РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** (11) **2 393 915** (13) **C2**

(51) МПК
B01J 8/06 (2006.01)
B01J 19/32 (2006.01)
B65B 9/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2006143086/15, 22.04.2005**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.04.2005

(30) Конвенционный приоритет:
07.05.2004 DE 102004023249.0
07.05.2004 US 60/568,699

(43) Дата публикации заявки: **20.06.2008**

(45) Опубликовано: **10.07.2010** Бюл. № **19**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 5198581 A, 30.03.1993. DE 199934324 A1, 07.09.2000. RU 2096277 C1, 20.11.1997. US 5266546 A, 30.11.1993. EP 456837 A1, 21.11.1991. RU 2096276 C1, 20.11.1997.**

(85) Дата перевода заявки PCT на национальную фазу: **07.12.2006**

(86) Заявка PCT:
EP 2005/004351 (22.04.2005)

(87) Публикация PCT:
WO 2005/113123 (01.12.2005)

Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, ООО "Патентные поверенные Квашнин, Сапельников и партнеры", пат.пов. В.П.Квашнину, рег.№ 4

(72) Автор(ы):
ДИТЕРЛЕ Мартин (DE),
ЭГЕР Кнут (DE),
МЮЛЛЕР-ЭНГЕЛЬ Клаус Йоахим (DE),
ХАММОН Ульрих (DE),
ШЛИПХАКЕ Фолькер (DE)

(73) Патентообладатель(и):
БАСФ АКЦИЕНГЕЗЕЛЬШАФТ (DE)

RU 2393915 C2

RU 2393915 C2

(54) СПОСОБ СТРУКТУРИРОВАННОГО ЗАПОЛНЕНИЯ КОНТАКТНЫХ ТРУБ ПУЧКА КОНТАКТНЫХ ТРУБ И УПАКОВКА, ПОЛУЧЕННАЯ ОБЕРТЫВАНИЕМ УПАКОВОЧНЫМ СРЕДСТВОМ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ПОРЦИИ СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРНЫХ ФОРМОВАННЫХ ИЗДЕЛИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии производства акролеина. Способ структурированного заполнения контактных труб пучка контактных труб осуществляют заполнением отдельных контактных труб пучка контактных труб однородно снизу вверх по отрезкам различимыми друг от друга составами катализаторных формованных изделий, при этом для получения как минимум одного отрезка заполнения в контактных трубах сначала создают однородные количественные порции состава из катализаторных формованных изделий, обертыванием таких порций упаковочным средством получают заполненные однородным количеством состава катализаторных формованных изделий упаковки и опорожняют

в каждую из индивидуальных контактных труб одинаковое целое число упаковок, при условии, что состав катализаторных формованных изделий состоит из двух или более отличных друг от друга сортов катализаторных формованных изделий, отличающихся друг от друга по геометрии, составу активной массы, физическим характеристикам их активной массы и/или по весовой доле, нанесенной на инертное разбавляющее формованное изделие активной массы, или представляет собой смесь катализаторных формованных изделий и разбавляющих формованных изделий. Изобретение обеспечивает высокие скорость и степень заполнения контактных труб катализаторными формованными изделиями. 3 н. и 10 з.п. ф-лы.

RU 2393915 C2

RU 2393915 C2

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 393 915** (13) **C2**

(51) Int. Cl.
B01J 8/06 (2006.01)
B01J 19/32 (2006.01)
B65B 9/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2006143086/15, 22.04.2005**

(24) Effective date for property rights:
22.04.2005

(30) Priority:
07.05.2004 DE 102004023249.0
07.05.2004 US 60/568,699

(43) Application published: **20.06.2008**

(45) Date of publication: **10.07.2010 Bull. 19**

(85) Commencement of national phase: **07.12.2006**

(86) PCT application:
EP 2005/004351 (22.04.2005)

(87) PCT publication:
WO 2005/113123 (01.12.2005)

Mail address:
105064, Moskva, a/ja 88, OOO "Patentnye poverennye Kvashnin, Sapel'nikov i partnery", pat.pov. V.P.Kvashninu, reg.№ 4

(72) Inventor(s):
DITERLE Martin (DE),
EhGER Knut (DE),
MJuLLER-EhNGEL' Klaus Joakhim (DE),
KhAMMON Ul'rikh (DE),
ShLIPKhAKE Fol'ker (DE)

(73) Proprietor(s):
BASF AKTsIENGEZEL'ShAFT (DE)

RU 2393915 C2

(54) METHOD OF STRUCTURED FILLING OF CONTACT TUBES OF CONTACT TUBE BUNDLE AND PACKAGE PRODUCED ON WRAPPING BY QUANTITATIVE PORTION OF FORMED CATALYST PRODUCT COMPOSITION

(57) Abstract:

FIELD: process engineering.

SUBSTANCE: invention relates to production of acrolein. Proposed method consists in filling separate contact tubes uniformly section-by-section, from bottom to top, by different-composition catalyst formed products. Note that, to produce at least one section, first, uniform quantitative portions of said products are formed to be wrapped by packing means to produce packages filled by catalyst formed products. Then equal integer number of packages are voided into every separate contact tube provided that composition of catalyst formed products consists of two or more different-type catalyst formed products differing in geometry, active mass composition, physical properties of their active mass and/or in weight fraction of active mass applied onto inert diluting formed product, or representing a mix of catalyst formed products and diluting formed products.

EFFECT: high rate and degree of filling contact tubes by catalyst formed products.

13 cl, 2 ex

RU 2393915 C2

Настоящее изобретение относится к технологии производства акролеина, в частности к способу структурированного заполнения контактных труб пучка контактных труб, а также к упаковке, полученной обертыванием упаковочным средством количественной порции катализаторных формованных изделий.

Способ проведения гетерогенно катализируемых реакций в газовой фазе на находящемся в большинстве случаев в вертикально расположенных трубах кожухотрубных реакторов неподвижном катализаторном слое (реакторов, которые имеют содержащийся в реакторной емкости пучок контактных труб) также известен, как и требуемые для него кожухотрубные реакторы (например, DE-A 4431949, EP-A 700714). При этом речь может идти как об эндотермических, так и об экзотермических газофазных реакторах. В обоих случаях реакционную газовую смесь пропускают через находящийся в так называемых контактных трубах кожухотрубных реакторов неподвижный катализаторный слой и во время пребывания реагентов на поверхности катализатора реагенты частично или полностью преобразуются. Температура реакции в контактных трубах контролируется за счет того, что вокруг размещенных в емкости контактных труб пучка труб направляют жидкий теплоноситель (средство теплообмена), чтобы к рекционной системе подводить энергию или чтобы от реакционной системы отводить энергию. При этом теплоносители и реакционная газовая смесь могут подаваться по кожухотрубному реактору как в прямом потоке, так и в противотоке.

Наряду с возможностью подвода агента теплообмена при этом простым образом в основном непосредственно вдоль контактных труб, эта продольная подача может осуществляться по всей реакционной емкости и эта продольная подача внутри реакционной емкости благодаря последовательному расположению вдоль контактных труб, оставляющих средние поперечные сечения отклоняющих дисков, перекрывается поперечным потоком таким образом, что в продольном сечении через пучок труб результируется меандровое протекание агента теплообмена (например, документы DE-A 4431949, EP-A 700714, DE-PC 2830765, DE-A 2201528, DE-A 2231557, а также DE-A 2310517).

При необходимости вокруг контактных труб вдоль различных друг от друга отрезков труб могут направляться пространственно в основном отделенные друг от друга теплоносители. Отрезок труб, по которому распространяется соответствующий теплоноситель, представляет собой обычно собственную реакционную зону. Предпочтительно применяемый вариант подобных многозонных кожухотрубных реакторов представляет собой двухзональный кожухотрубный реактор, описанный, например, в документах DE-C 2830765, DE-C 2513405, US-A 3,147,084, DE-A 2201528, EP-A 383224 и DE-A 2903582.

В качестве средства теплообмена пригодны, например, сплавы таких солей, как нитрат калия, нитрит калия, нитрит натрия и/или нитриат натрия, расплавляющиеся при низкой температуре металлы, такие, как натрий, ртуть, а также сплавы различных металлов, ионные жидкости (в которых, по меньшей мере, один из противоположно заряженных ионов содержит, по меньшей мере, один атом углерода), или же обычные жидкости, такие, как, например, вода или кипящие при высокой температуре органические растворители (например, смеси из Diphyl® и диметилфталата).

Обычно контактные трубы выполнены из ферритной стали или из благородной стали и имеют толщину стенок с несколько мм, например, от 1 до 3 мм. Их внешний диаметр обычно составляет несколько см, например, от 10 до 50 мм, часто от 20 до 30 мм. Длина труб составляет в нормальном случае несколько метров (типичной

является длина труб в диапазоне от 1 до 8 м, часто от 2 до 6 м, еще чаще от 2 до 4 м). Целесообразным образом, с точки зрения техники применения, размещенное в емкости число контактных труб (рабочих труб) составляет, по меньшей мере, 1000, часто, по меньшей мере, 3000 или 5000 и еще чаще, по меньшей мере, 10000. Часто число размещенных в реакционной емкости контактных труб составляет 15000 до 30000 или 40000, соответственно, 50000. Кожухотрубные реакторы с числом контактных труб, лежащим выше 50000, образуют скорее исключение. Внутри емкости контактные трубы обычно распределены в основном гомогенно, причем распределение выбирается таким образом, что расстояние центрических внутренних осей, лежащих наиболее близко друг к другу контактных труб (так называемое распределение контактных труб), составляет от 25 до 55 мм, часто от 35 до 45 мм (см., например, документ EP-A 468290).

Обычно, по меньшей мере, частичные количества контактных труб (рабочих труб) одного кожухотрубного реактора, целесообразным образом общее количество в рамках возможностей изготовления выполнены однородными. Это означает то, что их внутренний диаметр, их толщина стенок и их длина труб идентичны внутри узких допусков (документ WO 03/059857).

Вышеприведенный профиль требований относится часто к заполнению таких изготовленных однородным образом контактных труб катализаторными формованными изделиями (например, документ WO 03/057653), чтобы обеспечить оптимальную и по возможности свободную от помех эксплуатацию кожухотрубных реакторов. В особенности для оптимального выхода и селективности проводимых в кожухотрубном реакторе реакций является существенным, чтобы предпочтительно все рабочие трубы по возможности однородно заполнялись катализаторным слоем, т.е. загружались.

Рабочие трубы обычно отличаются от термотруб, описанных, например, в EP-A 873783. В то время как рабочие трубы являются такими контактными трубами, в которых проводиться химическая реакция как таковая, термотрубы служат в первую очередь для слежения за температурой реакции в контактных трубах и управления температурой реакции. Для этой цели термотрубы содержат дополнительно к неподвижному катализаторному слою загруженную чувствительным элементом датчика температуры центрировано направленную вдоль термотрубы термогильзу. В регулярном случае число термотруб в кожухотрубном реакторе намного меньше, чем число рабочих труб. Обычно число термотруб составляет ≤20.

Вышесказанное действительно прежде всего относительно проводимых в кожухотрубном реакторе гетерогенно катализируемых реакций частичного окисления в газовой фазе, по меньшей мере, одного органического соединения, в течение которых высвобождается относительно большое количество тепла.

Например, следует назвать реакцию превращения пропена в акролеин и/или акриловую кислоту (например, документ DE-A 2351151), превращение трет-бутанола, изо-бутена, изо-бутана, изо-бутиральдегида или метилэфира трет-бутанола в метакролеин и/или метакриловую кислоту (например, DE-A 2526238, EP-A 92097, EP-A 58927, DE-A 4132263, DE-A 4132684 и DE-A 4022212), превращение акролеина в акриловую кислоту, превращение метакролеина в метакриловую кислоту (например, DE-A 2526238), превращение о-ксилола или нафталина в ангидрид фталовой кислоты (ср., например, EP-A 522871), а также превращение бутадиена в ангидрид малеиновой кислоты (например, DE-A 2106796 и DE-A 1624921), превращение н-бутана в ангидрид малеиновой кислоты (например, GB-A 1464198 и GB-A 1291354), превращение инданов

в, например, антрахинон (например, DE-A 2025430), превращение этилена в этиленоксид или пропилена в пропиленоксид (например, DE-AS 1254137, DE-A 2159346, EP-A 372972, WO 89/0710, DE-A 4311608), превращение пропилена и/или акролеина в акрилнитрил (например, DE-A 2351151), превращение изо-бутена и/или метакролеина в метакрилнитрил (т.е. понятие частичного окисления в этом документе должно также охватывать частичное аммокисление, т.е. окисление в присутствии аммиака), окислительное дегидрирование углеводородов (например, DE-A 2351151), превращение пропана в акрилнитрил и/или акриловую кислоту (например, DE-A 10131297, EP-A 1090684, EP-A 608838, DE-A 10046672, EP-A 529853, WO 01/96270 и DE-A 10028582) и т.п.

При подлежащих применению для проведения гетерогенно катализируемых реакций окисления в газовой фазе на находящемся в трубах кожухотрубных реакторов катализаторном неподвижном слое катализаторах речь идет обычно об активной массе, которая может быть формована в формованные изделия различной геометрии (так называемые катализаторные формованные изделия). В качестве таких формованных изделий пригодны такие, как шары, таблетки, жгуты, кольца, цилиндры, пирамиды, спирали, квадраты, кубики и т.п.

При этом в самом простом случае формованные изделия могут состоять только из каталитически активной массы, которая в случае необходимости, может быть разбавлена инертным материалом. Такие катализаторные формованные изделия обозначаются обычно сплошными катализаторами.

В случае сплошных катализаторов формование может осуществляться за счет того, что каталитически активную порошковую массу (например, порошковую активную массу окислов мультиэлементов) уплотняют в желаемую геометрическую форму катализатора (например, таблеттированием, спеканием, экструдированием или штранг-прессованием). При этом могут добавляться вспомогательные формующие агенты.

Альтернативно, формование может осуществляться таким образом, что геометрический корпус из каталитически неактивного материала (из инертного материала) покрывают активной массой. Также как и сплошные катализаторные формованные изделия такой инертный носитель может быть правильно или неправильно отформован. Покрытие может осуществляться простым образом за счет того, что поверхность инертного носителя увлажняют посредством жидкого связующего агента и затем порошкообразная активная масса прилипает к увлажненной поверхности. Получающиеся при этом катализаторы называют оболочковыми катализаторами.

Пригодными инертными носителями для многих гетерогенно катализируемых реакций окисления в газовой фазе являются пористые или непористые оксиды, диоксид кремния, диоксид тория, диоксид циркония, карбид кремния или силикаты, такие, как силикат магния или алюминия (например, стеатит типа C220 фирмы CeramTec), а также металлы, например, благородная сталь или алюминий.

Вместо покрытия геометрических инертных (инертный означает, как правило то, что если реакционная смесь при условиях реакции пропускается через состоящую только из разбавляющих формованных изделий загрузку, конверсия реагентов составляет ≤5 мол.%, в большинстве случаев ≤2 мол.%) носителей активной массой можно носитель во многих случаях пропитывать раствором каталитически активных веществ и давать улетучиваться раствору. Полученные таким образом катализаторные формованные изделия обозначаются обычно катализаторами-

носителями или пропитанными катализаторами.

Наибольшая продольная протяженность таких катализаторных формованных изделий (самая длинная возможная линия соединения двух находящихся на поверхности катализаторного формованного изделия точек) составляет обычно от 1 до 20 мм, часто от 2 до 15 мм и еще чаще 3, соответственно, 4 до 10, соответственно, 8 или 6 мм. В случае колец толщина стенок обычно составляет от 0,5 до 6 мм, часто 1 до 4, соответственно, 3 или 2 мм.

Особенно часто при применяемых активных массах речь идет о благородных металлах (например, Ag) или оксидных массах, которые наряду с кислородом содержат один или более одного другого элемента (мультиэлементные оксидные массы, например мультиметаллоксидные массы).

При, по меньшей мере, гетерогенно катализированных реакциях в газовой фазе на находящемся в трубах кожухотрубного реактора катализаторном неподвижном слое неподвижный катализаторный слой состоит из единственной гомогенной вдоль индивидуальной контактной трубы засыпки из катализаторных формованных изделий, которая полностью заполняет контактную трубу.

Заполнение контактной трубы в большинстве случаев состоит из нескольких отличных друг от друга, расположенных друг над другом отрезков катализаторной засыпки. Вдоль отдельного отрезка засыпки имеется гомогенная засыпка из катализаторных формованных изделий. Их состав изменяется регулярно при переходе от одного отрезка засыпки к другому отрезку засыпки. Таким образом вдоль индивидуальной контактной трубы образуются засыпки неподвижного катализаторного слоя, которые имеют гетерогенную структуру. Говорят также и о структурном заполнении (засыпке) контактных труб.

Примеры таких структурных заполнений контактных труб среди прочего описаны в документах EP-A 979813, EP-A 456837, EP-A 1106598 и US-A 5,198,581.

В самом простом случае два различных друг от друга отрезка катализаторного заполнения в одной реакционной трубе могут отличаться друг от друга только тем, что один сорт имеющих активную массу катализаторных формованных изделий разбавлен различной долей инертных, не имеющих активную массу формованных изделий (называемых также разбавляющими формованными изделиями; в самом простом случае это могут быть инертные носители; речь может идти также и о состоящих из металла формованных изделиях). При этом разбавляющие формованные изделия могут иметь одинаковую или же другую геометрию (их возможная зона продольного распространения имеет, как правило, те же границы, что и при катализаторных формованных изделиях) что и катализаторные формованные изделия, Размещением в ряд таких имеющих различную степень разбавления отрезков заполнения катализатора можно, каждый раз со специальной подгонкой к требованиям выполняемой реакции окисления в газовой фазе, создать вдоль контактной трубы профили разбавления (структуры разбавления) различного вида. Во многих случаях структура разбавления выбрана таким образом, что степень разбавления снижается в направлении потока реакционной смеси (т.е. удельная объему активная масса в направлении потока повышается; там, где концентрация реагентов высокая, удельная объему активность ниже и наоборот). При потребности профиль разбавления (структурирование активности) может быть выбран наоборот или полностью по-другому. В самом простом случае структурированное наполнение контактной трубы может выглядеть таким образом, что в контактной трубе, например, снизу вверх сначала следует отрезок катализаторного заполнения с

имеющими активную массу катализаторными формованными изделиями (которые могут быть разбавлены разбавляющими формованными изделиями) и потом следует состоящий только из разбавляющих формованных изделий катализаторный отрезок заполнения (такие состоящие только из разбавляющих формованных изделий отрезки заполнения должны также рассматриваться в настоящем описании как отрезки заполнения катализаторными формованными изделиями). Также два идентично составленных отрезка заполнения с имеющими активную массу катализаторными формованными изделиями могут быть прерваны таким включающим только разбавляющие формованные изделия отрезком.

Само собой разумеется, для получения структурирования активности в отрезке заполнения контактной трубы может находиться не изменяющаяся вдоль отрезка смесь из двух или более отличных друг от друга, имеющих активную массу, катализаторных формованных изделий. При этом катализаторные формованные изделия могут отличаться друг от друга в их геометрии или же составом активной массы или только физическими свойствами их активной массы (например, распределением пор, удельной поверхностью и т.п.), или весовой долей нанесенной на инертное разбавляющее формованное изделие активной массы. Они могут также быть различными по многим или по всем вышеприведенным отличительным признакам. Дополнительно они могут включать также и разбавляющие формованные изделия. Вместо структурирования активности заполнение контактных труб может иметь структурирование селективности. Последнее целесообразно тогда, когда реакция в газовой фазе проходит как последовательная реакция и индивидуальные активные массы катализируют точно различные следующие друг за другом стадии реакции.

В общем, при структурированном по отрезкам заполнении контактных труб заполненный однородно в одной контактной трубе отрезок представляет (снизу вверх) определенный состав из катализаторных формованных изделий, который может состоять только из одного сорта катализаторных формованных изделий, только из одного сорта разбавляющих формованных изделий, из смеси катализаторных формованных изделий и разбавляющих формованных изделий или из смеси различных разбавляющих формованных изделий.

Структурированно заполненная контактная труба таким образом имеет два, часто три или четыре, чаще пять, или шесть, или семь, или восемь до десяти отрезков заполнения, которые отличны друг от друга по составу содержащихся в них катализаторных формованных изделий в отношении вида и/или количества, т.е. как правило, они не идентичны.

Однородное заполнение структурированно заполненных таким образом контактных труб требует с одной стороны того, чтобы в соответствующих друг другу отрезках контактных труб находился тот же состав катализаторных формованных изделий, который не колеблется вдоль того же отрезка. С другой стороны оно требует того, чтобы в соответствующих друг другу отрезках контактных труб находилось идентичное количество того же состава катализаторных формованных изделий.

Для достижения этой цели при множестве (тысяче и более) контактных труб (рабочих труб), согласно уровню техники применяют машины для заполнения катализатора, которые вводят по порциям соответствующий состав катализаторных формованных изделий непосредственно из содержащих этот состав запасных емкостей в соответствующую контактную трубу (например, документы DE-A 19934324, WO 98/14392 и US-A 4,402,643). В качестве первичной целевой величины при этом стараются достичь равномерной степени заполнения (т.е. по возможности постоянное

во время процесса заполнения количество за единицу времени соответствующего состава катализаторного формованного изделия). Результат степени заполнения и продолжительности заполнения определяет при этом заполненную порцию, размер заполненного отрезка.

Процесс согласно уровню техники имеет, однако, различные недостатки. С одной стороны степень заполнения в течение времени не полностью удовлетворительным образом постоянна, что приводит к отклонениям заполненных порций. Это связано с тем, что заполняемые формованные изделия располагаются поперек и могут время от времени блокировать выпуск формованных изделий из машины для заполнения. Если индивидуальный состав катализаторных формованных изделий состоит из более одного сорта формованных изделий, в запасной емкости может произойти частичное расслоение, что в конце концов приводит к варьируемым в определенном объеме отклонениям состава по сравнению соответствующих друг другу отрезков заполнения различных друг от друга контактных труб. Даже внутри одного и того же отрезка заполнения в отдельной контактной трубе в результате этого могут возникать колебания состава вдоль отрезка заполнения. Часто не полностью удовлетворяет также и достигаемая скорость заполнения. Последнее прежде всего имеет значение потому, что во время заполнения контактной трубы производство, реакцию в газовой фазе, прерывают.

Задача настоящего изобретения заключается в предоставлении способа для структурированного заполнения контактных труб пучка контактных труб, при котором можно избежать негомогенности заполнения.

Поставленная задача решается предложенным способом структурированного заполнения контактных труб пучка контактных труб, при котором отдельные контактные трубы пучка контактных труб заполняют однородно снизу вверх по отрезкам различными друг от друга составами катализаторных формованных изделий, за счет того, что для получения как минимум одного отрезка заполнения в контактных трубах сначала создают однородные количественные порции состава из катализаторных формованных изделий, обертыванием таких порций упаковочным средством получают заполненные однородным количеством состава катализаторных формованных изделий упаковки и опорожняют в каждую из индивидуальных контактных труб одинаковое целое число упаковок при условии, что состав катализаторных формованных изделий состоит из двух или более отличных друг от друга сортов катализаторных формованных изделий, отличающихся друг от друга по геометрии, составу активной массы, физическим характеристикам их активной массы и/или по весовой доле нанесенной на инертное разбавляющее формованное изделие активной массы, или представляет собой смесь катализаторных формованных изделий и разбавляющих формованных изделий.

Обычно число опорожненных на одну контактную трубу упаковок составляет ≥ 1.

Интервал однородности количественных порций составляет согласно изобретению, как правило (в пересчете на численное среднее значение всех созданных однородных количественных порций) менее чем ±1 вес.%, соответственно менее чем ±0,3 вес.%, или менее чем ±0,1 вес.%, и в благоприятных случаях менее чем ±0,01 вес.%. Относительный интервал единства тем меньше чем больше содержащаяся в отдельной упаковке количественная порция.

Способ согласно изобретению в основном применим при катализаторных формованных изделиях, наибольшая продольная протяженность которых L (четко) меньше, чем внутренний диаметр D реакционной трубы. В большинстве случаев оно

имеет ту же величину, что и диаметр. Соотношение D/L часто составляет 2:1, соответственно 3:1 соответственно 20:1, соответственно от 4:1 до 10:1.

Содержащаяся в заполненной катализаторными формованными изделиями упаковке количественная порция зависит от желаемой длины отрезка заполнения и установленной в экспериментах засыпки прозрачных труб соответствующей геометрии, и целесообразно составляет от 50 г до 5 кг. Часто объем количественной порции составляет 100 г до 3 кг и чаще 200 г или 300 г до 2 кг. Т.е. количественная порция может составлять, например, 400 г, 600 г, 800 г, 1000 г, 1200 г, 1400 г, 1600 г и 1800 г. Этому соответствует, как правило, подобные цифровые объемы заполнения в I, соответственно, в мл (т.е. в интервале от 25 и, соответственно, 50 мл до 5 и, соответственно 10 л.).

Согласно изобретению особенно предпочтительной является количественная порция одной упаковки, которая подобрана таким образом, что ее опорожнение в контактную трубу полностью дает желаемый отрезок заполнения в ней. Количественная порция может быть измерена в смысле повышенной гомогенности отрезка заполнения так, что для получения желаемого отрезка заполнения необходима более чем одна упаковка (часто 2 до 10, чаще 2 до 5).

В качестве средства упаковки могут служить сумки, мешки, пакеты, коробки, банки, ящики, ведра, коробы, бочки, бутылки и т.п. В качестве упаковочного материала может применяться в зависимости от активной массы бумага, картон, дерево, стекло, керамические материалы, металлы (листы и пленки), пластмасса, пенопласты и т.п. Выбор средства упаковки и упаковки наряду с видом активной массы зависит от вида ожидаемых, после упаковывания, внешних влияний, например, во время хранения. Например, требуются стойкость к температуре, чувствительность к толчкам, непропускание света, непропускание воздуха, непропускание водяного пара и т.п.

Например, для упаковки целесообразно применять усадочную пленку, которая при пониженном давлении плотно охватывает катализаторные формованные изделия и позволяет особенно простое штабелирование упаковок. При этом следует следить за тем, что упаковочный материал не влияет отрицательно на качество катализатора вследствие того, что упаковочный материал во время хранения упаковок выделяет чужие вещества, например летучие мягчители или остаточные мономеры, которые могут осаждаться на каталитически активную поверхность и блокировать ее.

Согласно изобретению особенно предпочтительный упаковочный материал представляет собой прозрачный полиэтилен (высоко, низко или средне чувствительный), в особенности тогда, когда активная масса является оксидом мультиэлементов, например оксидом мультиметаллов. Благоприятно, если как правило, пропускание влажности (водяного пара) упаковки составляет при 25°C≤1,0 г $м^{-2}$ d^{-1} (d=день). Для этой цели могут применяться покрытые алюминием мешки. Предпочтительными упаковочными средствами являются мешки, в особенности из пластмассы (например, полиэтилена), которые можно герметично для воздуха сваривать.

Получение заполненных однородным количеством состава из катализаторных формованных изделий применяемых согласно изобретению упаковок может осуществляться посредством упаковочных машин с высокой эффективностью и высокой скоростью. Особенно целесообразны для способа согласно изобретению машины для заполнения. При этих упаковочных машинах упаковка имеется в подготовленной для заполнения форме (чаще применяются машины для упаковки,

которые сами производят упаковки из уже полученных в роликовой форме исходных пленок). Они содержат в качестве существенной части дозирующее приспособление, которое подразделяет материал заполнения по весу или числу штук, собственно наполнительную установку, а также установку закрывания, которая, например, свободно или плотно закрывает посредством кручения, вращения, сложения, сваривания, по принципу шпунта и гребня или нанесением замка закрывает упаковку свободно до плотно.

Если подлежащий заполнению согласно изобретению состав катализаторных формованных изделий включает более одного сорта формованных изделий, то получение единой количественной порции осуществляют следующим образом.

Сначала производится каждый сорт формованных изделий в большом количестве и по возможности в большом единстве.

Потом каждого сорта формованных изделий приданным соответствующему сорту формованных изделий дозировочным устройством производят измеренные по весу и числу штук однородные количественные порции и опрокидывают на приданный каждому сорту формованных изделий конвейер. Индивидуальные конвейры транспортируют однородные порции соответствующего сорта формованных изделий, подогнанных друг к другу. На их конце конвейеры сходятся друг с другом и отгружают желаемое количество соответствующего сорта формованных изделий в упаковку. Таким образом производят упаковки, содержание которых как в отношении количества, так и из состава неразличимы.

Заполнение контактных труб может простым образом осуществляться так, что предварительно вычисленное из размеров контактных труб и желаемой длины отрезка заполнения число заполненных составом катализаторных формованных изделий упаковок (и определенных в эксперименте засыпки на прозрачных реакционных трубах соответствующей геометрии) опорожняется в соответствующую контактную трубу. Содержание индивидуальной упаковки при этом при способе согласно изобретению постоянно ≤ (меньше или равно) желаемому для индивидуальной контактной трубы приемному количеству. Часто в каждую контактную трубу опорожняется одинаковое число упаковок. Согласно изобретению предпочтительно подлежащее опорожнению в контактную трубу число является целым. Так как каждая предусмотренная для отрезка заполнения упаковка содержит одинаковый состав и количество, могут быть получены в короткое время особенно однородные отрезки заполнения в различных контактных трубах.

Самым простым образом опорожнение упаковок в контактную трубу может быть проведено вручную. Для того чтобы обеспечить по возможности единую плотность засыпки в контактных трубах опорожнение может производиться описанным DE-A 19934324 устройством для заполнения труб насыпным материалом. Оно имеет определенное число вводных труб, которые могут одновременно опускаться в подлежащие заполнению контактные трубы. На каждую вводную трубу машина имеет запасную емкость, которая связана через насыпной патрубок и транспортный желоб с соответствующей вводной трубой. Посредством приводимой индивидуально дозировочной зоной выносимый из запасной емкости к транспортному желобу поток насыпного материала ограничивается до желаемой доли подачи в контактную трубу. Вместо опорожнения заполненных согласно изобретению упаковок непосредственно в контактные трубы, их можно опорожнять последовательно согласно потреблению через соответствующую запасную емкость (объем запасной емкости соответствует предпочтительно содержанию одной упаковки, соответственно, содержанию одной до

двух упаковок) вышеописанного приспособления заполнения по возможности с единой степенью подачи в соответствующую контактную трубу. Поскольку запасная емкость никогда не содержит большого количества подлежащего заполнению состава из катализаторных формованных изделий, то естественным образом предотвращается расслоение в запасной емкости, а постоянство степени заполнения обеспечивает по возможности однородную плотность засыпки. Типичные нормы подачи могут составлять 500 формованных изделий/минуту до 40000 формованных изделий/минуту.

Особенно предпочтительные машины заполнения имеют связанные друг с другом каскады запасных емкостей, которые позволяют в основном непрерывное выполнение способа согласно изобретению.

Это означает то, что поверх одной запасной емкости находится вторая запасная емкость, которая может быть заполнена количественной порцией одной упаковки прежде чем количественное содержание находящейся под ней запасной емкости полностью опорожняется.

Расположенные друг над другом запасные емкости могут быть связаны с отличающимися друг от друга наполнительными трубами.

Способ согласно изобретению пригоден, например, тогда, когда активная масса содержащих в одной упаковке катализаторных формованных изделий представляет собой содержащий Mo, Bi и Fe (например, общей формулы II из документа DE-A 4442346) и/или Mo и V (например, общей формулы I из документа DE-A 4442346) мультиметаллоксид. Он пригоден также и тогда, когда активная масса содержащих в одной упаковке катализаторных формованных изделий представляет собой содержащий V и P (например, EP-A 302509; например, для получения ангидрида малеиновой кислоты), или V и Cs (например, EP-A 1084115, или EP-A 1117484, или EP-A 1311467; например, для получения ангидрида фталовой кислоты), или Mo и P (например, DE-A 4329907; например для получения метакриловой кислоты) оксид мультиэлемента.

В особенности пригодны рекомендуемые в настоящем описании стадии способа для заполнения по участкам контактных труб структурированными рекомендуемых документами 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 для гетерогенно катализируемого частичного окисления пропена и/или акролеина в акриловую кислоту. В качестве упаковочного материала при этом должен применяться пропускающий водяной пар упаковочный материал, который сваривается воздухонепроницаемо. При этом можно следовать рекомендациям из документа JP-A 2003-10695. При потребности при этом можно дополнительно можно пользоваться помощью заполнения, рекомендуемой в документе DE-A 10337998. Это действительно также для цитируемого в этом документе уровня техники.

Способ согласно изобретению отличается как обеспечиваемой им высокой степенью однородности заполнения, так и реализуемой им при однородности заполнения высокой скоростью заполнения. Оба эффекта обусловлены тем, что порционирование и заполнение может осуществляться отдельно друг от друга пространственно и по времени. Длина гомогенного само по себе отрезка заполнения при способе согласно изобретению типичным образом составляет от 20 см до 800 см, часто от 50 см до 200 см.

Согласно изобретению особенно предпочтительным являются придание единого цвета содержащим одинаковые составы из катализаторных формованных изделий упаковкам. После их опорожнения в индивидуальную контактную трубу для

получения желаемого отрезка заполнения, соответствующую реакционную трубу закрывают, как знак окончания процедуры колпачком того же цвета. Таким образом очень простым образом можно препятствовать тому, чтобы реакционная труба заполнялась несколько раз одним и тем же составом катализаторных формованных изделий. Альтернативно высота заполнения в реакционной трубе может проверяться измерительной рейкой.

Пример и сравнительный пример A

Согласно примеру 1 из документа DE-A 10046957 получают 70 кг колец сплошного катализатора с геометрией 5 мм × 3 мм × 2 мм (внешний диаметр × длина × внутренний диаметр).

Стехиометрия активной массы следующая

$[Bi_2W_2O_9 \times 2WO_3]_{0,5} \times [Mo_{12}Co_{5,5}Fe_{2,94}Si_{1,59}K_{0,08}O_x]_1$.

Эти 70 кг колец сплошного катализатора гомогенно смешивают с 30 кг стеатитных колец с геометрией 7 мм × 7 м × 4 мм и эту смесь заполняют машиной заполнения катализатора согласно документу DE-A 19934324 в пластмассовую трубу внутренним диаметром 35 мм до полного заполнения трубы, причем гомогенную смесь в своем общем количестве подают в запасную емкость и из нее заполняют пластмассовые трубы.

Визуальное рассмотрение заполненной таким образом пластмассовой трубы показывает на нескольких высотах заполнения негомогенные зоны.

Пример по изобретению B) Кольца сплошного катализатора и стеатитные кольца из A) заполняют по 70 г/30 г полиэтиленовый мешок. Через запасную емкость той же машины заполнения, что и в A) 55 этих полиэтиленовых мешков последовательно опорожняют машиной заполнения катализатора с той же степенью заполнения, что и в A) в ту же пластмассовую трубу, что и в A).

Визуальное рассмотрение заполненной таким образом пластмассовой трубы не показывает негомогенных зон.

Пример по изобретению C) Кольцами сплошного катализатора из A (геометрия 5 мм × 3 мм × 2 мм) и стеатитными кольцами той же геометрии (5 мм × 3 мм × 2 мм) упаковывают упаковочной машиной количественные порции состава I „357 г колец сплошного катализатора/153 г стеатитных колец в полиэтиленовый мешок (упаковка I). В общем упакованное количество состава I составило 5,685 т.

Дополнительно в полиэтиленовые мешки упаковывают количественные порции, которые как состав II содержат исключительно кольца сплошного катализатора из A в количестве 835 г (упаковка II). В общем упакованное количество состава II составило 9,308 т.

В 11148 контактных труб из ферритовой стали внутреннего диаметра 25,4 мм (толщина стенки: 2 мм) и длиной 3,20 м, машиной заполнения катализатора согласно документу DE-A 19934324 полностью опорожняют последовательно сначала упаковку II (во все трубы) и затем по одной упаковке I (во все трубы). Интервал единства длительности заполнения отдельных труб, в пересчете на среднее числовое значение времени, был меньше, чем ±5 секунд. Средняя продолжительность заполнения составила 45 секунд. Измерения потери давления на 200 выбранных стохастически заполненных отдельных трубах при нагрузке воздуха в 3000 нл/л·ч дает интервал единства по среднечисленной потери давления менее чем ±3%.

Заполненные трубы пригодны для частичного окисления пропена в акролеин. Обратная засыпка для улучшения однородности, как это рекомендуется в документе WO 03/057653, не требовалась.

При учете вышеприведенного возможны различные изменения настоящего изобретения. Можно исходить из того, что изобретение в рамках формулы изобретения может быть выполнено по-другому, чем здесь описано.

Формула изобретения

1. Способ структурированного заполнения контактных труб пучка контактных труб, при котором отдельные контактные трубы пучка контактных труб заполняют однородно снизу вверх по отрезкам различимыми друг от друга составами катализаторных формованных изделий, отличающийся тем, что для получения как минимум одного отрезка заполнения в контактных трубах сначала создают однородные количественные порции состава из катализаторных формованных изделий, обертыванием таких порций упаковочным средством получают заполненные однородным количеством состава катализаторных формованных изделий упаковки и опорожняют в каждую из индивидуальных контактных труб одинаковое целое число упаковок, при условии, что состав катализаторных формованных изделий состоит из двух или более отличных друг от друга сортов катализаторных формованных изделий, отличающихся друг от друга по геометрии, составу активной массы, физическим характеристикам их активной массы и/или по весовой доле нанесенной на инертное разбавляющее формованное изделие активной массы, или представляет собой смесь катализаторных формованных изделий и разбавляющих формованных изделий.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что количество состава катализаторных формованных изделий в одной упаковке составляет 50 г до 5 кг.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что наибольшая продольная протяженность подлежащих заполнению катализаторных формованных изделий составляет от 1 до 20 мм.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что заполненные контактные трубы имеют, по меньшей мере, три различимых друг от друга отрезка заполнения.

5. Способ по одному из пп.1 - 4, отличающийся тем, что соотношение внутреннего диаметра D контактной трубы к наибольшей продольной протяженности L содержащихся в одной упаковке катализаторных формованных изделий составляет от 2:1 до 20:1.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что активная масса содержащихся в одной упаковке катализаторных формованных изделий представляет собой содержащий Mo, Bi и Fe и/или Mo и V оксид мультиметаллов.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что количественная порция упаковки такова, что ее опорожнение в контактную трубу полностью дает желаемый отрезок заполнения в ней.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанное число упаковок опорожняют в контактную трубу вручную.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанное число упаковок опорожняют в контактную трубу машиной заполнения катализатора.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что машина заполнения катализатора имеет запасную емкость, вместимость которой соответствует количественной порции одной упаковки.

11. Упаковка, полученная обертыванием упаковочным средством количественной порции состава катализаторных формованных изделий, при этом упаковочным средством является усадочная пленка, и состав катализаторных формованных изделий состоит из двух или более отличных друг от друга сортов катализаторных

формованных изделий, отличающихся друг от друга по геометрии, составу активной массы, физическим характеристикам их активной массы и/или по весовой доле нанесенной на инертное разбавляющее формованное изделие активной массы, или представляет собой смесь катализаторных формованных изделий и разбавляющих формованных изделий.

12. Упаковка, полученная обертыванием упаковочным средством количественной порции состава катализаторных формованных изделий, при этом упаковочное средство обладает при 25°C влагопроницаемостью, меньшей или равной 1,0 $г \cdot м^{-2} \cdot d^{-1}$, и состав катализаторных формованных изделий состоит из двух или более отличных друг от друга сортов катализаторных формованных изделий, отличающихся друг от друга по геометрии, составу активной массы, физическим характеристикам их активной массы и/или по весовой доле нанесенной на инертное разбавляющее формованное изделие активной массы, или представляет собой смесь катализаторных формованных изделий и разбавляющих формованных изделий.

13. Упаковка по одному из пп.11 и 12, содержащая катализаторные формованные изделия, активная масса которых представляет собой содержащий Mo, Bi и Fe и/или Mo и V оксид мультиметаллов.