(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102989377 B
(45)授权公告日 2014.09.24

(21)申请号 201210382472.9
(22)申请日 2008.06.12
(30)优先权数据
102007028333.6 2007.06.15 DE
60/944,327 2007.06.15 US
(62)分案原申请数据
200880020066.X 2008.06.12
(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国路德维希港
(72)发明人 U·克勒梅 H·威尔默 A·雷奇利
H·皮特森 H·博尔谢特
H·施特拉博格
K·J·穆勒-恩格尔
(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285
代理人 苏萌 钟守期
(51)Int.Cl.
B01J 8/06(2006.01)
B07B 1/46(2006.01)

(56)对比文件
GB 778134 A,1957.07.03,
EP 0700866 A1,1996.03.13,
CN 1738676 A,2006.02.22,
DE 10047693 A1,2002.04.11,

审查员 董占祥

权利要求书2页 说明书27页 附图6页

(54)发明名称

将从环状涂层催化剂K的至少一种生产填料中取出的部分导入管束反应器的反应管的方法

(57)摘要

本发明涉及一种将环状涂层催化剂K导入管束反应器的反应管中的方法,其中,在将环状涂层催化剂K导入反应管之前,将制备环状涂层催化剂K过程中形成的环状涂层催化剂K的粘附对,至少部分地从环状涂层催化剂K中去除。

CN 102989377 B

1. 一种将从环状涂层催化剂 K 的至少一种生产填料中取出的部分导入管束反应器的反应管、以便用固定催化剂床装填该反应管的方法——所述固定催化剂床适合进行有机原料化合物的多相催化部分气相氧化；所述方法包括，在从至少一种生产填料中取出一部分前和 / 或取出后而在将取出的部分导入反应管之前，至少部分地从所述至少一种生产填料和 / 或取出的部分中去除在环状涂层催化剂 K 的至少一种生产填料的制备中形成的环状涂层催化剂 K 的熔合粘附对，所述熔合粘附对是指两个环状涂层催化剂通过它们的圆柱形壳体基本在整个高度 H 上彼此粘在一起。

2. 一种将从环状涂层催化剂 K 的至少一种生产填料中取出的部分导入管束反应器的反应管、以便用固定催化剂床装填该反应管的方法——所述固定催化剂床适合进行有机原料化合物的多相催化部分气相氧化；所述方法包括，在从至少一种生产填料中取出一部分前和 / 或取出后而在将取出的部分导入反应管之前，至少部分地从所述至少一种生产填料和 / 或取出的部分中去除在环状涂层催化剂 K 的至少一种生产填料的制备中形成的环状涂层催化剂 K 的串联粘附对，所述串联粘附对是指两个环状涂层催化剂通过其在顶部和底部界定该特定涂层催化剂环的环状横截面彼此粘在一起。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所述涂层催化剂 K 由环状成形载体和涂敷于其上的活性组合物涂层构成，该环状成形载体的外径为 4 至 10mm、高为 2 至 10mm 且壁厚为 1 至 4mm。

4. 权利要求 3 的方法，其中所述活性组合物包括至少一种多元素氧化物。

5. 权利要求 4 的方法，其中所述多元素氧化物为包含以下元素的多元素氧化物

a) 元素 Mo、Fe 和 Bi，或

b) 元素 Mo 和 V，或

c) 元素 V 和另外的 P 和 / 或 Ti。

6. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所述粘附对通过筛选的方法借助筛被去除。

7. 权利要求 6 的方法，其中环状涂层催化剂 K 的外径 E 和高 H 之间满足 $H \leqslant 0.5 \cdot E$ 的关系式，并且所述筛具有这样的筛孔 O_1，所述筛孔的连续轮廓内可内切一个侧边长为 L 和 C 的矩形 R，前提是 M_1：

$L > E \geqslant 2H > C > H$，

但不具有前提 M_1^*，

$L > C \geqslant 2H$。

8. 权利要求 6 的方法，其中环状涂层催化剂 K 的外径 E 和高 H 之间满足 $E \geqslant H > 0.5 \cdot E$ 的关系式，并且所述筛具有这样的筛孔 O_3，所述筛孔的连续轮廓内可内切一个侧边长为 L 和 C 的矩形 R，前提是 M_3：

$L > E < 2H > C > H$，

但不具有前提 M_3^*，

$L \geqslant C \geqslant 2H$。

9. 权利要求 7 的方法，其中所述筛孔 O_1 为侧边长为 L 和 C 的矩形。

10. 权利要求 8 的方法，其中所述筛孔 O_3 为侧边长为 L 和 C 的矩形。

11. 权利要求 7 的方法，其中所述筛孔 O_1 为来源于侧边长为 L 和 C 的矩形的拉长孔。

12. 权利要求 8 的方法，其中所述筛孔 O_3 为来源于侧边长为 L 和 C 的矩形的拉长孔。

13. 权利要求 1 或 2 的方法，其继之以在装填有固定催化剂床的反应管中的有机原料化

合物的多相催化部分气相氧化。

14. 权利要求 13 的方法，其中所述多相催化部分气相氧化为丙烯醛至丙烯酸的气相氧化，或邻二甲苯和 / 或萘至邻苯二甲酸酐的气相氧化。

15. 一种借助液体粘合剂通过将催化活性组合物涂敷于环状成形载体来制备环状涂层催化剂的方法，所述方法包括，在制备过程结束后，至少部分地去除制备中形成的涂层催化剂环的熔合粘附对，所述熔合粘附对是指两个环状涂层催化剂通过它们的圆柱形壳体基本在整个高度 H 上彼此粘在一起。

16. 一种借助液体粘合剂通过将催化活性组合物涂敷于环状成形载体来制备环状涂层催化剂的方法，所述方法包括，在制备过程结束后，至少部分地去除制备中形成的涂层催化剂环的串联粘附对，所述串联粘附对是指两个环状涂层催化剂通过其在顶部和底部界定该特定涂层催化剂环的环状横截面彼此粘在一起。

17. 按权利要求 15 或 16 的制备方法制得的环状涂层催化剂在用固定催化剂床装填管束反应器的反应管中的用途。

18. 一种用包裹介质包封一部分成形催化剂体而获得的包装物，其中所述成形催化剂体包含通过权利要求 15 或 16 的方法制得的环状涂层催化剂。

将从环状涂层催化剂 K 的至少一种生产填料中取出的部分导入管束反应器的反应管的方法

[0001] 本申请是 2008 年 6 月 12 日提交的发明名称为“将从环状涂层催化剂 K 的至少一种生产填料中取出的部分导入管束反应器的反应管的方法”的中国发明专利申请第 200880020066.X 号的分案申请。

[0002] 本发明涉及一种将从环状涂层催化剂 K 的至少一种生产填料中取出的部分导入管束反应器的反应管中、以便用固定催化剂床装填该反应管的方法，其中所述固定催化剂床适合进行有机原料化合物的多相催化部分气相氧化。

[0003] 在管束反应器的反应管中固定催化剂床上进行有机原料化合物的多相催化部分气相氧化的方法已知被用来制造多种工业化学品。

[0004] 此类有机化合物的多相催化部分气相氧化的例子包括甲醇转化成甲醛(参见如 CH-A 449 600 和 CH-A 38 828)，丙烯转化成丙烯醛和 / 或丙烯酸(参见如 DE-A 23 51 151)，叔丁醇、异丁烯、异丁烷、异丁醛或叔丁醇甲醚转化成 2- 甲基丙烯醛和 / 或甲基丙烯酸(参见如 DE-A 25 26 238、EP-A 092 097、EP-A 058 927、DE-A 41 32 263、DE-A 41 32 684 和 DE-A 40 22 212)，丙烯醛转化成丙烯酸及 2- 甲基丙烯醛转化成甲基丙烯酸(参见如 DE-A 25 26 238)，邻二甲苯和 / 或萘转化成邻苯二甲酸酐(参见如 EP-A 522 871) 及丁二烯转化成顺丁烯二酸酐(参见如 DE-A 21 06 796 和 DE-A 16 24 921)，诸如 1- 丁烯、2- 丁烯、丁二烯和 / 或正丁烷等 C_4 烃转化成顺丁烯二酸酐(参见如 GB-A 14 64 198 和 GB-A 12 91 354)，茚满转化成蒽醌(参见如 DE-A 20 25 430)，乙烯转化成环氧乙烷(参见如 EP-A 352 849、EP-A 352 850、EP-A 532 325、US-A5,155,242 及 US-A5,262,551) 或丙烯转化成环氧丙烷(参见如 DE-B 12 54 137、DE-A 21 59 346、EP-A 372 972、WO89/07101、DE-A 43 11 608)，丙烯和 / 或丙烯醛转化成丙烯腈(参见如 DE-A 23 51 151)，异丁烯和 / 或 2- 甲基丙烯醛转化成甲基丙烯腈(也即，术语“部分氧化”在本文中也应当包括部分氨氧化，即，存在氨时的部分氧化)，烃或烃衍生物的氧化脱氢(参见如 DE-A 23 51 151)，丙烷转化成丙烯腈或转化成丙烯醛和 / 或丙烯酸(参见如 DE-A 101 31 297、EP-A 10 90 684、EP-A 608 838、DE-A 100 46 672、EP-A 529 853、WO 01/96270 和 DE-A 100 28 582) 等等。

[0005] 尽管在本文中将分子氧对有机化合物的完全氧化理解成意指有机化合物在分子氧的反应活性作用下发生转化、以至该有机化合物中存在的所有碳都转化成碳的氧化物并且该有机化合物中的所有氢都转化成氢的氧化物，然而，在分子氧的反应活性作用下有机化合物的所有不同的放热转化在本文中也都被概括为有机化合物的部分氧化。

[0006] 具体地，在本文中，部分氧化应理解成是指这样一些在分子氧反应活性作用下的有机化合物的放热转化，其中待经部分氧化的有机化合物在转化结束后包括至少一个比部分氧化进行前更呈化学结合形式的氧原子。

[0007] 管束反应器通常为一种包括被反应器夹套围绕的竖直排列的反应管束的设备，单个反应管的两端敞开，并且各反应管的上端封进一个顶部封入反应器夹套的上管板的通道孔中，下端封进一个底部封入反应器夹套的下管板的通道孔中，反应管的外部、上管板和下管板及反应器夹套共同界定了反应管周围空间，且两个管板的每一个上都架有具有至少一

个孔的反应器罩。在此管束反应器进行多相催化部分气相氧化时，将固定催化剂床装填入反应管(固定催化剂床被导入反应管中；固定催化剂床被置于反应管中)，并且包含待经部分氧化的有机化合物和分子氧的反应气输入混合物被引入两个反应器罩的其中一个的至少一个孔中，而包含有有机原料化合物的部分气相氧化所得目标产物的产物气混合物则通过另一个反应器罩的至少一个孔排出——所述有机原料化合物在流经反应管内的固定催化剂床时被部分氧化成所需目标产物，同时至少一种(通常为液体的)热交换介质被引导围绕在管束反应器的夹套侧的反应管周围。通常，当使用至少一种液体热交换介质时，其被引导围绕在反应管周围从而使两个管板的彼此相对的两面的每一面被液体热交换介质润湿。该至少一种(例如液体)热交换介质一般以 T_H^{in} 温度导入反应管周围空间中，并以 T_H^{out} 温度退出反应管周围空间。

[0008] 反应管封入上管板和下管板的通道孔中，是指热交换介质在反应管外壁和孔壁(也即，通道孔的壁或通道孔的壳)之间没有可通过的途径。这样的密封可按照例如 DE-20 2006 014 116 U1 所述实现。

[0009] 原则上，至少一种热交换介质也可以气态或沸腾状态被引导通过反应管周围空间。此类管束反应器及其中进行的多相催化部分气相氧化的实例公开于例如EP-A 700 893、DE-A 44 31 949、WO03/057653、EP-A 16 95 954、WO 03/055 835、WO 03/059 857、WO 03/076 373、DE 699 15 952 T2、DE-A 10 2004 018 267、DE 20 2006 014 116 U1 和 DE 10 2007 019 597.6 及上述文献所引用的现有技术中。

[0010] 通常，管束反应器的构件由钢制成。有利的制造用钢包括不锈钢(例如DIN材料编号为 1.4541 或 1.4571)和碳钢(black steel)或铁素体钢(例如 DIN 材料 1.0481、1.0315 或材料 1.0425)。一般管束反应器的所有构件都由同一种钢制成。多数情况下，反应器罩由铁素体钢制成并且其内侧镀有不锈钢。有时，反应器夹套也由不同于管束反应器其他部分的类型的钢制成，因为轧制钢可用于其生产。

[0011] 本文中，反应管周围空间定义为由反应管的外部、两个管板和反应器夹套共同界定的空间，至少一种(通常为液体的)热交换介质在该空间中被引导。最简单的方式为，在反应管周围空间中仅引导有一种(优选液体)热交换介质(该方式也被称为一区管束反应器中的一区法(one-zone method))。其通常通过反应器夹套上的孔以入口温度 T_H^{in} 从反应管周围空间的上端或下端引入，并通过反应器夹套上的孔以出口温度 T_H^{out} 从反应管周围空间的相反一端被引导退出。

[0012] 由于气相部分氧化的放热，在进行多相催化部分气相氧化时，$T_H^{out} \geq T_H^{in}$ (等于为发生蒸发冷却时)。借助于热交换器，热通常从退出反应管周围空间的(优选液体)热交换介质的一部分或全部中取出，然后热交换介质再以 T_H^{in} 温度返回反应管周围空间。

[0013] 在反应管周围空间中，(优选液体)热交换介质原则上可以与反应管内流动的反应气混合物简单顺流或逆流的方式被引导围绕在反应管周围。然而，也可以折流的方式借助于相应的折转板将其引导围绕在反应管周围，从而只在整个反应管周围空间才出现与反应管内的反应气混合物流动方向的顺流或逆流。当使用的热交换介质在使用条件下为液体时，其熔点从应用角度而言应当适当地为 0 (或 50) 至 250℃、优选 120 至 200℃。

[0014] 此类适用的液体热交换介质包括，例如，诸如硝酸钾、亚硝酸钾、亚硝酸钠和 / 或硝酸钠等盐的熔体，以及诸如钾、钠、汞和不同金属的合金等金属的熔体。然而，也可使用

离子液体(其中带相反电荷的离子的至少一种包含至少一个碳原子)或热载体油(例如高熔点有机溶剂,如Diphyl®和邻苯二甲酸二甲酯的混合物)。适用的气体热交换介质包括,例如,高压蒸汽或烟道气。也可例如用加压下沸腾的水进行蒸发冷却。

[0015] 为了提高目标产物生成的选择性,有机化合物的多相催化部分气相氧化也可以多区管束反应器(例如二区管束反应器)中的多区法(例如二区法)进行。这时,反应管周围空间中,(例如两种)空间上基本分离的(优选液体)热交换介质(通常为同一类)被引导(它们可例如通过具有相应的反应管通道孔并插入反应管周围空间的分离管板而分离)。

[0016] 具体的(优选液体)热交换介质所延伸过的反应管纵向区段代表温度区或反应区(一区管束反应器相应地仅具有一个反应区)。

[0017] 在具体的温度区内,(优选液体)热交换介质可以如一区法一样引导(亦是相对于反应气混合物的流动方向)。对于 T_H^{out} 和 T_H^{in} 的差别,关于一区法的描述基本相同地适用于单个温度区。

[0018] 一区法和二区法(一区管束反应器和二区管束反应器)的图解差别示意性地示于例如 DE 102007019597.6 和 EP-A 1695954 的图中。除此之外,多区法记载于例如文献 EP-A 1734030、DE-A 10313214、DE-A 10313219、DE-A 10313211、DE-A 10313208 和这些文献所引用的现有技术中。它们在选择使固定催化剂床对待经部分氧化的有机化合物为高负载量时特别有利。固定催化剂床对反应气混合物或一种反应气混合物组分的负载量应理解为意指每小时所引导通过一升固定催化剂床(不包括纯惰性床)的反应气混合物或反应气混合物组分的标准升(l(STP);相应量以气态形式于 0℃、1atm 下理论上所占据的体积)量。

[0019] 有机原料化合物的多相催化部分气相氧化中至少一种(优选液体)热交换介质的温度 T_H^{in} 通常为 200 至 500℃、常常为 250 至 400℃、且在多数情况下为 250 至 310℃。

[0020] 多相催化部分气相氧化的工作压力可以低于标准压力(例如至多 0.5bar;反应气混合物被吸入)或高于标准压力。典型地,上述工作压力值为 1 至 5bar、常常为 1.5 至 3.5bar (均为绝对压力)。通常,有机原料化合物的多相催化部分气相氧化的工作压力不超过 100bar。

[0021] 在管束反应器的不同方法中,反应气输入混合物(或反应气进入混合物)本身在反应管内既可自上而下也可自下而上引导(也即,所述至少一个进料孔既可位于上反应器罩也可位于下反应器罩)。这同样适用于对(优选液体)热交换介质的引导。

[0022] 在进入反应管时,反应气输入混合物原则上可预热至相应管板下侧流动的热交换介质的温度。

[0023] 然而,反应气进入混合物进入反应管时的温度也可低于该热交换介质的温度。当反应管在反应气混合物流动方向上首先装填有对部分氧化呈惰性的成形体的纵向区段、然后才开始为包括含催化活性组合物的成形体的固定催化剂床的催化活性区段时,建议如此。然后,在流过该惰性区段时,反应气进入混合物可被加热至围绕相应的催化活性反应管区段流动的热交换介质的温度。原则上,反应气进入混合物(产物气混合物)也可通过相应反应器罩上的多于一个的进料孔(出料孔)进料(出料)。然而,通常,反应气进入混合物的进料及产物气混合物的出料均仅通过相应反应器罩上的一个孔进行。

[0024] 空间上,有机化合物的多相催化部分气相氧化常常在下游直接与另一种有机化合物的多相催化部分气相氧化相连(此时,前一部分氧化的目标产物通常是下游部分氧化中

待经部分氧化的有机化合物）或在上游与其相连。特别地，这些情况下，进料或出料反应器罩可简化为一个圆柱形管孔（设计为一个圆柱形管开口），该管孔例如可形成一个通向后冷却器的圆柱形过渡区（参见如 DE-A 10 2004 018267 和 DE 102007019597.6）。

[0025] 应理解，也可在多区管束反应器（例如二区管束反应器）的反应管中直接连续地进行作为两个连续的气相部分氧化步骤的两次多相催化部分气相氧化，此时，多区管束反应器的反应管中固定催化剂床的装填相应地在过渡区从一个反应步骤改变至下一反应步骤（参见，例如按照 EP-A 1388533、US-A 6069271、EP-A 990636、US-A 2006/0161019 和 EP-A 1106598 在所谓的“单反应器”中进行多阶段多相催化部分气相氧化）。这种在多区管束反应器（例如二区管束反应器）中进行多阶段多相催化部分气相氧化的例子为将丙烯多相催化部分气相氧化成丙烯酸及异丁烯氧化成甲基丙烯酸。

[0026] 除作为反应物的分子氧和待经部分氧化的有机原料化合物外，多相催化部分气相氧化的反应气输入混合物通常还包括一种在多相催化部分气相氧化条件下基本呈惰性的稀释气体。本文中，这理解为是指那些其存在于反应气混合物中的成分在多相催化部分气相氧化条件下——每种成分单独——多于 95mol%、优选多于 99mol% 未发生改变的稀释气体。它们的作用首先是吸收部分反应热并将其作为产物气混合物的一部分导出管束反应器，其次是确保反应气混合物总体上在爆炸范围之外。适用于有机原料化合物的多相催化部分气相氧化的惰性稀释气体为，例如 N_2、CO_2、蒸汽、希有气体，多数情况下也可以是饱和烃（例如在不饱和有机化合物的部分氧化中）或上述所有或部分的可用惰性稀释气体的混合物。

[0027] 存在于多相催化部分气相氧化的反应气混合物中的反应物（O_2 和有机原料化合物），在该反应气混合物通过位于反应管中的固定催化剂床时，在反应物于催化剂表面的停留时间期间内，发生转化。

[0028] 如上所述，管束反应器中的反应管通常由铁素体钢或不锈钢制成，壁厚常常为数 mm，例如 1 至 3mm。内径通常为数 cm，例如 10 至 50mm、常常为 15 至 30mm、或 20 至 30mm。管长通常延伸至数米（典型的反应管长为 1 至 10m、常常为 2 至 8m 或 2 至 6m，多数情况下为 2 至 4m）。

[0029] 从应用角度而言适当地，容纳于管束反应器中的反应管数至少为 1000、常常至少为 3000 或 5000、多数情况下至少为 10000。容纳于管束反应器中的反应管数常常为 15000 至 30000、或至 40000、或至 50000。反应管数超过 50000 的管束反应器通常是特例。在反应管周围空间内，反应管通常基本均匀分布地排列，其分布被适当地选择为使彼此相邻的反应管的中心内轴距离（所谓的反应管距）为 25 至 55mm、常常为 35 至 55mm。

[0030] 特别地，当管束反应器的管板具有相对较大的横截面时，从应用角度而言适当地，可在管束反应器的中心留出一无管区域，代之以在该区域内支撑上管板。

[0031] 原则上，反应管的总数分为工作管（反应管的绝大多数）和热管。工作管为实际上进行多相催化部分气相氧化的反应管，而热管作为其他反应管（工作管）的代表主要起监测和控制反应温度的作用。因此，热管除固定催化剂床之外，通常还包括一个沿热管中心引导的仅装有温度传感器（例如多热电偶或可轴向移动的单热电偶）的热电偶套管（多数情况下补偿以较工作管而言更大的热管内径，但并非必需）。一般，管束反应器中热管的数量比工作管数量要小很多。通常，热管数量为≤ 20。本文中，特别有意义的是，热管装有固定催化

剂床从而使沿热管内部的反应温度分布与沿工作管内部的反应温度分布非常精准地对应(参见 EP-A 873 783 和 EP-A 1270 065)。

[0032] 反应管内反应温度的分布首先由多相催化部分气相氧化放热所致的散热决定,其次由该反应热向反应管周围空间内引导的至少一种热交换介质的传递来决定。

[0033] 由于多相催化部分气相氧化为典型的显著放热反应,而反应热传递至至少一种热交换介质的速率有限,因此反应气混合物在反应性地通过固定催化剂床过程中的温度通常不同于围绕在反应管外固定催化剂床周围流动的流体热交换介质的温度。其典型地高于通向相应反应区(温度区)的热交换介质的入口温度 T_H^{in},并且一般沿反应区经过一个绝对最大值(热点最大值)或自绝对最大值下降(适当时通过另外的相对最大值)。这些反应温度(反应气混合物温度的)的最大值典型地被称为所谓的“热点温度(hotspot temperature)”。

[0034] 因此,热点温度具有特别重要的意义,因为当反应管中反应温度升高时(在特定点处固定催化剂床的温度大体对应于反应气混合物的温度),固定催化剂床的不可逆老化过程也以提高的速率进行,导致固定催化剂床加速失活。

[0035] 就此而言,从现有技术中已知可在小心操作的情况下于已装入固定催化剂床的管束反应器的反应管中进行相对长时间的多相催化部分气相氧化(最多达数年)而无需更新(新装填)反应管中的固定催化剂床(参见如 DE-A 10 350 822、DE-A 10 2004 025 445、EP-A 1734 030 及上述文献所引用的现有技术)。固定催化剂床的不可逆失活通常通过升高 T_H^{in} 和/或提高反应管中的工作压力而在其他方面基本无变化的操作条件下来抵消(参见如 EP-A 11 06 598、DE-A 10 351 269、EP-A 1734 030、EP-A 990 636、DE-A 10 2004 025 445)。这些措施使目标产物的时空产率在更长的操作时间内得以维持。然而,它们会导致固定催化剂床老化过程的进一步加速(催化剂内特别的老化过程,其使老化进行得例如更快)。一旦达到 T_H^{in} 最大值,就必须最终完全更换固定催化剂床(参见如 DE-A 10 232 748、EP-A 11 06 598 和 DE-A 10 2007 010 422)。

[0036] 然而,这样完全更换的一个缺点在于它是相当麻烦的。目标产物的制备过程必须中断很长时间,并且催化剂制备成本也相当可观。

[0037] 因此,依然需要有助于使管束反应器中固定催化剂床的寿命尽可能长的方法。

[0038] 已指出,上述情形在小心操作的情况下有可能一定程度地实现。小心操作在现有技术中被理解为是指,在可能的情况下操作管束反应器,总体上使得在单个的反应管内,沿着该单个反应管尽可能地实现均一的反应状态以及由此导致的非常均一的反应温度(反应混合物的温度和固定催化剂床的温度)分布。

[0039] 就此而言,EP-A 14 71 046、DE-A 20 2006 014 116 U1 和 WO03/059857 建议在反应管构建非常均一的管束反应器中进行有机原料化合物的多相催化部分气相氧化。

[0040] 按照 JP-A 2006-142288 的教导,反应管的内表面还应当具有非常低的表面粗糙度,以便确保固定催化剂床非常均匀地装填在反应管中。

[0041] 这种用相同的固定催化剂床非常均匀地装填反应管的作法,还被建议在文献 US-A 4,701,101、EP-A 14 66 883、WO 03/057653、US-A 2006/245992、US-A 2002/136678、WO 2005/051532、WO 03/076373 和 JP-A 2004/195273 中。

[0042] 同时,相当普遍地尝试了在多相催化气相反应中使输送反应气所需的能量降到最小。作为达成此目的的一种措施,优选使用环状成形催化剂体(annular shaped catalyst

body）来构造固定催化剂床，因为它们可使反应气在通过固定催化剂床过程中的压降特别地低（参见如WO2005/03039）。环状成形催化剂体的另外一个优势通常在于能够减少扩散路径、以及由此可导致在许多情况下目标产物产率的提高。

[0043] 最简单的情况是，该环状成形催化剂体仅由催化活性组合物组成，所述组合物如果合适可用惰性材料（例如，其多数情况下是出于增强的原因而加入）稀释（如果合适，还可存在成形助剂；例如石墨）。这样的环状成形催化剂体通常被称为环状无载体催化剂。

[0044] 然而，环状无载体催化剂的一个缺点在于它们通常在填充入反应管中时机械稳定性并非完全令人满意。尽管这可以通过增加其壁厚来改善，但壁厚较大的不利方面在于伴随有向反应区外扩散的路径增长的问题，这会促使随后发生不想要的反应以及由此降低目标产物的选择性。

[0045] 解决无载体催化剂环中存在的所需机械稳定性（壁强度增加）与对向反应区外扩散的路径的限制（壁强度降低）之间的矛盾、同时维持其他特别有利的环几何特性的一个途径由环状涂层催化剂（annular coated catalyst）带来。这是由环状（机械上特别稳定）成形载体（无催化活性）和涂敷在其表面的催化活性组合物（活性组合物）构成的环状成形催化剂体，其中所述环状成形载体总体上对气相部分氧化呈惰性。

[0046] 其例如可通过用一般为液体的粘合剂将细碎的活性组合物涂布于环状成形载体（一般由无催化活性（常常为氧化的（例如难于燃烧））材料构成；由惰性材料构成）来制备。或者（或与细碎的前体组合物混合），也可用一般为液体的粘合剂使活性组合物的细碎的前体组合物涂布于成形载体，向活性环状成形催化剂体的转化可通过随后的（例如氧化和/或还原）热处理来完成（如果合适在含分子氧的气氛中）。涂布最简单地可通过例如借助液体粘合剂使惰性环状成形载体（或简称为“载体”）表面润湿、然后在润湿表面粘附上细碎的（粉状）活性组合物或细碎的（粉状）前体组合物来完成。随后，在环状涂层催化剂准备装填入反应管之前，通常使至少一部分的液体粘合剂（一般在热作用下）挥发（可例如在反应管内进行进一步的热处理（例如为了除去残余粘合剂［参见如DE-A102005010645］））。或者，也可将细碎的活性组合物和/或细碎的前体组合物的悬浮液喷在环状成形载体上。

[0047] 除了用细碎的活性组合物或细碎的前体组合物涂布总体上呈惰性的环状成形载体外，多数情况下也可用催化活性物质的溶液（分子溶液和/或胶体溶液）或前体物质的溶液浸渍环状成形载体，然后可蒸发溶剂，接着如果合适可进行化学还原和/或热处理（如果合适在含分子氧的气氛下）。这样获得的环状成形催化剂体在文献中也常被称为负载催化剂（supported catalyst）或浸渍催化剂（impregnated catalyst）。然而，在本文中，它们也同样包括在术语“涂层催化剂”中。

[0048] 适合作为多相催化部分气相氧化的催化剂的环状涂层催化剂的制备方法记载于，例如文献DE-A 290 9671、EP-A 714 700、德国申请102007017080.9、WO 2004/108267、DE 10 2005 010 645 A1、DE-A 103 13 209、DE-A 103 25 488、DE-A 103 60 058、DE-A 103 51 269、DE-A 103 50 822、WO 2007/009922、DE-A 100 49 873、德国申请102007010422.9、DE-A 40 06 935、DE-A 198 23 275、DE-A 19839 001、DE-A 198 23 262、DE-A 103 44 844、US2006/0205978和EP-A758562、及这些文献所引用的现有技术中。

[0049] 环状涂层催化剂制备中一种不希望的但却通常不能完全避免的副产物，是形成环状涂层催化剂的粘附对。这是两个彼此紧紧粘连的涂层催化剂环。它们的形成从根本上归

因于在涂层催化剂制备中常用于将活性组合物涂料涂在环状载体上的通常为液体的粘合剂，该粘合剂不但将活性组合物和成形载体粘在一起，还在有限的程度上不合需要地将两个环状涂层催化剂粘在一起。此粘附对的形成本质上限为两种类型：a) 熔合粘附对、和 b) 串联粘附对。

[0050] 在熔合粘附对中，两个环状涂层催化剂(环状涂层催化剂的几何特征为 E×I×H (外径 × 内径 × 高))通过它们的圆柱形壳体(外壁)基本在整个高度 H 上彼此粘在一起。其基本在相同的高度彼此并排倚靠地彼此粘连(外表面彼此粘连)。

[0051] 在串联粘附对中，两个环状涂层催化剂通过其在顶部和底部界定该特定涂层催化剂环的环状横截面彼此粘在一起。一个涂层催化剂环的上环表面粘(粘贴)在另一个涂层催化剂环的下环表面。如此，有效形成这样一种涂层催化剂超级环，其外径 E 和内径 I 与构成该超级环的两个涂层催化剂环的相同，但是高度为 2H。

[0052] 串联粘附对的形成在环状涂层催化剂制备中基本上不可避免，而熔合粘附对在环状涂层催化剂制备中的形成基本(特别)发生在 H 至少 >0.5E 时。

[0053] 总体上，一种环状涂层催化剂生产填料的制备中，形成的涂层催化剂环的粘附对的总量 M，基于该生产填料的总重量计，为≤ 5 重量 %。通常，以相同的基准计，M 甚至≤ 4 重量 %、或≤ 3 重量 %、或≤ 2 重量 %、或≤ 1 重量 %。在小心制备环状涂层催化剂时，以相同的基准计，M 甚至可≤ 0.8 重量 %、或≤ 0.5 重量 %、或≤ 0.3 重量 %、≤ 0.2 重量 %、或≤ 0.1 重量 %。然而，以相同的基准计，M 一般 >0、通常≥ 0.005 重量 %、甚至常常≥ 0.01 重量 %。

[0054] 如上所述，由于形成的涂层催化剂环粘附对的量相对较低，在用环状涂层催化剂生产填料构造管束反应器反应管中的固定催化剂床时，并未对其存在有较多的关注。

[0055] 然而，申请人在对用环状涂层催化剂构造管束反应器的反应管中的固定催化剂床进行非常仔细的研究后发现，当涂层催化剂环粘附对位于管束反应器的反应管中固定催化剂床上一个不利的位置时，该反应管中的热点温度可仅仅因为固定催化剂床中存在单独一个涂层催化剂环粘附对即可察觉地增加。

[0056] 然而，热点温度升高即意味着反应管中相应的固定催化剂床装料的老化加速。为了相对于管束反应器中进行的多相催化部分气相氧化的目标产物所需的时空产率，至少暂时地补偿该加速老化过程，需要加速升高至少一种热交换介质的 T_H^{in}，这反过来又会导致上述老化过程另外的加速。最终的总效果为，管束反应器的固定催化剂床装料的寿命缩短，而这基于上述原因是不希望的。

[0057] 一个(或更多)涂层催化剂环的粘附的存在特别是在热管的固定催化剂床中是不利的。在管束反应器内如上所述作为所有工作管代表的热管中，其反应温度分布构成了对管束反应器整体操作进行控制(例如，控制固定催化剂床的反应气负载量、控制反应气混合物的组成、设定具体的 T_H^{in} 等等)的基础。

[0058] 一般，出于安全的考虑，对整体操作的控制针对那些操作数据处于最边界的热管。当这些操作数据由于相应热管的固定催化剂床中存在涂层催化剂环粘附对、而仅能在有限的程度上代表相应工作管的操作数据时，这通常会导致整个管束反应器不能以其最优的操作状态工作的结果。

[0059] 在上述背景之下，本发明的一个目的是提供一种改进的用固定催化剂床装填管束反应器的反应管的方法，所述固定催化剂床适合进行有机原料化合物的多相催化部分气相

氧化、并用环状涂层催化剂构造，所述方法在最坏的情况下也具有降低的上述现有技术方法的缺点。

[0060] 因此，已发现一种将从环状涂层催化剂 K 的至少一种生产填料中取出的部分导入管束反应器的反应管、以便用固定催化剂床装填该反应管的方法——所述固定催化剂床适合进行有机原料化合物的多相催化部分气相氧化；所述方法包括，在从至少一种生产填料中取出一部分之前和 / 或取出后并在将取出的部分导入反应管之前，至少部分地从所述至少一种生产填料和 / 或取出的部分中去除在环状涂层催化剂 K 的至少一种生产填料的制备中形成的环状涂层催化剂 K 的粘附对。

[0061] 根据本发明有利地，在从环状涂层催化剂 K 的至少一种生产填料中取出一部分之前，其制备过程中形成的涂层催化剂 K 粘附对，基于由于至少一种生产填料的制备而存在的涂层催化剂环粘附对的总含量（总量）计，从至少一种生产填料中去除至少 20 重量 %、优选至少 30 重量 %、更优选至少 40 重量 %、最优选至少 50 重量 %。甚至更优地，在本发明的方法中，在从环状涂层催化剂 K 的至少一种生产填料中取出一部分之前，其制备过程中所形成的涂层催化剂 K 粘附对，基于由于至少一种生产填料的制备而存在的涂层催化剂环粘附对的总含量（总量）计，被去除至少 60 重量或至少 70 重量 %，优选至少 80 重量 % 或至少 90 重量 %，更优选至少 95 重量 % 或至少 98 重量 %，最优选 100 重量 %。

[0062] 应理解，本发明也可只在从环状涂层催化剂 K 的至少一种生产填料中取出一部分之后（或另外在此之后）、并在将该部分导入反应管前，取出（去除）由于制备而在该取出部分中存在的涂层催化剂环粘附对，基于取出部分中其存在的总量计，被取出量为至少 20 重量 %、或至少 30 重量 %、或至少 40 重量 %、或至少 50 重量 %、或至少 60 重量 %、或至少 70 重量 %、或至少 80 重量 %、或至少 90 重量 %、或至少 95 重量 %、最优选 100 重量 %。

[0063] 原则上，在多相催化部分气相氧化中，每单个反应管中的固定催化剂床可仅由各自从环状涂层催化剂 K 的至少一种生产填料中取出的、基本同尺寸的部分构成。

[0064] 然而，应理解，在反应管的整个长度上，固定催化剂床也可由多种（即至少两种）彼此区分的类型 S^i 的几何成形催化剂体的均匀混合物或由几何成形催化剂体与几何成形惰性体的均匀混合物构成（即，该混合物可由至少两种彼此区分的类型的几何成形催化剂体构成、或由单独一种几何成形催化剂体和单独一种几何成形惰性体构成、或由至少两种彼此区分的类型的几何成形催化剂体和单独一种几何成形惰性体构成、或由至少两种彼此区分的类型的几何成形催化剂体和至少两种彼此区分的类型的几何成形惰性体构成）。

[0065] 这些彼此不同的类型 S^i 中，如果合适，可仅存在一种本发明相关的环状涂层催化剂 K。彼此不同类型 S^i 的可能的区分特征为几何特征的类型、活性组合物的类型、载体材料的类型、等等。

[0066] 原则上，对几何成形惰性体（其目的在于稀释固定催化剂床中的几何成形催化剂体，并以此限制在反应气混合物流经时反应管内固定催化剂床中的局部的散热）适用的材料，也就是那些适用于制备涂层催化剂用惰性（例如环状）成形载体的材料——其基本不介入气相部分氧化。

[0067] 此处，后种说法总体上是指，当反应气混合物在相同的反应条件下被引导通过仅装填有惰性成形载体（惰性成形稀释体）的反应管时，待氧化的有机原料化合物的转化率 ≤ 5mol%、通常 ≤ 2mol%。

[0068] 对于多种多相催化部分气相氧化用的几何成形载体或惰性成形稀释体而言适用的惰性材料为，例如多孔或无孔氧化铝、二氧化硅(或一般称为氧化硅)、二氧化钛、氧化锆、碳化硅或诸如硅酸镁或硅酸铝等硅酸盐(例如来自 CeramTec 的 C220 滑石)，以及金属例如不锈钢或铝(参见如 US2006/0205978)。

[0069] 原则上，所有的惰性成形载体也都适合作为稀释固定催化剂床中几何成形催化剂体用的几何成形惰性体。

[0070] 如上所述，这样的稀释可以使固定催化剂床的体积比活度(volume-specific activity)被特别地调整至满足具体的多相催化部分气相氧化的要求。

[0071] 对应于上文的均一化混合物中，几何成形惰性体和几何成形催化剂体优选具有相同的几何形状或至少具有类似的几何形状。

[0072] 表述“均一化混合物”是指已采取措施使类型彼此不同的几何成形体(或一种类型中不同的最长尺寸)相互混合均匀。理想地，沿整个纵向区段的均匀混合达到统计学上的平均，对于特定的单个类型也是如此。

[0073] 然而，多数情况下，装填有(或填充有)一个固定催化剂床的反应管也可由多个彼此区分的纵向区段(固定催化剂床(纵向)区段、催化剂床区段)构成，其中一个安装在另一个之上(连续)。此时，各单独的纵向区段，可如已在对反应管在其整个反应管长度上的均匀装填进行具体描述时所提到的一般，在其整个长度上均匀构造。在从一种本质上均匀的床区段过渡至下一个本质上均匀的床区段时，床的构造(组成)通常突然变化。沿着单个的反应管，这会导致固定催化剂床区段具有不均匀的结构。其也被称为反应管的结构化填充(或装填)。

[0074] 在反应管的起点(在反应气流经反应管的流动方向上观察)和 / 或终点处，固定催化剂床常常终止于几何成形惰性体的单独床。这样的单独的惰性床通常不包括在固定催化剂床中。

[0075] 从应用角度而言适当地，在进行反应管的结构化填充时，按照 DE-A102004023249 的教导，本质上均匀的床区段的内含物将提前以均一化的形式获得，并被直接装成一个床区段部分。当环状涂层催化剂 K 为这样一个提前装好的床区段部分的组成部分时，它们作为相应的床区段部分的一部分按照本发明被导入反应管中。换言之，为了预先制作该床区段部分，环状涂层催化剂 K 的至少一种生产填料(优选按照本发明)，一旦其制备过程中形成并因此而存在的涂层催化剂环的粘附对至少部分地以本发明的方式被从中去除，所需的部分即被取出并与床区段部分的其他几何成形体均一化，得到的几何成形体的均一化混合物被导入包装中，由此得到的包装在用所需固定催化剂床装填反应管时被倒空至反应管。换言之，本发明的将从环状涂层催化剂 K 的至少一种填料中取出的部分导入管束反应器的反应管中的操作，并不一定要单独进行，而是也可以与其他几何成形体的均一化混合物实现(应理解，粘附对也可仅在从至少一种生产填料中取出一部分之后去除)。

[0076] 一般，将结构化固定催化剂床对反应管的填充设计成，可使固定催化剂床的体积比活度在固定催化剂床的流动方向上增加。

[0077] 这可简单地借助于例如由彼此不同的纵向区段构成的固定催化剂床而实现，所述区段的彼此不同之处仅在于一种类型的环状涂层催化剂 K 用不同比例的仅一种成形惰性体稀释。在反应气的流动方向上，用成形惰性体稀释的程度降低，并且流动方向上的最后一

个固定催化剂床的纵向区段常常仅由环状涂层催化剂 K 构成。

[0078] 然而，固定催化剂床的体积比活度在反应气流动方向上的增加，也可借助于各自仅由一种环状涂层催化剂构成的单个固定催化剂床纵向区段实现，彼此不同的涂层催化剂的环几何特征通常基本相同，但活性组合物由于不同的元素组成而彼此不同，前提是各自使用的活性组合物的催化活性在反应气混合物流动方向上是增加的。当在其他方面相同的反应条件下（即相同的反应气混合物组成、相同的固定催化剂床填料的反应气混合物负载量、相同的热载体入口温度、及相同的热载体流动状况）如在反应管的相应纵向区段中一样连续地装填反应管时，反应管的固定催化剂床填料的本质上均匀的纵向区段的体积比活度通常增加，结果使得待经部分氧化的有机原料化合物的转化率提高。

[0079] 为实现多相催化部分气相氧化而用环状涂层催化剂对反应管进行结构化填充、同时使体积比活度在反应气混合物流动方向上增加的例子，公开于例如文献 EP-A 173 4030、DE-A 19823262、DE-A 19823275、德国申请 102007010422.9、EP-A1734030 和德国申请 102007019597.6 中。

[0080] 当导入反应管的固定催化剂床以重量计至少 20%、或至少 30%、或至少 40%、或至少 50%、或至少 60%、或至少 70%、或至少 80%、或至少 90%、或至少 95%、或 100% 由环状涂层催化剂构成时，本发明的方法特别实用。

[0081] 按照本发明优选地，将存在于反应管中的至少 20 重量 %、优选至少 40 重量 %、更优选至少 60 重量 %、甚至更优选至少 80 重量 %、最优是全部的环状涂层催化剂通过本发明的方法导入反应管中。

[0082] 按照本发明有利地，通过本发明方法导入反应管的环状涂层催化剂尤其是，从反应气混合物的流动方向上来看，置于固定催化剂床（填料）总长度开头的 80%、或开头 60%、或开头 40%、或开头 20% 的反应管中固定催化剂床的催化剂。

[0083] 原则上，特别是当反应管已用本发明的方式装填有固定催化剂床时，本文中所有对有机原料化合物的多相催化部分气相氧化及其在管束反应器的反应管中固定催化剂床上的行为所作的描述都适用。

[0084] 这些多相催化部分气相氧化中，反应气输入混合物的蒸汽含量原则上可以是 0（等于零）。

[0085] 然而，通常地，这些多相催化部分气相氧化中反应气输入混合物的蒸汽含量通常 >0 体积 %。反应气输入混合物的蒸汽含量常常为 ≥ 0.1 至 60 体积 %、或 ≥ 0.2 至 50 体积 %、或 ≥ 0.3 至 40 体积 %、或 ≥ 0.4 至 30 体积 %、或 ≥ 0.5 至 25 体积 %、或 ≥ 0.75 至 20 体积 %、或 ≥ 1 至 15 体积 %、或 ≥ 2 至 10 体积 %。由于比热容相对较高，蒸汽一般来说是一种对于有机原料化合物的多相催化部分气相氧化而言优良的惰性稀释气体，并在许多情况下对催化活性具有有益的效果。

[0086] 多相催化部分气相氧化的反应气输入混合物中所需的分子氧的有用来源包括空气、纯分子氧、分子氧耗尽的空气（air depleted in molecular oxygen）或其他惰性气体与分子氧的混合物。

[0087] 本发明方法适用的多相催化部分气相氧化（也即，尤其是本文中所描述的所有多相催化部分气相氧化）中，反应气输入混合物中的待经多相催化部分气相氧化的有机原料化合物的含量，可以最高达 50 体积 % 或更高。

[0088] 该含量常常为≥ 2 至 20 体积 %、或≥ 4 至 12 体积 %。

[0089] 当反应气输入混合物包含的分子氧量基于所要进行的部分氧化计低于化学计量时，反应气输入混合物中过量的待经部分氧化的有机原料化合物原则上可起到惰性稀释气体的作用。当反应气输入混合物包含的分子氧基于部分氧化计为高于化学计量时，就应用而言适当地，应将其含量选择为使反应气输入混合物的组成不在爆炸组成范围内。

[0090] 然而，应理解，反应气输入混合物的组成也可在爆炸组成范围内，例如由邻二甲苯和 / 或萘制备邻苯二甲酸酐时通常如此。

[0091] 由于催化剂寿命很长，本发明方法适用的多相催化部分气相氧化的反应气输入混合物中分子氧的比例一般可优选地选择为使气相部分氧化的产物气混合物中仍然包含过量分子氧(例如直至 3 体积 %)。

[0092] 在本发明相关的气相部分氧化中，反应管周围空间内加热介质(至少一种热交换介质(优选液体热交换介质))的体积流速通常为，使至少一种热交换介质自其进入管束反应器的入口点至其离开管束反应器的出口点的温度上升(由部分氧化的放热所致)为≥ 0 至 15℃、或≥ 0 至 10℃、常常为≥ 2 至 8℃、优选≥ 3 至 6℃。

[0093] 在本发明相关的气相部分氧化中，固定催化剂床对待经部分氧化的有机原料化合物的负载量一般为≥ 501(STP)/l. h、通常≥ 751(STP)/l • h、多数情况下≥ 1001(STP)/l • h。然而，该负载量≤ 6001(STP)/l • h。

[0094] 在本发明相关的气相部分氧化中，固定催化剂床对反应气输入混合物的负载量常常为≥ 15001(STP)/l •h、或≥ 20001(STP)/l •h、或≥ 25001(STP)/l •h、或≥ 30001(STP)/l • h、或≥ 40001(STP)/l • h。然而，上述多相催化部分气相氧化中的负载量一般≤ 60001(STP)/l • h、或≤ 50001(STP)/l • h。在本发明相关的气相部分氧化中，待经部分氧化的有机原料化合物的转化率典型地≥ 50mol%、常常≥ 70mol%、多数情况下≥ 80mol%、经常≥ 90mol%（以反应气混合物单次经过固定催化剂床计）。目标产物生成选择性典型地≥ 70mol%、常常≥ 80mol%、且多数情况下≥ 90mol%。

[0095] 另外，本发明相关的多相催化气相部分氧化的边界条件，从应用角度而言适当地，通常总体上选择为使管束反应器的单个反应区(温度区)内反应气混合物的热点温度与该温度区特定的伴随 T_H^{in} 之间的温差通常不超过 100℃——甚至在长期运行中。在放热不如此明显的部分氧化中，该温差——甚至在长期运行中——常常≤ 80℃或≤ 70℃，并且多数情况为 20 至 70℃或至 50℃；该温差——甚至在长期运行中——优选较低。

[0096] 而且，上述边界条件典型地被选择为使“峰值对盐温度敏感度(peak-to-salt temperature sensitivity)”(参见EP-A1106598中的定义)——尤其也是在长期运行中——≤ 9℃、但也可≤ 7℃、或≤ 5℃、或≤ 3℃。除了其他因素，这尤其考虑了下述事实，即，至少一种热交换介质的温度从管束反应器的整个横截面上来看通常并非完全均匀的(均一)、而是稍有梯度。

[0097] 按照本发明，待导入反应管的涂层催化剂 K 的环状成形载体的外径 E 典型地为 4 至 10mm，伴随的高度(长度)为 2 至 10mm，其壁厚一般为 1 至 4mm。

[0098] 此环状成形载体的外径 E 优选为 4 至 8mm、壁厚 1 至 2mm、高 H 为 3 至 7mm。

[0099] 按照本发明，特别通常采用的待导入的涂层催化剂 K 的环状成形载体的几何形状为环几何形状(E (外径) ×I (内径) ×H (高)) 8mm×5mm×6mm、以及 7mm×4mm×7mm、

7mm×4mm×4mm 和 7mm×4mm×3mm。

[0100] 涂敷于环状成形载体的活性组合物涂层的厚度一般为 10 至 3000 或至 1000 μm、优选 10 至 500 μm、常常为 100 至 500 μm、且多数情况下为 200 至 300 μm。

[0101] 对于涂层催化剂 K 而言，涂敷于环状成形载体的催化活性组合物一般为至少一种多元素氧化物（常常为至少一种金属氧化物）、或包含至少一种多元素氧化物（例如多金属氧化物）的组合物。

[0102] 原则上，术语“多元素氧化物”在本文中是指催化活性氧化物组合物除氧之外还包括至少两种另外不同的元素。特别常常地，所用的催化活性多元素氧化物具有至少两种金属元素、尤其是至少两种过渡金属元素。这时，可提及多元素氧化物组合物。一般来说，催化活性多元素氧化物组合物并不是其元素组分的氧化物的简单的物理混合物，而是这些元素的复杂的聚合化合物的非均相混合物。然而，原则上，适用的催化活性多元素氧化物组合物也包括其元素组分的氧化物的简单的物理混合物（例如细碎的元素氧化物的附聚物）（例如对于由邻二甲苯和 / 或萘制备邻苯二甲酸酐用的环状涂层催化剂 K 而言），这就是为何本文中的上位术语“多元素氧化物组合物”意欲包括这样的混合物（附聚物）的原因。

[0103] 多数情况下，所述至少一种催化活性多元素氧化物为包含以下元素的多元素氧化物：

[0104] a) 元素 Mo、Fe 和 Bi，或

[0105] b) 元素 Mo 和 V，或

[0106] c) 元素 V 和另外的 P 和 / 或 Ti。

[0107] 另外，本发明适用的待导入反应管的涂层催化剂还可以是在氧化的环状成形载体上包含有元素银作为活性组合物的涂层催化剂。

[0108] 从环状涂层催化剂 K 的至少一种生产填料中去除该至少一种生产填料制备过程中形成的环状涂层催化剂 K 粘附对的操作，最简单地可通过手工进行，也即，通过手工分拣进行。或者，该去除操作也可通过风筛法（wind sifting）进行，其中重量不同的涂层催化剂 K 和它们的粘附对被采出。

[0109] 例如，可使全部或部分的至少一种生产填料经过一个仅开放为允许单个涂层催化剂环 K 通过的锁（检测例如可借助光学方法进行）。随后，当锁被粘附对堵住时，其被适当导向的气流（例如空气流）吹走（即锁入口通过吹扫被打开）。通过锁之后，便可将环状涂层催化剂 K 取出用以导入生产管。

[0110] 然而，从应用角度而言特别有利地，去除环状涂层催化剂 K 的至少一种生产填料制备过程中形成的环状涂层催化剂 K 的粘附对通过筛选法进行。在该方法中，残留的筛剩余物（也被称为“筛上料”）通常基本上为粘附对（以及环状涂层催化剂 K 制备过程中形成的任何其他的复合环状涂层催化剂 K），而通过筛的物质（也被称为“筛底料”）通常基本上包含环状涂层催化剂 K。

[0111] 根据申请人的研究结果，当对于环状几何形状 E×I×H 的涂层催化剂 K（E= 外径、I= 内径、H= 高）而言关系式 $H \leq 0.5 \cdot E$ 成立时，该环状涂层催化剂 K 制备中生成的涂层催化剂环熔合粘附对，相比于形成的涂层催化剂环串联粘附对，在对于大多数常规粘合剂的情形下，一般数量上可忽略。

[0112] 在此背景下，对于本发明的从上述环状涂层催化剂 K 的至少一种生产填料中（或

从其取出部分中）去除粘附对的操作而言，一种推荐的筛选方法为借助筛孔为 O_1 的筛的方法，其中此筛孔的连续轮廓内可内切一个侧边 L 和 C 的矩形 R，前提是 M_1，

[0113] $L>E \geqslant 2H>C>H$，

[0114] 但不具有前提 M_1^*，

[0115] $L>C \geqslant 2H$。

[0116] 优选地，对于上述环状涂层催化剂 K 而言，一种推荐的筛选方法为借助筛孔为 O_2 的筛的方法，其中此筛孔的连续轮廓内可内切一个侧边 L 和 C 的矩形 R，前提是 M_2，

[0117] $L>E \geqslant 2H>1.75H \geqslant C \geqslant 1.25H$，

[0118] 但不具有前提 M_2^*，

[0119] $L>C>1.75H$。

[0120] 按照本发明有利地，对于筛孔 O_1 和筛孔 O_2 而言，$L \geqslant 1.05 \cdot E$、较佳为 $\geqslant 1.1 \cdot E$、优选 $\geqslant 1.25 \cdot E$、更优选 $\geqslant 1.5 \cdot E$、最优选 $\geqslant 1.75 \cdot E$。

[0121] 原则上，对于筛孔 O_1 和筛孔 O_2，可以为 $L \geqslant 2E$ 或 $\geqslant 2.5 \cdot E$。但对于筛孔 O_1 和筛孔 O_2 而言，经常 $L \leqslant 20 \cdot E$、多数情况下 $\leqslant 15 \cdot E$、常常是 $\leqslant 10 \cdot E$、且通常 $\leqslant 5 \cdot E$。然而，该长度限制常常是由于第二特征（例如筛出色的机械稳定性）而引起的，并非是因为所需的筛选作用。

[0122] 在上述情况中，当另外需要筛除熔合粘附对时，对前提 M_1 需满足以下条件：

[0123] $2E>L>E \geqslant 2H>C>H$，

[0124] 优选甚至满足：

[0125] $1.9E>L>E \geqslant 2H>C>H$，

[0126] 并且对前提 M_2 需对应且可满足以下条件：

[0127] $2E>L>E \geqslant 2H>1.75H \geqslant C \geqslant 1.25H$，

[0128] 优选甚至满足：

[0129] $1.9E>L>E \geqslant 2H>1.75H \geqslant C \geqslant 1.25H$。

[0130] 从应用角度而言适当地，筛孔 O_1 的连续轮廓和筛孔 O_2 的连续轮廓均为侧边 L 和 C 的矩形（为简化，本文中常常将筛孔的连续轮廓的几何形式称为“筛孔的几何形式”），如图 1 所示。

[0131] 然而，应理解，筛孔 O_1 和筛孔 O_2 也可以是拉长的孔，如图 2 示例所示。

[0132] 该拉长孔的几何形状来源于侧边为 L 和 C 的相关矩形的几何形状的简化，其中将长为 C 的矩形边分别代之以直径为 C（孔宽）的半圆，半圆曲线指向矩形区域的外侧而获得。上述意义下的本发明适用的可行的筛孔（或其轮廓）的相对一般的形式通过图 3 示例示出。当然，上述意义下的本发明适用的另一种可行的筛孔（或其轮廓（如上所述，两种表述在本文中以等同的方式使用））为平行四边形，如图 4 示例所示。另外，上述意义下的本发明适用的另一种有用的筛孔轮廓来源于矩形轮廓，其中通过使该矩形的所有角或至少一些角圆化而获得。

[0133] 根据申请人的研究结果，当对于环状几何形状 $E \times I \times H$ 的环状涂层催化剂 K 而言关系式 $E \geqslant H>0.5 \cdot E$ 成立时，该环状涂层催化剂 K 制备中涂层催化剂环熔合粘附对的生成随着 H/E 比的上升而逐渐显著（与所用的粘合剂有关）。

[0134] 在此背景下，一种推荐的本发明从该（上述）环状涂层催化剂 K 的至少一种生产填

料中(或从其取出部分中)去除粘附对的方法为借助筛孔为 O_3 的筛的筛选方法,其中在此筛孔的连续轮廓内可内切一个侧边 L 和 C 的矩形 R,前提是 M_3,

[0135] L>E<2H>C>H,

[0136] 但不具有前提 M_3^*,

[0137] L ≥ C ≥ 2H。

[0138] 优选地,对于上述环状涂层催化剂 K 而言,一种推荐的方法为借助筛孔为 O_4 的筛的筛选方法,其中此筛孔的连续轮廓内可内切一个侧边 L 和 C 的矩形 R,前提是 M_4,

[0139] 2E>L>E<2H>C>H,

[0140] 但不具有前提 M_4^*,

[0141] L ≥ C ≥ 2H。

[0142] 更优选地,对于上述环状涂层催化剂 K 而言,一种推荐的方法为借助筛孔为 O_5 的筛的筛选方法,其中此筛孔的连续轮廓内可内切一个侧边 L 和 C 的矩形 R,前提是 M_5,

[0143] 2H>L>E<2H>C>H,

[0144] 但不具有前提 M_5^*,

[0145] L ≥ C ≥ 2H。

[0146] 按照本发明优选地,筛孔 O_3、O_4、O_5 中内切的矩形 R 为其特殊的形式——方形,此时 L=C。方形被发现尤其是对筛物料通过量(screen throughput)而言有益的。

[0147] 从应用角度而言适当地,筛孔 O_3、O_4、O_5 的连续轮廓也可各自为侧边 L 和 C 的矩形(优选其 L=C 时的特殊形式方形)。

[0148] 应理解,筛孔 O_3、O_4、O_5 也可为拉长的孔(其也可源于方形)。当然,平行四边形也是可行的轮廓,或者是所有角或至少一些角被圆化的矩形。

[0149] 原则上,本发明待使用的筛例如可具有多种不同类型的本发明可行的筛孔。然而,按照本发明有利地,本发明方法中使用的筛所具有的不同类型的满足本发明要求的筛孔不超过三种、一般不超过两种。然而,非常特别有利地,本发明待使用的筛仅具有一种类型的本发明的筛孔。

[0150] 本文中使用的术语“筛”与术语“筛板”同义。另外,本文中术语“筛”或“筛板”的使用,是在 EP-A1726358 第 5 栏、第 48-57 行所给定义的含义下。

[0151] 换言之,筛板可例如构造为栅格或网栅的形式、有孔薄片或有缝薄片(slotted sheet)的形式(即具有冲压、激光、水切或研磨形成的筛孔的薄片)或者筛织品的形式(由编织在一起的细丝构成,细丝可以是圆的或异型的)。

[0152] 原则上,对于本发明的筛选方法而言,有用的筛板类型还可以是 Aufbereitungs-Technik-No. 11/1960, 第 457-473 页或 Chem.-Ing.-Techn. 56(1984)No. 12, 第 897-907 页中具体描述的任何其他的筛板类型。应理解,对于本发明的筛选方法而言,也可使用“Sieben und Siebmaschinen, Wiley-VCH GmbH&Co. KGaA, Paul Schmidt et al (2003)”中具体描述的所有的筛板。

[0153] 栅格或网栅以及筛织品(二者均可确保高效率下获得以 $kg/m^3 \cdot h$ 表示的特别高的比筛输出(specific screen output)尤其是在筛板只具有一种本发明的矩形筛孔类型时是合适的。筛织品的一个示例性图解描述示于本文图 5 中。

[0154] 栅格或网栅的一个示例性图解描述示于本文图 6 中。

[0155] 本发明适用的任何筛孔(或筛孔轮廓)都可以简单的方式实现于有孔薄片或有缝薄片中。然而,本发明有利的有孔薄片或有缝薄片尤其是仅具有一种类型的矩形(或方形)筛孔(或其轮廓)或者具有拉长的孔形的筛孔(或其轮廓)。

[0156] 有孔薄片或有缝薄片的一个特别有利之处在于,本发明适用的筛孔的相对布局实际上可以任何方式实现。当有缝薄片仅具有一种类型的矩形(或方形)筛孔或拉长的孔形的筛孔时,本发明方法适用的有缝薄片中的布局尤其为按照图 7 的相互偏移的筛孔布局形式、按照图 8 的重叠偏移筛孔布局形式(其为本发明极特别优选的(出于稳定性等原因))、按照图 9 和 10 的直线筛孔布局形式、或按照图 11 的鱼骨状筛孔布局形式。有缝薄片的另一个优点在于,它们在产品转换时更容易清洗且不易被粘连的颗粒堵塞筛孔。它们通常还具有较高的机械稳定性。

[0157] 另外,本发明适用的有孔薄片筛(和有缝薄片筛)可如 DIN24041 所述构造。

[0158] 本发明适用的有孔薄片筛(和有缝薄片筛)的典型薄片厚度为 1 至 5mm、优选 1 至 3mm、更优选 2 至 3mm。

[0159] 按照本发明有利的有缝薄片筛板的开孔筛面积 F (有缝薄片筛板上所有筛孔的总(横截)面积),基于有缝薄片筛板的总面积计,典型地为 10 至 60%、优选 20 至 50%、更优选 30 至 50%。

[0160] 本发明适用的具有拉长孔且拉长孔按照图 7 相互偏移的薄片(本发明适用的具有拉长孔的筛板)可例如具有如下构造类型 :

[0161]

孔宽 C (mm)	长 L (mm)	距离 a (mm)	距离 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

[0163] 适用的材料尤其是钢(例如按照 DIN EN10025 或 DIN EN10088-1 的 DIN 材料 1.4541 或 1.4571 和 S185 钢(DIN 材料 1.0035))。

[0164] 本发明适用的具有拉长孔且拉长孔按照图 8 重叠偏移的筛可例如具有如下构造类型：

[0165]

孔宽 C（mm）	长 L（mm）	距离 a（mm）	距离 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

[0166] 一种适用的材料尤其是钢(例如 DIN 材料 1.4541 或 1.4571)。

[0167] 对于几何形状 E×I×H=7mm×4mm×3mm 的环状涂层催化剂 K 而言，适合进行本发明的涂层催化剂环粘附对筛除的筛为，例如，具有上述类型的拉长孔的筛(尤其是筛孔布局为重叠偏移时）——其中 C=5.50mm、L=14.1mm。

[0168] 薄片厚度可为例如 2.2mm。

[0169] 拉长孔之间的桥宽 a 从应用角度而言适当地为 4.0mm，且共同纵向直线上两个连续的拉长孔间的距离 b 有利地为 5.0mm。此时的开孔筛面积 F 为 36.5%。

[0170] 在进行本发明的筛除时，按照本发明有利地，被筛选物以平行于本发明筛孔的优先方向 L 通过本发明适用的筛板。相应地，被筛选物也以此应用方向施加于筛(筛板)。

[0171] 当本发明使用的筛板为具有冲压筛孔的有孔薄片时，冲压形成的毛刺一般被除去，且从应用角度适当地，使筛孔的轮廓圆整。筛板的整个厚度上，筛孔的截面通常基本恒定(即孔大致具有恒定的通道截面)。当冲压毛刺未除去时，其通常指向筛通道的方向。

[0172] 原则上，本发明的筛选方法中可通过筛板的圆形、椭圆形和 / 或线性振动运动使被筛选物运送过筛。因此，对于本发明的筛选方法而言，原则上可使用所有推荐的筛选机，例如 Chem.-Ing.-Tech.56(1984)No.12, 第 897-907 页、以及 Sieben und Siebmaschinen,Grundlagen und Anwendung[Screens and Screening Machines,Fundamentals and Use],Wiley VCH,Paul Schmidt(2003) 中推荐的。适合本发明筛选方法的还有文献 DE-A3520614、EP-A205089 和 DE-A3431337、以及 Aufbereitungstechnik42(2001)No.7, 第 345-348 页和 Aufbereitungstechnik41(2000)No.7, 第 325-329 页中记载的多层式样筛选机。

[0173] 一类适合进行本发明方法的筛选机为平面筛，其中被筛选物以被筛选物垫层的形式通过线性或圆形运动在筛(筛板)上滑动。固有的重量及与筛的摩擦力使得被筛选物垫层被剪切。优点为极低的反混，该反混通常具有负面影响。

[0174] 使用平面筛时筛表面的振动运动在其筛平面上实现。振动可以是线性的(来回)或圆形的(在第一种状况下，称为线性平面振动筛)。前一种状况中，运动可在输送方向上或输送方向的横向上进行。输送方向上进行线性振动运动的情况下，不对称的加速度——甚至

是在水平筛时——可导致被筛选物的纵向运送。

[0175] 圆形振动具有恒定保持最佳加速度的优点。应理解，本发明方法中也可采用线性振动器和圆形振动器相结合的方法。

[0176] 在圆形振动器中，水平循环运动通常通过齿轮马达产生。在线性振动器中，整个筛框架(其中筛板通常相当普通地安装)被反向旋转的不平衡块体设置成线性运动。线性振动器既可采用水平筛板也可采用倾斜筛板。在采用倾斜筛板时，被筛选物借助振动平面相对于筛板适当倾斜的倾斜度，按照抛物线的轨迹被向上同时向前抛出。倾斜角例如可以是 -3° 至 25° 。本发明优选 3° 至 4° 。本发明适用的例如为来自 Rhewurm GmbH, Remscheid, Germany 的线性振动筛。

[0177] 对于本发明的平面筛选操作而言，矩形筛选机通常优于圆形筛。这时，通常将矩形筛板放入同样为矩形的筛框架中。

[0178] 对于本发明的筛选去除有利地，可采用筛板一个位于另一个之上的方式，该方式惯常见于例如已描述的多层式样筛选机的情形中。

[0179] 在此情形中，按照本发明适当地，涂层催化剂环粘附环(及所有其他的复合涂层催化剂环)将作为最上层筛的筛剩余物至少部分地以本发明的方式去除。相反，所需的涂层催化剂环 K 和任何与涂层催化剂环 K 相比更为细碎的被筛选物组成成分，则通过最上层的筛板至下面的筛板。其筛孔可例如按照 US-A7,147,011 和 EP-A1726358 的教导，构造为使涂层催化剂环 K 形成筛剩余物(筛上料)、而被筛选物的细碎组成部分形成过筛的物质(筛底料)。或者，作为 US-A7147011 和 EP-A1726358 教导的替代方案，就几何形状为 E×I×H 且前提 E ≥ H 的环状涂层催化剂 K 而言且为了获得环状涂层催化剂 K 作为筛上料，也可将筛板的筛孔构造成使其连续的轮廓各自具有至少两个直线区段，其中该两个区段在至少一个长度 L^* 上彼此相对 C^* 距离——类似于侧边为 L^* 和 C^* 的矩形的两个平行边，前提是穿过筛孔轮廓上的一个轮廓点 P、至边长 C^* 的假想矩形侧边的每条平行线，不具有任何其他的位于轮廓上的自轮廓点 P 的距离 $>C^*$ 的点，并且同时满足关系式 $L^*>E \geq H>C^* \geq (E-I)2$。

[0180] 对于筛板连续布置的情况，圆形筛和矩形筛均可采用。振动运动优选设计成使筛剩余物在每种状况下运送到圆形筛或矩形筛的边界并在此处排出。

[0181] 在本发明采用已描述的多层式样筛选机时，有利地采用 Mogensen Sizer®。

[0182] Mogensen- 系统(例如适合本发明去除操作的“SZ0534”型的一种，04711 机上，建于 1997 年)由至少两个通常倾斜情况不同的筛板构成，其中筛板一个布置在另一个之上，并且筛孔在向下的方向上递减而倾斜角(相对于水平方向)递增。一般，倾斜角为 5 至 30° 。为了满足本发明的要求，使用具有两个筛板的 Mogensen 筛分机通常足够。这两个筛板中的上筛板完成本发明的对粘附对的去除，而其下方的筛板可使环形涂层催化剂 K 从更为细碎的被筛选物组成成分中作为筛上料被去除。由于筛板(筛衬里)具有不同的倾斜度，它们的筛孔起到类似更小尺寸筛孔的作用。因此，与平筛相比，可将筛孔选择成具有相对更大的尺寸而获得基本一样好的分离效果，这可使比筛输出(specific screen output)得以提高。Mogensen 筛分机的一个特征在于被筛选物开始时是松散的，然后以自由落体的形式近乎垂直地通过单个筛板。获得的粗成分各自收集在筛分机的出口处，并通过隶属于出口的出口短管导出筛分机。Mogensen 筛分机的详细细节可参见例如 Aufbereitungstechnik42(2001)No.7, 第 345-348 页 和 Aufbereitungstechnik41(2000)No.7, 第

325-329 页及其所引用的文献，以及 DE-A3520614、EP-A205089 和 DE-A3431337。

[0183] 在制备环状几何形状为 E×I×H=8mm×5mm×6mm 的环状涂层催化剂 K 时，本发明的粘附对去除可使用例如 SZ0534 型（04711 机）双层 Mogensen 筛分机——其中两个筛板为矩形（例如长 1340mm、宽 490mm）。两个筛板的间距在竖直方向上，例如最大值为 130mm。所用的筛，作为本发明适合的，为如图 5 的筛织品，但上筛板的筛孔为方形（上筛板的筛孔的轮廓几何形状有利地为 10mm×10mm 且下筛板筛孔的轮廓几何形状有利地为 6mm×130mm；钢丝编织厚度典型地为 1.5 至 1.7mm；上筛板相对于水平的倾斜度合适地为 10°，下筛板合适地为 20°；被筛选物的典型物料通过量为 300 至 350kg/h；后文中，这样的 Mogensen 筛分机也被称为“I 型 Mogensen 筛分机”）。

[0184] 当制备的环状涂层催化剂 K 的几何形状为 E×I×H=7mm×4mm×7mm 时，本发明的粘附对去除可使用相应构建的 Mogensen 筛分机。然而，上筛板筛孔的轮廓几何形状有利地为 8mm×8mm 且下筛板筛孔的轮廓几何形状有利地为 5mm×130mm。本文中这样的 Mogensen 筛分机被称为“II 型 Mogensen 筛分机”。

[0185] 然而，在借助 Mogensen 筛分机进行本发明的去除时，两个筛板之间并未引入筛选辅助物以使上筛板和下筛板持续地保持无粘连颗粒，在主要为水平筛表面的情况下，一般适合使用橡胶球撞击来达到此目的（参见 Chem.-Ing.Tech.56（1984）No.12, 第 902 页图 12）。该方法中，橡胶球被置于实际筛（筛板）下、距离 Z 为橡胶球直径 1.2-1.5 倍的一个空板上。橡胶球——甚至是在使用平面筛选机时——在筛选操作中（筛选过程中）自下对着筛跳跃并对其进行局部清洗。它们的弹性有利地使得它们基本不引起被筛选物发生任何的破裂。空板通常为一种优选具有方形孔的有孔薄片。每种情形下，空板的孔可使得过筛的物质可通过该孔。

[0186] 从应用角度而言有利地，筛板（“上平面”）和空板（“下平面”）具有相同的横截面积，并补充有四个高度为 Z 的侧壁，以形成可以简单的方式插入筛框架的立方形侧面插入物（框架高度超过插入的筛插入物通常约 10cm）。除橡胶球外，也可在筛选操作中借助布置在筛板之上和 / 或之下的平刷或滚刷来进行筛清洗。

[0187] 环状涂层催化剂 K 的制备和本发明的筛除操作既可空间上单独进行，也可空间上彼此直接合并进行。后者在例如按以下文献制备环状涂层催化剂 K 时是合适的：DE-A2909671、DE-A102005010645、EP-A714700、DE-A10325488、DE-A10360058、WO2004/108267 和德国申请 102007010422.9。

[0188] 在这些制备过程中，环状成形载体首先用液体粘合剂润湿，然后一层（涂层）上述细碎的组合物通过与细碎的干的催化活性组合物（例如多元素氧化物组合物）和 / 或催化活性组合物的细碎的干的前体组合物接触而粘附到润湿的环状成形载体的表面上，然后在热作用下至少部分地使液体粘合剂从涂敷有细碎组合物的环状成形载体上蒸发掉，并且通过热处理使涂层中存在的所有前体组合物都转化为活性组合物。本文中，此制备方法被称为“涂敷方法”。

[0189] 适用的液体粘合剂特别是 DE-A10 2005 010645 和 EP-A714700 中具体描述的所有的液体粘合剂。

[0190] 它们特别是包括无机和有机液体、以及无机和有机液体的混合物。

[0191] 实例包括水、一元醇（例如甲醇和乙醇）、多元醇（例如乙二醇和甘油）、上述一元醇

和多元醇的醚(例如乙醚、二丁醚和乙二醇二乙醚)、上述一元醇和多元醇的有机羧酸酯(例如乙酸乙酯)、有机羧酸本身(例如乙酸)、有机胺、有机酰胺、氨基醇(例如乙醇胺)、烃类(例如汽油)、无机盐的水溶液和/或有机醇溶液、有机脂肪酸的水溶液、单糖和寡糖的水溶液、上述液体的不同份数的混合物、以及聚合物溶液和聚合物分散体。

[0192] 优选的液体粘合剂为由 20 至 90 重量%的水和 10 至 80 重量%溶于水的有机化合物组成的溶液。待用作粘合剂的水溶液中的有机物比例优选为 10 至 50 重量%、更优选 20 至 30%。液体粘合剂的适合的有机成分特别是有机一元醇和有机多元醇,例如乙二醇、1,4- 丁二醇、1,6- 己二醇,有机一元羧酸或有机多元羧酸,例如丙酸、草酸、丙二酸、戊二酸和马来酸,氨基醇,例如乙醇胺或二乙醇胺,有机单官能酰胺或有机多官能酰胺,例如甲酰胺,或单糖和寡糖,例如葡萄糖、果糖、蔗糖或乳糖。这些溶液之所以可有利地为液体粘合剂,是因为它们一般既能润湿环状载体又能润湿待涂敷的细碎组合物。适用于环状成形载体的材料包括本文中提到的所有材料以及德国申请 102007010422.9、DE-A102005 010 645 和 EP-A714 700 中提到的所有材料。它们包括,尤其是氧化铝、二氧化硅、诸如粘土、高岭土、滑石、浮石、硅酸铝和硅酸镁等硅酸盐、碳化硅、二氧化锆和二氧化钛。

[0193] 有利地,环状成形载体的表面是粗糙的(如上述三篇文献中推荐),因为提高的表面粗糙度通常可使得涂敷在环状成形载体表面的活性组合物和/或前体组合物涂层的粘附强度增加。

[0194] 此外,载体材料优选是非孔的(基于载体体积计,孔的总体积≤ 1 体积%)。

[0195] 对于上述制备环状涂层催化剂 K 的方法的进行而言,一种合适的方法原理特别是使用各自所需的液体粘合剂的公开于 DE-A2909671(亦参见 EP-A714 700 和 DE-A10 2005 010 645)的原理。

[0196] 换言之,是将待涂敷的环状成形载体填充到优选倾斜的(倾斜角一般为 30 至 90°)旋转容器中(例如转盘或涂敷罐或涂敷筒)。为此有利的旋转容器尤其是来自 Freund IndustrialCo., Ltd, Tokyo (Japan) 的 Hi-Coater HCF-100 和来自 Gebrüder L ö dige Maschinenbau GmbH, Paderborn, Germany 的 Hi-Coater LH100。

[0197] 旋转容器将环状成形载体引导至两个计量设备之下,该两个计量设备以有利的距离连续布置。两个计量设备的第一个适当地对应于一个喷嘴,转盘(Hi-Coater)中滚动的环状成形载体通过该喷嘴以受控的方式被液体粘合剂润湿。第二个计量设备从应用角度适当地放置于喷出的液体粘合剂的雾化锥形之外,用来供应细碎的活性组合物(例如细碎的多元素氧化物活性组合物)和/或细碎的前体组合物(例如借助一振摇通道)。以受控方式润湿的环状成形载体吸收供应的细碎组合物(细碎粉末),其被环状成形载体外表面上的滚动运动压实,以形成粘贴涂层(这样的压实运动并不发生在环状成形载体的内圆周上,因此该内圆周基本保持未涂敷)。

[0198] 如果需要,这样被基础涂布的环状成形载体可在随后的旋转过程中再次通过喷嘴,如此以受控的方式被润湿(如果合适可用另一种的液体粘合剂),以在进一步的运动过程中吸收另一层(任选不同的)细碎活性组合物和/或前体组合物,等等(一般不需要中间体干燥)。所用液体粘合剂的至少部分去除可例如按照 EP-A714 700 的教导或 DE-A10 2005 010 645 的教导通过最终热供应实现,例如通过热气体(如 N_2 或空气)的作用(它们通过空间上分别安装在转盘、涂敷罐或涂敷筒(总体称为旋转容器)上的构造成筛状的壁元件来供应

和去除)。

[0199] 对上述涂敷过程实施方案有重要意义的是,待涂布的环状成形载体的润湿是以受控方式施行的。简言之,这意味着支撑表面被适当地润湿以致其吸附了液体粘合剂,但在支撑表面上却不可见。当成形载体太过湿润时,细碎的活性组合物和/或前体组合物会附聚成单独的附聚物,而非粘附到表面上。关于此主题的更为详细的信息可见 DE-A2909671、EP-A714 700 和 DE-A10 2005 010 645。后一种情形对于最后至少部分地去除所用液体粘合剂而言尤其如此。这是因为所述方法的另一个优点在于,能够以相对受控的方式进行此项去除,例如通过蒸发和/或升华。最简单地,可如上所述通过适当温度(常常为 50 至 150℃)的热气体的作用来实现。这样的热气体作用能够使得进行完全干燥,或者可使得进行预干燥。然后,可例如在任何类型的干燥设备中(例如传送带干燥器)进行最终的干燥和/或直到在管束反应器的固定催化剂床中才进行最终干燥,如例如 DE-A10 2005 010 645 所推荐。

[0200] 至通过筛选进行本发明的粘附对去除的过渡区域可例如如下以简单的方式构造。位于旋转容器中的环状涂层催化剂的生产填料可经由一漏斗、通过开启一置于该漏斗之上的倒空盖而倒空。然后,该漏斗的卸料可继续直接地进入一相对于水平方向略微倾斜的(卸料)管中(倾斜角可例如为 -3° 至 25° ;优选 3° 至 5°)。

[0201] 卸料管的典型长度为 1200mm,内径例如为 100mm。另外,其被构造成为一个线性振动筛。为此,其包括有一个安装的筛板,该筛板在管的整个长度上延伸,并将管的内部分成上半段管(在该筛板之上)和下半段管(在该筛板之下)。由于旋转容器的翻滚运动,旋转容器中的生产填料倒空至该包含筛板的卸料管的上半段管中。

[0202] 在卸料管中,生产填料被运送至其终点(典型地 :每 30 分钟 80kg 涂层催化剂环)。在生产填料经过卸料管的路径中,本发明的粘附对去除借助卸料管的筛板实现。所需要的环状涂层催化剂 K 形成通过此筛的物质,而被去除的粘附对则在上半段管的末端处自该上半段管排出。

[0203] 当环状涂层催化剂 K 的几何形状为 E×I×H=7mm×4mm×3mm 时,上述卸料管中所用的筛板有利地为按照图 8 的具有重叠交叉的拉长孔的筛。按照本发明有利地,C=5.50mm 且 L=14.1mm。薄片厚度 2.2mm 同桥宽 a 为 4.0mm、距离 b 为 5.0mm 一样有利。此时的开孔筛面积 F 为 36.5%。

[0204] 来自 Gebrüder **Lödige** Maschinenbau GmbH,Paderborn,Germany 的 LH100 型 Hi-Coater,具有如上所述的用来去除粘附对的卸料管,其在本文中被称为“I 型去除 Hi-Coater”。

[0205] 按照本发明被去除的涂层催化剂环粘附对通常不被弃去,而是被再加工。换言之,典型地,将尝试回收其活性组合物中存在的元素。

[0206] 本发明的筛选去除一般在空气中进行(尤其是当使用本文中示例性列举出的所有的多元素氧化物催化剂时)。

[0207] 当使用吸湿性非常强或对氧敏感的涂层催化剂 K 或其组合物时,也可在排除水分和/或氧(例如在 N_2 气氛下)的条件下筛除粘附对。在筛除前,环状成形涂层催化剂体 K 一般被直接供应至一个可气密性封闭的容器中,在此它们可被储存。然后,它们可按照 DE-A102004023249 的教导被从该容器中(例如一个用聚丙烯壳体衬里的瓮)取出用以结构化填充反应管,并且被导入预期的反应管中。

[0208] 除用涂敷方法制备涂层催化剂 K 之外，常常也可通过将环状成形载体用细碎的活性组合物和 / 或细碎的前体组合物的悬浮液喷涂来制备涂层催化剂 K。

[0209] 按照本发明有利地，上述程序按 DE-A4006935 和 DE-A10344844 所述进行。为了提高环状成形载体的涂敷质量，细碎活性组合物和 / 或细碎前体组合物的悬浮液（例如水性悬浮液）——其通常包含添加的有机粘合剂（一般为共聚物，例如基于乙酸乙烯酯 / 月桂酸乙烯酯的共聚物、或基于乙酸乙烯酯 / 丙烯酸酯的共聚物、或基于苯乙烯 / 丙烯酸酯的共聚物、或基于乙酸乙烯酯 / 乙烯的共聚物）（例如以聚合物水悬浮液的形式）——在升高的温度下被喷到环状成形载体上，直至达到催化剂总重中所需的活性组合物含量。为此合适的装置尤其是流化床和移动床装置。在该装置中，环状成形载体在向上的气流（例如热空气）中被流化。所述装置通常由一个锥形的或球形的容器构成，在该容器中流化气体自底部或自顶部通过一中心管被引入。悬浮液通过自顶部、侧面或自底部的喷嘴喷射到环状成形载体的流化床中。有利地使用一布置在中心管中间或中心管周围与之共中心的引导管。在中心管内有较高的气体速度，将环状成形载体向上运送。在外环中，气体速度只比流化速度略高。因此，环状成形载体以竖直循环的运动轨迹移动。有关该制备环状涂层催化剂 K 的“喷涂过程”的进一步的细节，可参见例如 DE-A10344844 和 DE-A4006935。后者也公开了一种就此而言特别合适的移动床装置。

[0210] 此外，在本发明上下文中，涂层催化剂 K 的生产填料为能够满足管束反应器中至少两个反应管要求（较佳为至少 10 个、常常至少 50 个、通常至少 100 个、多数情况下至少 200 个或至少 500 个）的涂层催化剂 K 生产量。

[0211] 除其他催化剂外，环状涂层催化剂 K 尤其可包括其活性组合物为通式 I 的多元素氧化物的涂层催化剂

[0212] $Mo_{12}Bi_aFe_bX^1_cX^2_dX^3_eO_y$ (I)

[0213] 其中

[0214] X^1=Co 和 / 或 Ni，

[0215] X^2=Si 和 / 或 Al，

[0216] X^3=Li、Na、K、Cs 和 / 或 Rb，

[0217] $0.2 \leqslant a \leqslant 1$，

[0218] $2 \leqslant b \leqslant 10$，

[0219] $0.5 \leqslant c \leqslant 10$，

[0220] $0 \leqslant d \leqslant 10$，

[0221] $0 \leqslant e \leqslant 0.5$，且

[0222] y= 由除氧之外的式 I 的元素的化合价和个数所决定的数值（条件是电中性）。

[0223] 这种环状涂层催化剂 K 可有利地按照 DE-A10049873 的教导制备。为此，由催化活性氧化物组合物的元素成分的原料化合物获得混合均匀的干的混合物，并将其在 150 至 350℃热处理以获得前体组合物。在涂敷过程中，使用水作粘合剂，使一层前体组合物粘附在环状成形载体上并将涂层环状成形载体干燥至指触干燥，然后在 400 至 600℃煅烧。

[0224] 这些涂层催化剂尤其适合于丙烯至丙烯醛的催化气相部分氧化和异丁烯至 2- 甲基丙烯醛的催化气相部分氧化。有利的部分氧化的条件同样可见于 DE-A10049873 中。

[0225] 本发明的方法亦涉及具有下述多元素氧化物作为活性涂层的环状涂层催化剂 K

的制备，所述多元素氧化物包含元素 V、Sb 和至少一种选自 Mo 和 W 的元素。这种涂层催化剂 K 的制备公开于例如 WO2007/00922 中。此处优选的制备方法依然为前体组合物涂敷方法。然而，同样也可采用活性组合物涂敷方法。这种涂层催化剂 K 尤其适用于有机原料化合物的多相催化部分氨氧化。其实例为由二甲苯制备甲基苄腈和苯二腈（benzodinitrile），就此而言有利的部分氨氧化的条件同样公开于 WO2007/009922。

[0226] 本发明的方法在催化剂是如下的环状涂层催化剂 K 时也是特别有意义的，所述环状涂层催化剂的催化活性涂层为通式 II 的多元素氧化物活性组合物

[0227] $Mo_{12}V_aX_b^1X_c^2X_d^3X_e^4X_f^5X_g^6O_n$ （II）

[0228] 其中

[0229] X^1=W、Nb、Ta、Cr 和 / 或 Ce，

[0230] X^2=Cu、Ni、Co、Fe、Mn 和 / 或 Zn，

[0231] X^3=Sb 和 / 或 Bi，

[0232] X^4= 一种或多种碱金属（Li、Na、K、Rb、Cs）和 / 或 H，

[0233] X^5= 一种或多种碱土金属（Mg、Ca、Sr、Ba），

[0234] X^6=Si、Al、Ti 和 / 或 Zr，

[0235] a=1 至 6，

[0236] b=0.2 至 4，

[0237] c=0 至 18，优选 0.5 至 18，

[0238] d=0 至 40，

[0239] e=0 至 2，

[0240] f=0 至 4，

[0241] g=0 至 40，且

[0242] n= 由除氧之外的式 II 元素的化合价和个数所决定的数值。

[0243] 它们特别是适合于丙烯酸至丙烯酸的多相催化部分气相氧化。有利地，此处环状涂层催化剂可通过 DE-A10 2005 010645、DE-A10325488、DE-A10360058、DE-A10350822、DE-A10 2004 025 445、DE-A10 2007 010422、US2006/0205978 和 EP-A714700 的方法以及这些文献中所引用的现有技术的方法获得。一种特别优选的制备方法为按照 EP-A714700 的活性组合物涂敷方法。根据德国申请 102007010422.9，可另外向涂敷的活性组合物中加入细碎的氧化钼来延长寿命。上述文献还另外公开了丙烯醛至丙烯酸的多相催化部分气相氧化的特别有利的条件。

[0244] 这里，活性组合物涂层厚度特别是为 10 至 1000 μm、优选 50 至 500 μm、更优选 150 至 250 μm。特别有利的实施方案为 EP-A714700 的示例性实施方案。优选的环几何形状为 E×I×H=7mm×4mm×3mm。

[0245] 本发明的方法在使用以下的环状涂层催化剂 K 时也是特别重要的，所述环状涂层催化剂的活性组合物为如下的一种多元素氧化物，该氧化物除氧以及元素 Mo 和 V 之外，还含有 Te 和 Sb 两种元素中的至少一种、以及至少一种选自 Nb、Pb、Ta、W、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Ga、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、La、Bi、B、Ce、Sn、Zn、Si、Na、Li、K、Mg、Ag、Au 和 In 的元素的组合。

[0246] 其制备公开于例如 WO2004/108267 中。它们尤其适合为丙烯醛至丙烯酸、丙烷至

丙烯醛和/或丙烯酸、异丁烷至2-甲基丙烯醛和/或甲基丙烯酸的多相催化部分气相氧化的催化剂，以及丙烷至丙烯腈和异丁烷至甲基丙烯腈的氨氧化的催化剂(参见DE-A 10 2007 025 869)。

[0247] 然而，本发明的方法应当也可在以下的环状涂层催化剂K的情况下使用，所述环状涂层催化剂K的活性组合物在氧化的环状载体上包含有元素银。这样的环状涂层催化剂K尤其适合乙烯至环氧乙烷的多相催化部分气相氧化(参见如EP-A 496 470)。适用的成形载体特别是包含至少80重量%的氧化铝(例如Al_2O_3)的成形载体。作为乙烯至环氧乙烷的多相催化部分气相氧化的、在其涂敷于氧化的环状成形载体的活性组合物中包含有元素银的载体催化剂，EP-A 619 142、EP-A 624 398、EP-A 804 289和EP-A 937 498的环状载体催化剂也应当被强调。对于所有这些环状涂层催化剂K而言，本发明的方法都是合适的选择。

[0248] 有利的环几何形状E×I×H包括8.5mm×3.2mm×8.5mm的环几何形状、以及8.5mm×3.4mm×8.5mm和8mm×3mm×8mm或7.7mm×3mm×5mm的环几何形状。

[0249] 本发明的方法在使用以下环状涂层催化剂K的情况下更为重要，所述环状涂层催化剂K的活性组合物为至少一种如下的多元素氧化物，所述多元素氧化物包含至少60重量%的但不超过99重量%的氧化TiO_2单元、和至少1重量%的但不超过40重量%的氧化V_2O_5单元。上述多元素氧化物活性组合物常常还包含最高达1重量%的Cs、最高达1重量%的P和最高达10重量%的氧化Sb_2O_3单元。此外，它们可包含另外的可促进涂层催化剂K活性和选择性的促进剂。

[0250] 这些环状涂层催化剂K特别适合芳香烃(例如苯、萘、二甲苯、甲苯和/或杜烯)的多相催化部分气相氧化。以此，可得到例如苯甲酸、马来酸酐、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸和/或1,2,4,5-苯四酸酐。优选的此类环状涂层催化剂的制备方法为悬浮液喷涂方法。此类涂层催化剂K的制备及特别有利的部分氧化的条件公开于例如DE-A 19839001、DE-A 10344844、DE-A 4006935、DE-A 19823262和DE-A 19823275中。

[0251] 包含V和Ti的适合此类涂层催化剂的有利的多元素氧化物活性组合物也公开于文献US-A6528683、US-A6586361和US-A6362345中，这些文献中包括了将邻二甲苯和/或萘多相催化部分氧化成邻苯二甲酸酐的有利条件(本文中也如此，术语“部分氧化条件”也包括反应管中固定催化剂床的结构化(装料))。适合上述部分氧化的涂层催化剂K的环几何形状为例如7mm×4mm×7mm的环几何形状(E×I×H)、以及8mm×5mm×6mm和7mm×4mm×4mm、8mm×4mm×6mm和8mm×3mm×6mm的环几何形状。

[0252] 本发明的方法还可出色地适用于包含Mo和Fe的公开于DE-A 10 2005 055 827的环状多元素氧化物涂层催化剂，此催化剂尤其适合甲醇至甲醛的氧化。

[0253] 另外，管束反应器的反应管的固定催化剂床装料如德国申请102007017080.9所述进行。

实施例

[0254] A)热管中丙烯醛多相催化部分气相氧化成丙烯酸

[0255] Ⅰ.用含环状涂层催化剂的固定催化剂床装填热管，该环状涂层催化剂被导入前已去除粘附对

[0256] 热管(V2A钢；外径33.7mm、壁厚2mm、内径29.7mm、长350cm，热电偶套管中心位于

热管的中间(外径 10mm),用于容纳可测量热管整个长度的温度的固定多热电偶)自上而下如下装填:

[0257] 区段 1:长度 20cm

[0258] 几何形状 7mm×4mm×3mm (E×I×H)的滑石环 ST 作为预备床(来自 CeramTec 的 C220 滑石);

[0259] 区段 2:长度 90cm

[0260] 固定催化剂床装填有如下的均匀混合物:30 重量%的滑石环 ST、30 重量%的如 WO2004/108267 工作例 2 所述但先前已去除粘附对的环状涂层催化剂 K1 (7.1mm×4.0mm×3.2mm;$Mo_{12}V_3W_{1.2}Cu_{2.4}O_x$;环状成形载体的涂敷和粘附对的去除用 Hi-Coater I 进行)和 40 重量%的球状涂层催化剂 KU1 (类似于环状涂层催化剂 K1 制备,但具有直径 4-5mm 的滑石的球状成形载体,并用水作粘合剂,且活性组合物涂层的重量比为 20 重量%);

[0261] 区段 3:长度 50cm

[0262] 固定催化剂床装填有如下的均匀混合物:20 重量%的滑石环 ST、40 重量%的环状涂层催化剂 K1 (先前已去除粘附对)和 40 重量%的球状涂层催化剂 KU1;

[0263] 区段 4:长度 70cm

[0264] 固定催化剂床装填有如下的均匀混合物:60 重量%的环状涂层催化剂 K1 (先前已去除粘附对)和 40 重量%的球状涂层催化剂 KU1;

[0265] 和

[0266] 区段 5:长度 120cm

[0267] 固定催化剂床仅装填有球状涂层催化剂 KU1。

[0268] 自上而下,开头的 175cm 用逆流泵送的盐浴 A 保持恒温,盐浴 A 以温度 T_H^A 供应。

[0269] 第二段 175cm 用逆流泵送的盐浴 B 保持恒温,盐浴 B 以温度 T_H^B 供应。两个盐浴同为 53 重量%的硝酸钾、40 重量%的亚硝酸钠和 7 重量%的硝酸钠的混合物。

[0270] 上述热管连续地用以下组成的反应气输入混合物充填:

[0271] 4.8 体积%的丙烯醛、

[0272] 0.5 体积%的丙烯酸、

[0273] 0.2 体积%的丙烯、

[0274] 5.5 体积%的分子氧、

[0275] 0.5 体积%的 CO、

[0276] 1.1 体积%的 CO_2、

[0277] 5.7 体积%的水、和

[0278] 81.5 体积%的氮。

[0279] 反应气混合物自上而下流过热管。热管入口压力为 2.0bar (绝对压力)。固定催化剂床的丙烯醛负载量为 140l(STP)/l〃h。

[0280] T_H^A 调至 275℃,T_H^B 调至 279℃。反应气输入混合物预热至 220℃。

[0281] 在基于反应气混合物单次穿过热管计的丙烯醛转化率约为 99.5mol%、丙烯酸生成选择性为 95.0mol% 时,热管中的热点温度为 323℃。热点最大值的位置为在反应气的流动方向上自区段 2 起点后 45cm 处。

[0282] Ⅱ．重复 A）Ⅰ的部分氧化过程，但有控制地在导入热管的固定催化剂床中掺入串联粘附对，该粘附对是在制备环状涂层催化剂 K1 时去除粘附对的过程中获得（粘附对去除总量为 0.24 重量％）

[0283] 固定催化剂床如 A）Ⅰ装填。然而，在反应气的流动方向上自区段 2 起点 45cm 处，刻意将串联粘附对（0.02 重量％，以导入的环状涂层催化剂 K1 的总重量计）放在热管的内壁与热电偶套管的外壁之间，使其纵轴指向反应气的流动方向。其他方面，方法如 A）Ⅰ，且热管充填亦以相同方式进行至最后。

[0284] 热点温度的位置未改变，升高至 325℃。

[0285] Ⅲ．重复 A）Ⅰ的部分氧化过程，但有控制地在导入热管的固定催化剂床中掺入熔合粘附对，该熔合粘附对是在制备环状涂层催化剂 K1 时去除粘附对的过程中获得

[0286] 固定催化剂床如 A）Ⅰ装填。反应气流动方向上的头 70cm 反应管长度仍未装填，而其余的反应管长度已装填，将熔合粘附对楔入（卡入）热管的内壁与热电偶套管的外壁之间、流动方向上自区段 2 起点 40cm 处。其他方面，方法如 A）Ⅰ，且粘附对楔入后热管充填亦以相同方式进行至最后。

[0287] 热点最大值的位置提早至自区段 2 起点 40cm 处（反应气流动方向上）。现为 324℃。

[0288] B）工作管（A）Ⅰ中的热管为其代表）中丙烯醛多相催化部分气相氧化成丙烯酸

[0289] 工作管（V2A 钢；外径 30mm、壁厚 2mm、内径 26mm、长 350cm）如上所述用含环状涂层催化剂 K1（先前已去除粘附对）的固定催化剂床装填。为测量该工作管内的反应温度分布，其包括一个直接引入中心的多热电偶（外径 =4mm；该方法在工业规模管束反应器中是不可能的；工业规模工作管（不包括多热电偶）由此将包括总体上稍多总量的活性组合物，并因此为了获得相同的丙烯醛转化率而需要 T_H^A、T_H^B 降低 1℃）。

[0290] Ⅰ．用固定催化剂床理想（无粘附对）装填工作管（自上而下）

[0291] 区段 1：长度 20cm

[0292] 滑石环 ST；

[0293] 区段 2：长度 90cm

[0294] 均匀混合物：70 重量％的环状涂层催化剂 K1 和 30 重量％的滑石环 ST；

[0295] 区段 3：长度 50cm

[0296] 均匀混合物：80 重量％的环状涂层催化剂 K1 和 20 重量％的滑石环 ST；

[0297] 区段 4：长度 190cm

[0298] 仅环状涂层催化剂 K1。

[0299] 在该工作管内，在与 A）Ⅰ热管相同的条件下进行丙烯醛到丙烯酸的多相催化部分气相氧化（基于已描述的原因，T_H^A=276℃，T_H^B=280℃，以达到相同的丙烯醛转化率 99.5mol％）。

[0300] 热点温度与热管内一样为 323℃。热点最大值的位置与 A）Ⅰ一样在反应气流动方向上自区段 2 起点的 45cm 处。

[0301] Ⅱ．以与 A）Ⅱ中热管的相同方式，在工作管的固定催化剂床装料中掺入串联粘附对。

[0302] 结果，在热点最大值的相同位置测得热点温度为 325℃，升高了 2℃。

[0303] Ⅲ．如 B）Ⅱ进行固定催化剂床装填，不同之处在于，在形成区段 4 的环状涂层催

化剂1部分中，在将其倒空至工作管中之前，随机地加入串联粘附对(加入后，振摇该部分)。

[0304] 在其他方面相同的操作条件下，所得的部分氧化结果与B) Ⅰ的无区别。

[0305] C) 热管中邻二甲苯多相催化部分气相氧化成邻苯二甲酸酐

[0306] Ⅰ．用含环状涂层催化剂的固定催化剂床装填热管，该环状涂层催化剂被导入前已去除粘附对

[0307] 热管(V2A钢；内径25mm、壁厚2mm、长385cm，热电偶套管中心位于反应管的中间(外径4mm)，用于容纳可沿反应管移动的单热电偶，从而可沿反应管测量反应温度)自上而下如下装填：

[0308] 区段1：长度10cm

[0309] 几何形状5mm×2mm×3mm (E×I×H)的滑石环S (来自CeramTec的C220滑石)；

[0310] 区段2：长度170cm

[0311] 如DE-A10344844实施例7所述但已去除粘附对的环状涂层催化剂(悬浮液喷涂法；载体几何形状=8mm×5mm×6mm(E×I×H)；粘附对去除借助I型Mogensen筛分机进行；多金属氧化物活性组合物涂层包括0.08重量％的P、5.75重量％的V_2O_5单元、1.6重量％的Sb_2O_3单元、0.4重量％的Cs及92.17重量％的TiO_2单元)；

[0312] 区段3：长度130cm

[0313] 如DE-A10344844实施例4所述但已去除粘附对的环状涂层催化剂(悬浮液喷涂法；载体几何形状=8mm×5mm×6mm(E×I×H)；粘附对去除借助I型Mogensen筛分机进行；多金属氧化物活性组合物涂层包括0.15重量％的P、7.5重量％的V_2O_5单元、3.2重量％的Sb_2O_3单元、0.1重量％的Cs及89.05重量％的TiO_2单元)。

[0314] 热管周围流过有盐浴(53重量％的硝酸钾、40重量％的亚硝酸钠和7重量％的硝酸钠的混合物)，其温度为350℃。

[0315] 上述热管用2体积％邻二甲苯和98体积％空气组成的反应气输入混合物充填。

[0316] 在1.4bar (绝对压力)入口压力下充填气流速为4m^3(STP)/h。反应气混合物自上而下流过热管。基于反应气混合物单次穿过热管计的邻二甲苯转化率为99.97mol％、邻苯二甲酸酐生成选择性为81.7mol％时，反应管中的热点温度为452℃。热点最大值的位置在反应气的流动方向上超过区段2起点90cm处。

[0317] Ⅱ．重复C) Ⅰ的部分氧化过程，但有控制地在导入热管的固定催化剂床中掺入串联粘附对，该粘附对是在制备区段2的环状涂层催化剂时去除粘附对的过程中获得(粘附对去除总量为0.3重量％)

[0318] 固定催化剂床如C) Ⅰ装填。然而，在反应气的流动方向上超过区段2起点90cm处，将区段2串联粘附对(0.092重量％，以导入热管的涂层催化剂的总重量计)放在热管的内壁与热电偶套管的外壁之间，使其纵轴指向反应气的流动方向。其他方面，方法如C) Ⅰ，且热管充填亦以相同方式进行至最后。

[0319] 热点温度的位置未改变，升高至463℃。

[0320] 2007年6月15日提交的美国临时专利申请60/944327通过文献引用的方式纳入本专利申请中。对于上述教导，各种对本发明而言的变化和偏离都是可能的。因此可认为，在所附权利要求范围内，本发明可以不同于本说明书具体阐述的方式实施。

附图说明

[0321] 图 1 示出筛孔 O_1 的连续轮廓和筛孔 O_2 的连续轮廓均为侧边 L 和 C 的矩形。

[0322] 图 2 示出筛孔 O_1 和筛孔 O_2 也可以是拉长的孔。

[0323] 图 3 示出在拉长孔的几何形状来源于侧边为 L 和 C 的相关矩形的几何形状的简化，其中将长为 C 的矩形边分别代之以直径为 C（孔宽）的半圆，半圆曲线指向矩形区域的外侧而获得的意义下的本发明适用的可行的筛孔（或其轮廓）的相对一般的形式。

[0324] 图 4 示出在上述意义下的本发明适用的另一种可行的筛孔（或其轮廓）为平行四边形。

[0325] 图 5 ～ 6 示出本发明使用的筛可以为栅格或网栅以及筛织品，其中图 5 示出筛织品的一个示例性图解，图 6 示出栅格或网栅的一个示例性图解。

[0326] 图 7 ～ 11 示出当有缝薄片仅具有一种类型的矩形（或方形）筛孔或拉长的孔形的筛孔时，本发明方法适用的有缝薄片中的布局，其中图 7 为相互偏移的筛孔布局形式，图 8 为重叠偏移筛孔布局形式，图 9 和 10 为直线筛孔布局形式，图 11 为鱼骨状筛孔布局形式。

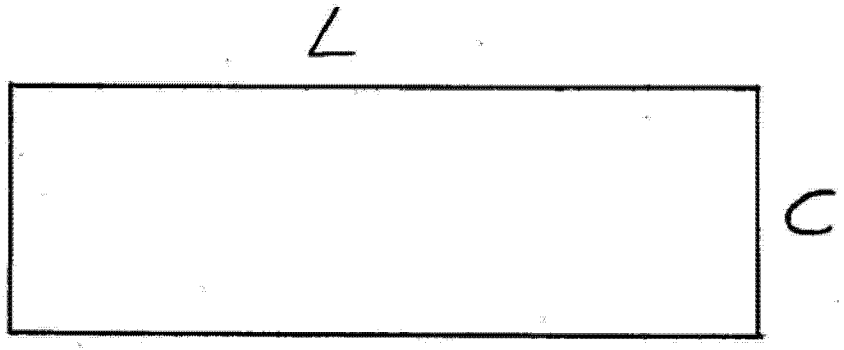

图 1

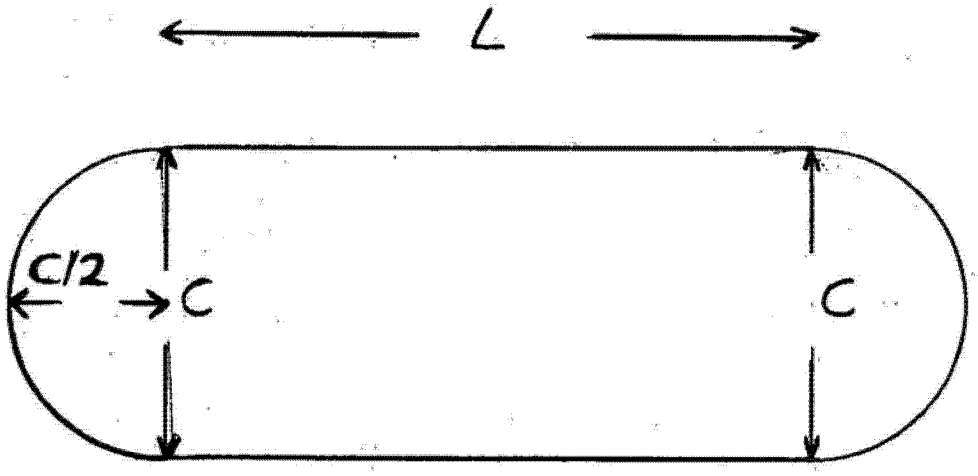

图 2

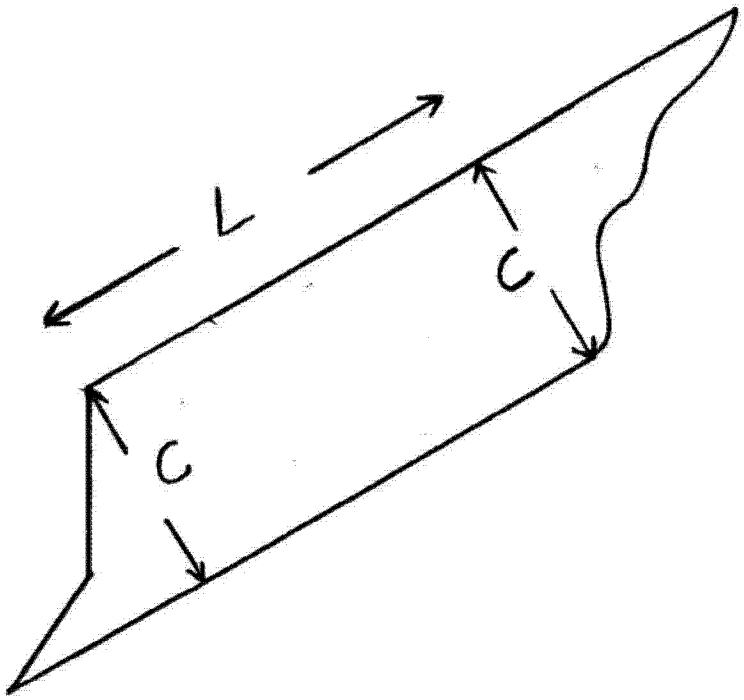

图 3

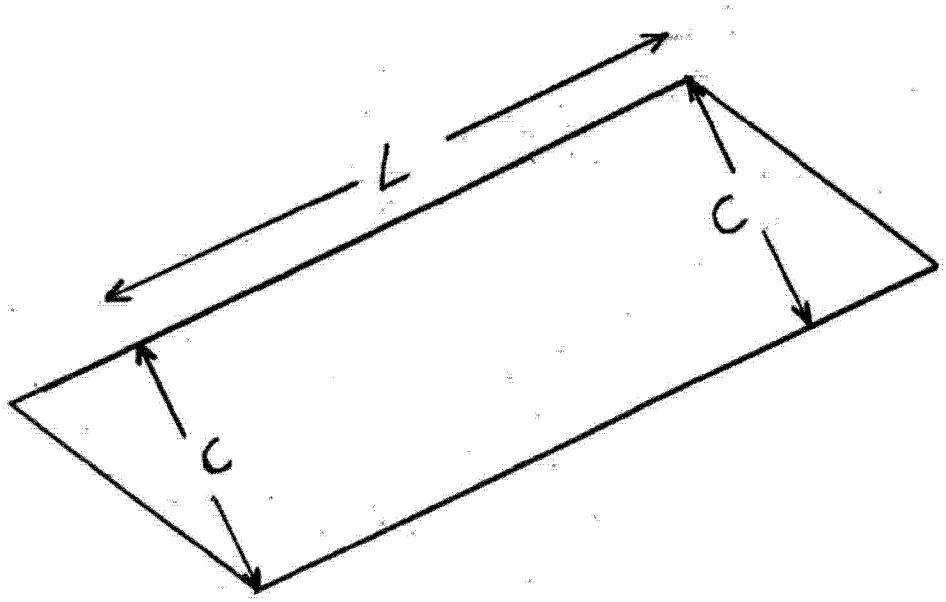

图 4

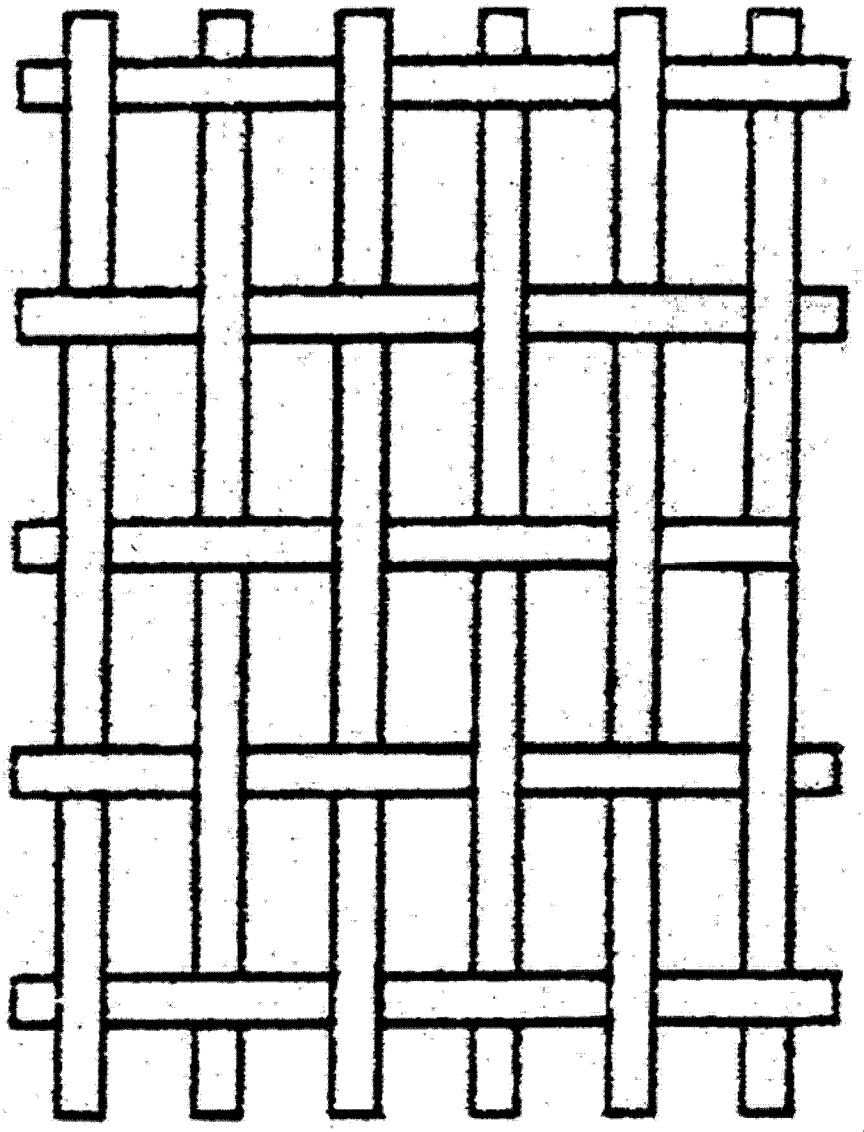

图 5

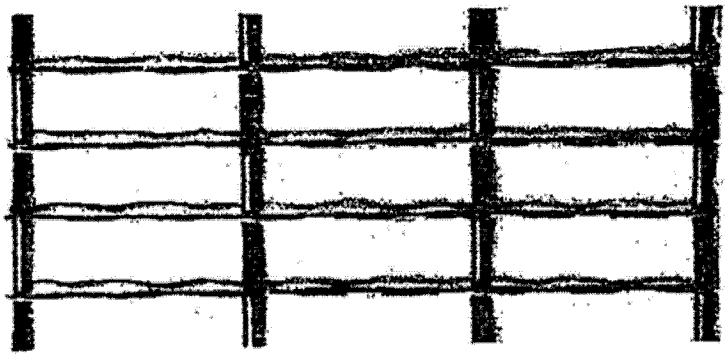

图 6

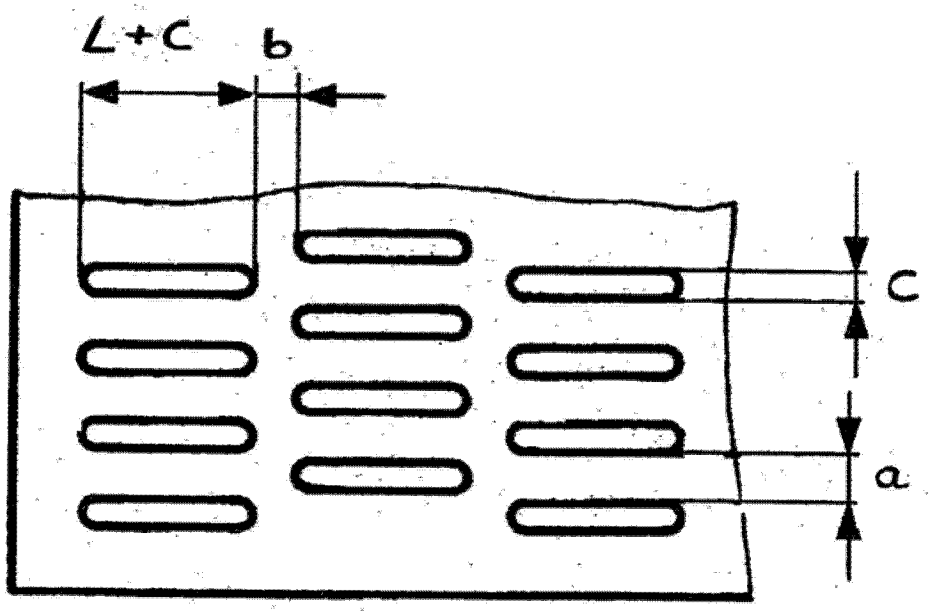

图 7

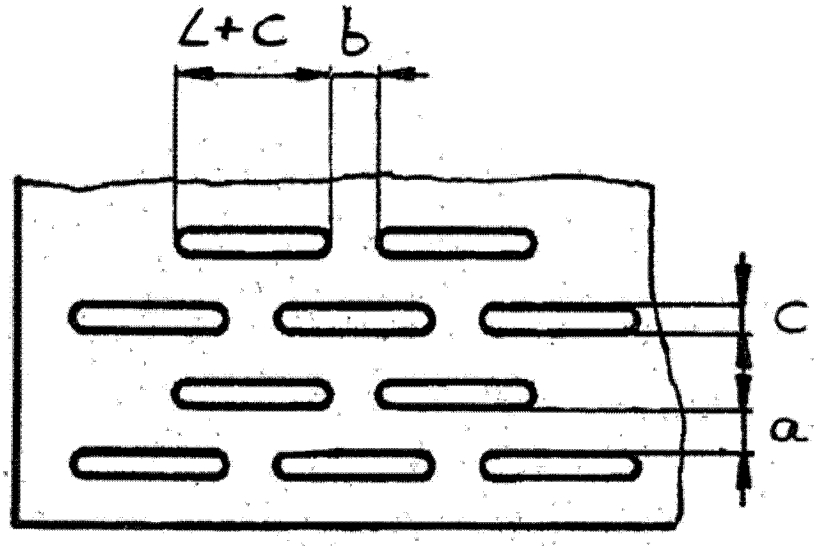

图 8

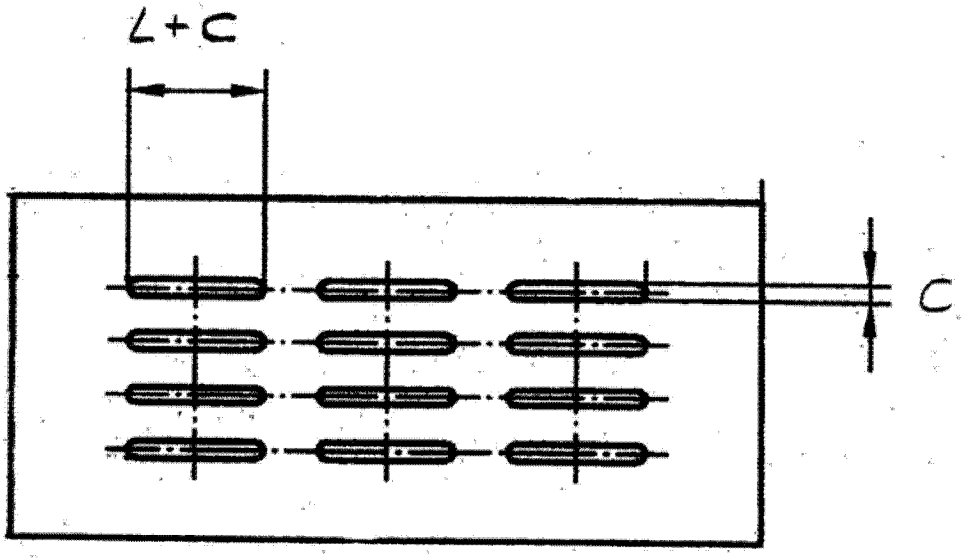

图 9

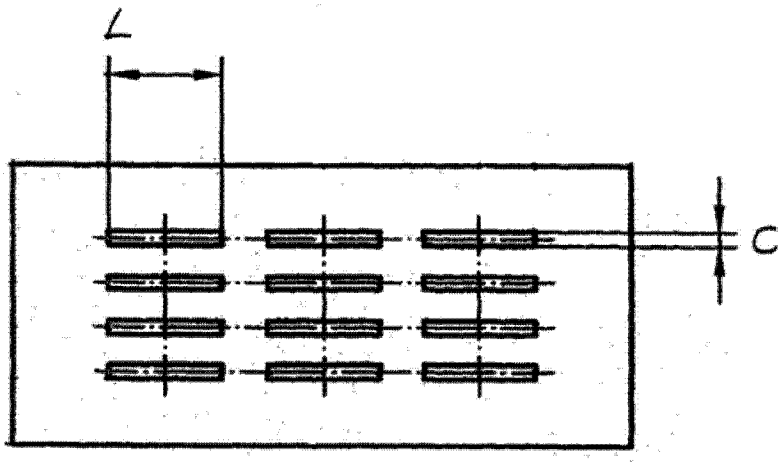

图 10

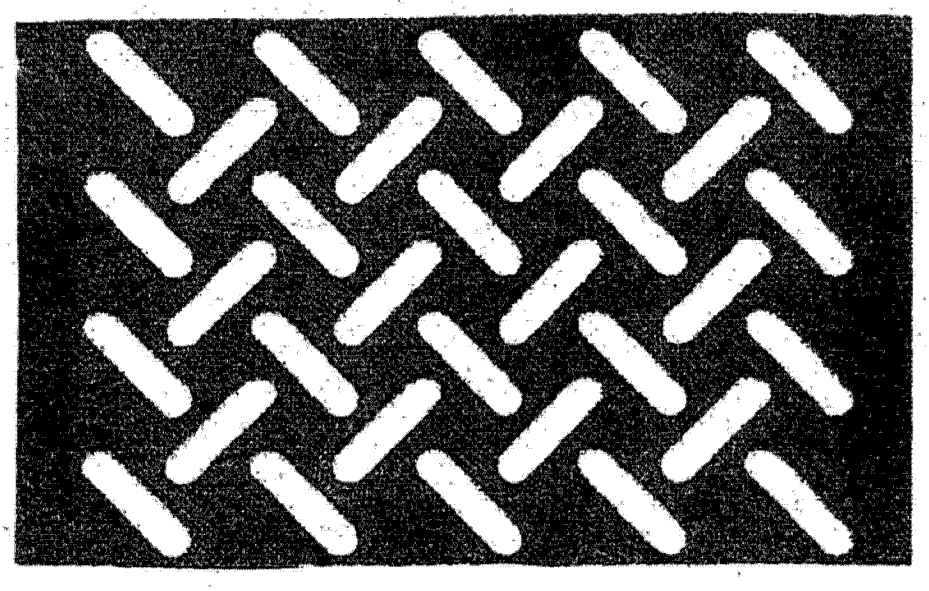

图 11