

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4677527号
(P4677527)

(45) 発行日 平成23年4月27日(2011.4.27)

(24) 登録日 平成23年2月10日(2011.2.10)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 45/35 (2006.01)

C O 7 C 45/35

C O 7 C 47/22 (2006.01)

C O 7 C 47/22

A

B O 1 J 23/88 (2006.01)

B O 1 J 23/88

Z

C O 7 B 61/00 (2006.01)

C O 7 B 61/00

3 O O

請求項の数 13 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2006-537118 (P2006-537118)
 (86) (22) 出願日 平成16年10月15日(2004.10.15)
 (65) 公表番号 特表2007-509867 (P2007-509867A)
 (43) 公表日 平成19年4月19日(2007.4.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2004/011638
 (87) 国際公開番号 W02005/047224
 (87) 国際公開日 平成17年5月26日(2005.5.26)
 審査請求日 平成18年6月26日(2006.6.26)
 (31) 優先権主張番号 10350812.0
 (32) 優先日 平成15年10月29日(2003.10.29)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)
 (31) 優先権主張番号 60/515,114
 (32) 優先日 平成15年10月29日(2003.10.29)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 復代理人 100143959
 弁理士 住吉 秀一
 (74) 復代理人 100167852
 弁理士 宮城 康史
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

前置審査

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロペンからアクロレインを生じさせる不均一系触媒による気相部分酸化の長期稼働を行う方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プロペン、分子酸素および少なくとも1種の希釈用不活性ガス、この場合、この希釈用不活性ガスは、分子窒素、プロペン、エタン、メタン、ブタン、ペンタン、 CO_2 、CO、水蒸気および貴ガスから成る群から成るものである、を含んで成る出発反応ガス混合物を、250～450の触媒固定床温度を示す触媒を含む固定床中に導き、その際、触媒の活性組成物がモリブデンおよび/またはタングステンの元素ならびにビスマス、テルル、アンチモン、スズおよび銅の少なくとも1種の元素を含有する少なくとも1種の多金属酸化物であり、かつ、反応混合物を触媒固定床中に1回通した時のプロペンの変換率の減少に対抗するために、触媒床温度を方法の稼働時間の増加に伴い上昇させることで、プロペンからアクロレインを生じさせる不均一系触媒による気相部分酸化の長期稼働を行う方法であって、気相部分酸化を5000時間内に少なくとも1回中断し、そして分子酸素および不活性ガスまたは分子酸素、不活性ガスおよび水蒸気で構成させたガス混合物Gを、前記触媒固定床の中に250から550の前記触媒固定床の温度で導入することを特徴とする、前記方法。

【請求項 2】

前記気相部分酸化を少なくとも3月毎に1回中断し、そして分子酸素および不活性ガスまたは分子酸素、不活性ガスおよび水蒸気で構成させたガス混合物Gを前記触媒固定床の中に前記触媒固定床の温度を250から550にして導入する、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

前記気相部分酸化を少なくとも 1 月毎に 1 回中断し、そして分子酸素および不活性ガスまたは分子酸素、不活性ガスおよび水蒸気で構成させたガス混合物 G を前記触媒固定床の中に前記触媒固定床の温度を 250 から 550 にして導入する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

前記ガス混合物 G を前記触媒固定床の中に導く時間が 2 時間から 120 時間である、請求項 1 から 3 のいずれか記載の方法。

【請求項 5】

前記触媒固定床の中に導く前記ガス混合物 G の酸素含有量を少なくとも 4 体積%にする、請求項 1 から 4 のいずれか記載の方法。

【請求項 6】

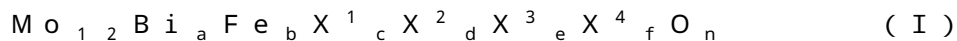
管束反応槽内で実施する、請求項 1 から 5 のいずれか記載の方法。

【請求項 7】

前記触媒の活性組成物が Mo、Bi および Fe を含有する多金属酸化物である請求項 1 から 6 のいずれか記載の方法。

【請求項 8】

前記触媒の活性組成物が一般式 I



[式中、前記変数の各々の定義は下記の通りである：

X^1 = ニッケルおよび / またはコバルト、

X^2 = タリウム、アルカリ金属および / またはアルカリ土類金属、

X^3 = 亜鉛、リン、ヒ素、ホウ素、アンチモン、スズ、セリウム、鉛および / またはタングステン、

X^4 = ケイ素、アルミニウム、チタンおよび / またはジルコニウム、

$a = 0.5$ から 5、

$b = 0.01$ から 5、

$c = 0$ から 10、

$d = 0$ から 2、

$e = 0$ から 8、

$f = 0$ から 10、および

n = 式 (I) 中の酸素の化学量論係数、これは酸素以外の元素の電荷およびその式 (I) 中での化学量論係数により定められる数である] で表される少なくとも 1 種の多金属酸化物である、請求項 1 から 7 のいずれか記載の方法。

【請求項 9】

前記触媒固定床上のプロペンの 1 時間当たりの空間速度が $90 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{時}$ である、請求項 1 から 8 のいずれか記載の方法。

【請求項 10】

前記触媒固定床上のプロペンの 1 時間当たりの空間速度が $130 \text{ Nl} / \text{l} \cdot \text{時}$ である、請求項 1 から 8 のいずれか記載の方法。

【請求項 11】

前記触媒固定床の温度を経時的に上昇させることを前記反応ガス混合物を前記触媒固定床の中に 1 回通した時のプロペンの変換率が 93 モル% 以上になるように実施する、請求項 1 から 10 のいずれか記載の方法。

【請求項 12】

前記触媒固定床の温度を経時的に上昇させることを生成物ガス混合物の中のプロペン含有量が 10000 ppm 重量以下になるように実施する、請求項 1 から 10 のいずれか記載の方法。

【請求項 13】

前記出発反応ガス混合物のプロペン含有量が 7 から 15 体積% である、請求項 1 から 12 のいずれか記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プロペン、分子酸素および少なくとも1種の希釈用不活性ガスを含んで成る出発反応ガス混合物を触媒の活性組成物がモリブデンおよび/またはタングステン元素およびまたビスマス、テルル、アンチモン、スズおよび銅元素の中の少なくとも1種も含有する少なくとも1種の多金属酸化物であるような触媒が入っている触媒固定床の中に高温で導きそして前記触媒固定床の失活に対抗する目的で前記触媒固定床の温度を経時的に高くすることによってプロペンからアクロレインを生じさせる不均一系触媒による気相部分酸化の長期稼働を行う方法に関する。

【0002】

10

アクロレインは特に中間体、例えばプロペンに2段階の不均一系触媒による部分気相酸化を受けてアクリル酸を生じさせる時などの中間体として重要な反応性単量体である。アクリル酸はそのままか或はそのアルキルエステルの形態でとりわけ例えば接着剤または水吸収性材料などとして用いられ得る重合体の製造で用いるのに適切である。

【0003】

アクロレインの産業的規模の製造はプロペン、分子酸素および少なくとも1種の希釈用不活性ガスを含んで成る出発反応ガス混合物を触媒の活性組成物がモリブデンおよび/またはタングステン元素およびまたビスマス、テルル、アンチモン、スズおよび/または銅元素の中の少なくとも1種も含有する少なくとも1種の多金属酸化物であるような触媒が入っている触媒固定床の中に高温で導くことによってプロペンからアクロレインを生じさせる不均一系触媒による気相部分酸化方法で実施可能であることは公知である（例えばE P - A 990636、E P - A 1106598、E P - A 169449、E P - A 700714、D E - A 3300044およびD E - A 19948623を参照）。

20

【0004】

また、そのようなプロペンからアクロレインを生じさせる不均一系触媒による気相部分酸化方法は同じ1種の触媒固定床を用いて長期間に渡って実質的に連続的に実施可能であることも公知である。しかしながら、前記触媒固定床はそのような稼働時間過程中に品質を失う。一般に、その活性と目標生成物をもたらす選択性の両方が悪化する（本資料における目標生産量はアクロレインと2番目の価値の有る生成物としていくらか生じるアクリル酸の総量を指す）。

30

【0005】

それにも拘らず、そのような触媒固定床の製造および交換は比較的不便でありかつ費用がかかることから、それが仕込まれている反応槽の稼働時間ができるだけ長くなるようにする目的で、従来技術では、それらの老化過程に対抗する多種多様な方法が試みられている。

【0006】

E P - A 990636（例えば8頁の13行および15行）およびE P - A 1106598（例えば13頁の43から45行）に、反応ガス混合物を触媒固定床の中に1回通した時のプロペン変換率が実質的に保持されるようにする目的で前記触媒固定床の温度を他の稼働条件は実質的に一定にしながら稼働時間過程中に徐々に高くすることで前記触媒固定床の品質の低下を実質的に補うことが提案されている。

40

【0007】

これに関連して、前記触媒固定床の温度は、化学反応が理論的に存在しない（即ち反応熱の影響がない）こと以外は部分酸化工程を実施する時の当該触媒固定床の温度を指す。このことはまた本資料にも当てはまる。それとは対照的に、本資料における触媒固定床の有効温度は、部分酸化の反応熱を考慮に入れた触媒固定床の実際の温度を指す。本資料において触媒固定床の温度がその触媒固定床に沿って一定ではない場合（即ち、温度が複数のゾーンの場合）の用語「触媒固定床の温度」は当該触媒固定床に沿った温度の（数値的）平均を意味する。

50

【 0 0 0 8 】

上述した文脈において、反応ガス混合物が当該触媒固定床を通る時にその温度（従ってまた触媒固定床の有効温度）が最大値（ホットスポット値として知られる）を通過することは明らかなことである。ホットスポット値とホットスポット値の場所の触媒固定床の間の温度の差をホットスポットエクспанションと呼ぶ。

【 0 0 0 9 】

E P - A 9 9 0 6 3 6 および E P - A 1 1 0 6 5 9 8 に推奨されている手順の欠点は、その触媒固定床の温度を高くすると老化過程が加速される点にある（例えば触媒内の特定の移動過程が老化過程をより速める一因になる）。これは、また、特に、一般に触媒固定床の温度が高くなるにつれてホットスポットエクспанションが大きくなる速度の方が通常は触媒固定床自身の温度が上昇する速度よりも急速であることが理由でも起こる（例えば E P - A 1 1 0 6 5 9 8 の 1 2 頁の 4 5 から 4 8 行および E P - A 9 9 0 6 3 6 の 8 頁の 1 1 から 1 5 行を参照）。従って、ホットスポット領域の中では一般に触媒固定床の有効温度が過度に高くなり、それによって追加的に触媒固定床の老化が速まる。

10

【 0 0 1 0 】

従って、通常は触媒固定床が最大温度値に到達した時点で触媒固定床の完全な交換が実施される。

【 0 0 1 1 】

しかしながら、そのような完全な交換の欠点は、比較的高価でありかつ不便である点にある。アクリル酸製造工程を長期間に渡って中断する必要があるかつ触媒調製費用も同様にかなりになる。

20

【 0 0 1 2 】

従って、プロペンからアクロレインを生じさせる不均一系触媒による気相部分酸化方法では、その反応槽内の触媒固定床の稼働時間をできるだけ長くするに有用な稼働様式が望まれている。

【 0 0 1 3 】

これに関して、D E - A 1 0 2 3 2 7 4 8 では、触媒固定床の完全な交換を行う代わりにそのの一部のみを新しい触媒仕込みと交換することを推奨している。

【 0 0 1 4 】

そのような提案の欠点は、その触媒固定床の一部を交換したとしてもそれに伴ってかなりの費用および不便さを伴う点にある。

30

【 0 0 1 5 】

E P - A 1 6 9 4 4 9 では、触媒固定床を数年間稼働させることに付随してその温度を 1 5 以上高くし、そしてその後に部分酸化工程を中断しそして触媒固定床の温度を 3 8 0 から 5 4 0 にして実質的に空気で構成させたガスをその中に導きそしてその後に部分酸化を継続することによって触媒固定床の稼働時間を長くすることを推奨している。E P - A 3 3 9 1 1 9 でも同様な稼働様式を用いて酸素と水蒸気を含んで成るガスを用いることを推奨している。

【 0 0 1 6 】

これに関連して、本資料で触媒固定床の中に特定の条件下で導くガス混合物の中の不活性ガスは、それを触媒固定床の中に導いた時にそのの少なくとも 9 5 モル %、好適には少なくとも 9 8 モル %、最も好適には少なくとも 9 9 モル % または 9 9 . 5 モル % が変化しないままであるガスを指す。本発明に従って用いるべきガス混合物 G に関して、水蒸気は用語「不活性ガス」に含めるべきでない。しかしながら、E P - A 1 6 9 4 4 9 に示されている手順の欠点は、部分酸化を中断する時点まで触媒固定床の老化が継続して起こりかつ老化の進行が妨げられない点にある。同じことがまた E P - A 6 1 4 8 7 2 にも当てはまる。

40

【 0 0 1 7 】

本発明の目的は、プロペンからアクロレインを生じさせる不均一系触媒による気相部分

50

酸化の長期稼働を行う方法を提供することにあり、ここでは、経時的ホットスポットエクспанションの度合が従来技術の方法のそれよりも低くなるような様式で触媒の老化に対抗する。

【0018】

我々は、プロペン、分子酸素および少なくとも1種の希釈用不活性ガスを含んで成る出発反応ガス混合物を触媒の活性組成物がモリブデンおよび/またはタングステン元素およびまたビスマス、テルル、アンチモン、スズおよび銅元素の中の少なくとも1種も含有する少なくとも1種の多金属酸化物であるような触媒が入っている触媒固定床の中に高温で導きそして前記触媒固定床の失活に対抗する目的で前記触媒固定床の温度を経時的に高くすることによってプロペンからアクロレインを生じさせる不均一系触媒による気相部分酸化の長期稼働を行う方法に前記気相部分酸化を少なくとも1暦年毎に1回中断しそして分子酸素、不活性ガスおよび場合により水蒸気で構成させたガス混合物Gを前記触媒固定床の中に前記触媒固定床の温度を250から550（好適には300から500、より好適には350から450、または300から400、または300から360）にして導入することを含めると本目的が達成させることを見いだした。

10

【0019】

本発明に従う方法を用いると、プロペンからアクロレインを生じさせる不均一系触媒による気相部分酸化の長期稼働を行うことが可能になり、それによって、経時的ホットスポットエクспанションの度合が従来技術の方法の時よりも低くなることは驚くべきことである。好適なケースでは、ホットスポットエクспанションの度合は経時的に一定であるか或は低くなりさえする。加えて、目標生成物の生成選択率も実質的に経時的に一定のままであり、好適なケースでは高くなりさえする。

20

【0020】

本発明に従い、前記気相部分酸化を少なくとも9カ月毎または6カ月毎に1回、より好適には少なくとも3暦月毎に1回、最も好適には少なくとも2連続暦月毎に1回、最良では少なくとも1暦月毎に1回中断しそして分子酸素、不活性ガスおよび場合により水蒸気で構成させたガス混合物Gを前記触媒固定床の中に前記触媒固定床の温度を250から550にして導入するのが好適である。

【0021】

しかしながら、前記気相部分酸化を本発明に従って中断する前に一般にそれを少なくとも1暦週の間連続的に稼働させる。

30

【0022】

言い換えれば、本発明に従う方法では、前記ガス混合物Gを前記触媒固定床の中に触媒固定床の温度を250から550にして通すことを部分酸化の稼働時間が7500または7000時間内、または6500または6000時間内に少なくとも1回、好適には5500または5000時間内に少なくとも1回、最も好適には4000、または3000もしくは2000、または1500、または1000、または500時間内に少なくとも1回実施する。本発明に従う方法を頻繁に実施すると有利な効果が得られる。

【0023】

本発明に従い、本発明に従う方法を実施している過程の中に前記ガス混合物Gを中に導く前記触媒固定床の温度を好適には T_G 値に保持するが、これは、実質的に、本発明に従って前記ガス混合物Gを前記触媒固定床の中に導入する目的で部分酸化の稼働を中断する前の稼働中の触媒固定床の温度 T_V に相当する。

40

【0024】

言い換えれば、本発明に従い、有利には $T_G = T_V \pm 50$ 、または $T_G = T_V \pm 20$ 、非常に特に有利には $T_G = T_V$ 。

【0025】

T_V は通常は250から450の範囲、しばしば300から400の範囲であろう。

【0026】

50

本発明に従う方法で前記ガス混合物 G を前記触媒固定床の中に導く時間 t_g は一般に少なくとも 2 時間、しばしば 6 時間から 120 時間、多くの場合 12 時間から 72 時間、しばしば 20 時間から 40 時間であろう。しかしながら、それはまた 10 日以上であってもよい。この時間 t_g は通常は前記ガス混合物が前記触媒固定床から出る時のその酸素含有量と前記ガス混合物 G が前記触媒固定床の中に入る時のその酸素含有量が異ならなくなるほどの時間である。前記ガス混合物 G の酸素含有量が低い時には結果として一般に時間 t_g をより長くする。本発明に従って前記ガス混合物 G の酸素含有量を高くする方が有利である。

【0027】

本発明に従う方法では、前記ガス混合物 G の酸素含有量を少なくとも 1 体積% または少なくとも 2 体積%、好適には少なくとも 3 体積%、より好適には少なくとも 4 体積% にするのが活用の観点から適切である。しかしながら、前記ガス混合物 G の酸素含有量を一般に 21 体積% にする。言い換えれば、可能なガス混合物 G は空気である。別の可能なガス混合物 G は希薄空気である。これは酸素が欠乏している空気である。

【0028】

本発明に従い、酸素含有量が 3 から 10 体積%、好適には 4 から 6 体積% で残りが窒素分子である希薄空気が有利である。本発明に従い、前記ガス混合物 G に水蒸気を実質的に含有させないのが適切である。しかしながら、本発明に従って用いるガス混合物 G に水蒸気を 0.1 体積% 以下、または 0.5 体積% 以下、または 1 体積% 以下ならば含有させても構わない。前記ガス混合物 G の水蒸気含有量を通常は 75 体積% にする。前記ガス混合物 G の不活性ガス含有量を一般に 95 体積%、通常は 90 体積% にする。

【0029】

従って、本発明に従う適切なガス混合物 G は、例えば分子酸素含有量が 3 から 20 体積% で水蒸気含有量が 0 から 5 体積% で残りが不活性ガスであるガス混合物であり得る。好適な不活性ガスは N_2 および CO_2 である。本発明に従う方法で用いるに有用なガス混合物 G は、特に、EP - A 169 449 および EP - A 339 119 に推奨されているガス混合物の全部である。同様に、EP - A 169 449 に推奨されている再生条件の全部を本発明に従う方法で用いてもよい。

【0030】

本発明に従う方法で触媒固定床の中に導くガス混合物 G の量は、5 もしくは 100 から 5000 $Nl / l \cdot \text{時}$ 、好適には 20 もしくは 200 から 3000 $Nl / l \cdot \text{時}$ であってもよい。その基準は当該触媒固定床全体の体積、即ち排他的に不活性材料で構成されている使用部分のいずれも包含する全体の体積である。ガス混合物 G の 1 時間当たりの空間速度を高くする方が有利であることを確認した。

【0031】

本発明に従う方法で用いるに適した多金属酸化物活性組成物は特に Mo、Bi および Fe を含んで成る活性多金属酸化物である。それらは特に DE - A 103 44 149 および DE - A 103 44 264 に開示されている Mo、Bi および Fe を含有する多金属酸化物組成物である。

【0032】

また、それらは特に DE - A 199 55 176 に示されている一般式 I で表される多金属酸化物活性組成物、DE - A 199 48 523 に示されている一般式 I で表される多金属酸化物活性組成物、DE - A 10101695 に示されている一般式 I、II および III で表される多金属酸化物活性組成物、DE - A 19948248 に示されている一般式 I、II および III で表される多金属酸化物活性組成物、および DE - A 19955168 に示されている一般式 I、II および III で表される多金属酸化物活性組成物、およびまた EP - A 700714 に示されている多金属酸化物活性組成物である。

【0033】

また、本発明に従って用いる触媒固定床では、資料 DE - A 10046957、DE

10

20

30

40

50

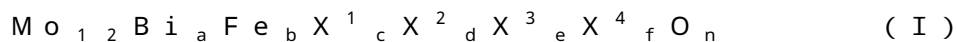
- A 10063162、DE - C 3338380、DE - A 19902562、EP - A 15565、DE - C 2380765、EP - A 807465、EP - A 279374、DE - A 3300044、EP - A 575897、US - A 4438217、DE - A 19855913、WO 98/24746、DE - A 19746210（一般式Ⅰで表されるそれら）、JP - A 91/294239、EP - A 293224およびEP - A 700714に開示されているMo、BiおよびFeを含んで成る多金属酸化物触媒も適切である。これは特に前記資料に示されている典型的な態様に当てはまり、とりわけ、EP - A 15565、EP - A 575897、DE - A 19746210およびDE - A 19855913が参考になる。これに関連して、特にEP - A 15565の実施例1cに従う触媒およびまた相当する様式で調製された触媒であるが活性組成 $\text{Mo}_{1.2}\text{Ni}_{6.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{P}_{0.0065}\text{K}_{0.06}\text{O}_x \cdot 10\text{SiO}_2$ で表される触媒も強調する。また、DE - A 19855913の連続番号3を有する例（化学量： $\text{Mo}_{1.2}\text{Co}_7\text{Fe}_3\text{Bi}_{0.6}\text{K}_{0.08}\text{Si}_{1.6}\text{O}_x$ ）も担持されていない5mm×3mm×2mmまたは5mm×2mm×2mm（各々外径×高さ×内径）の形状を有する中空円筒形触媒として強調しかつまたDE - A 19746210の実施例1に従う担持されていない多金属酸化物Ⅰ触媒も強調する。また、US - A 4438217に示されている多金属酸化物触媒も挙げるべきであろう。後者は特にそれが5.5mm×3mm×3.5mmまたは5mm×2mm×2mmまたは5mm×3mm×2mmまたは6mm×3mm×3mmまたは7mm×3mm×4mm（各々外径×高さ×内径）の寸法の中空円筒形状を有する時に当てはまる。同様に、DE - A 10101695またはWO 02/062737に示されている多金属酸化物触媒および形状も適切である。

【0034】

また、DE - A 10046957の実施例1（化学量： $[\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \times 2\text{WO}_3]_{0.5} \cdot [\text{Mo}_{1.2}\text{Co}_{5.6}\text{Fe}_{2.94}\text{Si}_{1.59}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ ）も担持されていない5mm×3mm×2mmまたは5mm×2mm×2mm（各々外径×高さ×内径）の形状を有する中空円筒（環）状触媒として適切であり、そしてまたDE - A 10063162に示されている被覆触媒1、2および3（化学量： $\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_1\text{Fe}_3\text{Co}_7\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ ）も5mm×3mm×1.5mmまたは7mm×3mm×1.5mm（各々外径×高さ×内径）の形状を有する担体環に付着している適切な被膜厚の環状被覆触媒であることを除いて適切である。

【0035】

本発明に従う方法に必要な触媒固定床の触媒に適切な多数の多金属酸化物活性組成物が下記の一般式Ⅰに包含され得る：



[式中、前記変数の各々の定義は下記の通りである：

X^1 = ニッケルおよび/またはコバルト、

X^2 = タリウム、アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属、

X^3 = 亜鉛、リン、ヒ素、ホウ素、アンチモン、スズ、セリウム、鉛および/またはタングステン、

X^4 = ケイ素、アルミニウム、チタンおよび/またはジルコニウム、

$a = 0.5$ から 5、

$b = 0.01$ から 5、好適には 2 から 4、

$c = 0$ から 10、好適には 3 から 10、

$d = 0$ から 2、好適には 0.02 から 2、

$e = 0$ から 8、好適には 0 から 5、

$f = 0$ から 10、および

$n = \text{I}$ の中の酸素以外の元素の原子価および頻度で決まる数]。

【0036】

それらは本質的に公知の様式（例えばDE - A 4023239を参照）で入手可能で

あり、通常は未希釈状態で成形して球、環または円筒形にするか、或は被覆された触媒の形態で用いる、即ち前以て成形しておいた不活性担体を活性組成物で被覆する。それらをまた粉末形態の触媒として用いることも可能であることは理解されるであろう。

【0037】

前記一般式 I で表される活性組成物の調製は、原則として、それらの元素成分の適切な源からそれらの化学量に相当する組成を有する非常に密な好適には微細な乾燥混合物を得た後にそれに焼成を 350 から 650 の温度で受けさせることによる簡潔な様式で実施可能である。前記焼成は不活性ガス下または酸化雰囲気下、例えば空気（不活性ガスと酸素の混合物）およびまた還元性雰囲気（例えば不活性ガス、 NH_3 、 CO および / または H_2 の混合物）下で実施可能である。その焼成を実施する時間は数分から数時間であり得るが、典型的には温度に伴って短くする。

10

【0038】

そのような多金属酸化物活性組成物 I に含める元素成分に有効な源は、既に酸化物である化合物および / または熱によって少なくとも酸素の存在下で酸化物に変化し得る化合物である。

【0039】

そのように有用な出発化合物には、酸化物に加えて、特にハロゲン化物、硝酸塩、蟻酸塩、しゅう酸塩、クエン酸塩、酢酸塩、炭酸塩、アミン錯体、アンモニウム塩および / または水酸化物が含まれる [追加的に NH_4OH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 NH_4NO_3 、 NH_4CHO_2 、 CH_3COOH 、 $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ および / またはしゅう酸アンモニウム（分解を起こしそして / または遅くとも後の焼成時に分解を起こして気体形態で放出される化合物を生じる）のような化合物を前記密な乾燥混合物の中に混合してもよい]。

20

【0040】

そのような多金属酸化物活性組成物 I を調製する時に用いる出発化合物を乾燥または湿った形態で密に混合してもよい。それらを乾燥形態で混合する時には、そのような出発化合物を有利には微細な粉末として用いて、それらに焼成を受けさせた後、混合しそして場合により圧縮してもよい。しかしながら、密な混合を湿った形態で行う方が好適である。通常は、前記出発化合物を水溶液および / または懸濁液の形態で互いに混合する。特に、前記出発材料が排他的に溶解形態の元素成分源である時に、その記述した混合工程で密な乾燥混合物が得られる。使用する溶媒は好適には水である。次に、その得た水性組成物を乾燥させた後、好適には、その水性混合物の噴霧乾燥を流出温度が 100 から 150 になるように行うことで乾燥工程を実施する。

30

【0041】

本発明に従う方法に必要な触媒固定床では、典型的に、前記一般式 I で表される多金属酸化物乾燥組成物を粉末形態で用いないで、むしろ、特定の触媒形状に成形するが、その成形を行う時期は最終的な焼成を行う前または後であってもよい。例えば、粉末形態の前記活性組成物または未焼成および / またはある程度焼成を受けさせた前駆体組成物に圧縮を場合により補助剤、例えば滑剤としてのグラファイトまたはステアリン酸および / または成形補助および補強剤、例えばガラス、アスベスト、炭化ケイ素またはチタン化カリウムなどの微細繊維を添加して受けさせることで所望の触媒形状にする（例えば錠剤化または押し出し加工などで）ことなどで、担持されていない触媒を生じさせてもよい。担持されていない適切な触媒形状の例には、外径および長さが 2 から 10 mm の固形円柱または中空円筒が含まれる。中空円筒の場合には壁厚を 1 から 3 mm にするのが有利である。そのような担持されていない触媒の形状を球形にすることも可能でありかつ球の直径を 2 から 10 mm にしてもよいことは理解されるであろう。

40

【0042】

特に有利な中空円筒形状は、特に担持されていない触媒の場合には 5 mm x 3 mm x 2 mm（外径 x 高さ x 内径）である。

【0043】

また、粉体の活性組成物または焼成および / またはある程度の焼成を更に受けさせるべ

50

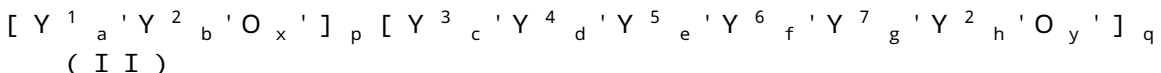
き粉体の前駆体組成物を前以て成形しておいた不活性触媒担体に付着させることでその成形を行うことも可能であることは理解されるであろう。そのように担体に被覆を受けさせて被覆触媒を生じさせる被覆を一般的には適切な回転槽、例えばDE-A 2909671、EP-A 293859またはEP-A 714700などに開示されている回転槽を用いて実施する。その担体に被覆を受けさせる時に付着させる粉末組成物を有利に湿らせそして付着させた後に例えば熱風などで再び乾燥させる。その担体に付着させる粉末組成物の被膜厚をこれが有利には10から1000 μmの範囲、好適には50から500 μmの範囲、より好適には150から250 μmの範囲内になるように選択する。

【0044】

有用な担体材料は通常多孔質もしくは無孔性の酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、二酸化トリウム、二酸化ジルコニウム、炭化ケイ素またはケイ酸塩、例えばケイ酸マグネシウムまたはケイ酸アルミニウムなどである。それらは一般に本発明に従う方法の1番目の反応段階の基になる目標反応に関して実質的に不活性に挙動する。そのような担体の形状は規則的または不規則的であってもよいが、明確な表面粗さを有する規則的形状の担体、例えば球または中空円筒形などの担体が好適である。ステアタイト（例えばCeramatのステアタイトC220）で出来ていて表面が粗い実質的に無孔性の球形担体の使用が適切であり、その直径を1から8 mm、好適には4から5 mmにする。しかしながら、適切な担体には、また、長さが2から10 mmで外径が4から10 mmの円柱も含まれる。本発明に従う担体として用いるに適した環の場合、また、その壁厚を典型的には1から4 mmにする。本発明に従い、長さが2から6 mmで外径が4から8 mmで壁厚が1から2 mmの環状担体の使用が好適である。特に、7 mm x 3 mm x 4 mmまたは5 mm x 3 mm x 2 mm（外径 x 高さ x 内径）の形状の環が本発明に従う担体として用いるに適する。そのような担体の表面に付着させるべき触媒活性のある酸化物組成物の微細度を所望の被膜厚に適合させるべきであることは理解されるであろう（EP-A 714 700を参照）。

【0045】

本発明に従う方法の触媒固定床の触媒に適した多金属酸化物活性組成物は、また、一般式I I



[式中、前記変数の各々の定義は下記の通りである：

Y^1 = ビスマスのみまたはビスマスとテルル、アンチモン、スズおよび銅元素の中の少なくとも1種、

Y^2 = モリブデンまたはモリブデンとタングステン、

Y^3 = アルカリ金属、タリウムおよび/またはサマリウム、

Y^4 = アルカリ土類金属、ニッケル、コバルト、銅、マンガン、亜鉛、スズ、カドミウムおよび/または水銀、

Y^5 = 鉄または鉄とクロムおよびセリウム元素の中の少なくとも1種、

Y^6 = リン、ヒ素、ホウ素および/またはアンチモン、

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

$a' = 0.01$ から 8、

$b' = 0.1$ から 30、

$c' = 0$ から 4、

$d' = 0$ から 20、

$e' = > 0$ から 20、

$f' = 0$ から 6、

$g' = 0$ から 15、

$h' = 8$ から 16、

10

20

30

40

50

$x', y' = \text{II}$ 中の酸素以外の元素の原子価および頻度で決まる数、および
 $p, q = p/q$ 比が 0.1 から 10 になる数]
 で表される組成物であり、これは、化学組成 $Y^1_a Y^2_b O_{x'}$ で表される三次元領域
 を含んで成るが、この三次元領域の範囲は、これらの組成がこれらの局所的環境のそれら
 から異なる結果としてこれらの局所的環境から限定されており、かつこれらの最大直径 [
 この領域の中心を通りかつこの領域の表面 (接触面) 上の 2 つの地点をつなげている最も
 長い線] は 1 nm から 100 μm 、しばしば 10 nm から 500 nm、または 1 μm から
 50 もしくは 25 μm である。

【0046】

特に有利な多金属酸化物組成物 II は、 Y^1 がピスマスのみである組成物である。

10

【0047】

同様に、とりわけ、一般式 III

$[Bi_a Z^2_b O_{x''}]_p [Z^2_{12} Z^3_c Z^4_d Fe_e Z^5_f Z^6_g Z^7_h O_{y''}]_q$ (III)

[式中、前記変数の各々の定義は下記の通りである :

Z^2 = モリブデンまたはモリブデンとタングステン、

Z^3 = ニッケルおよび / またはコバルト、

Z^4 = タリウム、アルカリ金属および / またはアルカリ土類金属、

Z^5 = リン、ヒ素、ホウ素、アンチモン、スズ、セリウムおよび / または鉛、

Z^6 = ケイ素、アルミニウム、チタンおよび / またはジルコニウム、

Z^7 = 銅、銀および / または金、

$a'' = 0.1$ から 1、

$b'' = 0.2$ から 2、

$c'' = 3$ から 10、

$d'' = 0.02$ から 2、

$e'' = 0.01$ から 5、好適には 0.1 から 3、

$f'' = 0$ から 5、

$g'' = 0$ から 10、

$h'' = 0$ から 1、

$x'', y'' = \text{III}$ 中の酸素以外の元素の原子価および頻度で決まる数、

$p'', q'' = p''/q''$ 比が 0.1 から 5、好適には 0.5 から 2 になる数]

で表される組成物が好適であり、 $Z^2_b = (\text{タングステン})_b$ および $Z^2_{12} = (\text{モ
 リブデン})_{12}$ の組成物 III が非常に特に好適である。

【0048】

また、本発明に従う適切な多金属酸化物組成物 II (多金属酸化物組成物 III) では
 、本発明に従う適切な多金属酸化物組成物 II (多金属酸化物組成物 III) 中の [$Y^1_a Y^2_b O_{x'}$]
 p ($[Bi_a Z^2_b O_{x''}]_p$) の全比率の少なくとも 2
 5 モル % (好適には少なくとも 50 モル %、より好適には少なくとも 100 モル %) が化
 学組成 $Y^1_a Y^2_b O_{x'}$ [$Bi_a Z^2_b O_{x''}$] を有する三次元領域の形態で
 あり、前記三次元領域の範囲が、これらの組成がこれらの局所的環境のそれらから異なる
 結果としてこれらの局所的環境から限定されておりかつこれらの最大直径が 1 nm から 1
 00 μm の範囲であるのも有利である。

40

【0049】

形状に関して、多金属酸化物 I 触媒に関して行った記述が多金属酸化物 II 触媒にも当
 てはまる。

【0050】

そのような多金属酸化物 II の活性組成物の調製は例えば EP - A 5 7 5 8 9 7 およ
 びまた DE - A 1 9 8 5 5 9 1 3、DE - A 1 0 3 4 4 1 4 9 および DE - A 1 0
 3 4 4 2 6 4 に記述されている。

【0051】

50

本発明に従う方法の活用の観点から、プロペンからアクロレインを生じさせる不均一系触媒による気相部分酸化を、例えばEP-A 700 714またはDE-A 4 43 1 949またはWO 03/057653またはWO 03/055835またはWO 03/059857またはWO 03/076373などに記述されているように、前記固定式床用触媒を仕込んでおいた管束反応槽を用いて適切に実施することができる。

【0052】

言い換えれば、最も簡潔な様式では、本発明に従う方法で用いるべき触媒固定床を管束反応槽の中の均一に仕込んでおいた金属管の中に位置させ、そして加熱用媒体（1ゾーン方法）、一般的には塩溶融物を前記金属管の回りに導く。塩溶融物（加熱用媒体）と反応ガス混合物を簡単な並流もしくは向流で導いてもよい。しかしながら、また、反応槽全体の上から見た時に存在する流れが反応ガス混合物が流れる方向に対して並流もしくは向流のみであるように、その加熱用媒体（塩溶融物）を反応槽の上から見て蛇行様式で前記管束の回りに導くことも可能である。その加熱用媒体（熱交換用媒体）の体積流量を、典型的には、その熱交換用媒体が反応槽の入り口点から反応槽の出口点に向かう時に起こす温度上昇（反応の発熱によって引き起こされる）が0から10、頻繁に2から8、しばしば3から6であるような流量にする。その熱交換用媒体が管束反応槽の中に入る時の温度（本資料におけるそれは触媒固定床の温度に相当する）を一般に250から450、しばしば300から400または300から380にする。適切な熱交換用媒体は特に流動する加熱用媒体である。特に硝酸カリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸ナトリウムおよび/または硝酸ナトリウムなどのような塩の溶融物または低融点金属、例えばナトリウム、水銀およびまたいろいろな金属の合金などの使用が適切である。また、イオン性液体を用いることも可能である。

【0053】

適切には、そのような反応ガス混合物を必要な反応温度になるように前以て加熱しておいた固定式床の触媒仕込み物に供給する。

【0054】

特に、触媒固定床上の最終的なプロペンの1時間当たりの空間速度を高くする（例えば140NL/1・時または160NL/1・時であるが、一般に600NL/1・時）ことが望まれる場合には、本発明に従う方法を適切に2ゾーンの管束反応槽を用いて実施する（しかしながら、それを1ゾーンの管束反応槽を用いて実施することも同様に可能である）。本発明に従う本目的で使用可能な2ゾーンの管束反応槽の好適な変形がDE-C 2830765に開示されている。しかしながら、また、DE-C 2513405、US-A 3147084、DE-A 2201528、EP-A 383224およびDE-A 2903582に開示されている2ゾーンの管束反応槽の使用も適切である。

【0055】

言い換えれば、最も簡単な様式では、本発明に従って用いるべき触媒固定床を管束反応槽の中の均一に仕込まれた金属管の中に位置させそして実質的に空間的に離れて存在する2種類の加熱用媒体、一般的には塩溶融物を前記金属管の回りに導く。その個々の塩溶液が占める管部分が温度もしくは反応ゾーンに相当する。

【0056】

例えば、塩溶液Aを好適にはプロペンの酸化的変換（1回通過）を40から80モル%の範囲の変換値が達成されるまで進行させる管部分（反応ゾーンA）の回りに流しそして塩溶液Bを好適には続いて起こさせるプロペンの酸化的変換（1回パス）を一般に少なくとも90モル%の変換値が達成されるまで進行させる管部分（反応ゾーンB）の回りに流す（必要ならば、反応ゾーンA、Bの後にさらなる反応ゾーンを設けてもよく、それらのゾーンを個々の温度に保持する）。

【0057】

原則として、そのような塩溶液を個々の温度帯内に1ゾーン方法の場合と同様に導く。その塩溶液Bの流入温度を通常は前記塩溶液Aの温度より少なくとも5から10高くす

10

20

30

40

50

る。そのようにしないと、その流入温度が１ゾーン方法の場合に推奨した流入温度の温度範囲内になってしまう可能性がある。

【００５８】

さもなければ、そのような２ゾーンの高負荷方法を例えば DE - A 10308836、EP - A 1106598 に記述されているようにか、或は WO 01/36364 または DE - A 19927624 または DE - A 19948523、DE - A 10313210、DE - A 10313213 に記述されているようにか、或は DE - A 19948248 に記述されているように実施することも可能である。

【００５９】

従って、本発明に従う方法は、触媒固定床上のプロペンの１時間当たりの空間速度を 70 Nl / l・時、90 Nl / l・時、110 Nl / l・時、130 Nl / l・時、140 Nl / l・時、160 Nl / l・時、180 Nl / l・時、240 Nl / l・時、300 Nl / l・時 [しかしながら、通常は 600 Nl / l・時] にした時に適切である。ここで (即ち、一般に、本資料におけるプロペンの１時間当たりの空間速度の場合)、本資料に示す基準から逸脱する時の１時間当たりの空間速度は、排他的に不活性材料で構成されている使用部分のいずれも排除した触媒固定床の体積が基になっている。

10

【００６０】

そのような仕込み用ガス混合物で用いる不活性ガスを構成する窒素分子の量を例えば 20 体積 %、または 30 体積 %、または 40 体積 %、または 50 体積 %、または 60 体積 %、または 70 体積 %、または 80 体積 %、または 90 体積 %、または 95 体積 % にしてもよい。

20

【００６１】

そのような不活性な希釈用ガスをまた例えば 2 から 35 または 20 重量 % の H₂O と 65 から 98 体積 % の N₂ など構成させることも可能である。

【００６２】

しかしながら、本発明に従う方法で前記触媒固定床上のプロペンの１時間当たりの空間速度を 250 Nl / l・時より高くする時には、不活性な希釈用ガス、例えばプロパン、エタン、メタン、ブタン、ペンタン、CO₂、CO、水蒸気および / または貴ガスなどの使用を推奨する。しかしながら、そのようなガスをプロペンの１時間当たりの空間速度がより低い時にも用いることができることは理解されるであろう。

30

【００６３】

本発明でプロペンに気相部分酸化を受けさせている過程で用いる作業圧力は、大気圧以下 (例えば 0.5 バールまで) または大気圧以上のいずれであってもよい。プロペンに気相部分酸化を受けさせている時の作業圧力を典型的には 1 から 5 バール、しばしば 1 から 3 バールの値にする。

【００６４】

本発明のプロペン部分酸化では反応圧力を通常は 100 バール以下にする。

【００６５】

本発明に従う方法では、前記触媒固定床の中に導く出発反応ガス混合物の中の O₂ : プロペンのモル比を通常は 1 にする。この比率を典型的には 3 の値にする。本発明に従い、上述した仕込みガス混合物の中の O₂ : プロペンのモル比をしばしば 1 : 2 から 1 : 1.5 にする。多くの場合、本発明に従う方法を出発反応ガス混合物中のプロペン : 酸素 : 不活性ガス (水蒸気を包含) の体積比 [Nl] が 1 : (1 から 3) : (3 から 30)、好適には 1 : (1.5 から 2.3) : (10 から 15) になるようにして実施する。

40

【００６６】

前記出発反応ガス混合物中のプロペンの分率を例えば 4 または 7 から 20 体積 %、しばしば 5 または 7 から 15 体積 % または 5 または 7 から 12 体積 % または 5 から 8 体積 % の値にしてもよい (各場合とも総体積を基準)。

【００６７】

50

そのような出発反応ガス混合物の典型的な組成（選択する 1 時間当たりの空間速度とは関係なく）は例えば下記の成分を下記の含有量で含有する組成である：

プロペンを 6 から 6.5 体積％、
 H_2O を 3 から 3.5 体積％、
 CO を 0.3 から 0.5 体積％、
 CO_2 を 0.8 から 1.2 体積％、
 アクロレインを 0.025 から 0.04 体積％、
 O_2 を 10.4 から 10.7 体積％、および
 窒素分子を残りとして 100％になる量、または
 プロペンを 5.4 体積％、
 酸素を 10.5 体積％、
 CO_x を 1.2 体積％、
 N_2 を 81.3 体積％、および
 H_2O を 1.6 体積％。

【0068】

しかしながら、また、そのような出発反応ガス混合物に下記の組成を持たせることも可能である：

プロペンを 6 から 15 体積％、
 水を 4 から 30 体積％（しばしば 6 から 15 体積％）、
 プロペン、水、酸素および窒素以外の成分を 0 から 10 体積％（好適には 0 から 5 体積％）、
 分子酸素を存在するプロペン分子に対する存在する分子酸素のモル比が 1.5 から 2.5 になるに充分な量、および
 窒素分子を残りとして総量の 100 体積％になる量。

【0069】

別の可能な出発反応ガス混合物組成物は下記を含有する組成物であり得る：

プロペンを 6.0 体積％、
 空気を 60 体積％、および
 H_2O を 34 体積％。

【0070】

別法として、また、EP-A 990 636 の実施例 1 に従う組成、または EP-A 990 636 の実施例 2 に従う組成、または EP-A 1 106 598 の実施例 3 に従う組成、または EP-A 1 106 598 の実施例 26 に従う組成、または EP-A 1 106 598 の実施例 53 に従う組成を有する出発反応ガス混合物を用いることも可能である。

【0071】

本発明に従う適切なさらなる出発反応ガスは、下記の組成枠内に入るガス混合物であり得る：

プロペンが 7 から 11 体積％、
 水が 6 から 12 体積％、
 プロペン、水、酸素および窒素以外の成分が 0 から 5 体積％、
 分子酸素が存在するプロペン分子に対する存在する分子酸素のモル比が 1.4 から 2.2 であるに充分な量、および
 窒素分子が残りとして総量の 100 体積％になる量。

【0072】

そのような出発反応ガス混合物で用いるプロペンは、特に、例えば DE-A 1023 2748 に記述されているような重合体品質のプロペンまたは化学品質のプロペンである。

【0073】

使用する酸素源は通常は空気である。

【 0 0 7 4 】

本発明に従う方法で触媒固定床を生じさせる時に用いることができる触媒体は多金属酸化物活性組成を有する適切な形状の触媒またはさもなければ多金属酸化物活性組成を有する成形された触媒体と多金属酸化物活性組成を持たないで不均一系触媒による部分気相酸化に関して実質的に不活性な挙動を示す（そして不活性な材料で構成されている）成形体（成形された希釈用物体）の実質的に均一な混合物である。そのような成形された不活性な物体として用いるに有用な材料は、原則として、本発明に従う適切な被覆触媒用の担体材料として用いるにも適した物体の全部である。そのような有用な材料は、例えば多孔質もしくは無孔性の酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、二酸化トリウム、二酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、ケイ酸塩、例えばケイ酸マグネシウムまたはケイ酸アルミニウムなど、または既に挙げたステアタイト（例えばC e r a m T e cのステアタイトC 2 2 0）などである。

10

【 0 0 7 5 】

そのような成形した不活性な希釈用物体に持たせる形状は原則として望まれる通りであり得る。言い換えれば、それらは例えば球形、多角形、固形円柱または他の環などであってもよい。本発明に従い、その選択する成形された不活性な希釈用物体は、好適には、これらで希釈する成形された触媒体の形状に相当する形状を有する物体である。

【 0 0 7 6 】

使用する活性組成物の化学的組成が触媒固定床全体に渡って変わらないのが一般に好ましい。言い換えれば、成形された個々の触媒体で用いる活性組成物はM oおよび/またはW元素およびまたB i、F e、S b、S nおよびC u元素の中の少なくとも1種も含んで成るいろいろな多金属酸化物の混合物であってもよく、その上、有利には、その同じ混合物を触媒固定床の中の成形された触媒体の全部で用いるべきである。

20

【 0 0 7 7 】

好適には、当該触媒固定床内の比体積（即ち体積単位に対して正規化した）活性が通常は出発反応ガス混合物が流れる方向に連続的に、突然にか或は段階的に高くなるようにする。

【 0 0 7 8 】

例えば、均一な様式で調製した基本量の成形触媒体を成形した希釈用物体で均一に希釈することなどによる簡潔な様式で比体積活性を低くすることができる。その選択する成形された希釈用物体の分率を高くすればするほど活性組成物の量が少なくなる、即ち固定床の体積を一定にした時の触媒活性が低くなる。

30

【 0 0 7 9 】

従って、触媒固定床の全体に渡って反応ガス混合物が流れる方向に比体積活性が少なくとも一度高くなる状態を、例えば、本発明に従う方法で1種類の成形された触媒体を用いてそれを基準にした成形された不活性な希釈用物体の分率が高い床で始めた後にその成形された希釈用物体の分率を流れ方向に連続的に、突然にか或は1回または2回以上突然（例えば段階的に）低くしていくことなどによる簡潔な様式で達成することができる。しかしながら、また、例えば成形された被覆触媒体の形状および活性組成物の種類を一定にして当該担体に付着させる活性組成物層の厚みを厚くして行くか或は活性組成物の形状は同じであるが重量比率が異なる被覆触媒の混合物の中の活性組成物の重量比が高い方の成形された触媒体の分率を高くして行くことなどでも、比体積活性を高くして行くことができる。別法として、また、例えば活性組成物を調製している過程で不活性な希釈用材料、例えば激しい焼成を受けさせておいた二酸化ケイ素などを焼成を受けさせるべき出発化合物の乾燥混合物に混合することなどで活性組成物自身を希釈することも可能である。希釈用材料の添加量を変えると自然に結果として活性も変わる。結果としてもたらされる活性は添加する希釈用材料の量を多くすればするほど低くなるであろう。また、例えば担持されていない触媒と被覆触媒（同じ活性組成を有する）の混合物に含めるそれらの混合比を適切に変えることなどでも同様な効果を達成することができる。また、この記述した変法を組み合わせ

40

50

【 0 0 8 0 】

勿論、活性組成が化学的に異なりそしてそのように組成が異なる結果として活性が異なる触媒の混合物を触媒固定床で用いることも可能である。そのような混合物を不活性な希釈用物体で希釈することも同様に可能である。

【 0 0 8 1 】

活性組成を有する触媒固定床部分の上流および／または下流に不活性材料（例えば成形された希釈用物体のみ）（本資料では用語の目的でそれらを特に明記しない限り触媒固定床に含める）で排他的に構成させた床を位置させることも可能である。それらも同様に前記触媒固定床の温度にもっていてもよい。そのような不活性な床で用いる成形された希釈用物体に持たせる形状は活性組成を有する触媒固定床部分で用いる成形された触媒体の形状と同じであってもよい。しかしながら、また、そのような不活性床で用いる成形された希釈用物体の形状を上述した成形された触媒体に持たせる形状と異ならせることも可能である（例えば環状の代わりに球形）。

10

【 0 0 8 2 】

そのような不活性床で用いる成形体に持たせる形状はしばしば $7\text{ mm} \times 7\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ （外径 \times 長さ \times 内径）の環状または直径 $d = 4 - 5\text{ mm}$ の球形である。

【 0 0 8 3 】

本発明に従う方法では、多くの場合、そのような触媒固定床の活性組成部分の構造を反応ガス混合物の流れる方向に下記のような構造にする。

【 0 0 8 4 】

20

各々が活性組成を有する触媒固定床仕込み部分の長さ全体の最初の 10 から 60 %、好適には 10 から 50 %、より好適には 20 から 40 %、最も好適には 25 から 35 % の長さ（即ち、例えば 0.70 から 1.50 m、好適には 0.90 から 1.20 m の長さ）まで、成形された触媒体と成形された希釈体（好適には両方に実質的に同じ形状を持たせた）の 1 種類の均一な混合物または連続的に位置する 2 種類の均一な混合物（希釈率が低くなっていく）[成形された希釈体の重量比（成形された触媒体の質量密度と成形された希釈体の質量密度の差は一般に若干のみである）を一般に 5 から 40 重量 %、好適には 10 から 40 重量 % または 20 から 40 重量 %、より好適には 25 から 35 重量 % にする] を位置させる。次に、そのような 1 番目のゾーンの下流に、しばしば有利には、活性組成を有する触媒固定床部分の長さ（即ち例えば 2.00 から 3.00 m、好適には 2.50 から 3.00 m の長さ）方向の末端に至るまで、希釈度が僅かのみ（1 番目のゾーンよりも低い）の成形された触媒体の床、または最も好適には、また 1 番目のゾーンでも用いた成形触媒体と同じ触媒体単独の床を位置させる。

30

【 0 0 8 5 】

特に、触媒固定床で用いる成形された触媒体が担持されていない触媒環または被覆された触媒環（特に本資料に好適であるとして挙げた触媒環）の時に前記が当てはまる。上述した構造にする目的で、本発明に従う方法では、前記成形された触媒体またはこれらの担体環と成形された希釈体の両方に実質的に持たせる環形状を有利には $5\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ （外径 \times 長さ \times 内径）にする。

【 0 0 8 6 】

40

また、成形された希釈用の不活性体の代わりに活性組成物の含有量が成形かつ被覆された触媒体の活性組成物含有量に比べて 2 から 15 重量 % 低い成形かつ被覆された触媒体を触媒固定床の末端部で用いる時にも前記が当てはまる。

【 0 0 8 7 】

反応ガス混合物が流れる方向において触媒固定床の最初の一般に約 1 または 5 から 20 %（触媒固定床の全長を基準）の長さに渡って純粹に不活性な材料の床を存在させる。それを通常は反応ガス混合物を加熱するためのゾーンとして用いる。

【 0 0 8 8 】

前記管束反応槽の中の触媒用管は典型的にフェライト鋼製であり、その壁厚は典型的に 1 から 3 mm である。それらの内径は一般に（均一に）20 から 30 mm、しばしば 2

50

1 から 26 mm である。前記管束反応槽の中に入れる触媒用管の数を少なくとも 5000、好適には少なくとも 10000 にするのが活用の観点から適切である。前記反応槽に入れる触媒用管の数をしばしば 15000 から 30000 にする。触媒用管の数が 40000 を超える管束反応槽は一般に例外的である。そのような触媒用管を槽内に通常はそれらが均一に分布するように配置するが、そのような分布を適切には直ぐ隣りに位置する触媒用管の中心軸の分離（触媒用管ピッチとして知られる）が 35 から 45 mm になるように選択する（例えば EP - B 468290 を参照）。

【0089】

本発明に従う方法では、反应用ガス混合物が触媒固定床（ここでは、純粋に不活性な部分を排除）上で示す 1 時間当たりの空間速度を典型的には 1000 から 10000 NL / 10 1・時、通常は 1000 から 5000 NL / 1・時、しばしば 1500 から 4000 NL / 1・時にする。

【0090】

本発明に従う方法を実施する時、新鮮な触媒固定床に条件付けを受けさせた後、通常は、出発反応ガス混合物の組成を決定しかつその出発反応ガス混合物が触媒固定床上で示す 1 時間当たりの空間速度を決定した後に触媒固定床の温度（または加熱用媒体が管束反応槽の加熱ゾーンの中に入る流入温度）を前記反応ガス混合物を前記触媒固定床の中に 1 回通した時のプロペンの変換率 C_{PRO} が少なくとも 90 モル% になるように調節するような様式で稼働を実施する。好適な触媒を用いた時の C_{PRO} 値は 92 モル%、または 93 モル%、または 94 モル%、または 96 モル% であり、しばしば、また、それより高い値も可能である。 20

【0091】

プロペンからアクロレインが生じそしてある場合にはまたアクリル酸も生じる不均一系触媒による部分酸化を連続的に実施する時、前記出発反応ガス混合物の組成およびこの出発反応ガス混合物が触媒固定床上で示す 1 時間当たりの空間速度を実質的に一定に保持する（必要ならば 1 時間当たりの空間速度を流動的な市場の要求に適合させる）。そのような生産条件下では触媒固定床の活性が経時的に低下するが、それに対抗する目的で、通常は、前記反応ガス混合物を 1 回通した時のプロペン変換率が所望の目標範囲内に保持されるように（即ち C_{PRO} が 90 モル%、または 92 モル%、または 93 モル%、または 94 モル%、または 96 モル% になるように）前記触媒固定床の温度（加熱用媒体が管束反応槽の温度ゾーンの中に入る流入温度）を時々高くする（通常は同様に加熱用媒体の流量を実質的に一定に保持する）ことが行われる。しかしながら、そのような手順を用いるとそれに付随して本資料の冒頭に記述した欠点が生じる。 30

【0092】

従って、本発明に従う手順は、有利に、分子酸素、不活性ガスおよび場合により水蒸気で構成させたガス混合物 G を前記触媒固定床の中に前記触媒固定床の温度を 250 から 550 にして導入する目的で前記気相部分酸化を少なくとも 1 暦年毎に 1 回中断する手順である。その後、工程条件を実質的に維持しながら部分酸化を継続し（プロペンの 1 時間当たりの空間速度を遅くして例えば DE - A 10337788 に記述されている如き値に戻すのが好適である）そして触媒固定床の温度をプロペンの変換率が所望の目標値を達成するように調整する。変換率を同じにした場合のそのような温度値は一般に部分酸化を中断しそしてガス混合物 G を用いた本発明の処理を受けさせる前の触媒固定床の温度よりいくらか低い値であろう。そのような触媒固定床の温度値から出発して、残りの条件を実質的に保持しながら部分酸化を継続し、そして触媒固定床の活性が経時的に降下した時には、同様に、前記触媒固定床の温度を時々高くすることでそれに適切に対抗する。本発明に従い、ガス混合物 G を本発明の様式で触媒固定床の中に導く目的で部分酸化を中断する回数も同様に 1 暦年内に少なくとも 1 回である。その後、部分酸化を有利には本発明に従って記述したように再び始動させる、等々。 40

【0093】

プロペンからアクロレインが生じかつある場合にはアクリル酸が生じる不均一系触媒に 50

よる気相部分酸化の長期稼働を本発明に従う方法で実施するとホットスポットエクspansionの度が従来技術の方法に比べてより好ましい機能を示すことは驚くべきことである。従って、本発明に従う方法を用いると、一方では、反応槽内の触媒固定床の部分的または完全な交換を行う必要性が生じるまでの稼働時間がより長くなり得る。他方、経時的に達成される統合的プロペン変換率もまた高くなり、かつ目標生成物の生成選択率も同様に助長される。それに貢献する1つの要因は、本発明に従う方法ではホットスポットの場所が反応ガス混合物が触媒固定床の中に入る入り口点の方向において固定状態のままか或は通常は移行することによる。そのように、反応ガス混合物が示すホットスポットは次第にアクロレイン含有量がまだあまり顕著ではない領域に移行する。それによって、ある程度ではあるが、既に生じたアクロレインがホットスポット温度の影響下で望まれない完全な燃焼を起こす可能性が低下する。本発明に従う方法における管束反応槽内のホットスポット温度の測定は、例えばEP-A 873 783、WO 03-076373およびEP-A 1 270 065に記述されているような熱管を用いることなどで実施可能である。そのような熱管を1個の管束反応槽の中に入れる数は適切には4から20である。それらを有利にはそれらが管束内に均一に分布するように配置する。

【0094】

本発明に従う方法における触媒固定床の温度上昇を、しばしば、前記反応混合物を触媒床の中に1回通した時のプロペン変換率が90モル%以上、または92モル%以上、または93モル%以上、または94モル%以上、または96モル%以上、または97モル%以上になるような様式で実施する。言い換えれば、触媒固定床の温度を通常は部分酸化稼働時間が達成する時間が7500時間または7000時間になるまでに、通常は6000時間になるまでに、多くの場合、5000または4000時間になるまでに少なくとも1回上昇させる。

【0095】

最後に、特に好ましい触媒（例えば本資料で推奨する触媒）を用いた本発明に従う方法では触媒固定床の温度の経時の上昇を好適には生成物ガス混合物中のプロペン含有量の値が1000ppm重量以下、好適には600ppm重量以下、より好適には400ppm重量以下になるように実施する（通常は実質的に連続的に）ことを強調すべきであろう。加えて、生成物ガス混合物中の残存酸素が一般に少なくとも1体積%、好適には少なくとも2体積%、より好適には少なくとも3体積%になるようにすべきである。

【0096】

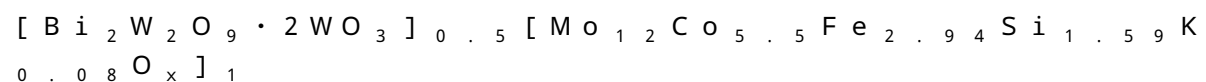
本発明に従う方法を触媒固定床上のプロペンの1時間当たりの空間速度が120Nl/l・時、または130Nl/l・時、または140Nl/l・時になるように実施するのが特に有利である。最後に、本発明に従う方法はイソブテン、t-ブタノールのメチルエーテルおよび/またはt-ブタノールからメタアクロレインを生じさせる不均一系触媒による気相部分酸化の長期稼働でも相当する様式で用いるに適することを強調すべきであろう（特に同じ触媒系を用いた時、しかしながら、WO 03/039744に示されている工程条件および触媒系もまた有用である）。一般に、新しく仕込む触媒床の構造配置を、EP-A 990636およびEP-A 1106598に記述されているように、ホットスポットの発生およびその温度感受性の両方が非常になくなるような構造配置にする。その上、最初の始動時の場合および本発明に従う方法を実施した後の再開時の場合の両方とも定常状態の稼働が達成されるまでは触媒固定床上でプロペンが示す1時間当たりの空間速度が有利に100Nl/l・時の値のままであるように実施する。

【0097】

実施例

A) 使用する触媒の調製

下記の化学量：



10

20

30

40

50

を有する活性多金属酸化物 I I の担持されていない環状触媒の調製

【 0 0 9 8 】

1 . 出発組成物 1 の調製

硝酸ビスマススを硝酸に入れることで生じさせた水溶液 (7 7 5 k g 、 B i が 1 1 . 2 重量 % で遊離硝酸が 3 から 5 重量 % で質量密度が 1 . 2 2 から 1 . 2 7 g / m l) を 2 5 で攪拌しながらこれに 2 0 9 . 3 k g のタングステン酸 (W が 7 2 . 9 4 重量 %) を分割して入れた。次に、その結果として得た水性混合物を 2 5 で更に 2 時間攪拌した後、噴霧乾燥を実施した。

【 0 0 9 9 】

噴霧乾燥を向流の回転式ディスクプレータワー内で気体流入温度が 300 ± 10 で気体流出温度が 100 ± 10 になるように実施した。その噴霧の結果として得た粉末 (粒径が $30 \mu m$ で実質的に均一) が示した強熱減量 (600 の空気下で 3 時間強熱) は 1 2 重量 % であり、それを次に混練り機で水を 1 6 . 8 重量 % (前記粉末を基準) 用いてペーストに変え、そして押出し加工機 (回転モーメント : $50 Nm$) で押出し加工して直径が 6 mm の押出し加工品を生じさせた。これらを 6 cm の断片に切断し、3 ゾーンのベルトドライヤーを用いて温度が $90 - 95$ (ゾーン 1)、 125 (ゾーン 2) および 125 (ゾーン 3) の空気下で滞留時間を 1 2 0 分にして乾燥させた後、それらに熱処理を 780 から 810 の範囲の温度で受けさせた [焼成を回転式管型オープン内でそれに空気 (容量 $1.54 m^3$ 、1 時間当たり $200 m^3$ (標準状態) の空気) を流し込ませながら受けさせた]。その焼成の温度を正確に調節しようとする時には焼成製品に望まれる相組成の方向に向かうようにすることが必須である。所望の相は WO_3 (単斜晶) および $Bi_2W_2O_9$ であり、 $-Bi_2WO_6$ (ラセライト) の存在は望ましくない。従って、焼成後の x 線粉末回折図の中の反射角 $2\theta = 28.4^\circ$ ($Cu K\alpha$ 放射) の所の反射で化合物 $-Bi_2WO_6$ がまだ検出される場合には調製を繰り返し、そして焼成温度を指定温度範囲内で高くするか或は焼成温度を一定にして滞留時間を長くすることで最終的に前記反射の消失を達成する。そのようにして得た前以て成形しておいた焼成混合酸化物に粉碎を結果としてもたらされる粒径の X_{50} 値 [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry、第 6 版 (1998) Electronic Release、3 . 1 . 4 章または DIN 66141 を参照] が 5 mm になるように受けさせた。次に、その粉碎を受けさせた材料を 1 重量 % (前記粉碎を受けさせた材料を基準) の量の微細 SiO_2 [Degussa の Sipernat (商標) タイプ (かさ密度 : $150 g/l$; SiO_2 粒子が示した X_{50} 値は $10 \mu m$ であり、BET 表面積は $100 m^2/g$ であった) と一緒に混合した。

【 0 1 0 0 】

2 . 出発組成物 2 の調製

600 l の水を 60 で攪拌しながらこれに $213 k g$ のセモリブデン酸アンモニウム四水和物 (MoO_3 が 8 1 . 5 重量 %) を溶解させそしてその結果として生じた溶液を 60 に維持しつつ攪拌しながら $0.97 k g$ の水酸化カリウム水溶液 (KOH が 4 6 . 8 重量 %) (20) と混合することで溶液 A の調製を実施した。

【 0 1 0 1 】

$262.9 k g$ の硝酸コバルト (I I) 水溶液 (Co が 1 2 . 4 重量 %) に 60 で $116.25 k g$ の硝酸鉄 (I I I) 水溶液 (Fe が 1 4 . 2 重量 %) を導入することで溶液 B の調製を実施した。その後、溶液 B を 60 に維持しながら最初に仕込んでおいた溶液 A の中に 3 0 分かけて連続的にポンプ輸送した。その後、その混合物を 60 で 1 5 分間攪拌した。次に、その結果として得た水性混合物に Dupont の Ludox シリカゲル (SiO_2 が 4 6 . 8 0 重量 %、密度 : 1.36 から $1.42 g/ml$ 、 pH : 8 . 5 から 9 . 5、最大アルカリ含有量 : 0 . 5 重量 %) を $19.16 k g$ 加えた後、その混合物を 60 で更に 1 5 分間攪拌した。

【 0 1 0 2 】

その後、前記混合物に噴霧乾燥を向流の回転式ディスクプレータワー (気体流入温度

10

20

30

40

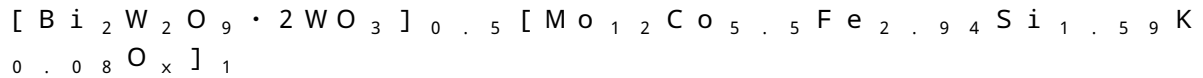
50

: 400 ± 10 、気体流出温度: 140 ± 5) 内で受けさせた。その噴霧の結果として得た粉末が示した強熱減量 (600 の空気下で 3 時間強熱) は約 30 重量 % であり、かつ粒径は $30 \mu\text{m}$ で実質的に均一であった。

【 0 1 0 3 】

3. 多金属酸化物活性組成物 I I の調製

刃付き頭部が備わっている混合装置の中で前記出発組成物 1 と出発組成物 2 を下記の化学量:



の多金属酸化物活性組成物が生じるに要する量で均一に混合した。Timcal AG (サンアントニオ、米国) の TIMREX P44 タイプの微細グラファイト (ふるい分析: 最低 50 重量 % が $< 24 \mu\text{m}$ 、最高 10 重量 % が $24 \mu\text{m}$ から $48 \mu\text{m}$ 、最高 5 重量 % が $> 48 \mu\text{m}$ 、BET 表面積: 6 から $13 \text{m}^2/\text{g}$) を上述した全体的組成を基にして追加的に 1 重量 % の量で入れて均一に混合した。次に、その結果として得た混合物を凹型溝付きの滑らかなロールが備わっている K200 / 100 圧縮装置タイプの圧縮装置 (Hosokawa Bepex GmbH、D-74211 Leingarten) の中に運んだ (溝幅: 2.8mm 、ふるい幅: 1.0mm 、下方の粒径ふるい幅: $400 \mu\text{m}$ 、目標圧縮力: 60kN 、スクリー回転速度: 1 分当たり 65 から 70 回転)。その結果として得た圧縮品の硬度は 10N であり、粒径は $400 \mu\text{m}$ から 1mm であり、実質的に均一であった。

【 0 1 0 4 】

次に、前記圧縮品をこの重量を基準にして更に 2 重量 % の同じグラファイトと一緒に混合した後、Kilian の Rx73 タイプの Kilian 回転式製錠用プレスである D-50735 Cologne を用いて窒素雰囲気下で圧縮することで、 $5 \text{mm} \times 3 \text{mm} \times 2 \text{mm}$ (外径 \times 長さ \times 内径) の形状を有して側面破砕強度が $19 \text{N} \pm 3 \text{N}$ の環形状触媒前駆体 (担持されていない) を得た。

【 0 1 0 5 】

本資料における側面破砕強度は、担持されていない環形状の触媒前駆体を円柱面に対して直角 (即ち環開口面に対して平行) に圧縮した時の破砕強度を指す。

【 0 1 0 6 】

本資料に示す側面破砕強度は全部 Zwick GmbH & Co. の Z2.5 / TS1S タイプの材料試験機 (D-89079 Ulm) を用いた測定に関する。前記材料試験機は単一推進力、固定式、動的または可変プロファイルの準静的応力に適するように考案されている。それは引張り、圧縮および曲げ試験に適する。A.S.T. (D-01307 Dresden) の製造番号が 03 - 2038 の KAF-TC タイプの取り付けられている力変換器に校正を DIN EN ISO 7500-1 に従って受けさせた後、 $1 - 500 \text{N}$ の測定範囲に渡って使用可能であった (相対的測定不確定要素: $\pm 0.2\%$)。

【 0 1 0 7 】

下記のパラメーターを用いて測定を実施した:

初期力: 0.5N

初期力速度: $10 \text{mm}/\text{分}$

試験速度: $1.6 \text{mm}/\text{分}$

最初に上方のダイスを前記担持されていない環形状の触媒前駆体の円柱表面の直ぐ上に到達するまでゆっくり下げた。次に、その上方のダイスを停止させた後、更に降下させるに必要な最小限の初期力で明確により遅い試験速度で下げた。

【 0 1 0 8 】

担持されていない成形された触媒前駆体が亀裂形成を示す時の初期力が側面破砕強度 (SCS) である。

【 0 1 0 9 】

最終的な熱処理では、担持されていない成形された触媒前駆体を各場合とも1000g用いて、それをマッフル炉の中に入れて、その中に空気（容量60ℓ、担持されていない成形された触媒前駆体1g当たり1ℓの空気/時）を流しながら最初は180℃/時の加熱速度で室温（25℃）から190℃になるまで加熱した。その温度を1時間保持した後、60℃/時の加熱速度で210℃にまで上昇させた。今度は210℃の温度を1時間保持した後、60℃/時の加熱速度で230℃にまで上昇させた。その温度を同様に1時間保持した後、再び60℃/時の加熱速度で265℃にまで上昇させた。その後、265℃の温度を同様に1時間保持した。その後、前記炉を最初に室温になるまで冷却し、このようにして分解段階を実質的に完了した。次に、前記炉を180℃/時の加熱速度で465℃にまで加熱した後、この焼成温度を4時間保持した。

10

【0110】

前記担持されていない成形された環形状の触媒前駆体から担持されていない環状触媒を得た。

【0111】

その結果として得た担持されていない環状触媒が示した比表面積 S 、全細孔容積 V 、孔径 d_{max} （これが全細孔容積に最も貢献する）および全細孔容積の中の直径が >0.1 から $1\mu m$ の孔径のパーセントは下記の通りであった：

$$S = 7.6 \text{ cm}^2 / \text{g}$$

$$V = 0.27 \text{ cm}^3 / \text{g}$$

$$d_{max} [\mu m] = 0.6$$

$$V_{0.1-1} \% = 79$$

20

加えて、真の質量密度に対する見かけ質量密度の比率 R （EP-A 1340538に定義されているように）は0.66であった。

【0112】

産業規模では、同じ環状触媒の調製をDE-A 10046957の実施例1に記述されているようなベルト式焼成装置〔床の高さを分解時（チャンバ1から4）には有利にチャンバ1個当たりの滞留時間が1.46時間になるように44mmにしそして焼成時（チャンバ5から8）には有利に滞留時間が4.67時間になるように130mmにした以外は〕を用いた熱処理で実施し、前記チャンバの表面積（チャンバの長さを均一に1.40mにして）を 1.29 m^2 （分解）および 1.40 m^2 （焼成）にし、そして回転式排気装置で吸引させた供給空気を粗いメッシュのベルトに通して下方から 75 m^3 （標準状態）/時で流し込んだ。前記チャンバ内の温度が目標値からの一時的および局所的に変動する度合を常に2℃にした。それ以外の手順はDE-A 10046957の実施例1に記述されている通りであった。

30

【0113】

B) 部分酸化の実施

I. 一般的工程条件の説明

使用した熱交換用媒体：硝酸カリウムが60重量%で亜硝酸ナトリウムが40重量%の塩溶融物

触媒用管の材料：フェライト鋼

40

触媒用管の寸法：

長さ：3200mm；

内径：25mm；

外径：30mm（壁厚：2.5mm）

管束の中の触媒用管の数：25500

反応槽：

直径が6800mmの円筒形槽；中心に自由空間部を有するように環状に配置した管束

中心の自由空間部の直径：1000mm。最も外側の触媒用管から槽壁までの距離：150mm。管束の中に触媒用管が均一に分布（触媒用管1個当たりに等距離に隣接して位置する管の数：6）

50

触媒用管のピッチ：38 mm

末端部が厚み125 mmの触媒用管用の板で密封されそして開口部各々の上方または下方末端部が前記槽につながっているフードの中に開放されるように触媒用管を固定。

熱交換用媒体を前記管束に供給：

等距離に位置する4つの（各々730 mm）縦方向部分（ゾーン）の中に向かって縦方向に前記触媒用管用の板と板の間に連続的に取り付けられた3枚の偏向板（各々の厚みが10 mm）で前記管束を分割した。

【0114】

最も上方の偏向板と最も下方の偏向板の形状を環状にし、その環の内径を1000 mmにしそして環の外径をそれが槽壁に対して密封されるような大きさにした。前記触媒用管が前記偏向板に対して固定されることも密封されることもないようにした。むしろ、前記塩溶融物の横方向の流量が1ゾーン内で実質的に一定であるように隙間幅が<0.5 mmの隙間が残るようにした。

10

【0115】

中央の偏向板を円形にしそしてそれが管束の中の最も外側の触媒用管にまで伸びるようにした。

【0116】

2個の塩用ポンプを用いてこれらの各々で塩溶融物を管束の縦方向半分の各々に供給することでその再循環をもたらした。

【0117】

20

ポンプを用いて前記塩溶融物を圧縮して反応槽のジャケットを取り巻くように下部に配置した環状通路の中に入らせそして前記塩溶融物が槽の周囲全体に渡って分割されるようにした。前記塩溶融物は反応槽ジャケットの中の窓を通して最も下方に位置する縦方向部分の管束に到達する。次に、その塩溶融物は前記偏向板で導かれるように下部から上部に向かって槽の上方から見て実質的に蛇行様式で下記の順で流れた：

- 外側から内側、
- 内側から外側、
- 外側から内側、
- 内側から外側。

塩溶融物を反応槽の周囲の最も上方の縦方向部分の中に取り付けた窓に通して反応槽のジャケットの回りに上部に取り付けた環状通路の中に集め、それを元々の流入温度になるまで冷却した後、それをポンプで圧縮して下方の環状通路の中に戻した。

30

【0118】

出発反応ガス混合物（空気、化学品質のプロピレンおよびサイクルガスの混合物）の組成は稼働時間の間下記の枠内であった：

化学品質のプロペンが5から7体積％、

酸素が10から14体積％、

CO_xが1から2体積％、

H₂Oが1から3重量％、および

N₂が少なくとも80体積％。

40

反応槽への仕込み：

塩溶融物と反応ガス混合物を反応槽の上から見て向流で導いた。前記塩溶融物を下部から入らせ、前記反応ガス混合物を上部から入らせた。

前記塩溶融物の流入温度を開始時に337 にした（触媒固定床の条件付けが終了した時点）。

それに関連した開始時の塩溶融物の流出温度は339 であった。

ポンプの出力を塩溶融物が1時間当たり6200 m³であるようにした。

出発反応ガス混合物を300 の温度で前記反応槽に供給した。

触媒固定床へのプロペンの導入：90から120 Nl / 1・時

触媒固定床を用いた時の触媒用管の仕込み（上部から下部）：

50

ゾーン A : 5 0 c m

形状が 7 m m × 7 m m × 4 m m (外径 × 長さ × 内径) のステアタイト製環の予備的床

ゾーン B : 1 0 0 c m

形状が 5 m m × 3 m m × 2 m m (外径 × 長さ × 内径) のステアタイト製環が 3 0 重量 % で担持されていない調製した環状触媒が 7 0 重量 % の均一な混合物を用いた触媒仕込み物

ゾーン C : 1 7 0 c m

担持されていない調製した環状触媒 [5 m m × 3 m m × 2 m m = 外径 × 長さ × 内径] を用いた触媒仕込み物

熱管 (数は 1 0 であり、これらを前記管束の中心領域の中に均一に分布させた) の構造配置および仕込みは下記の通りであった (これらを用いてホットスポット温度を測定し、これは、1 0 個の熱管を用いた個別の測定値の数学的平均である) 。

10

【 0 1 1 9 】

前記 1 0 個の熱管の各々に 4 0 個の温度測定点数を有する中心のサーモウエルを持たせた (即ち、熱管の各々に 4 0 個の熱電素子を含有させて、それらをいろいろな長さで一体化させてサーモウエルにすることで多熱電素子を形成させ、それを用いて、熱管内のいろいろな高さの所の温度を同時に測定できるようにした) 。

【 0 1 2 0 】

各場合とも 4 0 個の温度測定点の中の少なくとも 1 3 個および多くて 3 0 個を触媒固定床の活性部分の最初の 1 m (反応ガス混合物が流れる方向に) の領域の中に置いた。

【 0 1 2 1 】

20

前記熱管の内径は 2 7 m m であった。その壁厚および管の材料を実用管の場合と同じにした。

【 0 1 2 2 】

前記サーモウエルの外径を 4 m m にした。

【 0 1 2 3 】

調製した担持されていない環状触媒を熱管に仕込んだ。加えて、担持されていない環状触媒から生じた最長寸法が 0 . 5 から 5 m m の触媒破片も前記熱管の中に仕込んだ。

【 0 1 2 4 】

前記反応ガス混合物が前記熱管の中を通る時の圧力降下が前記反応ガス混合物を実用管の中に通した時のそれに相当するような様式で前記触媒破片をこれらが前記個々の熱管の触媒固定床の活性部分全体に渡って均一に分布するように仕込んだ [この目的で、前記熱管の中の触媒固定床の中の活性部分 (即ち不活性部分を排除) を基準にした必要な触媒破片の量は 5 から 2 0 重量 % であった] 。それと同時に、実用管および熱管の中の活性部分と不活性部分の個々の全充填高も同じにし、かつ管の熱交換表面積に対する管内に存在する活性組成物の総量の比率も実用管と熱管で実質的に同じ値になるように設定した。

30

【 0 1 2 5 】

II . 長期稼働 (結果)

プロペンを前記反応ガス混合物を前記触媒固定床の中に 1 回通した時に起こる変換の目標変換率を 9 7 . 5 モル % に設定した。

【 0 1 2 6 】

40

本方法を連続的に実施する時に前記塩溶融物の流入温度を連続的に高くしていくと前記変換値を経時的に維持することができた。

【 0 1 2 7 】

部分酸化を 1 暦月毎に 1 回中断し、最後に用いた塩溶融物の流入温度を保持し、そして O₂ 含有量が 6 体積 % で N₂ 含有量が 9 5 体積 % のガス混合物 G を前記触媒固定床の中に前記触媒固定床上の 1 時間当たりの空間速度が 3 0 N l / l ・時になるように 2 4 時間から 4 8 時間の時間 t_G の間導いた。

【 0 1 2 8 】

前記塩溶融物の流入温度およびホットスポット温度およびまたアクロレインの生成と副生成物であるアクリル酸の生成の選択率 S_{A C + A A} は下記のようにであった [温度のデ

50

ータ（開始時とは別）は全てのケースで各場合とも部分酸化を中断して触媒固定床をガス混合物 G で処理する直前の時間に関係している] :

開始時 :

塩溶解物の流入温度 = 3 1 8

ホットスポット温度 = 3 6 8

$S_{AC} + A_A = 94.6$ モル %

稼働時間 1 年後 :

塩溶解物の流入温度 = 3 2 2

ホットスポット温度 = 3 7 1

$S_{AC} + A_A = 94.8$ モル %

10

稼働時間 2 年後 :

塩溶解物の流入温度 = 3 2 6

ホットスポット温度 = 3 7 3

$S_{AC} + A_A = 95.0$ モル %

稼働時間 3 年後 :

塩溶解物の流入温度 = 3 3 2

ホットスポット温度 = 3 7 7

$S_{AC} + A_A = 95.4$ モル %

稼働時間 4 年後 :

塩溶解物の流入温度 = 3 3 9

ホットスポット温度 = 3 7 9

$S_{AC} + A_A = 95.6$ モル %

20

稼働時間 5 年後 :

塩溶解物の流入温度 = 3 4 5

ホットスポット温度 = 3 8 5

$S_{AC} + A_A = 95.6$ モル %

2003 年の 10 月 29 日付けで出願した米国仮特許出願番号 60 / 515 , 114 は文献を引用することによって本出願に組み入れられる。

【 0129 】

上述した教示を参照することで本発明のいろいろな変形および本発明からの逸脱が可能になる。従って、添付請求項の範囲内ならば本発明を本明細書に具体的に記述した方法とは別の方法で実施してもよいと考えることができる。

30

フロントページの続き

- (74)代理人 100061815
弁理士 矢野 敏雄
- (74)代理人 100112793
弁理士 高橋 佳大
- (74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100156812
弁理士 篠 良一
- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 マルティーン ディーテルレ
ドイツ連邦共和国 マンハイム シュタミッツシュトラッセ 19
- (72)発明者 ヨッヘン ペツォルト
ドイツ連邦共和国 ヴァイゼンハイム アム ベルク ダッケンハイマー ヴェーク 5
- (72)発明者 クラウス ヨアヒム ミュラー - エンゲル
ドイツ連邦共和国 シュトゥーテンゼー バーンホーフシュトラッセ 82

審査官 野口 勝彦

- (56)参考文献 特公平05-070503(JP, B2)
特開平11-263739(JP, A)
特開平08-092147(JP, A)
特開昭63-137755(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 45/35

C07C 47/22