[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B01J 8/00 (2006.01)
B01J 8/06 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580014601.7

[43] 公开日 2007 年 5 月 2 日

[11] 公开号 CN 1956773A

[22] 申请日 2005.4.22
[21] 申请号 200580014601.7
[30] 优先权
[32] 2004.5.7 [33] DE [31] 102004023249.0
[32] 2004. 5. 7[33] US [31] 60/568,699
[86] 国际申请 PCT/EP2005/004351 2005.4.22
[87] 国际公布 WO2005/113123 德 2005.12.1
[85] 进入国家阶段日期 2006.11.7
[71] 申请人 巴斯福股份公司
地址 德国路德维希港
[72] 发明人 M·迪特勒 K·埃格尔
K·J·米勒-恩格尔 U·哈蒙
V·施利普哈克

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 2 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

以结构化方式装填催化剂管束中的催化剂管的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种结构化装填接触管束中的接触管的方法，其中使用催化剂成形体配制物的均一预分配份生产装料区段。

1. 一种以结构化方式装填催化剂管束中的催化剂管的方法，其中用不同的催化剂成形体配制物以均一方式自底部向上分区段装填催化剂管束中的各个催化剂管，其中催化剂管中的特定装料区段通过如下方式生产：首先生产合适的催化剂成形体配制物的均一份，通过将这些份封装在包装材料中来生产以均一量的催化剂成形体配制物填充的包裹，并且将数个包裹倒空至每一单独催化剂管中。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中一个包裹中的催化剂成形体配制物的量为 50 g 至 5 kg。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中待引入的催化剂成形体的最长尺寸为 1 mm 至 20 mm。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的方法，其中装填的催化剂管具有至少三个不同的装料区段。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项的方法，其中催化剂管的内径 D 与存在于包裹中的催化剂成形体的最长尺寸 L 的比例为 2:1 至 20:1。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项的方法，其中存在于包裹中的催化剂成形体的活性组分为含有 Mo、Bi 和 Fe 的多金属氧化物和/或含有 Mo 和 V 的多金属氧化物。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项的方法，其中包裹中的量应使当将其倒空至催化剂管中时，其在管中产生所有所需的装料区段。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项的方法，其中手动将一定数目的包裹倒空至催化剂管中。

9. 根据权利要求 1 至 7 中任一项的方法，其中利用催化剂装填机将一定数目的包裹倒空至催化剂管中。

10. 根据权利要求 9 的方法，其中催化剂装填机具有储备容器，其容量相当于包裹中的所述份。

11. 根据权利要求 1 至 10 中任一项的方法，其中倒空至一个催化剂管中的包裹的数目为≥1。

12. 一种通过将催化剂成形体份封装于包装材料中而生产的包裹。

13. 根据权利要求 12 的包裹，其包含 50 g 至 5 kg 的催化剂成形体份。

14. 根据权利要求 12 或 13 的包裹，其包含活性组分为含有 Mo、Bi 和 Fe 的多金属氧化物和/或含有 Mo 和 V 的多金属氧化物的催化剂成形体。

以结构化方式装填催化剂管束中的催化剂管的方法

本发明涉及一种以结构化方式装填催化剂管束中的催化剂管的方法，其中催化剂管束中各个催化剂管用催化剂成形体的不同配制物以均一的方式自底部向上分区段装填。

在位于管壳式反应器(在反应器壳内存在催化剂管束的反应器)的通常竖直的管中的催化剂固定床上进行多相催化气相反应的方法是已知的，正如该目的所要求的管壳式反应器(例如，参见 DE-A 44 31 949、EP-A 700 714)。这些反应可以是吸热或放热的气相反应。在这两种情况下，反应气体混合物穿过位于管壳式反应器的催化剂管中的催化剂固定床，并且在反应物在催化剂表面的滞留时间内，反应物部分地或者完全地反应。通过使液体传热介质在位于壳中的管束的催化剂管周围通过以将能量引入反应系统或将能量移出反应系统而控制催化剂管中的反应温度。传热介质和反应气体混合物可以并流或逆流穿过管壳式反应器。

除了使传热介质基本上直接在与催化剂管呈纵向的方向上以简单方式通过的可能性之外，该纵向传输也可仅在整个反应器壳上实现，并且在反应器壳内可借助一系列偏转板在纵向流上叠加横向流，所述偏转板使得部分横截面空闲且其沿催化剂管排列，因此传热介质的弯曲流动导致遍及管束的纵向区段(例如，参见 DE-A 44 31 949、EP-A 700 714、DE-PS 28 30 765、DE-A 22 01 528、DE-A 22 31 557 和 DE-A 23 10 517)。

若必要的话，彼此在空间上基本上分开的传热介质可在位于沿管的不同位置处的管区段处围绕催化剂管通过。特定的传热介质在其上延伸的管区段则通常代表独立反应区。该多区管壳式反应器的优选变体为两区管壳式反应器，例如文献 DE-C 28 30 765、DE-C 25 13 405、US-A 3,147,084、DE-A 22 01 528、EP-A 383 224 和 DE-A 29 03 582 中描述。

合适的传热介质例如为盐熔体如硝酸钾、亚硝酸钾、亚硝酸钠和/或硝酸钠，低熔点金属如钠、汞及各种不同金属的合金，离子液体(其中至少一

种相反带电的离子包含至少一个碳原子)，以及常规液体如水或高沸点有机溶剂(例如，Diphyl®及邻苯二甲酸二甲酯的混合物)。

催化剂管通常由铁素体钢或不锈钢制成，并且经常具有几毫米的壁厚，例如 1-3 mm。其直径通常为数厘米，例如 10-50 mm，通常 20-30 mm。管长通常在几米的范围内(催化剂管长度通常在 1-8 m 的范围内，通常 2-6 m，时常 2-4 m)。从操作观点来看，壳内所容纳的催化剂管(工作管)的数目有利地为至少 1000，通常至少为 3000 或 5000 且时常至少 10 000。反应器壳内所容纳的催化剂管的数目通常为 15 000 至 30 000 或 40 000 或 50 000。具有多于 50 000 个催化剂管的管壳式反应器为例外情况。催化剂管通常大体上均匀分布在壳内，有利的分布方式是使相邻最近的催化剂管中心内轴线之间的距离(催化剂管间距)为 25 至 55 mm，通常为 35 至 45 mm(参见例如 EP-A 468 290)。

通常，从操作观点来看，管壳式反应器的至少一部分催化剂管(工作管)有利地为在其整个长度上均一(在制造精度限度内)，也即其内径、其壁厚及其长度在狭小的公差范围内为相同的(参见 WO 03/059857)。

上述要求概况也经常适用于以催化剂成形体装填这类均一制造的催化剂管(例如，参见 WO 03/057653)，以便确保管壳式反应器的最佳及基本无故障操作。尤其是为了实现在管壳式反应器中进行的反应的最佳产率及选择性，重要的是优选用催化剂床尽可能均一地装填反应器的所有工作管。

通常使工作管及热管之间存在差别，正如 EP-A 873 783 中所描述。工作管是待进行的化学反应实际在其中进行的那些催化剂管，而热管首要地用于监控和控制催化剂管中的反应温度。因此，除了催化剂固定床外，热管通常还包括位于中心的热电偶套管，其仅具有一个温度传感器且在热管内纵向延伸。通常，在管壳式反应器内热管的数目远小于工作管的数目。热管的数目通常为≤20。

以上所述特别适用于在管壳式反应器中进行并且在氧化过程中释放出相当多的热的至少一种有机化合物的多相催化气相的部分氧化。

可提及的实例为丙烯转化成丙烯醛和/或丙烯酸(例如，参见 DE-A 23 51 151)，叔丁醇、异丁烯、异丁烷、异丁醛或者叔丁醇甲基醚转化成甲基

丙烯醛和/或甲基丙烯酸(例如，参见 DE-A 25 26 238、EP-A 92 097、EP-A 58 927、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、甲基丙烯醛转化成甲基丙烯酸(例如，参见 DE-A 25 26 238)，邻二甲苯或萘转化成邻苯二甲酸酐(例如，参见 EP-A 522 871)和丁二烯转化成马来酸酐(例如，参见 DE-A 21 06 796 和 DE-A 16 24 921)，正丁烷转化成马来酸酐(例如，参见 GB-A 1 464 198 和 GB-A 1 291 354)，1,2-二氢化茚转化成例如蒽醌(例如，参见 DE-A 20 25 430)，乙烯转化成氧化乙烯或丙烯转化成氧化丙烯(例如，参见 DE-B 12 54 137、DE-A 21 59 346、EP-A 372 972、WO 89/0710、DE-A 43 11 608)，丙烯和/或丙烯醛转化成丙烯腈(例如，参见 DE-A 23 51 151)，异丁烯和/或甲基丙烯醛转化成甲基丙烯腈(即对本文而言，术语部分氧化也包括部分氨氧化，即在氨存在下部分氧化)，烃氧化脱氢(例如，参见 DE-A 23 51 151)，丙烷转化成丙烯腈或丙烯醛和/或丙烯酸(例如，参见 DE-A 101 31 297、EP-A 1 09 0684、EP-A 608 838、DE-A 100 46 672、EP-A 529 853、WO 01/96270 和 DE-A 100 28 582)等等。

用于在位于管壳式反应器的管中的催化剂固定床上进行多相催化气相反应的催化剂通常是可成形产生各种几何形状的成形体(称为催化剂成形体)的活性组分。该类成形体的实例为球、丸粒、压出物、环、螺旋体、锥形体、圆柱体、棱柱、长方体、立方体等等。

在最简单的情况下，成形体可仅由催化活性组分组成，若合适的话，所述活性组分可以用惰性材料稀释。这种催化剂成形体通常称为全活性催化剂。

在全活性催化剂的情况下，例如可以通过压缩催化活性粉末(例如，粉状活性多元素氧化物组合物)产生所需的催化剂几何形状(例如，通过压片、烧结、螺杆挤压或者柱塞挤压)来进行成形。可以在该程序中加入成形辅助剂。

或者，可通过用活性组分涂覆无催化活性材料(惰性材料)的几何形体上而进行成形。正如全活性催化剂成形体，该类惰性载体可以具有规则或者不规则的形状。在最简单的情况下，涂覆例如可以这样进行，即借助液体粘合剂将惰性载体表面润湿，并且随后将粉状活性组分涂覆在润湿的表

面，以便其粘附于表面。所得催化剂称为涂覆催化剂。

适用于许多种多相催化气相反应的的惰性载体为多孔的或无孔的氧化铝、二氧化硅、二氧化钍、二氧化锆、碳化硅或者诸如硅酸镁或者硅酸铝的硅酸盐(例如，得自 Ceram Tec 的 C220 型滑石)以及诸如不锈钢或铝的金属。

在许多情况下也可以用催化活性物质的溶液浸渍载体，接着蒸发溶剂，代替采用活性组分涂覆几何形体的惰性载体(本文中惰性一般指当反应气体混合物在反应条件下，在仅由稀释的成形体组成的装料上通过时，反应物的转化率为≤5 mol%，通常≤2 mol%)。经该过程所得的催化剂成形体通常称为负载催化剂或浸渍催化剂。

这种催化剂成形体的最长尺寸(催化剂成形体的表面上的两点间最长的可能直接连接线)通常为 1 至 20 mm，常常 2 至 15 mm，经常 3 或 4 至 10 或 8 或 6 mm。在环的情况下，壁厚还通常为 0.5 至 6 mm，经常 1 至 4 或 3 或 2 mm。

所用活性组分尤其经常是贵金属(例如银)或者包含氧和仅一种或者一种以上其它元素的氧化组合物(多元素氧化物组合物，例如多金属氧化物组合物)。

仅在极少的在管壳式反应器的管中存在的催化剂固定床上的多相催化气相反应中，催化剂固定床由单一催化剂成形体床组成，所述单一催化剂成形体床沿着各个催化剂管是均匀的，且完全填充催化剂管。

相反地，在大多数情况下，催化剂管装料由安装在彼此之上的催化剂装料的不同区段所组成。每个单独的床区段由催化剂成形体的均匀床组成。然而，其组成(配方)通常在由一个床区段至下一个床区段的转换时突然改变。这导致了沿各个催化剂管具有非均匀结构的固定催化剂床。这也被称为催化剂管中的结构化装料(或床)。

催化剂管中的该类结构化装料的实例尤其在文献 EP-A 979 813、EP-A 90 074、EP-A 456 837、EP-A 1 106 598、US-A 5,198,581 和 US-A 4,203,903 中有所描述。

在最简单的情况下，反应管中的催化剂装料的两个不同区段的区别可

仅在于包含单一类型的活性组分的催化剂成形体已经被不具有活性组分的惰性成形体(也被称为稀释剂成形体;在最简单的情况下,其可为惰性载体,但是也可为由金属制成的成形体)不同比例地稀释。稀释剂成形体可以具有与催化剂成形体相同的几何形状或不同的几何形状(其可能的最长尺寸范围通常处于如催化剂成形体情况下的相同极限内)。不同种类的稀释分布(稀释结构)可通过沿催化剂管连续地排列具有不同稀释程度的催化剂装料区段而产生,在每种情况下都是特定地与待进行的气相反应的要求相匹配。在许多情况下,选择稀释结构以使稀释程度在反应气体混合物的流动方向上降低(即在流动方向上体积比活性组分增加,因此反应物浓度高之处体积比活性低,反之亦然)。然而,若必要的话,也可选择相反或完全不同的稀释分布(活性结构化)。在最简单的情况下,催化剂管中的结构化装料可以这样,即由包含活性组分的催化剂成形体(其可由稀释剂成形体稀释)组成的催化剂装料区段例如位于催化剂管的底部,并且在其上为仅由稀释剂成形体组成的催化剂装料区段(仅由稀释剂成形体组成的这些装料区段在下文中也被认为是包含催化剂成形体的装料区段)。由含有活性组分的相同催化剂成形体组成的两个装料区段也可被仅由稀释剂成形体组成的区段所中断。

当然,活性结构化也可由这样的混合物产生,即所述混合物不沿着存在于催化剂管中的装料区段中的两种或更多种含有活性组分的不同催化剂成形体的区段而改变。此处,催化剂成形体可仅在其几何形状上不同,或者仅在其活性组分的化学组成上不同,或者仅在其活性组分的物理性质上不同(例如孔分布、比表面积等等),或者仅在涂覆于惰性稀释剂成形体的活性组分的重量比例上不同。然而,它们也可在多个或者所有上述区别特征上不同。此外,它们也可包括稀释剂成形体。代替活性结构化,催化剂管中的装料也可具有选择性结构化。当气相反应作为后继反应发生并且个别的活性组分可以定制的方式催化各种顺序反应步骤时,选择性结构化是特别有利的。

总体而言,在装料在催化剂管中各区段(自底部向上)中结构化的情况下,反应管中的均匀装填的区段代表催化剂成形体的特定配制物,其可仅

仅由一种类型催化剂成形体组成、由仅仅一种类型稀释剂成形体组成、由催化剂成形体混合物组成、由催化剂成形体和稀释剂成形体的混合物组成或由不同稀释剂成形体的混合物组成。

因而，以结构化方式装填的催化剂管按定义具有至少两个，经常三个或四个，常常五个或六个，或七或八至十个或更多个装料区段，所述装料区段的不同在于存在于其中的催化剂成形体就其类型和/或量而言的配制物。

以该结构化方式装填的催化剂管的均匀装填仅仅要求，首先，在相应的催化剂管区段中存在不沿着催化剂管区段变化的相同催化剂成形体配制物。然而，其次，还要求在相应催化剂管各区段中存在相同量的相同成形催化剂配制物。

为了在许多(一千及更多)催化剂管(工作管)的情况下实现该目的，在现有技术中已经使用了催化剂装填机，该催化剂装填机将计量份的催化剂成形体的各种配制物直接从含有配制物的储备容器引入相应的催化剂管中(例如，参见 **DE-A 199 34 324**、**WO 98/14392** 和 **US-A 4,402,643**)。此处寻求的参数的主要类型为均匀的引入速率(即在装填期间，单位时间内引入的相应催化剂成形体配制物的量非常恒定)。引入速率和引入时间的乘积决定了引入的份和装料区段的尺寸。

然而，现有技术的方法有多种缺点。首先，引入速率随时间的恒定并非完全令人满意，这导致了引入量的偏差。这尤其是因为待引入的成形体横向放置，并且因而有时可部分阻塞装填机的成形体出口。如果催化剂成形体的个别配制物由超过一种类型的成形体组成，在储备容器内可能发生部分分层，并且与不同催化剂管中相应的装料区段相比，该情况最终导致某种程度的配方变化。甚至在单独催化剂管中的同一装料区段中，可沿着该装料区段发生配方变化。另外，所获得的装填速度常常不完全令人满意。因为生产，即气相反应在催化剂管装填期间被中断，所以装填速度特别重要。

因此，本发明的目的是提供一种改进的以结构化方式装填催化剂管束中的催化剂管的方法。

因此，我们已发现一种以结构化方式装填催化剂管束中的催化剂管的方法，其中用不同的催化剂成形体配制物以均一方式自底部向上分区段装填催化剂管束中的各个催化剂管，其中催化剂管中的特定装料区段通过如下方式生产：首先生产合适的催化剂成形体配制物的均一份，通过将这些份封装在包装材料中来生产以均一量的催化剂成形体配制物填充的包裹，并且将数个包裹倒空至每一单独催化剂管中。倒空至一个催化剂管中的包裹的数量通常≥1。

根据本发明，各份的均一度差别通常(基于所有均一生产的份的平均数)为小于±1 重量%，小于±0.3 重量%，或者小于±0.1 重量%，且在有利的情况下小于±0.01 重量%。相对均一性差别越小，存在于各个包裹中的份就越大。

本发明方法通常适用于最长尺寸 L(显著地)小于反应管的内径 D 的催化剂成形体。然而，其通常与该直径为相同数量级。比例 D/L 常常为 2:1 或 3:1 至 20:1，或者 4:1 至 10:1。

用催化剂成形体装填的包裹中的量可有利地为 50 g 至 5 kg，其与所需的装料区段的长度匹配，并且预先在合适几何形状的透明管中进行倾倒试验来确定。一份的量常常为 100 g 至 3 kg，并且经常为 200 g 或 300 g 至 2 kg，即该量可例如为 400 g、600 g、800 g、1000 g、1200 g、1400 g、1600 g 和 1800 g 等。这通常相当于以升或毫升计的数字上相似的装料体积(即在 25 或 50 毫升至 5 或 10 升的范围内)。

根据本发明，包裹中的量非常特别优选使得当其倒入反应管中时，其在管中产生所有所需的装料区段。然而，出于实现增加装料区段的均一性的目的，对应于一份的量也可如此，即产生所需的装料区段需要倒空多于一个(常常 2 至 10 个，经常 2 至 5 个)包裹。

包装手段可为纸袋、由其它材料制成的袋、麻袋、盒、罐、隔箱、桶、板条箱、篮子、圆筒、瓶子等等。取决于活性组分，可使用纸、纸板、木材、玻璃、陶瓷材料、金属(板及薄片)、塑料、泡沫等等作为包装材料。包装方式及包装方法的选择不仅取决于活性组分的类型，而且取决于所预期的包装之后例如储存期间的外部影响的类型。例如，可能要求耐热性、

抗冲击性、不透光性、空气隔绝性、水汽隔绝性等等。

例如，用收缩膜包装所述份也可能是有利的，该收缩膜在减压下紧密地包围所包装的催化剂成形体，并使得包裹可特别容易地堆放。通常要注意确保包装材料对催化剂质量没有负面影响，所述负面影响例如为包装材料放出诸如挥发性增塑剂或者残留单体的外源物质，其在包裹储存期间会占据并阻断催化活性表面。

透明聚乙烯(高、低或中密度)为本发明特别优选的包装材料，尤其当活性组分为多元素氧化物例如多金属氧化物时如此。通常在25℃下包装的湿气(水汽)渗透率≤ $1.0\ g\ m^{-2}\ d^{-1}$ (d=天)为有利的。为此，例如可使用涂覆铝的袋子或含液晶聚酯膜的袋子。优选方式为袋子，尤其是当这类袋子由塑料(例如聚乙烯)制成且可以气密方式焊接闭合。

以均一量的催化剂成形体配制物装填并根据本发明待使用的包裹的生产可在实际装填程序之前非常有效并高速地通过包装机进行。对于根据本发明的方法，分配机为特别有利的。在该子类包装机的情况下，包装以经过预制备用于分配的形式存在(但经常使用例如以卷筒形式提供的膜生产包装本身的包装机)。包装机包括作为必需组件的计量装置、实际装填单元及封闭单元，其中所述计量装置将待装填的材料根据物料的重量或数量进行分割，所述封闭单元例如通过捻合、旋转、折叠、粘合剂粘合、焊接，通过凹槽/弹簧原理或通过使用密封物将包装松散地至紧固地密封。

如果根据本发明待引入的催化剂成形体配制物包含多于一种类型的成形体，则根据本发明的配制物均一份的生产可有利地以如下方式进行。

首先，大量且以最大可能的均一性生产每种成形体。

然后根据物料的重量或数量借助为特定类型的成形体所提供的计量设备来连续生产每种成形体的均一份，并置于为特定类型成形体所提供的传送带上。各传送带以适当速率输送特定类型的成形体的均一份。传送带在其末端汇集在一起并将所需量的特定类型成形体卸进包裹中。以此方式生产的包裹的内容物在量及配方方面是无差别的。

然后可以简单方式进行催化剂管的装填，即通过将预先由催化剂管尺寸和装料区段所需长度计算出(并在相应几何形状的透明反应管的倾倒实

验中确定)的数目的装有催化剂成形体配制物的包裹倒空至各催化剂管中。在本发明的方法中，各个包裹中的包装量始终≤(小于或等于)待引入各个催化剂管的量。通常实际状况为将相同数量的包裹倒空至各催化剂管。根据本发明，倒空至催化剂管的数量优选为整数。因为为装料区段提供的每个包裹含有相同配制物和量，由此根据本发明可在短时间内生产在不同催化剂管中特别均一的装料区段。

将包裹倒空至催化剂管的最简单的方式为手动。然而，为了将包裹倒空至催化剂管获得非常均一的堆积密度，倾倒也可借助 DE-A 19934324 描述的用于以松散材料装填管的设备进行。该设备具有可同时降低至待装填的催化剂管的特定数目的分配管。机器中每个分配管具有一个储备容器，且此储备容器由倾注端口和输送斜槽连接至各个分配管。利用可单独操作的计量区，将从各储备容器排出至输送斜槽的松散材料流限制到引入催化剂管的所需速率。作为直接将根据本发明装填的包裹倒空至各催化剂管的替代，也可根据上述装填设备的各储备容器(储备容器容量优选相当于一个包裹的容量或一个或两个包裹的容量)的消耗量以非常均一的传输速率依次地将各包裹倒空至各催化剂管。由于储备容器在任一时间点不含有大量待装填的催化剂成形体配制物，这自然防止了储备容器中催化剂成形体的分层，并且引入速率的恒定性导致非常均一的堆积密度。典型的传输速率可为 500 成形体/分钟至 40 000 成形体/分钟。

尤其优选的装填机具有彼此相连的储备容器级联，且使本发明的方法的基本连续进行成为可能。

以此方式设置的每个储备容器之上具有第二储备容器，其可在下面的储备容器内容物完全排出之前装填相当于一个包裹的份。

相互叠加排列的储备容器也可与不同的分配管连接。

例如当存在于包裹中的催化剂成形体的活性组分为含有 Mo、Bi 和 Fe 的多金属氧化物(例如 DE-A 4442346 中的通式 II 的氧化物)和/或含 Mo 和 V 的多金属氧化物(例如 DE-A 4442346 中通式 I 的氧化物)时，本发明的方法是适合的。然而，当存在于包裹中的催化剂成形体的活性组分是含 V 和 P 的多元素氧化物(例如，EP-A 302509；例如，用于生产马来酸酐)或含 V

和 Cs 的多元素氧化物(例如 EP-A 1084115、EP-A 1117484 或 EP-A 1311467; 例如用于制备邻苯二甲酸酐)或含 Mo 和 P 的多元素氧化物(例如，DE-A 4329907; 例如用于生产甲基丙烯酸)时，本发明方法也是适合的。

本文所推荐的方法尤其可用于利用文献 EP-A 700893、EP-A 700714、DE-A 10337788、DE-A 10313210、DE-A 10313214、DE-A 10313213、DE-A 10313212、DE-A 10313211、DE-A 10313208、DE-A 10313209 中所推荐的用于将丙烯和/或丙烯醛非均相催化部分氧化至丙烯酸的结构化催化剂管装料分段装填催化剂管。所用包装材料应该是高度不透水汽并以气密方式焊接封闭的包装材料。为此，可遵循 JP-A 2003-10695 的建议。若必要的话，可另外使用 DE-A 10337998 中推荐的装料辅助剂。这也适用于本文所引用的现有技术所推荐的装填措施。

就使用本发明方法可获得的高度装填均一性而言，以及就使用该方法可实现的与相同装填均一性相结合的高装填速度而言，本发明方法都是令人瞩目的。两者在很大程度上归因于份的分配与装填在空间与时间上相互分离的事实。当使用本发明方法时，均匀装料区段的长度通常为 20 cm 至 800 cm，常常为 50 cm 至 200 cm。

根据本发明，使包含相同催化剂成形体配制物的包裹具有特定颜色是特别有利的。在已将其倒空至各个反应管以产生所需的装料区段后，则各反应管可有利地用相同颜色的盖子封闭以指示步骤完成。这构成了防止反应管被同一催化剂成形体配制物装填超过一次的极简单方式。或者，可以用量尺检测反应管中的填充高度。

实施例和对比例

A) 用 DE-A 10046957 的实施例 1 中描述的方法，生产出 70 kg 具有几何形状 5 mm×3 mm×2 mm (外径×长度×内径)的全活性催化剂环。

活性组分的化学计量是:

$$\left[Bi_2W_2O_9\times 2WO_3\right]_{0.5}\times\left[Mo_{12}Co_{5.5}Fe_{2.94}Si_{1.59}K_{0.08}O_x\right]_1。$$

将 70 kg 全活性催化剂环与 30 kg 具有几何形状 7 mm×7 mm×4 mm 的滑石环均匀混合，并利用如 DE-A 19934324 中所述的催化剂装填机将该混

合物装填至长 6 m 的内径为 35 mm 的透明塑料管中，直到塑料管完全填满。在该装填程序中，将所有均匀混合物置于储备容器中，并且由该储备容器装填塑料管。

对以该方式填充的塑料管的目测检查发现在许多填充高度处的非均匀区域。

B) 将来自 A)的 70 g 全活性催化剂环与 30 g 滑石环引入聚乙烯袋中。将 55 个这样填充的聚乙烯袋依次倒空至与 A)中相同的催化剂装填机的储备容器中，并经催化剂装填机以与 A)相同的装填速率倒空至与 A)中塑料管相同的塑料管中。

对以该方式填充的塑料管的目测检查显示无不均匀区域。

C) 使用来自 A 的全活性催化剂环(几何形状：5 mm×3 mm×2 mm)和相同几何形状(5 mm×3 mm×2 mm)的滑石环，将多份配制物 I "357 g 全活性催化剂环/153 g 滑石环"借助包装机包装至聚乙烯袋中(包裹 I)。包装的配制物 I 的总量为 5.685 吨。

此外，将多份 835 g 仅由来自 A 的全活性催化剂环组成的配制物 II 包装至聚乙烯袋中(包裹 II)。包装的配制物 II 的总量为 9.308 吨。

使用如 DE-A 19934324 中所述的催化剂装填机，将铁素体钢制成的内径为 25.4 mm(壁厚：2 mm)并且长为 3.20 m 的 11 148 个催化剂管通过首先将一个包裹 II 倒空至其中(至所有管中)并且然后将一个包裹 I 倒空至其中(至所有管中)依次装填。基于平均时间，各个管的装填时间的均一度差别小于±5 秒。平均装填时间为 45 秒。在空气通过量为 3000 标准 L/L·h 的情况下，对 200 个随机选择的单独填充管上的压降测量显示出关于数均压降小于±3%的均一度差别。

填充管适合于丙烯至丙烯醛的部分氧化。如 WO 03/057653 所推荐的再填充以提高均一性是不必要的。

2004 年 5 月 7 日提交的第 60/568,699 号美国临时专利申请通过引用并入本专利申请中。关于以上所述教导，可对本发明进行许多变换与改进。因此可设想，本发明可在所附申请专利范围内以不同于本文具体描述的那些方式的方式来进行。