

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01J 8/06 (2006.01)

B01J 19/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02123159.1

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1289178C

[22] 申请日 2002.6.26 [21] 申请号 02123159.1

[30] 优先权

[32] 2001.6.26 [33] JP [31] 193137/01

[73] 专利权人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

[72] 发明人 松本行弘 西村武 中原整

笠谷直人

审查员 李晋东

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 罗才希

权利要求书 1 页 说明书 22 页 附图 3 页

[54] 发明名称

以固体颗粒装填的反应器和采用该反应器的气相催化氧化

[57] 摘要

一种包括至少一个具有测量装置的反应管道的管壳式反应器，基本上相同的固体颗粒被装填在具有或不具有测量装置的反应管道中，每个反应管道中装填固体颗粒层的长度和通过上述反应管道输送气体时的压降都分别基本上相同。通过测量催化剂颗粒层的温度，该温度可作为代表温度进行掌控。

1. 一种管壳式反应器，其包含至少一个具有测量装置的反应管道，基本上相同的固体颗粒被装填在反应管道中，该反应管道具有或不具有测量装置，每个反应管道中装填固体颗粒层的长度和通过该反应管道输送气体时的压降均分别基本上相同，该管壳式反应器的特征在于制备基本上相同的固体颗粒，并控制固体颗粒向反应管道中的装填速度或装填时间，以控制压降，并且所有反应管道在反应管道内径方面均相等。

2. 权利要求 1 的反应器，其进一步包含结合到测量装置上的防摆动装置。

3. 权利要求 1 或 2 的反应器，其特征在于固体颗粒是两种以上类型的催化剂颗粒或催化剂颗粒和惰性颗粒的组合。

4. 权利要求 1 或 2 的反应器，其特征在于反应器具有多个由管板分隔的室，加热介质独立地在该室中循环。

5. 一种通过采用权利要求 1-4 任一项的反应器的气相催化氧化反应制造丙烯酸和/或甲基丙烯酸和/或丙烯醛和/或甲基丙烯醛的方法。

以固体颗粒装填的反应器 和采用该反应器的气相催化氧化

5 技术领域

本发明涉及以固体颗粒装填的壳管式热交换器类型的反应器，以及以该反应器制造丙烯酸和/或甲基丙烯酸和/或丙烯醛和/或甲基丙烯醛的方法。

背景技术

10 工业规模的放热反应比如氧化反应采用装填了催化剂和惰性颗粒的管壳式反应器进行。这里，加热介质在壳内的反应管道间存在。这种反应器用于化工领域，比如从邻二甲苯制造邻苯二甲酸酐、从丙烯或丙烷制造丙烯醛和/或丙烯酸以及从异丁烯制造甲基丙烯醛和/或甲基丙烯酸的方法。

15 对以催化剂颗粒装填的管壳式反应器的条件、规定产物的选择性和转化率的任何评价都显著受到沿着反应管道的温度的影响。沿着轴线的温度线图以温度计测定。在温度计本身固定在规定点的情况下，把温度计插入反应管道中，而另一方面在沿着轴线移动温度计时测定温度线图的情况下，温度计保护管一般先插入反应管道中，然后将温
20 度计插入保护管中。

但是，温度计会造成缺点，即温度计占据反应管道中的一定体积，因此沿着轴线的压力线图一般受到影响，并因此使放有温度计的反应管道的压降特性发生改变。此时，重要的是在一个或多个有代表性的反应管道处测量温度。有温度计的反应管道中的反应过程要求与没有
25 温度计的反应管道的反应过程一致。

为了解决这种问题并且满足其需要，JP-A-10-309457 描述了一种管壳式反应器，其包括装填以固体颗粒的至少两个相同的反应管道并且至少一个反应管道具有温度计，其中在整个反应管道中，单位每个反应管道中固体颗粒重量与自由截面积之比以及通过从侧面引入与自
30 由截面成比的情性气体所测定的压降都分别是一致的。

根据前述反应器，当反应管道按照使固体颗粒重量与自由截面积之比以及在向已装填层中输送气体时的压降分别一致的方式装填时，

温度可以精确测定，即使是在插有温度计的反应管道中。

但是，需要几种不同粒度的固体颗粒，以便以比已装填的固体颗粒更小的颗粒装填反应管道，用于控制压降。

虽然在操作中压降在固体颗粒层处的顺序改变对于获得固体颗粒的条件而言是非常有价值的，但是在将压力测定装置设置到反应管道中的情况下温度计也有同样的问题。

发明内容

本发明的目的是提供管壳式反应器，其具有配备或不配备温度计和/或压力测定装置（以下简称为“测定装置”）的反应管道，通过测定配备有测定装置的反应管道中的固体颗粒层的温度和压力，它能够
10 为整个反应管道精确地掌握固体颗粒层的温度和压力，以及采用前述的管壳式反应器制造丙烯酸和/或甲基丙烯酸和/或丙烯醛和/或甲基丙烯醛的方法。

从前述问题的角度来看，我们已经对在至少一个反应管道中配备有测定装置的管壳式反应器和采用前述管壳式反应器制造丙烯酸和/或
15 甲基丙烯酸和/或丙烯醛和/或甲基丙烯醛的方法进行了深入研究。结果发现，通过为具有或不具有测定装置的反应管道制备基本上相同的固体颗粒、按照使每个反应管道中固体颗粒的装填长度一致的方式改变具有或不具有测定装置的反应管道的装填时间、并且控制每个反应
20 管道中在输送气体时固体颗粒层的压降是基本上一致的，就可在至少一个反应管道中（作为整个反应管道的代表）进行温度或压力测定。本发明据此实现。

本发明涉及在至少一个反应管道中配备有测定装置的管壳式反应器，其中在具有或不具有测定装置的反应管道中装填基本上相同的固
25 体颗粒，每个反应管道中固体颗粒层的长度以及输送气体时固体颗粒层的压降分别是基本上一致的。

再者，本发明涉及采用前述管壳式反应器制造丙烯酸和/或甲基丙烯醛和/或丙烯醛和/或甲基丙烯醛的方法。

根据本发明的反应器，它可以精确地测量固体颗粒层的温度和压
30 降。

根据本发明的反应器，它不需要控制压降用的更小固体颗粒，从而缩短了装填时间。

根据本发明的方法，目标产物可以得到高的转化率和选择性。

本发明的前述和其他目的、特点和优点通过如下优选实施方案的描述会更为清楚。

附图说明

5 引入并构成说明书一部分的附图说明了本发明的几个方面，并且与说明书一起共同用于解释本发明的原理。在附图中：

图 1 是本发明管壳式反应器的部分截面简图，其具有穿过反应器顶端插入的分别配备以可移动或固定式温度计的反应管道；

10 图 2 是本发明管壳式反应器的部分截面简图，其具有穿过反应器底部插入的分别配备以可移动和固定式温度计的反应管道；

图 3 是为温度计配备防摆动装置的简图；图 3A 是前视图，图 3D 是侧视图，其中采用线丝作为防摆动装置；图 3B 是前视图，图 3E 是侧视图，其中采用了比反应管道或保护管的内径稍小的板材料；并且图 3C 是前视图，图 3F 是侧视图，其中采用了比反应管道或保护管的
15 内径稍小的十字板材料；和

图 4 是为压力保护管配备防摆动装置的简图；图 4 是前视图，其中采用线丝作为防摆动装置，并且保护管的末端具有狭长切口形状，而图 4B 是前视图，其中采用线丝作为防摆动装置，并且保护管的末端具有 V 形槽。

20 具体实施方式

以下，采用温度计作为测定装置描述本发明的优选实施方案。该方式采用压力测定装置或气压表也可进行。本发明并不限于温度计。

本发明的管壳式反应器的特征在于在至少一个反应管道中提供温度计，在具有或不具有温度计的反应管道中装填基本上相同的固体颗粒，
25 每个反应管道中固体颗粒层的长度以及输送气体如空气时固体颗粒层的压降分别是基本上一致的。具有温度计的反应管道中的反应过程与不具有温度计的反应管道中的反应过程相等，从而可以作为配备有温度计的一个或多个代表性反应管道来测定催化剂颗粒层的温度。在该方法中，不混合更小的颗粒，因此可以缩短装填时间。而且，所有
30 反应管道在反应管道内径方面均可相等。

适宜的管壳式反应器可以包括常规反应器，因为固体颗粒如催化剂或惰性或钝性颗粒可以装填到反应管道中，但是比如包括单级和串

列式反应器。在该反应器中，原料气体流经每个装填以固体颗粒的反应管道，另一方面，加热介质（壳侧流体）流过反应管道的间隙以从反应管道中带走或向反应管道中输送热量。

在本发明的管壳式反应器中，壳可以被管板分成多个，比如两个室。在每个室中，加热介质可以独立循环。在顶部和底部室中，在一个中进行第一个反应，然后在另一个中进行第二个反应。在此情况下，在反应管道中装填相应于第一个反应的第一催化剂颗粒和相应于第二个反应的第二催化剂颗粒。本发明的反应器的优势在于，每个室可以循环不同种类、温度和流率的加热介质，并且因此每个室可以控制不同种类的反应。

反应管道在管壳式反应器中的安装方式没有限制，但是根据反应管道的数目、排列、长度和直径、反应介质（称为“管侧流体”）与加热介质（称为“壳侧流体”）之间入口或出口面积的设计、拟循环的加热介质的体积以及加热介质的流动方向（比如相对反应介质的流动方向平行或逆向流动）进行适当确定。

具有温度计的反应管道（以下称为“测量用反应管道”）的内径可以与不具有温度计的反应管道（以下称为“非测量用反应管道”）的内径相同或不同。从可以采用包括反应管道的常规反应器的角度来看，优选相同，因为它防止测量用反应管道内径变大、防止反应器变大并防止成本增加。

按照工业规模，反应管道的数目一般为 3,000-30,000 条，其内径一般为 15-50mm，而其长度一般为 2,000-10,000mm。测量用反应管道是至少其中之一，但是基于反应器中的总数目，其比例优选 0.05-2%，最优选 0.1-1%。测量用反应管道优选均匀排列在壳中，以便精确地掌握整个反应管道的温度线图。

向测量用和非测量用反应管道中装填基本上相同的固体颗粒。这是因为通过改变固体颗粒向测量用或非测量用反应管道中的装填速度或装填时间将输送气体时固体颗粒层的长度和压降分别设置成基本相同。使用基本上相同的固体颗粒是非常有利的，因为省略了制造各种类型和种类的固体颗粒以控制压降并均匀混合这些颗粒所用的时间和设备。

对于固体颗粒所用的术语“基本上相同”，在本发明中表示属于

相同质量标准的固体颗粒。作为质量标准，可以举出比如外观、组成、粒度、真比重、视比重和落下（falling）后强度。在混合大量固体颗粒的情况下，以重量计，各颗粒处于相对于设定点的 $\pm 20\%$ 的范围内。

在本发明中，向测量用和非测量用反应管道中装填基本上相同的固体颗粒比如可以如以下所述，将反应管道沿轴线方向分为三个区段，A、B 和 C，然后每个区段装填三种类型的基本上相同的固体颗粒 A、B 和 C。如果不调节压降，可采用超过两种类型、粒度或形状的固体颗粒。

适宜的固体颗粒一般包括由催化剂物质构成的催化剂颗粒以及由不与原料和产物反应的情性物质构成的情性颗粒。这里，催化剂颗粒一般包括非沉积型催化剂或载体被催化剂组分覆盖的催化剂，并且优选两种以上的催化剂颗粒以及情性颗粒和催化剂颗粒的组合。这里，组合指的是一种或多种情性颗粒与一种或多种催化剂颗粒的组合。

固体颗粒的组合取决于反应。管壳式反应器中的反应没有限制，但是包括常规反应，即放热和吸热反应。具体地，可举出氧化反应、脱氢反应、氯化反应、氧化脱氢反应。特别举出氧化反应，比如从邻二甲苯到邻苯二甲酸酐、从丙烯到丙烯醛、从丙烯和/或丙烯醛到丙烯酸以及从甲基丙烯醛到甲基丙烯酸。氧化反应是多相催化反应，其在固体颗粒形式的催化剂颗粒的存在下进行。在本发明的管壳式反应器中进行的反应因此适用于气相催化氧化反应。

催化剂颗粒的形状没有限制，但是包括比如球、柱、圆柱、腊希环和环，并且从提高催化剂单位体积活度面积的角度而言，优选圆柱或腊希环。

催化剂颗粒的尺寸不直接定义，因为它取决于反应气体的停留时间、压降、非测量用和测量用反应管道的内径、催化剂颗粒的结构和形状，但是比如是 1-20mm，优选 2-15mm，并且最优选 3-10mm。如果尺寸小于 1mm，会增加连串反应，因此目标产物的产率容易下降，而且压降将增加。相反地，如果尺寸大于 20mm，目标产物的产率容易下降，因为催化剂颗粒与反应气体的接触效率下降。这里，催化剂颗粒的尺寸对于球和柱直径，对于环是指外径，而对于椭圆是指长轴和短轴的平均。

作为催化剂颗粒的模塑方法，根据催化剂颗粒的结构或形状可适

当地模塑，但是比如可以举出沉积、挤出和制片法。除此之外，可以举出将具有适当的催化剂物质的耐火无机载体沉积。

作为惰性颗粒或惰性耐火物质，可以举出对原料气体和产物惰性的颗粒。

5 作为惰性颗粒的形状，可以举出比如球、柱、圆柱、丝网、板片形状。商品也可以举出比如腊希环、连锁鞍 (interlock saddle)、钟形鞍 (bell saddle)、陶瓷球、麦克马洪和 Dickson。惰性耐火物质的适宜例子可以包括 α -氧化铝、铝氧粉、富铝红柱石、金刚砂、不锈钢、碳化硅、滑石、陶器、瓷器、铁和各种陶瓷。

10 惰性颗粒的尺寸不直接限制，因为其取决于包括可聚物质质的反应气体在高温下通过惰性颗粒的冷却效率、反应管道的内径、惰性颗粒的结构和形状，但是一般为 1-20mm，优选 2-16mm，和最优选 3-12mm。如果尺寸小于 1mm，气体中的固体物质和升华物容易堵塞管道，且提高压降。相反，如果尺寸超过 20mm，热效率降低，无法达
15 到冷却或加热。这里，催化剂颗粒的尺寸对于球和柱直径，对于环是指外径，而对于椭圆是指长轴和短轴的平均。

每个反应管道中相对固体颗粒层的长度而提出的术语“基本上相同”是指基于该固体颗粒层的平均长度在 $\pm 10\%$ ，并优选在 $\pm 4\%$ 之内。

在将气体输送到反应管道中时相对固体颗粒层的压降提出的术语
20 “基本上相同”是指基于固体颗粒层的平均压降在 $\pm 10\%$ ，并且优选在 $\pm 4\%$ 之内。在按照层的方式向反应管道中顺序装填大量固体颗粒的情况下，对于每个相应的已装填层，长度和压降分别设置成基本上相同。

向反应管道中如下装填固体颗粒 (步骤 1-7):

25 步骤 1: 基于体积按照每个反应管道将固体颗粒分批。按照每升已分批固体颗粒 15-100s 的范围将已分批的固体颗粒装填到各自的非测量用反应管道中。装填一般通过灌注机器进行，不会因为每个反应管道中的装填速度而分散。

步骤 2: 测定已装填层的长度和压降。

30 步骤 3: 长度值基于其平均值，应该处于 $\pm 10\%$ ，优选 $\pm 4\%$ 之内。如果至少一个值超出上述范围，则从反应管道中撤除所有已装填的固体颗粒，并且如果必要的话通过改变装填速度进行重新装填。长度用

量具等测定。

- 步骤 4: 压力损失值基于其平均值应该在 $\pm 10\%$, 优选 $\pm 4\%$ 之内。如果至少一个值超出前述范围, 则从反应管道中撤除所有已装填的固体颗粒, 并且如果需要的话通过改变装填速度进行重新装填。通过压力测定装置在输送规定量的气体如空气时在入口或出口处测定压降。

步骤 5: 每个测量用反应管道中将温度计设置在规定点。规定点对固定式温度计而言指的是温度计检测部位在反应管道中的设置点, 而对可移动的温度计而言指的是温度计保护管的末端在反应管道中的存在点以及温度计检测部位在反应管道中的设置点。

- 步骤 6: 对于每个反应管道, 将已分批固体颗粒向测量用反应管道中缓慢装填到与非测量用反应管道已装填层平均值大致相同的点, 优选相同的点 (在该点处, 平均值处于 $\pm 10\%$ 范围内, 优选平均值处于 $\pm 4\%$ 范围内)。在此情况下, 与非测量用反应管道的装填时间相比, 每升固体颗粒装填进行 1.0-50 倍, 优选 1.5-40 倍, 特别是 2-30 倍的时间。固体颗粒一般可以手工装填或通过灌注机器, 其速度是可改变的, 即使有各种温度计插入到反应管道中。

- 步骤 7: 压降值基于非测量用反应管道压降的平均值, 应该设置到 $\pm 10\%$, 优选 $\pm 4\%$ 之内。如果至少一个值超出前述范围, 则从反应管道中撤除所有已装填的固体颗粒, 并且如果需要的话通过改变装填速度进行重新装填。

测量用反应管道中所用的温度计没有限制, 但是包括常规温度计比如热电偶和电阻温度计。

以下, 参照附图说明两个有代表性的温度计设置方法。

- 第一种类型是可移动的温度计, 其检测器可以沿着反应管道的轴线自由移动 (参见图 1 和 2)。

第二种类型是固定式温度计, 其检测器固定在反应管道的某个点上 (参见图 1 和 2)。检测器可以是一个, 但是多个检测器可以设置反应管道中不同的轴线点处, 以便获得沿着反应管道轴线的温度线图的信息。

- 可以在这两种类型的任一温度计中在反应管道中设置保护装置比如保护管和保护盖, 以防止温度计由于温度计在反应管道中在固体颗粒装填及其常规或特定清除和装填时与固体颗粒的作用所致的摩擦和

冲击。

包括保护管的温度计外径要尽可能小而不影响反应，但是比如不小于 10mm，优选不小于 6mm。如果直径超过 10mm，则测量用反应管道的压降很难与非测量用反应管道的一致。反应管道的内径一般为 15-50mm，以改进催化剂层和加热介质的热效率。如果温度计的外径变得很大，则反应管道和温度计之间的间隙减小，因此已装填固体颗粒的条件就会发生改变。

图 1 是本发明管壳式反应器的部分截面视图，表明可移动和固定式温度计分别设置在反应管道中，温度计从反应器的顶部引入。图 2 是本发明管壳式反应器的部分截面视图，表明可移动和固定式温度计分别设置在反应管道中，温度从反应器的底部引入。

在中间管板 115 的上部测量温度的情况下，从反应器 101 的顶部引入保护管 111（图 1）。相反地，在中间管板 215 的下部测量温度时，从反应器 201 的底部引入保护管 211（图 2）。它们优选分别靠近中间管板 115、215 插入，从而不会因引入保护管而对装填造成不利影响。

如图 1 和 2 所示，这类保护管 111、211 穿过管壳式反应器 101 和 201 的上壳盖 107 或下壳盖 207 所配备的测量温度用管嘴；间隔室 105、205；并插入分别固定在上固定管板 103 上或下固定管板 203 上的反应管道 102、202 中。它们分别靠近中间管板 115、215 插入。保护管 111、211 分别穿过对面壳盖，或保护管的一个末端在远端管板处终止、靠近并固定在规定点。

比如图 1 和图 2 所示，可移动的温度计 121、221 穿过管嘴 109、209 插入到测量用反应管道 102、202 中，优选保护管 111、211 达到中间管板 115、215。温度计 121、221 沿着反应管道 102、202 的轴线方向可全程移动。

固定式温度计的一种或多种线网材料聚集并且固定在管嘴处。而且，管嘴可采用线网材料可自由挂脱并具有密封结构的转换盖，以防止外部空气侵入间隔室。这也适用于可移动的温度计。

而且，优选在可移动的反应管道中安装防摆动装置，以防止温度计相对反应管道或保护管轴线的水平摆动或偏斜，特别是检测器的，或其扭曲。希望温度计无论处于静止还是移动状态通过防摆动装置都位于垂直反应管道或保护管的中央，以排除温度分布型对反应管道水

平方向的不利影响。

该装置适用于保护管，即可将这类装置配备在保护管的外部。

作为防摆动装置，可以举出这样的结构，其简单，对固体颗粒的装填不产生不利影响，并且小，从而不使反应管道的空间降低得太多，
5 但具体地是常规类型的。

图 3 表示结合在温度计上的防摆动装置的视图；图 3A 是作为防摆动装置的线丝的前视图，图 3D 是线丝的侧视图；图 3B 是比反应管道或保护管的内径稍小的板材料的前视图，图 3E 是板材料的侧视图；图 3C 是比反应管道或保护管的内径稍小的十字板材料的前视图，而
10 图 3F 是十字板材料的侧视图。

如图 3 所示，举出了板材料 325（图 3B 和 3E）和十字板材料 327（图 3C 和 3F），它们比反应管道或保护管的内径稍小，还有线丝，其长度与反应管道的内径大约相同或较之更小并在沿轴线方向的适当间隔垂直结合到反应管道上（图 3A 和 3C），以及结合在温度计线网材料的外表上的多个针状突起。在将温度计的线丝材料上结合到防摆动装置的情况下，优选 1-4 条线网或板材料与轴线垂直地结合到温度
15 计上。在一个位置上可以结合更多的防摆动装置，只要其不干扰固体颗粒的装填。防摆动装置如果需要的话可以是从温度计上容易安放和取下的结构，沿温度计的轴线方向可移动，并且围绕其轴线可展开。

图 4 是表示结合到压力测量设置的保护管上的防摆动装置的视图；图 4A 是作为防摆动装置的线丝的前视图，其结合在保护管上，末端是狭长切口，而图 4B 是作为防摆动装置的线丝的前视图，其结合在保护管上，末端是 V 形槽。如图 4 所示，切口 431 或槽 433 优选结合到已结合有防摆动装置 423 的保护管 411 的末端上。如果固体颗粒不阻塞保护管，其形状没有限制。防摆动装置在保护管上的结合方法重复与图 3A 所示相同的方法。
20 25

压力测量装置可以用与温度计类似的方式结合。如图 1 和 2 所示，压力测量装置 123、223 设置在保护管的末端处，以测量固体颗粒层的压力。

通过本发明的反应器实施制造丙烯酸和/或甲基丙烯酸和/或丙烯醛和/或甲基丙烯醛的方法。
30

以下，本发明制造方法通过这种反应器进行说明，其中通过管板

将壳分为两部分以形成两个室，并且加热介质独立地循环流过该室。但是，本发明并不限于该优选的实施方案。

反应器中的壳具有两个通过中间管板分隔的室 A 和 B，如图 1 和 2 所示。许多反应管道，包括测量用反应管道，安装在水平方向具有圆形截面的反应室的内部。通过已知的方法比如扩管法和/或焊接法将这些反应管道的上端固定在上管板上（图 1）而下端固定到下管板上（图 2）。反应器的壳被基本上位于上管板和下管板中间的中间管板水平分隔成两个室 A（反应器的上侧）和 B（反应器的下侧）。而且，反应器在其中央部位优选提供有使加热介质从下向上前行的路径，无需
10 为确保即使在中央部位的加热介质的有效输送而安装反应管道。

考虑到因加热和冷却而可能造成的膨胀和收缩，反应管道和中间管板优选由相同的材料比如钢或铁构成。

在室 A 和 B 中，交替设置比如圆环状、盘状和环状挡板以便在侧向分配加热介质并且降低侧向的温度分布。

为了反应并使催化剂能用作固定床，反应管道可以装填催化剂。
15 在通过含丙烯气体的两步气相催化氧化反应制造丙烯酸时，将比如通过含丙烯原料气体的气相氧化反应来制造丙烯醛所常用的氧化反应催化剂可以用作上游催化剂。下游催化剂没有特别的限制，但是可以包括比如，通过主要含丙烯醛的反应气体的气相氧化来制造丙烯酸所用的
20 的氧化反应催化剂，丙烯醛是在上游经由两步气相催化氧化方法获得的。

形成上游和下游催化剂床的催化剂不需要是相同的催化剂。比如，可以先后装填几种活性不同的催化剂或者在必要时可以以惰性物质比如惰性载体稀释这类催化剂。这对其它催化剂也如此，其在以下
25 具体描述。

在以催化剂装填反应管道之前，在反应管道的底部设置金属网或支承板以防止催化剂掉落。在安装催化剂之前，必要时用对反应惰性的耐火物质装填反应管道，然后再装填上游催化剂。然后，装填下游
30 催化剂。惰性耐火物质或惰性颗粒可以穿插在上游和下游催化剂之间。

室 B 的下端可以装填惰性耐火物质，以形成第一惰性颗粒层，在第一惰性颗粒层上装填上游催化剂，以形成上游催化剂颗粒层，从上

游催化剂的上端穿过中间管板直到室 A 的入口部分装填惰性耐火物质，以形成第二惰性颗粒层，然后装填下游催化剂，将其置于室 A 的剩余部分中，以形成下游催化剂颗粒层。当室 B 的温度比室 A 的高时，比如原料气体被上游催化剂部分氧化，然后在第二惰性耐火物质部分中冷却，然后在保持已降低温度的同时在下游催化剂部分中进一步部分氧化以给出所需要的产物。在室 A 的区域中，第二惰性耐火物质部分相当于冷却层而下游催化剂部分相当于反应层。这是因为当在保持高温的下游催化剂层中通过氧化反应产生的可聚合的气体引向下游催化剂层时，丙烯酸的产率容易下降。

第二惰性耐火物质的整个层优选基本上均匀装填，以有效冷却反应气体和在整个反应管道中在下游催化剂层的相同部位处启动反应。这可以通过向所有的反应管道中连续一致地装填固体颗粒来实现。

第二惰性耐火物质层的一个功能在于，当室 A 比室 B 的温度低时，通过突然冷却从上游催化剂冒出的含产物气体将反应气体的温度调整到适于在下游催化剂层中进行氧化反应的范围内。第二惰性耐火物质层的设置长度要求足以使其功能令人满意地表现出来。

在本发明中，第二惰性耐火物质的设置长度足以将来自上游催化剂层的反应气体冷却到对下游催化剂层适当的温度，并且其设置方式使得上游催化剂层出口部分的催化剂和下游催化剂层入口部分的催化剂基本上都不会受来自中间管板的热的影响。如果有必要，壳可以分为三个室，中间室用作惰性颗粒层，并且冷却介质循环通过该中间室。

第二惰性耐火物质层的长度只需要足以使从第二惰性耐火物质层进入下游催化剂层的反应气体，即下游催化剂层入口部分中的反应气体，在加热介质与原料或产物气体同向流动时，冷却到不超过加热介质入口温度加 15℃ 的温度。

从上游反应层冒出的反应气体所流经的第二惰性耐火物质层的另一个功能在于，不仅防止反应气体中所含的物质，即从上游催化剂升华的钼组分和比如丙烯酸制造过程中副产的高沸点物质如对苯二甲酸造成压降，并且防止这些污染物质直接进入下游催化剂层而降低其催化性能。如果仅考虑该功能的话，降低第二惰性耐火物质层的空隙比即可。如果降低得过大，过量的后果是加重了压降。本发明可以将第二惰性耐火物质的空隙比设置在 40-99.5% 的水平，优选 45-99%。这

里所用的术语“空隙比”用以下公式定义：

$$\text{空隙比}(\%) = \{(X-Y)/X\} \times 100$$

其中 X 指的是第二惰性耐火物质层的体积而 Y 是第二惰性耐火物质层的实际体积（术语“实际体积”指的是，比如在是环的情况下，真实体积减去中心的空部分）。

如果空隙比小于 40%，不足的后果是加剧了压降。相反，如果超过 99.5%，过量的后果是降低了捕获杂质的功能并且也有损于第二惰性颗粒层冷却反应气体的功能。

当第一惰性耐火物质层插入上游催化剂的入口部分以预加热原料气体时，由此带来的优点是提高了所需产物的产率。

反应用的原料气体以向上流动方式输送到反应器中，在其中暴露于催化剂且形成所需要的产物，并且通过反应器的上部分从反应器中排放出来。在必要时，通过改变各种催化剂的装填顺序可改变输送反应气体的方法，以便使反应气体以向下流动方式输送到反应器中。

在室 A 中，通过热交换器冷却加热介质，该加热介质是通过设置在壳的外围上并配备以多个与反应器连通的开口的环形导管的加热介质出口部分排放的。然后将已冷却加热介质以已知的泵如蜗壳泵或轴流泵，经由加热介质入口，通过设置在壳的外围上并配备以多个与反应器连通的开口的环形导管引入到室 A 中。在反应器中，加热介质从反应器外围部分的基本上整个周边进入壳中，接触一束反应管道并且当反应放热时同时回收产生的热，向反应器的中心前进，并上行到环形挡板中形成的孔。加热介质基本上水平地沿着圆盘形挡板进一步前进以接触反应管道束并同时回收反应热，向反应器的基本上整个外围部分前进，并上行到圆盘的外围部分。然后，通过重复该过程，加热介质前进到设置在反应器外围的圆环形导管处。虽然在环形挡板和反应器之间可以插入间隙，但是最好消除该间隙以减少加热介质在反应器中的温度分布。

在室 B 中，加热介质类似室 A 进行循环。然后，循环加热介质的方法在必要时允许加热介质在室 A 和 B 之一或二者之中反向循环。从保护泵的角度而言，加热介质优选在流过热交换器并因此而获得相对较低的温度之后才经过泵。

作为本发明中所使用的加热介质，可以包括常规类型的，这取决

于所使用的目的，但是比如常用的熔盐型、硝石、作为道氏热载体有机加热介质的苯醚。

在根据本发明通过含丙烯气体的两步气相催化氧化反应制造丙烯酸的过程中，常用于使含丙烯的原料气体进行气相氧化反应而制造丙烯酸
5 烯醛的氧化反应催化剂可以用作上游催化剂。同样地，下游催化剂没有特别限制，但是可以包括比如，常用于使在前述步骤中经两步气相催化氧化获得的主要含有丙烯醛的反应气体进行气相氧化反应来制造丙烯酸的氧化反应催化剂。

上游催化剂的适宜例子可以包括由式 $\text{Mo}_a\text{-Bi}_b\text{-Fe}_c\text{-A}_d\text{-B}_e\text{-C}_f\text{-D}_g\text{-O}_x$ 代表的催化剂，其中 Mo、Bi 和 Fe 分别代表钼、铋和铁，A 代表选自
10 镍和钴的至少一种元素，B 代表选自碱金属和铈的至少一种元素，C 代表选自磷、铈、铊、铈、铈、铈、铈和铈的至少一种元素，D 代表选自硅、铝、镓和钛的至少一种元素，而 O 代表氧，a、b、c、d、e、f、g 和 x 分别代表满足以下范围的 Mo、Bi、Fe、A、B、C、D 和 O 的原子比，
15 $b=0.1-10$ ， $c=0.1-10$ ， $d=2-20$ ， $e=0.001-5$ ， $f=0-5$ 和 $g=0-30$ ，这是基于 $a=12$ ，并且 x 代表相关元素氧化态所确定的数值。

下游催化剂的适宜例子可以包括由式 $\text{Mo}_a\text{-V}_b\text{-W}_c\text{-Cu}_d\text{-A}_e\text{-B}_f\text{-C}_g\text{-O}_x$ 代表的催化剂，其中 Mo 代表钼，V 代表钒，W 是钨，Cu 是铜，A 是选自铈、铋、锡、铈、铈、铈、铈和铈的至少一种元素，B 是选自
20 碱金属、碱土金属和铈的至少一种元素，C 是选自硅、铝、镓和铈的至少一种元素，而 O 代表氧，a、b、c、d、e、f、g 和 x 分别代表满足以下范围的 Mo、V、W、Cu、A、B、C 和 O 的原子比， $b=2-14$ ， $c=0-12$ ， $d=0.1-5$ ， $e=0-5$ ， $f=0-5$ 和 $g=0-20$ ，这是基于 $a=12$ ，并且 x 代表相关元素氧化态所确定的数值。

根据本发明作为通过异丁烯、叔丁醇、或甲基叔丁基醚的两步气相催化氧化反应来制造甲基丙烯酸所使用的催化剂，比如可以采用在
25 通过含异丁烯原料气体的气相氧化反应制造甲基丙烯醛中常用作上游催化剂的氧化反应催化剂。下游催化剂没有特别限制，但是可以包括使在前述步骤中经两步气相催化氧化获得的主要含甲基丙烯醛的反应
30 气体进行气相氧化来制造甲基丙烯酸所常用的氧化反应催化剂。

上游催化剂的适宜例子可以包括下式 $\text{Mo}_a\text{-W}_b\text{-Bi}_c\text{-Fe}_d\text{-A}_e\text{-B}_f\text{-C}_g\text{-D}_h\text{-O}_x$ 的催化剂，其中 Mo、W 和 Bi 分别代表钼、钨和铋，Fe 代表铁，

A 代表镍和/或钴, B 代表选自碱金属、碱土金属和铯的至少一种元素, C 代表选自磷、砷、锑、锡、铋、铅、铌、锰和锌的至少一种元素, D 代表选自硅、铝、钛和锆的至少一种元素, 而 O 代表氧, a、b、c、d、e、f、g、h 和 x 分别代表满足以下范围的 Mo、W、Bi、Fe、A、B、C、D 和 O 的原子比, $b=0-10$, $c=0.1-10$, $d=0.1-20$, $e=2-20$, $f=0.001-10$, $g=0-4$ 和 $h=0-30$, 这是基于 $a=12$, 并且 x 代表相关元素氧化态所确定的数值。

下游催化剂没有特别限制, 但是可以包含至少一种含有钼和磷作为主要组分的氧化物催化剂。比如, 磷钼酸型杂多酸及其金属盐证明是适宜的。下游催化剂的适宜例子可包括下式 $Mo_a-P_b-A_c-B_d-C_e-D_f-O_x$ 的催化剂, 其中 Mo 代表钼, P 代表磷, A 代表选自砷、锑、锆、铋、铪和铈的至少一种元素, B 代表选自铜、铁、铬、镍、锰、钴、锡、银、锌、钼、铯和碲的至少一种元素, C 代表选自钒、钨和铌的至少一种元素, D 代表选自碱金属、碱土金属和铯的至少一种元素, 而 O 代表氧, a、b、c、d、e、f 和 x 分别代表满足以下范围的 Mo、P、A、B、C、D 和 O 的原子比, $b=0.5-4$, $c=0-5$, $d=0-3$, $e=0-4$, 而 $f=0.01-4$, 这是基于 $a=12$, 并且 x 代表相关元素氧化态所确定的数值。

丙烯或异丁烯与分子氧的气相催化氧化反应的条件可以通过已知方法进行设置。比如在是丙烯的情况下, 原料气体中丙烯的浓度为 3-15 体积%, 分子氧与丙烯之比为 1-3, 其余的则包含氮、水蒸气、碳的氧化物、丙烷等。

空气适宜用作分子氧的进料源。在必要时, 代替的是可以使用富氧空气和纯氧。这种分子氧源的输送通过单程方法或再循环方法进行。反应温度优选 $250^{\circ}\text{C}-450^{\circ}\text{C}$, 反应压力为常压至 5 个大气压, 并且空速为 $500-3000\text{h}^{-1}$ (STP)。

然后, 按以下制造丙烯酸: 以氧化反应催化剂(下游催化剂)装填在热交换器型第二管壳式反应器的壳式反应器中的成束的反应管道, 在反应温度(反应器中催化剂的温度)为 $100^{\circ}\text{C}-380^{\circ}\text{C}$, 优选 $150^{\circ}\text{C}-350^{\circ}\text{C}$ 下, 空速为 $300-5,000\text{h}^{-1}$ (STP) 下, 将通过在必要时向由前步反应获得的含丙烯醛气体中添加二次空气、二次氧或水蒸气而制备的混合气体进料到反应器中, 并且进行下步反应。

还有, 在用两个序贯反应器制造丙烯酸的情况下, 如有必要可以

在第一个反应器和第二个反应器之间另外添加二次空气、二次氧或水蒸气，丙烯醛主要在第一个反应器中制造而丙烯酸主要在第二个反应器中制造。第二个反应器的反应条件类似室 B。

5 在气相催化氧化异丁烯的情况下，原料气体中异丁烯的浓度是 1-10 体积%，分子氧的浓度为 3-20 体积%，而水蒸气的浓度为 0-60 体积%，分别相对于异丁烯，并且其余的包括氮、水蒸气、碳的氧化物等。空气适宜用作分子氧的进料源。在必要时，富氧空气和纯氧也是有用的。反应温度优选 250℃-450℃，反应压力为常压-5 大气压，并且空速为 300-5000h⁻¹ (STP)。

10 按以下制造甲基丙烯酸：以含钼和磷的氧化反应催化剂（下游催化剂）装填在热交换器型第二管壳式反应器的壳式反应器中的成束的反应管道，在反应温度（反应器中催化剂的温度）为 100℃-380℃，优选 150℃-350℃和空速为 300-5,000h⁻¹ (STP) 下，将通过在必要时向由前步反应获得的含甲基丙烯醛的气体中添加二次空气、二次氧或水蒸气而制备的混合气体进料到反应器中，并且进行下步反应。

15 还有，在用两个序贯反应器制造甲基丙烯酸的情况下，如果有必要，可以在第一个反应器和第二个反应器之间另外添加二次空气、二次氧或水蒸气，甲基丙烯醛主要在第一个反应器中制造而甲基丙烯酸主要在第二个反应器中制造。第二个反应器的反应条件类似室 B。

20 前述构造的反应器适用于通过气相催化氧化反应，从丙烯制造丙烯醛；从选自异丁烯、叔丁醇和甲基叔丁基醚的至少一种制造甲基丙烯醛；从苯制造马来酸酐；从丁烷制造马来酸酐；从二甲苯和/或萘制造邻苯二甲酸酐；从丙烯醛制造丙烯酸；和从甲基丙烯醛制造甲基丙烯酸，特别是从丙烯酸和/或甲基丙烯酸和/或丙烯醛和/或甲基丙烯醛制造丙烯醛和/或甲基丙烯醛。

25 实施例

本发明参照如下的实施例进行说明，但是并不为如下实施例所限制。

参考实施例 1

30 上游催化剂的制造

在保持加热和搅拌的 150L 纯水中，溶解 100kg 钼酸铵、6.3kg 仲钨酸铵和 13.7kg 硝酸镍。向所得溶液中滴加硝酸盐水溶液，其中在

68.7kg 硝酸钴在 100L 纯水中的溶液、19kg 硝酸亚铁在 30L 纯水中的溶液和 27.5kg 硝酸铋在 30L 纯水中的溶液引入 6L 浓硝酸混合而制备该硝酸盐水溶液。然后，添加 14.2kg 含水 20wt% 硅溶胶溶液和 0.29kg 硝酸钾在 15L 纯水中的溶液。加热并搅拌如此获得的悬浮体，直到蒸干并随后干燥和粉碎。将所制得的粉末模塑成直径 $5\text{mm}\pm 10\%$ 和长度 $7\text{mm}\pm 10\%$ 的圆柱，在以空气吹扫的同时在 460°C 煅烧 6h 而获得催化剂。所制造的催化剂具有以下摩尔组成：Mo 12, Bi 1, Fe 1, Co 5, Ni 1, W 0.5, Si 1 和 K 0.06。

参照实施例 2

10

下游催化剂的制造

在保持加热和搅拌的 500L 纯水中，溶解 100kg 钼酸铵、12.7kg 仲钨酸铵和 27.6kg 偏钒酸铵。向所得到的溶液中，添加 20.5kg 硝酸铜和 1.4kg 三氧化铋在 50L 纯水中的溶液。该混合溶液和 350kg 平均颗粒直径为 $5\text{mm}\pm 10\%$ 的氧化硅-氧化铝载体一起蒸干，使催化组分沉积在载体上，随后在 400°C 煅烧 6h 而获得催化剂。重复该过程，得到所需量的催化剂。该催化剂有如下摩尔组成：Mo 12, V 5.0, W 1.0, Cu 2.2, Sb 0.2。

15

惰性颗粒

外径为 $6\text{mm}\pm 0.5\text{mm}$ 和长度为 $6\text{mm}\pm 0.5\text{mm}$ 的不锈钢腊希环（从日本的 IWAOKI K.K. 获得）用作惰性颗粒。

20

实施例 1

采用垂直管壳式反应器，其反应管道由钢构成，长度 6,500mm 和内径 25mm，在反应器的中间配备中间管板。上游催化剂颗粒、惰性颗粒和下游催化剂颗粒如下顺次装填在每个反应管道中的反应管道底部：

25

装填方式

上游催化剂、惰性和下游催化剂颗粒分别分成 14 份，使其体积相同。

所有的非测量用反应管道以前述颗粒装填，然后以使已装填层的长度与非测量用反应管道的平均值相同的方式装填测量用反应管道。通过塑料的体积量器测量体积。层的长度用量具测量。固体颗粒层的压降用差压表测量。

30

反应管道 1-3:

将每个反应管道一份的上游催化剂颗粒分别装填到反应管道中。测量装填层的长度,并且在以 15N l/min 的速度输送空气通过管道时测量已装填反应管道的压降。

5 反应管道编号 4;

将如图 3A 所示具有防摆动装置的外径 1mm 的温度计插入并固定在距离反应管道底部 800mm 处(这里,温度计指其末端的检测器)。

然后,将一份催化剂颗粒用比反应管道 1-3 的平均装填时间稍长的时间装填到反应管道中,以便与反应管道 1-3 的平均长度一致。装填结果汇总在下表 1 中。压降值与反应管道 1-3 的平均值相同。

反应:

反应管道 1-4 分别进行从丙烯到丙烯酸的合成反应。原料气体含有 7.0 体积%丙烯、12.6 体积%氧、10.0 体积%水蒸气和 70.4 体积%氮。原料气体相对上催化剂层的 SV(空速)设置为 $1,600\text{h}^{-1}$ 。上游催化剂层的温度(反应器加热介质的入口温度)保持在 315°C ,而下游催化剂层的温度(反应器加热介质的入口温度)保持在 275°C 。

试验结果表示在下表 1 中。在表 1 中,反应管道 4 对丙烯酸的转化率和选择性几乎与反应管道 1-3 的相等。测量了上游催化剂层的温度。

20 实施例 2

外径 4mm、内径 3mm 和由反应管道底部算起长 2,900mm 的具有防摆动装置的保护管,从底部一侧插入反应管道编号 5 中,然后将外径 1mm 的温度计插入该保护管中。

然后,将一份催化剂颗粒以比反应管道 1-3 平均装填时间长得多的时间装填到如此得到的反应管道 5 中,以便与反应管道 1-3 的平均压降一致。

以与实施例 1 相同的方式重复反应过程,并且试验结果表示在下表 1 中。在表 1 中,反应结果和催化剂层的温度几乎与实施例 1 的相同。

30 对比实施例 1

重复实施例 2 的步骤,只是上游催化剂颗粒向反应管道 6 中的装填时间比反应管道 1-3 的平均装填时间短,并且反应管道 6 不进行压

降控制。试验结果表示在下表 1 中。

反应管道 6 的压降值、催化剂颗粒层温度、丙烯的转化率、对丙烯酸的选择性分别比实施例 2 的低。

实施例 3

- 5 重复实施例 2 的步骤，只是在反应管道 7 中使用了外径 10mm 和内径 9mm 的保护管，并且装填时间比实施例 2 的长。试验结果表示在下表 1 中。

如表 1 所示，压降值、反应结果和催化剂颗粒层的温度几乎分别与实施例 2 的相同。

10 对比实施例 2

重复实施例 2 的步骤，只是在反应管道 8 中使用了外径 12mm 和内径 11mm 的保护管，并且上游催化剂颗粒的装填时间比反应管道 1-3 的平均值长。试验结果表示在下表 1 中。

- 15 在表 1 中，压降值、催化剂颗粒层温度、丙烯转化率和对丙烯酸的选择性分别比实施例 2 的低。

实施例 4

重复实施例 2 的步骤，只是在反应管道 9 中插入不具有防摆动装置的保护管。试验结果表示在下表 1 中。

- 20 在表 1 中，压降值、丙烯转化率和对丙烯酸的选择性分别与实施例 2 的几乎相同，并且催化剂颗粒层的温度分别比实施例 2 的还低。

实施例 5

在反应管道 4 中重复实施例 1 的步骤，只是从上侧插入外径 1mm 的具有防摆动装置的温度计，并固定在距离反应管道上端 2,200mm 处。试验结果表示在下表 1 中。

- 25 在表 1 中，压降值、丙烯转化率、对丙烯酸选择性分别几乎与实施例 1 在反应管道 4 中的相等。下游催化剂层的温度可以测量。

实施例 6

- 30 重复实施例 5 的步骤，只是向反应管道 11 中从上端插入外径 4mm、内径 3mm 和距反应管道上端长 3,000mm 并具有防摆动装置的保护管，外径 1mm 的温度计插入该保护管中，并且下游催化剂颗粒的装填时间比实施例 5 长。试验结果表示在下表 1 中。

在表 1 中，反应结果的值和催化剂颗粒层温度分别与实施例 5 的

几乎相同。

对比实施例 3

重复实施例 6 的步骤，只是反应管道 12 中下游催化剂颗粒的装填时间更短。试验结果表示在下表 1 中。

- 5 在表 1 中，压降值、催化剂颗粒温度、丙烯转化率和丙烯酸选择性分别比实施例 5 的低。

实施例 7

重复实施例 6 的步骤，只是保护管的外径变为 10mm，其内径变为 9mm，下游催化剂颗粒的装填时间变长，并且使用反应管道 13。

- 10 试验结果表示在下表 1 中。

在表 1 中，压降、反应结果和催化剂颗粒层温度的值分别与实施例 5 的几乎相同。

对比实施例 4

- 15 重复实施例 6 的步骤，只是保护管的外径变为 12mm，其内径变为 11mm，下游催化剂颗粒的装填时间变长，并且使用反应管道 14。试验结果表示在下表 1 中。

在表 1 中，压降值、催化剂颗粒层温度、丙烯转化率和丙烯酸选择性分别比实施例 5 的低。

表1

反应管道编号	Ex.1					Ex.2	C.Ex.1	Ex.3	C.Ex.2	Ex.4	Ex.5	Ex.6	C.Ex.3	Ex.7	C.Ex.4
	1	2	3	1-3 平均	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
I. d.(mm)	25	25	25		25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
温度计 保护管 防摆动 L(mm)	无	无	无		无	有 IP- 2900 4	有 IP- 2900 4	有 IP- 2900 12	有 IP- 2900 4	有 IP- 2900 4	无	有 IP- 3000 4	有 IP- 3000 4	有 IP- 3000 10	有 IP- 3000 12
O. d.(mm) 位置					1 IP- 800	有 IP- 800	有 IP- 800	有 IP- 800	有 IP- 800	有 IP- 800	有 IP- 2200	有 IP- 2200	有 IP- 2200	有 IP- 2200	有 IP- 2200
装填	92	88	93	91	102	572	78	883	1320	558	91	88	94	92	89
F. 时间	25	27	23	25	26	28	25	26	25	27	26	23	25	26	26
UC(s)	61	55	57	58	60	63	56	62	59	61	68	427	55	568	924
IS(s)	2905	2910	2895	2903	2903	2903	2903	2903	2903	2903	2903	2903	2903	2903	2903
DC(mm)	555	555	560	557	557	557	557	557	557	557	557	557	557	557	557
IL	2500	2515	2510	2508	2508	2508	2508	2508	2508	2508	2508	2508	2508	2508	2508
IS(mm)	2.90	2.85	2.94	2.90	2.88	2.81	2.28	2.75	2.13	2.75	2.95	2.83	2.88	2.92	2.89
DC(kPa)	5.55	5.42	5.47	5.48	5.48	5.32	4.83	5.31	4.72	5.38	5.61	5.33	4.78	5.27	4.68
PD 总计 (kPa)	315	315	315	315	315	315	315	315	315	315	315	315	315	315	315
反应结果	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275
URT (°C)	97.5	97.3	97.2		97.3	97.4	96.7	97.2	96.5	97.3	97.4	97.3	97.3	97.5	97.3
DRT (°C)	90.5	90.6	90.2		90.4	90.4	89.7	90.3	89.3	90.5	90.4	90.2	88.7	90.1	88.3
UCIT (°C)															
DCIT (°C)															
PC (%)															
STA (%)															

其中

Ex.: 实施例

C.Ex.: 对比实施例

LP: 下部分

5 UP: 上部分

I.d.: 保护管内径

防摆动: 防摆动装置

L: 保护管长度

O.d.: 外径

10 位置: 测量位置

F.时间: 装填时间

LL: 层长度

PD: 压降

UC: 上游催化剂

15 DC: 下游催化剂

IS: 惰性物质

URT: 上游反应温度

DRT: 下游反应温度

UCLT: 上游催化剂层温度

20 DCLT: 下游催化剂层温度

PC: 丙烯转化率

STA: 丙烯酸选择性

25 从表 1 清楚可知, 在测量用反应管道中的反应可以实现与非测量用反应管道中的反应相同的反应, 并且可以测量催化剂颗粒层的温度。

根据本发明, 测量用反应管道中的温度和压力分布型与非测量用反应管道中的相同, 因此在测量固体颗粒层的温度时至少一个测量用反应管道可代表所有的反应管道。

30 测量用反应管道中的反应效率与非测量用反应管道中的相同, 因此本发明的优势在于原料转化率和目标产物选择性较高, 生产率优异, 并且可确保某些特性 (nature) (参见表 1 的实施例)。

通过采用基本上相同的固体颗粒而非用来控制压降的固体颗粒可

以获得本发明的有利效果，因此本发明的优势在于消除了为控制压降而制造颗粒直径和形状不同的大量固体颗粒并且均匀地混合这些固体颗粒所需的劳动或设备。

5 在本发明中，因为控制压降的固体颗粒是不必要的，所以比如基本上相同的常用固体颗粒可以装填在具有或不具有温度计的反应管道中。常用的固体颗粒已经积累了许多有用的方法和资料，因此这些均可以被有效地利用。相反，为了控制压降而通过试验来寻找颗粒直径和形状的适宜组合就不太简单了。

而且，在测量固体颗粒层温度的情况下，特别是过热部位，通过
10 为温度计配备防摆动装置以将温度计固定在所插入的反应管道的轴线中心处，可以坚决地抑制温度测量的分散性。即，它可以排除掉与反应管道轴线垂直的水平板上从外侧到中心部位的不利影响。即使从反应管道中清除已装填固体颗粒并且向其中重新装填新颗粒，通过采用防摆动装置，温度计也可以固定在规定位置上。因此，可以更为精确
15 地测量固体颗粒层的温度(参见表1中实施例1-3与实施例4的对比)。结果是，可以通过随时间等的降解而更为精确地预期催化剂的寿命，由此可以确切地掌握需要清除已装填固体颗粒并重新装填新颗粒的时间。

在本发明中，可以在包括上游和下游催化剂的单级反应器中有效
20 地进行如丙烯酸和/或甲基丙烯酸和/或丙烯醛和/或甲基丙烯醛等的制造，因为压力控制颗粒是不必要的。相反，当上游催化剂、惰性和下游催化剂这三种类型的颗粒插入到反应管道中时，如果采用用于控制压降的颗粒，那么就需要混合前述三种类型的用于控制压降的颗粒。在装填之后，较小的压力控制颗粒会掉落到较低层中，因此压力控制
25 很困难。还担心在操作过程中压降发生偏差，而且原料的转化率和对产物的选择性降低。

采用本发明的管壳式反应器可以有效制造丙烯酸和/或甲基丙烯酸和/或丙烯醛和/或甲基丙烯醛。

除此之外，采用压力测量设备证明与温度计的情况效果相同。

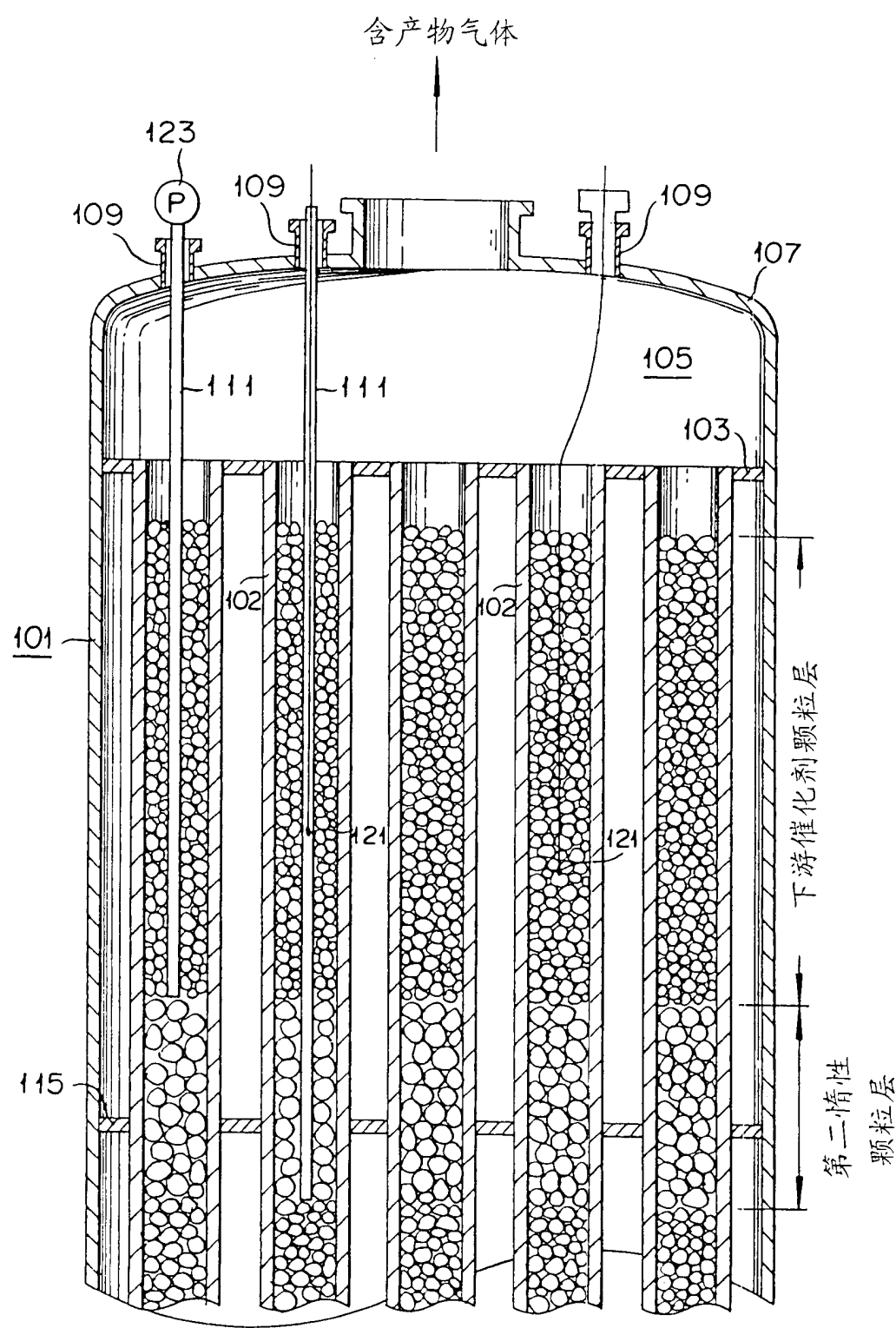


图 1

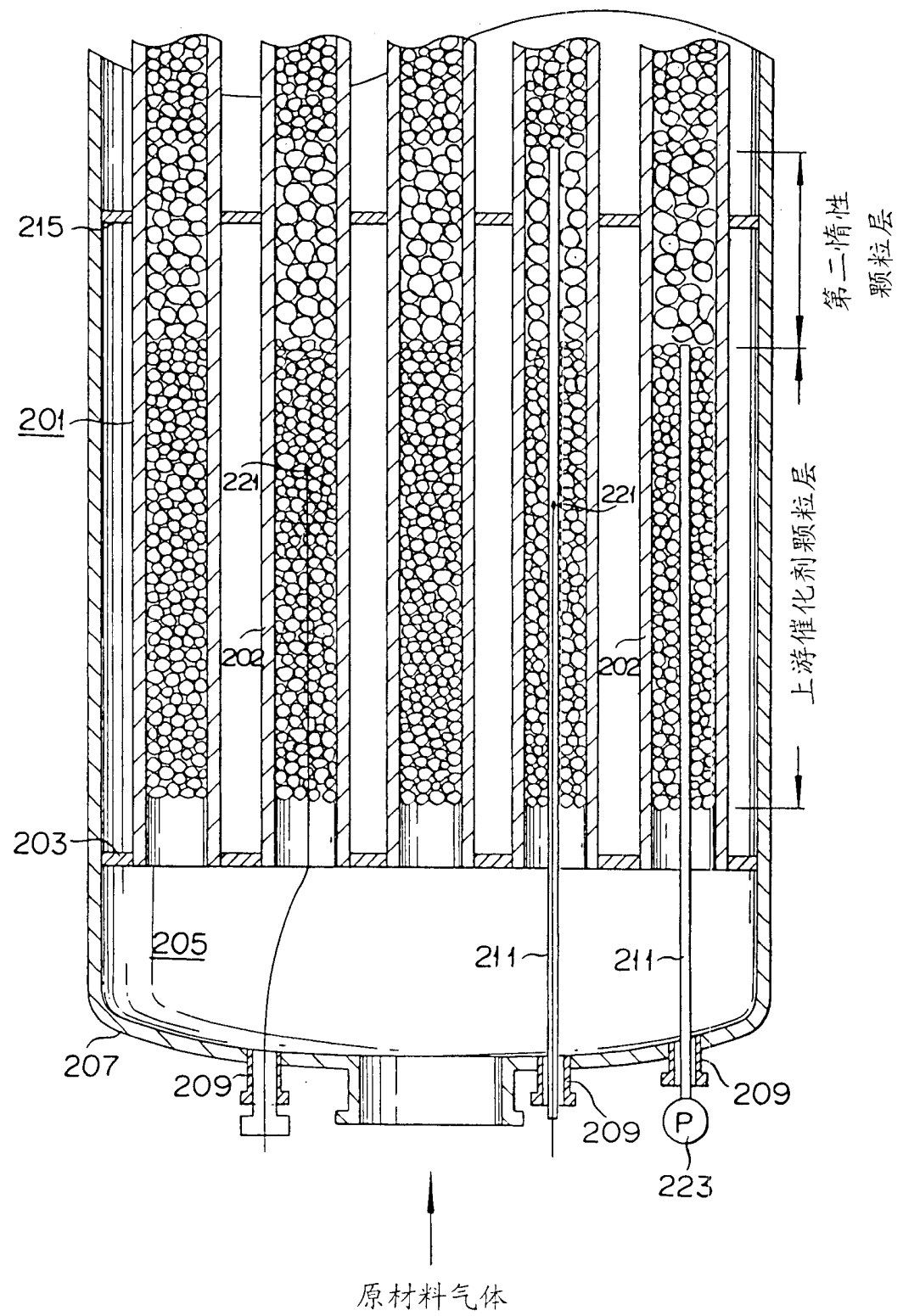


图 2

