



(51) МПК
B01J 8/00 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
C07C 57/04 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2007136895/15**, **07.03.2006**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.03.2006

(30) Конвенционный приоритет:
08.03.2005 DE 102005010645.5
08.03.2005 US 60/659,074

(43) Дата публикации заявки: **20.04.2009**

(45) Опубликовано: **10.08.2010** Бюл. № 22

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **GB 896786 A**, **16.05.1962**. **US 2003187299 A1**, **02.10.2003**. **EP 1466883 A1**, **13.10.2004**.
МУХЛЕНОВА И.П. Технология катализаторов. - Л.: Химия, 1979, с.315-316. SU 212156 A1, **01.01.1968**. **US 2003166967 A1**, **04.09.2003**.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: **08.10.2007**

(86) Заявка РСТ:
EP 2006/002086 (07.03.2006)

(87) Публикация РСТ:
WO 2006/094766 (14.09.2006)

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

(72) Автор(ы):

**ПЕТЦОЛЬДТ Йохен (DE),
 КРЕМЕР Ульрих (DE),
 ДИТЕРЛЕ Мартин (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

БАСФ АКЦИЕНГЕЗЕЛЬШАФТ (DE)

(54) СПОСОБ ЗАПОЛНЕНИЯ РЕАКТОРА

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано для заполнения реактора полиэлементным оксидным катализатором. Готовят частицы катализатора, содержащие жидкое при температуре 20°C и давлении 1 атм вещество, содержание которого составляет от 0,05 до 10% масс.. Реактор заполняют введением частиц катализатора в расположенное в верхней части

реактора отверстие и последующим опусканием частиц катализатора в реактор под действием силы тяжести. Изобретение позволяет эффективно загружать катализатор в реактор с трубками небольшого диаметра при осуществлении катализируемых парофазных реакций, а также избежать разрушения, соответственно истирания катализатора. 3 н. и 25 з.п. ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
B01J 8/00 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
C07C 57/04 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2007136895/15, 07.03.2006**

(24) Effective date for property rights:
07.03.2006

(30) Priority:
08.03.2005 DE 102005010645.5
08.03.2005 US 60/659,074

(43) Application published: **20.04.2009**

(45) Date of publication: **10.08.2010 Bull. 22**

(85) Commencement of national phase: **08.10.2007**

(86) PCT application:
EP 2006/002086 (07.03.2006)

(87) PCT publication:
WO 2006/094766 (14.09.2006)

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

(72) Inventor(s):

**PETT'sOL'DT Jokhen (DE),
KREMER Ul'rikh (DE),
DITERLE Martin (DE)**

(73) Proprietor(s):

BASF AKT'sIENGEZEL'ShAFT (DE)

(54) METHOD OF REACTOR LOADING

(57) Abstract:

FIELD: process engineering.
SUBSTANCE: invention can be used for filling the reactor with poly element oxide catalyst. Catalyst particles are prepared that contain substance liquid at 20°C and 1 atm, substance content varying from 0.05 to 10% by weight. Reactor is filled

with catalyst particles fed through hole made in reactor top section, said particles being lowered inside the reactor by gravity.

EFFECT: efficient loading of catalyst into reactor with small-diameter tubes for catalysed vapor-phase reactions, ruling out of catalyst attrition.

1 tbl, 4 ex, 28 cl

Настоящее изобретение относится к способу заполнения реактора полиэлементным оксидным катализатором, заполненным этим способом реакторам и их применению для осуществления каталитических парофазных реакций.

5 Заполненные катализаторами реакторы служат для осуществления различных каталитических парофазных реакций. Используемые при этом частицы катализатора состоят из каталитически активной массы, которая штранг-прессованием, таблетированием или иным методом, при необходимости предусматривающим использование пригодного связующего, преобразована в формованные тела (так
10 называемые цельные катализаторы), или содержат, по меньшей мере, одну каталитически активную массу, нанесенную в виде оболочки на, как правило, инертный носитель (так называемые оболочечные катализаторы). В промышленном масштабе подобные каталитические парофазные реакции, как правило, осуществляют в реакторах со стационарным слоем катализатора, то есть реакционную газовую
15 смесь пропускают через находящийся в неподвижном состоянии катализатор, и химическое превращение реагентов происходит в течение времени их пребывания в подобном реакторе. В зависимости от характера катализируемой реакции требуется либо осуществление внешнего обогрева реактора, либо отвод тепла посредством
20 предназначенной для теплообмена среды, такой как солевой расплав. В связи с этим каталитические парофазные реакции зачастую бывает целесообразно осуществлять в заполненных катализатором трубках, чаще всего выполненных в виде трубчатых реакторов (реакторов с большим количеством контактных трубок). Длина трубок подобных реакторов обычно составляет несколько метров (типичная длина
25 контактных трубок составляет примерно от 2 до 4 м), а их внутренний диаметр составляет несколько сантиметров. Используемые катализаторы могут обладать формой шариков, колец, цилиндров, кубиков, прямоугольных параллелепипедов или конфигурацией иных тел, причем длина частиц катализатора в продольном
30 направлении соизмерима с внутренним диаметром канатных трубок реактора и, как правило, составляет несколько миллиметров.

При загрузке частиц катализатора в реактор, особенно в вертикальную трубку, под действием механической нагрузки может происходить их разрушение или частичное
35 отслаивание каталитически активной массы от носителя, что зависит от сопротивления боковому давлению и сопротивлению разрушению используемых катализаторов. Образующиеся обломки, соответственно продукты истирания катализатора, обуславливают его уплотнение и увеличение потерь давления при последующей эксплуатации трубчатых реакторов.

40 Изготовлению катализаторов в виде частиц и их использованию для катализа парофазных реакций посвящено множество публикаций, однако в них не уделяется должное внимание проблемам заполнения реактора.

Окислительным химическим превращениям, реализуемым в паровой фазе с использованием цельных катализаторах на основе каталитически активных оксидов,
45 посвящено множество публикаций. Так, например, в заявках США на патент US-A 4438217 и US-A 4522671 для парофазного каталитического окислительного синтеза акролеина, соответственно метакролеина, рекомендуется использовать цельный катализатор в виде колец. В заявке США на патент US-A 4537874 для парофазного
50 каталитического окислительного синтеза альдегидов с находящимися в α, β -положении олефиновыми связями также рекомендуется использовать цельные катализаторы в виде колец на основе молибдена в качестве основного компонента, содержащегося в полиметаллических оксидах.

В немецкой заявке на патент DE-A 2025430 описан способ изготовления сферических оболочечных катализаторов на основе каталитически активных оксидных масс и их использование для осуществления процессов каталитического парофазного окисления, например, для превращения инданена в антрахинон.

Немецкая заявка на патент DE-A 1642921 относится к изготовлению сферических оксидных оболочечных катализаторов разбрызгиванием жидкости с растворенной или суспендированной в ней оксидной активной массой над горячими сферическими частицами носителя и применение полученных указанным образом катализаторов для каталитического парофазного окисления ароматических и ненасыщенных углеводородов в карбоновые кислоты или ангидриды карбоновых кислот. Концепции немецких заявок на патент DE-A 2510994 и DE-A 1642921 в основном совпадают за исключением того обстоятельства, что в первой из этих публикаций также предлагается использовать кольцеобразный носитель. Из немецкой заявки на патент DE-A 2106796 известно об изготовлении оболочечных катализаторов для каталитического парофазного окисления, в соответствии с которым водные суспензии каталитически активного оксидного материала наносят разбрызгиванием на перемещаемые частицы носителя. С целью повышения прочности сцепления оксидной каталитически активной оболочки с поверхностью частиц носителя в соответствии с немецкой заявкой на патент DE-A 2626887 в разбрызгиваемые водные суспензии рекомендуется вводить неорганические основные соли. Концепции немецких заявок на патент DE-A 2909670 и DE-A 2626887 в основном совпадают. При этом в качестве суспендирующей среды можно использовать также смеси воды со спиртом. В немецкой заявке на патент DE-A 2909671 описан способ изготовления оболочечных катализаторов, в соответствии с которым сферические частицы носителя периодически пропускают под двумя дозирующими устройствами, последовательно расположенными на определенном расстоянии друг от друга.

Патент Великобритании GB-1331423, а также европейские заявки на патент EP-A 286448 и EP-A 37492 относятся к способу изготовления сферических оксидных оболочечных катализаторов. В европейской заявке на патент EP-B 293859 предложен способ изготовления сферических оболочечных катализаторов с помощью устройства для нанесения покрытий с центробежным потоком. При этом в качестве связующего, наряду с нитратом аммония, графитом и крахмалом, используют воду, спирт и ацетон.

Из немецкой заявки на патент DE-A 2526238, патента США US-3956377 и немецкой заявки на патент DE-A 235151 известен способ изготовления сферических оксидных оболочечных катализаторов, в соответствии с которым носитель в виде шариков сначала увлажняют используемой в качестве связующего водой или другой жидкостью, такой как петролейный эфир. Затем на увлажненный связующим материал носителя наносят каталитически активную оксидную массу обкатыванием влажного материала носителя в порошкообразной каталитически активной оксидной массе.

В немецких заявках на патент DE-A-10360057 и DE-A-10360058 описан способ изготовления каталитически активных полиэлементных оксидных масс термической обработкой соответствующей исходной массы во вращающейся трубчатой печи.

В международной заявке WO 98/37967 описан способ изготовления оболочечных катализаторов, в соответствии с которым с целью формирования оболочек осуществляют нанесение раствора или суспензии, содержащей исходное соединение для каталитически активных масс, на носитель катализатора, а затем снабженный оболочками носитель подвергают тепловой обработке.

Из немецкой заявки на патент DE-A-19824532 известен способ изготовления оболочечных катализаторов разбрызгиванием водной суспензии активной массы, содержащей связующее, над нагретым до температуры от 50 до 450°C материалом носителя. При этом связующим является смесь полимера, содержащего звенья ангидридов кислот или двухосновных кислот с этиленовой ненасыщенностью, по меньшей мере, с одним алканоломином. Разбрызгивание суспензии активной массы над предварительно нагретым носителем сопровождается отверждением содержащегося в активной массе связующего.

В европейской заявке на патент EP-A-714700 описан способ изготовления оболочечного катализатора, в соответствии с которым сначала частицы носителя увлажняют жидким связующим, на увлажненной поверхности частиц носителя фиксируют слой катализатора, осуществляя контакт частиц с сухой тонкодисперсной активной оксидной массы, а затем удаляют жидкое связующее.

Устройства для заполнения трубчатых реакторов катализаторами известны из немецких заявок на патент DE-A-2511411 и DE-A-2849664, европейской заявки на патент EP-B-041144, а также из немецких заявок на патент DE-A-19934324 и DE-A-10250022. Проблемы, возникающие при загрузке частиц катализатора в реактор и обусловленные воздействием на них механической нагрузки, в указанных документах не рассматриваются.

Кроме того, известно, что для заполнения реакторов катализатором используют вспомогательные устройства, например, обеспечивающие снижение скорости падения загружаемых частиц катализатора. Так, например, в европейской заявке на патент EP-A 548999 предложен способ заполнения трубок реактора, в соответствии с которым частицы загружаемого катализатора перемещаются вдоль шнура, снабженного расположенными на определенном расстоянии друг от друга поперечными ворсинками.

Другой способ загрузки частиц катализатора в трубку приведен в патенте США US 3608751. Предлагаемым в этом документе вспомогательным средством является гибкое тело, например пеньковый тросик с прикрепленными к нему наклонными лопастями.

В немецкой заявке на патент DE-A-10337998 описан способ заполнения вертикальной трубки частицами катализатора, в соответствии с которым в вертикальную трубку вводят используемое в качестве вспомогательного приспособления гибкое продолговатое тело, а затем осуществляют загрузку частиц катализатора.

Однако использование вспомогательных устройств всегда сопровождается дополнительным усложнением процесса загрузки катализатора. Кроме того, если трубки обладают малым диаметром, многие вспомогательные устройства обуславливают их быстрое закупоривание или сцепление частиц катализатора. Вместе с тем не всегда удается в необходимой степени избежать разрушения, соответственно истирания катализатора.

С учетом вышеизложенного в основу настоящего изобретения была положена задача предложить способ эффективной загрузки катализатора в реактор, прежде всего, в реактор с трубками небольшого диаметра, используемыми для осуществления катализируемых парофазных реакций, позволяющий избежать разрушения, соответственно истирания катализатора.

Указанная задача решается, благодаря способу заполнения реактора частицами катализатора, по меньшей мере, поверхность которых снабжена каталитически

активной полиэлементной оксидной массой, в соответствии с которым осуществляют приготовление частиц катализатора, содержащих жидкое при температуре 20°C и давлении 1 атм вещество, и загрузку приготовленных частиц катализатора в реактор.

5 Было обнаружено, что благодаря заполнению реактора содержащими жидкое
вещество частицами катализатора загруженный катализатор обладает
предпочтительными свойствами. Так, например, содержащие подобную жидкость
частицы катализатора обладают более высокой механической стабильностью по
10 сравнению с не содержащими ее частицами катализатора. Реакторы, заполненные
катализатором в соответствии с предлагаемым в изобретении способом, содержат
меньшее количество разрушенных частиц катализатора и/или продуктов его
истирания, образующихся вследствие механической нагрузки, действующей на
катализатор в процессе загрузки. Следовательно, при заполнении реактора
15 формируется рыхлая сыпучая масса катализатора с низкой плотностью упаковки и
низким насыпным весом. Благодаря этому можно, по меньшей мере, сократить
перепады давления вдоль загруженного катализатора, возникающие в процессе
эксплуатации реакторов. Сочетание равномерности пропускаемого через реактор
20 потока реагентов и исключения чрезмерно больших значений парциального давления
реагентов являются предпочтительными при осуществлении каталитических
парофазных реакций любого типа. Так, например, благодаря сокращению потерь
давления при эксплуатации реактора можно сэкономить энергию, необходимую для
сжатия поступающего в реактор газа, поскольку в этом случае газ следует сжимать до
25 более низкого давления. Кроме того, температурный максимум (так называемая
горячая точка), обычно возникающий в содержащей катализатор трубке вдоль
направления движения газового потока и характерный, например, для реакций
экзотермического каталитического парофазного окисления, обладает меньшей
амплитудой. Подобное обстоятельство положительно отражается на долговечности
30 (сроке службы) используемой активной массы. Кроме того, сокращение потерь
давления при осуществлении катализируемых реакций может оказывать также
положительное влияние на выход целевого продукта в пересчете на единицу
реакционного объема в единицу времени. Указанные преимущества особенно
35 характерны в случае заполнения трубчатых реакторов, содержащих, как правило, по
меньшей мере, 5000 контактных трубок. При заполнении отдельных трубок реактора
гораздо проще избежать разрушения частиц катализатора и/или их истирания,
например, благодаря более медленной загрузке катализатора или использованию
соответствующих вспомогательных устройств. Однако загрузка свежего катализатора
40 в промышленные трубчатые реакторы связана с длительным прекращением
производственного процесса, в связи с чем загрузку следует осуществлять
максимально быстро. Кроме того, вследствие меньшей суммарной потери давления
при эксплуатации трубчатого реактора с большим количеством трубок возможна
гораздо более значительная экономия необходимой для сжатия реакционного газа
45 энергии, чем в случае реактора с единственной трубкой. Наряду с этим, в особенности
для реакторов с большим количеством трубок, требуется максимально равномерное
осуществление реакции также в каждой отдельной используемой трубке. Однако
подобная равномерность может быть обеспечена лишь благодаря одинаковому
50 расходу реакционного газа, подаваемого в каждую из трубок, что предполагает
преимущественно равномерное и безупречное заполнение всех трубок реактора
частицами катализатора.

Используемым согласно изобретению жидким веществом в принципе может

являться любое жидкое при нормальных условиях (при температуре 20°C и 1 атм давлении) вещество. К подобным веществам относятся индивидуальные жидкие соединения и смеси двух или более жидких соединений. Жидкое вещество может дополнительно содержать растворенные вещества, под которыми в самом общем случае подразумеваются индивидуальные растворенные соединения или смеси двух или более растворенных соединений.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения частицы катализатора совмещают с жидким веществом, которое выбирают таким образом, чтобы используемые для заполнения реактора частицы этого вещества оставались в химически неизменном состоянии. Речь при этом идет о том, что хотя и возможно изменение количественного состава смеси веществ или физическое взаимодействие вещества с частицами катализатора, однако химический состав жидкого вещества при его контактировании с каталитически активной оксидной массой должен оставаться неизменным. Если (как ниже рассмотрено более подробно) частицы катализатора совмещают с композицией, например, в виде связующего, которая, наряду с жидким веществом, содержит другие компоненты, то используемые для заполнения частицы содержат подобную композицию в целом в химически неизменном виде. Прежде всего, частицы катализатора не совмещают с жидкими веществами или композицией, содержащей одно из подобных веществ, которые включают компоненты со способными к взаимодействию дополнительными функциональными группами. По завершении процесса заполнения химический состав жидкого вещества, очевидно, может изменяться, например, вследствие, при необходимости, осуществляемой при повышенной температуре операции сушки.

Пригодные жидкие вещества выбирают из группы, включающей неорганические и органические жидкости, а также их смеси. К пригодным жидким веществам относятся вода, безводные неорганические растворители, такие как HClO_4 , азотная кислота, серная кислота и так далее, органические растворители, такие как одноатомные спирты (например, метанол, этанол, *n*-пропанол, изопропанол, бутанолы, пентанолы, циклогексанол), многоатомные спирты (например, этилен гликоль, глицерин), простые эфиры и простые гликолевые эфиры (например, диэтиловый эфир, дибутиловый эфир, анизол, диоксан, тетрагидрофуран, простые эфиры моно-, ди-, три- или полиалкиленгликолей), кетоны (например, ацетон, бутанон, циклогексанон), сложные эфиры (например, этилацетат, сложные гликолевые эфиры), кислоты (например, уксусная кислота), амины, аминоспирты, амиды и другие азотсодержащие соединения (например, этаноламин, диэтанолaminaмин, диметилформамид, пиридин, *N*-метилпирролидон, ацетонитрил), серусодержащие соединения (например, сероуглерод, диметилсульфоксид, сульфолан), нитросоединения (например, нитробензол), галогенсодержащие углеводороды (например, дихлорметан, хлороформ, тетрахлорметан, дихлорэтан), углеводороды (например, бензины, петролейный эфир, лигроин, пентан, гексан, гептан, циклогексан, метилциклогексан, декалин, ароматические углеводороды, такие как бензол, толуол и ксилолы), а также смеси указанных растворителей.

Жидкое вещество предпочтительно выбирают из группы, включающей воду и органические растворители, температура кипения которых при нормальном давлении (1 атмосфера) составляет более 100°C. В особом варианте осуществления изобретения жидкое вещество выбирают из группы, включающей воду, смешивающиеся с водой органические соединения, температура кипения которых при нормальном давлении (1 атмосфера) составляет более 100°C, и их смеси.

В случае, если используемое в соответствии с предлагаемым в изобретении способом жидкое вещество содержит растворенные неорганические или органические вещества, то при нормальном давлении (1 атмосфера) они обладают температурой кипения или температурой возгонки, превышающей 100°C. Пригодными
5 растворенными неорганическими веществами являются, например, галогениды щелочных металлов, такие как хлорид натрия и хлорид калия, галогениды щелочноземельных металлов, такие как хлорид кальция и хлорид магния, сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов, такие как сульфат натрия и сульфат
10 кальция, гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, такие как гидроксид натрия, гидроксид калия и гидроксид кальция, и другие вещества. Пригодными растворенными органическими веществами являются, например, жирные кислоты, такие как каприновая, ундекановая, лауриновая, тридекановая, миристиновая, пентадекановая, пальмитиновая, маргаритиновая, стеариновая, нонадекановая,
15 арахидиновая, бегеновая, лигноцеридиновая, пальмитолеиновая, олеиновая, линолевая, линоленовая или элестеариновая кислота и другие кислоты. Кроме того, пригодными являются моносахариды и олигосахариды.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения используемое согласно
20 изобретению жидкое вещество идентично веществу, которое обычно используют также для изготовления предназначенных для заполнения реактора частиц катализатора. При этом последним может являться, например, используемое для изготовления катализатора связующее или один из компонентов этого связующего. В подобном случае, если связующее не было выделено из катализатора, как правило
25 можно, отказаться от реализации контакта частиц катализатора с жидким веществом перед заполнением реактора. Для осуществления предлагаемого в изобретении способа контакт катализатора, который в соответствии с условиями его изготовления не содержит жидкого вещества или содержит небольшое количество подобного
30 вещества, с жидким веществом, очевидно, можно реализовать также обычными методами, такими как орошение, погружение и так далее.

В качестве жидкого вещества предпочтительно используют, по меньшей мере, одно жидкое в нормальных условиях (при 20°C и давлении 1 атм) водорастворимое органическое соединение, температура кипения или температура возгонки которого
35 при нормальном давлении (1 атмосфера) составляет более 100°C. Кроме того, предпочтительно используют жидкое вещество в виде композиции, содержащей, по меньшей мере, одно жидкое в нормальных условиях (20°C и давление 1 атм) соединение и одно водорастворимое органическое соединение, температура кипения
40 или температура возгонки которого при нормальном давлении (1 атмосфера) превышает 100°C. К подобным смесям относятся:

- смеси, по меньшей мере, одного жидкого в нормальных условиях водорастворимого органического соединения, с по меньшей мере, одним
45 растворенным в нем твердым органическим соединением,
- смеси воды с, по меньшей мере, одним (твердым или жидким) водорастворимым органическим соединением.

Органический компонент в используемых согласно изобретению жидких композициях предпочтительно выбирают из неполимерных компонентов, исключая
50 олигосахариды, использование которых является допустимым.

Предпочтительными жидкими композициями являются растворы, используемые согласно европейской заявке на патент EP-A-714700 в качестве жидкого связующего, которые содержат от 20 до 90 мас.%, воды и от 10 до 80 мас.%, растворенного в воде

органического соединения. В подобном случае содержание органического компонента в подлежащей использованию жидкой композиции предпочтительно составляет от 10 до 50 мас.%, прежде всего, от 20 до 30 мас.%.

5 Пригодными органическими компонентами подобных жидких композиций, прежде всего, являются одноатомные и многоатомные органические спирты, такие как этиленгликоль, 1,4-бутандиол, 1,6-гександиол или глицерин, одноосновные или
10 многоосновные органические карбоновые кислоты, такие как пропионовая, щавелевая, малоновая, глутаровая или малеиновая кислота, аминоспирты, такие как этаноламин или диэтанолламин, органические монозамещенные амиды или амиды с
более высокой степенью замещения, такие как формамид, или моносахариды и олигосахариды, такие как глюкоза, фруктоза, сахароза или лактоза.

Органическими компонентами, содержащимися в жидких композициях в качестве
15 жидких веществ и компонентов подобных жидких веществ, предпочтительно являются такие соединения, температура кипения или температура возгонки которых при нормальном давлении превышает температуру обжига, которую использовали при
формовании каталитически активной массы. Предпочтительными являются также органические компоненты, деструкция которых с образованием газообразных
20 компонентов в присутствии кислорода в каталитически активной оксидной массе происходит при температуре, которая ниже температуры обжига. Как более подробно поясняется ниже, важная особенность предлагаемого в изобретении способа состоит в том, что используемые для заполнения реактора частицы катализатора содержат
25 каталитически активную массу как таковую и не содержат исходную массу для получения каталитически активной массы. С целью получения каталитически активной массы подобную исходную массу обычно подвергают термической обработке (так называемому обжигу), обеспечивающей ее превращение в каталитически активную оксидную массу. Температура обжига обычно составляет
30 менее 500°C, часто менее 400°C и чаще всего менее 300°C. Температура обжига исходной оксидной массы, как правило, составляет, по меньшей мере, 150°C, предпочтительно, по меньшей мере, 200°C и прежде всего, по меньшей мере, 250°C. Согласно изобретению особенно предпочтительными являются такие жидкие
35 вещества, температура кипения которых при нормальном давлении превышает 100°C, предпочтительно превышает 150°C.

Примерами предпочтительно используемых жидких веществ являются глицерин и смеси глицерина с водой.

40 Содержание жидкого вещества в приготовленных для заполнения реактора частицах катализатора предпочтительно составляет от 0,05 до 10 мас.%, особенно предпочтительно от 0,1 до 5 мас.%, прежде всего от 0,5 до 2 мас.%, в пересчете на общую массу частиц катализатора.

Содержание жидкого вещества в достаточно хорошем приближении можно
45 установить по потере массы содержащих жидкое вещество частиц катализатора, происходящей при их нагревании до 300°C в течение одного часа в атмосфере воздуха. В случае, если в контакт с жидким веществом вступает готовый катализатор (то есть катализатор с полностью сформованными при обжиге фазами) перед его загрузкой в реактор, содержание жидкого вещества можно также легко определить по разности
50 масс образца катализатора. При контакте частиц катализатора с жидким веществом, осуществляемом непосредственно в процессе их приготовления, содержание жидкого вещества можно определить на основании общего массового баланса процесса изготовления катализатора.

В особом варианте осуществления изобретения приготовленные для заполнения реактора частицы катализатора содержат жидкое вещество в ассоциированной форме. В соответствии с настоящим изобретением под ассоциированным жидким веществом подразумевают жидкую среду, которую катализатор содержит благодаря физическому взаимодействию, такому как адсорбция. При этом в общем случае речь идет не о находящейся на поверхности катализатора жидкой фазе, которая может быть обнаружена визуально, то есть отсутствует превышение максимальной степени насыщения частиц катализатора.

Согласно изобретению используемые для заполнения реактора частицы катализатора содержат лишь каталитически активную оксидную массу и в них полностью отсутствует соответствующая исходная оксидная масса. При этом в соответствии с изобретением под каталитически активной полиэлементной оксидной массой подразумевают каталитически активную массу, которая содержит металлы (а также, при необходимости, содержащиеся любые иные элементы, отличающиеся от кислорода) преимущественно в оксидной форме (не в виде элементарных металлов). Максимальное молярное содержание неметаллов в совокупном количестве всех отличающихся от кислорода элементов каталитически активной полиэлементной оксидной массы предпочтительно составляет 10 мол.%, особенно предпочтительно 5 мол.%. В особом варианте осуществления изобретения речь идет о чисто полиметаллических оксидных массах.

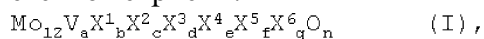
Используемые согласно изобретению частицы катализатора содержат каталитически активную оксидную массу, которая характеризуется тем, что при нагревании до обычно используемой при обжиге температуры потеря массы преимущественно отсутствует. Максимальная потеря массы каталитически активной массы, содержащейся в используемых согласно изобретению частицах катализатора в совокупности с материалом носителя (если он присутствует), при нагревании в течение часа при 300°C на воздухе предпочтительно составляет 2,5 мас.%, особенно предпочтительно 2 мас.%, прежде всего предпочтительно 1,5 мас.%, в пересчете на общую массу каталитически активной массы и носителя (если он присутствует).

Полиэлементные оксидные массы и способы их изготовления в принципе известны, и предлагаемый в изобретении способ не ограничивается использованием лишь определенных полиметаллических оксидных масс. При изготовлении каталитически активной массы обычно исходят из известных пригодных источников каталитически активных масс, формируя из них максимально тщательно перемешанную, предпочтительно тонкодисперсную сухую смесь, которую затем подвергают обжигу и, при необходимости, измельчению до тонкодисперсного состояния. Так, например, при приготовлении активных оксидных масс исходят из самих оксидов или из соединений, которые при нагревании, при необходимости осуществляемом в присутствии кислорода, могут быть преобразованы в оксиды. Пригодными исходными соединениями являются, например, галогениды, нитраты, формиаты, оксалаты, ацетаты, карбонаты, гидроксиды и так далее. Тщательное перемешивание исходных соединений может быть реализовано в сухом и влажном виде. В случае перемешивания в сухом виде исходные соединения целесообразно использовать в форме тонкодисперсных порошков и после перемешивания и, при необходимости осуществляемого предварительного прессования, подвергнуть обжигу. Однако тщательное перемешивание исходных соединений предпочтительно осуществляют во влажном виде. При этом обычно смешивают друг с другом исходные соединения, находящиеся в виде водного раствора или суспензии. Затем водную массу сушат, а

после сушки подвергают обжигу. Процесс сушки предпочтительно реализуют в виде распылительной сушки. Получаемый при этом порошок нередко обладает слишком высокой дисперсностью для непосредственной дальнейшей переработки. В подобных случаях его можно замесить с добавлением воды. Образующуюся замешанную массу подвергают обжигу и последующему измельчению в тонкодисперсную оксидную активную массу. Специалистам известны условия обжига различных возможных оксидных активных масс. При этом сам обжиг может представлять собой как экзотермический, так и эндотермический процесс.

Ниже приводятся примеры некоторых предпочтительных стехиометрий полиэлементных оксидных масс, предназначенных для осуществления отдельных парофазных реакций. Особенно пригодные полиэлементные активные массы катализаторов гетерогенно катализируемого частичного парофазного окисления акролеина в акриловую кислоту, метакролеина в метакриловую кислоту, пропилена в акролеин, а также трет-бутанола, изобутана, изобутилена или трет-бутил-метилового эфира в метакролеин наряду с такими элементами, как ниобий (Nb) и/или вольфрам (W), а также молибден (Mo), ванадий (V) и медь (Cu) дополнительно могут содержать, например, тантал (Ta), хром (Cr), церий (Ce), никель (Ni), кобальт (Co), железо (Fe), марганец (Mn), цинк (Zn), сурьму (Sb), висмут (Bi), щелочные металлы, такие как литий (Li), натрий (Na), калий (K), рубидий (Rb) и цезий (Cs), водород (H), щелочноземельные металлы, такие как магний (Mg), кальций (Ca), стронций (Sr) и барий (Ba), кремний (Si), алюминий (Al), титан (Ti) и цирконий (Zr). Используемая согласно изобретению полиэлементная активная оксидная масса наряду с кислородом, очевидно, может содержать также только ниобий (Nb) и/или вольфрам (W), а также молибден (Mo), ванадий (V) и медь (Cu).

Каталитически активные полиэлементные оксидные массы, особенно пригодные для катализаторов парофазного окисления акролеина в акриловую кислоту, метакролеина в метакриловую кислоту и пропилена в акролеин, обладают общей стехиометрией I:



в которой

X¹ означает вольфрам, ниобий, тантал, хром и/или церий,

X² означает медь, никель, кобальт, железо, марганец и/или цинк,

X³ означает сурьму и/или висмут,

X⁴ означает один или несколько щелочных металлов и/или водород

X⁵ означает один или несколько щелочноземельных металлов (Mg, Ca, Sr, Ba)

X⁶ означает кремний, алюминий, титан и/или цирконий,

a означает число от 1 до 6,

b означает число от 0,2 до 4,

c означает число от 0,5 до 18,

d означает число от 0 до 40,

e означает число от 0 до 2,

f означает число от 0 до 4,

g означает число от 0 до 40 и

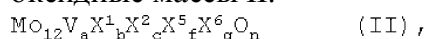
n означает число, определяемое валентностью и повторяемостью отличающихся от кислорода элементов в I.

Изготовление активных полиметаллических оксидов I, включая условия их обжига, описано, например, в немецкой заявке на патент DE-A 4335973. В указанной заявке

приведены также предпочтительные варианты подобных активных полиметаллических оксидов. Так, например, в I предпочтительных полиметаллических оксидов

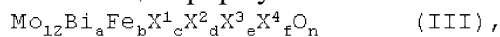
- 5 X¹ означает вольфрам, ниобий и/или хром,
 X² означает медь, никель, кобальт и/или железо,
 X³ означает сурьму,
 X⁴ означает натрий и/или калий,
 10 X⁵ означает кальций, стронций и/или барий,
 X⁶ означает кремний, алюминий и/или титан,
 a означает число от 2,5 до 5,
 b означает число от 0,5 до 2,
 c означает число от 0,5 до 3,
 15 d означает число от 0 до 2,
 e означает число от 0 до 0,2,
 f означает число от 0 до 1,
 g означает число от 0 до 15 и
 p означает число, определяемое валентностью и повторяемостью отличающихся от
 20 кислорода элементов в I.

Предпочтительными являются также следующие полиэлементные активные оксидные массы II:



- 25 в которой
 X¹ означает вольфрам и/или ниобий,
 X² означает медь и/или никель,
 X⁵ означает кобальт и/или стронций,
 30 X⁶ означает кремний и/или алюминий,
 a означает число от 3 до 4,5,
 b означает число от 1 до 1,5,
 c означает число от 0,75 до 2,5,
 f означает число от 0 до 0,5,
 35 g означает число от 0 до 8 и
 p означает число, определяемое валентностью и повторяемостью отличающихся от
 кислорода элементов в II.

Кроме того, предпочтительным является использование полиэлементных оксидных масс общей формулы III:



- в которой
 X¹ означает никель и/или кобальт,
 45 X² означает таллий, щелочной металл и/или щелочноземельный металл,
 X³ означает фосфор, мышьяк, бор, сурьму, олово, церий, свинец, ниобий и/или
 вольфрам,
 X⁴ означает кремний, алюминий, титан и/или цирконий,
 50 a означает число от 0,5 до 5,
 b означает число от 0,01 до 3,
 c означает число от 3 до 10,
 d означает число от 0,02 до 2,

e означает число от 0 до 5,

f означает число от 0 до 10 и

n означает число, определяемое валентностью и повторяемостью отличающихся от кислорода элементов в III.

5 Приготовление активных полиметаллических оксидов III, включая условия обжига, описаны в немецкой заявке на патент DE-A 4023239. Оболочечные катализаторы, изготовленные с использованием активных полиметаллических оксидов III, прежде всего, пригодны для парофазного каталитического окислительного синтеза акролеина из пропилена. Общие реакционные условия парофазного каталитического окисления пропилена в акролеин приведены также в немецких заявках на патент DE-A 4023239 и DE-A 4431957. Однако указанные оболочечные катализаторы с активными полиметаллическими оксидами формулы III пригодны также для парофазного каталитического окислительного синтеза метакролеина из трет-бутанола, изобутана, изобутилена или трет-бутилметилового эфира. Общие реакционные условия указанных реакций каталитического парофазного окисления приведены, например, в немецких заявках на патент DE-A 4023239 и DE-A 4335172.

15 Предлагаемый в изобретении способ в принципе пригоден для заполнения катализатором реакторов любого конструктивного типа. Предпочтительные свойства предлагаемого в изобретении способа проявляются, прежде всего, в случае заполнения реакторов, обладающих большой длиной (например, начиная с 500 мм), которое осуществляют с верхней стороны благодаря использованию силы тяжести катализатора. Это относится также и к реакторам, которые с целью заполнения катализатором устанавливают в такое положение, чтобы их продольная сторона располагалась преимущественно вертикально, однако эксплуатируют подобные реакторы в ином, например, преимущественно горизонтальном положении. Реакторы, заполняемые предлагаемым в изобретении способом, предпочтительно характеризуются отношением средней длины в вертикальном направлении к средней длине в горизонтальном направлении, составляющем, по меньшей мере, 1:1, прежде всего, по меньшей мере, 2:1 и особенно предпочтительно, по меньшей мере, 5:1. Предпочтительными реакторами являются продолговатые полые тела, обладающие поперечным сечением предпочтительно круглой формы.

30 Предлагаемый в изобретении способ предпочтительно используют для заполнения реакторов, состоящих, по меньшей мере, из одной трубки. При этом длина трубок реактора предпочтительно составляет примерно от 500 до 20000 мм, особенно предпочтительно примерно от 1000 до 10000 мм. Внутренний диаметр трубок реактора предпочтительно составляет от 5 до 100 мм, особенно предпочтительно примерно от 10 до 50 мм. Отношение длины трубки реактора к ее диаметру предпочтительно составляет примерно от 2 до 10000, особенно предпочтительно примерно от 5 до 7000.

45 Способ особенно предпочтительно пригоден для заполнения реакторов, обладающих конструкцией кожухотрубного реактора (трубчатого реактора с большим количеством контактных трубок). Реакторы подобного конструктивного типа обычно состоят из резервуара, как правило, цилиндрической формы, в который помещено большое количество (пучок) трубок, обычно находящихся в вертикальном положении. Каждая из указанных трубок (контактных трубок) заполнена каталитически активной массой, предназначенной для осуществления каталитических парофазных реакций, или исходным продуктом для получения подобной активной массы. Концы контактных трубок обычно герметично зафиксированы в

предназначенных для крепления трубок днищах, а внутренние объемы трубок переходят во внутренние пространства соединенных с реактором крышек (верхней, соответственно нижней крышки). Через указанные крышки можно вводить, соответственно выводить, пропускаемые через контактные трубки газы, например используемый для сушки и/или обжига кислородсодержащий газ или реакционную газовую смесь. Через окружающее контактные трубки пространство можно пропускать средства для теплообмена, что позволяет осуществлять нагревание контактных трубок, соответственно отводить реакционное тепло. В целесообразном варианте трубчатые реакторы содержат, по меньшей мере, 5000, предпочтительно, по меньшей мере, 10000 трубок. При обычном конструктивном исполнении реактора количество контактных трубок составляет, например, от 15000 до 30000. В качестве средств для теплообмена пригодны газообразные и жидкие термостатирующие среды, такие как перегретый водяной пар и солевые расплавы.

Средний (наибольший) диаметр частиц катализатора в общем случае составляет от 1 до 40 мм, предпочтительно от 2 до 30 мм, прежде всего, от 3 до 20 мм. Пригодные цельные катализаторы состоят из каталитически активной массы, которую, при необходимости с использованием пригодного связующего, формуют штранг-прессованием, таблетированием, экструдированием или иными методами, получая формованные изделия, такие как пресс-изделия, таблетки или подобные изделия. При этом к каталитически активным массам можно добавлять обычные вспомогательные средства, например средства для улучшения скольжения, такие как графит или жирные кислоты (такие как стеариновая кислота), и/или средства для облегчения формования и армирующие средства, такие как волокна из стекла, асбеста, карбида кремния или титаната калия. Кроме того, как указано выше, до или после формования к каталитически активной массе может быть добавлено жидкое вещество или композиция, содержащая жидкое вещество.

Предлагаемый в изобретении способ предпочтительно пригоден для заполнения реакторов оболочечными катализаторами. Оболочечные катализаторы содержат каталитическую массу, нанесенную на носитель в виде оболочки. Подобные катализаторы могут обладать формой шариков, колец, цилиндров, кубиков, прямоугольных параллелепипедов или тел иной геометрической формы.

Материалы носителя предпочтительно являются химически инертными веществами, то есть они преимущественно не участвуют в протекании парофазной реакции, катализируемой используемыми оболочечными катализаторами. Пригодным материалом частиц носителя (тел носителя) прежде всего, является оксид алюминия, диоксид кремния, силикаты, такие как глина, каолин, стеатит, пемза, алюмосиликат, силикат магния, карбид кремния, диоксид цинка и диоксид тория. Пригодным коммерчески доступным носителем является стеатит (Steatit C 220 фирмы CeramTec).

Поверхность тел носителя преимущественно обладает шероховатостью, поскольку повышенная поверхностная шероховатость, как правило, обуславливает более сильное сцепление нанесенной оболочки из оксидной активной массы с телом носителя. Поверхностная шероховатость R_z тел носителя предпочтительно составляет от 30, соответственно 40, до 200 мкм, предпочтительно от 30, соответственно 40, до 100 мкм (шероховатость определяют согласно DIN 4768, лист 1, с помощью прибора «Hommel Tester» фирмы Hommelwerke, предназначенного для измерения параметров поверхностей согласно нормам DIN-ISO). Указанные значения поверхностной шероховатости, прежде всего, предпочтительны в случае использования в качестве носителя продукта Steatit C 220 фирмы CeramTec.

Материалы носителя могут быть пористыми или непористыми. Предпочтительным является непористый материал носителя (общий объем пор в пересчете на объем тел носителя составляет менее 1 об.%).

В принципе для предлагаемого в изобретении способа пригодны тела носителя любой геометрической формы. Их длина, как правило, составляет от 1 до 10 мм. Однако предпочтительным является использование в качестве тел носителя шариков или цилиндров, прежде всего, полых цилиндров.

В случае использования в качестве тел носителя шариков их диаметр в общем случае составляет от 1 до 10 мм, прежде всего, от 3 до 8 мм.

В случае использования в качестве тел носителя цилиндров их длина предпочтительно составляет от 2 до 10 мм, а наружный диаметр предпочтительно составляет от 4 до 10 мм. В случае использования колец к указанным параметрам следует добавить толщину стенок, которая обычно составляет от 1 до 4 мм. Особенно предпочтительными являются кольцеобразные тела носителя, длина которых составляет от 3 до 6 мм, наружный диаметр от 4 до 8 мм и толщина стенок от 1 до 2 мм. Еще более предпочтительными являются кольца с размерами 7 мм × 3 мм × 4 мм (наружный диаметр × длина × внутренний диаметр).

Целесообразная толщина нанесенной на тела носителя оболочки из каталитически активной массы или соответствующей исходной массы, как правило, составляет от 10 до 1000 мкм. Предпочтительной толщине, прежде всего, в случае кольцеобразных тел носителя, соответствует интервал от 10 до 500 мкм, особенно предпочтительно от 100 до 500 мкм и еще более предпочтительно от 200 до 300 мкм.

Тела катализатора могут быть изготовлены известными методами. При этом предпочтительным является использование связующего, содержащего указанное выше жидкое вещество, и отказ от операции сушки, приводящей к полному или преимущественно полному удалению жидкого вещества. Частичная сушка может быть осуществлена, например, нагреванием до температуры, составляющей не более 150°C, предпочтительно не более 120°C. Сушка может сопровождаться дополнительным пропусканием газового потока через частицы. Продолжительность сушки предпочтительно не превышает 60 минут и особенно предпочтительно не превышает 30 минут.

Частицы катализатора, содержащие указанное выше жидкое вещество, например, в ассоциированной форме, отличаются высокой стабильностью в условиях воздействия механических нагрузок. В общем случае их механическая стабильность превышает стабильность частиц катализатора, изготовленных аналогичным методом, но подвергнутых дополнительной сушке с целью преимущественно полного удаления жидких веществ.

Механическую стабильность приготовленных частиц катализатора оценивают благодаря следующему испытанию. Порцию катализатора массой 20 г опускают в трубку длиной 3,5 м (материал RST 37.8), диаметр которой на просвет составляет 25 мм. Катализатор падает в фарфоровую чашку, плотно примыкающую к нижнему концу трубки, и в случае трехкратного испытания его отделяют от образующейся при ударе пыли и вновь опускают в трубку. Мерой стойкости катализатора к истиранию служит общая потеря массы катализатора после однократного, соответственно многократного, испытания на падение.

Максимальная потеря массы приготовленных частиц катализатора при испытании на падение предпочтительно составляет 0,8 мас.%, особенно предпочтительно 0,7 мас.%, прежде всего, 0,6 мас.%. При однократном испытании на падение потеря массы

используемого согласно изобретению катализатора по сравнению с катализатором аналогичного состава, но не содержащим жидкость, меньше предпочтительно, по меньшей мере, на 0,9 мас.%, особенно предпочтительно, по меньшей мере, на 5 мас.%, прежде всего, по меньшей мере, на 10 мас.%. При трехкратном повторении испытания на падение одних и тех же приготовленных согласно изобретению частиц катализатора максимальная потеря массы предпочтительно составляет 3 мас.%, особенно предпочтительно 2,5 мас.%, прежде всего, 2 мас.%. Потеря массы используемого согласно изобретению катализатора по сравнению с катализатором аналогичного состава, но не содержащим жидкость, определенная при трехкратном повторении испытания на падение, может быть уменьшена предпочтительно, по меньшей мере, на 3 мас.%, особенно предпочтительно, по меньшей мере, на 15 мас.%, прежде всего, по меньшей мере, на 30 мас.%.
5
10

Сыпучая масса загруженных предлагаемым в изобретении способом катализаторов в высушенном состоянии характеризуется менее плотной и более рыхлой упаковкой (более низким насыпным весом). Потери давления в заполненных предлагаемым в изобретении способом реакторах меньше по сравнению с потерями давления в реакторах, заполненных сухими частицами катализатора.
15

Независимо от вида и состава каталитически активного материала частицы оболочечного катализатора в принципе могут быть приготовлены благодаря осуществлению контакта носителя с жидким связующим и каталитически активной массой; при этом на носитель наносят слой активной массы, а затем, при необходимости, осуществляют частичное удаление связующего. При этом для приготовления частиц катализатора каталитически активный материал наносят в его готовой каталитически активной форме, например в виде уже подвергнутого обжигу смешанного оксида. Для приготовления частиц катализатора в техническом масштабе рекомендуется воспользоваться, например, предложенным в немецкой заявке на патент DE-A-2909671 технологическим приемом, при необходимости, используя вместо воды другое из указанных выше жидких связующих. Предпочтительный вариант осуществления подобной технологии описан в европейской заявке на патент EP-A-714700. В соответствии с данным вариантом носитель сначала увлажняют жидким связующим, затем проводят контакт носителя с сухой тонкодисперсной активной массой катализатора, закрепляя слой массы на увлажненной поверхности частиц носителя, и после этого, при необходимости, удаляют часть жидкого связующего. В особом варианте осуществления изобретения операцию увлажнения носителя, его контакт с активной массой катализатора и удаление жидкого связующего выполняют однократно или многократно, пока нанесенный слой не достигнет необходимой для оболочечного катализатора толщины. При этом жидкое связующее может быть полностью удалено до осуществления последней из повторяемых операций нанесения.
20
25
30
35
40

В предпочтительном варианте осуществления изобретения предназначенные для нанесения активной массы тела носителя загружают в предпочтительно наклонный вращающийся резервуар (например, ротационное дисковое устройство или дражировочный резервуар), угол наклона которого, как правило, составляет от 30 до 90°. Вращающийся резервуар обеспечивает перемещение тел носителя, прежде всего, сферической или цилиндрической формы (прежде всего, полых цилиндров) под двумя расположенными на определенном расстоянии друг от друга дозирующими устройствами. В целесообразном варианте первым из подобных устройств является распылитель, посредством которого осуществляют орошение и контролируемое
45
50

увлажнение перекачиваемых в ротационном дисковом устройстве тел носителя подлежащим использованию согласно изобретению жидким связующим. Второе дозирующее устройство расположено вне конуса распыления жидкого связующего и предназначено для введения тонкодисперсной активной массы (например, 5 посредством качающегося лотка или питающего шнека). Контролируемым образом увлажненные тела носителя поглощают подаваемую в резервуар порошкообразную активную массу, которая благодаря перекачиванию цилиндрических или сферических тел носителя уплотняется на их наружной поверхности, образуя связанную с нею 10 оболочку. (Во внутреннем контуре полых цилиндрических частиц носителя подобное уплотняющее перемещение отсутствует, в связи с чем внутренняя поверхность подобных частиц остается преимущественно непокрытой. Однако этот недостаток можно устранить, например, благодаря применению метода отжимного нанесения, например, с использованием ультраустройства для нанесения покрытий 15 фирмы Aeromatic Fielder, СН).

При последующем вращении наклонного резервуара снабженные базовым покрытием тела носителя, при необходимости, вновь пропускают через распылитель, подвергая их контролируемому увлажнению, чтобы в процессе дальнейшего 20 перемещения они могли воспринять дополнительный слой тонкодисперсной активной массы, и так далее (промежуточная сушка, как правило, не требуется). Особое преимущество рассмотренного выше варианта осуществления изобретения состоит в том, что реализация единственной технологической операции позволяет изготавливать катализаторы, оболочки которых состоят из двух или более слоев активной массы 25 разного типа.

Преимущество рассмотренного варианта приготовления подлежащих загрузке в реактор частиц катализатора состоит в возможности контролируемого увлажнения покрываемой поверхности тел носителя и получаемых оболочечных катализаторов. 30 При этом увлажнение целесообразно осуществлять таким образом, чтобы жидкое связующее, хотя и адсорбировалось на поверхности тел носителя, однако на ней, соответственно на поверхности нанесенных слоев, отсутствовала визуально обнаруживаемая жидкая фаза. Использование рассмотренного варианта позволяет получать частицы катализатора, содержащие точно заданное количество жидкого 35 ассоциированного связующего. При этом максимальное количество жидкости соответствует максимальной степени насыщения ею частиц катализатора. Как указано выше, в соответствии с предлагаемым в изобретении способом контакту с жидким веществом, очевидно, можно подвергать также частицы катализатора, получаемые 40 любым методом, а затем использовать приготовленный катализатор для заполнения реактора.

Максимальная температура реактора и частиц катализатора при заполнении реактора предпочтительно составляет 50°C, особенно предпочтительно 40°C и, прежде всего, 30°C. В предпочтительном варианте реактор заполняют катализатором 45 при температуре окружающей среды. Заполнение реакторов частицами катализатора в общем случае состоит в их загрузке через находящееся на верхней стороне реактора отверстие и последующем опускании под действием силы тяжести. При этом заполнение реактора частицами катализатора предпочтительно осуществляют 50 преимущественно с постоянной скоростью, прежде всего, используя пригодные для этого заполняющие устройства. Для заполнения трубчатых реакторов предпочтительно используют заполняющие устройства, позволяющие одновременно заполнять катализатором несколько трубок. Подобные устройства, например,

снабжены загрузочной воронкой с несколькими отсеками, частицы катализатора из которых выходят по наклонному качающемуся желобу. Вследствие вибрации качающегося желоба частицы катализатора равномерно скользят по нему и падают через соответствующие прорези в расположенные ниже трубки. Пригодные
5 устройства для загрузки частиц катализатора в трубчатые реакторы описаны в немецких заявках на патент DE-A-2511411, DE-A-2849664, европейской заявке на патент EP-A-041144 и немецких заявках на патент DE-A-19934324, DE-A-10250022. Указанные документы используются в настоящем описании в качестве ссылок.

10 Особенно предпочтительным является использование описанного в немецкой заявке на патент DE-A-19934324 устройства для загрузки сыпучих материалов в трубки, которое снабжено определенным количеством сборников сыпучего материала и расположенными под ними транспортными желобами, в которые сыпучий материал поступает под действием вибрации и поступает к месту выхода, причем возможно
15 дозирование подаваемого в транспортный желоб сыпучего материала. Кроме того, можно достичь преимуществ, благодаря использованию предложенного в немецкой заявке на патент DE-A-10250022 устройства для заполнения, которое состоит из множества загрузочных элементов, а следовательно, особенно пригодно для
20 заполнения трубчатых реакторов с большим количеством контактных трубок.

Предлагаемый в изобретении способ предпочтительно позволяет отказаться от использования вспомогательных устройств для заполнения реактора, которые вызывают снижение скорости падения частиц катализатора.

25 Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения перед использованием заполненного катализатором реактора для осуществления каталитических парофазных реакций сначала выполняют обработку катализатора, целью которой является удаление, по меньшей мере, части жидкого вещества, а также, при необходимости, других присутствующих летучих компонентов, например других
30 компонентов связующего. Подобная обработка может быть осуществлена, например, благодаря нагреванию реактора до повышенной температуры (чаще всего составляющей от 50 до 220°C) и/или пропусканию через него газового потока. В наиболее простом варианте жидкое вещество, а также, при необходимости, присутствующие другие компоненты удаляют, благодаря воздействию обладающих
35 соответствующей температурой горячих газов. В качестве подобного газа в общем случае используют кислородсодержащий газ, прежде всего, кислород воздуха. При этом температура реактора, как правило, не должна быть выше температуры обжига, проводимого при изготовлении оксидной активной массы. Как правило, достаточным
40 является нагревание реактора до температуры ниже температуры обжига, поскольку вода и большинство органических растворителей, а также многочисленные органические компоненты связующего на используемых в качестве катализатора оксидных массах и в присутствии кислорода воздуха превращаются в газообразные
45 компоненты, такие как муравьиная кислота, уксусная кислота, водяной пар, диоксид углерода или монооксид углерода. Таким образом, как правило, оказывается возможной такая термическая обработка, осуществляемая с целью удаления жидкого
50 вещества, а также, при необходимости, других компонентов, в результате которой поток выходящего из реактора газа может быть сброшен в атмосферу без дополнительной обработки.

В типичном варианте осуществления изобретения реактор, заполненный предлагаемым в изобретении способом, используют в составе производственной установки, предназначенной, например, для парофазного каталитического окисления

акролеина в акриловую кислоту. Подобные производственные установки, как правило, состоят из одной или нескольких параллельно соединенных производственных линий. Каждая производственная линия, в свою очередь, может состоять из одного или нескольких последовательно соединенных реакторов.

5 Продукты каталитической парофазной реакции каждой из реакционных линий могут быть подвергнуты индивидуальной или совместной переработке, например разделению или очистке обычными, известными специалистам методами. Для эффективной эксплуатации предназначенных для переработки установок, например, обычно используемых дистилляционных колонн, содержащие реакционный продукт
10 потоки из двух, трех или более производственных линий нередко направляют на совместную переработку. Предлагаемый в изобретении способ, особенно предпочтительно, пригоден для эффективной эксплуатации производственной установки, включающей две, три или более параллельно соединенные
15 производственные линии, причем для замены катализатора по истечении определенного срока его службы отключают лишь одну соответствующую индивидуальную линию, продолжая синтез продукта на остальных линиях. Благодаря возможности осуществляемого предлагаемым в изобретении способом быстрого и,
20 тем не менее, равномерного заполнения реакторов катализатором без его разрушения и/или истирания производственные потери могут быть сведены до минимального уровня.

В пригодном варианте осуществления изобретения заполненный свежим катализатором реактор, соответственно последовательно соединенные в
25 производственной линии реакторы, с целью удаления жидкого вещества и, при необходимости, присутствующих других компонентов связующего, нагревают пропуская через реактор горячего газа, как правило воздуха, с одновременным удалением из реактора летучих компонентов. Расход пропускаемого через каждую
30 трубку газа составляет, например, примерно от 0,8 до 1,2 Нм³/ч. Как указано выше, выходящий из реактора отработанный воздух, как правило, можно сбрасывать в атмосферу. Термическую обработку реактора предпочтительно осуществляют с температурным градиентом, что позволяет избежать воздействия на реактор и
35 загруженный в него катализатор слишком большой нагрузки, обусловленной кратковременным сильным нагреванием. Скорость нагревания предпочтительно составляет не более 10°С в час. Так, например, реактор сначала можно нагреть воздухом, температура которого составляет менее 100°С и находится, например, в интервале от 50 до 90°С. Разница температур на входе в реактор и на выходе из него
40 (измеренных соответственно на входе и выходе газового потока), как правило, не должна превышать 120°С, предпочтительно 90°С. Используемые для нагревания реактора газы можно нагревать с помощью обычных устройств, например газового компрессора или обогреваемого водяным паром теплообменника. По достижении
45 достаточно высокой температуры реактора его дальнейшее нагревание можно осуществлять посредством обычно окружающего контактные трубки средства для теплообмена, например, такого как солевой расплав. Нагревание подобных средств можно осуществлять, используя электроэнергию, например, посредством помещенных в средство для теплообмена электронагревателей. Для дальнейшего нагревания
50 реактора вместо воздуха через него можно пропускать также другой газ, предпочтительно обогащенный кислородом воздух. Для полного удаления жидкого вещества и, при необходимости, других компонентов связующего реактор нагревают до достаточно высокой температуры, составляющей примерно от 160 до 220°С, в

течение достаточно длительного промежутка времени, составляющего примерно от 12 до 72 часов. После того, как на выходе из реактора будет наблюдаться преимущественное отсутствие жидких веществ, компонентов связующего или продуктов их деструкции, реактор, соответственно производственную линию, можно
5 вновь подключить к реакционному контуру, нагреть до необходимой начальной температуры и приступить к подаче исходного газа.

Другим объектом настоящего изобретения являются реакторы, которые могут быть заполнены частицами катализатора с использованием рассмотренного выше
10 способа.

В связи с рассмотренными выше предпочтительными особенностями загрузки катализатора подобные реакторы отлично пригодны для осуществления каталитических парофазных реакций.

Объектом настоящего изобретения является также применение предлагаемого в
15 изобретении реактора для осуществления каталитических парофазных реакций, прежде всего, для получения ненасыщенных алифатических карбоновых кислот или альдегидов парофазным окислением альдегидов, алканов или алкенов, для получения нитрилов аммоксидированием алканов или алкенов, для получения ароматических
20 карбоновых кислот или соответствующих ангидридов парофазным окислением ароматических углеводородов, а также для осуществления реакций эпоксидирования и гидрирования.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения предлагаемые в изобретении реакторы после заполнения соответствующим катализатором
25 используют для получения акриловой кислоты катализируемым парофазным окислением акролеина. При этом синтез, по меньшей мере, частично, прежде всего, полностью осуществляют в рассмотренном выше реакторе. Полиметаллические оксиды, пригодные для парофазного каталитического окислительного синтеза
30 акриловой кислоты из акролеина, рассмотрены выше и являются общеизвестными катализаторами. Реакционные условия парофазного каталитического окисления акролеина в акриловую кислоту приведены, например, в немецкой заявке на патент DE-A-4335973. Используемые согласно изобретению катализаторы пригодны
35 также для получения акриловой кислоты в стационарном слое катализатора, загруженного в реактор с большим количеством контактных трубок, в пространстве вокруг которых циркулирует средство для теплообмена (подобный реактор описан в немецкой заявке на патент DE-A-4431949).

Для синтеза акриловой кислоты парофазным каталитическим окислением
40 акролеина можно использовать акролеин, в свою очередь, синтезированный каталитическим парофазным частичным окислением пропилена. Для окисления пропилена также можно использовать заполненный согласно изобретению реактор. Содержащие акролеин реакционные газы, полученные окислением пропилена, можно
45 использовать для получения акриловой кислоты, как правило, без промежуточной очистки. В этом случае между соответствующими реакционными стадиями, при необходимости, можно выполнить охлаждение реакционных газов.

В качестве окислительного агента для окисления акролеина в акриловую кислоту (а также пропилен в акролеин) предпочтительно используют кислород, в
50 целесообразном варианте разбавленный инертными газами, например кислород в виде воздуха или предпочтительно в виде так называемого тощего воздуха (воздуха с низким содержанием кислорода). Пригодными окислительными агентами являются также газы, содержащие кислород в связанном виде, такие как N₂O. Пригодными

разбавляющими газами являются, например, азот, диоксид углерода, углеводороды, рециркулируемые отработавшие реакционные газы процесса синтеза акриловой кислоты или акролеина и/или водяной пар. В пригодном варианте осуществления частичного окисления акролеина в акриловую кислоту объемное отношение акролеин:
5 кислород:водяной пар:инертный газ устанавливают в диапазоне 1:(1-3):(0-20):(3-30), предпочтительно 1:(1-3):(0,5-10):(7-18). Реакционное давление в общем случае составляет примерно от 1 до 3 бар, общий расход реакционного газа предпочтительно составляет от 1000 до 4000 Нл/л/ч. Реакционная температура обычно находится в
10 интервале примерно от 230 до 330°C. В пригодном варианте осуществления изобретения акриловую кислоту синтезируют парофазным каталитическим окислением акролеина, осуществляемым, как описано выше, на производственной установке, состоящей из одной или нескольких производственных линий. В этом случае реактор, заполненный предлагаемым в изобретении способом и нагретый
15 потоком горячего воздуха, может быть вновь подвергнут эксплуатации в составе производственной установки. Для этого, при необходимости, можно на небольшое время прекратить синтез продукта на остальных производственных линиях. Свежезаполненную производственную линию со стороны выхода реакционных газов
20 вновь соединяют с устройством для разделения последних, устанавливают необходимое для синтеза акриловой кислоты соотношение между кислородом и инертным газом, регулируя расход используемого воздуха, после чего в подаваемый в реактор газовый поток вводят акролеин.

Загружаемые предлагаемым в изобретении способом катализаторы, прежде всего, пригодны также для парофазного каталитического окислительного синтеза акролеина из пропилена. Общие реакционные условия парофазного каталитического окисления
25 пропилена в акролеин приведены, например, в немецких заявках на патент DE-A-4023239 и DE-A-4431957, используемых в настоящем описании в качестве ссылок.

Загружаемые предлагаемым в изобретении способом катализаторы пригодны также для парофазного каталитического окислительного синтеза метакролеина из трет-бутанола, изобутанола, изобутилена или трет-бутилметилового эфира. Общие
30 реакционные условия указанных процессов парофазного каталитического окисления приведены, например, в немецких заявках на патент DE-A-4023239 и DE-A-4335172.

Кроме того, загружаемые предлагаемым в изобретении способом катализаторы пригодны для частичного окисления ароматических углеводородов в карбоновые кислоты и/или ангидриды карбоновых кислот. Используемыми в качестве эдукта
35 ароматическими углеводородами являются, например, бензол, толуол, изомеры ксилола, нафталин и так далее. В этом случае получают, например, бензойную кислоту, малеиновый ангидрид, фталевый ангидрид, изофталевую кислоту, терефталевую кислоту или ангидрид пиромеллитовой кислоты. Что касается промышленного синтеза, то особое значение имеет парофазное частичное окисление о-
40 ксилола во фталевый ангидрид.

Для парофазного окисления ароматических углеводородов в карбоновые кислоты и/или ангидриды карбоновых кислот предпочтительно используют катализаторы, каталитически активная масса которых содержит диоксид титана (предпочтительно его анатазную модификацию), оксидные производные ванадия, прежде всего,
45 пентаоксид ванадия (V_2O_5), а также, при необходимости, оксидные промоторы, например, на основе щелочных металлов, щелочноземельных металлов, таллия (Tl), алюминия (Al), циркония (Zr), железа (Fe), никеля (Ni), кобальта (Co), марганца (Mn), олова (Sn), серебра (Ag), меди (Cu), хрома (Cr), молибдена (Mo), вольфрама (W),

иридия (Ir), тантала (Ta), никеля (Ni), мышьяка (As), церия (Ce) и/или фосфора (P). Для парофазного окисления ароматических углеводородов предпочтительно используют оболочечные катализаторы. Пригодные каталитические композиции и методы их изготовления приведены, например, в немецкой заявке на патент DE-A-2546268, европейской заявке на патент EP-A-286448, немецкой заявке на патент DE-A-2547624, европейской заявке на патент EP-A-163231, немецкой заявке на патент DE-A-2830765 и международной заявке WO 98/37967.

Для парофазного окисления используют содержащий молекулярный кислород реакционный газ. Реакционные газы, наряду с кислородом, могут содержать также пригодные замедлители реакции и/или разбавители, такие как водяной пар, диоксид углерода и/или азот. В общем случае реакционный газ предпочтительно содержит от 1 до 100 мол.%, особенно предпочтительно от 2 до 50 мол.%, прежде всего, от 10 до 30 мол.% кислорода. Реакционный газ дополнительно может содержать до 30 мол.%, предпочтительно до 10 мол.% водяного пара, а также от 0 до 50 мол.%, предпочтительно от 0 до 1 мол.% диоксида углерода. Реакционный газ может быть дополнен до 100 мол.% азотом. Направляемый в реактор реакционный газ содержит, например, от 5 до 120 г/Нм³, предпочтительно от 60 до 120 г/Нм³ и прежде всего от 80 до 115 г/Нм³ подлежащего окислению ароматического углеводорода.

Реакционная температура в общем случае составляет от 300 до 450°C, предпочтительно от 320 до 420°C и, прежде всего, от 340 до 400°C. Реакцию обычно осуществляют при избыточном давлении, в общем случае, составляющем от 0,1 до 2,5 бар, предпочтительно от 0,3 до 1,5 бар. Объемная скорость в общем случае составляет от 750 до 5000 ч⁻¹.

Парофазное окисление можно осуществлять при единой стандартной реакционной температуре или в разделенном на температурные зоны реакторе. При этом две или более зоны находящегося в реакционной трубке катализатора термостатируют при разных реакционных температурах. Для этого пригодны, например, реакторы с отдельными солевыми банями, описанные, например, в немецких заявках на патент DE-A-2201528 и DE-A-2830765. При осуществлении синтеза в двух реакционных зонах (например, как описано в немецкой заявке на патент DE-A-4013051) примыкающую к входу реакционного газа реакционную зону, которая в общем случае содержит от 30 до 80 об.% от общего количества катализатора, в общем случае термостатируют при температуре, которая превышает реакционную температуру реакционной зоны, примыкающей к выходу реакционного газа из реактора, на величину, составляющую от 1 до 20°C, предпочтительно от 1 до 10°C и, прежде всего, от 2 до 8°C. Подобный рабочий режим называют двузонным или многозонным структурированием реактора.

Аналогичную технологию можно использовать для окисления толуола в бензойную кислоту, причем сначала образуется смесь, состоящая из непревращенного толуола, бензойной кислоты и бензальдегида. В другом варианте, при необходимости, можно также осуществлять выделение бензальдегида в качестве побочного продукта.

Загрузка катализатора предлагаемым в изобретении способом, прежде всего, пригодна также для замены катализатора, осуществляемой в соответствии с международной заявкой WO 2004009525 A1. После частичной замены катализатора осуществляют удаление жидкого вещества и при необходимости присутствующего другого связующего в соответствии с рассмотренным выше предлагаемым в изобретении способом без нанесения ущерба качеству не подлежащего замене слоя остального катализатора, присутствовавшего в реакторе до замены.

Ниже изобретение более подробно поясняется на примерах, не ограничивающих объема изобретения.

Примеры

I. Изготовление оболочечных катализаторов

Пример 1 (сравнительный)

Исходную массу, предназначенную для формования активной полиэлементной оксидной массы со стехиометрическим составом $\text{Mo}_{1,2}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{2,4}\text{O}_x$, получали в соответствии с примером А) из немецкой заявки на патент DE-A-10360057 и подвергали термической обработке во вращающейся трубчатой печи, осуществляемой, как описано в примере В) указанной заявки, получая каталитически активную массу. Полученную каталитически активную массу измельчали в двухканальной мельнице BQ 500 фирмы Hosokawa-Alpine Augsburg в тонкодисперсный порошок, 50% частиц которого проходило сквозь ячейки сита размером от 1 до 10 мкм, причем содержание частиц с продольным размером более 50 мкм в этой фракции составляло менее 1%.

28 кг кольцеобразных тел носителя из стеатита (наружный диаметр 7 мм, длина 3 мм, внутренний диаметр 4 мм) с поверхностной шероховатостью (R_z), составляющей 45 мкм, и объемом пор в пересчете на объем тел носителя, составляющим менее 1 об.% (изготовитель фирма Hoechst Ceramtec, Германия), загружали в дражировочный резервуар Nicoater (фирма Lödige, Германия) с углом наклона 90° и внутренним объемом 200 литров. Затем дражировочный резервуар приводили во вращение с частотой 16 об/мин. Тела носителя в течение 25 минут посредством форсунки типа Schlick (0,5 мм, 90°) орошали 2000 г раствора, состоящего из 75 мас.%, воды и 25 мас.%, глицерина. Одновременно в течение указанного промежутка времени посредством качающегося желоба, расположенного вне сопла распыления форсунки, непрерывно дозировали 10,35 кг каталитически активного материала. В процессе нанесения вводимый в дражировочный резервуар порошок активного материала полностью оседал на поверхности тел носителя, причем агломерация тонкодисперсной оксидной активной массы отсутствовала. По завершении подачи порошка и связующего при вращении дражировочного резервуара с частотой 2 об/мин его в течение 20 минут продували нагретым до 110°C воздухом. Затем катализатор в виде неподвижной сыпучей массы подвергали осуществляемой в течение двух часов сушке в решетчатой печи в атмосфере воздуха при температуре 250°C .

Пример 2 (согласно изобретению)

Повторяли пример 1, однако исключали двухчасовую сушку катализатора в решетчатой печи при 250°C .

Пример 3 (сравнительный)

Исходную массу, предназначенную для формования полиэлементной оксидной массы со стехиометрическим составом $(\text{Mo}_{1,2}\text{V}_{3,46}\text{W}_{1,39})_{0,87}(\text{CuMo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_4)_{0,4}(\text{CuSb}_2\text{O}_6)_{0,4}$, получали в соответствии с примером 5 из немецкой заявки на патент DE-A-10360058 и подвергали термической обработке во вращающейся трубчатой печи, получая каталитически активную массу. Полученную каталитически активную массу измельчали в двухканальной мельнице BQ 500 фирмы Hosokawa-Alpine Augsburg в тонкодисперсный порошок, 50% частиц которого проходило сквозь ячейки сита размером от 1 до 10 мкм, причем содержание частиц с продольным размером более 50 мкм в этой фракции составляло менее 1%. Оболочечный катализатор из полученной каталитически активной массы формовали, как описано в сравнительном примере 1.

Пример 4 (согласно изобретению)

Повторяли пример 3, однако исключали двухчасовую сушку катализатора в решетчатой печи при 250°C.

II. Производственно-технические характеристики катализаторов

а) Испытание на падение

20 г катализатора опускали в трубку длиной 3,5 м с диаметром на просвет, составляющим 25 мм. Катализатор, падающий в находящуюся непосредственно под трубкой чашку, отделяли от образовавшейся при падении пыли и вновь опускали в трубку. Суммарная потеря массы в результате осуществляемого от одного до трех раз испытания служила мерой прочности катализатора на истирание. Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1				
Количество повторяемых падений	Массовые потери активной массы [мас.%]			
	Пример 1 (сравнительный)	Пример 2 (согласно изобретению)	Пример 3 (сравнительный)	Пример 4 (согласно изобретению)
1	0,93	0,56	0,90	0,59
2	2,99	1,33	2,44	1,19
3	4,35	1,99	3,29	1,89

Формула изобретения

1. Способ заполнения реактора частицами катализатора, по меньшей мере, поверхность которых снабжена каталитически активной полиэлементной оксидной массой, в соответствии с которым осуществляют приготовление частиц катализатора, содержащих жидкое при температуре 20°C и давлении 1 атм вещество, и содержание жидкого вещества составляет от 0,05 до 10 мас.%, и загрузку приготовленных частиц катализатора в реактор.

2. Способ по п.1, причем частицы катализатора выбирают из группы, включающей формованные тела, содержащие, по меньшей мере, одну каталитически активную полиэлементную оксидную массу, и частицы, содержащие, по меньшей мере, одну каталитически активную полиэлементную оксидную массу, нанесенную на носитель в виде оболочки.

3. Способ по п.1, причем жидкое вещество выбирают из группы, включающей воду и органические соединения с температурой кипения при давлении 1 атм более 100°C.

4. Способ по п.1, причем реактор состоит, по меньшей мере, из одной трубки.

5. Способ по п.4, причем длина трубки реактора составляет от 500 до 20000 мм, предпочтительно от 1000 до 10000 мм.

6. Способ по п.4, причем внутренний диаметр трубки реактора составляет от 5 до 100 мм, предпочтительно от 10 до 50 мм.

7. Способ по п.4, причем отношение длины трубки реактора к ее диаметру находится в интервале от 2 до 10000, предпочтительно от 5 до 7000.

8. Способ по п.4, причем реактором является трубчатый реактор (реактор с большим количеством контактных трубок).

9. Способ по п.8, причем трубчатый реактор содержит, по меньшей мере, 5000 трубок.

10. Способ по п.1, причем содержание жидкого вещества в приготовленных частицах катализатора составляет от 0,1 до 5 мас.% в пересчете на общую массу частиц катализатора.

11. Способ по п.1, причем максимальное уменьшение массы приготовленных

частиц катализатора при их испытании на падение (опусканием 20 г частиц катализатора в трубку с внутренним диаметром 25 мм и длиной 3500 мм) составляет 0,8 мас.%, предпочтительно 0,7 мас.%.
5

12. Способ по п.1, причем максимальная потеря массы одних и тех же содержащих связующее частиц катализатора при трехкратном повторении их испытания на падение составляет 3 мас.%, предпочтительно 2,5 мас.%.
10

13. Способ по п.1, причем средний наружный диаметр содержащих связующее частиц катализатора составляет от 1 до 40 мм, предпочтительно от 2 до 30 мм, прежде
15

14. Способ по п.1, причем приготовление частиц катализатора осуществляют, подвергая контакту носитель со связующим, содержащим жидкое при 20°C и давлении 1 атм вещество или состоящим из этого вещества, а затем, при
20

15. Способ по п.14, в соответствии с которым носитель сначала увлажняют содержащим жидкое вещество связующим, затем на увлажненной поверхности тел носителя закрепляют слой активной массы катализатора, подвергая контакту тела носителя с сухой тонкодисперсной активной массой катализатора, после чего, при
25

16. Способ по п.15, в соответствии с которым технологическую операцию, включающую увлажнение носителя, его контактирование с активной массой катализатора и удаление жидкого связующего, осуществляют от одного до нескольких раз, причем при последнем повторении указанной операции жидкое
30

17. Способ по п.2, в соответствии с которым используют тела носителя с поверхностной шероховатостью R_z от 40 до 100 мкм.

18. Способ по п.2, в соответствии с которым используют тела носителя с
35

19. Способ по п.1, причем максимальная температура реактора и частиц катализатора при заполнении реактора составляет 50°C, предпочтительно 40°C, прежде всего, 30°C.

20. Способ по п.1, в соответствии с которым реактор заполняют введением частиц катализатора в расположенное в верхней части реактора отверстие и последующим
40

21. Способ по п.20, причем в реакторе отсутствует вспомогательное приспособление для заполнения, обеспечивающее снижение скорости опускания частиц катализатора.

22. Способ по п.1, в соответствии с которым заполненный реактор подвергают обработке с целью удаления жидкого вещества.

23. Способ по одному из пп.1-22, в соответствии с которым заполненный реактор используют для парофазного каталитического окислительного синтеза акриловой
45

24. Способ по одному из пп.1-22, в соответствии с которым заполненный реактор используют для парофазного каталитического окислительного синтеза метакриловой кислоты из метакролеина.

25. Способ по одному из пп.1-22, в соответствии с которым заполненный реактор используют для парофазного каталитического окислительного синтеза акролеина из
50

26. Способ по одному из пп.1-22, в соответствии с которым заполненный реактор

используют для синтеза карбоновых кислот и/или ангидридов карбоновых кислот парофазным каталитическим окислением ароматических углеводородов.

27. Способ синтеза акриловой кислоты парофазным каталитическим окислением акролеина, причем, по меньшей мере, часть синтеза осуществляют в реакторе,
5 заполненном частицами катализатора способом по пп.1-22.

28. Применение реактора, заполненного частицами катализатора способом по пп.1-
22, для осуществления каталитических парофазных реакций, прежде всего для синтеза
10 ненасыщенных алифатических карбоновых кислот или альдегидов парофазным
окислением альдегидов, алканов или алкенов, синтеза нитрилов аммоксидированием
алканов или алкенов, синтеза ароматических карбоновых кислот или ангидридов
ароматических карбоновых кислот парофазным окислением ароматических
углеводородов, а также для осуществления реакций эпоксидирования или
15 гидрирования.

20

25

30

35

40

45

50