

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97122275

※ 申請日期： 97.6.13

※IPC 分類：B01J 8/00 (2006.01)

B01J 19/24

B07B 1/00

一、發明名稱：(中文/英文)

將包含至少一環狀觸媒體K之固定式觸媒床加入反應器中之方法

PROCESS FOR CHARGING A REACTOR WITH A FIXED CATALYST
BED WHICH COMPRISES AT LEAST ONE ANNULAR SHAPED
CATALYST BODY K

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商巴地斯顏料化工廠

BASF SE

代表人：(中文/英文)

貝蕾爾

BIELLER

寇斯特

KOESTER

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國勞域沙芬市

67056 LUDWIGSHAFEN, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德國 GERMANY

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 安卓斯 瑞秋
RAICHLE, ANDREAS
2. 侯格 伯奇特
BORCHERT, HOLGER
3. 克勞斯 裘秦 慕勒-英格爾
MUELLER-ENGEL, KLAUS JOACHIM
4. 海根 威爾莫
WILMER, HAGEN
5. 克尼拉 杜伯那
DOBNER, CORNELIA
6. 奧理奇 克雷密爾
CREMER, ULRICH

國 籍：(中文/英文)

1. 德國 GERMANY
2. 德國 GERMANY
3. 德國 GERMANY
4. 德國 GERMANY
5. 德國 GERMANY
6. 德國 GERMANY

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 德國；2007年06月15日；102007028332.8

2. 美國；2007年06月15日；60/944,208

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種將包含幾何形狀為具有外徑 E 、內徑 I 及高度 H 之環幾何形狀(其中 $E \geq H$)的至少一成形觸媒體 K 之固定式觸媒床加入反應器中之方法，其中在加入之前，藉由一種用於篩檢之方法將在該等成形觸媒體 K 之製備中所形成之碎片以通過篩網之物質形式自包含成形觸媒體 K 之篩餘物中至少部分地移除，且接著將該篩餘物用於加入該固定式觸媒床中，且該用於篩檢之方法係藉助於具有篩孔之篩網來執行，在各狀況下該等篩孔之連續輪廓具有至少兩個直線部分，該至少兩個直線部分在至少一長度 L 上以距離 C 彼此相對，如具有邊長 L 及 C 之長方形的兩個平行邊，其限制條件為經由落在篩孔之輪廓上的輪廓點 P 延伸且平行於具有邊長 C 之理論長方形邊的各線不具有任何其他落在離該輪廓點 P 之距離 $>C$ 的輪廓上之點。

【先前技術】

用於在安置於反應器中之固定式觸媒床中執行異質催化氣相反應的方法正如其適合之反應器一樣為人所熟知。原則上，反應器一般為間接熱交換器。在此等熱交換器中，隔離壁將反應室與熱傳遞室隔開。反應室中通常安置固定式觸媒床，經由該固定式觸媒床引導反應氣體混合物。在反應物在觸媒表面上滯留之時間期間，反應物發生轉化。通常經由熱傳遞室引導流體熱交換介質，該熱傳遞室具有經由隔離壁提供所需反應熱(例如，在吸熱異質催化氣相

反應之狀況下)或移除反應中所釋放之反應熱(例如，在放熱異質催化氣相反應之狀況下)的任務。有用之流體熱交換介質包括氣體及液體兩者。該等反應器之實例為管束式反應器(參看例如 DE-A 4 431 949、DE-A 2 903 582、EP-A 700 714、DE-C 2 830 765)及熱板式反應器(參看例如 DE-A 102 004 017 151、DE-A 102 004 017 150、DE-A 10 361 515)或根據 DE-A 10 031 347 之具有熱交換器板之反應器。

在管束式反應器中，固定式觸媒床一般安置於反應管中且於該等反應管周圍之空間內引導熱交換介質。在熱板式反應器中，熱交換介質係經由特別設計之熱板引導且固定式觸媒床被安置在以該等熱板為邊界之反應室中。

然而，應瞭解異質催化氣相反應原則上亦可在與外界環境絕熱之反應器("絕熱反應器")中執行(參看例如 DE-A 10 2006 029 790 及 DE-A 10 2006 017 623)。

相當一般地，在異質催化氣相反應中，嘗試將輸送反應氣體所需之能量需要降至最低。作為實現此目標之一種措施，較佳使用環狀觸媒體來組態固定式觸媒床，此係因為該等環狀觸媒體導致反應氣體通過固定式觸媒床之過程中特別低的壓降(參看例如 WO 2005/03039)。環狀觸媒體之另一優點通常在於擴散路徑得到減少且源於此，在多數狀況下，目標產物產率得到改良。

然而，環狀觸媒之一缺點為其具有相當高之斷裂敏感度。因此，在其製備過程中，通常始終存在某一程度之斷裂成形觸媒體(斷裂或粉碎觸媒環)形成，此為環狀觸媒體

一般以與該等成形觸媒體之碎片的混合物製備(或以此類混合物形式獲得)之原因。特定言之，該等碎片可具有多種不同的幾何形狀及粒徑(細度)。當藉由使用剛剛提及之混合物獲得固定式觸媒床時，產生在僅使用完整環狀觸媒體之狀況下通常在床中形成之空腔可能填充(堵塞)有該等碎片的固定式觸媒床。

然而，具有高填充密度之該等固定式觸媒床在反應氣體流動通過時自然引起高壓降。

作為對上述問題之補救，US-B 7,147,011推薦一種將包含環狀觸媒體之固定式觸媒床加入反應器中之方法，其中在加入之前，藉由一種用於篩檢之方法將在環狀觸媒體製備中形成之碎片以通過篩網之物質形式自由環狀觸媒體形成之篩餘物中完全移除，且此後僅將篩餘物用於加入固定式觸媒床中。

US-B 7,147,011推薦在具有外徑 E 及長度(高度) H (其中 $E > H$)之環狀觸媒體之狀況下使用篩孔具有長度 L 及網格寬度 C (其滿足關係式 $E > C > H$ 及 $L \geq C$)之篩網，但US-A 7,147,011未解決在具有任何所需形狀之篩孔之狀況下術語"網格寬度 C "及"長度 L "應為怎樣。然而，US-B 7,147,011僅說明在長方形篩孔之狀況下 C 及 L 為長方形之邊長。

然而，US-B 7,147,011中所推薦之程序之一缺點在於以篩餘物(亦稱為"超過尺寸者")形式剩餘的基本上為僅未受破壞之環狀觸媒體，而通過篩網之物質(亦稱為"尺寸不足者")不僅包含細碎片粒子，而且包含相當粗的碎片粒子及

可能未受破壞之觸媒環。換言之，US-B 7,147,011之目標為移除所有觸媒碎片。

因此，US-B 7,147,011中所推薦之程序中通過篩網之物質所佔之質量比相當大，此針對降低原材料資源及升高原材料成本之背景而言為不利的，此係因為通過篩網之物質通常必須以相當複雜之方式處理或再加工。針對相當粗之觸媒碎片僅在相當小之程度上促進所述壓降之增加而細分散觸媒碎片以大於比例之程度促進此增加的背景而言更為如此。上述之正確性在考慮到在大多數狀況下固定式觸媒床不僅包括催化活性成形體而且一般包括包含催化活性成形體與惰性成形稀釋體兩者之混合物時尤其變得顯而易見。此處，"惰性"一般意謂當反應氣體混合物在反應條件下在反應器中經由僅由成形稀釋體組成之加料(亦即，藉由僅由成形惰性體組成之相應固定床)引導時，以穿過固定床之反應氣體之單程計，反應物之轉化率 $\leq 5\text{ mol}\%$ ，通常 $\leq 2\text{ mol}\%$ 。此外，該等惰性成形稀釋體通常具有高抗斷裂性且通常可自商業來源獲得不含碎片者。

【發明內容】

因此，本發明所解決之問題為提供一種將包含幾何形狀為具有外徑 E 、內徑 I 及長度(高度) H 之環幾何形狀之至少成形觸媒體 K 的固定式觸媒床加入反應器中之方法，其限制條件為 $E \geq H$ ，其中在加入之前，藉由一種用於篩檢之方法主要將細分散碎片(直至觸媒粉塵)以通過篩網之物質形式自包含成形觸媒體 K 之篩餘物中移除，且接著將該篩

餘物用於加入該固定式觸媒床中。

作為此問題之一種解決方法，本發明提供一種將包含幾何形狀為具有外徑E、內徑I及高度H之環幾何形狀(其中 $E \geq H$)的至少一成形觸媒體K之固定式觸媒床加入反應器中之方法，其中在加入之前，藉由一種用於篩檢之方法將在該等成形觸媒體K之製備中所形成之(觸媒)碎片(例如，在環狀多元素無支撐觸媒K之製備中於環狀生坯之熱處理中所形成的(觸媒)碎片)以通過篩網之物質形式自包含成形觸媒體K之篩餘物中至少部分地移除，且接著將該篩餘物用於加入該固定式觸媒床中，且該用於篩檢之方法係藉助於具有篩孔之篩網來執行，在各狀況下該等篩孔之連續輪廓具有至少兩個直線部分，該至少兩個直線部分在至少一長度L上以距離C彼此相對，如具有邊長L及C之長方形的兩個平行邊，其限制條件為經由落在篩孔之輪廓上的輪廓點P延伸且平行於具有邊長C之理論長方形邊的各線不具有任何其他落在離該輪廓點P之距離 $>C$ (大於C)的輪廓上之點，其中在該用於篩檢之方法中，滿足關係式I：

$$L > E \geq H > C \geq (E-I)/2 \quad (I)。$$

根據本發明，較佳地為，在本發明之方法中，滿足關係式II：

$$L > E \geq H > C \geq H/2 \geq (E-I)/2 \quad (II)。$$

根據本發明，甚至更佳地為，在本發明之方法中，滿足關係式III：

$$L > E \geq H > 0.9H \geq C \geq H/2 \geq (E-I)/2 \quad (III)。$$

甚至更佳地為，在本發明之方法中，滿足關係式IV：

$$L > E \geq H > 0.9H > C > H/2 \geq (E-I)/2 \quad (IV)。$$

根據本發明，極其有利地為，在本發明之方法中，滿足關係式V：

$$L > E \geq H > 0.86H \geq C > H/2 \geq (E-I)/2 \quad (V)。$$

當然，本發明之方法亦在滿足以下關係式中之一者時存在：

$$(VI) : L > E \geq H > 0.9 \quad H \geq C \geq (E-I)/2 ;$$

或

$$(VII) : L > E \geq H > 0.9 \quad H > C \geq (E-I)/2 ;$$

或

$$(VIII) : L > E \geq H > 0.86 \quad H \geq C \geq (E-I)/2 ;$$

或

$$(IX) : L > E \geq H > 0.86 \quad H > C \geq (E-I)/2 。$$

極其有利地為，在關係式I中及在關係式II、III、IV及V以及VI、VII、VIII及IX之狀況下L均 $\geq 1.5E$ ，更佳 $\geq 2E$ ，且甚至更佳 $\geq 2.5E$ 。

然而，一般而言，在本發明之方法中，在關係式I中及在關係式II、III、IV及V以及VI、VII、VIII及IX之狀況下L均 $\leq 20E$ ，在多數狀況下 $L \leq 15E$ ，通常 $L \leq 10E$ ，且通常 $L \leq 5E$ 。然而，相較於所需篩檢作用而言，此長度限制更大程度上係由次要特徵(例如，篩網之優良機械穩定性)引起。

舉例而言，本發明之可能的篩孔(或其輪廓)之相當一般

的形式係由圖1所示。

在最簡單之狀況下，本發明之篩孔(或其輪廓)可為具有邊長L及C之長方形，舉例而言如由圖2所示。

當然，本發明之篩孔(或其輪廓)亦可為延伸孔，舉例而言如由圖3所示。藉由在各狀況下以具有直徑C(孔寬)之半圓形代替具有長度C之邊(半圓形曲線朝向遠離長方形區域之區域)，自具有邊長L及C之長方形幾何形狀獲得具有邊緣長度L之延伸孔之幾何形狀。當然，舉例而言，如由圖4所示，本發明之另一可能的篩孔(或其輪廓(兩種表述在本文中等同使用))為平行四邊形。此外，本發明之篩孔之另一可能的輪廓為藉助於將長方形之所有或至少一些角修圓而自長方形輪廓獲得之輪廓。

原則上，根據本發明待使用之篩網可具有(例如)複數種不同類型的根據本發明可能之篩孔。然而，根據本發明，有利地為，用於本發明之方法中之篩網具有不超過三種且一般不超過兩種不同類型之滿足本發明之要求概況的篩孔。然而，極其有利地為，根據本發明待使用之篩網將僅具有一種本發明之篩孔。

根據本發明，較佳地為，根據本發明待使用之篩網之篩孔(或其輪廓)僅為一種本發明之長方形類型或僅為一種本發明之延伸孔類型(各自滿足關係式I或較佳II、III、IV或V或者VI、VII、VIII或IX中之一者)。

在本文中術語"篩網"與術語"篩板"同義使用。另外，在本文中術語"篩網"或"篩板"係在EP-A 1 726 358中第5行第

48至57列中所給出之定義之意義上使用。

換言之，篩板可(例如)經組態為網格或格柵、穿孔或開縫片(亦即，具有經沖孔、雷射、水切或銑削之篩孔的薄片)或絲網(其由編織在一起之線組成，且該等線可為圓形或異型斷面)。原則上，對於本發明之方法而言，適用之篩板變體亦為Aufbereitungs-Technik-第11期/1960年，第457至473頁中或Chem.-Ing.-Techn. 56(1984)第12期，第897至907頁中所詳述之任何其他篩板變體。對於本發明之方法而言，應瞭解亦有可能將"Sieben und Siebmaschinen, Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Paul Schmidt等人(2003)"中所詳述之所有篩板用於本發明之方法。

在篩板僅具有一種本發明之長方形篩孔之狀況下，網格或格柵及絲網(兩者均以高效率確保特別高的特定篩網輸出($\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$))特別合適。此類絲網之例示性圖示係由本文之圖5所示。

此類網格或格柵之例示性圖示係由本文之圖6所示。

任何本發明之篩孔(或篩孔之輪廓)可以簡單方式在穿孔或開縫片中實現。然而，根據本發明有利之穿孔或開縫片尤其為僅具有一種長方形篩孔(或其輪廓)或具有延伸孔形狀之篩孔(或其輪廓)的彼等薄片。

關於穿孔或開縫片尤其有利的為本發明之篩孔的相對排列實際上有可能呈任何方式。當開縫片僅具有一種長方形篩孔或具有延伸孔形狀之篩孔時，對於本發明之方法而言篩孔於開縫片中之適用的相對排列尤其為根據圖7之相互

偏移之篩孔排列、根據圖8之重疊偏移之篩孔排列(根據本發明此為極其較佳(尤其由於穩定性之原因))、根據圖9及10之直線式篩孔排列或根據圖11之魚骨樣篩孔排列。開縫片之另一優點之原因在於在產物轉換之狀況下其可更易於清潔且黏著粒子堵塞篩孔之傾向較小。其一般亦具有較高機械穩定性。

另外，根據本發明合適之穿孔片篩網(及開縫片篩網)可如DIN 24041中所述組態。

根據本發明有用之穿孔片篩網(或開縫片篩網)之典型薄片厚度d為1至5 mm，較佳為1至3 mm，更佳為1至2 mm。

以開縫片篩板之總面積計，根據本發明有利之開縫片篩板之開口篩網面積F(開縫片篩板中所存在之所有篩孔之總(橫截面)面積)將通常為10至60%，較佳為20至50%，且更佳為30至50%。

具有根據圖7之相互偏移之延伸孔的根據本發明合適之具有延伸孔之薄片(根據本發明合適之具有延伸孔之篩板)可(例如)具有以下組態變體。

孔寬C (mm)	長度L (mm)	距離a (mm)	距離b (mm)	d (mm)	F (%)
1.0	19	3.0	5.0	1.5	19.8
1.6	18.4	2.4	5.0	1.0	31.4
2.0	18	10	4.5	1.25	13.3
2.5	17.5	3.5	5.0	1.0	32.4
4.0	6.0	7.0	4.0	2.0	23.7
5.0	20.0	4.0	5.0	2.0	45
5.0	15.0	3.0	5.0	2.0	47
5.0	15.0	4.0	5.0	2.0	42
8.0	17.0	8.0	11	2.0	32
10.0	22.0	6.0	8.0	2.0	47

適用之材料尤其為鋼(例如，根據 DIN EN 10025 或 DIN EN 10088-1 之 DIN 材料 1.4541 或 1.4571 及 S185 鋼 (DIN 材料 1.0035))。

具有根據圖 8 之重疊偏移之延伸孔的根據本發明合適之具有延伸孔之篩網可(例如)具有以下組態變體。

孔寬C (mm)	長度L (mm)	距離a (mm)	距離b (mm)	d (mm)	F (%)
1.0	9	2.0	4.0	1	24
2.0	10.5	3.0	5.5	1	27
2.0	18.0	3.0	5.0	1	31
4.0	18.0	3.0	5.0	1	44
8.0	17.0	8.0	11	1	32

適用之材料尤其為鋼(例如 DIN 材料 1.4541 或 1.4571)。

在環狀觸媒體 K 為 $E \times I \times H = 5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 之幾何尺寸的狀況下，適用於本發明之方法之篩網尤其為(例如)具有上述類型之延伸孔(尤其具有重疊偏移之篩孔排列)之篩網，其中 $C = 1.8 \text{ mm}$ 且 $L = 18.2 \text{ mm}$ 或其中 $C = 2.5 \text{ mm}$ 且 $L = 17.5 \text{ mm}$ 。

在環狀觸媒體 K 為 $E \times I \times H = 7 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 6.9 \text{ mm}$ 之幾何尺寸的狀況下，適用於本發明之方法之篩網尤其為(例如)具有上述類型之延伸孔(尤其具有重疊偏移之篩孔排列)之篩網，其中 $C = 6 \text{ mm}$ 且 $L = 14 \text{ mm}$ ，或其中 $C = 4 \text{ mm}$ 且 $L = 16 \text{ mm}$ ，或其中 $C = 6.2 \text{ mm}$ 且 $L = 17.8 \text{ mm}$ 。

在環狀觸媒體為 $E \times I \times H = 6.6 \text{ mm} \times 3.7 \text{ mm} \times 4.2 \text{ mm}$ 之幾何尺寸的狀況下，適用於本發明之方法之篩網尤其為根據圖 5 之絲網，其中 $C = 3.5 \text{ mm}$ 且 $L = 20 \text{ mm}$ 。用以製造絲網之線厚度有利地為 1 mm 。所用材料較佳為鋼。合適之材料尤其

為 DIN 材料 1.4541 及 1.4571。應瞭解在此狀況下亦有可能使用以上提及之具有延伸孔之篩網中的一者，其中(例如) $C=2.5\text{ mm}$ 且 $L=17.5\text{ mm}$ 。

用於將由成形觸媒體 K 及(觸媒)碎片組成之固定式觸媒床(亦即所篩檢之物質)加入反應器中的本發明方法之執行係有利地根據本發明與本發明之篩孔之長度 L 平行地傳輸穿過本發明之篩板。以相應方式，亦以此施加方向將所篩檢之物質施加至篩網(篩板)中。

當根據本發明使用之篩板為具有沖孔篩孔之穿孔片時，一般將沖孔毛刺移除且由應用觀點來看，適當地將篩孔之輪廓修圓。在篩板厚度上，篩孔之橫截面通常基本上恆定(亦即，孔一般具有恆定之通道橫截面)。當沖孔毛刺未移除時，其通常朝向篩網通道方向。

原則上，在本發明之方法中所篩檢之物質可經由篩板之圓周、橢圓及/或線性振動運動而傳輸穿過篩網。為達成此目的，對於本發明之方法，原則上有可能使用例如 Chem.-Ing.-Tech. 56 (1984)(第 12 期，第 897 至 907 頁)中以及 Sieben und Siebmaschinen, Grundlagen und Anwendung [Screens and Screening Machines, Fundamentals and Use], Wiley VCH, Paul Schmidt(2003)中所推薦之所有篩檢機。

最適於執行本發明之方法的篩檢機之群為平面篩網之群，其中所篩檢之物質以所篩檢之物質墊形式在篩網(篩板)上以線性或圓周運動滑動。固有重量及相對於篩網之摩擦引起對所篩檢之物質墊的剪切。極低之逆向混合係有

利的，其中該逆向混合通常具有不利影響。

在平面篩網之狀況下，篩網表面之振動運動係在其篩網平面內實現。振動運動可具有線性(往復)或圓周概況(在第一狀況下，提及線性平面振動篩網)。在前者狀況下，其可沿輸送方向進行或沿輸送方向之橫向方向進行。沿輸送方向線性振動運動之狀況下，甚至在水平篩網之狀況下，不對稱加速度可引起所篩檢物質的縱向輸送。

圓周振動提供恆定維持最佳加速度之優點。應瞭解在本發明之方法中亦有可能採用線性與圓周振動器之組合。

在圓周振動器中，水平循環運動通常係經由齒輪電動機產生。在線性振動器中，藉由逆旋轉之不均衡質量將整個篩框(其中篩板之安裝通常係極為普遍的)設置成線性振動。可採用具有水平或傾斜篩板之線性振動器。在傾斜篩板之狀況下，藉助於相對於篩板適當傾斜振動平面，根據拋物線軌道，將所篩檢之物質向上且同時向前拋擲。傾斜角可(例如)為 -3° 至 25° 。根據本發明，以 3° 至 4° 為較佳。根據本發明，尤其較佳為(例如)來自 Rhewurm GmbH (Remscheid, Germany)之線性振動篩網。

對於本發明之平面篩網操作而言，長方形篩檢機係優於圓形篩網。在此等狀況下，將長方形篩板引入同樣長方形篩框中。由於所篩檢之物質之運輸方向上相互不同之篩板(具有不同篩孔)串聯排列，所以通道中可引起分級分離。

舉例而言，篩餘物(超過尺寸者)為所需篩網產物之呈適當長方形篩板形式的本發明篩檢可直接緊隨另一篩檢，在

該另一篩檢中，存在於根據本發明形成之篩餘物中且尺寸超過環狀觸媒體的任何成形體係以篩餘物形式自所需物質中移除，所需物質因而以篩檢產物形式通過篩網。

代替篩板之串聯排列，亦可採用篩板一個在另一個上面之排列用於本發明之方法中。在此狀況下，尺寸超過環狀觸媒體之彼等成形體通常將以篩餘物形式藉由最上面之篩網移除。相比之下，根據本發明待移除之碎片將自上向下通過。

換言之，藉助於下層篩網實現本發明之篩檢。在篩板一個在另一個上面之排列的狀況下，較佳使用圓形篩網。振動運動較佳係經組態以便在各狀況下將篩餘物載運至圓形篩網之周邊且於該處排出。

為保持本發明篩檢過程中篩孔暢通，尤其當篩板係由具有相當低之彈性模數之鋼製成時，根據本發明較佳係使用橡皮球敲擊之方法(參看 Chem.-Ing.-Tech. 56(1984)第12期，第902頁中圖12)。在此方法中，將直徑 D 為至少 $2\ C$ 、較佳至少 $3\ C$ 、更佳至少 $4\ C$ 或 $5\ C$ 之橡皮球(通常，橡皮球直徑將不超過 $15\ C$ ，通常甚至 $10\ C$)置放於空白托盤上，該空白托盤係位於篩網(篩板)下方通常約 $1.2\ D$ 至 $1.5\ D$ 之距離 Z 處。甚至在平面篩檢機之狀況下，橡皮球在篩檢操作期間(在篩檢期間)自下相對於篩網跳動且局部地清潔篩網。其彈性使其基本上不引起所篩檢之物質的任何額外斷裂。空白托盤通常為較佳具有正方形孔之穿孔片，該等正方形孔之邊緣長度通常為至少 A 、通常至少 $1.5\ A$ ，但通常

不超過 $0.8 D$ ，通常不超過 $2/3 D$ 。在各狀況下，空白托盤之孔使得通過篩網之物質可通過該等孔。自應用觀點來看，篩板(作為"頂面")與空白板(作為"基準面")可經適當組態而具有相同總橫截面積，且可補充高度為 Z 之四個側壁以產生立方形篩網插入物，該插入物可以簡單方式插入篩檢機之篩框(框高度一般超過所插入之篩網插入物約 10 cm)中。舉例而言，該立方形篩網插入物在其基準面中通常可具有 500 mm 之長度(其較佳與具有延伸孔之篩網(例如在本文中以實例方式列舉之具有延伸孔之篩網)的延伸孔邊長 L 平行延伸)及 250 mm 之寬度。基準面與頂面之間距 Z 可(例如)為 15 至 30 mm 。當其為 25 mm 時，橡皮球之直徑有利地為 20 mm 。自應用觀點來看，適當地，此類插入物一般包含約 20 個橡皮球。替代橡皮球敲擊，在篩檢操作期間篩網之清潔亦可連續地藉由排列在篩板上方及/或下方之平刷或滾筒刷實現。上述篩檢變體亦可見於 Schüttgut 第 9 卷(2003)第 4 期，第 272/273 頁中。根據本發明，本文中推薦之自由振動篩檢機係尤其有利。在選擇振動寬度(衝程)及速度(頻率)時，已發現高頻率及短衝程係適用於本發明之方法。

在其他狀況中，本發明之方法適於活性成分為至少一種多元素氧化物(通常為多金屬氧化物)之環狀觸媒體 K 的狀況，該至少一種多元素氧化物包含：

- a) 元素 Mo 、 Fe 及 Bi ，或
- b) 元素 Mo 及 V ，或
- c) 元素 V 及此外之 P 及/或 Ti ，

且亦適於在氧化支撐體上包含元素銀作為活性成分之成形觸媒體K的狀況(所有以上提及之環狀觸媒體K在本文中亦將稱為環狀觸媒體K*)。

以上提及之觸媒尤其適於固定式觸媒床中之異質催化部分氣相氧化，尤其在其在管束式反應器中執行之狀況下。

在本文中，瞭解到用分子氧完全氧化有機化合物意謂有機化合物在分子氧之反應作用下發生轉化以使得存在於有機化合物中之所有碳轉化為碳之氧化物且存在於有機化合物中之所有氫轉化為氫之氧化物。在分子氧之反應作用下有機化合物之所有不同放熱轉化在此處均概述為有機化合物之部分氧化。

尤其在本文中，應瞭解部分氧化意謂在分子氧之反應作用下有機化合物之彼等放熱轉化，其中待部分氧化之有機化合物在轉化結束後包含多於執行部分氧化前的至少一個呈化學結合形式之氧原子。

有機化合物之該等異質催化部分氧化之實例包括甲醇至甲醛之轉化(參看例如CH-A 449600、CH-A 38828)、丙烯至丙烯醛及/或丙烯酸之轉化(參看例如DE-A 23 51 151)、第三丁醇、異丁烯、異丁烷、異丁醛或第三丁醇之甲基醚至甲基丙烯醛及/或甲基丙烯酸之轉化(參看例如DE-A 25 26 238、EP-A 092 097、EP-A 058 927、DE-A 41 32 263、DE-A 41 32 684及DE-A 40 22 212)、丙烯醛至丙烯酸之轉化、甲基丙烯醛至甲基丙烯酸之轉化(參看例如DE-A 25 26 238)、鄰二甲苯或萘至鄰苯二甲酸酐之轉化(參看例如EP-

A 522 871)及丁二烯至順丁烯二酸酐之轉化(參看例如DE-A 21 06 796及DE-A 16 24 921)、C₄烴(尤其1-丁烯、2-丁烯、丁二烯及/或正丁烷)至順丁烯二酸酐之轉化(參看例如GB-A 1 464 198及GB-A 1 291 354)、茚滿至蒽醌之轉化(參看例如DE-A 20 25 430)、乙烯至氧化乙烯之轉化(參看例如EP-A 352 849、EP-A 352 850、EP-A 532 325、US-A 5,155,242及US-A 5,262,551)或丙烯至氧化丙烯之轉化(參看例如DE-B 12 54 137、DE-A 21 59 346、EP-A 372 972、WO 89/07101、DE-A 43 11 608)、丙烯及/或丙烯醛至丙烯腈之轉化(參看例如DE-A 23 51 151)、異丁烯及/或甲基丙烯醛至甲基丙烯腈之轉化(亦即，在本文中，術語"部分氧化"亦應包含部分氨氧化，亦即在氨存在下部分氧化)、烴之氧化脫氫(參看例如DE-A 23 51 151)、丙烷至丙烯腈或丙烯醛及/或丙烯酸之轉化(參看例如DE-A 101 31 297、EP-A 1 090 684、EP-A 608 838、DE-A 100 46 672、EP-A 529 853、WO 01/96270及DE-A 100 28 582)等。

在最簡單之狀況下，環狀觸媒體K可僅由催化活性成分組成，若適當，該催化活性成分可經惰性物質((例如)出於強化之原因而可將其併入)稀釋(若適當，亦存在成形助劑；例如石墨)。該等環狀幾何形狀觸媒體通常稱為環狀無支撐觸媒。對於該等環狀觸媒體K而言，本發明之方法具有重大意義。

在環狀無支撐觸媒之狀況下，視活性成分而定，成形可藉由(例如)(視活性成分而定)經由壓錠、燒結或擠壓將催

化活性粉末成分(例如，粉狀多元素氧化物活性成分)壓成環狀觸媒幾何形狀來實現。有可能添加成形助劑。或者，視所需活性成分而定，有可能將粉狀前驅體成分壓成環狀觸媒幾何形狀且藉由熱處理(若適當，在包含分子氧之氣氛中)將所得環狀體轉化成催化活性多元素氧化物成形體(參看例如 US 2005/0263926及 WO 2005/030393以及 EP-A 1 243 331)。

應瞭解成形亦可藉由將由催化惰性物質(惰性物質)構成之環狀幾何形狀體用活性成分(在下文中亦稱為環狀"成形支撐體"或簡稱為"成形支撐體")塗佈來實現。或者，亦有可能用前驅體成分塗佈且藉由後續熱處理(若適當，在包含分子氧之氣氛中)實現向活性環狀觸媒之轉化。塗佈可以最簡單之方式實現，例如藉由藉助於液體黏合劑將惰性環狀支撐體之表面濕潤且接著使粉狀活性成分或粉狀前驅體成分黏附在該濕潤表面上。可以此方式獲得之環狀觸媒稱為環狀包覆觸媒。適用於許多異質催化部分氣相氧化之惰性環狀體由以下各物組成：多孔或無孔氧化鋁、聚矽氧化物、二氧化鈦、氧化鋯、碳化矽或矽酸鹽(諸如矽酸鎂或矽酸鋁，例如來自 Ceram Tec之 C 220塊滑石)以及金屬(例如不鏽鋼或鋁，參看例如 US 2006/0205978)。

代替用粉狀活性成分或用粉狀前驅體成分塗佈惰性環狀支撐體，在多數狀況下環狀支撐體亦可用催化活性物質之溶液(分子及/或膠體溶液)或用前驅體物質之溶液浸漬，且接著可將溶劑揮發，若適當時此後可進行化學還原及/或

熱處理(若適當時，在包含分子氧之氣氛中)。以此方式產生之環狀觸媒體K通常稱為浸漬觸媒。

不管在個別狀況下用於環狀觸媒體K之製備途徑如何，始終在某一程度上獲得呈與粉碎環狀觸媒體K之混合物的環狀觸媒體K，此表明可採用本發明之方法。

根據本發明待使用之環狀觸媒體K之外徑E一般將為2至10 mm，通常為4至8 mm，且通常為5至7 mm。

根據本發明待使用之環狀觸媒體K之長度(高度)H同樣可為2至10 mm，通常為4至8 mm或為5至7 mm。

根據本發明，H/E之比率必定 ≤ 1 。在許多狀況下，H/E為0.3至1，通常為0.5至1且通常為0.6至1。

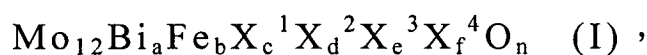
本發明之成形觸媒體K之壁厚 $((E-I)/2)$ 一般適當地為1至3 mm，通常為1至2 mm，通常甚至為1.5至2 mm或1至1.5 mm。

此外，當I/E之比率為0.3至0.7、較佳0.4至0.6時，對於環狀觸媒體K而言為有利的。

換言之，本發明之方法尤其可用於 $E=2$ 至10 mm、 $H/E=0.03$ 至1且 $I/E=0.3$ 至0.7之環狀觸媒體K的狀況。

所有以上提及者在環狀觸媒體K為環狀觸媒體K*時尤為恰當。

環狀觸媒體K*尤其包含活性成分為通式I之多元素氧化物的彼等環狀觸媒體K：



其中：

X^1 = 鎳及/或鈷，

X^2 = 鈮、鹼金屬及/或鹼土金屬，

X^3 = 鋅、磷、砷、硼、銻、錫、銻、鉛、釩、鉻及/或鎢，

X^4 = 矽、鋁、鈦及/或鋇，

a = 0.2至5，

b = 0.01至5，

c = 0至10，

d = 0至2，

e = 0至8，

f = 0至10，且

n = 由I中除氧以外之元素之原子價及頻率決定的數目。

製備相應無支撐觸媒環及包覆觸媒環之描述可見於(例如)US 2005/0263926、WO 02/30569、WO 2005/030393、研究公開(Research Disclosure)RD 2005/497012、DE-A 10 2007 005 602及DE-A 10 2007 004 961中。在以上提及之文獻中，尤其推薦該等環狀觸媒用於丙烯至丙烯醛或丙烯醛及丙烯酸以及異丁烯至甲基丙烯醛之異質催化部分氧化。

關於待使用之環幾何尺寸，已在本文中陳述一般為有效之相關內容適用。與本發明之方法尤其相關的多金屬氧化物(I)成形無支撐觸媒體之環幾何尺寸為(例如)幾何尺寸 $E \times I \times H = 5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 。其他有利之多金屬氧化物(I)無支撐觸媒環幾何尺寸 $E \times I \times H$ 為幾何尺寸 $5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$

或 5 mm×3 mm×3 mm 或 5.5 mm×3.5 mm×3 mm 或 6 mm×4 mm×3 mm 或 6.5 mm×4.5 mm×3 mm 或 7 mm×5 mm×3 mm 或 7 mm×3 mm×7 mm 或 7 mm×4 mm×7 mm。

關於通式 I 之化學計量之活性成分，化學計量係數 b 較佳為 2 至 4，化學計量係數 c 較佳為 3 至 10，化學計量係數 d 較佳為 0.02 至 2，化學計量係數 e 較佳為 0 至 5，且化學計量係數 f 有利地為 0.5 或 1 至 10。更佳地，以上提及之化學計量係數同時在以上提及之較佳範圍內。

此外， X^1 較佳為鈷， X^2 較佳為 K、Cs 及 / 或 Sr，更佳為 K， X^3 較佳為鎢、鋅及 / 或磷，且 X^4 較佳為 Si。更佳地，變數 X^1 至 X^4 同時如上定義。

尤其關於於管束式反應器中執行異質催化部分氣相反應，本文中所作之所有陳述均適用。適於以有利之方式執行異質催化部分氣相氧化的管束式反應器根據先前技術足以為吾人所熟知(參看例如 DE-A 44 31 949、EP-A 700 714)。

在如已提及之此等反應中，通常經由安置於管束式反應器之觸媒管(反應管)中之固定式觸媒床引導反應氣體混合物，且在反應物在觸媒表面上滯留之時間期間反應物發生轉化。

尤其藉由在容納於容器中之管束觸媒管周圍引導流體熱載體(熱交換介質)以自反應系統移除能量來控制觸媒管中之反應溫度。可順流或逆流地經由管束式反應器引導熱載體及反應氣體混合物。

除以簡單方式將熱交換介質基本上即刻縱向地引導至觸媒管之可能性外，此縱向引導亦可僅在整個反應容器上實現且經由沿觸媒管連續排列偏轉圓盤可在反應容器內將橫向流疊加在此縱向流上，該等偏轉圓盤使通道橫截面為空，以便產生熱交換介質在縱截面上經由管束之彎曲流動概況(參看例如 DE-A 44 31 949、EP-A 700 714、DE-C 28 30 765、DE-A 22 01 528、DE-A 22 31 557及 DE-A 23 10 517)。

必要時，基本上空間分離之熱載體可在觸媒管周圍沿不同管部分引導。

特定熱載體延伸越過之管部分通常代表單一反應區。較佳使用之該等多區管束式反應器之一變體為兩區管束式反應器，此如(例如)文獻 DE-C 28 30 765、DE-C 25 13 405、US 3,147,084、DE-A 22 01 528、EP-A 383224及 DE-A 29 03 582中所述。

合適之熱交換介質為(例如)諸如硝酸鉀、亞硝酸鉀、亞硝酸鈉及/或硝酸鈉之鹽的熔體、諸如鈉、汞及不同金屬合金之低熔點金屬、離子液體(其中，帶相反電荷之離子中的至少一者包含至少一個碳原子)以及習知液體(例如水或高沸點有機溶劑，例如，Diphyl[®]與鄰苯二甲酸二甲酯之混合物)。

通常，觸媒管係由鐵素體鋼(ferritic steel)或由不鏽鋼製造且通常具有幾毫米(例如，1至3 mm)壁厚。其內徑通常為幾公分，例如10至50 mm，通常20至30 mm。管長度通

常延伸至幾公尺(典型觸媒管長度在1至8 m、通常2至6 m、在多數狀況下2至4 m之範圍內)。自應用觀點來看，適當地為，容器中所容納之觸媒管(工作管)數目為至少1000，通常為至少3000或5000且在多數狀況下為至少10 000。通常，反應容器中所容納之觸媒管數目為15 000至30 000或40 000或50 000。具有超過50 000之觸媒管數的管束式反應器通常為例外。在容器內，觸媒管通常基本上以均勻分布排列，該分布經適當選擇以使直接相鄰之觸媒管之中心內軸的距離(所謂觸媒管節距)為25至55 mm，通常為35至45 mm(參看例如EP-A 468 290)。

通常，在各狀況下，對於管束式反應器之至少一些觸媒管(工作管)而言，自應用觀點來看，適當地為，其整體係在製造方式之能力範圍內以一致方式製造。換言之，其內徑、其壁厚及其管長度在狹小公差範圍內相同(參看WO 03/059857)。

以上提及之要求概況常常亦涉及用成形觸媒體填充該等一致製造之觸媒管(參看例如WO 03/057653)，以確保管束式反應器之操作最佳且實質上無故障發生。尤其對於管束式反應器中執行之反應的最佳產率及選擇性而言，較佳將反應器之所有工作管以非常一致之方式用固定式觸媒床填充(亦即，加入固定式觸媒床)為必不可少的。特別針對此背景而言，本發明將更加具特殊意義。

工作管通常不同於如(例如)EP-A 873 783所述之熱管。雖然工作管為內部待執行之化學反應係以實際之意義執行

的彼等觸媒管，但熱管主要用於監測及控制觸媒管中之反應溫度之目的。為達成此目的，通常，除固定式觸媒床外，熱管還包含沿熱管之中心引導且僅裝有溫度感應器之熱套管。一般而言，管束式反應器中熱管數目比工作管數目少得多。通常熱管數目 ≤ 20 。因為存在於熱管中之熱套管影響固定式觸媒床之填充密度，所以若適當時，藉由使用下落穿過篩網之物質將熱管中之固定式觸媒床以適於本發明方法之目的的方式加以組態(關於此主題，參見例如 EP-A 873 783 及 EP-A 1 270 065)。

固定式觸媒床並非由在安置於管束式反應器之管中之固定式觸媒床上的所有異質催化部分氣相氧化中沿個別觸媒管為一致的單一類型之環狀幾何形狀觸媒體之床組成。然而，在觸媒管之總長度上，固定式觸媒床亦可由複數種(亦即，至少兩種)相互可區別之類型 S^i 的幾何形狀觸媒體或幾何形狀觸媒體與幾何形狀惰性體之均勻混合物組成(亦即，此類混合物可由至少兩種相互可區別之類型的幾何形狀觸媒體組成，或由單一類型之幾何形狀觸媒體及單一類型之幾何形狀惰性體組成，或由至少兩種類型的相互可區別之幾何形狀觸媒體及單一類型之幾何形狀惰性體組成，或由至少兩種類型的相互可區別之幾何形狀觸媒體及至少兩種類型的相互可區別之幾何形狀惰性體組成)。在此等不同類型 S^i 中，若適當時，有可能僅有一種類型的本發明之環狀觸媒體 K 存在。不同類型 S^i 之可能區別的特徵為幾何形狀之類型、活性成分類型、支撐材料類型等。適

用於幾何形狀惰性體之材料包括與已針對包覆觸媒之惰性幾何形狀支撐體所推薦相同之材料，且基本上不介入氣相部分氧化過程中。原則上，所有惰性成形支撐體亦可用作於稀釋固定式觸媒床中之幾何形狀觸媒體之幾何形狀惰性體。此類稀釋允許特定地針對特殊異質催化部分氣相氧化之要求來調整固定式觸媒床之體積-比活性。

對應於上文之均勻混合物中幾何形狀惰性體與幾何形狀觸媒體較佳具有相同的幾何形狀或至少相似的幾何形狀。

用語"均勻混合物"意謂已採取措施以將不同類型的幾何形狀體(或一種類型內之不同縱向尺寸者)彼此均勻地混合。在理想狀況下，沿整個縱截面均勻混合實現統計平均，對於特定個別類型亦如此。

然而，在多數狀況下，具有一個固定式觸媒床之觸媒管加料(觸媒管填料)亦由複數個相互可區別之彼此並排安裝(連續)之縱向部分(固定式觸媒床(縱向)部分、觸媒床部分)組成。在此狀況下，每一個別縱向部分可在其長度上一致地加以組態，此如已針對在總觸媒管長度上一致加入之觸媒管所詳述般。在自一個內在均勻之床部分過渡至下一個內在均勻之床部分時，床組態(組成)突然變化。沿著個別觸媒管，此產生具有異質結構之固定式觸媒床。亦提及觸媒管之結構化填料(或床)。在觸媒管開始(沿流過觸媒管之反應氣體之流動方向檢視)及/或末端時，固定式觸媒床通常由唯一幾何形狀惰性體床所決定。

觸媒管之該等結構化填料之實例尤其描述於文獻 US

2006/0161019、EP-A 979 813、EP-A 090 744、EP-A 456 837、EP-A 1 106 598、US 5,198,581及US 4,203,903中。

一般而言，以結構化固定式觸媒床填充觸媒管將經組態以使固定式觸媒床之體積-比活性沿固定式觸媒床之流動方向增加。當在其他反應條件均相同(亦即，反應氣體混合物之組成相同、反應氣體混合物加入固定式觸媒床中之負載量相同以及熱載體之入口溫度相同及熱載體之流動條件相同)之狀況下，如在觸媒管之相應縱向部分中隨連續加入觸媒管而產生增加之反應物轉化率(以反應氣體混合物單程穿過觸媒管計)時，觸媒管之固定式觸媒床加料之內在均勻縱向部分的體積-比活性增加。

據瞭解，反應氣體或反應氣體組份於催化反應步驟之固定式觸媒床中的負載量意謂每小時經由一公升固定式觸媒床所引導的反應氣體或反應氣體組份之量，以標準公升(1(STP)；在標準條件下(亦即，在25°C及1巴(bar)下)相應量之反應氣體或反應氣體組份將佔據之體積(公升))表示。不包括純惰性物質床部分。

為製備多元素氧化物成形無支撐觸媒體K，如已說明，極為一般地，程序將有利地使前驅體化合物之細分散混合物(其一般包含石墨作為額外之細分散成形助劑)形成成形觸媒體K之所需環狀幾何形狀，且在高溫下處理所得環狀觸媒前驅體(亦極為一般地將其稱為"環狀生坯")以獲得由環狀觸媒體K及成形觸媒體K碎片(其活性成分為所需多元素氧化物)構成且待根據本發明處理之篩檢物質。

特定言之，該程序可(例如)如以下文獻中所描述：WO 2005/030393、DE-A 102007005606、DE-A 102007004961、EP-A 467144、EP-A 1060792、DE-A 19855913、WO 01/68245、EP-A 1060792、研究公開RD 2005-497012、WO 03/078310、DE-A 102005035978、DE-A 102005037678、WO 03/78059、WO 03/078310、DE-A 19922113、WO 02/24620、WO 02/062737及US-A 2005/0131253。尤其在環狀生坯之邊抗碎強度 ≤ 20 N之狀況下，推薦本發明之方法。

有利地，環狀生坯實際上亦將經受根據本發明之篩檢過程。然而，應瞭解環狀生坯亦可經受根據US-A 7147011或EP-A 1726358之篩檢過程。剩餘之篩餘物基本上不含環狀生坯碎片且隨後對其熱處理以獲得環狀多元素氧化物成形無支撐觸媒體K。如由WO 02/24620及WO 03/078310作為實例所述，以極其有利之方式，將用帶式煅燒爐執行此類熱處理。

自應用觀點來看，適當地，將冷卻區安置於帶式煅燒爐之末端，在此處將經煅燒之物質冷卻至自應用觀點來看適於本發明之篩檢的溫度(例如40至100°C，通常60至80°C)。帶式煅燒爐之輸送帶將經冷卻之煅燒物質有利地經由作為鄰接構件之軟(熱穩定)塑料軟管(例如PVC(壁厚：通常3 mm))饋送且根據重力，連續饋送至所用篩檢機(較佳為平面篩檢機或平面振動篩檢機)之篩檢平面。下落高度可(例如)為30至100 cm，通常為40至70 cm。為防止在此下落高

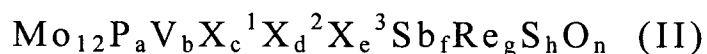
度期間形成額外斷裂之環狀觸媒體K，連接軟管有利地係以鋸齒形組態，如圖12所示。通常，基於每小時30 kg/h至70 kg/h之環狀觸媒體K之產生流，此類連接軟管之內徑為約20 cm。正如熱處理一般，本發明之篩檢可連續執行，以此方式無間斷地連接至熱處理。篩檢自身有利地係在空氣下執行(尤其在本文中作為實例所列之所有多元素氧化物觸媒的狀況下)。在篩檢機中篩檢之物質的滯留時間通常為0.05至0.6 h，常常為0.1至0.3 h。在高度吸濕性或對氧敏感之觸媒或活性成分之狀況下，篩檢亦可在除去水分及/或氧之情況下(例如，在 N_2 下)實現。自篩檢機，環狀觸媒體K一般直接被饋送至可以氣密方式密閉之容器中，在該容器中儲存環狀觸媒體K。接著根據DE-A 102004023249之教示，該等環狀觸媒體K可自此容器(例如，襯有聚丙烯殼之大桶)中抽出，(例如)以便達成結構化填充反應管(觸媒管)之目的。在自儲存大桶至DE-A 102004023249中所推薦之包裝的途徑上，有利地為，有可能再次進行本發明之篩檢。當環狀生坯於帶式煅燒爐中之熱處理未在空氣中而是(例如)在 N_2 及/或 H_2O 下執行時，自應用觀點來看，適當地將帶式煅燒爐與篩檢機以星形饋料器隔開，該星形饋料器防止來自帶式煅燒爐之過分大量 N_2 及/或 H_2O 在煅燒物質(篩檢物質)至本發明之篩檢之途徑上被排出。

適用於本發明之篩檢之篩檢機尤其有利地為來自Engelsmann AG, DE-67059 Ludwigshafen之E. A. 36-3類自由振動器(篩網面積：約 0.375 m^2 ，篩網傾角： 3° - 4° ，DIN

材料1.4541，在各狀況下具有20個橡皮球(直徑：20 mm，類型：2610-2-60作為篩檢輔助物)之三個在各狀況下為500 mm×250 mm×25 mm之篩網插入物串聯排列在輸送方向上(頭兩個為相同之小尺寸篩網插入物，第三個篩網插入物意欲用於移除超過尺寸者))。

根據本申請案之建議，所用篩板係針對篩檢物質(環狀觸媒體K)之幾何形狀而定。

當環狀觸媒體之活性成分為通式II之多元素氧化物時，所述之本發明之程序當然亦為合適的，



其中：

$\text{X}^1 =$ 鉀、銣及/或銇，

$\text{X}^2 =$ 銅及/或銀，

$\text{X}^3 =$ 鈾、硼、鋯、錳及/或鈹，

$a =$ 0.5至3，

$b =$ 0.01至3，

$c =$ 0.2至3，

$d =$ 0至或0.01至2，

$e =$ 0至2，

$f =$ 0至或0.01至2，

$g =$ 0至1，

$h =$ 0至或0.001至0.5，且

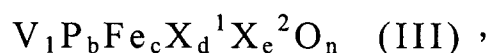
$n =$ 由II中除氧以外之元素之原子價及頻率決定的數目。

該等環狀觸媒體尤其有利地適用於甲基丙烯醛至甲基丙烯酸之異質催化部分氣相氧化。可能環幾何形狀包括本文中一般提及之所有彼等環幾何形狀。

由多元素氧化物II構成之環狀無支撐觸媒體K較佳可(例如)藉由EP-A 467 144中所述之程序來獲得。

較佳環幾何形狀為 $E \times I \times H = 7 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 6.9 \text{ mm}$ 之環幾何形狀(亦參見DE-A 102007005602)。另外,可採用EP-A 467 144及DE-A 102007005602中所述之部分氧化過程條件。

本發明之方法亦適用於活性成分為通式III之多元素氧化物活性成分的環狀觸媒體K,



其中變數各自係如以下定義:

$X^1 = \text{Mo、Bi、Co、Ni、Si、Zn、Hf、Zr、Ti、Cr、Mn、Cu、B、Sn及/或Nb},$

$X^2 = \text{K、Na、Rb、Cs及/或Tl},$

$b = 0.9 \text{ 至 } 1.5,$

$c = 0 \text{ 至 } 0.1,$

$d = 0 \text{ 至 } 0.1,$

$e = 0 \text{ 至 } 0.1, \text{ 且}$

$n = \text{由III中除氧以外之元素之原子價及頻率決定的數目}。$

該等觸媒尤其適用於具有至少四個碳原子之烴(尤其正丁烷、正丁烯及/或苯)至順丁烯二酸酐之異質催化部分氣相氧化。可能環幾何形狀包括本文中一般提及之所有彼等

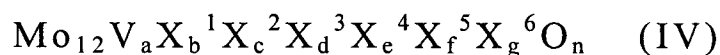
環幾何形狀。

有利地，此等環狀觸媒體同樣為如(例如)根據 WO 03/078310、WO 01/68245、DE-A 102005035978及 DE-A 102007005602可獲得之環狀無支撐觸媒。

有利之環幾何尺寸為(例如) $E \times I \times H = 6.6 \text{ mm} \times 3.7 \text{ mm} \times 4.2 \text{ mm}$ 或 $5 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm} \times 3.2 \text{ mm}$ 。

另外，可採用 WO 03/078310、WO 01/68245、DE-A 102005035978及 DE-A 102007005602中所推薦之部分氧化過程條件。

本發明之程序亦有利地適用於活性成分為通式IV之多元素氧化物成分的環狀觸媒體K，



其中：

$\text{X}^1 = \text{W}、\text{Nb}、\text{Ta}、\text{Cr}$ 及/或 Ce ，

$\text{X}^2 = \text{Cu}、\text{Ni}、\text{Co}、\text{Fe}、\text{Mn}$ 及/或 Zn ，

$\text{X}^3 = \text{Sb}$ 及/或 Bi ，

$\text{X}^4 =$ 一或多種鹼金屬($\text{Li}、\text{Na}、\text{K}、\text{Rb}、\text{Cs}$)及/或 H ，

$\text{X}^5 =$ 一或多種鹼土金屬($\text{Mg}、\text{Ca}、\text{Sr}、\text{Ba}$)，

$\text{X}^6 = \text{Si}、\text{Al}、\text{Ti}$ 及/或 Zr ，

$a = 1$ 至 6 ，

$b = 0.2$ 至 4 ，

$c = 0$ 至 18 ，較佳 0.5 至 18 ，

$d = 0$ 至 40 ，

$e = 0$ 至 2 ，

$f = 0$ 至 4 ,

$g = 0$ 至 40 , 且

$n =$ 由 IV 中除氧以外之元素之原子價及頻率決定的數目。

該等觸媒體尤其適用於丙烯醛至丙烯酸之異質催化部分氣相氧化。

可能環幾何形狀包括本文中一般提及之所有彼等環幾何形狀。此處之環狀觸媒體 K 有利地為如(例如)根據 DE-A 102004025445、DE-A 10350822、DE-A 102007010422、US 2006/0205978 及 EP-A 714700 以及此等文獻中所引用之先前技術可獲得之包覆觸媒。活性成分塗層厚度可為 10 至 1000 μm ，較佳為 50 至 500 μm ，且更佳為 150 至 250 μm 。有利之塗層厚度為 EP-A 714700 之例示性實施例之彼等塗層厚度。以上提及之文獻亦藉由實例描述部分氧化條件。較佳之環幾何形狀為 $E \times I \times H = 7 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 之環幾何形狀。

包含 V 及 Ti 之多元素氧化物(尤其根據文獻 US-A 6,528,683 或 US-A 6,586,361 或 US-A 6,362,345 之多元素氧化物)尤其適用於鄰二甲苯及/或萘至鄰苯二甲酸酐之異質催化部分氧化。

較佳使用以上提及之多元素氧化物作為環狀包覆觸媒。環幾何形狀之實例包括環幾何形狀 $E \times I \times H = 8 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 或 $8 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 或 $8 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 及 $7 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$ 。

活性成分包含氧化支撐體上之元素銀的環狀觸媒體(尤其作為支撐觸媒)尤其適用於乙烯至氧化乙烯之異質催化部分氣相氧化(參看EP-A 496470)。適用之成形支撐體尤其為在至少80 wt%程度上由氧化鋁(例如, Al_2O_3)組成之彼等支撐體。

然而, 在塗覆於氧化支撐體上之活性成分中包含元素銀且適用於乙烯至氧化乙烯之異質催化部分氣相氧化的支撐觸媒亦為EP-A 619 142、EP-A 624 398、EP-A 804 289及EP-A 937 498之環狀支撐觸媒。對於所有以上提及之支撐觸媒, 本發明之方法均適合。

合適之環幾何形狀 $E \times I \times H$ 包括環幾何形狀8.5 mm $\times$ 3.2 mm $\times$ 8.5 mm及8.5 mm $\times$ 3.4 mm $\times$ 8.5 mm及8 mm $\times$ 3 mm $\times$ 8 mm或7.7 mm $\times$ 3 mm $\times$ 5 mm。

一般而言, 本發明之方法尤其在邊抗碎強度 ≤ 20 N(一般 ≥ 1 N)之環狀觸媒體K之狀況下(尤其在無支撐多元素氧化物觸媒之狀況下)為有利的。以上提及之邊抗碎強度通常為 ≥ 5 N且 ≤ 15 N。

在本文中, 瞭解到邊抗碎強度意謂當將環狀觸媒體K(或環狀生坯或環狀前驅體觸媒體)與圓柱殼成直角(亦即, 與環孔區平行)壓縮時的抗碎強度。

本文中所有邊抗碎強度均涉及藉助於來自Zwick GmbH & Co(D-89079 Ulm)之Z 2.5/TS 15材料測試機的測定。針對具有單一動力、靜止、動態或變化概況之準靜態應力, 設計此材料測試機。其適用於拉伸、壓縮及彎曲測試。

所安裝之來自 A.S.T.(D-01307 Dresden)之製造商代碼為 03-2038的 KAF-TC力傳感器係根據 DIN EN ISO 7500-1校正且適用於 1-500 N之量測範圍(相對量測不確定性：± 0.2%)。

邊抗碎強度之量測較佳在以下參數下執行：

初始力=0.5 N，

初始力速率=10 mm/min，

測試速率=1.6 mm/min。

在該測試中，最初使上模緩慢下降至恰好在環狀體之圓柱殼表面上。接著停止上模，以便隨後以顯著較低之測試速率在進一步下降所需之最小初始力下下降。環狀體顯示裂紋形成時之初始力為邊抗碎強度(SCS)。

【實施方式】

實例及比較實例

I.如研究公開 RD 2005-497012中實例I B)VVK3中所述，製備元素化學計量為 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{W}_2\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{2.94}\text{Si}_{1.59}\text{K}_{0.08}\text{O}_x$ 之幾何尺寸為 $E \times I \times H = 5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的環狀無支撐多元素氧化物體。如 RD 2005-497012中所指定，根據 DE-A 10048957在帶式煅燒爐中熱處理生坯。在經煅燒之物質已在整合至帶式煅燒爐中之冷卻區中冷卻至 60°C 之溫度後，將其經由呈根據圖 12(圖 12中數字基準為角度或mm)之鋸齒形組態之PVC軟管連續饋入平面振動篩檢機，亦即"來自 Engelsmann AG, DE-67059 Ludwigshafen之 E.A. 36-3型自由振動器(篩網面積：約 0.375 m^2 ，篩網傾角： 3° - 4° ，DIN

材料 1.4541，在各狀況下具有 20 個橡皮球(直徑：20 mm，類型：2610-2-60 作為篩檢輔助物)之三個在各狀況下為 500 mm×250 mm×25 mm 之篩網插入物連續排列在輸送方向上(頭兩個為相同之小尺寸篩網插入物；第三個篩網插入物引起超過尺寸者之移除))"，且經受具有短衝程(約 15 mm)之連續高頻率(約 15 Hz)篩檢。

所用篩板為具有類似於圖 8 呈偏移列之長方形篩孔(或其輪廓)的開縫片篩網。隨後在各狀況下將已被清除超過尺寸者之在輸送方向上頭兩個篩網插入物的篩餘物用於填充反應管(內徑 25 mm，長度 2.7 m)。2511 l(STP)/h 之 N_2 流動穿過經加入之反應管(反應管在 20.5°C 下針對 1.017 巴在流動方向上敞開)且測定在各狀況下所產生之壓降 Δp (毫巴)。在各狀況下，首先對於 1.0 m 之長度，在流動方向上反應管加料由 30 wt% 之未破壞之具有相同幾何形狀之塊滑石環與 70 wt% 之在超過尺寸者之移除中通過篩網之物質的均質混合物組成，且此後，對於 1.7 m 之長度，僅由以上提及之通過篩網之物質組成。篩板厚度為 1 mm。

篩檢物質在篩網插入物之一者上滯留之時間平均為約 10 分鐘。

以下表 1 顯示所得結果與根據圖 2 之兩個小尺寸篩網插入物之篩孔參數 C 及 L 的關係。

商 m_U/m_{tot} 產生篩檢中移除之尺寸不足碎片之重量比，以 wt% 表示且以引入之篩檢物質之總量計。E 代表本發明之實例；C 代表比較實例。此外，表 1 包含在未經篩檢之煅燒

產物之狀況下反應管加入之結果。

表 1

	C(mm)	L(mm)	m_U/m_{tot} (wt%)	Δp (毫巴)
E1	1.8	20	0.53	258
C1($E > C > H$ 且 $L = C$)	4.5	4.5	1.05	267
C2($E > C > H$ 且 $L > C$)	4.5	6.0	25.9	245
C3($C < (E-I)/2$)	1.0	20	0.28	289
C4(未篩檢)	-	-	0	301

E1獲得 Δp 之第二好的結果與相對低的 m_U/m_{tot} 。

在所用之大尺寸篩網插入物之狀況下，C為6 mm且L為14 mm。

對所發現之結果的詳細分析產生以下關於圖13至16之原因。

圖13顯示未受破壞之環狀觸媒體之示意圖。

圖14及圖15顯示在環狀觸媒體製備中其中高頻率出現之斷裂線以及在斷裂情況下產生之碎片1與2及3與4的示意圖。圖16顯示篩孔(或其輪廓)之俯視示意圖。

在E1中，在細粒篩檢中，細碎片2及4為通過篩網之物質的部分且粗碎片1及3在篩餘物中。

在C1中，在細粒篩檢中，碎片1及2為通過篩網之物質的部分且碎片3及4在篩餘物中。

在C2中，在細粒篩檢中，碎片2及4以及1及3及甚至整個環為通過篩網之物質的部分。

在篩檢物質在細粒篩網插入物上滯留時間增加之狀況

下，通過篩網之物質中整個環的比例顯著增加。

在C3中，在細粒(以及粉塵)篩檢中，基本上僅碎片4在通過篩網之物質中，但碎片1、2及3在篩餘物中。

當篩網插入物中具有長方形篩孔之開縫片篩網由彼等具有根據圖8之延伸孔的篩網代替時，工作實例E1可以完全對應之方式執行。

在此狀況下，兩個小尺寸篩網插入物可具有開縫片篩網之以下組態：

$C=1.8 \text{ mm}$ ； $L=18.8 \text{ mm}$ ； $a=3.4 \text{ mm}$ ； $b=3 \text{ mm}$ ； $d=1 \text{ mm}$ ； $F=23.4\%$ 。

大尺寸篩網插入物可具有開縫片篩網之以下組態：

$C=5.7 \text{ mm}$ ； $L=14 \text{ mm}$ ； $a=5.9 \text{ mm}$ ； $b=5.4 \text{ mm}$ ； $d=1 \text{ mm}$ ； $F=38.7\%$ 。

在小尺寸篩網插入物之狀況下與在大尺寸篩網插入物之狀況下，DIN材料(鋼)1.4541均為較佳材料。作為替代物，DIN材料1.4571亦為合適的。

空白托盤係由相同材料製造且具有呈開縫片篩網組態之正方形 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 篩孔($d=1 \text{ mm}$)，其中篩孔所有邊上橋寬為 2.9 mm 。

圖17顯示此類小尺寸篩網插入物之部分的俯視圖。

圖18顯示此類大尺寸篩網插入物之部分的俯視圖。

II.如研究公開RD 2005-497012中實例III A中所述，製備環狀無支撐觸媒多元素氧化物體，其中例外為幾何尺寸為 $E \times I \times H=7 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 6.9 \text{ mm}$ 。元素化學計量為 $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.5}\text{V}_{0.6}$

$\text{Cs}_{1.0}\text{Cu}_{0.5}\text{Sb}_1\text{S}_{0.04}\text{O}_x$ 。如 RD 2005-497012 中所指定，根據 DE-A 10048957 在帶式煅燒爐中熱處理生坯。

在經煅燒之物質在整合至帶式煅燒爐中之冷卻區中冷卻至 60°C 之溫度後，如 I 中，將其饋入 I 中所述之篩檢。以下表 2 顯示所獲得之結果與根據圖 2 之兩個小尺寸篩網插入物之篩孔參數 C 及 L 的關係。具有內徑 25 mm 及長度 3.99 m 之反應管始終僅加有在超過尺寸者之移除中通過篩網之物質。壓降係如 I 中所測定，其中例外為氮流為僅 1996 l(STP)/h。

表 2

	C(mm)	L(mm)	m_U/m_{tot} (wt%)	Δp (毫巴)
E2	6.0	20	17.6	95
E3	4.0	20	12.3	99
C5($E > C > H$ 且 $L = C$)	6.95	6.95	19.8	102
C6($E > C > H$ 且 $L > C$)	6.95	13	38.7	92
C7($C < (E-I)/2$)	1.5	20	10.3	113
C8(未篩檢)	-	-	0	119

E2 及 E3 分別獲得對於 Δp 之第二及第三好的結果與相對低的 m_U/m_{tot} 。此等結果之原因對應於 I 中之結果之彼等原因。

當篩網插入物中具有長方形篩孔之開縫片篩網由彼等具有根據圖 8 之延伸孔的篩網代替時，工作實例 E2 可以完全對應之方式執行。

兩個小尺寸篩網插入物可具有開縫片篩網之以下組態：

$C=5.7$ mm ; $L=14.0$ mm ; $a=6.2$ mm ; $b=5.4$ mm ; $d=1$

mm ; $F=38.7\%$ 。

大尺寸篩網插入物可具有開縫片篩網之以下組態：

$C=8.8$ mm ; $L=16$ mm ; $a=5.3$ mm ; $b=5.1$ mm ; $d=1$ mm ; $F=49.3\%$ 。

在小尺寸篩網插入物之狀況下與在大尺寸篩網插入物之狀況下，DIN材料(鋼)1.4541均為較佳材料。作為替代物，DIN材料1.4571亦為合適的。

空白托盤係由相同材料製造且具有呈開縫片篩網組態之正方形10 mm×10 mm篩孔($d=1$ mm)，其中篩孔所有邊上橋寬為2.9 mm。

圖19顯示此類小尺寸篩網插入物之部分的俯視圖。

圖20顯示此類大尺寸篩網之部分。

III.如WO 03/078310之實例1中所述，使用對應於以上提及之實例1中的包含鈮、磷、鐵及氧之多元素氧化物活性成分製備環狀無支撐觸媒體，但其環幾何尺寸為 $E \times I \times L=6.6$ mm×3.7 mm×4.2 mm。

在經煅燒之物質在整合至帶式煅燒爐中之冷卻區中冷卻至60℃之溫度後，如I中，將其饋入I中所述之篩檢。帶式煅燒爐與篩檢機藉助於星形饋料器隔開，該星形饋料器防止過分大量的 H_2O/N_2 在煅燒物質至篩檢之途徑上被帶式煅燒爐排出。以下表3顯示所獲得之結果與根據圖2之兩個小尺寸篩網插入物之篩孔參數C及L的關係。具有內徑21 mm及長度6.00 m之反應管始終僅加有在超過尺寸者之移除中通過篩網之物質。壓降係如I中所測定，但藉助於4142

1(STP)/h之空氣流。

表 3

	C(mm)	L(mm)	m_U/m_{tot} (wt%)	Δp (毫巴)
E4	3.5	20	0.66	544
C9($E > C > H$ 且 $L = C$)	6.0	6.0	1.5	561
C10($E > C > H$ 且 $L > C$)	6.0	12	31.4	522
C11($C < (E-I)/2$)	1.0	20	0.45	581
C12(未篩檢)	-	-	0	634

E4獲得 Δp 之第二好的結果與相對低的 m_U/m_{tot} 。此等結果之原因對應於I中之結果之彼等原因。

當篩網插入物中具有長方形篩孔之開縫片篩網由彼等具有根據圖8之延伸孔的篩網代替時，工作實例E4可以完全對應之方式執行。兩個小尺寸篩網插入物可具有開縫片篩網之以下組態：

$C=3.3$ mm； $L=16.3$ mm； $a=4.1$ mm； $b=5.6$ mm； $d=1$ mm； $F=32.3\%$ 。

大尺寸篩網插入物可具有開縫片篩網之以下組態：

$C=9.7$ mm； $L=16.3$ mm； $a=4.1$ mm； $b=5.6$ mm； $d=1$ mm, $F=42.0\%$ 。

在小尺寸篩網插入物之狀況下與在大尺寸篩網插入物之狀況下，DIN材料(鋼)1.4541均為較佳材料。作為替代物，DIN材料1.4571亦為合適的。空白托盤係由相同材料製造且具有呈開縫片篩網組態之正方形10 mm×10 mm篩孔($d=1$ mm)，其中篩孔所有邊上橋寬為2.9 mm。圖21顯示此

類小尺寸篩網插入物之俯視圖。

圖22顯示此類大尺寸篩網插入物之部分。

當根據先前技術之教示製備具有環幾何尺寸 $E \times I \times H = 5.5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的WO 03/078310之實例1中所述之環狀無支撐觸媒體時，將使用根據圖5但具有正方形篩孔之絲網。對於小尺寸篩網插入物而言，正方形篩孔可(例如)為 $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ (編織網厚度為 0.95 mm)。因而在 100 cm^2 之總面積上存在360個篩孔。對於大尺寸篩網插入物而言，正方形篩孔可(例如)為 $5.9 \text{ mm} \times 5.9 \text{ mm}$ (編織網厚度為 1.0 mm)。因而在 100 cm^2 之總面積上存在182個篩孔。編織網可由DIN材料1.4541或DIN材料1.4571製造。空白托盤可始終由與開縫片篩網相同之材料製造，具有正方形 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 篩孔($d=1 \text{ mm}$)且篩孔所有邊上橋寬為 2.9 mm 。圖23顯示根據先前技術之教示的此類小尺寸篩網插入物之俯視圖。圖24顯示伴隨篩網之部分。圖25顯示根據先前技術之教示的此類大尺寸篩網插入物之部分的俯視圖。

然而，此類程序與本文中所述之缺點相關聯。

換言之，在此狀況下亦較佳採用具有本發明篩孔(例如，具有相應長方形或延伸孔)之篩網，例如來自本文之E1表1之篩網。

2007年6月15日申請之美國臨時專利申請案第60/944208號係以文獻引用的方式併入本專利申請案中。關於以上提及之教示，本發明之各種改變及偏離為可能的。因此，可認為在隨附申請專利範圍之範疇內本發明可以不同於本文

特定描述之方式來執行。

【圖式簡單說明】

圖1展示本發明之可能的篩孔之相當一般的形式。

圖2展示作為篩孔之具有邊長L及C之長方形。

圖3展示作為篩孔之延伸孔。

圖4展示作為篩孔之平行四邊形。

圖5展示絲網之圖示。

圖6展示經組態為格柵之篩板的圖示。

圖7展示相互偏移之篩孔排列。

圖8展示重疊偏移之篩孔排列。

圖9展示直線式篩孔排列。

圖10展示直線式篩孔排列。

圖11展示魚骨樣篩孔。

圖12展示呈鋸齒形組態之PVC軟管。

圖13展示未受破壞之環狀觸媒體。

圖14展示環狀觸媒體內之可能斷裂線及所得碎片3、4。

圖15展示環狀觸媒體內之可能斷裂線及所得碎片1、2。

圖16展示篩孔之俯視示意圖。

圖17展示小尺寸篩網插入物之部分的俯視圖。

圖18展示大尺寸篩網插入物之部分的俯視圖。

圖19展示小尺寸篩網插入物之部分的俯視圖。

圖20展示大尺寸篩網之部分。

圖21展示小尺寸篩網插入物之俯視圖。

圖22展示大尺寸篩網插入物之部分。

圖 23 展示根據先前技術之小尺寸篩網插入物的俯視圖。

圖 24 展示先前技術篩網之部分。

圖 25 展示根據先前技術之大尺寸篩網插入物之部分的俯視圖。

【主要元件符號說明】

1	碎 片
2	碎 片
3	碎 片
4	碎 片
a	距 離
b	距 離
C	邊 長 / 孔 寬
L	邊 長 / 邊 緣 長 度

五、中文發明摘要：

本發明提供一種將包含至少一環狀支撐觸媒體K之固定式觸媒床加入反應器中之方法，其中在該加入之前，藉由篩檢將在該等成形觸媒體K之製備中所形成之碎片移除。

六、英文發明摘要：

A process for charging a reactor with a fixed catalyst bed which comprises at least one annular shaped support catalyst body K, in which, before the charging, fragments formed in the preparation of the shaped catalyst bodies K are removed by screening.

十、申請專利範圍：

1. 一種將包含幾何形狀為具有外徑E、內徑I及高度H之環幾何形狀(其中 $E \geq H$)的至少一成形觸媒體K之固定式觸媒床加入反應器中之方法，其中在該加入之前，藉由一種用於篩檢之方法將在該等成形觸媒體K之製備中所形成之碎片以通過篩網之物質形式自包含成形觸媒體K之篩餘物中至少部分地移除，且接著將該篩餘物用於加入該固定式觸媒床中，且該用於篩檢之方法係藉助於具有篩孔之篩網來執行，在各狀況下該等篩孔之連續輪廓具有至少兩個直線部分，該至少兩個直線部分在至少一長度L上以距離C彼此相對，如具有邊長L及C之長方形的兩個平行邊，其限制條件為經由落在篩孔輪廓上之輪廓點P延伸且平行於具有該邊長C之理論長方形邊的各線不具有任何其他落在離該輪廓點P之距離 $>C$ 的輪廓上之點，其中在該用於篩檢之方法中，滿足關係式I：

$$L > E \geq H > C \geq (E-I)/2 \quad (I)。$$

2. 如請求項1之方法，其中在該用於篩檢之方法中，滿足關係式II：

$$L > E \geq H > C \geq H/2 \geq (E-I)/2 \quad (II)。$$

3. 如請求項1之方法，其中在該用於篩檢之方法中，滿足關係式VI：

$$L > E \geq H > 0.9H \geq C \geq (E-I)/2 \quad (VI)。$$

4. 如請求項1之方法，其中在該用於篩檢之方法中，滿足關係式III：

$$L > E \geq H > 0.9H > C \geq H/2 \geq (E-I)/2 \quad (\text{III})。$$

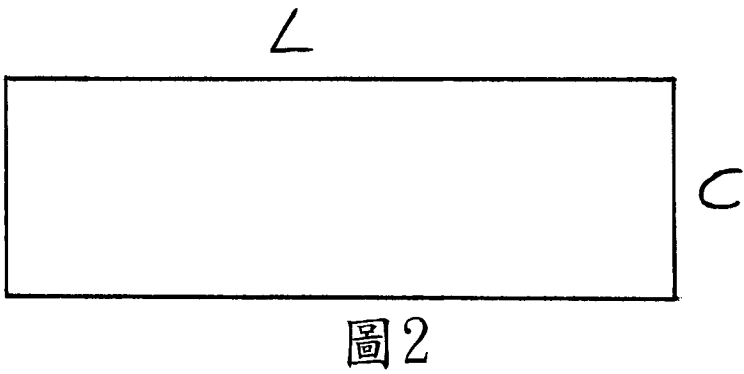
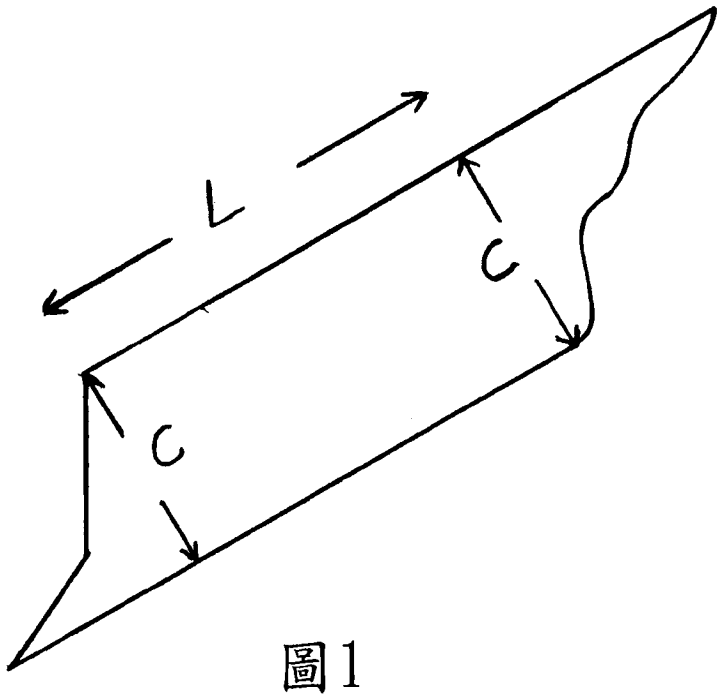
5. 如請求項1之方法，其中在該用於篩檢之方法中，滿足關係式V：

$$L > E \geq H > 0.86H \geq C \geq H/2 \geq (E-I)/2 \quad (\text{V})。$$

6. 如請求項1至5中任一項之方法，其中 $L \geq 1.5 \cdot E$ 。
7. 如請求項1至5中任一項之方法，其中 $L \geq 2 \cdot E$ 。
8. 如請求項1至5中任一項之方法，其中 $L \geq 2.5 \cdot E$ 。
9. 如請求項1至5中任一項之方法，其中 $L \leq 20 \cdot E$ 。
10. 如請求項1至5中任一項之方法，其中該等篩孔之連續輪廓形成具有該等邊長L及C之長方形。
11. 如請求項1至5中任一項之方法，其中該等篩孔之連續輪廓形成具有邊緣長度L及孔寬C之延伸孔。
12. 如請求項1至5中任一項之方法，其中所用之該篩網為開縫片。
13. 如請求項1至5中任一項之方法，其中該篩檢係使用平面篩網來執行。
14. 如請求項1至5中任一項之方法，其中該篩檢係使用線性平面振動篩網來執行。
15. 如請求項1至5中任一項之方法，其中該反應器為管中加有該固定式觸媒床之管束式反應器。
16. 如請求項1至5中任一項之方法，其中E為2至10 mm，且 $(E-I)/2$ 為1至3 mm。
17. 如請求項1至5中任一項之方法，其中該等成形觸媒體K為無支撐多元素氧化物觸媒。

18. 如請求項1至5中任一項之方法，其接著進行一種用於在加有該固定式觸媒床之該反應器中異質催化部分氣相氧化有機化合物之方法。
19. 如請求項18之方法，其中該異質催化部分氣相氧化為乙烯、乙烷、甲醇、丙烯、丙烷、丙烯醛、甲基丙烯醛、1-丁烯、2-丁烯、異丁烯、異丁烷、正丁烷、丁二烯或鄰二甲苯之異質催化部分氣相氧化。
20. 如請求項1至5中任一項之方法，其中該等成形觸媒體K之邊抗碎強度達20 N。
21. 一種將在幾何形狀為具有外徑E、內徑I及高度H之環幾何形狀(其限制條件為 $E \geq H$)的成形觸媒體K之製備中已形成之碎片自環狀觸媒體K與此等碎片之混合物中以在一種藉助於具有篩孔之篩網篩檢此混合物之方法中通過該篩網之物質形式至少部分地移除的方法，其中在各狀況下該等篩孔之連續輪廓具有至少兩個直線部分，該至少兩個直線部分在至少一長度L上以距離C彼此相對，如具有邊長L及C之長方形的兩個平行邊，其限制條件為經由落在篩孔之輪廓上的輪廓點P延伸且平行於具有該邊長C之理論長方形邊的各線不具有任何其他落在離該輪廓點P之距離 $>C$ 的輪廓上之點，其中在該用於篩檢之方法中，滿足關係式I：
- $$L > E \geq H > C \geq (E - I) / 2 \quad (I)。$$
22. 一種以如請求項21之方法獲得之篩餘物的用途，其係用於將固定式觸媒床加入反應器中。

十一、圖式：



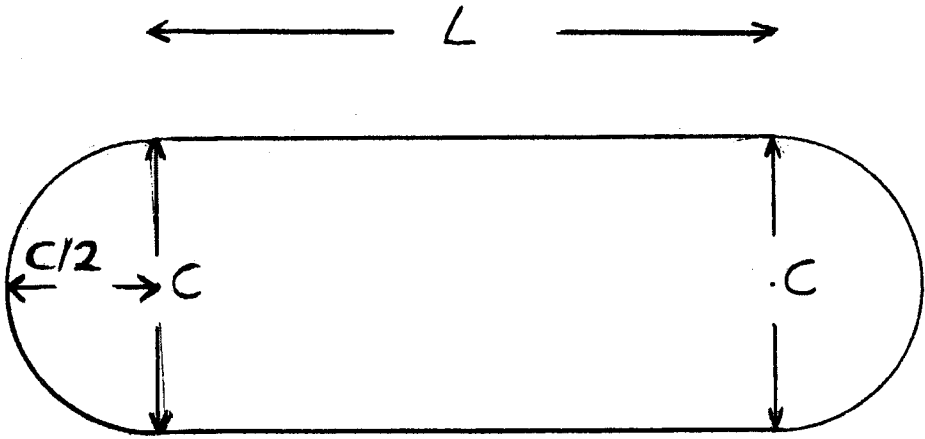


圖3

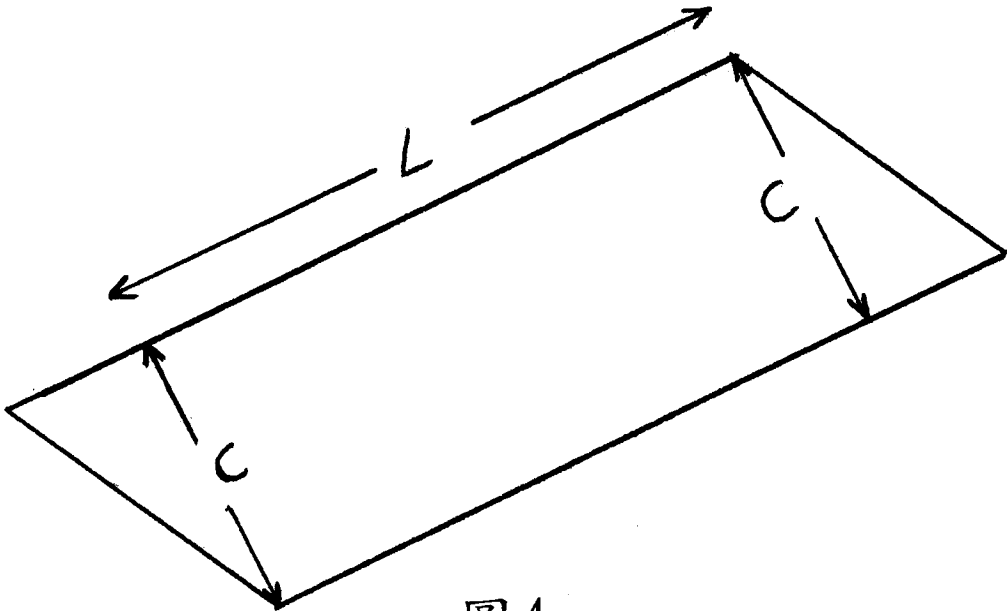


圖4

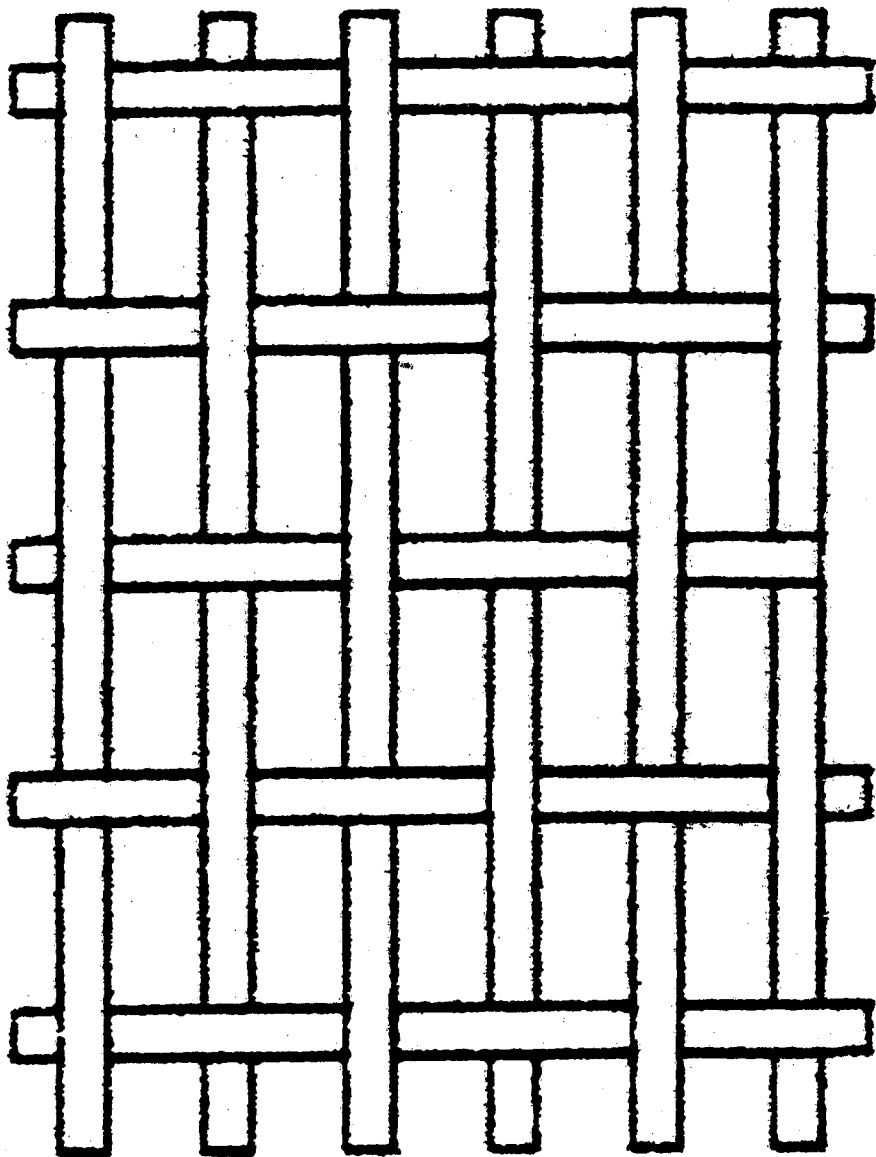


圖5

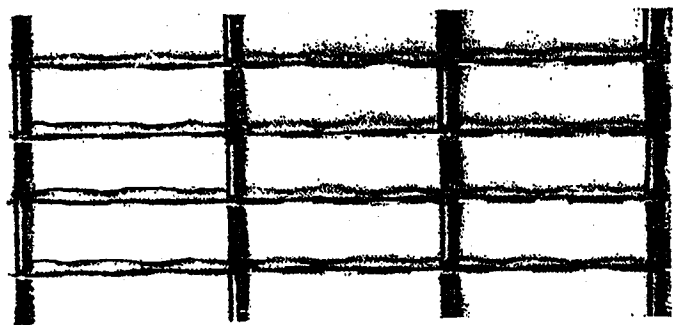


圖6

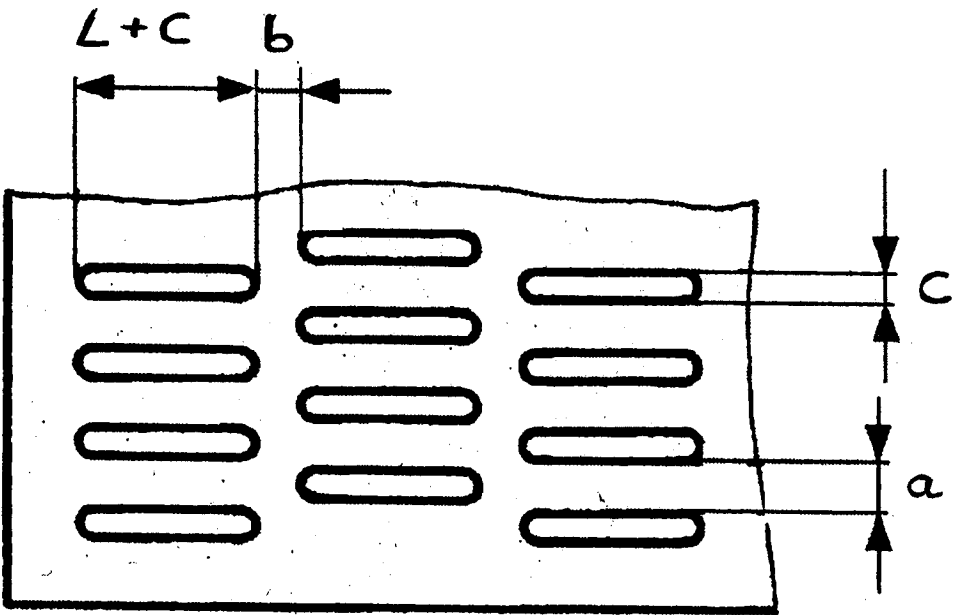


圖7

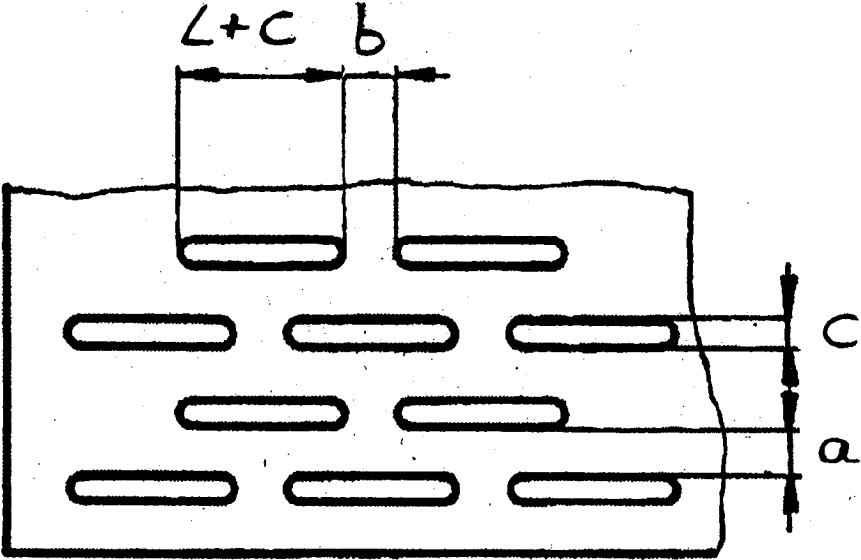


圖 8

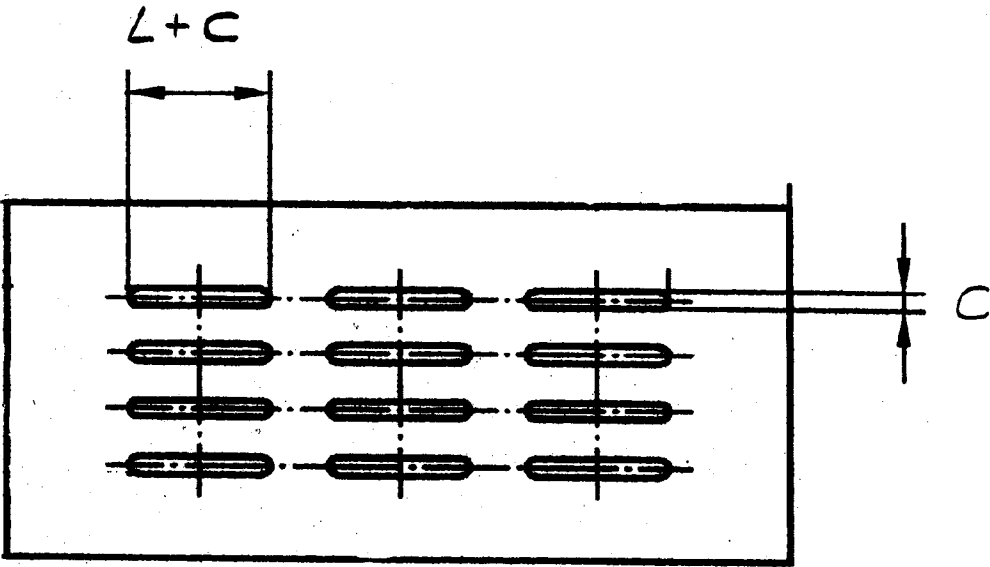


圖 9

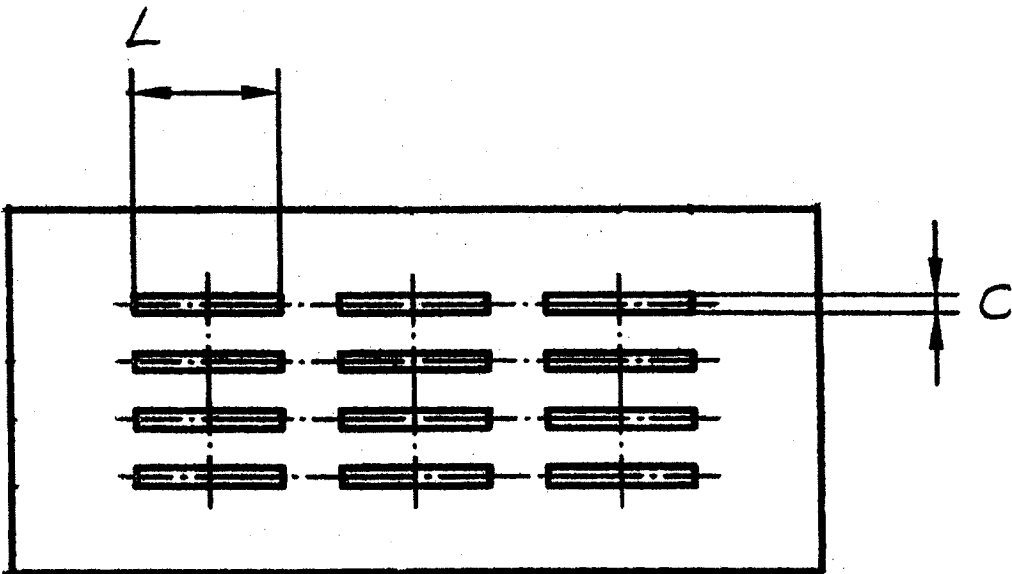


圖 10

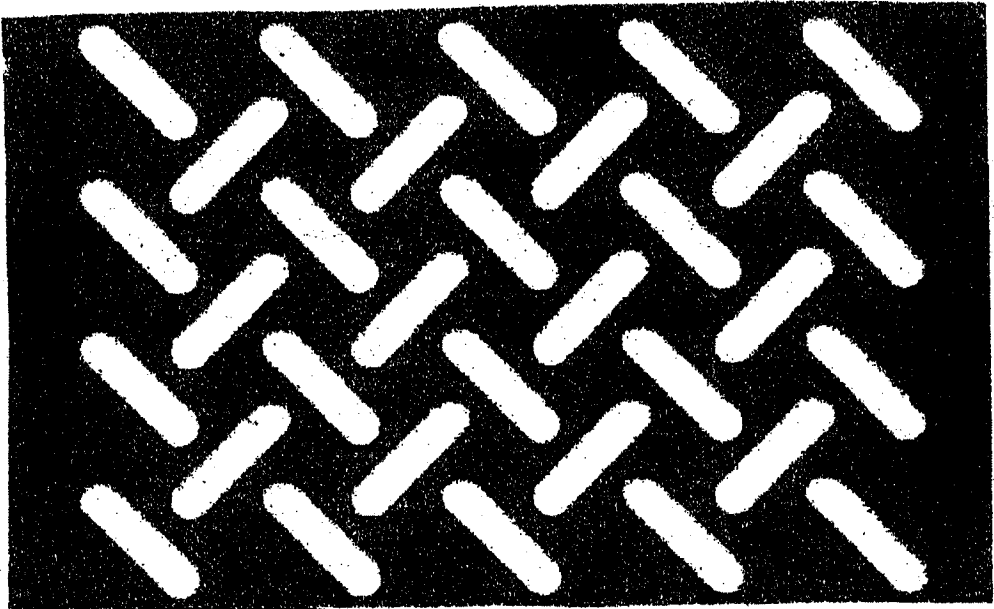


圖 11

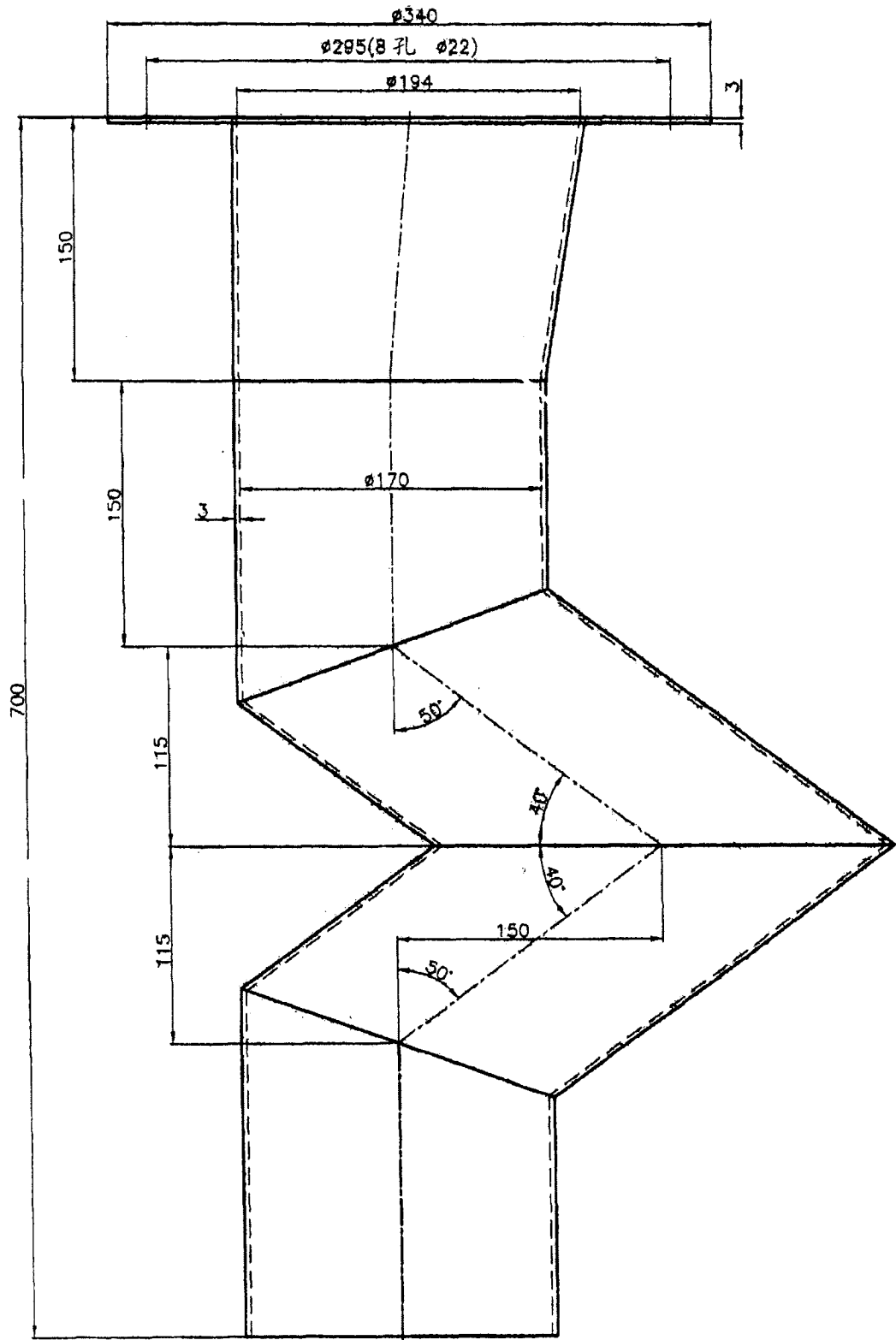


圖12

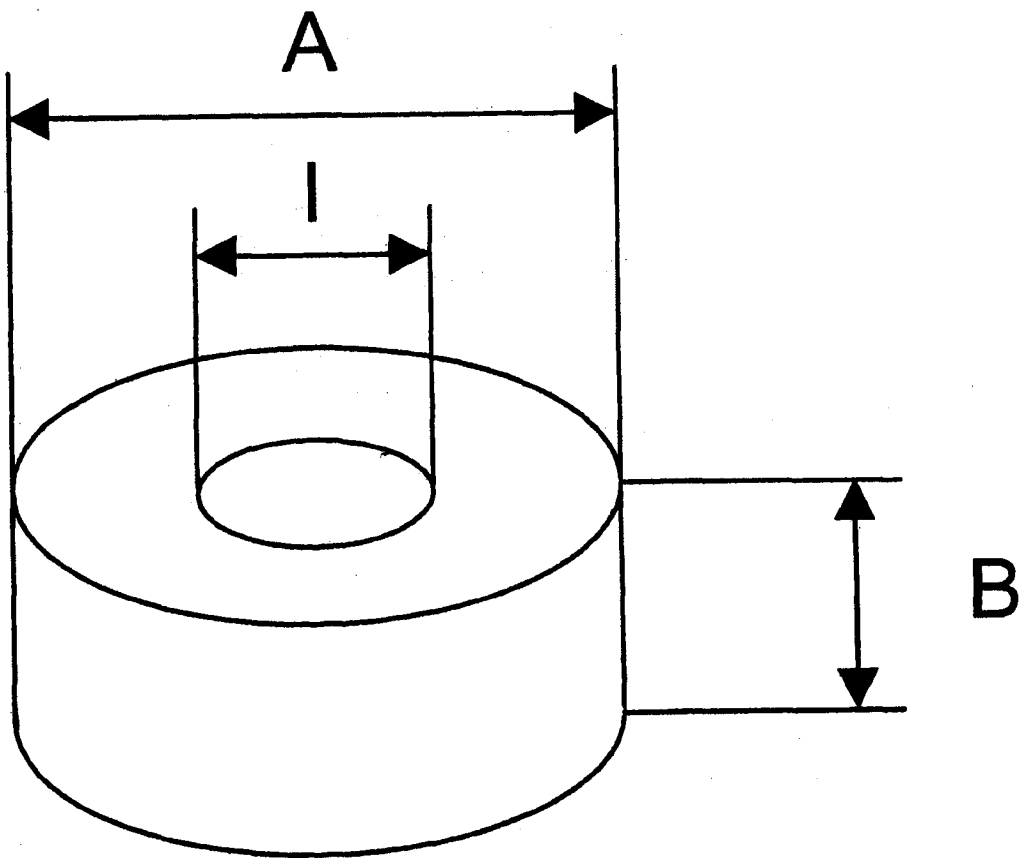


圖13

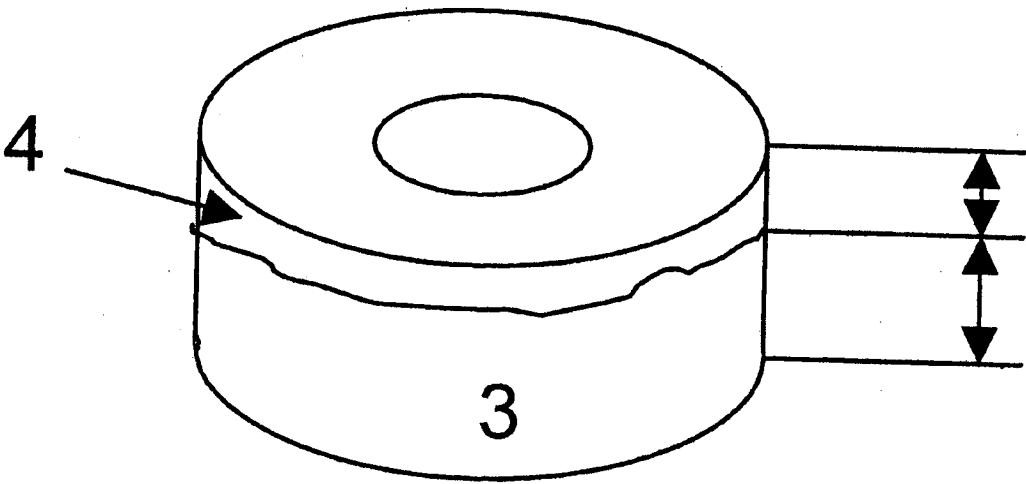


圖14

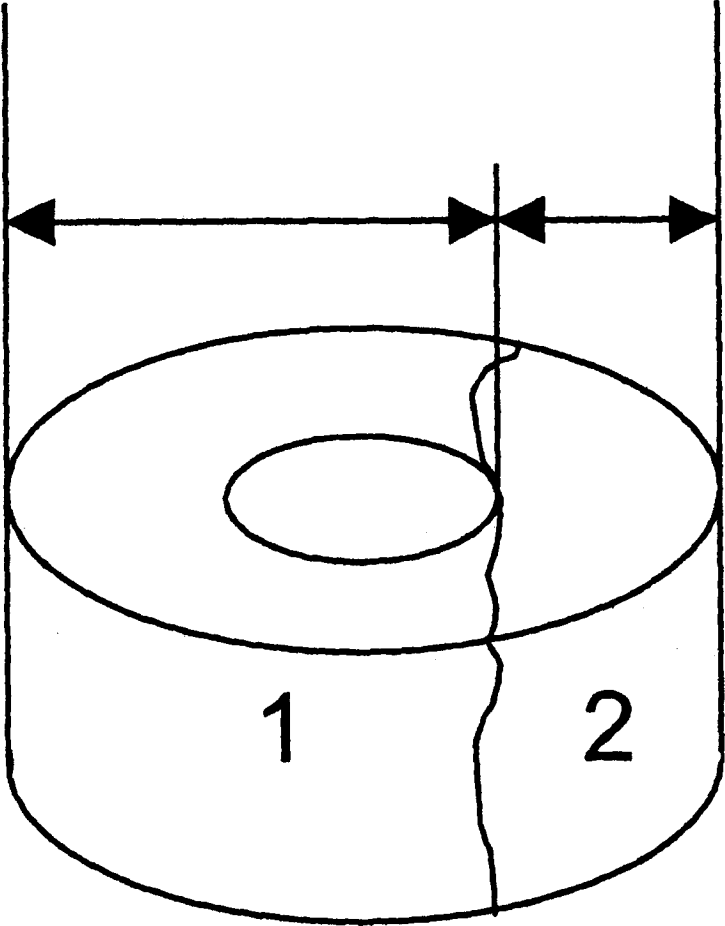


圖15

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

C 邊長/孔寬

L 邊長/邊緣長度

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)