cの内部で示す最高温度 $T^{\text{max C}}$ と、反応ガス混合物が温度領域Dの内部で示す最高温度 $T^{\text{max D}}$ とから形成される差 $T^{\text{max C}} - T^{\text{max D}}$ が $\geq 0^\circ\text{C}$ であること

を条件として、活性材料が元素Mo及びVを含有する少なくとも1種の多重金属酸化物である固定床触媒バルク2に導通させる、プロペンからアクリル酸への不均一系接触部分気相酸化法において、固定床触媒バルク1における温度領域Aから温度領域Bへの移行も、固定床触媒バルク2における温度領域Cから温度領域Dへの移行も、1つの固定床触媒バルク領域からもう1つの別の固定床触媒バルク領域への移行と一致しないことを特徴とする、プロペンからアクリル酸への不均一系接触部分気相酸化法。

【請求項2】

$T^{\text{max A}} - T^{\text{max B}}$ が $\geq 3^\circ\text{C}$ かつ $\leq 70^\circ\text{C}$ である、請求項1記載の方法。

【請求項3】

$T^{\text{max C}} - T^{\text{max D}}$ が $\geq 3^\circ\text{C}$ かつ $\leq 60^\circ\text{C}$ である、請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】

固定床触媒バルク1のプロペン負荷が、 $\geq 90 \text{ Nl} / 1 \cdot \text{h}$ かつ $< 160 \text{ Nl} / 1 \cdot \text{h}$ である、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項5】

固定床触媒バルク1のプロペン負荷が、 $\geq 160 \text{ Nl} / 1 \cdot \text{h}$ かつ $\leq 300 \text{ Nl} / 1 \cdot \text{h}$ である、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項6】

使用する活性材料の化学組成が固定床触媒バルク1全体に亘って不変である、請求項1から5までのいずれか1項記載の方法。

【請求項7】

固定床触媒バルク1全体が4以下の固定床触媒バルク領域を含む、請求項1から6までのいずれか1項記載の方法。

【請求項8】

固定床触媒バルク 1 全体に亘って活性材料が均一である場合、反応ガス混合物 1 の流動方向において、固定床触媒バルク 1 において、1 つの固定床触媒バルク領域からもう 1 つの別の固定床触媒バルク領域へと移行する際に、比体積活性材料が少なくとも 5 質量%増加する、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

固定床触媒バルク 1 全体に亘って活性材料が均一である場合、最も低い比体積活性を有する固定床触媒バルク 1 における固定床触媒バルク領域と、最も高い比体積活性を有する固定床触媒バルク 1 における固定床触媒バルク領域との間の比体積活性材料における差が 40 質量%を上回らない、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】

10

固定床触媒バルク 1 の反応ガス混合物 1 の流動方向において最後の固定床触媒バルク領域が希釈されておらず、かつ触媒成形体のみから成る、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】

固定床触媒バルク 1 の内部で最も高い比体積活性を有する固定床触媒バルク領域が温度領域 A にまで突出していない、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 12】

固定床触媒バルク 1 において、 $X^1 \pm L^1 \times 4 / 100$ の範囲内では、1 つの固定床触媒バルク領域からもう 1 つの別の固定床触媒バルク領域への移行がなく、ここで、 L^1 は固定床触媒バルク 1 の長さであり、かつ X^1 は、温度領域 A から温度領域 B への移行が行われる固定床触媒バルク 1 の内部の箇所である、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項記載の方法。

20

【請求項 13】

使用する活性材料の化学組成が固定床触媒バルク 2 全体に亘って不変である、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 14】

固定床触媒バルク 2 全体が 4 以下の固定床触媒バルク領域を含む、請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 15】

固定床触媒バルク 2 全体に亘って活性材料が均一である場合、反応ガス混合物の流動方向において、固定床触媒バルク 2 の内部で、1 つの固定床触媒バルク領域からもう 1 つの別の固定床触媒バルク領域へと移行する際に、比体積活性材料が少なくとも 5 質量%増加する、請求項 1 から 14 までのいずれか 1 項記載の方法。

30

【請求項 16】

固定床触媒バルク 2 全体に亘って活性材料が均一である場合、最も低い比体積活性を有する固定床触媒バルク 2 の内部での固定床触媒バルク領域と、固定床触媒バルク 2 の内部での最も高い比体積活性を有する固定床触媒バルク領域との間の比体積活性材料における差が 40 質量%を上回らない、請求項 1 から 15 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 17】

反応ガス混合物の流動方向において最後の固定床触媒バルク領域が希釈されておらず、かつ触媒成形体のみから成る、請求項 1 から 16 までのいずれか 1 項記載の方法。

40

【請求項 18】

最も高い比体積活性を有する固定床触媒バルク領域が温度領域 C にまで突出している、請求項 1 から 17 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 19】

固定床触媒バルク 2 において、 $X^2 \pm L^2 \times 4 / 100$ の範囲内では、1 つの固定床触媒バルク領域からもう 1 つの別の固定床触媒バルク領域への移行がなく、ここで、 L^2 は固定床触媒バルク 2 の長さであり、かつ X^2 は、温度領域 C から温度領域 D への移行が行われる固定床触媒バルク 2 の内部の箇所である、請求項 1 から 18 までのいずれか 1 項記載の方法。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の詳細な説明

本発明は、プロペン、分子酸素及び少なくとも1種の不活性ガスを含有し、かつ分子酸素及びプロペンを $O_2 : C_3H_6 \geq 1$ のモル比で含有する反応ガス出発混合物1を、第一の反応工程において、以下

—固定床触媒バルク1が2つの空間的に連続した温度領域A、B中に配置されており、
—温度領域Aの温度のみならず温度領域Bの温度もが $290 \sim 380^\circ C$ の範囲内の温度であり、

—固定床触媒バルク1が少なくとも2つの空間的に連続した固定床触媒バルク領域から成り、その際、固定床触媒バルク領域内部の比体積活性は、本質的に一定であり、かつ、反応ガス混合物1の流動方向において1つの固定床触媒バルク領域からもう1つの別の固定床触媒バルク領域へと移行する際に急激に増加し、

—温度領域Aは $40 \sim 80$ モル%のプロペンの変換率にまで亘り、

—反応ガス出発混合物1が固定床触媒バルク1全体を1回だけ導通した際にプロペン変換率は ≥ 90 モル%であり、アクロレイン形成並びにアクリル酸副生成物形成の選択率は、全体として、反応したプロペンに対して ≥ 90 モル%であり、

—反応ガス混合物1が温度領域A、Bを導通する時間的順序は温度領域A、Bのアルファベット順に相応し、

—反応ガス出発混合物1中に含まれるプロペンでの固定床触媒バルク1の負荷が $\geq 70 N l \text{ プロペン} / l \text{ 固定床触媒バルク} 1 \cdot h$ であり、かつ

—反応ガス混合物1が温度領域Aの内部で示す最高温度 $T^{max A}$ と、反応ガス混合物1が温度領域Bの内部で示す最高温度 $T^{max B}$ とから形成される差 $T^{max A} - T^{max B}$ が $\geq 0^\circ C$ であること

を条件として、活性材料が元素Mo、Fe及びBiを含有する少なくとも1種の多重金属酸化物である固定床触媒バルク1に導通させ、

第一の反応工程を去る生成物ガス混合物の温度を冷却により場合により低下させ、生成物ガス混合物に場合により分子酸素及び／又は不活性ガスを添加し、その後、生成物ガス混合物を、アクロレイン、分子酸素及び少なくとも1種の不活性ガスを含有し、かつ分子酸素及びアクロレインを $O_2 : C_3H_4O \geq 0.5$ のモル比で含有する反応ガス出発混合物2として、第二の反応工程において、以下

—固定床触媒バルク2が2つの空間的に連続した温度領域C、D中に配置されており、
—温度領域Cの温度のみならず温度領域Dの温度もが $230 \sim 320^\circ C$ の範囲内の温度であり、

—固定床触媒バルク2が少なくとも2つの空間的に連続した固定床触媒バルク領域から成り、その際、固定床触媒バルク領域内部の比体積活性は、本質的に一定であり、かつ、反応ガス混合物2の流動方向において1つの固定床触媒バルク領域からもう1つの別の固定床触媒バルク領域へと移行する際に急激に増加し、

—温度領域Cは $45 \sim 85$ モル%のアクロレインの変換率にまで亘り、

—反応ガス出発混合物2が固定床触媒バルク全体を1回だけ導通した際にアクロレイン変換率は ≥ 90 モル%であり、アクリル酸形成の選択率は、2つの反応工程に亘って反応したプロペンに対して ≥ 80 モル%であり、

—反応ガス混合物2が温度領域C、Dを導通する時間的順序は温度領域C、Dのアルファベット順に相応し、

—反応ガス出発混合物2中に含まれるアクロレインでの固定床触媒バルク2の負荷が $\geq 90 N l \text{ アクロレイン} / l \text{ 固定床触媒バルク} 2 \cdot h$ であり、かつ

—反応ガス混合物が温度領域Cの内部で示す最高温度 $T^{max C}$ と、反応ガス混合物が温度領域Dの内部で示す最高温度 $T^{max D}$ とから形成される差 $T^{max C} - T^{max D}$ が $\geq 0^\circ C$ であること

10

20

30

40

50

を条件として、活性材料が元素Mo及びVを含有する少なくとも1種の多重金属酸化物である固定床触媒バルク2に導通させる、プロペンからアクリル酸への不均一系接触部分気相酸化法に関する。

【0002】

アクリル酸は、そのまま、又はそのアクリルエステルで、例えば接着剤として適当なポリマーの製造のために使用される重要なモノマーである。

【0003】

上記のプロペンからアクリル酸への二工程の不均一系接触部分気相酸化法は、例えばDE-A19927624、DE-A19948523、WO00/53557、DE-A19948248及びWO00/53558から原則的に公知である。

10

【0004】

反応ガス混合物を爆発範囲外に保持するために、分子酸素及び反応物の他に、反応ガス出発混合物1及び2は特に不活性ガスを含有する。

【0005】

プロペンからアクリル酸へのそのような二工程の不均一系接触部分気相酸化の目標設定は、反応ガス混合物を他の所定の周辺条件下で2つの反応工程に1回だけ通過させた際に、アクリル酸の出来るだけ高い選択率 S^{AA} を達成することである（これは、反応したプロペンのモル数に対する、アクリル酸へと反応したプロペンのモル数である）。

【0006】

もう1つの目標設定は、反応ガス混合物を他の所定の周辺条件下で2つの反応工程に1回だけ通過させた際に、プロピレンの出来る限り高い変換率 U^P を達成することである（これは、使用されたプロペンのモル数に対する、反応したプロペンのモル数である）。

20

【0007】

U^P が高い際に S^{AA} が高い場合、これはアクリル酸の高い収率 A^{AA} に相応する（ A^{AA} は生成物 $U^P \cdot S^{AA}$ ；即ち、使用されたプロペンのモル数に対する、アクリル酸へと反応したプロペンのモル数である）。

【0008】

収率 A^{AA} が一定である場合、プロペンでの第一の反応工程の固定床触媒バルク（固定床触媒バルク1）の負荷が大きい程空時収率は大きくなる（これは、標準リットルでのプロペンの量（ $=N1$ ；相応するプロペン量が標準条件で、即ち25℃かつ1バールで占めるであろうリットルでの体積）であると解釈され、これは反応ガス出発混合物1の成分として、1時間当たり、固定床触媒バルク1 1リットルに導通される）。

30

【0009】

DE-A19927624、DE-A19948523、WO00/53557、DE-A19948248及びWO00/53558には、確かに、上記目的を、冒頭に記載されたプロペンからアクリル酸への二工程の不均一系接触部分気相酸化法を用いて原則的に達成することができることが教示されている。

【0010】

これは、例えば、本来の活性材料を有する触媒成形体を、活性材料不含の不活性な希釈成形体で希釈することによって、固定床触媒バルクないし固定床触媒バルク領域の内部での比較的低い比体積活性を達成することができ、それにより固定床触媒バルク全体がより廉価となるという点で有利である。

40

【0011】

しかしながら、DE-A19927624、DE-A19948523、WO00/53557、DE-A19948248及びWO00/53558の欠点は、上記刊行物が相応する実施例を有しておらず、従ってそのような処理方式の具体的な態様が開示されていないことである。

【0012】

同様に、EP-A1106598にもプロペンからアクリル酸への二工程の不均一系接触部分気相酸化法が開示されており、その際、それぞれの反応工程の固定床触媒バルクは

50

、複数の空間的に連続した固定床触媒バルク領域から成り、固定床触媒バルク領域内部のその比体積活性は、本質的に一定であり、かつ、反応ガス混合物の流動方向において1つの固定床触媒バルク領域からもう1つの別の固定床触媒バルク領域へと移行する際に急激に増加し、かつ複数の温度領域内に配置されていてよい。この場合、E P-A 1 1 0 6 5 9 8の教示によれば、固定床触媒バルク領域と温度領域とが空間的に一致する場合に有利である。

【0013】

しかしながら、出願人側からの詳細な試験の結果、種々の話題になっている目標設定の最適な達成のために、固定床触媒バルク領域と温度領域との空間的な一致は、通常不要であることが判明した。

10

【0014】

これは、とりわけ、1つの温度領域からもう1つの別の温度領域への移行、及び、1つの固定床触媒バルク領域からもう1つの別の固定床触媒バルク領域への移行が、本質的に共同作用の措置としてか又は本質的に反作用の措置として講じられることに起因するものと見なすことができる。

【0015】

上記の移行が本質的に共同作用の措置として講じられる場合（例えばより低温の温度領域からより高温の温度領域への移行、及び、より低い比体積活性を有する固定床触媒バルク領域からより高い比体積活性を有する固定床触媒バルク領域への移行；双方の措置は反応を促進させる目的を追求する）、移行範囲内で達成された全体の効果はしばしば尽力された目的を超え過ぎてしまい、結果として例えば S^A の低下を招く。

20

【0016】

上記の移行が本質的に反作用の措置として講じられる場合（例えばより高温の温度領域からより低温の温度領域への移行、及び、より低い比体積活性を有する固定床触媒バルク領域からより高い比体積活性を有する固定床触媒バルク領域への移行；第一の措置は反応を低下させる目的を追求し、第二の措置は反応を促進させる目的を追求する）、移行範囲内での個々の効果はしばしば相殺されてしまい、結果として低下された U^P を招く。

【0017】

従って本発明の課題は、先行技術の方法の欠点を有しない、複数領域の装置内でのプロペンからアクリル酸への二工程の不均一系接触部分気相酸化法を提供することであった。

30

【0018】

それに応じて、プロペン、分子酸素及び少なくとも1種の不活性ガスを含有する反応ガス出発混合物1を、第一の反応工程において、以下

—固定床触媒バルク1が2つの空間的に連続した温度領域A、B中に配置されており、
—温度領域Aの温度のみならず温度領域Bの温度もが290～380℃の範囲内の温度であり、

—固定床触媒バルク1が少なくとも2つの空間的に連続した固定床触媒バルク領域から成り、その際、固定床触媒バルク領域内部の比体積活性は、本質的に一定であり、かつ、反応ガス混合物1の流動方向において1つの固定床触媒バルク領域からもう1つの別の固定床触媒バルク領域へと移行する際に急激に増加し、

40

—温度領域Aは40～80モル%のプロペンの変換率にまで亘り、

—反応ガス出発混合物1が固定床触媒バルク1全体を1回だけ導通した際にプロペン変換率は ≥ 90 モル%であり、アクロレイン形成並びにアクリル酸副生成物形成の選択率は、全体として、反応したプロペンに対して ≥ 90 モル%であり、

—反応ガス混合物1が温度領域A、Bを導通する時間的順序は温度領域A、Bのアルファベット順に相応し、

—反応ガス出発混合物1中に含まれるプロペンでの固定床触媒バルク1の負荷が ≥ 90 N l プロペン / l 固定床触媒バルク1 · hであり、かつ

—反応ガス混合物1が温度領域Aの内部で示す最高温度 $T^{max A}$ と、反応ガス混合物1が温度領域Bの内部で示す最高温度 $T^{max B}$ とから形成される差 $T^{max A} - T^{max B}$

50

B が $\geq 0^\circ\text{C}$ であること

を条件として、活性材料が元素 Mo 、 Fe 及び Bi を含有する少なくとも 1 種の多重金属酸化物である固定床触媒バルク 1 に導通させ、

第一の反応工程を去る生成物ガス混合物の温度を冷却により場合により低下させ、生成物ガス混合物に場合により分子酸素及び／又は不活性ガスを添加し、その後、生成物ガス混合物を、アクロレイン、分子酸素及び少なくとも 1 種の不活性ガスを含有し、かつ分子酸素及びアクロレインを $\text{O}_2 : \text{C}_3\text{H}_4\text{O} \geq 0.5$ のモル比で含有する反応ガス出発混合物 2 として、第二の反応工程において、以下

— 固定床触媒バルク 2 が 2 つの空間的に連続した温度領域 C 、 D 中に配置されており、
— 温度領域 C の温度のみならず温度領域 D の温度もが $230 \sim 320^\circ\text{C}$ の範囲内の温度であり、

— 固定床触媒バルク 2 が少なくとも 2 つの空間的に連続した固定床触媒バルク領域から成り、その際、固定床触媒バルク領域内部の比体積活性は、本質的に一定であり、かつ、反応ガス混合物 2 の流動方向において 1 つの固定床触媒バルク領域からもう 1 つの別の固定床触媒バルク領域へと移行する際に急激に増加し、

— 温度領域 C は $45 \sim 85$ モル% のアクロレインの変換率にまで亘り、

— 反応ガス出発混合物 2 が固定床触媒バルク 2 全体を 1 回だけ導通した際にアクロレイン変換率は ≥ 90 モル% であり、アクリル酸形成の選択率は、2 つの反応工程に亘って反応したプロペンに対して ≥ 80 モル% であり、

— 反応ガス混合物 2 が温度領域 C 、 D を導通する時間的順序は温度領域 C 、 D のアルファベット順に相応し、

— 反応ガス出発混合物 2 中に含まれるアクロレインでの固定床触媒バルク 2 の負荷が $\geq 70 \text{ Nl アクロレイン} / 1 \text{ 固定床触媒バルク 2} \cdot \text{h}$ であり、かつ

— 反応ガス混合物が温度領域 C の内部で示す最高温度 $T^{\text{max } C}$ と、反応ガス混合物が温度領域 D の内部で示す最高温度 $T^{\text{max } D}$ とから形成される差 $T^{\text{max } C} - T^{\text{max } D}$ が $\geq 0^\circ\text{C}$ であること

を条件として、活性材料が元素 Mo 及び V を含有する少なくとも 1 種の多重金属酸化物である固定床触媒バルク 2 に導通させる、プロペンからアクリル酸への不均一系接触部分気相酸化法において、固定床触媒バルク 1 における温度領域 A から温度領域 B への移行も、固定床触媒バルク 2 における温度領域 C から温度領域 D への移行も、1 つの固定床触媒バルク領域からもう 1 つの別の固定床触媒バルク領域への移行と（空間的に）一致しないことを特徴とする、プロペンからアクリル酸への不均一系接触部分気相酸化法が見出された。

【0019】

温度領域の温度とは、本願明細書中では、本発明による方法を実施する際に（但し化学反応の不在下に）温度領域中に存在する固定床触媒バルクの部分の温度であると解釈される。この温度領域の内部の温度が一定でない場合、温度領域の温度という概念は、ここでは反応領域に沿った固定床触媒バルクの温度の（数）平均値を指す。この場合、個々の温度領域の調温が本質的に互いに無関係に行われることは本質的なことである。

【0020】

プロペンからアクロレインへの不均一系接触部分気相酸化のみならずアクロレインからアクリル酸への不均一系接触部分気相酸化もが顕著な発熱反応であるため、固定床触媒バルク 1 ないし固定床触媒バルク 2 を反応的に導通する際の反応ガス混合物 1 の温度及び反応ガス混合物 2 の温度は、通常、温度領域の温度と異なる。前記の反応ガス混合物の温度は、通常、温度領域の温度を上回っており、かつ温度領域の内部で、通常、最大（高温点最大）を通過するか又は最大値から出発して低下する。

【0021】

通常、本発明による方法において、差 $T^{\text{max } A} - T^{\text{max } B}$ は 80°C を上回らない。本発明によれば、有利に $T^{\text{max } A} - T^{\text{max } B}$ は $\geq 3^\circ\text{C}$ かつ $\leq 70^\circ\text{C}$ である。極めて殊に有利に、 $T^{\text{max } A} - T^{\text{max } B}$ は本発明による方法において $\geq 20^\circ\text{C}$ かつ $\leq 60^\circ\text{C}$ で

ある。

【0022】

本発明により必要とされる差 $T_{max A} - T_{max B}$ は、本発明による方法を実施する際、固定床触媒バルク1のより低い ($\geq 90 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$ かつ $\leq 160 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$) プロペン負荷の場合に、通常、一方では反応領域Aの温度のみならず反応領域Bの温度もが $290 \sim 380^\circ\text{C}$ の範囲内にあり、他方では反応領域Bの温度 (T_B) と反応領域Aの温度 (T_A) との差、即ち $T_B - T_A$ が $\leq 0^\circ\text{C}$ かつ $\geq -20^\circ\text{C}$ 又は $\geq -10^\circ\text{C}$ ないし $\leq 0^\circ\text{C}$ かつ $\geq -5^\circ\text{C}$ 、又はしばしば $\leq 0^\circ\text{C}$ かつ $\geq -3^\circ\text{C}$ である場合に生じる。

【0023】

高められたプロペン負荷 ($\geq 160 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$ かつ $\leq 300 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$ ないし $\leq 600 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$) 下で本発明による方法を実施する場合、本発明により必要とされる差 $T_{max A} - T_{max B}$ は通常、一方では反応領域Aの温度のみならず反応領域Bの温度もが $290 \sim 380^\circ\text{C}$ の範囲内にあり、かつ $T_B - T_A$ が $\geq 0^\circ\text{C}$ かつ $\leq 50^\circ\text{C}$ 、又は $\geq 5^\circ\text{C}$ かつ $\leq 45^\circ\text{C}$ 、又は $\geq 10^\circ\text{C}$ かつ $\leq 40^\circ\text{C}$ 、又は $\geq 15^\circ\text{C}$ かつ $\leq 30^\circ\text{C}$ 又は $\leq 35^\circ\text{C}$ (例えば 20°C 又は 25°C) である場合に生じる。

【0024】

温度差 $T_B - T_A$ に関する上記の内容は、反応領域Aの温度が $305 \sim 365^\circ\text{C}$ の有利な温度範囲内、ないし、 $310 \sim 340^\circ\text{C}$ の殊に有利な範囲内にある場合にも規則的に当てはまる。

【0025】

従って、固定床触媒バルク1のプロペン負荷は、本発明による方法において、例えば $\geq 90 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$ かつ $\leq 300 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$ 、又は $\geq 110 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$ かつ $\leq 280 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$ 、又は $\geq 130 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$ かつ $\leq 260 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$ 、又は $\geq 150 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$ かつ $\leq 240 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$ 、又は $\geq 170 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$ かつ $\leq 220 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$ 、又は $\geq 190 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$ かつ $\leq 200 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$ であってよい。

【0026】

本発明によれば有利に、温度領域Aは $50 \sim 70$ モル% ないし $60 \sim 70$ モル% のプロペンの変換率にまで亘る。

【0027】

通常、本発明による方法において差 $T_{max C} - T_{max D}$ は 75°C を上回らない。本発明によれば、有利に $T_{max C} - T_{max D}$ は $\geq 3^\circ\text{C}$ かつ $\leq 60^\circ\text{C}$ である。極めて殊に有利に、 $T_{max C} - T_{max D}$ は本発明による方法において $\geq 5^\circ\text{C}$ かつ $\leq 40^\circ\text{C}$ である。

【0028】

本発明により必要とされる差 $T_{max C} - T_{max D}$ は、本発明による方法を実施する際、固定床触媒バルク2のより低い ($\geq 70 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$ かつ $\leq 150 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$) アクロレイン負荷の場合に、通常、一方では反応領域Cの温度のみならず反応領域Dの温度もが $230 \sim 320^\circ\text{C}$ の範囲内にあり、他方では反応領域Dの温度 (T_D) と反応領域Cの温度 (T_C) との間の差、即ち $T_D - T_C$ が $\leq 0^\circ\text{C}$ かつ $\geq -20^\circ\text{C}$ 又は $\geq -10^\circ\text{C}$ ないし $\leq 0^\circ\text{C}$ かつ $\geq -5^\circ\text{C}$ 、又はしばしば $\leq 0^\circ\text{C}$ かつ $\geq -3^\circ\text{C}$ である場合に生じる。

【0029】

高められたプロペン負荷 ($\geq 150 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$ かつ $\leq 300 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$ ないし $\leq 600 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$) 下で本発明による方法を実施する場合、本発明により必要とされる差 $T_{max C} - T_{max D}$ は通常、一方では反応領域Cの温度のみならず反応領域Dの温度もが $230 \sim 320^\circ\text{C}$ の範囲内にあり、かつ $T_D - T_C$ が $\geq 0^\circ\text{C}$ かつ $\leq 40^\circ\text{C}$ 、又は $\geq 5^\circ\text{C}$ かつ $\leq 35^\circ\text{C}$ ないし 30°C 、又は $\geq 10^\circ\text{C}$ かつ $\leq 25^\circ\text{C}$ ないし $\leq 20^\circ\text{C}$ 、又は $\leq 15^\circ\text{C}$ である場合に生じる。

【0030】

温度差 $T_D - T_C$ に関する上記の内容は、反応領域Cの温度が $250 \sim 300^\circ\text{C}$ の有利な温度範囲内、ないし、 $260 \sim 280^\circ\text{C}$ の殊に有利な範囲内にある場合にも規則的に当

10

20

30

40

50

てはまる。

【0031】

従って、固定床触媒バルク2のアクロレイン負荷は、本発明による方法において、例えば $\geq 70 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$ ないし $\geq 90 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$ かつ $\leq 300 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$ 、又は $\geq 110 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$ かつ $\leq 280 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$ 、又は $\geq 130 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$ かつ $\leq 260 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$ 、又は $\geq 150 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$ かつ $\leq 240 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$ 、又は $\geq 170 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$ かつ $\leq 220 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$ 、又は $\geq 190 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$ かつ $\leq 200 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$ であってよい。

【0032】

本発明によれば有利に、温度領域Cは50～85モル%ないし60～85モル%のアクロレインの変換率にまで亘る。

10

【0033】

作業圧力は、本発明による方法の2つの反応工程において、標準圧力（例えば0.5バールまで）を下回っていてもよいし、標準圧力を上回っていてもよい。典型的には、本発明による方法の2つの反応工程における作業圧力は1～5バール、しばしば1～3バールの値である。

【0034】

通常、反応圧力は2つの反応工程のどちらにおいても100バールを超えない。

【0035】

通常、固定床触媒バルク1の1回の導通に対する本発明による方法におけるプロペン変換率は、 ≥ 92 モル%又は ≥ 94 モル%である。この場合、有用生成物形成（アクロレイン形成とアクリル酸副生成物形成とからの合計）の選択率は自体公知の方法での固定床触媒バルク1の適当な選択において規則的に ≥ 92 モル%又は ≥ 94 モル%、しばしば ≥ 95 モル%又は ≥ 96 モル%ないし ≥ 97 モル%である。

20

【0036】

通常、本発明による方法の場合、固定床触媒バルク2のアクロレイン負荷は、更に、固定床触媒バルク1のプロペン負荷を約 $10 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$ 、しばしば約20ないし $25 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{h}$ 下回っている。これはまず第一に、第一の反応工程において、プロペンの変換率のみならずアクロレイン形成の選択率もが通常は100%に達しないことに起因するものと見なすことができる。

30

【0037】

通常、固定床触媒バルク2の1回の導通に対するアクロレイン変換率は、本発明による方法において ≥ 92 モル%又は ≥ 94 モル%又は ≥ 96 モル%又は ≥ 98 モル%であり、その上更にしばしば ≥ 99 モル%又はそれを上回る。

【0038】

自体公知の方法で固定床触媒バルク1、2を適当に選択した場合、本発明による方法において、2つの反応工程にわたって総括したアクリル酸形成の選択率は反応したプロペンに対して ≥ 83 モル%、しばしば ≥ 85 モル%又は ≥ 88 モル%、頻繁に ≥ 90 モル%又は ≥ 93 モル%の値であることができる。

【0039】

反応ガス出発混合物1中の $\text{O}_2 : \text{C}_3\text{H}_6$ のモル比は本発明によれば ≥ 1 でなければならない。通常、前記の比は ≤ 3 の値である。

40

【0040】

しばしば、反応ガス出発混合物1中の $\text{O}_2 : \text{C}_3\text{H}_6$ のモル比は本発明によれば ≥ 1.5 かつ ≤ 2.0 である。

【0041】

反応ガス出発混合物2中の $\text{O}_2 : \text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ のモル比は本発明によれば有利に同様に ≥ 1 である。通常、前記の比は同様に ≤ 3 の値である。しばしば、反応ガス出発混合物2中の O_2 ：アクロレインのモル比は本発明によれば1～2ないし1～1.5である。

【0042】

50

本発明による方法の固定床触媒バルク1のための触媒として、活性材料がMo、Bi及びFeを含む少なくとも1種の多重金属酸化物である全ての触媒が該当する。

【0043】

これは、殊にDE-A19955176の一般式Iの多重金属酸化物活性材料、DE-A19948523の一般式Iの多重金属酸化物活性材料、DE-A10101695の一般式I、II及びIIIの多重金属酸化物活性材料、DE-A19948248の一般式I、II及びIIIの多重金属酸化物活性材料及びDE-A19955168の一般式I、II及びIIIの多重金属酸化物活性材料、並びにEP-A700714中に記載された多重金属酸化物活性材料である。

【0044】

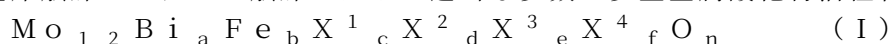
更に、固定床触媒バルク1のために、刊行物DE-A10046957、DE-A10063162、DE-C3338380、DE-A19902562、EP-A15565、DE-C2380765、EP-A807465、EP-A279374、DE-A3300044、EP-A575897、US-A4438217、DE-A19855913、WO98/24746、DE-A19746210（一般式IIのそれ）、JP-A91/294239、EP-A293224及びEP-A700714に開示されたMo、Bi及びFeを含む多重金属酸化物触媒が適当である。これは、殊に前記刊行物中の例示的な実施形に当てはまり、その中でもEP-A15565、EP-A575897、DE-A19746210及びDE-A19855913の触媒は殊に有利である。これに関連して、EP-A15565からの実施例1cによる触媒、並びに、相応して製造することができるが但しその活性材料が組成 $\text{Mo}_{0.12}\text{Ni}_{6.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_2\text{Bi}_{1.0}\text{P}_{0.0065}\text{K}_{0.06}\text{O}_x \cdot 10\text{SiO}_2$ を有する触媒を殊に強調することができる。更に、DE-A19855913からの連続番号No. 3を有する、寸法5mm×3mm×2mmないし5mm×2mm×2mm（それぞれ外径×高さ×内径）の中空円筒体完全触媒(Hohlzylindervollkatalysator)としての例（化学量論： $\text{Mo}_{0.12}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_3\text{Bi}_{0.6}\text{K}_{0.08}\text{Si}_{1.6}\text{O}_x$ ）と、並びにDE-A19746210の例1による多重金属酸化物II完全触媒を強調することができる。更に、US-A4438217の多重金属酸化物触媒を挙げることができる。後者は、殊に、これが5.5mm×3mm×3.5mm又は5mm×2mm×2mm又は5mm×3mm×2mm又は6mm×3mm×3mm又は7mm×3mm×4mm（それぞれ外径×高さ×内径）のサイズの中空円筒体形状を有する場合に当てはまる。同様に、DE-A10101695ないしWO02/062737の多重金属酸化物触媒及び形状は適当である。

【0045】

更に、5mm×3mm×2mmないし5mm×2mm×2mm（それぞれ外径×長さ×内径）の寸法の中空円筒体（リング）完全触媒としてのDE-A10046957からの実施例1（化学量論： $[\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \times 2\text{WO}_3]_{0.5} \cdot [\text{Mo}_{0.12}\text{Co}_{5.6}\text{Fe}_{2.94}\text{Si}_{1.59}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ ）と、並びに、相応するシェル厚の環状シェル型触媒としての、及び5mm×3mm×1.5mmないし7mm×3mm×1.5mm（それぞれ外径×長さ×内径）の寸法の担体リング上に施与された、DE-A10063162からのシェル型触媒1、2及び3（化学量論： $\text{Mo}_{0.12}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_3\text{Co}_7\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ ）が適当である。

【0046】

固定床触媒バルク1の触媒のために適当な多数の多重金属酸化物活性材料は、一般式I



[式中、変数は以下の意味を有する:]

X^1 = ニッケル及び／又はコバルト、

X^2 = タリウム、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属、

X^3 = 亜鉛、リン、ヒ素、ホウ素、アンチモン、スズ、セリウム、鉛及び／又はタングステン、

X^4 = ケイ素、アルミニウム、チタン及び／又はジルコニウム、

10

20

30

40

50

$a = 0.5 \sim 5$ 、
 $b = 0.01 \sim 5$ 、有利に $2 \sim 4$ 、
 $c = 0 \sim 10$ 、有利に $3 \sim 10$ 、
 $d = 0 \sim 2$ 、有利に $0.02 \sim 2$ 、
 $e = 0 \sim 8$ 、有利に $0 \sim 5$ 、
 $f = 0 \sim 10$ 及び
 $n = I$ 中の酸素以外の元素の原子価及び頻度により決定される数]
 に包含され得る。

【0047】

これは自体公知の方法で得ることができ（例えば DE-A 4023239 参照）、通常は塊状で球、リング又は円筒体に成形されるか、又はシェル型触媒、即ち、活性材料で被覆された予備成形された不活性担体の形状でも使用される。しかしながら当然のことながら、これらを粉末形で触媒として使用することもできる。

10

【0048】

原則的に、一般式 I の活性材料は、その元素成分の好適な給源から、できるだけ緊密に混和された、有利に微粉碎された、その化学量論に相応して構成された乾燥混合物を製造し、これを $350 \sim 650^\circ\text{C}$ の温度でか焼させることによって容易に製造することができる。か焼は、不活性ガス下でも、酸化的雰囲気、例えば空気（不活性ガスと酸素とから成る混合物）下でも、並びに還元的雰囲気（例えば不活性ガス、 NH_3 、 CO 及び／又は H_2 から成る混合物）下でも行なうことができる。か焼時間は数分から数時間であり、通常、温度と共に減少する。多重金属酸化物活性材料 I の元素成分のための給源として、既に酸化物である化合物、及び／又は、少なくとも酸素の存在下で加熱によって酸化物に変換可能である化合物が該当する。

20

【0049】

酸化物の他に、そのような出発化合物として、特に、ハロゲン化物、硝酸塩、ギ酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、酢酸塩、炭酸塩、アミン錯体、アンモニウム塩及び／又は水酸化物が該当する（遅くとも、その後のか焼の際に崩壊及び／又は分解され、ガス状で漏出する化合物へと変換され得る化合物、例えば、 NH_4OH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 NH_4NO_3 、 NH_4CHO_2 、 CH_3COOH 、 $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ 及び／又はシュウ酸アンモニウムを、緊密に混和された乾燥混合物に付加的に混入することができる）。

30

【0050】

多重金属酸化物活性材料 I の製造のための出発化合物の緊密な混合は、乾式もしくは湿式で行うことができる。乾式で行なう場合には、出発化合物を有利に微粉末として使用し、混合及び場合による圧縮後にか焼させる。しかし有利には緊密な混合を湿式で行う。この場合、通常は出発化合物を水溶液及び／又は懸濁液の形で相互に混合させる。特に緊密乾燥混合物は、前記の混合法の場合、専ら溶解された形で存在する元素成分の給源から出発する場合に得られる。溶剤として有利に水を使用する。引き続き、得られる水性材料を乾燥させ、その際、乾燥プロセスは有利に水性混合物の噴霧乾燥によって排出温度 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ で行なわれる。

【0051】

40

通常、固定床触媒バルク I 中の一般式 I の多重金属酸化物活性材料は、粉末形ではなく一定の触媒形状に成形されて使用され、その際、成形は、最後のか焼の前又は後に行なうことができる。例えば、活性材料の粉末形又はその未か焼及び／又は部分的にか焼された前駆体材料から、所望の触媒形状への圧縮によって（例えば、錠剤化、押出成形又はストランド圧縮によって）完全触媒を製造することができ、その際、場合により、助剤、例えばグラファイト又はステアリン酸を滑剤及び／又は成形助剤として、及び強化剤、例えばガラス、石綿、炭化ケイ素又はチタン酸カリウムから成るマイクロ繊維を添加することができる。適当な完全触媒形状は、例えば、 $2 \sim 10\text{ mm}$ の外径及び長さを有する中実円筒体又は中空円筒体である。中空円筒体の場合には、 $1 \sim 3\text{ mm}$ の壁厚が有利である。当然のことながら、完全触媒は球状の形状を有することもでき、その際、球径は $2 \sim 10\text{ mm}$

50

であってよい。

【0052】

殊に有利な中空円筒体形状は、殊に完全触媒の場合、5 mm×3 mm×2 mm（外径×長さ×内径）である。

【0053】

当然のことながら、粉末状の活性材料、又はその粉末状の、未か焼及び／又は部分的にか焼された前駆体材料の成形は、予備成形された不活性触媒担体への施与により行うこともできる。シェル型触媒を製造するための担体の被覆は、通常、例えばDE-A 2909671、EP-A 293859から、又はEP-A 714700から公知であるような適当な回転式容器中で実施される。有利に、担体の被覆のために、施与すべき粉末材料を湿潤させ、施与後に、例えば熱気によって再度乾燥させる。担体上に施与された粉末材料の層厚は、有利に10～1000 μmの範囲内、有利に50～500 μmの範囲内、特に有利に150～250 μmの範囲内で選択される。

【0054】

この場合、担体材料として、慣用の多孔性又は非多孔性酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、二酸化トリウム、二酸化ジルコン、炭化ケイ素又はケイ酸塩、例えばケイ酸マグネシウム又はケイ酸アルミニウムを使用することができる。担体材料は、第一の反応工程における本発明による方法の基礎を成す目的反応に関して、通常本質的に不活性な挙動を示す。担体は、規則的又は不規則的に成形されていてよく、その際、明らかに形成された表面粗性を有する規則的に成形された担体、例えば球又は中空円筒体が有利である。直径が1～8 mm、有利に4～5 mmであるステアタイト（CeramTec社のSteatit C220）からの本質的に非多孔質の表面の粗い球状の担体の使用は適当である。しかしながら、長さが2～10 mmでありかつ外径が4～10 mmである担体としての円筒体の使用も適当である。更に、担体としての本発明により適当なリングの場合、壁厚は通常1～4 mmである。本発明により有利に使用することができる環状の担体は、2～6 mmの長さ、4～8 mmの外径及び1～2 mmの壁厚を有する。本発明によれば、とりわけ7 mm×3 mm×4 mm（外径×長さ×内径）の形状のリングも担体として適当である。担体の表面に施与することのできる触媒活性酸化物材料の微細度は当然のことながら所望のシェル厚に適合される（EP-A 714700参照）。

【0055】

第一の反応工程の触媒のために適当な多重金属酸化物活性材料は、更に、その局所的環境とは異なるその組成に基づいてその局所的環境から区画され、その最大直径（領域の表面（界面）上に存在する2つの点の、領域の重心を通る最長の結合距離）が1 nm～100 μm、しばしば10 nm～500 nm又は1 μm～50ないし25 μmである、化学組成 $Y^1_a \cdot Y^2_b \cdot O_x$ の3次元に広がった領域を含む、一般式 I I

$$[Y^1_a \cdot Y^2_b \cdot O_x]_p [Y^3_c \cdot Y^4_d \cdot Y^5_e \cdot Y^6_f \cdot Y^7_g \cdot Y^2_h \cdot O_y]_q$$

(I I)

[式中、変数は以下の意味を有する：

Y^1 = ビスマスのみか、又はビスマスと少なくとも1種の元素テルル、アンチモン、スズ及び銅、

Y^2 = モリブデン又はモリブデン及びタングステン、

Y^3 = アルカリ金属、タリウム及び／又はサマリウム、

Y^4 = アルカリ土類金属、ニッケル、コバルト、銅、マンガン、亜鉛、スズ、カドミウム及び／又は水銀、

Y^5 = 鉄、又は鉄と少なくとも1種の元素クロム及びセリウム、

Y^6 = リン、ヒ素、ホウ素及び／又はアンチモン、

Y^7 = 希土類金属、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、レニウム、ルテニウム、ロジウム、銀、金、アルミニウム、ガリウム、インジウム、ケイ素、ゲルマニウム、鉛、トリウム及び／又はウラン、

$a' = 0.01 \sim 8$ 、
 $b' = 0.1 \sim 30$ 、
 $c' = 0 \sim 4$ 、
 $d' = 0 \sim 20$ 、
 $e' > 0 \sim 20$ 、
 $f' = 0 \sim 6$ 、
 $g' = 0 \sim 15$ 、
 $h' = 8 \sim 16$ 、
 $x', y' = \text{I I 中の酸素以外の元素の原子価及び頻度により決定される数、及び}$
 $p, q = \text{その比率 } p/q \text{ が } 0.1 \sim 10 \text{ である数}]$
 の材料である。

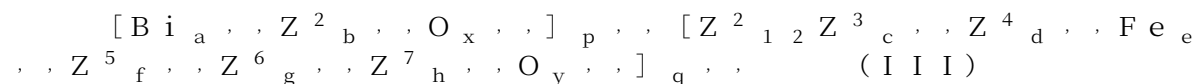
10

【0056】

特に有利な本発明による多重金属酸化物材料 I I は、式中の Y^1 がビスマスのみであるものである。

【0057】

その中で、またもや一般式 I I I :



[式中、変数は以下の意味を有する:]

Z^2 = モリブデン又はモリブデン及びタングステン、

20

Z^3 = ニッケル及び／又はコバルト、

Z^4 = タリウム、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属、

Z^5 = リン、ヒ素、ホウ素、アンチモン、スズ、セリウム及び／又は鉛、

Z^6 = ケイ素、アルミニウム、チタン及び／又はジルコニウム、

Z^7 = 銅、銀及び／又は金、

$a'' = 0.1 \sim 1$ 、

$b'' = 0.2 \sim 2$ 、

$c'' = 3 \sim 10$ 、

$d'' = 0.02 \sim 2$ 、

$e'' = 0.01 \sim 5$ 、有利に $0.1 \sim 3$ 、

30

$f'' = 0 \sim 5$ 、

$g'' = 0 \sim 10$ 、

$h'' = 0 \sim 1$ 、

$x'', y'' = \text{I I I 中の酸素以外の元素の原子価及び頻度により決定される数、}$

$p'', q'' = \text{その比率 } p''/q'' \text{ が } 0.1 \sim 5$ 、有利に $0.5 \sim 2$ である数]

に相応するものは有利であり、その際、式中の $Z^{2}_{b''} = (\text{タングステン})_{b''}$ 、及び $Z^{2}_{12} = (\text{モリブデン})_{12}$ である材料 I I I が極めて特に有利である。

【0058】

更に、本発明により適当な多重金属酸化物材料 I I (多重金属酸化物材料 I I I) 中での、本発明により適当な多重金属酸化物材料 I I (多重金属酸化物材料 I I I) の $[Y^1_{a'}, Y^2_{b'}, O_{x'},]_p$ ($[Bi_{a'}, Z^{2}_{b'}, O_{x'},]_{p'}$) の全割合の少なくとも 25 モル% (有利に少なくとも 50 モル% 及び特に有利に少なくとも 100 モル%) が、その局所的環境とは異なるその化学組成に基づいてその局所的環境から区画され、その最大直径が $1 \text{ nm} \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内である、化学組成 $Y^1_{a'}, Y^2_{b'}, O_{x'}, [Bi_{a'}, Z^{2}_{b'}, O_{x'},]$ の 3 次元に広がった領域の形で存在する場合、有利である。

40

【0059】

多重金属酸化物材料 I I 触媒に関する成形については、多重金属酸化物材料 I 触媒で記載したことが当てはまる。

【0060】

50

多重金属酸化物材料ⅠⅠ活性材料の製造は、例えばEP-A 5 7 5 8 9 7並びにDE-A 1 9 8 5 5 9 1 3に記載されている。

【0061】

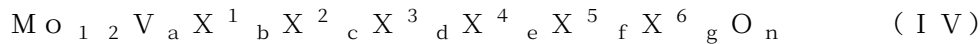
上記の推奨される不活性担体材料は、とりわけ、相応する触媒固定床の希釈及び／又は区画のための不活性材料として、又はその保護予備バルクとしても該当する。

【0062】

固定床触媒バルク2の触媒のために、原則的に、Mo及びVを含有する全ての多重金属酸化物材料、例えばDE-A 1 0 0 4 6 9 2 8に記載された多重金属酸化物材料が活性材料として該当する。

【0063】

多数の多重金属酸化物材料、例えばDE-A 1 9 8 1 5 2 8 1の多重金属酸化物材料は、一般式ⅠⅤ



[式中、変数は以下の意味を有する:]

$\text{X}^1 = \text{W}$ 、Nb、Ta、Cr及び／又はCe、

$\text{X}^2 = \text{Cu}$ 、Ni、Co、Fe、Mn及び／又はZn、

$\text{X}^3 = \text{Sb}$ 及び／又はBi、

$\text{X}^4 = 1$ 種以上のアルカリ金属、

$\text{X}^5 = 1$ 種以上のアルカリ土類金属、

$\text{X}^6 = \text{Si}$ 、Al、Ti及び／又はZr、

$a = 1 \sim 6$ 、

$b = 0.2 \sim 4$ 、

$c = 0.5 \sim 18$ 、

$d = 0 \sim 40$ 、

$e = 0 \sim 2$ 、

$f = 0 \sim 4$ 、

$g = 0 \sim 40$ 及び

$n = \text{I V}$ 中の酸素以外の元素の原子価及び頻度により決定される数]

に包含され得る。

【0064】

活性多重金属酸化物ⅠⅤのうちで本発明により有利な実施形は、一般式ⅠⅤの変数の以下の意味に含まれるものである:]

$\text{X}^1 = \text{W}$ 、Nb及び／又はCr、

$\text{X}^2 = \text{Cu}$ 、Ni、Co及び／又はFe、

$\text{X}^3 = \text{Sb}$ 、

$\text{X}^4 = \text{Na}$ 及び／又はK、

$\text{X}^5 = \text{Ca}$ 、Sr及び／又はBa、

$\text{X}^6 = \text{Si}$ 、Al及び／又はTi、

$a = 1.5 \sim 5$ 、

$b = 0.5 \sim 2$ 、

$c = 0.5 \sim 3$ 、

$d = 0 \sim 2$ 、

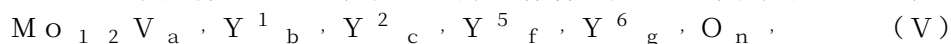
$e = 0 \sim 0.2$ 、

$f = 0 \sim 1$ 及び

$n = \text{I V}$ 中の酸素以外の元素の原子価及び頻度により決定される数。

【0065】

しかしながら本発明によれば、極めて殊に有利な多重金属酸化物ⅠⅤは、一般式Ⅴ:



[式中、

$\text{Y}^1 = \text{W}$ 及び／又はNb、

$Y^2 = Cu$ 及び／又は Ni 、
 $Y^5 = Ca$ 及び／又は Sr 、
 $Y^6 = Si$ 及び／又は Al 、
 $a' = 2 \sim 4$ 、
 $b' = 1 \sim 1.5$ 、
 $c' = 1 \sim 3$ 、
 $f' = 0 \sim 0.5$ 、
 $g' = 0 \sim 8$ 及び
 $n' = V$ 中の酸素以外の元素の原子価及び頻度により決定される数]
 のものである。

10

【0066】

本発明により適当な多重金属酸化物活性材料（I V）は、例えば DE-A 4 3 3 5 9 7 3 又は EP-A 7 1 4 7 0 0 に開示された自体公知の方法で得ることができる。

【0067】

原則的に、固定床触媒バルク 2 の触媒のために適当な多重金属酸化物活性材料、殊に一般式 I V の多重金属酸化物活性材料を、単純な方法で、その元素成分の好適な給源から、できるだけ緊密に混和された、有利に微粉碎の、その化学量論的に相応する組成の乾燥混合物を製造し、これを $350 \sim 600^\circ C$ での温度でか焼することにより製造することができる。か焼は、不活性ガス下でも、酸化的雰囲気、例えば空気（不活性ガスと酸素とから成る混合物）下でも、及び還元的雰囲気（例えば、不活性ガス及び還元ガス、例えば H_2 、 NH_3 、 CO 、メタン及び／又はアクロレインからの混合物又は前記の還元作用を有するガス単独）下でも実施することができる。か焼時間は数分から数時間であってよく、通常、温度と共に減少する。多重金属酸化物活性物質 I V の元素成分のための給源として、既に酸化物である化合物、及び／又は、少なくとも酸素の存在下で加熱によって酸化物に変換可能である化合物が該当する。

20

【0068】

多重金属酸化物材料 I V の製造のための出発化合物の緊密な混合は、乾式もしくは湿式で行うことができる。乾式で行なう場合には、出発化合物を有利に微粉末として使用し、混合及び場合による圧縮後にか焼させる。しかし有利には緊密な混合を湿式で行う。

【0069】

この場合、通常は出発化合物を水溶液及び／又は懸濁液の形で相互に混合させる。特に緊密乾燥混合物は、前記の混合法の場合、専ら溶解された形で存在する元素成分の給源から出発する場合に得られる。溶剤として有利に水を使用する。引き続き、得られる水性材料を乾燥させ、その際、乾燥プロセスは有利に水性混合物の噴霧乾燥によって排出温度 $100 \sim 150^\circ C$ で行なわれる。

30

【0070】

生じる多重金属酸化物材料、殊に一般式 I V の多重金属酸化物材料は、通常は粉末形ではなく一定の触媒形状に成形されて固定床触媒バルク 2 中で使用され、その際、成形は、最後のか焼の前又は後に行なうことができる。例えば、活性材料の粉末形又はその未か焼の前駆体材料から、所望の触媒形状への圧縮によって（例えば、錠剤化、押出成形又はストランド圧縮によって）完全触媒を製造することができ、その際、場合により、助剤、例えばグラファイト又はステアリン酸を滑剤及び／又は成形助剤として、及び強化剤、例えばガラス、石綿、炭化ケイ素又はチタン酸カリウムから成るマイクロ繊維を添加することができる。適当な完全触媒形状は、例えば、 $2 \sim 10\text{ mm}$ の外径及び長さを有する中実円筒体又は中空円筒体である。中空円筒体の場合には、 $1 \sim 3\text{ mm}$ の壁厚が有利である。当然のことながら、完全触媒は球状の形状を有することもでき、その際、球径は $2 \sim 10\text{ mm}$ であってよい。

40

【0071】

当然のことながら、粉末状の活性材料、又はその粉末状の未か焼の前駆体材料の成形は、予備成形された不活性触媒担体への施与により行うこともできる。シェル型触媒を製造

50

するための担体の被覆は、通常、例えばD E-A 2 9 0 9 6 7 1、E P-A 2 9 3 8 5 9から、又はE P-A 7 1 4 7 0 0から公知であるような適当な回転式容器中で実施される。

【0072】

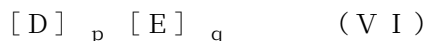
有利に、担体の被覆のために、施与すべき粉末材料を湿潤させ、施与後に、例えば熱気によって再度乾燥させる。担体上に施与された粉末材料の層厚は、有利に10～1000 μmの範囲内、有利に50～500 μmの範囲内、特に有利に150～250 μmの範囲内で選択される。

【0073】

この場合、担体材料として、慣用の多孔性又は非多孔性酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、二酸化トリウム、二酸化ジルコン、炭化ケイ素又はケイ酸塩、例えばケイ酸マグネシウム又はケイ酸アルミニウムを使用することができる。担体は、規則的又は不規則的に成形されていてよく、その際、明らかに形成された表面粗性を有する規則的に成形された担体、例えば細片層を有する球又は中空円筒体が有利である。直径が1～8 mm、有利に4～5 mmであるステアタイトからの本質的に非多孔質の表面の粗い球状の担体（CeramTec社のSteatit C220）の使用は適当である。しかしながら、長さが2～10 mmでありかつ外径が4～10 mmである担体としての円筒体の使用も適当である。更に、担体としてのリングの場合、壁厚は通常1～4 mmである。有利に使用することができる環状の担体は、2～6 mmの長さ、4～8 mmの外径及び1～2 mmの壁厚を有する。とりわけ7 mm×3 mm×4 mm（外径×長さ×内径）の形状のリングも担体として適当である。担体の表面に施与することのできる触媒活性酸化物材料の微細度は当然のことながら所望のシェル厚に適合される（E P-A 7 1 4 7 0 0参照）。

【0074】

更に、固定床触媒バルク2の触媒のために使用することのできる有利な多重金属酸化物活性材料は、一般式V I



[式中、変数は以下の意味を有する：

$D = Mo_{12} V_{a' }, Z^1_{b' }, Z^2_{c' }, Z^3_{d' }, Z^4_{e' }, Z^5_{f' }, Z^6_{g' }, O_{x' },$

$E = Z^7_{12} Cu_{h' }, H_{i' }, O_{y' },$

$Z^1 = W, Nb, Ta, Cr$ 及び／又は Ce 、

$Z^2 = Cu, Ni, Co, Fe, Mn$ 及び／又は Zn 、

$Z^3 = Sb$ 及び／又は Bi 、

$Z^4 = Li, Na, K, Rb, Cs$ 及び／又は H 、

$Z^5 = Mg, Ca, Sr$ 及び／又は Ba 、

$Z^6 = Si, Al, Ti$ 及び／又は Zr 、

$Z^7 = Mo, W, V, Nb$ 及び／又は Ta 、有利に Mo 及び／又は W 、

$a' = 1 \sim 8$ 、

$b' = 0.2 \sim 5$ 、

$c' = 0 \sim 23$ 、

$d' = 0 \sim 50$ 、

$e' = 0 \sim 2$ 、

$f' = 0 \sim 5$ 、

$g' = 0 \sim 50$ 、

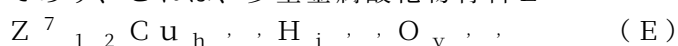
$h' = 4 \sim 30$ 、

$i' = 0 \sim 20$ 及び

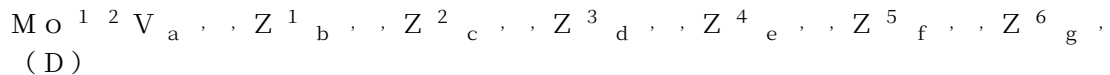
$x' , y' = VI$ 中の酸素以外の元素の原子価及び頻度により決定される数、及び

$p, q =$ その比 p/q が $160:1 \sim 1:1$ である、0とは異なる数]

の材料であり、これは、多重金属酸化物材料E



を微粉碎形で別個に予備形成し（出発材料１）、引き続き、この予備形成された固体の出発材料１を、元素を化学量論D：



で含有する、元素M o、V、Z¹、Z²、Z³、Z⁴、Z⁵、Z⁶の給源の水溶液、水性懸濁液又は微粉碎乾燥混合物又は微細乾燥混合物（出発材料２）中に、所望の量比p：qで導入し、この際に、場合により生じる水性混合物を乾燥させ、かつ、こうし与えられる乾燥前駆体材料を、所望の触媒形状へのその乾燥の前又は後に、250～600℃の温度でか焼させることにより得ることができる。

【0075】

10

多重金属酸化物材料V Iは有利であり、ここでは、予備形成された固体の出発材料１の水性出発材料２中への導入が<70℃の温度で行なわれる。多重金属酸化物材料V I触媒の製造の詳細な記載は、例えばEP-A 668104、EP-A 19736105、DE-A 10046928、DE-A 19740493及びDE-A 19528646に含まれている。

【0076】

多重金属酸化物材料V I触媒に関する成形については、多重金属酸化物材料I V触媒で記載したことが当てはまる。

【0077】

更に、固定床触媒バルク２の触媒のために適当な多重金属酸化物材料として、DE-A 19815281に記載の多重金属酸化物材料、殊にこの文献からの全ての例示的な実施形が適当である。成形に関して、上記のことが当てはまる。

20

【0078】

本発明による方法の固定床触媒バルク２のために特に適当な触媒は、活性材料分２７質量％及びシェル厚230μmを有するDE-A 4442346からのシェル型触媒S 1（化学量論： $\text{M o}_{1.2} \text{V}_3 \text{W}_{1.2} \text{Cu}_{2.4} \text{O}_n$ ）及びS 7（化学量論： $\text{M o}_{1.2} \text{V}_3 \text{W}_{1.2} \text{Cu}_{1.6} \text{Ni}_{0.8} \text{O}_n$ ）、活性材料分２０質量％を有するDE-A 10046928の製造例５からのシェル型触媒（化学量論： $\text{M o}_{1.2} \text{V}_3 \text{W}_{1.2} \text{Cu}_{2.4} \text{O}_n$ ）、DE-A 19815281からの実施例１～５記載のシェル型触媒、並びに、活性材料分を（シェル型触媒の全材料に対して）２０質量％有する寸法7mm×3mm×4mm（外径×長さ×内径）の担体リング上に施与された、第二の反応工程のための上記のシェル型触媒、並びに、化学量論（ $\text{M o}_{1.0.4} \text{V}_3 \text{W}_{1.2} \text{O}_x$ ）（ $\text{CuM o}_{0.5} \text{W}_{0.5} \text{O}_4$ ）_{1.6}の二相活性材料を有し、かつDE-A 19736105に従って製造され、かつ活性材料分２０質量％を有し、かつ上記の7mm×3mm×4mmの担体上に施与されたシェル型触媒である。

30

【0079】

第二の反応工程のために推奨される上記の触媒は、第二の反応工程のために適当であるが、全てがそのままであり、担体形状のみが5mm×3mm×1.5mmに変更される（外径×長さ×内径）場合にも適当である。更に、上記の多重金属酸化物は相応する完全触媒リングの形で第二の反応工程において使用されてもよい。

40

【0080】

本発明によれば、固定床触媒バルク１が少なくとも２つの空間的に連続した固定床触媒バルク領域から成り、その際、固定床触媒バルク領域内部の比体積活性が、本質的に一定であり、かつ反応ガス混合物１の流動方向において１つの固定床触媒バルク領域からもう１つの別の固定床触媒バルク領域へと移行する際に急激に増加することは本質的である。

【0081】

固定床触媒バルク領域の比体積（即ちそれぞれのバルク体積の単位に関して正規化された）活性は、均一に製造された触媒成形体の基礎量から出発し（そのバルクは最大の達成可能な比体積活性に相当する）、かつこれをそれぞれの固定床触媒バルク領域において、不均一系接触部分気相酸化に関して本質的に不活性である成形体（希釈成形体）で均質に

50

希釈することにより、固定床触媒バルク領域にわたって本質的に一定に調節されることができる。希釈成形体の割合を高く選択すればする程、バルクの所定の体積中に含まれる活性材料ないし触媒活性は低くなる。そのような不活性成形体のための材料として、原則的に、本発明により適当なシェル型触媒のための担体材料としても適当である全ての材料が該当する。

【0082】

そのような材料として、例えば多孔性又は非多孔性酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、二酸化トリウム、二酸化ジルコン、炭化ケイ素、ケイ酸塩、例えばケイ酸マグネシウム又はケイ酸アルミニウム、又は既に記載されたステアタイト（例えばCeramTec社のSteatit C220）が該当する。

10

【0083】

そのような不活性希釈成形体の形状は原則的に任意であってよい。即ちこれは例えば球、多角形、中実円筒体又はリングであってよい。本発明によれば有利に、不活性希釈成形体として、寸法が不活性希釈成形体を用いて希釈すべき触媒成形体の寸法に相当するものが選択される。

【0084】

本発明によれば、使用される活性材料の化学組成が固定床触媒バルク1全体に亘って不変である場合に有利である。即ち、個々の触媒成形体のために使用される活性材料は確かに元素Mo、Fe及びBiを含む種々の多重金属酸化物から成る混合物であってよいが、固定床触媒バルク1の全ての触媒成形体に関しては同じ混合物を使用しなければならない。

20

【0085】

反応ガス混合物1の流動方向で、固定床触媒バルクに亘って領域毎に増加する比体積活性を、本発明による方法のために、容易に、例えば、堆積を、第一の固定床触媒バルク領域において、1種の触媒成形体に関して高い割合の不活性希釈成形体を用いて開始し、かつこの希釈成形体の分を流動方向で領域毎に低下させることにより調節することができる。

【0086】

しかしながら、比体積活性の領域毎の増加は、例えば、シェル型触媒成形体の形状及び活性材料種が変化しない場合、担体上に施与された活性材料層の厚さを領域毎に高めるか、又は、同じ形状を有するが活性材料の質量割合が異なるシェル型触媒から成る混合物中で、高められた活性材料分を有する触媒成形体の割合を領域毎に高めることによって可能である。それとは異なって、活性材料を製造する際、例えば、不活性の希釈作用を有する材料、例えば高焼成二酸化ケイ素を、出発化合物から成るか焼すべき乾燥混合物に混入させることにより、活性材料自体を希釈することもできる。希釈作用を有する材料の種々の添加量により、自動的に種々の活性が導かれる。希釈作用を有する材料を多く添加する程、生じる活性は少なくなる。類似の作用を、例えば、完全触媒とシェル型触媒（同じ活性材料の場合）とから成る混合物において、相応する方法で混合比を変化させることにより達成することもできる。更に、（例えば、形状が異なる同一の活性材料組成を有する完全触媒において）比体積活性の変形を、種々のバルク厚を有する触媒形状の使用により達成することができる。当然のことながら、前記の変形を組み合わせる適用することもできる。

30

40

【0087】

当然のことながら、固定床触媒バルク1のために、化学的に異なる活性材料組成を有し、かつ結果として前記の種々の活性の種々の組成を有する触媒から成る混合物を使用することもできる。前記混合物をまたもや領域毎にその組成を変化させ、かつ／又は種々の量の不活性希釈成形体を用いて希釈することができる。

【0088】

固定床触媒バルク1の前及び／又は固定床触媒バルク1に引き続き、不活性材料のみ（例えば希釈成形体のみ）から成るバルクが存在してよい（これは、本願明細書中では概念

50

上固定床触媒バルク1には分類されず、それというのも、これは多重金属酸化物活性材料を有する成形体を含まないためである)。この場合、不活性バルクのために使用される希釈成形体は、固定床触媒バルク1中で使用される触媒成形体と同じ形状を有してよい。しかしながら、不活性バルクのために使用される希釈成形体の形状は、上記の触媒成形体の形状と異なっているてもよい(例えば環状の代わりに球状)。

【0089】

しばしば、そのような不活性バルクのために使用される成形体は、7mm×7mm×4mm(外径×長さ×内径)の環状の形状か、又は直径 $d = 4 \sim 5$ mmの球状の形状を有する。温度領域A及びBは本発明による方法において不活性バルク上に亘っていてよい。本発明によれば有利に、温度領域Aのみならず温度領域Bもがそれぞれ3つを上回る固定床触媒バルク領域を網羅しない(本発明によれば強制的に少なくとも1つの固定床触媒バルク領域が双方の温度領域によって網羅される)。

10

【0090】

本発明によれば殊に有利に、固定床触媒バルク全体は5を上回らず、有利に4ないし3を上回らない固定床触媒バルク領域を含む。

【0091】

固定床触媒バルク1の(反応ガス混合物1の流動方向における)1つの固定床触媒バルク領域からもう1つの別の固定床触媒バルク領域への移行において、(固定床触媒バルク1全体に亘って活性材料が均一である場合)、比体積活性材料(即ち単位バルク体積中に含まれる多重金属酸化物材料の質量)は、本発明によれば有利に少なくとも5質量%、有利に少なくとも10質量%増加する(これは殊に固定床触媒バルク1全体に亘って触媒成形体が均一である場合にも当てはまる)。通常、この増加は本発明による方法の場合50質量%を上回らず、大抵40質量%を上回らない。更に、固定床触媒バルク1全体に亘って活性材料が均一である場合、最も低い比体積活性を有する固定床触媒バルク領域と、最も高い比体積活性を有する固定床触媒バルク領域との間の比体積活性材料における差は、本発明によれば有利に50質量%を上回らず、有利に40質量%を上回らず、通常30質量%を上回らない。

20

【0092】

しばしば、本発明による方法の場合、固定床触媒バルク1は2つのみの固定床触媒バルク領域から成る。

30

【0093】

本発明によれば有利に、固定床触媒バルク1の反応ガス混合物の流動方向において最後の固定床触媒バルク領域は希釈されていない。即ち、前記の固定床触媒バルク領域は有利に触媒成形体のみから成る。必要であれば、前記の固定床触媒バルク領域は、比体積活性が例えば不活性材料での希釈により例えば10%低下した触媒成形体から成るバルクから成っているてもよい。

【0094】

固定床触媒バルク1が2つの固定床触媒バルク領域からのみ成る場合には、本発明によれば、通常(本発明による方法において極めて一般的であるように)、最も高い比体積活性を有する固定床触媒バルク領域が温度領域Aにまで突出していない場合(殊に温度領域A内及び温度領域B内で、調温を、それぞれ反応ガス混合物に対して向流で流動する流動伝熱体を用いて行う場合)有利である。即ち、有利に、最も低い比体積活性を有する固定床触媒バルク領域は温度領域Bに突出しており、かつ最も高い比体積活性を有する固定床触媒バルク領域は温度領域B中で開始かつ終了する(即ち、温度領域Aから温度領域Bへの移行の後で開始する)。

40

【0095】

固定床触媒バルク1が3つの固定床触媒バルク領域のみから成る場合には、本発明によれば通常同様に、最も高い比体積活性を有する固定床触媒バルク領域が温度領域Aにまで突出しているのではなく、温度領域B中で開始かつ終了する、即ち、温度領域Aから温度領域Bへの移行の後で開始する場合(殊に温度領域A内及び温度領域B内で、調温を、そ

50

れぞれ反応ガス混合物に対して向流で流動する流動伝熱体を用いて行う場合) 有利である。即ち、通常この場合、二番目に最も高い比体積活性を有する固定床触媒バルク領域が温度領域Aのみならず温度領域Bにも突出している。

【0096】

固定床触媒バルク1が4つの固定床触媒バルク領域から成る場合には、本発明によれば通常、三番目に最も高い比体積活性を有する固定床触媒バルク領域が温度領域Aのみならず温度領域Bにも突出している場合(殊に温度領域A内及び温度領域B内で、調温を、それぞれ反応ガス混合物に対して向流で流動する流動伝熱体を用いて行う場合) 有利である。

【0097】

反応ガス混合物と伝熱体とが温度領域A及びB中で並流する場合、本発明による方法の場合、固定床触媒バルク1の内部で、最も高い比体積活性を有する固定床触媒バルク領域が温度領域Aに突出している場合に有利であり得る。

【0098】

総じて、固定床触媒バルク1の2つの固定床触媒バルク領域の間の比体積活性を、実験的に容易に、同一の周辺条件(有利に意図的な方法の条件) 下で、同一の長さの固定床触媒バルクに、しかしながらその都度それぞれの固定床触媒バルク領域の組成に相応して、同一のプロペンを含む反応ガス出発混合物を導通させることにより区別することができる。プロペンの比較的高い反応量は、比較的高い比体積活性を示す。

【0099】

固定床触媒バルク1の全長が L^1 である場合、本発明によれば、 $X^1 \pm L^1 \times 4 / 100$ の範囲内ないし $X^1 \pm L^1 \times 3 / 100$ の範囲内ないし $X^1 \pm L^1 \times 2 / 100$ の範囲内で1つの固定床触媒バルク領域からもう1つの別の固定床触媒バルク領域への移行がない場合に有利であり、ここで、Xは、温度領域Aから温度領域Bへの移行が行われる固定床触媒バルク1の内部の位置(箇所) である。

【0100】

本発明によれば有利に、本発明による方法の場合、固定床触媒バルク1は反応ガス混合物の流動方向で以下のように構造化されている。

【0101】

まず、それぞれ固定床触媒バルク1の全長の10~60%、有利に10~50%、殊に有利に20~40%、極めて殊に有利に25~35%の長さで(即ち、例えば0.70~1.50m、有利に0.90~1.20mの長さで)、触媒成形体と希釈成形体とから成る1つの均一な混合物が存在し(その際、双方は有利に本質的に同一の形状を有する)、その際、希釈成形体の質量割合(触媒成形体の質量密度と希釈成形体の質量密度とは通常わずかに異なるに過ぎない) は通常5~40質量%又は10~40質量%、又は20~40質量%又は25~35質量%である。固定床触媒バルクのこの第一の領域に引き続き、本発明によれば有利に、固定床触媒バルクの長さの端部まで(即ち例えば2.00~3.00m、有利に2.50m~3.00mの長さで)、(第一の領域内よりも) 小さな範囲内にのみ触媒成形体の希釈されたバルクが存在するか、又は極めて殊に有利に、第一の領域内でも使用されていた同じ触媒成形体の唯一の(希釈されていない) バルクが存在する。上記のことは、殊に、固定床触媒バルク中で触媒成形体として完全触媒リング又はシェル型触媒リング(殊に、本願明細書中で有利なものとして挙げられたもの) が使用される場合に当てはまる。有利に、前記の構造化の範囲内で、触媒成形体のみならず希釈成形体もが、本発明による方法において本質的に5mm×3mm×2mm(外径×長さ×内径) の環形状を有する。

【0102】

上記のことは、不活性希釈成形体の代わりに、活性材料分が、固定床触媒バルク1の端部で場合により使用されるシェル型触媒成形体の活性材料分よりも2~15質量%ポイントだけ低いシェル型触媒成形体を使用される場合にも当てはまる。

【0103】

長さが固定床触媒バルク 1 の長さに対して有利に 5 ～ 20 % である純粋な不活性材料バルクは、反応ガス混合物の流動方向において、通常、固定床触媒バルク 1 を導入する。これは通常反応ガス混合物のための加熱領域として使用される。

【0104】

本発明によれば有利に、上記の固定床触媒バルク 1 において、最も低い比体積活性を有する固定床触媒バルク領域は、その長さの 5 ～ 20 %、しばしば 5 ～ 15 % が温度領域 B に亘る。

【0105】

本発明によれば有利に、温度領域 A は固定床触媒バルク 1 のために場合により適用される不活性材料から成る予備バルクにも亘る。

10

【0106】

更に本発明によれば、固定床触媒バルク 2 が少なくとも 2 つの空間的に連続した固定床触媒バルク領域から成り、その際、1 つの固定床触媒バルク領域内部の比体積活性が、本質的に一定であり、かつ反応ガス混合物の流動方向において 1 つの固定床触媒バルク領域からもう 1 つの別の固定床触媒バルク領域へと移行する際に急激に増加することは本質的である。

【0107】

固定床触媒バルク領域の比体積（即ちそれぞれのバルク体積の単位に関して正規化された）活性は、均一に製造された触媒成形体の基礎量から出発し（そのバルクは最大の達成可能な比体積活性に相当する）、かつこれをそれぞれの固定床触媒バルク領域において、不均一系接触部分気相酸化に関して本質的に不活性である成形体（希釈成形体）で均質に希釈することにより、固定床触媒バルク領域にわたって本質的に一定に調節されることができる。希釈成形体の割合を高く選択すればする程、バルクの所定の体積中に含まれる活性材料ないし触媒活性は低くなる。そのような不活性成形体のための材料として、原則的に、本発明により適当なシェル型触媒のための担体材料としても適当である全ての材料が該当する。

20

【0108】

そのような材料として、例えば多孔性又は非多孔性酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、二酸化トリウム、二酸化ジルコン、炭化ケイ素、ケイ酸塩、例えばケイ酸マグネシウム又はケイ酸アルミニウム、又は既に記載されたステアタイト（例えばCeramTec社のSteatit C220）が該当する。

30

【0109】

そのような不活性希釈成形体の形状は原則的に任意であってよい。即ちこれは例えば球、多角形、中実円筒体又はリングであってよい。本発明によれば有利に、不活性希釈成形体として、寸法が不活性希釈成形体を用いて希釈すべき触媒成形体の寸法に相当するものが選択される。

【0110】

本発明によれば、使用される活性材料の化学組成が固定床触媒バルク 2 全体に亘って不変である場合に有利である。即ち、個々の触媒成形体のために使用される活性材料は確かに元素 Mo 及び V を含む種々の多重金属酸化物から成る混合物であってよいが、固定床触媒バルク 2 の全ての触媒成形体に関しては同じ混合物を使用しなければならない。

40

【0111】

反応ガス混合物 2 の流動方向で、固定床触媒バルク 2 に亘って領域毎に増加する比体積活性を、本発明による方法のために、容易に、例えば、堆積を、第一の固定床触媒バルク領域において、1 種の触媒成形体に関して高い割合の不活性希釈成形体を用いて開始し、その後この希釈成形体の分を流動方向で領域毎に低下させることにより調節することができる。

【0112】

しかしながら、比体積活性の領域毎の増加は、例えば、シェル型触媒成形体の形状及び活性材料種が変化しない場合、担体上に施与された活性材料層の厚さを領域毎に高めるか

50

、又は、同じ形状を有するが活性材料の質量割合が異なるシェル型触媒から成る混合物中で、高められた活性材料質量割合を有する触媒成形体の割合を領域毎に高めることによって可能である。それとは異なって、活性材料を製造する際、例えば、不活性の希釈作用を有する材料、例えば高焼成二酸化ケイ素を、出発化合物から成るか焼すべき乾燥混合物に混入させることにより、活性材料自体を希釈することもできる。希釈作用を有する材料の種々の添加量により、自動的に種々の活性が導かれる。希釈作用を有する材料を多く添加する程、生じる活性は少なくなる。類似の作用を、例えば、完全触媒とシェル型触媒（同じ活性材料の場合）とから成る混合物において、相応する方法で混合比を変化させることにより達成することもできる。更に、（例えば、形状が異なる同一の活性材料組成を有する完全触媒において）比体積活性の変形を、種々のバルク厚を有する触媒形状の使用により達成することができる。当然のことながら、前記の変形を組み合わせ適用することもできる。

10

【0113】

当然のことながら、固定床触媒バルク2のために、化学的に異なる活性材料組成を有し、かつ結果として前記の種々の活性の種々の組成を有する触媒から成る混合物を使用することもできる。前記混合物をまたもや領域毎にその組成を変化させ、かつ／又は種々の量の不活性希釈成形体を用いて希釈することができる。

【0114】

固定床触媒バルク2の前及び／又は固定床触媒バルク2に引き続き、不活性材料のみ（例えば希釈成形体のみ）から成るバルクが存在してよい（これは、本願明細書中では概念上固定床触媒バルク2には分類されず、それというのも、これは多重金属酸化物活性材料を有する成形体を含まないためである）。この場合、不活性バルクのために使用される希釈成形体は、固定床触媒バルク中で使用される希釈成形体と同じ形状を有してよい。しかしながら、不活性バルクのために使用される希釈成形体の形状は、上記の触媒成形体の形状と異なってもよい（例えば環状の代わりに球状）。

20

【0115】

しばしば、そのような不活性バルクのために使用される成形体は、7mm×7mm×4mm（外径×長さ×内径）の環状の形状か、又は直径d=4~5mmの球状の形状を有する。温度領域C及びDは本発明による方法において不活性バルク上に亘ってよい。本発明によれば有利に、温度領域Cのみならず温度領域Dもがそれぞれ3つを上回る固定床触媒バルク領域を網羅しない（本発明によれば強制的に少なくとも1つの固定床触媒バルク領域が双方の温度領域によって網羅される）。

30

【0116】

本発明によれば殊に有利に、固定床触媒バルク2全体は5を上回らず、有利に4ないし3を上回らない固定床触媒バルク領域を含む。

【0117】

（反応ガス混合物2の流動方向における）1つの固定床触媒バルク領域からもう1つの別の固定床触媒バルク領域への移行において、（固定床触媒バルク2全体に亘って活性材料が均一である場合）、比体積活性材料（即ち単位バルク体積中に含まれる多重金属酸化物材料の質量）は、本発明によれば有利に少なくとも5質量%、有利に少なくとも10質量%増加する（これは殊に固定床触媒バルク2全体に亘って触媒成形体が均一である場合にも当てはまる）。通常、この増加は本発明による方法の場合50質量%を上回らず、大抵40質量%を上回らない。更に、固定床触媒バルク2全体に亘って活性材料が均一である場合、最も低い比体積活性を有する固定床触媒バルク領域と、最も高い比体積活性を有する固定床触媒バルク領域との間の比体積活性材料における差は、本発明によれば50質量%を上回らず、有利に40質量%を上回らず、特に有利に30質量%を上回らない。

40

【0118】

しばしば、本発明による方法の場合、固定床触媒バルク2は2つのみの固定床触媒バルク領域から成る。

【0119】

50

本発明によれば有利に、固定床触媒バルク2の反応ガス混合物の流動方向において最後の固定床触媒バルク領域は希釈されていない。即ち、前記の固定床触媒バルク領域は有利に触媒成形体のみから成る。必要であれば、前記の固定床触媒バルク領域は、比体積活性が例えば不活性材料での希釈により例えば10%低下した触媒成形体から成るバルクから成っていてもよい。固定床触媒バルク2が2つの固定床触媒バルク領域からのみ成る場合には、本発明によれば、通常（本発明による方法において極めて一般的であるように）、最も高い比体積活性を有する固定床触媒バルク領域が温度領域Cにまで突出している場合（殊に温度領域C内及び温度領域D内で、調温を、それぞれ反応ガス混合物に対して向流で流動する流動伝熱体を用いて行う場合）有利である。

【0120】

固定床触媒バルク2が3つの固定床触媒バルク領域のみから成る場合には、本発明によれば通常同様に、最も高い比体積活性を有する固定床触媒バルク領域が温度領域Cにまで突出している場合（殊に温度領域C内及び温度領域D内で、調温を、それぞれ反応ガス混合物に対して向流で流動する流動伝熱体を用いて行う場合）有利である。

【0121】

固定床触媒バルク2が4つの固定床触媒バルク領域から成る場合には、本発明によれば通常、二番目に最も高い比体積活性を有する固定床触媒バルク領域が温度領域Cのみならず温度領域Dにも突出している場合（殊に温度領域C内及び温度領域D内で、調温を、それぞれ反応ガス混合物に対して向流で流動する流動伝熱体を用いて行う場合）有利である。

【0122】

反応ガス混合物と伝熱体とが温度領域C及びD中で並流する場合、本発明によれば、固定床触媒バルク2の内部で、最も高い比体積活性を有する固定床触媒バルク領域が温度領域Cに突出しているのではなく、温度領域Cから温度領域Dへの移行の後になってから開始する場合に有利であり得る。

【0123】

固定床触媒バルク2の内部の2つの固定床触媒バルク領域の間の比体積活性を、実験的に容易に、同一の周辺条件（有利に意図的な方法の条件）下で、同一の長さの固定床触媒バルクに、しかしながらその都度それぞれの固定床触媒バルク領域の組成に相応して、同一のアクロレインを含む反応ガス出発混合物を導通させることにより区別することができる。アクロレインの比較的高い反応量は、比較的高い比体積活性を示す。

【0124】

固定床触媒バルク2の全長が L^2 である場合、本発明によれば、 $X^2 \pm L^2 \times 4 / 100$ の範囲内ないし $X^2 \pm L^2 \times 3 / 100$ の範囲内ないし $X^2 \pm L^2 \times 2 / 100$ の範囲内で1つの固定床触媒バルク領域からもう1つの別の固定床触媒バルク領域への移行がない場合に有利であり、ここで、Xは、温度領域Cから温度領域Dへの移行が行われる固定床触媒バルク2の内部の位置である。

【0125】

本発明によれば有利に、本発明による方法の場合、固定床触媒バルク2は反応ガス混合物の流動方向で以下のように構造化されている。

【0126】

まず、それぞれ固定床触媒バルク2の全長の10～60%、有利に10～50%、殊に有利に20～40%、極めて殊に有利に25～35%の長さで（即ち、例えば0.70～1.50m、有利に0.90～1.20mの長さで）、触媒成形体と希釈成形体とから成る1つの均一な混合物又は2つの（希釈の減少する）連続する均一な混合物が存在し（その際、双方は有利に本質的に同一の形状を有する）、その際、希釈成形体の割合は、比体積活性材料が、触媒成形体から成るバルクのみに対して10～50質量%、有利に20～45質量%、殊に有利に25～35質量%低下するように計量される。この第一の、ないしこの双方の第一の領域に引き続き、本発明によれば有利に、固定床触媒バルク2の長さの端部まで（即ち例えば2.00～3.00m、有利に2.50m～3.00mの長さで

10

20

30

40

50

）、（第一の、ないし第一の双方の領域内よりも）小さな範囲内にのみ触媒成形体の希釈されたバルクが存在するか、又は極めて殊に有利に、第一の領域内でも使用されていた同じ触媒成形体の唯一のバルクが存在する。

【0127】

上記のことは、殊に、固定床触媒バルク2中で触媒成形体としてシェル型触媒リング又はシェル型触媒球（殊に、本願明細書中で有利なものとして挙げられたもの）が使用される場合に当てはまる。有利に、前記の構造化の範囲内で、触媒成形体ないしその担体リングのみならず希釈成形体もが、本発明による方法において本質的に7mm×3mm×4mm（外径×長さ×内径）の環形状を有する。

【0128】

上記のことは、不活性希釈成形体の代わりに、活性材料分が、固定床触媒バルクの端部でのシェル型触媒成形体の活性材料分よりも2～15質量%ポイントだけ低いシェル型触媒成形体を使用される場合にも当てはまる。

【0129】

長さが固定床触媒バルク2の長さに対して有利に5～20%である純粋な不活性材料バルクは、反応ガス混合物の流動方向において、通常、固定床触媒バルク2を導入する。これは通常反応ガス混合物の調温の目的に役立つ。

【0130】

本発明によれば有利に、上記の固定床触媒バルク2において、温度領域C（これは本発明によれば有利に不活性材料から成る予備バルク上にも亘る）は、固定床触媒バルク2の、反応ガス混合物2の流動方向において最後の（最も比体積活性の高い）固定床触媒バルク領域の長さの5～20%、しばしば5～15%に亘る。

【0131】

応用技術的に有利に、本発明による方法の第一の反応工程の実施は、例えばDE-A19910508、19948523、19910506及び19948241に記載されているような2領域管束型反応器中で実施される。本発明により使用可能な2領域管束型反応器の有利な変形は、DE-C2830765に開示されている。しかしながら、DE-C2513405、US-A3147084、DE-A2201528、EP-A383224及びDE-A2903218に開示されている2領域管束型反応器も、本発明による方法の第一の反応工程の実施のために適当である。

【0132】

即ち、極めて単純には、本発明により使用することができる（場合により前方及び／又は後方に配置された不活性バルクを有する）固定床触媒バルク1が管束型反応器の金属管中に存在し、かつ金属管の周囲に、2つの連続する本質的に空間的に分離された調温媒体、通常は塩溶融物が導かれる。それぞれの塩浴が延びている管断片は、本発明によれば1つの温度領域を表す。即ち、極めて単純には、例えば塩浴Aは、プロペンの酸化反応が（1回の導通の際に）40～80モル%の範囲内の変換率が達成されるまで生じる管の断片（温度領域A）の周囲を流動し、かつ塩浴Bは、プロペンの後続の酸化反応が（1回の導通の際に）少なくとも90モル%の変換率値が達成されるまで生じる管の断片（反応領域B）の周囲を流動する（必要な場合には、本発明により使用することができる温度領域A、Bに、個々の温度に維持されている他の反応領域が接続されていてよい）。

【0133】

応用技術的に有利に、本発明による方法の第一の反応工程は他の温度領域を含まない。即ち、塩浴Bは有利に、プロペンの後続の酸化反応が（1回の導通の際に） ≥ 90 モル%又は ≥ 92 モル%又は ≥ 94 モル%又はそれを上回る変換率値まで生じる管の断片の周囲を流動する。

【0134】

通常、温度領域Bの開始は温度領域Aの高温点最大の後方にある。

【0135】

2つの塩浴A、Bは本発明によれば、反応管を導通する反応ガス混合物の流動方向に対

10

20

30

40

50

して並流又は向流で、反応管を包囲する空間を導通してよい。当然のことながら、本発明によれば、温度領域A中で並流が適用され、温度領域B中で向流が適用されてもよい（又はその逆も言える）。

【0136】

当然のことながら、前記の全ての事例態様において、それぞれの温度領域の内部で、反応管に対して生じる塩溶融物の並流に更に1つの横断流を重ねることができ、従って、個々の反応領域は例えばEP-A700714又はEP-A700893に記載されているような管束型反応器に相応し、全体で、接触管束を通る縦断面で熱交換媒体の蛇行形の流れが生じる。

【0137】

有利に、本発明による方法の場合、反応ガス出発混合物1は反応温度に予熱された固定床触媒バルク1に供給される。

【0138】

通常、前記の2領域管束型反応器において、接触管はフェライト鋼製であり、典型的には1~3mmの壁厚を有する。その内径は、通常20~30mm、しばしば21~26mmである。その長さは有利に2~4m、有利に2.5~3.5mである。全ての温度領域内で、固定床触媒バルク1は、領域の長さの少なくとも60%ないし少なくとも75%、又は少なくとも90%を占める。場合により残存する残りの長さは場合により不活性バルクにより占められる。応用技術的に有利に、管束型容器中に納められた接触管の数は、少なくとも5000、有利に少なくとも10000に達する。反応容器中に納められた接触管の数は、しばしば15000~30000である。40000を上回る接触管の数を有する管束型反応器は、むしろ例外である。接触管は、通常、容器の内部で均一に分配されて配置されており（接触管1つ当たり有利に6個の等距離の隣接する管）、その際、分配は有利に、相互に隣接している接触管の中心的内軸の距離（いわゆる接触管分配）が、35~45mmであるように選択される（EP-B468290参照）。

【0139】

熱交換媒体として、2領域方式のためにも、殊に流体の調温媒体が好適である。塩、例えば硝酸カリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸ナトリウム及び／又は硝酸ナトリウムの溶融物、又は低溶融金属、例えばナトリウム、水銀及び種々の金属の合金の溶融物の使用が特に有利である。

【0140】

通常、2領域管束型反応器中の流通の前記の全態様において、流速は2つの必要な熱交換媒体循環内で、熱交換媒体の温度が、温度領域への入口箇所から温度領域からの出口箇所まで（反応の発熱により引き起こされて）0~15℃上昇するように選択される。即ち、前記の ΔT は、本発明によれば1~10℃、又は2~8℃又は3~6℃であってよい。

【0141】

温度領域A中への熱交換媒体の入口温度は、本発明によれば通常、290~380℃の範囲内、有利に305~365℃の範囲内、殊に有利に310~340℃の範囲内ないし330℃である。固定床触媒バルク1のプロペン負荷が $\geq 90 \text{ Nl/l} \cdot \text{h}$ かつ $\leq 160 \text{ Nl/l} \cdot \text{h}$ である場合、温度領域Bへの熱交換媒体の入口温度は、本発明によれば、同様に290~380℃の範囲内であるが、しかしながら同時に通常、本発明によれば有利に、温度領域A中に進入する熱交換媒体の入口温度を $\geq 0^\circ\text{C}$ ~ $\leq 20^\circ\text{C}$ 又は $\leq 10^\circ\text{C}$ 、ないし $\geq 0^\circ\text{C}$ かつ $\leq 5^\circ\text{C}$ 、又はしばしば $\geq 0^\circ\text{C}$ かつ $\leq 3^\circ\text{C}$ 下回る。固定床触媒バルク2のプロペン負荷が $\geq 160 \text{ Nl/l} \cdot \text{h}$ かつ（通常） $\leq 300 \text{ Nl/l} \cdot \text{h}$ （ないし600 $\text{Nl/l} \cdot \text{h}$ ）の場合、温度領域Bへの熱交換媒体の入口温度は本発明によれば同様に290~380℃の範囲内であるが、しかしながら通常、本発明によれば有利に、温度領域A中に進入する熱交換媒体の入口温度を $\geq 0^\circ\text{C}$ かつ $\leq 50^\circ\text{C}$ 、又は $\geq 5^\circ\text{C}$ かつ $\leq 45^\circ\text{C}$ 、又は $\geq 10^\circ\text{C}$ かつ $\leq 40^\circ\text{C}$ 、又は $\geq 15^\circ\text{C}$ かつ $\leq 30^\circ\text{C}$ 又は $\leq 35^\circ\text{C}$ （例えば20℃又は25℃）上回る。

【0142】

ここで、本発明による方法の反応工程1の実施のために、再度、殊に、DE-A 2 201 528に記載された2領域管束型反応器型を使用することもできることについて言及するが、この反応器型は、場合により冷たい反応ガス出発混合物又は冷たい循環ガスの加熱を惹起させるために、温度領域Bのより熱い熱交換媒体から部分量を温度領域Aに移すという可能性を包含する。更に、各個の温度領域内の管束の特徴は、EP-A 3 820 98に記載されているように形成することができる。

【0143】

本発明によれば、第一の反応工程を去る生成物ガス混合物を第二の反応工程への導入の前に直接的に及び／又は間接的に冷却し、第一の反応工程において形成されるアクロレインの部分の後完全燃焼を抑制することが有利であることが判明した。通常、そのために2つの反応工程の間に後冷却器が接続される。これは、最も簡単な場合には間接的管束型熱伝導体であってよい。この際、生成ガス混合物は、通常、管を導通し、管の周囲を熱交換媒体が走り、その種類は、管束型反応器のために推奨される熱交換媒体に相応し得る。管内部は、有利に、不活性充填体（例えば、特殊鋼から成るコイル、ステアタイトから成るリング、ステアタイトから成る球等）で充填されている。これらは熱交換を改善し、場合により第一の反応工程の固定床触媒バルクから昇華する三酸化モリブデンを、第二の反応工程へのその導入の前に捕捉する。後冷却器が、ケイ酸亜鉛塗料で被覆された不銹鋼製である場合が有利である。

【0144】

通常、1回の導通に対する本発明による方法におけるプロペン変換率は、第一の反応工程において ≥ 92 モル%又は ≥ 94 モル%である。第一の反応工程において1回の通過で生じるアクロレイン形成並びにアクリル酸副生成物形成の選択率は、この場合本発明によれば一緒になって規則的に ≥ 92 モル%又は ≥ 94 モル%、しばしば ≥ 95 モル%又は ≥ 96 モル%ないし ≥ 97 モル%である。

【0145】

第一の反応工程において必要とされる分子酸素のための給源として、空気及び分子窒素を減損させた空気（例えば、 ≥ 90 体積% O_2 、 ≤ 10 体積% N_2 ）が該当する。

【0146】

応用技術的に有利に、第一の反応工程の生成物ガス混合物は既に記載された後冷却器中で $210 \sim 290^\circ C$ 、しばしば $230 \sim 280^\circ C$ 又は $250 \sim 270^\circ C$ の温度に冷却される。この場合、第一の反応工程の生成物ガス混合物を、第二の反応工程の温度を下回る温度に完全に冷却することができる。しかしながら上記の後冷却は決して強制的ではなく、殊に、第一の反応工程から第二の反応工程への生成物ガス混合物の経路が短く保たれている場合には通常行わなくてもよい。通常、本発明による方法は更に、第二の反応工程における酸素需要をすでに反応ガス出発混合物1の相応する高い酸素含分により満たすのではなく、必要な酸素を第一の反応工程と第二の反応工程との間の範囲内で添加する（“二次ガス添加”）というように実現される。これは後冷却の前、間、後及び／又は後冷却のために行うことができる。第二の反応工程において必要とされる分子酸素のための給源として、純粋酸素及び酸素と不活性ガスとから成る混合物、例えば空気又は分子窒素を減損させた空気（例えば、 ≥ 90 体積% O_2 、 ≤ 10 体積% N_2 ）が該当する。酸素給源の添加は、規則的に反応圧に圧縮された形で行われる。当然のことながら、本発明による方法の場合、第二の反応工程における酸素需要をすでに第一の反応工程における相応する高い酸素需要により満たすことができる。当然のことながら、必要な場合には二次ガスとして不活性希釈ガスを添加することもできる。

【0147】

第一の反応工程の実施のように、本発明による方法の第二の反応工程の実施も、応用技術的に有利に、第一の反応工程のために既に記載したように2領域管束型反応器中で行われる。従って、第一の反応工程のための2領域管束型反応器に関する記載は、第二の反応工程のための2領域管束型反応器のためにも当てはまる。

【0148】

即ち、単純には、本発明により使用することができる固定床触媒バルク2（場合により不活性バルクを含めて）は管束型反応器の金属管中に存在し、かつ金属管の周囲に、2つの連続する本質的に空間的に分離された調温媒体、通常塩溶融物が導かれる。それぞれの塩浴が延びている管断片は、本発明によれば1つの温度領域を表す。

【0149】

即ち、単純には、例えば塩浴Cは、アクロレインの酸化反応が（1回の導通の際に）45～85モル%（有利に50～85モル%、殊に有利に60～85モル%）の範囲内の変換率値が達成されるまで生じる管の断片（温度領域C）の周囲を流動し、かつ塩浴Dは、アクロレインの後続の酸化反応が（1回の導通の際に）少なくとも90モル%の変換率値が達成されるまで生じる管の断片（温度領域D）の周囲を流動する（必要な場合には、本発明により使用することができる温度領域C、Dは、個々の温度に維持されている他の反応領域に接続されていてよい）。

10

【0150】

応用技術的に有利に、本発明による方法の反応工程2は他の温度領域を含まない。即ち、塩浴Dは有利に、アクロレインの後続の酸化反応が（1回の導通の際に） ≥ 92 モル%又は ≥ 94 モル%又は ≥ 96 モル%又は ≥ 98 モル%及びしばしば更に ≥ 99 モル%又はそれを上回る変換率値が達成されるまで生じる管の断片の周囲を流動する。

【0151】

通常、温度領域Dの開始は温度領域Cの高温点最大の後方にある。

【0152】

20

2つの塩浴C、Dは本発明によれば、反応管を導通する反応ガス混合物の流動方向に対して並流又は向流で、反応管を包囲する空間を導通してよい。当然のことながら、本発明によれば、温度領域C中で並流が適用され、温度領域D中で向流が適用されてもよい（又はその逆も言える）。

【0153】

当然のことながら、前記の全ての事例態様において、それぞれの温度領域の内部で、反応管に対して生じる塩溶融物の並流に更に1つの横断流を重ねることができ、従って、個々の反応領域は例えばEP-A700714又はEP-A700893に記載されているような管束型反応器に相応し、全体で、接触管束を通る縦断面で熱交換媒体の蛇行形の流れが生じる。

30

【0154】

通常、第二の反応工程のための前記の2領域管束型反応器において、接触管はフェライト鋼製であり、典型的には1～3mmの壁厚を有する。その内径は、通常20～30mm、しばしば21～26mmである。その長さは有利に3～4m、有利に3.5mである。全ての温度領域内で、固定床触媒バルク2は、領域の長さの少なくとも60%ないし少なくとも75%、又は少なくとも90%を占める。場合により残存する残りの長さは場合により不活性バルクで占められる。応用技術的に有利に、管束型容器中に納められた接触管の数は、少なくとも5000、有利に少なくとも10000に達する。反応容器中に納められた接触管の数は、しばしば15000～30000である。40000を上回る接触管の数を有する管束型反応器は、むしろ例外である。接触管は、通常、容器の内部で均一に分配されて配置されていて（接触管1つ当たり有利に6個の等距離の隣接する管）、その際、分配は有利に、相互に隣接している接触管の中心的内軸の距離（いわゆる接触管分配）が35～45mmであるように選択される（例えばEP-B468290参照）。

40

【0155】

熱交換媒体として、殊に流体の調温媒体が好適である。塩、例えば硝酸カリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸ナトリウム及び／又は硝酸ナトリウムの溶融物、又は低溶融金属、例えばナトリウム、水銀及び種々の金属の合金の使用が特に有利である。

【0156】

通常、第二の反応工程の2領域管束型反応器中の流通の前記の全態様において、流速は2つの必要な熱交換媒体循環内で、熱交換媒体の温度が、温度領域への入口箇所から温度

50

領域からの出口箇所まで $0 \sim 15^{\circ}\text{C}$ 上昇するように選択される。即ち、前記の ΔT は、本発明によれば $1 \sim 10^{\circ}\text{C}$ 、又は $2 \sim 8^{\circ}\text{C}$ 又は $3 \sim 6^{\circ}\text{C}$ であってよい。

【0157】

温度領域C中への熱交換媒体の入口温度は、本発明によれば通常、 $230 \sim 320^{\circ}\text{C}$ の範囲内、有利に $250 \sim 300^{\circ}\text{C}$ の範囲内、殊に有利に $260 \sim 280^{\circ}\text{C}$ の範囲内である。固定床触媒バルク2のアクロレイン負荷が $\geq 70 \text{ N l} / 1 \cdot \text{h}$ かつ $\leq 150 \text{ N l} / 1 \cdot \text{h}$ である場合、温度領域Dへの熱交換媒体の入口温度は、本発明によれば、同様に $230 \sim 320^{\circ}\text{C}$ の範囲内であり、同時に通常、本発明によれば有利に、温度領域C中に進入する熱交換媒体の入口温度を $\geq 0^{\circ}\text{C} \sim \leq 20^{\circ}\text{C}$ ないし $\leq 10^{\circ}\text{C}$ 、ないし $\geq 0^{\circ}\text{C}$ かつ $\leq 5^{\circ}\text{C}$ 、又はしばしば $\geq 0^{\circ}\text{C}$ かつ $\leq 3^{\circ}\text{C}$ 下回る。固定床触媒バルクのアクロレイン負荷が $\geq 150 \text{ N l} / 1 \cdot \text{h}$ かつ（通常） $\leq 300 \text{ N l} / 1 \cdot \text{h}$ （ないし $600 \text{ N l} / 1 \cdot \text{h}$ ）の場合、温度領域Dへの熱交換媒体の入口温度は本発明によれば同様に $230 \sim 320^{\circ}\text{C}$ の範囲内であるが、しかしながら同時に通常、本発明によれば有利に、温度領域C中に進入する熱交換媒体の入口温度を $\geq 0^{\circ}\text{C}$ かつ $\leq 40^{\circ}\text{C}$ 、又は $\geq 5^{\circ}\text{C}$ かつ $\leq 35^{\circ}\text{C}$ ないし 30°C 、又は $\geq 10^{\circ}\text{C}$ かつ $\leq 25^{\circ}\text{C}$ ないし 20°C 又は 15°C 上回る。

10

【0158】

ここで、本発明による方法の第二の反応工程の実施のために、再度、殊に、DE-A 2 201 528に記載された2領域管束型反応器型を使用することもできることについて言及するが、この反応器型は、場合により冷たい反応ガス出発混合物2又は冷たい循環ガスの加熱を惹起させるために、温度領域Dのより熱い熱交換媒体から部分量を温度領域Cに移すという可能性を包含する。更に、各個の温度領域内の管束の特徴は、EP-A 3 820 98に記載されているように形成することができる。

20

【0159】

当然のことながら、WO 01/36364に記載されているように、本発明による方法の実施のために2つの2領域管束型反応器を4領域管束型反応器に統合することができる。通常、この場合、固定床触媒バルク1と固定床触媒バルク2との間には不活性バルクが存在する。しかしながらそのような中間不活性バルクを省略することもできる。反応管の長さは、統合した場合、しばしば統合しない管束型反応器の長さの合計に相当する。

【0160】

反応ガス出発混合物1中のプロペン分は、本発明による方法の場合、（それぞれ全体積に対して）例えば $4 \sim 15$ 体積%、しばしば $5 \sim 12$ 体積%ないし $5 \sim 8$ 体積%の値であってよい。

30

【0161】

しばしば、本発明による方法は反応ガス出発混合物1中のプロペン：酸素：中性ガス（水蒸気を含む）の体積比 $1 : (1.0 \sim 3.0) : (5 \sim 25)$ 、有利には $1 : (1.7 \sim 2.3) : (10 \sim 15)$ で実施される。通常、中性（不活性）ガスはその体積の少なくとも 20% が分子窒素から成る。しかしながらこれは ≥ 30 体積%、又は ≥ 40 体積%、又は ≥ 50 体積%、又は ≥ 60 体積%、又は ≥ 70 体積%、又は ≥ 80 体積%、又は ≥ 90 体積%、又は ≥ 95 体積%まで分子窒素から成ってもよい（総じて、本願明細書中で、不活性希釈ガスは、それぞれの反応工程を1回だけ通過する際に 5% 未満、有利に 2% 未満が反応するガスであるべきであり；これは分子窒素の他に例えばプロパン、エタン、メタン、ペンタン、ブタン、 CO_2 、 CO 、水蒸気及び／又は希ガスのようなガスである）。当然のことながら、不活性希釈ガスは本発明による方法の場合 50 モル%までないし 75 モル%及びそれを上回ってプロパンから成っていてもよい。希釈ガスの成分は、例えば生成物ガス混合物からのアクリル酸の分離の後に残留する循環ガスであってもよい。

40

【0162】

上記の組成範囲は、二次ガス供給の場合にも二次ガス供給をしない場合にも当てはまる。

【0163】

本発明によれば、DE-A 1 030 2715で推奨されているように、例えば、

50

プロペン 6～15（有利に7～11）体積％、
水 4～20（有利に6～12）体積％、
プロペン、水、酸素及び窒素とは異なる成分 $\geq 0 \sim 10$ （有利に $\geq 0 \sim 5$ ）体積％、
含まれるプロペンに対する含まれる分子酸素のモル比が1.5～2.5（有利に1.6～2.2）である量の分子酸素、及び、残量として100体積％の全量までが分子窒素から構成されているものも有利な反応ガス出発混合物1である。

【0164】

殊に、それぞれの反応工程の固定床触媒バルクのプロペンないしアクロレイン負荷が高い場合、高い比熱を有する不活性希釈ガスの併用が望ましい。

【0165】

反応ガス出発混合物2中のアクロレイン分は、本発明によれば（それぞれ全体積に対して）例えば3～15体積％、しばしば4～10体積％ないし5～8体積％の値であってよい。

【0166】

しばしば、本発明による方法は反応ガス出発混合物2中に存在するアクロレイン：酸素：水蒸気：不活性ガスの体積比（N1）1：（1～3）：（0～20）：（3～30）、有利に1：（1～3）：（0.5～10）：（7～10）で実施される。

【0167】

当然のことながら、本発明による方法は反応ガス出発混合物2中に存在するアクロレイン：酸素：水蒸気：その他の体積比（N1）1：（0.9～1.3）：（2.5～3.5）：（10～12）で実施することもできる。

【0168】

ここで、活性材料として、固定床触媒バルク1のためにも固定床触媒バルク2のためにも、DE-A10261186の多重金属酸化物材料も有利であることが確認される。

【0169】

第一の反応工程のための2領域管束型反応器の本発明により有利な実施態様は、以下の通りであってよい（構造上の詳細な態様は実用新案出願20219277.6、200219278.4及び20219279.2ないしPCT出願PCT/EP02/14187、PCT/EP02/14188又はPCT/EP02/14189において行われている通りであってよい）：

接触管：

接触管の材料：フェライト鋼；

接触管の寸法：長さ例えば3500mm；

外径例えば30mm；

壁厚例えば2mm；

管束中の接触管の数：例えば30000又は28000又は32000又は34000；更に、接触管と同様に装入されており（コイル状に完全に外部から内部へ巻いている）、例えば長さ及び壁厚は同じだがしかしながら例えば33.4mmの外径を有し、かつ例えば8mmの外径及び例えば1mmの壁厚の中央に配置されたサーモウェルを有する、（例えばEP-A873783及びEP-A1270065に記載されているような）10個までの加熱管；

反応器（接触管と同一の材料）：

6000～8000mmの内径の円筒状容器；

1,4541型の特種鋼でメッキされた反応器フード；メッキ厚：数mm；

例えば中央の自由空間を有する環状に配置された管束；

中央の自由空間の直径：例えば1000～2500mm（例えば1200mm又は1400mm又は1600mm又は1800mm又は2000mm又は2200mm又は2400mm）；

通常、管束中で均一な接触管分配（接触管1つ当たり6個の等距離の隣接する管）、正三角形での配置、接触管分配（相互に隣接している接触管の中央の内軸の間隔）：35～

10

20

30

40

50

4 5 mm、例えば 3 6 mm 又は 3 8 mm 又は 4 0 mm 又は 4 2 mm 又は 4 4 mm；

接触管は接触管板（例えば 1 0 0 ～ 2 0 0 mm の厚さを有する上方板及び下方板）中のその端部で密閉補強されており、上方端部で、容器と接続されかつ反応ガス出発混合物 1 のための入口を有するフードに合流し；例えば接触管長の半分に亘って存在する、厚さ 2 0 ～ 1 0 0 mm の分離板は、反応器の空間を対称的に 2 つの温度領域 A（上方領域）と B（下方領域）とに分割しており；全ての温度領域は偏向板により 2 つの等距離の縦断片に分割されており；

偏向板は有利に環形状を有しており；接触管は有利に分離板上で密閉補強されており；塩溶融物の横断流速度が 1 つの領域の内部で出来る限り一定となるように、偏向板上では密閉補強されておらず；

全ての領域には独自の塩ポンプにより伝熱体としての塩溶融物が供給され；塩溶融物の供給部は例えば偏向板の下方に存在し、かつ排出部は例えば偏向板の上方に存在し；

2 つの塩溶融物循環から例えば部分流を取り出し、かつ例えば、共通の、又は 2 つの別個の間接的な熱交換器中で冷却し（蒸気生成）；

第一の場合、冷却された塩溶融物流を分配し、それぞれの残流と統合し、それぞれのポンプによって、反応器中へ、塩溶融物を容器の周囲に分配する相応する環状路へと押し出し；

反応器ジャケット中に存在する窓を経て塩溶融物が管束に達し；流入を例えば管束に対して半径方向に行い；

塩溶融物は全ての領域において偏向板の規定に従って、例えば

－外側から内側へ

－内側から外側へ

の順に接触管の周囲を流動し；

部分流冷却を含めてポンプ循環させるために、塩溶融物は、容器の周囲に取り付けられた窓を経て、全ての領域端部で、反応器ジャケットの周囲に取り付けられた環状路中に集まり；

塩溶融物を全ての反応領域にわたって下方から上方へと導く。

【0 1 7 0】

反応ガス混合物は、第一の工程の反応器を、この第一の反応器の塩浴入口温度よりも数℃高い温度で去る。反応ガス混合物は後処理のために有利に、第一の工程の反応器に後接続されている別個の後冷却器中で、2 2 0℃～2 8 0℃、有利に 2 4 0℃～2 6 0℃に冷却される。

【0 1 7 1】

後冷却器には通常下方の管板の下方にフランジが設置され、通常、フェライト鋼を有する管から成る。後冷却器の管中には、有利に、熱伝達を改善するために、部分的又は完全に巻かれていてよい特殊鋼の金属薄板コイルが内部に挿入されている。

【0 1 7 2】

塩溶融物：

塩溶融物として、硝酸カリウム 5 3 質量％、亜硝酸ナトリウム 4 0 質量％及び硝酸ナトリウム 7 質量％から成る混合物を使用することができ；2 つの反応領域及び後冷却器では有利に同一の組成の塩溶融物が使用され；反応領域中にポンプ循環された塩量は領域 1 つ当たり約 1 0 0 0 0 m³/h であってよい。

【0 1 7 3】

流通：

反応ガス出発混合物 1 は有利に上方から下方へと第一の工程の反応器を導通し、その一方で、様々に調温された個々の領域の塩溶融物を有利に下方から上方へと搬送する；

接触管及び加熱管の装入（上方から下方へ）は、例えば以下の通りである：

断片 1：長さ 5 0 c m

予備バルクとしての、寸法 7 mm×7 mm×4 mm（外径×長さ×内径）のステアタイトリング

10

20

30

40

50

断片 2 : 長さ 140 cm

寸法 5 mm × 3 mm × 2 mm (外径 × 長さ × 内径) のステアタイトリング 30 質量% 及び断片 3 からの完全触媒 70 質量% から成る均一な混合物を用いた触媒装入

断片 3 : 長さ 160 cm

DE-A 1 004 6957 の実施例 1 記載の環状 (5 mm × 3 mm × 2 mm = 外径 × 長さ × 内径) の完全触媒 (化学量論: $[Bi_2W_2O_9 \times 2WO_3]_{0.5} [Mo_{12}Co_{5.5}Fe_{2.94}Si_{1.59}K_{0.08}O_x]_1$) を用いた触媒装入

本発明により有利な、第二の反応工程のための 2 領域管束型反応器の実施態様は以下の通りであってよい:

第一の反応工程のための 2 領域管束型反応器の場合と全て同じである。但し上方及び下方の接触管板の厚さはしばしば 100 ~ 200 mm、例えば 110 mm 又は 130 mm 又は 150 mm 又は 170 mm 又は 190 mm である。

【0174】

後冷却器を取りやめ; その代わりに下方に開口部を有する接触管は、下方端部で容器と接続されかつ生成物ガス混合物のための出口を有するフードに合流し; 上方の温度領域は領域 C であり、かつ下方の温度領域は温度領域 D である。出口 "後冷却器" と入口 "第二の反応工程のための反応器" との間に、有利に圧縮空気のための供給措置が存在する。

【0175】

接触管及び加熱管の装入 (上方から下方へ) は例えば以下の通りであってよい:

断片 1 : 長さ 20 cm

予備バルクとしての、寸法 7 mm × 7 mm × 4 mm (外径 × 長さ × 内径) のステアタイトリング

断片 2 : 長さ 90 cm

寸法 7 mm × 3 mm × 4 mm (外径 × 長さ × 内径) のステアタイトリング 30 質量% 及び断片 4 からのシェル型触媒 70 質量% から成る均一な混合物を用いた触媒装入

断片 3 : 長さ 50 cm

寸法 7 mm × 3 mm × 4 mm (外径 × 長さ × 内径) のステアタイトリング 20 質量% 及び断片 4 からのシェル型触媒 80 質量% から成る均一な混合物を用いた触媒装入

断片 4 : 長さ 190 cm

DE-A 1 004 6928 の製造例 5 記載の環状 (7 mm × 3 mm × 4 mm = 外径 × 長さ × 内径) のシェル型触媒 (化学量論: $Mo_{12}V_3W_{1.2}Cu_{2.4}O_x$) を用いた触媒装入

第二の工程の接触管及び加熱管の装入 (上方から下方へ) は以下の通りであってもよい:

断片 1 : 長さ 20 cm

予備バルクとしての、寸法 7 mm × 7 mm × 4 mm (外径 × 長さ × 内径) のステアタイトリング

断片 2 : 長さ 140 cm

寸法 7 mm × 3 mm × 4 mm (外径 × 長さ × 内径) のステアタイトリング 25 質量% 及び断片 3 からのシェル型触媒 75 質量% から成る均一な混合物を用いた触媒装入

断片 3 : 長さ 190 cm

DE-A 1 004 6928 の製造例 5 記載の環状 (7 mm × 3 mm × 4 mm = 外径 × 長さ × 内径) のシェル型触媒 (化学量論: $Mo_{12}V_3W_{1.2}Cu_{2.4}O_x$) を用いた触媒装入

上記の第一の工程の装入において、DE-A 1 004 6957 の実施例 1 からの完全触媒を以下のものに代えることもできる:

a) EP-A 1 556 5 からの実施例 1 c 記載の触媒、又は、この実施例に従って製造することができるが但し活性材料 $Mo_{12}Ni_{6.5}Zn_2Fe_2Bi_1P_{0.0065}K_{0.06}O_x \cdot 10SiO_2$ を有する触媒;

b) 寸法 5 mm × 3 mm × 2 mm ないし 5 mm × 2 mm × 2 mm の中空円筒体完全触媒

10

20

30

40

50

としての、DE-A 1 9 8 5 5 9 1 3からの実施例No. 3；

c) DE-A 1 9 7 4 6 2 1 0の実施例1に記載の多重金属酸化物II-完全触媒；

d) DE-A 1 0 0 6 3 1 6 2からのシェル型触媒1、2及び3、但し、同じシェル厚で寸法5 mm×3 mm×1.5 mmないし7 mm×3 mm×1.5 mmの担体リング上に施与されたもの。

【0176】

上記の全ての第二の工程の装入において、DE-A 1 0 0 4 6 9 2 8の製造例5記載のシェル型触媒を以下のものに代えることができる：

a) 27質量%の活性材料分及び230 μmのシェル厚を有するDE-A 4 4 4 2 3 4 6からのシェル型触媒S1又はS7；

b) DE-A 1 9 8 1 5 2 8 1からの実施例1～5に記載のシェル型触媒、但し、活性材料分20質量%を有する寸法7 mm×3 mm×4 mmの担体リング上に施与されたもの；

c) DE-A 1 9 7 3 6 1 0 5に従って製造され、かつ20質量%の活性材料分を有し、かつ上記の7 mm×3 mm×4 mmの担体上に施与された、化学量論($\text{Mo}_{1.0} \text{V}_{3.2} \text{W}_{1.2} \text{O}_x$) ($\text{CuMo}_{0.5} \text{W}_{0.5} \text{O}_4$)_{1.6}の二相の活性材料を有するシェル型触媒。

【0177】

その他の点で、固定床触媒バルク1及び固定床触媒バルク2は本発明によれば有利に、（例えば不活性材料を用いた希釈により）、個々の反応領域内の反応ガス混合物の高温点最大と反応領域のそれぞれの温度との間の温度差が通常80℃を超えないように選択される。大抵、この温度差は $\leq 70^\circ\text{C}$ 、しばしば20～70℃であり、有利にこの温度差はわずかである。更に、固定床触媒バルク1及び2は、安全性の理由から当業者に自公知のように、（例えば不活性材料を用いた希釈により）、EP-A 1 1 0 6 5 9 8における定義による”ピークトゥソルト温度感度”が $\leq 9^\circ\text{C}$ 又は $\leq 7^\circ\text{C}$ 又は $\leq 5^\circ\text{C}$ 又は $\leq 3^\circ\text{C}$ であるように選択される。

【0178】

第二の工程のための後冷却器及び反応器は、長さが25 m未満である結合管により接続されている。

【0179】

以下の実施例及び比較例において、並びに上記の反応器設備において、第二の反応工程において、環状の希釈成形体及び環状の触媒成形体を、球状の希釈成形体及び球状の触媒成形体（それぞれ半径2～5 mm及び活性材料分10～30質量%、しばしば10～20質量%を有する）に代えることができる。

【0180】

実施例

a) 実験計画

第一の反応工程：

反応管（V2A鋼；外径30 mm、壁厚2 mm、内径26 mm、長さ：350 cm、並びにその全長にわたって反応管中の温度を測定できる熱電対を収容するための反応管中心に配置された加熱管（外径4 mm））を上方から下方へ以下のように装入する；

断片1：長さ50 cm

予備バルクとしての、寸法7 mm×7 mm×4 mm（外径×長さ×内径）のステアタイトリング

断片2：長さ140 cm

寸法5 mm×3 mm×2 mm（外径×長さ×内径）のステアタイトリング30質量%及び断片3からの完全触媒70質量%から成る均一な混合物を用いた触媒装入

断片3：長さ160 cm

DE-A 1 0 0 4 6 9 5 7の実施例1記載の環状（5 mm×3 mm×2 mm＝外径×長さ×内径）の完全触媒（化学量論： $[\text{Bi}_2 \text{W}_2 \text{O}_9 \times 2 \text{WO}_3]_{0.5} [\text{Mo}_{1.2} \text{Co}$

10

20

30

40

50

5.5 Fe_{2.94} Si_{1.59} K_{0.08} O_x]₁) を用いた触媒装入

上方から下方へ、第一の 175 cm を向流でポンプ輸送された塩浴 A を用いてサーモスタットで調温する。第二の 175 cm を向流でポンプ輸送された塩浴 B を用いてサーモスタットで調温する。

【0181】

第二の反応工程：

反応管（V2A 鋼；外径 30 mm、壁厚 2 mm、内径 26 mm、長さ：350 cm、並びにその全長にわたって反応管中の温度を測定できる熱電対を収容するための反応管中心に配置された加熱管（外径 4 mm））を上方から下方へ以下のように装入する；

断片 1：長さ 20 cm

予備バルクとしての、寸法 7 mm × 7 mm × 4 mm（外径 × 長さ × 内径）のステアタイトリング

断片 2：長さ 90 cm

寸法 7 mm × 3 mm × 4 mm（外径 × 長さ × 内径）のステアタイトリング 30 質量% 及び断片 4 からのシェル型触媒 70 質量% から成る均一な混合物を用いた触媒装入

断片 3：長さ 50 cm

寸法 7 mm × 3 mm × 4 mm（外径 × 長さ × 内径）のステアタイトリング 20 質量% 及び断片 4 からのシェル型触媒 80 質量% から成る均一な混合物を用いた触媒装入

断片 4：長さ 190 cm

DE-A 10046928 の製造例 5 記載の環状（7 mm × 3 mm × 4 mm = 外径 × 長さ × 内径）のシェル型触媒（化学量論：Mo_{1.2} V₃ W_{1.2} Cu_{2.4} O_x）を用いた触媒装入

上方から下方へ、第一の 175 cm を向流でポンプ輸送された塩浴 C を用いてサーモスタットで調温する。第二の 175 cm を向流でポンプ輸送された塩浴 D を用いてサーモスタットで調温する。

【0182】

気相酸化：

上記の第一の反応工程に、以下の組成の反応ガス出発混合物 1 を連続的に装入し、その際、第一の反応管の負荷及びサーモスタットによる調温を変化させる：

プロペン 6 ~ 6.5 体積%、

H₂O 3 ~ 3.5 体積%、

CO 0.3 ~ 0.5 体積%、

CO₂ 0.8 ~ 1.2 体積%、

アクロレイン 0.01 ~ 0.04 体積%、

O₂ 10.4 ~ 10.7 体積%、及び

残量として 100% までの分子窒素。

【0183】

第一の反応工程の生成物ガス混合物に、第一の反応管の出口で、少量の試料をガスクロマトグラフィーによる分析のために採取する。その他の点で、生成物ガス混合物を 25℃ の温度を示す空気のジェット下に、直接、（アクリル酸への）後続のアクロレイン酸化工程へと導く（反応工程 2）。

【0184】

アクロレイン酸化工程の生成物ガス混合物から、同様に、少量の試料をガスクロマトグラフィーによる分析のために採取する。その他の点で、第二の反応工程の生成物ガス混合物からアクリル酸を自体公知の方法で分離し、残留する残ガスの一部をプロペン酸化工程への装入のために（いわゆる循環ガスとして）再利用し、これは上記の装入ガスのアクロレイン含分及びフィード組成のわずかな変動を説明する。

【0185】

2 つの反応工程において、反応ガス混合物は 2 つの接触管を上方から下方へと貫流する。

10

20

30

40

50

【0186】

第一の反応工程の入口での圧力は、選択されたプロペン負荷に依存して2.3～3.1バールの間で変動する。反応領域A、Cの端部には同様に分析箇所が存在する。第二の反応工程の入口での圧力は、アクロレイン負荷に依存して1.6～2.1バールの間で変動する。

【0187】

負荷及び塩浴温度並びに第一の反応工程後の空気添加に依存した結果を以下の第1表に示す（括弧内の文字Bは実施例を表す）。

【0188】

T_A 、 T_B 、 T_C 、 T_D は、反応領域A、B、C及びDにおけるポンプ循環された塩浴の温度を℃で表したものである。 10

【0189】

U^P_A は、反応領域Aの端部でのプロペン変換率をモル％で表したものである。

【0190】

U^P_B は、反応領域Bの端部でのプロペン変換率をモル％で表したものである。

【0191】

S^{WP} は、第一の反応工程後の全体の、反応したプロペンに対するアクロレイン形成並びにアクリル酸副生成物形成の選択率をモル％で示したものである。

【0192】

U^{AC}_C は、反応領域Cの端部でのアクロレイン変換率をモル％で表したものである。 20

【0193】

U^{AC}_D は、反応領域Dの端部でのアクロレイン変換率をモル％で表したものである。

【0194】

U^P_D は、反応領域Dの端部でのプロペン変換率をモル％で表したものである（反応領域Aへのプロペンの導入量に対する）。

【0195】

S^{AA} は、第二の反応工程後の、反応したプロペンに対するアクリル酸形成の選択率をモル％で表したものである。

【0196】

Vは、反応ガス出発混合物2中での分子酸素：アクロレインのモル比である。 30

【0197】

Mは第一の反応工程の後の空気添加量をNl/hで表したものである。

【0198】

T^{max}_A 、 T^{max}_B 、 T^{max}_C 、 T^{max}_D は、反応領域A、B、C及びDの内部での反応ガス混合物の最高温度を℃で表したものである。

【0199】

【表 1】

b) 結果

第 1 表

プロペン負荷 (NI/ℓ ^{oh} h)	T _A	T _B	T _{maxA}	T _{maxB}	U ^P _A	U ^P _B	S ^{WP}	M	V
130 (B)	319	319	384	351	66,7	95,1	97,7	404	1,40
130 (B)	327	313	400	330	70,3	94,8	98,3	404	1,38
185 (V)	322	336	380	368	64,5	94,9	98,0	574	1,39

第 1 表続き

アクロレイン負荷 (NI/ℓ ^{oh} h)	T _C	T _D	T _{maxC}	T _{maxD}	U ^{AC} _C	U ^{AC} _D	U ^P _D	S ^{AA}
106 (B)	260	260	302	276	80,7	99,3	95,1	95,4
108 (B)	262	259	312	275	84,8	99,3	94,8	95,8
152 (V)	263	269	303	287	78,8	99,3	94,9	95,8

【0 2 0 0】

比較例

全て実施例と同様に実施する。但し、固定床触媒装入 1 及び 2 の装入断片の長さを以下の様に変更する：

第一の反応工程：

断片 2：1 4 0 c m の代わりに 1 2 5 c m

断片 3：1 6 0 c m の代わりに 1 7 5 c m

第二の反応工程：

断片 3：5 0 c m の代わりに 6 5 c m

10

20

30

40

50

断片 4 : 1 9 0 c m の代わりに 1 7 5 c m

上記条件に相応する結果を第 2 表に示す。

【 0 2 0 1 】

【表 2】

第 2 表

プロペン負荷 (NI/l·h)	T_A	T_B	T^{maxA}	T^{maxB}	U^P_A	U^P_B	S^{WP}	M	V
130 (V)	319	315	384	360	66,4	94,9	97,4	404	1,40
130 (V)	327	310	400	339	70,2	95,0	98,0	404	1,38
185 (V)	322	331	380	377	64,7	94,8	97,7	574	1,39

10

第 2 表続き

アクロレイン負荷 (NI/l·h)	T_C	T_D	T^{maxC}	T^{maxD}	U^{AC}_C	U^{AC}_D	U^P_D	S^{AA}
103 (V)	265	260	323	276	80,8	99,3	94,9	95,2
106 (V)	268	259	332	275	84,9	99,2	95,0	95,0
150 (V)	267	269	326	287	78,6	99,3	94,8	95,3

20

【 0 2 0 2 】

第 1 表における結果と比較して、変換率値が比較可能である場合に、より低い S^{AA} が達成される。

フロントページの続き

- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 ヨッヘン ペッツォルト
ドイツ連邦共和国 マンハイム ヴァルトパルクシュトラッセ 28
- (72)発明者 マーティン ディーテルレ
ドイツ連邦共和国 マンハイム シュタミッツシュトラッセ 19
- (72)発明者 ハイコ アーノルト
中華人民共和国 南京 チジン ヴィラズ シー シン クン 45
- (72)発明者 ヴィルヘルム ルッペル
ドイツ連邦共和国 マンハイム メンツェルシュトラッセ 1
- (72)発明者 クラウス＝ヨアヒム ミュラー＝エンゲル
ドイツ連邦共和国 シュトゥーテンゼー バーンホーフシュトラッセ 82

審査官 神野 将志

- (56)参考文献 特開2001-137688 (JP, A)
特開2001-137689 (JP, A)
特表2002-539101 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 45/35、47/22、51/235、57/055