

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95149892

※申請日期：95.12.29

※IPC 分類：C07C C07C 21/14 (2006.01)
C07C 25/35 (2006.01)
C07C 25/25 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

有機起始化合物之雜相催化部分氣相氧化之長期操作方法
PROCESS FOR THE LONG-TERM OPERATION OF A
HETEROGENEOUSLY CATALYZED PARTIAL GAS PHASE
OXIDATION OF AN ORGANIC STARTING COMPOUND

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商巴地斯顏料化工廠

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

代表人：(中文/英文)

1. 貝蕾爾

BIELLER

2. 寇斯特

KOESTER

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國勞域沙芬市

67056 LUDWIGSHAFEN, GERMANY

國籍：(中文/英文)

德國 GERMANY

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 奧理奇 克雷密爾

CREMER, ULRICH

2. 馬汀 戴特利

DIETERLE, MARTIN

3. 克勞斯 裘秦 謬勒-英格爾

MUELLER-ENGEL, KLAUS JOACHIM

國 籍：(中文/英文)

1. 德國 GERMANY

2. 德國 GERMANY

3. 德國 GERMANY

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 歐洲專利機構；2006年01月18日；06100535.1

2. 美國；2006年01月18日；60/759,557

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於有機起始化合物之雜相催化部分氣相氧化之長期操作方法。

【實施方式】

本發明係關於一種有機起始化合物至有機目標化合物之雜相催化部分氣相氧化(或氣相部分氧化)之長期操作方法，其中首先("最初")經由一新負載固定催化劑床傳導包含該有機起始化合物及分子氧之反應氣體輸入混合物，其中該固定催化劑床安裝於兩個空間連續(且通常相鄰)溫度區A、B中，其之溫度 T^A 及 T^B 為使得該溫度區B之溫度 T^B 與該溫度區A之溫度 T^A 之間且以該兩個溫度之較高者作為被減數(亦即該兩個溫度 T^B 、 T^A 之較低者為減數)計算得到之差 $\Delta T^{BA} > 0^\circ\text{C}$ ，其限制條件為該反應氣體輸入混合物以"首先A"且"隨後B"之時間次序流經溫度區A、B，溫度區A延伸至有機起始化合物之轉化率 $C^A = 15\text{ mol}\%$ 至 $85\text{ mol}\%$ 且該有機起始化合物之轉化率在溫度區B中增大至 $\geq 90\text{ mol}\%$ 之值 C^B ，且其中，隨著操作時間增加，為抵消該固定催化劑床之品質降低，溫度區A、B之溫度隨後改變。當 T^B 為被減數時， T^A 為減數，且採用如下得到確定 ΔT^{BA} 之差： $\Delta T^{BA} = T^B - T^A$ 。

在本文中應將藉由分子氧之有機化合物之完全氧化理解為意謂該有機化合物在分子氧之反應性作用下轉變，以使得有機化合物中存在之所有碳轉變為碳之氧化物且有機化

合物中存在之所有氫轉變為氫之氧化物。在分子氧之反應性作用下有機化合物之所有不同反應在本文中組合為有機化合物之部分氧化。

詳言之，在本文中部分氧化應理解為意謂其中有機化合物經部分氧化之藉由分子氧之反應性作用的有機化合物之彼等反應，在該反應結束後，其比該部分氧化進行之前多包含至少一個以化學鍵結形式之氧原子。

在雜相催化氣相部分氧化之條件下大體上表現為惰性之稀釋氣體應理解為意謂在雜相催化氣相部分氧化之條件下其之組份(每一組份單獨檢視)保持為大於95 mol%之程度、較佳為大於99 mol%之程度之彼等稀釋氣體。

催化反應氣體混合物之反應步驟之固定催化劑床之負載應理解為意謂以其床之體積(不包括純惰性材料部分)計每小時饋入固定催化劑床之以標準公升(=1(STP)；在標準條件下，亦即在0°C及1 atm下，適當量之反應氣體混合物可佔據的以公升計之體積)計的反應氣體混合物之量(→單位=1(STP)/l•h)。負載亦可僅以反應氣體混合物之一組份計。在彼情況下，其為以其床之體積計每小時饋入固定催化劑床之此組份的體積。

眾多大宗化學品(目標產物)可藉由在一固定催化劑床中藉由氣相之分子氧之廣泛多種有機起始化合物的部分且雜相催化氧化獲得為常識。實例包括丙烯向丙烯醛及/或丙烯酸之轉化(參見(例如)DE-A 23 51 151)、第三丁醇、異丁烯、異丁烷、異丁醛或第三丁醇之甲基醚向甲基丙烯醛及/

或甲基丙烯酸之轉化(參見(例如)DE-A 25 26 238、EP-A 092 097、EP-A 058 927、DE-A 41 32 263、DE-A 41 32 684及DE-A 40 22 212)、丙烯醛向丙烯酸之轉化、甲基丙烯醛向甲基丙烯酸之轉化(參見(例如)DE-A 25 26 238)、鄰二甲苯、對二甲苯或萘向鄰苯二甲酸酐(參見(例如)EP-A 522 871)或相應酸之轉化，及丁二烯向順丁烯二酸酐之轉化(參見(例如)DE-A 2106796及DE-A 1624921)、正丁烷向順丁烯二酸酐之轉化(參見(例如)GB-A 1 464 198及GB-A 1 291 354)、茚滿向(例如)蒽醌之轉化(參見(例如)DE-A 20 25 430)、乙烯向氧化乙烯之轉化或丙烯向氧化丙烯之轉化(參見(例如)DE-B 12 54 137、DE-A 21 59 346、EP-A 372 972、WO 89/07101、DE-A 43 11 608及Beyer, Lehrbuch der organischen Chemie [Textbook of organic chemistry]，第17版(1973), Hirzel Verlag Stuttgart，第261頁)、丙烯及/或丙烯醛向丙烯腈之轉化(參見(例如)該DE-A 23 51 151)、異丁烯及/或甲基丙烯醛向甲基丙烯腈之轉化(亦即在此文件中之術語"部分氧化"亦應包含部分氨氧化，亦即在氨存在下之部分氧化)、煙之氧化脫氫(參見(例如)DE-A 23 51 151)、丙烷向丙烯腈或向丙烯醛及/或丙烯酸之轉化(參見(例如)DE-A 101 31 297、EP-A 1 090 684、EP-A 608 838、DE-A 100 46 672、EP-A 529 853、WO 01/96270及DE-A 100 28 582)、異丁烷向甲基丙烯醛及/或甲基丙烯酸之轉化，及乙烷得到乙酸之反應、乙烯得到氧化乙烯之反應、苯變為酚之反應及1-丁烯或2-丁烯變為相應丁二醇之反應

等。

固定催化劑床具有使所需氣相部分氧化比完全氧化優先進行之任務。

在於其中之反應氣體混合物之滯留時間期間，當反應氣體混合物流經固定床時，化學反應進行。

固態催化劑通常為氧化物組合物或貴金屬(例如Ag)。除氧之外，該催化活性氧化物組合物可僅包含一種其他元素或一種以上其他元素(在所謂多元素氧化物組合物之情況下)。

使用之催化活性氧化物組合物尤其通常為包含一種以上金屬元素、尤其過渡金屬元素之彼等組合物。在此情況下，參照多金屬氧化物組合物。通常，其並非其元素組份之氧化物之簡單物理混合物，而是該等元素之錯合多化合物之混合物。實際上，前述催化活性固體組合物通常經成形為廣泛多種幾何形狀(環形、實心圓柱體、球等)。可實現該成形(變為成形體)以使得催化活性組合物如此成形(例如於擠壓機或製錠裝置中)，因此結果為一所謂未負載催化劑，或藉由將活性組合物塗覆於一預成形載體上(參見(例如)WO 2004/009525及WO 2005/113127)。

適用於本發明之至少一種有機起始化合物之雜相催化固定床氣相部分氧化的催化劑之實例可見於(例如)DE-A 100 46 957中、EP-A 1 097 745中、DE-A 44 31 957中、DE-A 100 46 928中、DE-A 199 10 506中、DE-A 196 22 331中、DE-A 101 21 592中、EP-A 700 714中、DE-A 199 10 508

中、EP-A 415 347中、EP-A 471 853中及EP-A 700 893中。

通常，雜相催化氣相部分氧化具有高放熱曲線。由於眾多平行反應及副反應，關於待部分氧化為所需目標產物之至少一種有機起始化合物之高選擇性反應，額外催化劑使用之單一措施通常為不足的。相反，於一固定催化劑床中雜相催化氣相部分氧化之高選擇性效能為另外必需的，以在一定程度上控制在反應混合物之流動方向中反應溫度之概況或固定催化劑床之溫度之概況。

根據先前技術之教示，通常已發現在此點上有利地將一新負載固定催化劑床安裝於兩個空間連續溫度區A、B中，其中該兩個空間連續溫度區之溫度 T^A 及 T^B 為使得溫度區B之溫度 T^B 與溫度區A之溫度 T^A 之間且以該兩個溫度之較高者作為被減數計算得到之差 $\Delta T^{BA} > 0^\circ\text{C}$ ，且經由固定催化劑床傳導包含有機起始化合物及分子氧之反應氣體輸入混合物，以使得該反應氣體輸入混合物以"首先A"且"隨後B"之時間次序流經溫度區A、B，溫度區A之長度為使得其延伸至有機起始化合物之轉化率 $C^A = 15 \text{ mol\%}$ 至 $85 \text{ mol\%}$ 且溫度區B之長度為使得有機起始化合物之轉化率在溫度區B中增大至 $\geq 90 \text{ mol\%}$ 之值 C^B (參見(例如)DE-A 199 27 624、DE-A 199 48 523、WO 00/53557、DE-A 199 48 248、WO 00/53558、WO 2004/085365、WO 2004/085363、WO 2004/085367、WO 2004/085369、WO 2004/085370、WO 2004/085362、EP-A 1 159 247、EP-A 1 159 246、EP-A 1 159 248、EP-A 1 106 598、WO 2005/021149、US-A

2005/0049435、WO 2004/007064、WO 05/063673、WO 05/063674)。

實際上，溫度區A、B通常以固定催化劑床經引入一反應腔室(安裝於一反應腔室中)之方式建構，為熱轉移之原因，在任何情況下一流體(較佳為液體)熱載體(熱交換介質)環繞該反應腔室傳導或流通(進出)進入在反應氣體混合物之流動方向中空間連續(且通常相鄰)之兩個大體上分離之區A、B中，該熱載體沿特定區A或B接觸反應腔室之材料外殼(反應腔室壁)(與其接觸)。在區A內傳導之熱載體通常具有溫度 T^A 且在區B內傳導之熱載體通常具有溫度 T^B 。傳導之熱載體流之總容量通常遠大於傳導之反應氣體混物流之總熱容量。

在前述先前技術中且亦在此文件中，一溫度區之溫度應理解為意謂當實施根據本發明之方法但在化學反應熱理論上不存在時，安置於該溫度區中之(固定催化劑床之)固定床催化劑裝料之部分的溫度。

例如，且尤其簡單自應用之觀點，固定催化劑床可安置(安裝)於一所謂兩區管束反應器之催化劑管(反應管)中，該兩區管束反應器如(例如)DE-A 199 10 508、199 48 523、199 10 506及199 48 241中且亦文件WO 2004/085362、WO 2004/085370、WO 2004/085369、WO 2004/085363、WO 2004/085365、WO 2004/007064及WO 2004/085367中所描述。DE-C 28 30 765揭示一根據本發明可用之兩區管束反應器之較佳變體。然而，揭示於DE-C 25 13 405、US-

A 3,147,084、DE-A 22 01 528、EP-A 383 224及DE-A 29 03 218中之兩區管束反應器適用於執行根據本發明之方法。

換言之，將根據本發明使用之固定床催化劑裝料以最簡單方式安置於多個催化劑管固定床反應器(管束反應器)之反應管中且兩個大體上空間分離之加熱介質(例如離子液體、水(蒸氣)、鹽熔融物或液體金屬)圍繞該等反應管傳導(流通；進出)。特定鹽浴或金屬浴延伸於其上之管區表示一溫度區。

除上述外部溫度控制措施之外，反應物通常由在雜相催化氣相部分氧化之條件下大體上為惰性且能夠以其熱容量吸收釋放之反應熱(內部溫度控制措施)的氣體稀釋。

因此，除至少一種有機起始化合物及分子氧之外，如在開始所述之至少一種有機起始化合物之雜相催化氣相部分氧化的反應氣體混合物通常會另外包含至少一種惰性稀釋氣體。

當用於雜相催化氣相部分氧化之氧來源為空氣時，最常另外使用之惰性稀釋氣體之一者為通常自動使用之分子氧。

由於其普遍可用性及有利比熱，另一通常另外使用之惰性稀釋氣體為蒸氣。

通常另外使用之其他惰性稀釋氣體為稀有氣體(例如He、Ar、Ne)或碳氧化物CO₂及/或CO。

使用具有最大莫耳熱容量之稀釋氣體通常為尤其有利的

(參見(例如)EP-A 253 409)。例如在不飽和有機起始化合物之部分氧化之情況下，該等通常包括飽和烴，例如在丙烯部分氧化為丙烯醛及/或丙烯酸之情況下為丙烷。

在許多情況下，循環氣體亦另外用作惰性稀釋氣體(參見EP-A 1 180 508)。循環氣體係指當目標產物已差不多自產物氣體混合物中選擇性移除(例如藉由吸收於適合溶劑中或藉由分步濃縮或藉由吸收與濃縮之疊加)時，在至少一種有機化合物之一階段或多階段(當有機起始化合物至目標化合物之部分氧化以連續步驟進行時，通常使用多階段；在該等情況下，通常適當地最佳化固定催化劑床與特定反應步驟之其他反應條件兩者且於該固定催化劑床上進行特定反應步驟，其中該固定催化劑床特定催化此反應步驟(以定製方式)且通常安裝(容納)於一空間分離反應器中或一空間分離反應區中，亦即作為一單獨反應階段或於一單獨反應階段中；然而，為熱移除或為其他原因(參見DE-A 199 02 562)，當轉化在複數個串聯連接之反應器之間展開時，亦可使用多階段；通常於兩階段內進行之雜相催化氣相部分氧化之一實例為丙烯至丙烯酸之部分氧化；在第一反應階段中丙烯經部分氧化為丙烯醛且在第二反應階段中丙烯醛變為丙烯酸；通常起始自異丁烯之甲基丙烯酸製備通常亦以相應方式於兩階段內進行；如(例如)DE-A 101 21 592中關於丙烯部分氧化為丙烯酸所述，前述部分氧化均亦可於一階段內進行(於一具有催化兩個步驟之催化劑之安裝(容納)於一反應器中的固定催化劑床上的兩個步

驟)；在多階段部分氧化中，(若適當)在添加作為第二氣體之惰性氣體及/或分子氧後及(若適當)在直接及/或間接冷卻完成時，通常使用先前階段之產物氣體混合物而無中間移除，如此向下個反應階段進料)雜相催化氣相部分氧化後剩餘之殘氣。

一般而言，循環氣體主要由用於部分氧化之惰性稀釋氣體組成且亦由在部分氧化中通常作為副產物形成或作為稀釋氣體添加之蒸氣及由作為副反應之不需之完全氧化形成的碳氧化物組成。其亦部分包含在部分氧化中未消耗之少量分子氧(剩餘氧)及/或少量未轉化之有機起始化合物及/或未轉化之中間物。

可是，藉由將反應混合物保持在爆炸範圍之外或保持在仍安全可控之爆炸範圍之區域內，另外使用之惰性稀釋氣體不僅有助於吸收反應熱，而且通常同時確保有機起始化合物之雜相催化氣相部分氧化之安全操作。

儘管關於控制反應溫度或固定催化劑床之溫度所描述之外部措施及內部措施，溫度區A、B之溫度通常仍不同於在任何情況下沿固定催化劑床之反應溫度(在任何情況下反應氣體混合物之溫度)或在任何情況下存在之固定催化劑床之有效溫度(其大體上對應於在同一層級下存在之反應溫度)。固定催化劑床之有效溫度為固定催化劑床之實際溫度，其包括在反應腔室外部傳導之流體熱載體與部分氧化之反應熱兩者之影響(而如已聲明之術語"溫度區之溫度"不包括部分氧化之反應熱之影響)。與沿其之流動方向

中固定催化劑床之有效溫度相反，溫度區之溫度通常為大體上恆定的。當溫度區之溫度不完全恆定時，在本文中術語溫度區之溫度意謂溫度區上之溫度之(數值)平均值。個別溫度區大體上彼此獨立地經加熱。通常，在特定床級下固定催化劑床之有效溫度大於伴隨溫度區之溫度。

在前述上下文中重要地，當其以反應氣體混合物之流動方向流經固定催化劑床時，反應氣體混合物之溫度(且因此亦固定催化劑床之有效溫度)通常在特定溫度區內流經最大值或自此最大值(被稱作熱點值 $T^{\text{最大}A}$ (於溫度區A中)或 $T^{\text{最大}B}$ (於溫度區B中))開始下降。熱點值與伴隨溫度區之溫度之差被稱作熱點膨脹 ΔT^{HB}_A (於溫度區A中)或 ΔT^{HB}_B (於溫度區B中)。

此現象之一原因在於在反應氣體混合物進入固定催化劑床之入口(進入口)處反應氣體混合物之反應物濃度處於最大值，其於此處造成尤其高之反應速率，其伴隨尤其高之每單位時間反應熱析出(在進入固定催化劑床時，反應氣體混合物(=反應氣體輸入混合物)通常具有大體上溫度區A之溫度)。

此現象之另一原因為自反應氣體混合物至熱載體之有限熱轉移。

根據先前技術之教示，新負載固定催化劑床之通用過程條件通常經有利選定以使得 $T^{\text{最大}A} - T^{\text{最大}B} \geq 0^\circ\text{C}$ (參見 WO 2004/085362、WO 2004/085370及 WO 2004/085363)。

另外，根據所引用先前技術之教示，新負載固定催化劑

床之通用過程條件通常經選定以使得 ΔT^{HB}_B 及 ΔT^{HB}_A 兩者通常均不超過 80°C 。通常，該等溫度差為 $\leq 70^\circ\text{C}$ ，通常為 20°C 至 70°C ，且該等溫度差較佳為低的。

此外，在新負載固定催化劑床中，當伴隨溫度區之溫度增大 $+1^\circ\text{C}$ 時， ΔT^{HB}_A 或 ΔT^{HB}_B 之變化(較佳同時)通常(參見公認之先前技術文件) $\leq 9^\circ\text{C}$ 、較佳 $\leq 7^\circ\text{C}$ 或 $\leq 5^\circ\text{C}$ 或 $\leq 3^\circ\text{C}$ 。

通常，以反應氣體混合物單次通過固定催化劑床計，經濟上可行之反應物部分氧化轉化之雜相催化氣相部分氧化在溫度區A、B中需要高溫。一般而言，該等為數百 $^\circ\text{C}$ ，通常(typically)為 100°C 至 600°C 、通常(frequently)為150至 500°C 、通常(usually)為200或250至 450°C 。

於固定催化劑床之上之雜相催化氣相部分氧化之工作壓力可低於1 atm或高於1 atm。一般而言，其在 ≥ 1 至20 atm或至10 atm之範圍內。通常不超過100 atm之工作壓力。

有機起始化合物至有機目標化合物(至目標產物)之雜相催化氣相部分氧化可在大體上不變之條件下歷經長時期於同一固定催化劑床上大體上連續操作為常識，其中包含有機起始化合物及分子氧之反應氣體輸入混合物經由一安裝於兩個空間連續溫度區A、B中之新負載固定催化劑床傳導，其中該兩個空間連續溫度區之溫度 T^A 及 T^B 為使得溫度區B之溫度 T^B 與溫度區A之溫度 T^A 之間且以該兩個溫度之較高者作為被減數計算得到之差 $\Delta T^{BA} > 0^\circ\text{C}$ ，其限制條件為該反應氣體輸入混合物以"首先A"且"隨後B"之時間次序流經溫度區A、B，溫度區A延伸至有機起始化合物之轉化率

$C^A=15 \text{ mol\%}$ 至 $85 \text{ mol\%}$ 且該有機起始化合物之轉化率在溫度區B中增大至值 $C^B=\geq 90 \text{ mol\%}$ 。

然而，固定催化劑床通常隨著操作時間增加而品質降低。一般而言，固定催化劑床之體積-比活性尤其惡化(在另外不變之過程條件下，以反應氣體混合物單次通過固定催化劑床計，反應物轉化率隨著操作時間增加而降低，其降低一製造設備中之目標產物之意欲空間-時間產率)。通常目標產物形成之選擇性亦受影響。

EP-A 1 106 598及DE-A 10351269試圖考慮藉由在操作條件另外大體上恆定之情況下於操作時間過程中逐步增大固定催化劑床之溫度，以大體上保持反應氣體混合物單次通過固定催化劑床之反應物轉化率(如(例如)WO 2004/085369、DE-A 103 51 269、DE-A 103 50 812、DE-A 103 50 822及EP-A 614 872所推薦，有可能藉由時常再生固定催化劑床而另外抵消固定催化劑床在長期操作中之品質降低；為此，雜相催化固定床氣相部分氧化過程中斷(例如當於(甲基)丙烯酸設備之處理區中以不合意方式形成之(甲基)丙烯酸聚合物須移除且於此情形中部分氧化亦須中斷時，或當因為已疏忽地使反應氣體混合物呈現自爆炸觀點僅可較困難地受控之組合物而中斷部分氧化時)，且(例如)經由固定催化劑床傳導分子氧及惰性氣體之熱混合物)，於同一固定催化劑床上如所描述來有利進行有機起始化合物的雜相催化氣相部分氧化之長期操作之前述發展。該再生亦可根據DE-A 102004008573或WO 05/082517

實現。

然而，EP-A 1 106 598及DE-A 10351269之教示之缺點在於其暗示兩個溫度區A、B之溫度之同步增大。換言之， T^A 及 T^B 係以相同程度增大(恰以同樣多 $^{\circ}\text{C}$)。

此程序比一不增大固定催化劑床之溫度之程序有利且亦可大體上有利用於此文件中提出之所有部分氧化方法中(例如尤其在文件WO 2004/085362、WO 2004/085370、WO 2004/085369、WO 2004/085363、WO 2004/085365及WO 2004/085367中描述之丙烯至丙烯醛及丙烯醛至丙烯酸之部分氧化方法)。

然而，其不利之處在於，儘管其的確確保在另外不變操作條件下所需反應物轉化率(以反應氣體混合物單次通過固定催化劑床計)之保持，但此通常以降低目標產物形成之選擇性為代價。

因此本發明之一目的在於提供於所描述之兩個溫度區中進行之雜相催化氣相部分氧化之改良的長期操作方法。

因此，已發現一有機起始化合物至有機目標化合物之雜相催化部分氣相氧化之長期操作方法，其中包含有機起始化合物及分子氧之反應氣體輸入混合物首先經由一新負載固定催化劑床傳導，該固定催化劑床安裝於兩個空間連續(且通常相鄰)溫度區A、B中，其之溫度 T^A 及 T^B 為使得該溫度區B之溫度 T^B 與該溫度區A之溫度 T^A 之間且以該兩個溫度之較高者作為被減數計算得到之差 $\Delta T^{B-A} > 0^{\circ}\text{C}$ ，其限制條件為該反應氣體輸入混合物以"首先A"且"隨後B"之時間次

序流經溫度區A、B，溫度區A延伸至有機起始化合物之轉化率 $C^A=15\text{ mol\%}$ 至 $85\text{ mol\%}$ 且該有機起始化合物之轉化率在溫度區B中增大至 $\geq 90\text{ mol\%}$ 之值 C^B ，且其中，隨著操作時間增加，為抵消固定催化劑床之品質(尤其體積-比活性之降低)降低，隨後溫度區A、B之溫度改變，其中，隨著操作時間增加，最初("開始")具有較低溫度之彼溫度區之溫度增大(較佳大體上不變地)且兩個溫度區之溫度之差 ΔT^{BA} 減小(較佳大體上不變地；在本文中減小亦明確包含"負"增加)，該差係由最初具有較高溫度之彼溫度區的保持其作為被減數之位置的溫度形成。

關於此文件中根據本發明之方法之以上陳述及所有其他陳述對於丙烯至丙烯醛及/或丙烯酸、異丁烯至甲基丙烯醛及/或甲基丙烯酸、(甲基)丙烯醛至(甲基)丙烯酸、丙烷至丙烯醛及/或丙烯酸，及異丁烷至甲基丙烯醛及/或甲基丙烯酸之雜相催化固定床氣相部分氧化為尤其有效的。應瞭解其對於在此文件之開始處提及之所有其他雜相催化氣相氧化亦為有效的。

在此文件之其他過程中，根據本發明之方法及特定實施例會經由實例、尤其使用丙烯至丙烯醛或丙烯醛至丙烯酸之雜相催化固定床氣相部分氧化之實例來說明且詳述。然而，此並非對本發明之普遍有效性之任何限制且通常可相應用於在此文件中提及之其他雜相催化固定床氣相部分氧化。

大體上，在根據本發明之方法中，在採取本發明之措施

之前(亦即"開始"), T^A 或 T^B 可為有利長期操作之兩個溫度之較小者(例如視新負載固定催化劑床之組態而定)。

兩個溫度中之哪一者較小相當重要地取決於雜相催化固定床氣相部分氧化方法以何程度之固定催化劑床之反應物負載量進行(應瞭解在本文中使用的催化劑之選擇亦為有影響的)。

在相對低最新固定催化劑床上之反應物負載下, 條件 $T^B - T^A < 0^\circ\text{C}$ 通常為有利的, 而關於增大之固定催化劑床之反應物負載, 條件 $T^B - T^A > 0^\circ\text{C}$ 通常為有利的。大體上, 有利地自應用之觀點, 對於新負載固定催化劑床上之根據本發明之方法的效能, 應調節差 $T^B - T^A$ 以使得差 $T^{\text{最大}A} - T^{\text{最大}B}$ 之值 $\geq 0^\circ\text{C}$ 。一般而言, 應調節新負載固定催化劑床之 $T^{\text{最大}A} - T^{\text{最大}B}$ 以使得此差不大於 80°C 。適當自應用之觀點, 新負載固定催化劑床之 $T^{\text{最大}A} - T^{\text{最大}B} \geq 3^\circ\text{C}$ 且 $\leq 70^\circ\text{C}$, 尤其有利地為 $\geq 5^\circ\text{C}$ 且 $\leq 60^\circ\text{C}$, 或 $\leq 50^\circ\text{C}$ 。此差極尤其有利為 $\geq 5^\circ\text{C}$ 且 $\leq 40^\circ\text{C}$, 或 $\geq 5^\circ\text{C}$ 且 $\leq 25^\circ\text{C}$, 或 $\geq 5^\circ\text{C}$ 且 $\leq 20^\circ\text{C}$, 或 $\leq 15^\circ\text{C}$ 。此差通常亦為 $\geq 0^\circ\text{C}$ 至 $\leq 5^\circ\text{C}$ 。

在本發明之程序中, 在於同一固定催化劑床上的根據本發明之方法之長期操作中, 隨後有必要增大最初具有較低溫度之彼溫度區之溫度且減小兩個溫度區之溫度之差 ΔT^{BA} , 該差係由最初具有較高溫度之彼溫度區的保持其作為被減數之位置的溫度而形成。

在溫度區B之溫度(T^B)最初(先前, "開始")為較高溫度之先決條件下, 在根據此文件中給出之教示之長期操作中溫

度區 A 之溫度 (T^A) 應增大。隨後可藉由三種不同之操作模式大體上達成差 ΔT^{BA} 之伴隨減小：

- a) 溫度區 B 之溫度同樣增大，但不如溫度區 A 之溫度增大程度大；
- b) 溫度區 B 之溫度保持；
- c) 溫度區 B 之溫度降低。

在溫度區 A 之溫度 (T^A) 最初 (先前) 為較高溫度之先決條件下，在根據此文件中給出之教示之長期操作中溫度區 B 之溫度 (T^B) 應增大。隨後可藉由三種以下操作模式大體上達成差 ΔT^{BA} 之伴隨減小：

- a) 溫度區 A 之溫度同樣增大，但不如溫度區 B 之溫度增大程度大；
- b) 溫度區 A 之溫度保持；
- c) 溫度區 A 之溫度降低。

尤其在前述操作模式 b) 及 c) 之情況下，但大體上亦在操作模式 a) 之情況下，有可能在根據本發明之方法中之長期操作過程中 ΔT^{BA} 改變其前正負號 (與最新固定催化劑床之相同參數值相比)。尤其通常地， ΔT^{BA} 之量值通常應不超過 60°C ，但通常為 50°C 。換言之，在根據本發明之方法中量值 ΔT^{BA} 可 (例如) 為 $\geq 0^\circ\text{C}$ 至 60°C ，或 $\geq 1^\circ\text{C}$ 至 55°C ，或 $\geq 5^\circ\text{C}$ 至 50°C ，或 $\geq 10^\circ\text{C}$ 至 40°C ，或 $\geq 15^\circ\text{C}$ 至 35°C ，或 $\geq 20^\circ\text{C}$ 至 30°C 。

有利地根據本發明，該程序通常應使得 ΔT^{BA} 在長期操作中盡可能長久地不改變其前正負號 (例如在 2 個月或 6 個

月、或12個月、或18個月、或24個月、或30個月、或36個月或更長之操作時間內)。

在此點上應強調在工業規模操作中，為各種原因，溫度區A及B之溫度(T^A 及 T^B)可經受某些偏差(通常在 $\pm 20^\circ\text{C}$ 或 $\pm 10^\circ\text{C}$ 之區間內)(例如當採取根據DE-A 10351269之中間物再生時；在中間物再生剛剛完成時(與中間物再生開始前一刻之操作相比)，該等溫度區之較低溫度(在個別情況下，此溫度差甚至可高達 40°C 或更大)通常不足以確保在另外不變之條件下以反應氣體混合物單次通過固定催化劑床計之相同反應物轉化率)。在此情況下，繪製特定區之溫度隨時間之實際曲線且經由由Legendre及Gauss發展之最小均方方法得到之量測點置放一擬合曲線。當本發明之特徵以該等擬合曲線為基礎實現時，使用本發明之程序。

在以下情況下，在本發明之雜相催化氣相部分氧化過程中，由於(例如)在同一固定催化劑床之長期操作過程中改變之市場需求或以另一方式改變之邊界條件，該方法之邊界條件，例如固定催化劑床之負載、或以反應氣體混合物單次通過固定催化劑床計之固定催化劑床之負載及反應物轉化率(有機起始化合物之轉化率)，其中該固定催化劑床具有溫度區A、B之溫度之直接循環(此改變亦可為根據DE-A 10 2004 025 445之工作壓力之增大)以隨後保持其在其他操作過程中經一延長之時期(操作時期)以此方式改變，在關於固定催化劑床之此隨後延長之操作時期及在(大體上"立即")前述改變之後之其操作中，甚至當本發明

之特性特徵以"最新固定催化劑床"之操作實現時，存在本發明之程序。

此外有機起始化合物於新負載固定催化劑床上之雜相催化部分氣相氧化方法應理解為意謂在可發生之固定催化劑床之任何調節完成後，亦即獲得準穩定操作狀態後方法之效能。

極通常地，根據本發明採取之 T^A 、 T^B 之改變及 ΔT^{BA} 之改變可在根據本發明之方法中採取以使得甚至在固定催化劑床之長期操作之過程中，大體上保持 $T^{\text{最大}A}-T^{\text{最大}B}$ 之差 $\geq 0^\circ\text{C}$ (例如連續地在 $\geq 0^\circ\text{C}$ 且 $\leq 80^\circ\text{C}$ ，或 $\geq 1^\circ\text{C}$ 且 $\leq 70^\circ\text{C}$ ，或 $\geq 2^\circ\text{C}$ 且 $\leq 60^\circ\text{C}$ ，或 $\geq 3^\circ\text{C}$ 且 $\leq 50^\circ\text{C}$ ，或 $\geq 4^\circ\text{C}$ 且 $\leq 40^\circ\text{C}$ ，或 $\geq 5^\circ\text{C}$ 且 $\leq 30^\circ\text{C}$ ，或 $\geq 5^\circ\text{C}$ 且 $\leq 25^\circ\text{C}$ ，或 $\geq 5^\circ\text{C}$ 且 $\leq 20^\circ\text{C}$ 或 $\leq 15^\circ\text{C}$ 之範圍內；或其他連續在 $\geq 0^\circ\text{C}$ 且 $\leq 5^\circ\text{C}$ 之範圍內)。

優先給定為本發明之程序之此實施例，因為其造成極高目標產物選擇性。一般而言，當使用以上詳述之操作模式c)時，達成極高目標產物選擇性。

然而，根據本發明採取之 T^A 、 T^B 之改變及 ΔT^{BA} 之改變亦可以在固定催化劑床之長期操作過程中，差 $T^{\text{最大}A}-T^{\text{最大}B}$ 自 $\geq 0^\circ\text{C}$ 變為 $< 0^\circ\text{C}$ (例如自 $\leq 80^\circ\text{C}$ 至達 -20°C ，或達 -10°C ，或達 -5°C ，或自 $\leq 60^\circ\text{C}$ 至達 -20°C ，或達 -10°C ，或達 -5°C ，或自 $\leq 40^\circ\text{C}$ 或自 $\leq 20^\circ\text{C}$ 至達 -20°C ，或達 -10°C ，或達 -5°C ，或自 $\leq 10^\circ\text{C}$ 至達 -20°C ，或達 -10°C ，或達 -5°C)之方式採取。

優先同樣給定為本發明之程序之此實施例，因為其使得固定催化劑床具有尤其長壽命(總操作時間)。然而，最遲

在獲得 $T^{\text{最大A}} - T^{\text{最大B}} = -20^{\circ}\text{C}$ 時，該固定催化劑床通常會完全或至少部分交換為一最新固定催化劑床。一般而言，當使用以上詳述之操作模式 a)，但亦不甚顯著地對於操作模式 b) 時，達成此實施例。

然而，應瞭解在根據本發明之方法中，有利地根據本發明，亦有可能根據操作模式 c) 最初進行(兩個溫度 T^{A} 、 T^{B} 之最初(先前)較低者增大(較佳大體上不變地)且兩個溫度 T^{A} 、 T^{B} 之最初(先前)較高者降低(較佳大體上不變地))，且因此最初自目標產物形成之最大選擇性之觀點於長期操作中操作根據本發明之方法(在另外大體上不變之過程條件下，諸如反應氣體輸入混合物之組成、以有機起始化合物及反應氣體混合物對固定催化劑床之負載，及以反應氣體混合物單次通過固定催化劑床計之反應物轉化率)。

隨後，出於使固定催化劑床之壽命最大之目的，則有可能切換為操作模式 b) 或 a)。

大體上，在根據本發明之方法中有可能按照需要在操作模式 a)、b) 及 c) 之間跳換，其限制條件為根據本發明待實現之特徵已實現。

通常，亦使用根據本發明之方法，由僅在長期操作之一段時間之時期內操作根據本發明之方法且在固定催化劑床由一最新床部分或完全替代之前保持本發明之長期操作模式。

一般而言，最遲當固定催化劑床處於此狀態，即在另外不變之過程條件下之 C^{B} 應為比在相同過程條件下於新近催

化劑床上之 C^B 值低至少 0.2 mol%、或至少 0.3 mol%、或至少 0.4 mol%、或至少 0.5 mol%時，使用根據本發明之方法。

極通常地，在根據本發明之方法之長期操作中，通常保持 $C^A=15$ mol%至 85 mol%且 $C^B\geq 90$ mol%。尤其在丙烯至丙烯醛或丙烯醛至丙烯酸之雜相催化部分氧化之情況下(但通常亦在其他可能雜相催化氣相部分氧化之情況下)，當 $C^B\geq 92$ mol%、或 ≥ 94 mol%、或 ≥ 96 mol%時為較佳的。在丙烯醛至丙烯酸之雜相催化部分氧化之情況下，在長期操作過程中 C^B 甚至尤其有利地為連續 ≥ 98 mol%、或 ≥ 99 mol%，在許多情況下甚至 ≥ 99.5 或 ≥ 99.9 mol%。

待使用之催化劑及其他過程條件應另外(適當自應用之觀點)經選定以使得目標產物形成之選擇性以反應氣體混合物單次通過固定催化劑床計為 ≥ 80 mol%、或 ≥ 90 mol%，在許多情況下甚至 ≥ 92 mol%、或 ≥ 94 mol%、或 ≥ 96 mol%。

適當自應用之觀點，根據本發明之方法較佳於已敘述之兩區多催化劑管反應器中實施。在一溫度區內熱載體之徑向溫度梯度通常為 0.01°C 至 5°C ，通常為 0.1°C 至 2°C ，且根據本發明有利地處於最小值。

通常，自其進入溫度區時至其離開溫度區時，熱載體之溫度會升高 0°C 至 15°C (由反應之放熱性造成)。通常，根據本發明，前述 ΔT 會為 1°C 至 10°C ，或 2°C 至 8°C ，或 3°C 至 6°C 。

然而，其大體上亦可於具有兩個間接熱交換器類型之溫度區之其他反應器中進行。

一般而言，根據本發明之方法之長期操作應延伸至至少2個操作月，或至至少4個操作月，或至少6個操作月，或至少1個操作年，或至少2個操作年且在某些情況下甚至延伸至高達10個操作年或更久。當 $T^{\text{最大A}}$ 、 $T^{\text{最大B}}$ 之值達到實現製備催化劑之催化劑前驅物組合物之熱處理的溫度時，固定催化劑床應(適當自應用之觀點看)至少部分或完全由一最新固定催化劑床替代。

就目標產物形成之選擇性而言，本發明之程序之優點之原因大概為其抵消一其中已於溫度區A中形成之目標產物在溫度區B內必須通過促進形成之目標產物完全燃燒的過高反應溫度的程序。同時，於長期操作上看，本發明之程序打開大體上於整個固定催化劑床上產生完全利用可用固定催化劑床之催化潛能的可能性。在此上下文中，本發明包含當根據本發明之方法於新負載固定催化劑床上進行時，固定催化劑床之失活不能於固定催化劑床上均勻進行之事實。相反，其可在(其中) $T^{\text{最大A}}$ 及 $T^{\text{最大B}}$ 存在之處尤其顯著進行，此為在長期操作中其位置通常會在反應氣體混合物沿固定催化劑床之流動方向中自然移動而無本發明之溫度區A、B之溫度變化的原因。

較佳地根據本發明，本發明之程序可與根據DE-A 103 51 269之教示之中間物再生組合使用。此外，會在固定催化劑床經完全交換之前採取根據DE-A 10232748或WO

2004/009525之教示之部分床改變。在此情況下，在任何情況下該部分固定催化劑床改變可在反應氣體混合物之流動方向中延伸至特定固定催化劑床之床長度的高達80%，或僅至高達70%，或僅至高達60%，或僅至高達50%，或僅至高達40%，或僅至高達30%，或較佳至高達25%、更佳至30%至50%且最佳至35%至45%(不認為由100%程度之惰性材料組成之頂部進料(自流動觀點之第一進料)屬於固定催化劑床)。以一相應方式，為本發明之目的，不認為由100%程度之惰性材料組成之最終進料(自流動觀點之末端進料)屬於固定催化劑床。然而，通常不應認為由100%程度之惰性材料組成之中間進料屬於固定催化劑床。關於部分催化劑進料之前述百分比適當通常為不小於5%，或不小於10%或不小於20%。

當於新負載固定催化劑床上之根據本發明之方法為丙烯至丙烯醛之雜相催化固定床氣相部分氧化時，在相對低($\geq 80 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 且 $\leq 130 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 或 $\leq 110 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$)於最新固定催化劑床上之丙烯負載之情況下，當首先溫度區A之溫度及溫度區B之溫度均在 290°C 至 380°C 之範圍內且其次溫度區B之溫度(T^B)與溫度區A之溫度(T^A)之差，亦即 $\Delta T^{BA} = T^A - T^B > 0^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 20^{\circ}\text{C}$ 或 $\leq 10^{\circ}\text{C}$ ，或 $> 0^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 5^{\circ}\text{C}$ ，或通常 $> 0^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 3^{\circ}\text{C}$ 時，通常建立推薦為有利之 $T^{\text{最大}A} - T^{\text{最大}B}$ 之差(例如 $\geq 0^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 80^{\circ}\text{C}$ ，通常 $\geq 1^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 70^{\circ}\text{C}$ ，通常 $\geq 2^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 60^{\circ}\text{C}$ ，在許多情況下 $\geq 3^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 50^{\circ}\text{C}$ ，有利地 $\geq 4^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 40^{\circ}\text{C}$ ，較佳地 $\geq 5^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 30^{\circ}\text{C}$ ，或 $\leq 20^{\circ}\text{C}$ ，更佳地 $\geq 5^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 15^{\circ}\text{C}$ ，或其他 $\geq 0^{\circ}\text{C}$

且 $\leq 5^{\circ}\text{C}$)(在此情況下，在本發明之長期操作中溫度區B之溫度必然會增大(較佳不變地)且操作模式a)至c)之至少一者應用於溫度區A之溫度(整個過程較佳以 $T^{\text{最大A}} - T^{\text{最大B}} \geq 0^{\circ}\text{C}$ 之此方式保持))。兩個溫度區A、B之溫度較佳保持在 290°C 至 380°C 之溫度範圍內。

當以增加之於最新固定催化劑床上之丙烯負載($> 130 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ ，或 $\geq 140 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ ，或 $\geq 160 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 且通常為 ≤ 200 或 $\leq 300 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ ，或通常 $\leq 600 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$)實施丙烯至丙烯醛之雜相催化固定床氣相部分氧化時，當首先溫度區A之溫度及溫度區B之溫度均在 290°C 至 380°C 之範圍內且其次溫度區B之溫度(T^{B})與溫度區A之溫度(T^{A})之差，亦即 $\Delta T^{\text{BA}} = T^{\text{B}} - T^{\text{A}} \geq 0^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 50^{\circ}\text{C}$ ，或 $\geq 5^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 45^{\circ}\text{C}$ ，或 $\geq 10^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 40^{\circ}\text{C}$ ，或 $\geq 15^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 30^{\circ}\text{C}$ ，或 $\leq 35^{\circ}\text{C}$ (例如 20°C 或 25°C)時，通常建立於新負載固定催化劑床上推薦為有利之(見上)差 $T^{\text{最大A}} - T^{\text{最大B}}$ (在此情況下，在本發明之長期操作中溫度區A之溫度必然會增大(較佳不變地)且操作模式a)至c)之至少一者應用於溫度區B之溫度(整個過程較佳以 $T^{\text{最大A}} - T^{\text{最大B}} \geq 0^{\circ}\text{C}$ 之此方式保持；較佳為操作模式c)))。兩個溫度區A、B之溫度較佳保持在 290°C 至 380°C 之溫度範圍內。

有利地，在本發明之長期操作過程中(且在最新負載之操作過程中)在本發明之丙烯至丙烯醛之雜相催化固定床氣相部分氧化中溫度區A的溫度(不考慮固定催化劑床之丙烯負載)有利地在 305°C 至 365°C 之較佳範圍內或在 310°C 至 340°C 之更佳範圍內。

在本發明之丙烯至丙烯醛之雜相催化固定床氣相部分氧化中固定催化劑床之丙烯負載因此可為(例如) $\geq 80 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 或 $\geq 90 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 且 $\leq 300 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ ，或 $\leq 600 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ ，或 $\geq 110 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 且 $\leq 280 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ ，或 $\geq 130 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 且 $\leq 260 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ ，或 $\geq 150 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 且 $\leq 240 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ ，或 $\geq 170 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 且 $\leq 220 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ ，或 $\geq 190 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 且 $\leq 200 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 。換言之，另一有用之本發明之固定催化劑床的丙烯負載在 $\geq 120 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 且 $\leq 200 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 或 $\leq 300 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 之範圍內。

較佳根據本發明，在新負載固定催化劑床之操作中溫度區A延伸至 $30 \text{ mol}\%$ 或 $40 \text{ mol}\%$ 至 $80 \text{ mol}\%$ ，或 $50 \text{ mol}\%$ 至 $70 \text{ mol}\%$ ， $60 \text{ mol}\%$ 至 $70 \text{ mol}\%$ 之丙烯之轉化率 C^A 。有利地根據本發明，亦在本發明之丙烯至丙烯醛之雜相催化固定床氣相部分氧化的長期操作過程中，丙烯轉化率 C^A 在前述轉化率範圍之一者內。其趨向於改變以降低長期操作過程中之莫耳百分比。

當於新負載固定催化劑床上之根據本發明之方法為丙烯醛至丙烯酸之雜相催化固定床氣相部分氧化時，在相對低($\geq 60 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 或 $\leq 70 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 且 $\leq 120 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 或 $\leq 100 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$)於最新固定催化劑床上之丙烯醛負載之情況下，當首先溫度區A之溫度及溫度區B之溫度均在 230°C 至 320°C 之範圍內且其次溫度區B之溫度(T^B)與溫度區A之溫度(T^A)之差，亦即 $\Delta T^{BA}=T^A-T^B>0^\circ\text{C}$ 且 $\leq 20^\circ\text{C}$ 或 $\leq 10^\circ\text{C}$ ，或 $>0^\circ\text{C}$ 且 $\leq 5^\circ\text{C}$ ，或通常 $> 0^\circ\text{C}$ 且 $\leq 3^\circ\text{C}$ 時，通常建立推薦為有利

之 $T^{\text{最大A}} - T^{\text{最大B}}$ 之差 (例如 $\geq 0^\circ\text{C}$ 且 $\leq 80^\circ\text{C}$, 通常 $\geq 1^\circ\text{C}$ 且 $\leq 70^\circ\text{C}$, 通常 $\geq 2^\circ\text{C}$ 且 $\leq 60^\circ\text{C}$, 在許多情況下 $\geq 3^\circ\text{C}$ 且 $\leq 50^\circ\text{C}$, 有利地 $\geq 4^\circ\text{C}$ 且 $\leq 40^\circ\text{C}$, 較佳地 $\geq 5^\circ\text{C}$ 且 $\leq 30^\circ\text{C}$, 或 $\leq 20^\circ\text{C}$, 更佳地 $\geq 5^\circ\text{C}$ 且 $\leq 15^\circ\text{C}$, 或其他 $\geq 0^\circ\text{C}$ 且 $\leq 5^\circ\text{C}$) (在此情況下 , 在本發明之長期操作中溫度區 B 之溫度必然會增大 (較佳不變地) 且操作模式 a) 至 c) 之至少一者應用於溫度區 A 之溫度 (整個過程較佳以 $T^{\text{最大A}} - T^{\text{最大B}} \geq 0^\circ\text{C}$ 之此方式保持))。兩個溫度區 A、B 之溫度較佳保持在 230°C 至 320°C 或至 340°C 之溫度範圍內。

當以增加之於最新固定催化劑床上之丙烯醛負載 ($> 120 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$, (但若適當亦甚至為 $> 100 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$) , 或 $130 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$, 或 $\geq 140 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$, 或 $\geq 150 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 且通常 ≤ 175 或 ≤ 200 或 $\leq 300 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$, 或通常 $\leq 600 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$) 實施丙烯醛至丙烯酸之雜相催化固定床氣相部分氧化時 , 當首先溫度區 A 之溫度及溫度區 B 之溫度均在 230°C 至 320°C 或至 340°C 之範圍內且其次溫度區 B 之溫度 (T^{B}) 與溫度區 A 之溫度 (T^{A}) 之差 , 亦即 $\Delta T^{\text{BA}} = T^{\text{B}} - T^{\text{A}} \geq 0^\circ\text{C}$ 且 $\leq 50^\circ\text{C}$, 或 $\geq 5^\circ\text{C}$ 且 $\leq 45^\circ\text{C}$, 或 $\geq 10^\circ\text{C}$ 且 $\leq 40^\circ\text{C}$, 或 $\geq 15^\circ\text{C}$ 且 $\leq 30^\circ\text{C}$, 或 $\leq 35^\circ\text{C}$ (例如 20°C 或 25°C) , 或 $\geq 10^\circ\text{C}$ 且 $\leq 25^\circ\text{C}$, 或 $\leq 20^\circ\text{C}$, 或 $\leq 15^\circ\text{C}$ 時 , 通常建立於新負載固定催化劑床上推薦為有利之 (見上) 差 $T^{\text{最大A}} - T^{\text{最大B}}$ (在此情況下 , 在本發明之長期操作中溫度區 A 之溫度必然會增大 (較佳不變地) 且操作模式 a) 至 c) 之至少一者應用於溫度區 B 之溫度 (整個過程較佳以 $T^{\text{最大A}} - T^{\text{最大B}} \geq 0^\circ\text{C}$ 之此方式保持 ; 較佳為操作模式 c)))。

兩個溫度區 A、B 之溫度較佳保持在 230°C 至 320 或至

340°C之溫度範圍內。

有利地，在本發明之長期操作過程中(且在最新負載之操作過程中)在本發明之丙烯醛至丙烯酸之雜相催化固定床氣相部分氧化中溫度區A的溫度(不考慮固定催化劑床之丙烯醛負載)在250°C至300°C之較佳範圍內或在260°C至280°C之更佳範圍內。

在本發明之雜相催化固定床氣相部分氧化中固定催化劑床之丙烯醛負載因此可為(例如) $\geq 60 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 或 $\geq 70 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 或 $\geq 90 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ ，且通常 $\leq 300 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 或通常 $\leq 600 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ ，或 $\geq 110 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 且 $\leq 280 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ ，或 $\geq 130 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 且 $\leq 260 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ ，或 $\geq 150 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 且 $\leq 240 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ ，或 $\geq 170 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 且 $\leq 220 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ ，或 $\geq 190 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 且 $\leq 200 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 。

換言之，根據本發明，固定催化劑床之丙烯醛負載亦可為 $\geq 90 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 至 $\leq 150 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 或 $\leq 300 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 。

較佳根據本發明，在新負載固定催化劑床之操作中溫度區A延伸至30 mol%或40 mol%至85 mol%，或50 mol%至85 mol%，或60 mol%至85 mol%之丙烯醛之轉化率 C^A 。

有利地根據本發明，亦在本發明之丙烯醛至丙烯酸之雜相催化固定床氣相部分氧化的長期操作過程中，丙烯醛轉化率 C^A 在前述轉化率範圍之一者內。其趨向於改變以降低長期操作過程中之莫耳百分比。

在本發明之丙烯至丙烯醛及丙烯醛至丙烯酸之雜相催化氣相部分氧化兩者中的工作壓力可低於標準壓力(例如0.5

atm至1 atm)或高於標準壓力。通常，該等本發明之部分氧化兩者中之工作壓力均應為1 atm至5 atm、通常1 atm至3 atm之值。通常，該等部分氧化兩者中之工作壓力(反應壓力)不應超過100 atm。

一般而言，在本發明之丙烯至丙烯醛之雜相催化部分氣相氧化中丙烯轉化率 C^B (以反應氣體混合物單次通過固定催化劑床計)應為 ≥ 90 mol%，或 ≥ 92 mol%，或 ≥ 94 mol%。在以本身已知之方式適當選擇固定床催化劑負載之情況下，有價值之產物形成之選擇性(丙烯醛形成與丙烯酸副產物形成之和)應有規律地為 ≥ 80 mol%，或 ≥ 85 mol%，或 ≥ 90 mol%，或 ≥ 92 mol%，或 ≥ 94 mol%，通常 ≥ 95 mol%，或 ≥ 96 mol%或 ≥ 97 mol%。

一般而言，在本發明之丙烯醛至丙烯酸之雜相催化部分氣相氧化中丙烯醛轉化率 C^B (以反應氣體混合物單次通過固定催化劑床計)應為 ≥ 90 mol%，或 ≥ 92 mol%，或 ≥ 94 mol%，或 ≥ 96 mol%，或 ≥ 98 mol%且通常甚至 ≥ 99 mol%及更大。在以本身已知之方式適當選擇固定床催化劑負載之情況下，丙烯酸形成之選擇性應有規律地為 ≥ 80 mol%，或 ≥ 85 mol%，或 ≥ 90 mol%，或 ≥ 92 mol%，或 ≥ 94 mol%，通常 ≥ 95 mol%，或 ≥ 96 mol%或 ≥ 97 mol%。

根據本發明，本發明之丙烯至丙烯醛之部分氧化的反應氣體輸入混合物中 $O_2:C_3H_6$ 之莫耳比率通常應 ≥ 1 。通常，此比率應為 ≤ 3 之值。通常，根據本發明，前述反應之 $O_2:C_3H_6$ 之莫耳比率為 ≥ 1.2 或 ≥ 1.5 且 ≤ 2.0 。

根據本發明，本發明之丙烯醛至丙烯酸之部分氧化的反應氣體輸入混合物中 O_2 ：丙烯醛之莫耳比率通常應 ≥ 0.5 。通常，此比率應為 ≤ 3 之值。通常，根據本發明，前述反應之 O_2 ：丙烯醛之莫耳比率為 ≥ 1.5 且 ≤ 2.0 。

對於本發明之丙烯至丙烯醛及丙烯醛至丙烯酸之雜相催化部分氧化兩者，當產物氣體混合物仍包含(例如高達3體積%)未轉化之分子氧時其為有利的。

本發明之丙烯至丙烯醛之氣相部分氧化的固定催化劑床之有用(新)催化劑(固定床催化劑負載)為其之活性組合物為至少一種包含鉬及/或鎢及該等元素鉍、碲、銻、錫及銅之至少一者之多金屬氧化物的所有彼等催化劑。該等催化劑尤其包括其之活性組合物為至少一種包含Mo、Bi及Fe之多金屬氧化物之彼等催化劑。

該等催化劑尤其為DE-A 199 55176之通式I之多金屬氧化物活性組合物、DE-A 199 48 523之通式I之多金屬氧化物活性組合物、DE-A 101 01 695之通式I、II及III之多金屬氧化物活性組合物、DE-A 199 48 248之通式I、II及III之多金屬氧化物活性組合物及DE-A 199 55 168之通式I、II及III之多金屬氧化物活性組合物以及EP-A 700714中列出之多金屬氧化物活性組合物。

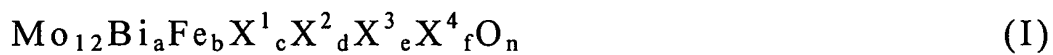
包含Mo、Bi及Fe之多金屬氧化物催化劑亦適用於此丙烯部分氧化之新鮮固定床催化劑負載，該等催化劑揭示於文件08.29.2005之研究揭示內容第497012號、DE-A 100 46 957、DE-A 100 63 162、DE-C 3 338 380、DE-A 199 02

562、EP-A 15 565、DE-C 2 380 765、EP-A 8 074 65、EP-A 27 93 74、DE-A 330 00 44、EP-A 575897、US-A 4438217、DE-A 19855913、WO 98/24746、DE-A 197 46 210(通式II之彼等)、JP-A 91/294239、EP-A 293 224及EP-A 700 714中。此尤其應用於該等文件中之例示性實施例(包括工作實例)中，其中特佳者為研究揭示內容第497012號、EP-A 15 565、EP-A 575 897、DE-A 197 46 210及DE-A 198 55 913之彼等。於本文中尤其強調根據來自EP-A 15 565之實例1c之催化劑且亦強調以相應方式製備但其活性組合物具有組合物 $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{6.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{P}_{0.0065}\text{K}_{0.06}\text{O}_x \cdot 10 \text{SiO}_2$ 之催化劑。亦強調以幾何形狀 $5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 或 $5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ (各為外徑 $\times$ 高度 $\times$ 內徑)之未負載中空圓柱體催化劑存在的具有來自DE-A 198 55 913之序號3之實例(化學計量： $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_3\text{Bi}_{0.6}\text{K}_{0.08}\text{Si}_{1.6}\text{O}_x$)且亦強調根據DE-A 19746210之實例1之未負載多金屬氧化物II催化劑。亦應提及US-A 4438217之多金屬氧化物催化劑。尤其當後者具有尺寸 $5.5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 3.5 \text{ mm}$ ，或 $5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ ，或 $5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ ，或 $6 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ ，或 $7 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ (各為外徑 $\times$ 高度 $\times$ 內徑)之中空圓柱體幾何形狀時，尤為重要。DE-A 101 01 695或WO 02/062737之多金屬氧化物催化劑及幾何形狀同樣適合。

以幾何形狀 $5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 或 $5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ (各為外徑 $\times$ 長度 $\times$ 內徑)存在之未負載中空圓柱體(環形)催化劑的DE-A 10046957之實例1(化學計量： $[\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \cdot 2\text{WO}_3]_{0.5} \cdot$

$[\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.6}\text{Fe}_{2.94}\text{Si}_{1.59}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)亦為適合的，且除了具有適當塗層厚度且塗覆於幾何形狀 5 mm×3 mm×1.5 mm 或 7 mm×3 mm×1.5 mm(各為外徑×長度×內徑)之載體環之環形經塗佈催化劑外，DE-A 10063162之經塗佈催化劑 1、2及 3(化學計量： $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.0}\text{Fe}_3\text{Co}_7\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$)亦為適合的。

多種適用於本發明之丙烯部分氧化為丙烯醛之(最新)固定床催化劑進料之催化劑的多金屬氧化物活性組合物可由通式 I 涵蓋



其中該等變數經各自定義如下：

X^1 為 鎳 及 / 或 鈷，

X^2 為 鉈、鹼金屬及 / 或 鹼土金屬，

X^3 為 鋅、磷、砷、硼、銻、錫、銻、鉛及 / 或 鎢，

X^4 為 矽、鋁、鈦及 / 或 鈳，

a 等於 0.5 至 5，

b 等於 0.01 至 5，較佳 2 至 4，

c 等於 0 至 10，較佳 3 至 10，

d 等於 0 至 2，較佳 0.02 至 2，

e 等於 0 至 8，較佳 0 至 5，

f 等於 0 至 10，且

n 等於 I 中除氧之外的元素之價數及頻率決定之數目。

其可以本身已知之方式獲得(參見，例如，DE-A 4023239)且通常經未稀釋成形以得到球體、環形或圓柱體或以經塗佈催化劑之形式使用之其他，亦即以活性組合物塗佈之預

成形惰性載體。應瞭解其亦可用作粉末形式之催化劑。

大體上，通式I之活性組合物可藉由獲得極均勻、較佳細粉狀乾燥混合物，其中該乾燥混合物具有來自其元素組份之適合來源之對應於其化學計量的組成且在350°C至650°C之溫度下將其煅燒以一簡單方式來製備。可在惰性氣體中或在例如空氣(惰性氣體與氧之混合物)之氧化性氣氛下，且亦可在還原氣氛(例如惰性氣體、 NH_3 、CO及/或 H_2 之混合物)下實現該煅燒。煅燒時間可為數分鐘至數小時且通常隨溫度而減少。多金屬氧化物活性組合物I之元素組份之有用來源為已為氧化物之彼等化合物及/或為可至少在氧存在下藉由加熱轉變為氧化物之彼等化合物。

除氧化物之外，該等有用起始化合物尤其包括鹵化物、硝酸鹽、甲酸鹽、草酸鹽、檸檬酸鹽、乙酸鹽、碳酸鹽、胺錯合物、銨鹽及/或氫氧化物(可分解及/或最遲可於後來煅燒時分解以得到以氣態形式釋放之化合物之諸如 NH_4OH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 NH_4NO_3 、 NH_4CHO_2 、 CH_3COOH 、 $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ 及/或草酸銨的化合物可另外併入均勻乾燥混合物中)。

用於製備多金屬氧化物活性組合物I之起始化合物可以乾燥形式或濕形式均勻混合。當其以乾燥形式混合時，起始化合物有利地用作細粉狀粉末且在混合及可選壓製後經受煅燒。然而，較佳為濕形式之均勻混合。通常，起始化合物以水溶液及/或懸浮液形式彼此混合。當起始物質專有地為溶解形式之元素組份之來源時，尤其均勻之乾燥混

合物係於所述之混合方法中獲得。使用之溶劑較佳為水。隨後，將獲得之含水組合物乾燥，且該乾燥過程較佳藉由在100℃至150℃之出口溫度下噴霧乾燥含水混合物來實現。

通常，通式I之多金屬氧化物活性組合物並非以粉末形式，而是成形為特定催化劑幾何形狀用於本發明之丙烯部分氧化為丙烯醛之(最新)固定床催化劑負載中，且該成形可在最終煅燒之前或之後實現。舉例而言，可由活性組合物或其未煅燒前驅物組合物及/或部分煅燒前驅物組合物之粉末形式，視情況添加輔助劑，例如作為潤滑劑之石墨或硬脂酸及/或成形輔助劑及諸如玻璃微纖維、石綿、碳化矽或鈦酸鉀之增強劑，藉由壓製為所需催化劑幾何形狀(例如藉由製錠或擠壓)來製造未負載催化劑。適合未負載催化劑幾何形狀之實例包括具有2 mm至10 mm之外徑及長度之實心圓柱體或中空圓柱體。在中空圓柱體之情況下，1 mm至3 mm之壁厚為有利的。應瞭解未負載之催化劑亦可具有球形幾何形狀，且球直徑可為2 mm至10 mm。

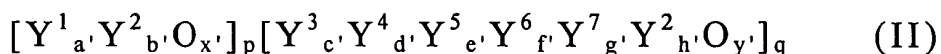
尤其在未負載催化劑之情況下，尤其有利之中空圓柱體幾何為5 mm×3 mm×2 mm(外徑×長度×內徑)。

應瞭解粉狀活性組合物或仍待煅燒及/或部分煅燒之其粉狀前驅物組合物亦可藉由塗覆於預成形惰性催化劑載體來成形。如(例如)DE-A 2909671、EP-A 293859或EP-A 714700所揭示，製造經塗佈催化劑之載體之塗佈通常於一適合可旋轉容器中進行。為塗佈載體，將待塗覆之粉末組

合物有利濕潤且於塗覆後例如藉由熱空氣再次乾燥。塗覆於載體之粉末組合物之塗層厚度有利選定在10 μm至1000 μm之範圍內，較佳在50 μm至500 μm之範圍內且更佳在150 μm至250 μm之範圍內。

有用之載體材料為通常多孔或無孔氧化鋁、二氧化矽、二氧化鈦、二氧化鋯、碳化矽或諸如矽酸鎂或矽酸鋁之矽酸鹽。其通常關於在第一反應階段中根據本發明之方法以其為主之目標反應大體上表現為惰性。儘管優先給定為具有不同表面粗糙度之規則形狀載體，例如球體或中空圓柱體，但載體可具有規則或不規則形狀。使用由其之直徑為1 mm至8 mm、較佳4 mm至5 mm之塊滑石(例如來自CeramTec之塊滑石C220)製成的大體上無孔、表面粗糙化之球形載體為適合的。然而，適合載體亦包括其長度為2 mm至10 mm且其外徑為4 mm至10 mm之圓柱體。在適用作根據本發明之載體之環之情況下，壁厚度通常亦為1 mm至4 mm。根據本發明，待使用之環形載體較佳具有2 mm至6 mm之長度、4 mm至8 mm之外徑及1 mm至2 mm之壁厚度。適用作根據本發明之載體的尤其為幾何形狀7 mm×3 mm×4 mm(外徑×長度×內徑)之環。應瞭解待用於載體表面上之催化活性氧化物組合物之細度應適應所需塗層厚度(參見EP-A 714 700)。

對於本發明之丙烯至丙烯醛之部分氧化的(最新)催化劑，適合多金屬氧化物活性組合物亦為通式II之組合物



其中該等變數經各自定義如下：

Y^1 僅為鉍或鉍及元素碲、銻、錫及銅之至少一者，

Y^2 為鉬或鎢，或鉬及鎢，

Y^3 為鹼金屬、鉈及/或釷，

Y^4 為鹼土金屬、鎳、鈷、銅、錳、鋅、錫、鎘及/或汞，

Y^5 為鐵或鐵及元素鉻及鈾之至少一者，

Y^6 為磷、砷、硼及/或銻，

Y^7 為稀土金屬、鈦、鋳、鈮、鉭、銻、釷、銻、銀、金、
鋁、鎳、鈷、矽、鎳、鉛、鈦及/或鈾，

a' 等於 0.01 至 8，

b' 等於 0.1 至 30，

c' 等於 0 至 4，

d' 等於 0 至 20，

e' 等於 > 0 至 20，

f' 等於 0 至 6，

g' 等於 0 至 15，

h' 等於 8 至 16，

x' 、 y' 等於由 II 中除氧之外的元素之價數及頻率決定之數目，且

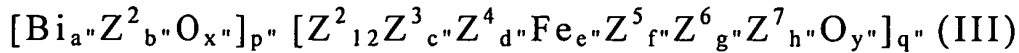
p 、 q 等於其之 p/q 比為 0.1 至 10 之數目，

其包含化學組合物 $Y^1_a Y^2_b O_{x'}$ 之三維區域，該區域因其與其局部環境不同之化學組合物而自其局部環境定界，且其之最大直徑(穿過區域之中心且連接表面(界面)上之兩點之最長線)為 1 nm 至 100 μm ，通常 10 nm 至 500 nm 或 1 μm 至

50 μm 或 25 μm 。

尤其有利之多金屬氧化物組合物II為其中 Y^1 僅為鉍之彼等組合物。

其中，反之優先給定為通式III之彼等組合物



其中該等變數經各自定義如下：

Z^2 為鉬或鎢，或鉬及鎢，

Z^3 為鎳及/或鈷，

Z^4 為鈹、鹼金屬及/或鹼土金屬，

Z^5 為磷、砷、硼、銻、錫、銻及/或鉛，

Z^6 為矽、鋁、鈦及/或鋯，

Z^7 為銅、銀及/或金，

a'' 等於0.1至1，

b'' 等於0.2至2，

c'' 等於3至10，

d'' 等於0.02至2，

e'' 等於0.01至5，較佳0.1至3，

f'' 等於0至5，

g'' 等於0至10，

h'' 等於0至1，

x'' 、 y'' 等於由III中除氧之外的元素之價數及頻率決定之數目，

p'' 、 q'' 等於其之 p''/q'' 比為0.1至5、較佳0.5至2之數目，

且極尤其優先給定為其中 $Z^2_{b''}=(\text{鎢})_{b''}$ 且 $Z^2_{12}=(\text{鉬})_{12}$ 之彼等組

合物 III。

當根據本發明適用於根據本發明適合之多金屬氧化物組合物 II(多金屬氧化物組合物 III)之多金屬氧化物組合物 II(多金屬氧化物組合物 III)的 $[Y^1_a Y^2_b O_x]_p$ ($[Bi_a Z^2_b O_x]_p$) 之總比例之至少 25 mol%(較佳至少 50 mol%且更佳至少 100 mol%)係以化學組合物 $Y^1_a Y^2_b O_x$ $[Bi_a Z^2_b O_x]$ 之三維區域之形式時，其亦為有利的，其中該區域因其與其局部環境不同之化學組合物而自其局部環境定界，且其之最大直徑在 1 nm 至 100 μ m 之範圍內。

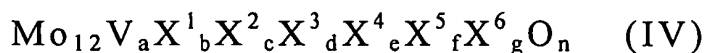
關於成形，關於多金屬氧化物組合物 I 催化劑所做之陳述適用於多金屬氧化物組合物 II 催化劑。

多金屬氧化物組合物 II 活性組合物之製備描述於(例如)EP-A 575 897 中及亦 DE-A 198 55 913 中。

以上推薦之惰性載體材料亦適用作(其中)用於稀釋及/或定界相應固定催化劑床之惰性材料，或因此作為保護性初步床。

關於本發明之丙烯醛至丙烯酸之部分氧化的(最新)催化劑，有用之活性組合物大體上為包含 Mo 及 V 之所有多金屬氧化物活性組合物，例如 DE-A 100 46 928 之彼等活性組合物。

例如 DE-A 198 15 28 之彼等活性組合物之其多者可由通式 IV 涵蓋



其中該等變數經各自定義如下：

X^1 為 W、Nb、Ta、Cr 及 / 或 Ce，

X^2 為 Cu、Ni、Co、Fe、Mn 及 / 或 Zn，

X^3 為 Sb 及 / 或 Bi，

X^4 為一或多種鹼金屬，

X^5 為一或多種鹼土金屬，

X^6 為 Si、Al、Ti 及 / 或 Zr，

a 等於 1 至 6，

b 等於 0.2 至 4，

c 等於 0.5 至 18，

d 等於 0 至 40，

e 等於 0 至 2，

f 等於 0 至 4，

g 等於 0 至 40，且

n 等於由 IV 中除氧之外的元素之價數及頻率決定之數目。

在活性多金屬氧化物 IV 中根據本發明較佳之實施例為由
通式 IV 之變數之以下定義涵蓋的彼等：

X^1 為 W、Nb 及 / 或 Cr，

X^2 為 Cu、Ni、Co 及 / 或 Fe，

X^3 為 Sb，

X^4 為 Na 及 / 或 K，

X^5 為 Ca、Sr 及 / 或 Ba，

X^6 為 Si、Al 及 / 或 Ti，

a 等於 1.5 至 5，

b 等於 0.5 至 2，

c 等於 0.5 至 3，

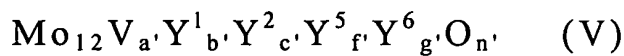
d 等於 0 至 2，

e 等於 0 至 0.2，

f 等於 0 至 1，且

n 等於由 IV 中除氧之外的元素之價數及頻率決定之數目。

然而，根據本發明極尤其較佳之多金屬氧化物 IV 為通式 V 之彼等多金屬氧化物



其中

Y^1 為 W 及 / 或 Nb，

Y^2 為 Cu 及 / 或 Ni，

Y^5 為 Ca 及 / 或 Sr，

Y^6 為 Si 及 / 或 Al，

a' 等於 2 至 4，

b' 等於 1 至 1.5，

c' 等於 1 至 3，

f' 等於 0 至 0.5，

g' 等於 0 至 8，且

n' 等於由 V 中除氧之外的元素之價數及頻率決定之數目。

根據本發明適合之多金屬氧化物活性組合物 (IV) 可以例如 DE-A 4335973 中或 EP-A 714700 中揭示之本身已知之方式獲得。

大體上，適用於本發明之丙烯醛部分氧化為丙烯酸之最新固定床催化劑負載的催化劑的多金屬氧化物活性組合

物，尤其通式IV之彼等活性組合物，可藉由獲得極均勻、較佳細粉狀乾燥混合物以一簡單方式來製備，其中該乾燥混合物具有來自其元素組份之適合來源之對應於其化學計量的組成且在350°C至600°C之溫度下將其煅燒。該煅燒可在惰性氣體中或在例如空氣(惰性氣體與氧之混合物)之氧化性氣氛下，且亦可在還原氣氛(例如惰性氣體與諸如H₂、NH₃、CO、甲烷及/或丙烯醛之混合物或提及之該等還原氣體自身)下實現。煅燒時間可為數分鐘至數小時且通常隨溫度而減少。多金屬氧化物活性組合物IV之元素組份之有用來源包括已為氧化物之彼等化合物及/或可至少在氧存在下藉由加熱轉變為氧化物之彼等化合物。

用於製備多金屬氧化物組合物IV之起始化合物可以乾燥形式或濕形式均勻混合。當其以乾燥形式混合時，起始化合物有利地用作細粉狀粉末且在混合及可選壓製後經受煅燒。然而，優先給定為濕形式之均勻混合。

此通常藉由將以水溶液及/或懸浮液之形式之起始化合物混合來進行。當起始物質專有地為溶解形式之元素組份之來源時，尤其均勻之乾燥混合物係於所述之混合方法中獲得。使用之溶劑較佳為水。隨後，將獲得之含水組合物乾燥，且該乾燥過程較佳藉由在100°C至150°C之出口溫度下噴霧乾燥含水混合物來實現。

所得多金屬氧化物活性組合物、尤其通式IV之彼等活性組合物，通常並非以粉末形式，而是成形為特定催化劑幾何形狀用於本發明之丙烯醛至丙烯酸之部分氧化的(最新)

固定床催化劑負載中，且該成形可在最終煅燒之前或之後實現。舉例而言，可由活性組合物或其未煅燒前驅物組合物之粉末形式，視情況添加輔助劑，例如作為潤滑劑之石墨或硬脂酸及/或成形輔助劑及諸如玻璃微纖維、石棉、碳化矽或鈦酸鉀之增強劑，藉由壓製為所需催化劑幾何形狀(例如藉由製錠或擠壓)來製造未負載催化劑。適合未負載催化劑幾何形狀之實例為具有2 mm至10 mm之外徑及長度之實心圓柱體或中空圓柱體。在中空圓柱體之情況下，1 mm至3 mm之壁厚為有利的。應瞭解未負載之催化劑亦可具有球形幾何形狀，且球直徑可為2 mm至10 mm。

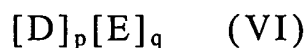
應瞭解粉狀活性組合物或仍待煅燒之其粉狀前驅物組合物亦可藉由塗覆於預成形惰性催化劑載體來成形。如(例如)DE-A 29 09 671、EP-A 293 859或EP-A 714 700所揭示，製造經塗佈催化劑之載體之塗佈通常於一適合可旋轉容器中進行。

為塗佈載體，將待塗覆之粉末組合物適當濕潤且於塗覆後例如藉由熱空氣再次乾燥。塗覆於載體之粉末組合物之塗層厚度有利選定在10 μm 至1000 μm 之範圍內，較佳在50 μm 至500 μm 之範圍內且更佳在150 μm 至250 μm 之範圍內。

有用之載體材料為通常多孔或無孔氧化鋁、二氧化矽、二氧化鈦、二氧化鋯、碳化矽或諸如矽酸鎂或矽酸鋁之矽酸鹽。儘管優先給定為具有不同表面粗糙度之規則形狀載體，例如具有一砂層之球體或中空圓柱體，但載體可具有

規則或不規則形狀。使用由其之直徑為1 mm至8 mm、較佳4 mm至5 mm之塊滑石(例如來自CeramTec之塊滑石C220)製成的大體上無孔、表面粗糙化之球形載體為適合的。然而，適合載體亦包括其長度為2 mm至10 mm且其外徑為4 mm至10 mm之圓柱體。在作為載體之環之情況下，壁厚度通常亦為1 mm至4 mm。優先待使用之環形載體較佳具有2 mm至6 mm之長度、4 mm至8 mm之外徑及1 mm至2 mm之壁厚度。適合載體亦尤其為幾何形狀7 mm×3 mm×4 mm(外徑×長度×內徑)之環。應瞭解待用於載體表面上之催化活性氧化物組合物之細度適應所需塗層厚度(參見EP-A 714 700)。

待用於本發明之丙烯醛部分氧化為丙烯酸之(最新)固定床催化劑負載的催化劑的有利多金屬氧化物活性組合物亦為通式VI之組合物



其中該等變數經各自定義如下：

D為 $\text{Mo}_{12}\text{V}_a\text{Z}^1_b\text{Z}^2_c\text{Z}^3_d\text{Z}^4_e\text{Z}^5_f\text{Z}^6_g\text{O}_x$ ，

E為 $\text{Z}^7_{12}\text{Cu}_h\text{H}_i\text{O}_y$ ，

Z^1 為 W、Nb、Ta、Cr及/或Ce，

Z^2 為 Cu、Ni、Co、Fe、Mn及/或Zn，

Z^3 為 Sb及/或Bi，

Z^4 為 Li、Na、K、Rb、Cs及/或H，

Z^5 為 Mg、Ca、Sr及/或Ba，

Z^6 為 Si、Al、Ti及/或Zr，

Z^7 為 Mo、W、V、Nb 及 / 或 Ta，較佳 Mo 及 / 或 W，

a'' 等於 1 至 8，

b'' 等於 0.2 至 5，

c'' 等於 0 至 23，

d'' 等於 0 至 50，

e'' 等於 0 至 2，

f'' 等於 0 至 5，

g'' 等於 0 至 50，

h'' 等於 4 至 30，

i'' 等於 0 至 20，且

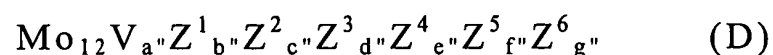
x'' 、 y'' 等於由 VI 中除氧之外的元素之價數及頻率決定之數目，且

p 、 q 等於其之 p/q 比為 160:1 至 1:1 之除零之外的數目，

且其可藉由以下步驟獲得：分別預成型細粉形式之多金屬氧化物組合物 E(起始組合物 1)，



且隨後將該預成型固體起始組合物 1 併入水溶液、含水懸浮液或元素 Mo、V、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 、 Z^6 之來源之細粉乾燥混合物中，其中該乾燥混合物包含所需 $p:q$ 比率之以化學計量 D 之前述元素(起始化合物 2)，



將可形成之含水混合物乾燥，且在於 250℃ 至 600℃ 之溫度下乾燥之前或之後煅燒所得乾燥前驅物組合物以得到所需催化劑幾何形狀。

優先給定為其中預成型固體起始組合物1在 $<70^{\circ}\text{C}$ 之溫度下併入含水起始組合物2中之彼等多金屬氧化物組合物VI。對製備多金屬氧化物組合物VI催化劑之詳細描述存在於(例如)EP-A 668 104、DE-A 197 36 105、DE-A 100 46 928、DE-A 197 40 493及DE-A 195 28 646。

關於成形，關於多金屬氧化物組合物IV催化劑所做之陳述適用於多金屬氧化物組合物VI催化劑。

另外適用作本發明之丙烯醛至丙烯酸之部分氧化的固定催化劑床之(最新)催化劑之多金屬氧化物組合物的為DE-A 198 15 281之彼等多金屬氧化物組合物，尤其來自此文件之所有例示性實施例。關於成形，適用與前述相同者。

尤其適用於丙烯醛至丙烯酸之部分氧化的根據本發明之方法之(最新)固定床催化劑負載的催化劑為具有27重量%之活性組合物含量及 $230\text{ }\mu\text{m}$ 之塗層厚度之來自DE-A 4442346的經塗佈催化劑S1(化學計量： $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_n$)及S7(化學計量： $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Cu}_{1.6}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_n$)、具有20重量%之活性組合物含量的來自DE-A 100 46 928之製備實例5之經塗佈催化劑(化學計量： $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_n$)、(除非)正如塗覆於幾何形狀 $7\text{ mm}\times 3\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ (外徑 $\times$ 長度 $\times$ 內徑)之載體環上之第二反應階段之前述經塗佈催化劑，具有20重量%之活性組合物含量(以經塗佈催化劑之總質量計)之根據來自DE-A 198 15 281的實例1至5之經塗佈催化劑，及亦具有化學計量 $(\text{Mo}_{10.4}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{O}_x)(\text{CuMo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_4)_{1.6}$ 且根據DE-A 19736105製備之兩相活性組合物及塗覆於前述 7 mm

×3 mm×4 mm載體上之20重量%之活性組合物含量的經塗佈催化劑。

然而，當每件事物保持且僅載體幾何形狀變為5 mm×3 mm×1.5 mm(外徑×長度×內徑)時，用於本發明之丙烯醛部分氧化為丙烯酸之以上推薦的(最新)催化劑亦適用於此反應。另外，提及之多金屬氧化物亦可以相應未負載催化劑環之形式用作此部分氧化之催化劑。

大體上，在本發明之丙烯至丙烯醛之部分氧化中反應氣體混合物之流動方向中(最新)固定催化劑床之體積-比活性可在流動路徑之長度上(亦即在固定催化劑床之長度上)為恆定的，或有利增大至少一次(連續地或突然地或階段地)。當活性組合物在反應氣體混合物之流動路徑(亦即在最新固定催化劑床之內)之長度上不改變時，其為有利的。本發明之丙烯至丙烯醛之雜相催化氣相部分氧化的(最新)固定催化劑床在以下會被稱作固定催化劑床1或固定床催化劑負載1。以一相應方式，伴隨之反應氣體混合物會被稱作反應氣體混合物1或反應氣體輸入混合物1。

根據本發明，當固定床催化劑負載1由至少兩個空間連續之固定床催化劑負載區組成時，其為有利的，其中在一固定床催化劑負載區內體積-比活性大體上恆定且在自一固定床催化劑負載區轉移入在反應氣體混合物1之流動方向中之另一固定床催化劑負載區時急劇增大。

一固定床催化劑負載區之體積比(亦即相對於特定床體積之單位標準化)活性隨後可藉由起始自基本量之以均一

方式製備之成形催化劑體(其床對應於最大可實現體積比活性)且以成形體(成形稀釋體)將其均勻稀釋於特定固定床催化劑負載區中而以一大體上恆定之方式於固定床催化劑負載區上進行調節，其中該等成形體對於雜相催化部分氣相氧化大體上表現為惰性。選定之成形稀釋體之比例愈高，則特定體積之床中存在之活性組合物之量及催化劑活性愈小。用於該等惰性成形稀釋體之有用材料大體上為適用作根據本發明適合之經塗佈催化劑之載體材料的所有彼等材料。

有用之該等材料包括(例如)多孔或無孔氧化鋁、二氧化矽、二氧化鈦、二氧化鋯、碳化矽、諸如矽酸鎂或矽酸鋁之矽酸鹽或已提及之塊滑石(例如來自CeramTec之塊滑石C 220)。

該等惰性成形稀釋體之幾何形狀可大體上如所需。換言之，其可為(例如)球體、多角形、實心圓柱體否則為環。根據本發明，選定之該等惰性成形稀釋體較佳應為其之幾何形狀對應於待以稀釋體稀釋之成形催化劑體之幾何形狀的彼等成形稀釋體。

根據本發明，如已陳述，當使用之活性組合物之化學組成不隨整個固定床催化劑負載 I 改變時，其為有利的。換言之，儘管用於單一成形催化劑體之活性組合物可為包含元素Mo、Fe及Bi之不同多金屬氧化物之混合物，但同一混合物因而不得不用於固定床催化劑負載 I 之所有成形催化劑體。

例如，藉由以高比例之以一類型之成形催化劑體為主的惰性成形稀釋體於一第一固定床催化劑負載區中開始床，且隨後於流動方向中逐區減小此成形稀釋體之比例，在反應氣體混合物1之流動方向中之固定床催化劑負載上逐區(尤其有利)增大之體積比活性因此可以一簡單方式實現。

然而，例如，藉由在經塗佈成形催化劑體之幾何形狀及活性組合物類型不變之情況下逐區增加塗覆於載體上之活性組合物層的厚度，或於具有相同幾何形狀但具有不同重量比例之活性組合物之經塗佈催化劑之混合物中，藉由逐區增大具有更高活性組合物含量之成形催化劑體之比例，根據本發明有利之此體積比活性之逐區增大亦為可能的。或者，活性組合物自身可藉由(例如)將諸如硬燒矽石之惰性稀釋材料併入待煅燒之起始化合物之乾燥混合物中而於活性組合物製備之過程中稀釋。添加不同量之稀釋材料自動產生不同活性。添加之稀釋材料愈多，所得活性會愈低。例如在未負載催化劑之混合物及經塗佈催化劑之情況下(具有相同活性組合物)，藉由以適當方式改變混合比率亦可達成類似效果。體積比活性之變化亦可藉由使用具有不同本體密度之催化劑幾何形狀來達成(例如，在具有不同幾何形狀之相同活性組合物之未負載催化劑的情況下)。當然亦可能組合使用描述之變體。

當然亦可能使用具有化學上不同活性組合物之催化劑之混合物，且因此此不同組合物對於固定床催化劑負載1具有不同活性。該等混合物可繼而逐區改變其組合物及/或

以不同量之惰性成形稀釋體稀釋以使得反應氣體混合物之流動方向中之體積比活性逐區增大。

固定床催化劑負載1之上游及/或下游可安置專有地由惰性材料組成之床(例如僅成形稀釋體)(在此文件中，為術語學目的，其不包括於固定床催化劑負載1中，因為其不包含具有多金屬氧化物活性組合物之任何成形體)。用於惰性床之成形稀釋體可具有與固定床催化劑負載1中使用之成形催化劑體相同之幾何形狀。然而，用於惰性床之成形稀釋體之幾何形狀亦可不同於前述成形催化劑體之幾何形狀(例如，球形而非環形)。

用於該等惰性床之成形體通常具有環形幾何形狀 $7\text{ mm} \times 7\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 或 $7\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ (在每一情況下外徑 $\times$ 長度 $\times$ 內徑) 或具有直徑 $d=4\text{--}5\text{ mm}$ 之球形幾何形狀。在根據本發明之方法中溫度區A及B亦可延伸至惰性床。根據本發明，當溫度區A或溫度區B均不覆蓋三個以上之固定床催化劑負載區時為有利的(根據本發明，至少一固定床催化劑負載區有利地由兩個溫度區覆蓋)。

根據本發明，當整個固定床催化劑負載包含不多於五個、適當不多於四個或三個固定床催化劑負載區時為尤其較佳的。

根據本發明，在固定床催化劑負載1自一固定床催化劑負載區至另一固定床催化劑負載區(在反應氣體混合物1之流動方向中)轉移時，體積比活性組合物(亦即一均勻床體積中存在之多金屬氧化物活性組合物之重量)應(在於整個

固定床催化劑負載1之上之均勻活性組合物之情況下)適當增加至少5重量%，較佳至少10重量%(此在於整個固定床催化劑負載1之上之均勻成形催化劑體之情況下尤其適用)。一般而言，在關於丙烯至丙烯醛之雜相催化部分氧化之根據本發明之方法中此增加不應大於50重量%，通常不大於40重量%。根據本發明，在於整個固定床催化劑負載1之上之均勻活性組合物之情況下，具有最低體積比活性之固定床催化劑負載區之體積比活性組合物與具有最高體積比活性之固定床催化劑負載區之體積比活性組合物的差有利地亦不應大於50重量%，較佳不大於40重量%，且通常不大於30重量%。

在丙烯至丙烯醛之雜相催化部分氧化之根據本發明之方法中，固定床催化劑負載1通常應僅由兩個固定床催化劑負載區組成。

根據本發明，優先給定為在反應氣體混合物1之流動方向中固定床催化劑負載1的最後固定床催化劑負載區未經稀釋。換言之，其較佳專有地由成形催化劑體組成。若需要，則其亦可由一其之體積比活性例如藉由以惰性材料稀釋降低例如10%之成形催化劑體的床組成。

當用於丙烯至丙烯醛之雜相催化部分氧化之固定床催化劑負載1僅由兩個固定床催化劑負載區組成時，當具有最高體積比活性之固定床催化劑負載區未凸入溫度區A中時(尤其當溫度區A及溫度區B中之加熱藉由一在任何情況下於反應器上方檢視與反應氣體混合物逆流流動之流動熱載

體實現時)，根據本發明其通常為有利的。換言之，具有較低體積比活性之固定床催化劑負載區應有利凸入溫度區B中且具有較高體積比活性之固定床催化劑負載區應開始且結束於溫度區B中(亦即其開始超過自溫度區A至溫度區B之過渡)。

然而，尤其當以在100 l (STP)/l·h至160 l (STP)/l·h之範圍內之丙烯裝載固定床催化劑負載1及/或額外使用以反應氣體輸入混合物1計高達50體積%之作為惰性稀釋氣體之丙烷時，已發現其適當容許具有最高體積比活性之固定床催化劑負載凸入溫度區A中。在鹽浴及反應氣體混合物之逆流模式(於反應器上方檢視)之情況下，此為尤其正確的。

當固定床催化劑負載1僅由三個固定床催化劑負載區組成時，當具有較高體積比活性之固定床催化劑負載區未凸入溫度區A中而開始且結束於溫度區B中時，亦即其開始超過自溫度區A至溫度區B之過渡(尤其當溫度區A中及溫度區B中之加熱藉由一在任何情況下與反應氣體混合物逆流流動之流動熱載體實現時)，根據本發明其通常為同樣有利的。換言之，在此情況下具有第二高之體積比活性之固定床催化劑負載區通常應凸入溫度區A及溫度區B中。

當固定床催化劑負載1由四個固定床催化劑負載區組成時，當具有第三最高體積比活性之固定床催化劑負載區凸入溫度區A及溫度區B中時(尤其當溫度區A及溫度區B中之加熱藉由一在任何情況下與反應氣體混合物逆流流動之流

動熱載體實現時)，根據本發明其通常為有利的。

在反應氣體混合物1與溫度區A及溫度區B中之熱載體順流流動之情況下，在根據本發明之方法中當在固定床催化劑負載1內具有最高體積比活性之固定床催化劑負載區凸入溫度區A中時，其可為有利的。

通常，固定床催化劑負載1之兩個固定床催化劑負載區之間的體積比活性可藉由在相同邊界條件下(較佳預期方法之條件)，於相同長度之固定床催化劑負載上傳輸包含丙烯之相同反應氣體混合物，以一簡單方式用實驗方法來區分，但在任何情況下各自根據特定固定床催化劑負載區之組合物。轉化之更高丙烯量指示更高體積比活性。

當固定床催化劑負載1之總長度為 L^1 時，若在 $X^1 \pm L^1 \frac{4}{100}$ 區域內或在 $X^1 \pm L^1 \frac{3}{100}$ 區域內或在 $X^1 \pm L^1 \frac{2}{100}$ 區域內不存在自一固定床催化劑負載區至另一固定床催化劑負載區之過渡，其中X為在自溫度區A至溫度區B之過渡之固定床催化劑負載1內的場所(位置)，則根據本發明其為有利的。

根據本發明優先給定為在反應氣體混合物1之流動方向中經如下結構化之根據本發明之方法中的固定床催化劑負載1。

首先，固定床催化劑負載1、成形催化劑體與成形稀釋體(兩者較佳具有大體上相同之幾何形狀)之均質混合物之總長度之每一者達10%至60%、較佳10%至50%、更佳20%至40%且最佳25%至35%之長度(亦即，例如，達0.70 m至1.50 m、較佳0.90 m至1.20 m之長度)，其中成形稀釋體之

重量比例(成形催化劑體之密度與成形稀釋體之密度通常僅些微不同)通常為5重量%至40重量%，或10重量%至40重量%，或20重量%至40重量%，或25重量%至35重量%。根據本發明，此固定床催化劑負載1之第一區藉由一僅經(比在第一區中)更微小程度稀釋之成形催化劑體之床，或最佳一亦已用於第一區中之相同成形催化劑體之未伴隨(未稀釋)床有利地接至固定床催化劑負載1之長度之末端(亦即，例如，至1.00 m(或1.40 m)至3.00 m、較佳2.00 m至3.00 m之長度)。當用於固定床催化劑負載1中之成形催化劑體為未負載催化劑環或塗佈催化劑環(尤其在此文件中較佳指定之彼等催化劑環)時，前述尤其適用。為前述結構化之目的，根據本發明之方法中之成形催化劑體及成形稀釋體兩者有利地大體上具有環幾何形狀5 mm×3 mm×2 mm(外徑×長度×內徑)。

當使用其之活性組合物含量比在固定床催化劑負載1之末端使用之任何成形經塗佈催化劑體的活性組合物含量低2重量%至15重量%之成形經塗佈催化劑體替代惰性成形稀釋體時，前述亦適用。

其之長度以固定床催化劑負載1之長度計適當為5%至20%的純惰性材料床通常在反應氣體混合物之流動方向中在固定床催化劑負載1之前。其通常用作一反應氣體混合物1之加熱區。

根據本發明，在前述固定床催化劑負載1中具有較低體積比活性之固定床催化劑負載區隨後有利延伸入溫度區B

中其長度之5%至20%，通常5%至15%。

適當根據本發明，溫度區A亦延伸至一(若適當)用於固定床催化劑負載1之惰性材料之初步床。

大體上，在本發明之丙烯醛至丙烯酸之部分氧化中反應氣體混合物之流動方向中(最新)固定催化劑床之體積-比活性可在流動路徑之長度上(亦即在固定催化劑床之長度上)為恆定的，或有利增大至少一次(連續地或突然地或階段地)。當活性組合物在反應氣體混合物之流動路徑(亦即在最新固定催化劑床之內)之長度上不改變時，其為有利的。本發明之丙烯醛至丙烯酸之雜相催化氣相部分氧化的(最新)固定催化劑床在以下會被稱作固定催化劑床2或固定床催化劑負載2。以一相應方式，伴隨之反應氣體混合物被稱作反應氣體混合物2或反應氣體輸入混合物2。

根據本發明，當固定床催化劑負載2由至少兩個空間連續之固定床催化劑負載區組成時，其為有利的，其中在一固定床催化劑負載區內體積-比活性大體上恆定且在自一固定床催化劑負載區轉移入在反應氣體混合物2之流動方向中之另一固定床催化劑負載區時急劇增大。

一固定床催化劑負載區之體積比(亦即相對於特定床體積之單位標準化)活性隨後可藉由起始自基本量之以均一方式製備之成形催化劑體(其床對應於最大可實現體積比活性)且以成形體(成形稀釋體)將其均勻稀釋於特定固定床催化劑負載區中而以一大體上恆定之方式於固定床催化劑負載區上進行調節，其中該等成形體對於雜相催化部分氣

相氧化大體上表現為惰性。選定之成形稀釋體之比例愈高，則特定體積之床中存在之活性組合物之量及催化劑活性愈小。用於該等惰性成形稀釋體之有用材料大體上為適用作根據本發明適合之經塗佈催化劑之載體材料的所有彼等材料。

有用之該等材料包括(例如)多孔或無孔氧化鋁、二氧化矽、二氧化鈦、二氧化鋯、碳化矽、諸如矽酸鎂或矽酸鋁之矽酸鹽或已提及之塊滑石(例如來自CeramTec之塊滑石C 220)。

該等惰性成形稀釋體之幾何形狀可大體上如所需。換言之，其可為(例如)球體、多角形、實心圓柱體或其他環。根據本發明，選定之該等惰性成形稀釋體較佳應為其之幾何形狀對應於待以稀釋體稀釋之成形催化劑體之幾何形狀的彼等成形稀釋體。

根據本發明，如已陳述，當使用之活性組合物之化學組成不隨整個固定床催化劑負載2改變時，其為有利的。換言之，儘管用於單一成形催化劑體之活性組合物可為例如包含元素Mo及V之不同多金屬氧化物之混合物，但同一混合物因而不得不用於固定床催化劑負載2之所有成形催化劑體。

例如，藉由以高比例之以一類型之成形催化劑體為主之惰性成形稀釋體於一第一固定床催化劑負載區中開始床，且隨後於流動方向中逐區減小此成形稀釋體之比例，在反應氣體混合物2之流動方向中之固定床催化劑負載2上逐區

(尤其有利)增大之體積比活性因此可關於本發明之方法以一簡單方式實現。

然而，例如，藉由在經塗佈成形催化劑體之幾何形狀及活性組合物類型不變之情況下逐區增加塗覆於載體上之活性組合物層的厚度，或於具有相同幾何形狀但具有不同重量比例之活性組合物之經塗佈催化劑之混合物中，藉由逐區增大具有更高活性組合物含量之成形催化劑體之比例，根據本發明有利之此體積比活性之逐區增大亦為可能的。或者，活性組合物自身可藉由(例如)將諸如硬燒矽石之惰性稀釋材料併入待煅燒之起始化合物之乾燥混合物中而於活性組合物製備之過程中稀釋。添加不同量之稀釋材料自動產生不同活性。添加之稀釋材料愈多，所得活性會愈低。例如在未負載催化劑之混合物及經塗佈催化劑之情況下(具有相同活性組合物)，藉由以適當方式改變混合比率亦可達成類似效果。體積比活性之變化亦可藉由使用具有不同本體密度之催化劑幾何形狀來達成(例如，在具有不同幾何形狀之相同活性組合物之未負載催化劑的情況下)。當然亦可能組合使用描述之變體。

當然亦可能使用具有化學上不同活性組合物之催化劑之混合物，且因此此不同組合物對於固定床催化劑負載²具有不同活性。該等混合物可反之逐區改變其組成及/或以不同量之惰性成形稀釋體稀釋。

固定床催化劑負載²之上游及/或下游可安置專有地由惰性材料組成之床(例如僅成形稀釋體)(在此層中，為術語學

目的，其不包括於固定床催化劑負載2中，因為其不包含具有多金屬氧化物活性組合物之任何成形體)。用於惰性床之成形稀釋體可具有與固定床催化劑負載2中使用之成形稀釋體相同之幾何形狀。然而，用於惰性床之成形稀釋體之幾何形狀亦可不同於前述成形催化劑體之幾何形狀(例如，球形而非環形)。

用於該等惰性床之成形體通常具有環形幾何形狀 $7\text{ mm} \times 7\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 或 $7\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ (在每一情況下外徑 $\times$ 長度 $\times$ 內徑) 或具有直徑 $d=4-5\text{ mm}$ 之球形幾何形狀。在根據本發明之方法中溫度區A及B亦可延伸至惰性床。根據本發明，當溫度區A或溫度區B均不覆蓋三個以上之固定床催化劑負載區時為有利的(根據本發明，至少一固定床催化劑負載區有利地由兩個溫度區覆蓋)。

根據本發明，當整個固定床催化劑負載2包含不多於五個、適當不多於四個或三個固定床催化劑負載區時為尤其較佳的。

根據本發明，在自一固定床催化劑負載區至另一固定床催化劑負載區(在反應氣體混合物2之流動方向中)轉移時，體積比活性組合物(亦即一均勻床體積中存在之多金屬氧化物活性組合物之重量)應(在於整個固定床催化劑負載2之上之均勻活性組合物之情況下)適當增加至少5重量%，較佳至少10重量%(此在於整個固定床催化劑負載2之上之均勻成形催化劑體之情況下尤其適用)。一般而言，在關於丙烯醛至丙烯酸之雜相催化部分氧化之根據本發明之方法

中此增加不應大於50重量%，通常不大於40重量%。根據本發明，在於整個固定床催化劑負載2之上之均勻活性組合物之情況下，具有最低體積比活性之固定床催化劑負載區之體積比活性組合物與具有最高體積比活性之固定床催化劑負載區之體積比活性組合物的差有利地亦不應大於50重量%，較佳不大於40重量%，且更佳不大於30重量%。

在丙烯醛至丙烯酸之雜相催化部分氧化之根據本發明的方法中，固定床催化劑負載2通常應僅由兩個固定床催化劑負載區組成。

較佳根據本發明，在反應氣體混合物2之流動方向中固定床催化劑負載2之最後固定床催化劑負載區未經稀釋。換言之，其較佳專有地由成形催化劑體組成。若需要，則其亦可由一其之體積比活性例如藉由以惰性材料稀釋降低例如10%之成形催化劑體的床組成。

當用於丙烯醛至丙烯酸之雜相催化部分氧化之固定床催化劑負載2僅由兩個固定床催化劑負載區組成時，當具有最高體積比活性之固定床催化劑負載區凸入溫度區A中時(尤其當溫度區A及溫度區B中之加熱藉由一在任何情況下(於反應器上方檢視)與反應氣體混合物2逆流流動之流動熱載體實現時)，根據本發明其通常為有利的。

當固定床催化劑負載2僅由三個固定床催化劑負載區組成時，當具有最高體積比活性之固定床催化劑負載區凸入溫度區A中時(尤其當溫度區A及溫度區B中之加熱係藉由一在各情況下與反應氣體混合物2逆流流動之流動熱載體

實現時)，根據本發明其通常為同樣有利的。

當固定床催化劑負載2由四個固定床催化劑負載區組成時，當具有第二高之體積比活性之固定床催化劑負載區凸入溫度區A及溫度區B中時(尤其當溫度區A及溫度區B中之加熱係藉由一在各情況下與反應氣體混合物2逆流流動之流動熱載體實現時)，根據本發明其通常為有利的。

在反應氣體混合物2與熱載體在溫度區A及溫度區B中同向流動之情況下，當在固定床催化劑負載2內具有最高體積比活性之固定床催化劑負載區未凸入溫度區A中而僅使其之開端超過自溫度區A至溫度區B之過渡時，根據本發明其可為有利的。

固定床催化劑負載2之兩個固定床催化劑負載區之間的體積比活性可藉由在相同邊界條件下(較佳係預期方法之條件)，於相同長度之固定床催化劑負載上傳輸包含丙烯醛之相同反應氣體混合物，而以一簡單方式用實驗方法來區分，但在任何情況下各自根據特定固定床催化劑負載區之組合物。較高的丙烯醛轉化量指示較高的體積比活性。

當固定床催化劑負載2之總長度為 L^2 時，若在 $X^2 \pm L^2 \frac{4}{100}$ 區域內或在 $X^2 \pm L^2 \frac{3}{100}$ 區域內或在 $X^2 \pm L^2 \frac{2}{100}$ 區域內不存在自一固定床催化劑負載區至另一固定床催化劑負載區之過渡，其中X為在自溫度區A過渡至溫度區B之固定床催化劑負載2內的場所，則根據本發明其為有利的。

較佳根據本發明，在根據本發明之方法中之固定床催化劑負載2如下在反應氣體混合物2之流動方向中經結構化。

首先，固定床催化劑負載2、成形催化劑體與成形稀釋體(兩者較佳具有大體上相同之幾何形狀)之均質混合物或兩個(具有減小稀釋度)連續均質混合物之總長度之每一者達10%至60%、較佳10%至50%、更佳20%至40%且最佳25%至35%之長度(亦即，例如，達0.70 m至1.50 m、較佳0.90 m至1.20 m之長度)，其中成形稀釋體之比例為使得體積比活性組合物以僅由成形催化劑體組成之床計降低10重量%至50重量%、較佳20重量%至45重量%且最佳25重量%至35重量%。根據本發明，該等固定床催化劑負載2之此第一區或前兩個區藉由一僅經(比在第一區中或前兩個區中)更微小程度稀釋之成形催化劑體之床，或最佳一亦已用於第一區中之相同成形催化劑體之未伴隨床隨後有利地接至固定床催化劑負載2之長度之末端(亦即，例如，至1.00 m(或1.50 m)至3.50 m、較佳2.00 m至3.00 m之長度)。

尤其當用於固定床催化劑負載2中之成形催化劑體為經塗佈催化劑環或經塗佈催化劑球(尤其在此文件中較佳列舉之彼等催化劑體)時，前述適用。當為前述結構化之目的，根據本發明之方法中之成形催化劑體或其負載環及成形稀釋體兩者大體上具有環幾何形狀7 mm×3 mm×4 mm(外徑×長度×內徑)時，其為有利的。

當使用其之活性組合物含量比在固定床催化劑負載2之末端處之成形經塗佈催化劑體的活性組合物含量低2重量%至15重量%之成形經塗佈催化劑體替代惰性成形稀釋體時，前述亦適用。

其之長度以固定床催化劑負載2之長度計適當為5%至20%的純惰性材料床通常在反應氣體混合物之流動方向中開始固定床催化劑負載2。其通常用於加熱反應氣體混合物2之目的。

當在前述固定床催化劑負載2中之溫度區A(根據本發明其亦有利延伸至惰性材料之初步床)在反應氣體混合物2之流動方向中延伸固定床催化劑負載2之最後(體積比活性最大)固定床催化劑負載區之長度的5%至20%、通常5%至15%時，根據本發明其為有利的。

應瞭解在根據本發明之方法中溫度區A、B之後可為其他額外溫度區。然而，根據本發明此並非較佳的。

對於經塗佈催化劑(例如對於固定床催化劑負載1或2)，尤其適合載體為具有增大之表面粗糙度之負載體，因為其通常造成經塗覆之活性組合物之塗層的增大黏結強度。

載體之表面粗糙度 R_z 較佳在30 μm 至200 μm 、較佳30 μm 至100 μm 之範圍內(以一來自Hommelwerke之用於DIN-ISO表面量測之Hommel測試儀測定DIN 4768薄片1)。對於來自CeramTec之塊滑石C 220載體，前述尤其為正確的。大體上，載體材料可為多孔或無孔的。

以一自應用觀點之適當方式，丙烯至丙烯醛之部分氧化之根據本發明的方法係在一如(例如)DE-As 19910508、19948523、19910506及19948241中所述之兩區管束反應器中進行。DE-C 2830765揭示根據本發明可使用之兩區管束反應器之一較佳變體。然而，DE-C 2513405、US-A

3,147,084、DE-A 2201528、EP-A 383224及DE-A 2903218中揭示之兩區管束反應器亦適於進行此方法。

換言之，根據本發明待用於此方法之固定床催化劑負載1(可能具有下游及/或上游惰性床)以最簡單之方式安置於一管束反應器之金屬管中，且兩個大體上空間分開之加熱介質(通常鹽熔融物)環繞該等金屬管傳導。根據本發明，特定鹽浴延伸於其上之管區表示一溫度區。換言之，以最簡單方式，例如，一鹽浴A環繞其中丙烯之氧化性轉化(以單次通過計)進行至達到在根據本發明所需之範圍內之轉化率 C^A 的彼管區(溫度區A)流動，且一鹽浴B環繞其中丙烯之隨後氧化性轉化(以單次通過計)進行至達到至少90 mol%之轉化率值 C^B 的管區(溫度區B)流動(若需要，根據本發明待使用之溫度區A、B之後可為維持在個別溫度下之其他溫度區)。

自應用之觀點，本發明之丙烯部分氧化為丙烯醛不包括任何其他溫度區為適當的。換言之，鹽浴B適當地環繞其中丙烯之隨後氧化性轉化(以單次通過計)進行至高達 ≥ 90 mol%，或 ≥ 92 mol%或 ≥ 94 mol%或更高之轉化率值的管區流動。

根據本發明，鹽浴A、B兩者可相對於流經反應管之反應氣體混合物1之流動方向穿過環繞反應管之空間同向流動或逆流傳導。根據本發明當然亦可能在溫度區A中使用同向流動且在溫度區B中使用逆流流動(或反之亦然)。

在所有前述情況下，當然有可能在鹽熔融物之平行流動

上相對於反應管疊加一橫向流動，其發生於特定溫度區內，因此個別反應區對應於一如EP-A 700 714中或EP-A 700 893中所述之管束反應器，其大體上產生一在縱向區中之熱交換介質穿過催化劑管束之彎曲流動曲線。

適當地，反應氣體輸入混合物1經饋入預加熱至溫度區A之溫度之固定床催化劑負載1中。

通常，兩區管束反應器中之催化劑管係由鐵磁體鋼製造且通常具有1 mm至3 mm之壁厚度。其內徑通常為20 mm至30 mm，通常為21 mm至26 mm。其長度適當為2 m至4 m，較佳為2.5 m至3.5 m。在每一溫度區中，固定床催化劑負載1佔據該區之長度之至少60%，或至少75%，或至少90%。任何剩餘長度視情況由一惰性床佔據。自應用之觀點管束容器中容納之催化劑管之數目為至少5000，較佳至少10 000為有利的。通常，反應容器中容納之催化劑管之數目為15 000至30 000或至40 000。具有多於50 000之催化劑管數目之管束反應器通常為例外的。在容器內，催化劑管通常均勻分佈(較佳每催化劑管6個等距相鄰管)，且該分佈以使直接相鄰催化劑管之中心內軸間隔(被稱作催化劑管間距)為35 mm至45 mm之此方式有利選定(參見(例如)EP-B 468 290)。

用於兩區方法之適合熱交換介質亦尤其為流體加熱介質。使用諸如硝酸鉀、亞硝酸鉀、亞硝酸鈉及/或硝酸鈉之鹽之熔融物，或諸如鈉、汞及亦不同金屬之合金之低熔點金屬之熔融物為尤其有利的。

一般而言，在兩區管束反應器中之所有前述流動排列中，所需之兩個熱交換介質迴路內之流動速率以使熱交換介質之溫度自進入溫度區至離開溫度區升高(由於反應放熱)0°C至15°C之此方式經選定。換言之，根據本發明，前述 ΔT 可為1°C至10°C，或2°C至8°C，或3°C至6°C。

在丙烯部分氧化為丙烯醛中兩區管束反應器之熱交換介質進入溫度區A、B中之入口溫度係根據本發明選定以使得其對應於在此文件中關於此反應之溫度區A、B所需之溫度及溫度差 ΔT^{BA} 。在本發明之長期操作中，其係根據本發明進行改變。

在本文中應再次指出，關於本發明之丙烯部分氧化為丙烯醛之效能，亦尤其有可能使用DE-B 2201528中描述且包括將溫度區B之一部分熱熱交換介質移除至溫度區A(若適當)以加熱冷反應氣體輸入混合物1或冷循環氣體之可能性的兩區管束反應器類型。在個別溫度區內之管束特性亦可如EP-A 382098中所述經組態。

在丙烯至丙烯酸之兩階段雜相催化部分氧化之情況下，適當根據本發明，根據本發明之兩個兩區方法應串聯連接。本發明之丙烯至丙烯醛之部分氧化形成第一反應階段且本發明之丙烯醛至丙烯酸之部分氧化形成與該第一階段之下游連接之第二階段。

在此情況下，適當地以直接及/或間接方式將離開第一反應階段之產物氣體混合物在其進入第二反應階段之前冷卻，以因此抑制在第一反應階段中形成之丙烯醛之部分的

隨後完全燃燒。為此，一後冷卻器通常連接於兩個反應階段之間。在最簡單之情況下，此可為間接管束熱轉移器。在此情況下，產物氣體混合物通常經由管傳導且熱交換介質環繞管傳導且可為對應於關於管束反應器推薦之熱交換介質之類型。有利地，以惰性無規填料(例如不銹鋼螺旋、塊滑石環、塊滑石球等)填充管內部。該等填料改良熱交換且捕捉在其進入第二反應階段之前自第一反應階段之固定床催化劑負載昇華的任何三氧化鉬。以矽酸鋅底塗劑塗佈由不銹鋼製造之後冷卻器為有利的。

在第一反應階段中所需之分子氧之有用來源包括空氣及不含分子氮之空氣(例如， ≥ 90 體積%之 O_2 ， ≤ 10 體積%之 N_2)兩者。

自應用觀點，將已提及之後冷卻器中之第一反應階段之產物氣體混合物冷卻至 210°C 至 290°C 、通常 230°C 至 280°C 或 250°C 至 270°C 之溫度為適當的。第一反應階段之產物氣體混合物可極可能冷卻至低於溫度區A之溫度的溫度。然而，尤其當產物氣體混合物自第一反應階段至第二反應階段之路徑保持為短的時，描述之後冷卻絕非必須的且通常可省卻。通常，根據本發明之此兩階段方法亦以使得第二反應階段中之氧需求並未完全由適當高氧含量之反應氣體輸入混合物1包括，而是所需氧經添加於介於第一反應階段與第二反應階段之間的區域中("第二氣體添加")的方式實施。此可在後冷卻之前、期間、之後及/或關於後冷卻實現。在第二反應階段中所需之分子氧之有用來源包括純

氧及氧與惰性氣體之混合物，例如空氣或不含分子氮之空氣（例如， ≥ 90 體積%之 O_2 ， ≤ 10 體積%之 N_2 ）。氧源經規律添加壓縮至反應壓力。在此兩階段方法中，第二反應階段中之氧需求當然可已由第一反應階段中之適當高氧需求覆蓋。若需要，則惰性稀釋氣體當然亦可作為第二氣體經添加。

如同第一反應階段之執行，此兩階段方法之第二反應階段亦以自應用觀點之適當方式於一如已關於第一反應階段描述之兩區管束反應器中進行。關於第一反應階段之兩區管束反應器之評論因此亦適用於關於第二反應階段之兩區管束反應器（當"第二反應階段"獨立於前述第一反應階段實施時，此亦為正確的）。

換言之，待用於第二反應階段或通常用於本發明之丙烯醛至丙烯酸之雜相催化部分氧化的固定床催化劑負載2（若適當，其包括惰性床）亦以簡單方式安置於一管束反應器之金屬管中且兩個大體上空間分開之加熱介質（通常為鹽熔融物）環繞該等金屬管傳導。根據本發明，各別鹽浴延伸於其上之管區表示一溫度區。

換言之，以一簡單方式，例如，一鹽浴A環繞其中丙烯醛之氧化性轉化（以單次通過計）進行至達到在根據本發明所需之範圍內之轉化率 C^A 的彼等管區（溫度區A）流動，且一鹽浴B環繞其中丙烯醛之隨後氧化性轉化（以單次通過計）進行至達到至少90 mol%之轉化率值 C^B 的管區（溫度區B）流動（若需要，則根據本發明待使用之溫度區A、B之後

可為維持在個別溫度下之其他溫度區)。

自應用之觀點，本發明之丙烯醛部分氧化亦不包括任何其他溫度區為適當的。換言之，鹽浴B適當地環繞其中丙烯醛之隨後氧化性轉化(以單次通過計)進行至高達 ≥ 92 mol%，或 ≥ 94 mol%或 ≥ 96 mol%或 ≥ 98 mol%且通常甚至 ≥ 99 mol%或更高之轉化率值的管區流動。

根據本發明，鹽浴A、B兩者可相對於流經反應管之反應氣體混合物2之流動方向穿過環繞反應管之空間同向流動或逆流傳導。根據本發明當然亦可能在溫度區A中使用同向流動且在溫度區B中使用逆流流動(或反之亦然)。

在所有前述情況下，當然有可能在鹽熔融物之平行流動上相對於反應管疊加一橫向流動，其發生於特定溫度區內，因此個別反應區對應於一如EP-A 700 714中或EP-A 700 893中所述之管束反應器，其大體上產生一在縱向區中之熱交換介質穿過催化劑管束之彎曲流動曲線。

適當地，反應氣體輸入混合物2經饋入預加熱至區A之溫度之固定床催化劑負載2中。

通常，用於第二反應階段之前述兩區管束反應器中之催化劑管係由鐵磁體鋼製造且通常具有1 mm至3 mm之壁厚度。其內徑通常為20 mm至30 mm，通常為21 mm至26 mm。其長度適當為3 m至4 m，較佳為3.5 m。在每一溫度區中，固定床催化劑負載2佔據該區之長度之至少60%，或至少75%，或至少90%。任何剩餘長度視情況由一惰性床佔據。自應用之觀點管束容器中容納之催化劑管之數目

為至少 5000，較佳至少 10 000 為有利的。通常，反應容器中容納之催化劑管之數目為 15 000 至 30 000 或至 40 000。具有多於 50 000 之催化劑管數目之管束反應器通常為例外的。在容器內，催化劑管通常均勻分佈(較佳每催化劑管 6 個等距相鄰管)，且該分佈以使直接相鄰催化劑管之中心內軸間隔(被稱作催化劑管間距)為 35 mm 至 45 mm 之此方式有利選定(參見 EP-B 468 290)。

適合熱交換介質尤其為流體加熱介質。使用諸如硝酸鉀、亞硝酸鉀、亞硝酸鈉及/或硝酸鈉之鹽之熔融物，或諸如鈉、汞及亦不同金屬之合金之低熔點金屬之熔融物為尤其有利的。

一般而言，在第二反應階段之兩區管束反應器中之所有前述流動排列中，所需之兩個熱交換介質迴路內之流動速率以使熱交換介質之溫度自進入溫度區至離開溫度區升高 0°C 至 15°C 之此方式經選定。換言之，根據本發明，前述 ΔT 可為 1°C 至 10°C，或 2°C 至 8°C，或 3°C 至 6°C。

在丙烯醛部分氧化為丙烯酸中兩區管束反應器之溫度區 A、B 中之熱交換介質的入口溫度係根據本發明選定以使得其對應於在此文件中關於此反應之溫度區 A、B 所需之溫度及溫度差 ΔT^{BA} 。在本發明之長期操作中，其係根據本發明進行改變。

在本文中應再次指出，關於本發明之丙烯醛部分氧化為丙烯酸之效能，亦尤其有可能使用 DE-B 22 01 528 中描述且包括將溫度區 B 之一部分熱熱交換介質移除至溫度區

A(若適當)以加熱過冷之反應氣體輸入混合物2或冷循環氣體之可能性的兩區管束反應器類型。在個別反應區內之管束特性亦可如EP-A 382 098中所述經組態。

如WO 01/36364中所述，當然亦有可能藉由將兩個兩區管束反應器組合以得到一四區管束反應器來進行本發明之丙烯至丙烯酸之兩階段部分氧化。在該等情況下，在固定床催化劑負載1與固定床催化劑負載2之間通常存在一惰性床。然而，該中間惰性床亦可省卻。在組合之情況下反應管之長度在許多情況下符合未組合之管束反應器之長度的和。

通常，有利地操作本發明之丙烯至丙烯醛之部分氧化以使得此部分氧化之產物氣體混合物中之丙烯含量不超過以重量計10 000 ppm、較佳以重量計6000 ppm且最佳以重量計4000至2000 ppm之值。

通常，有利地操作本發明之丙烯醛至丙烯酸之部分氧化以使得此部分氧化之產物氣體混合物中之丙烯醛含量不超過以重量計1500 ppm、較佳以重量計600 ppm且最佳以重量計350 ppm之值。

在根據本發明之方法中起始反應氣體混合物1中之丙烯含量可為(例如)3體積%至25體積%，通常4體積%至20體積%，或5體積%至15體積%，通常6體積%至12體積%或6體積%至8體積%之值(在任何情況下以總體積計)。適合丙烯源尤其為根據WO 2004/009525之"聚合物級丙烯"及"化學級丙烯"。

通常，根據本發明之丙烯- > 丙烯醛方法應在 1 : (1.0 至 3.0) : (5 至 25)、較佳 1 : (1.7 至 2.3) : (10 至 15) 之起始反應氣體混合物 1 中丙烯 : 氧 : 惰性氣體 (包括蒸氣) 體積比率下進行。一般而言，惰性氣體會由其體積之至少 20% 之含量的分子氮組成。然而，其亦可由 ≥ 30 體積 % 之含量，或 ≥ 40 體積 % 之含量，或 ≥ 50 體積 % 之含量，或 ≥ 60 體積 % 之含量，或 ≥ 70 體積 % 之含量，或 ≥ 80 體積 % 之含量，或 ≥ 90 體積 % 之含量，或 ≥ 95 體積 % 之含量的分子氮組成 (除分子氮外，可能之惰性氣體為 (例如) 諸如丙烷、乙烷、甲烷、戊烷、丁烷、 CO_2 、 CO 、蒸氣及 / 或稀有氣體之氣體)。當然，在本發明之丙烯部分氧化為丙烯醛中之惰性稀釋氣體亦可由高達 50 mol%，或高達 75 mol% 及更多之含量之丙烷組成。如在兩階段丙烯部分氧化至丙烯酸中在自產物氣體混合物中移除丙烯酸之後剩餘之循環氣體亦可為稀釋氣體之部分。

在第二氣體供給之情況下及在其中未供給第二氣體之情況下，前述組合物範圍亦適用於該等兩階段方法。

如 DE-A 10302715 所推薦，根據本發明適合之起始反應氣體混合物 1 為 (例如) 由以下物質組成之彼等氣體混合物：

6 體積 % 至 15 體積 % (較佳 7 體積 % 至 11 體積 %) 之丙烯，

4 體積 % 至 20 體積 % (較佳 6 體積 % 至 12 體積 %) 之水，

≥ 0 體積 % 至 10 體積 % (較佳 ≥ 0 體積 % 至 5 體積 %) 之除丙烯、水、氧及氮之外的組份，

存在之分子氧與存在之丙烯之莫耳比率為 1.5 至 2.5 (較佳

1.6至2.2)之足夠分子氧，及作為高達100體積%之總量之剩餘物的分子氮。

尤其在特定固定床催化劑負載之高丙烯或丙烯醛負載下，推薦額外使用具有高比熱之惰性稀釋氣體。

根據本發明，起始反應氣體混合物2中之丙烯醛含量可為(例如)3體積%至25體積%，通常4體積%至20體積%，或5體積%至15體積%，通常為4體積%至10體積%或5體積%至8體積%之值(在任何情況下以總體積計)。

通常，根據本發明之方法應以1：(1至3)：(0至20)：(3至30)、較佳1：(1至3)：(0.5至10)：(7至10)之反應氣體輸入混合物2中存在之丙烯醛：氧：蒸氣：惰性氣體體積比率(1(STP))實施。

當然，根據本發明之方法亦可以1：(0.9至1.3)：(2.5至3.5)：(10至12)之反應氣體輸入混合物2中存在之丙烯醛：氧：蒸氣：其他體積比率(1(STP))實施。

就此而論，應強調關於固定床催化劑負載1及關於固定床催化劑負載2之有利活性組合物亦為DE-A 10261186之多金屬氧化物組合物。

尤其在兩階段之本發明之丙烯至丙烯酸之雜相催化氣相部分氧化之情況下，反應氣體輸入混合物之以下條件亦為有用的。

舉例而言，反應氣體輸入混合物1可包含 ≥ 0.01 體積%，或 ≥ 0.1 體積%，或 ≥ 0.5 體積%，或 ≥ 2 體積%之 CO_2 。通常，前述 CO_2 含量會 ≤ 25 體積%。

尤其當用於根據本發明之方法中之分子氧之來源為空氣時，反應氣體輸入混合物1會包含作為另一惰性稀釋氣體之分子氮。大體上，在根據本發明之方法中之反應氣體輸入混合物1可包含 ≥ 1 體積%，或 ≥ 5 體積%，或 ≥ 10 體積%，或 ≥ 20 體積%，或 ≥ 30 體積%，或 ≥ 40 體積%之分子氮。然而，分子氮在反應氣體輸入混合物1中之含量通常應為 ≤ 80 mol%，或 ≤ 70 mol%，或 ≤ 60 mol%之值。

反應氣體輸入混合物1亦可(如先前所述)包含作為惰性稀釋氣體之丙烷。反應氣體輸入混合物1之此丙烷含量可為高達70體積%(例如5體積%至70體積%)，或高達60體積%，或高達50體積%，或高達40體積%，或高達30體積%，或高達20體積%，或高達10體積%。通常，此丙烷含量會為 ≥ 0.5 體積%或 ≥ 1 體積%。然而，其亦可為 ≥ 0.01 體積%，或 ≥ 0.02 體積%，或 ≥ 0.03 體積%之值。一般而言，反應氣體輸入混合物1包含 ≤ 10 體積%，在許多情況下 ≤ 5 體積%之丙烷。

在根據本發明之方法中，此丙烷可(例如)作為分別供給之惰性稀釋氣體有意添加至反應氣體輸入混合物1中。

然而，應瞭解藉由為此充當丙烯源之丙烷之部分脫氫作用或氧化脫氫作用，丙烷亦可為反應氣體輸入混合物1之部分(通常，該等係在雜相催化下實現)。換言之，反應氣體輸入混合物1中存在之丙烯可藉由來自部分脫氫作用(例如均相及/或雜相催化，在分子氧存在下及/或排除分子氧之情況下)之未轉化丙烷至少部分伴隨供給至反應氣體輸

入混合物1中。

根據本發明之方法尤其亦包含其中反應氣體輸入混合物1包含>0體積%至35體積%，通常1體積%至25體積%，或5體積%至15體積%，或至10體積%之H₂O的彼等實施例。

典型反應氣體輸入混合物1為(例如)包含以下物質之彼等混合物：

5體積%或6體積%至11體積%之丙烯，

2體積%或6體積%至12體積%之水，

>0體積%，通常 ≥ 0.5 體積%或 ≥ 1 體積%至10體積%之丙烷，

≥ 0 體積%至5體積%之除丙烯、丙烷、水、氧及氮之外的組份，

V₁為1至3之足夠分子氧，及

作為高達100體積%之總量之剩餘物之分子氮。

本發明之反應氣體輸入混合物1亦可包含：

6體積%至9體積%之丙烯，

8體積%至18體積%之分子氧，

6體積%至30體積%或至35體積%之丙烷，及

32體積%至72體積%之分子氮，

本發明之反應氣體輸入混合物2亦可(例如)包含：

4.5體積%至8體積%之丙烯醛，

2.25體積%至9體積%之分子氧，

6體積%至30體積%或至35體積%之丙烷，

32體積%至72體積%之分子氮，

5體積%至30體積%之蒸氣。

本發明之反應氣體輸入混合物1亦可包含高達20體積%之 H_2 。

換言之，根據本發明之方法之反應氣體輸入混合物1亦可包含：

4體積%至25體積%之丙烯，

6體積%至70體積%之丙烷，

5體積%至60體積%之 H_2O ，

8體積%至65體積%之 O_2 ，及

0.3體積%至20體積%之 H_2 。

然而，當反應氣體輸入混合物1包含0.1體積%至30體積%之 CO_2 時，根據本發明之方法亦為有利的。

根據本發明可能之反應氣體輸入混合物2亦可包含：

3體積%至25體積%之丙烯醛，

5體積%至65體積%之分子氧，

6體積%至70體積%之丙烷，

0.3體積%至20體積%之分子氮，及

8體積%至65體積%之蒸氣，

對於所有前述情況，關於本發明實質上當兩個階段彼此獨立操作時及當其如以上詳述串聯連接操作時，在任何情況下之兩個階段可使用根據本發明之方法。

就此而論，應再次提及尤其反應氣體輸入混合物1之一部分可為所謂之循環氣體。此為(例如)在本發明之丙烯至丙烯酸之兩階段部分氧化中自第二階段之產物氣體混合物

中產物移除(丙烯酸移除)之後剩餘的氣體，且在兩個階段串聯連接之情況下，該氣體通常作為惰性稀釋氣體部分回收以向第一階段及/或第二階段進料。

典型循環氣體組成為：

0體積%-0.1體積%之其他，例如二苯基、二苯醚及/或鄰苯二甲酸二甲酯，

0體積%至0.1體積%之丙烯酸，

體積%至0.1體積%之丙烯醛，

3體積%至5體積%之氧，

1體積%至5體積%之蒸氣，

0體積%至3體積%之一氧化碳，

0體積%至8體積%之二氧化碳，

0體積%至2體積%之丙烷，

0.1體積%至0.5體積%之丙烯，

85體積%至95體積%之氮。

可(例如)如EP-A 982 287、EP-A 982 289、DE-A 199 24 532、DE-A 101 15 277、DE-A 196 06 877、DE-A 197 40 252、DE-A 196 27 847、DE-A 100 53 086、EP-A 982 288及DE-A 196 27 847中所述移除丙烯酸。

用於本發明之丙烯至丙烯醛之雜相催化部分氣相氧化(例如作為兩階段丙烯酸製備過程之第一階段)的根據本發明有利之一兩區管束反應器之設計可具有以下構造(該構造之詳細組態可為如實用新型申請案202 19 277.6、2002 19 278.4及202 19 279.2中或PCT申請案PCT/EP02/14187、

PCT/EP02/14188或PCT/EP02/14189中所述)：

催化劑管：

催化劑管之材料：鐵磁體鋼；

催化劑管之尺寸：長度，例如，3500 mm；

外徑，例如，30 mm；

壁厚，例如，2 mm；

管束中催化劑管之數目：例如，30 000，或28 000，或32 000，或34 000，或36 000，或40 000；另外例如具有相同長度及壁厚，但具有(例如)33.4 mm之外徑及(例如)8 mm之外徑及(例如)1 mm之壁厚之中心熱套管的以與催化劑管相同之方式(以自極外部向內旋轉之螺旋方式)進料之高達10個熱管(如EP-A 873 783及EP-A 12 70 065中所述)。

反應器(與催化劑管相同之材料)：

內徑6000-8000 mm或至10 000 mm之圓柱形容器；

以1.4541型不銹鋼電鍍之反應器罩；電鍍厚度：數mm；

環形排列之管束，例如具有一自由中心間隔：

自由中心間隔之直徑：例如，1000-2500 mm(例如1200 mm，或1400 mm，或1600 mm，或1800 mm，或2000 mm，或2200 mm，或2400 mm)；

管束中通常均一之催化劑管間距(每催化劑管6個等距相鄰管)，排列於一等邊三角形中，催化劑管間距(直接相鄰催化劑管之中心內軸之間隔)：35-45 mm，例如36 mm，或38 mm，或40 mm，或42 mm，或44 mm；

該等催化劑管由在催化劑管板(上部板及下部板各自具有(例如)100-200 mm之厚度)中之其末端緊固且密封且在其上部端處通向一接合至具有一反應氣體輸入混合物1之入口之容器的罩；一厚度為20-100 mm之分離板安置於(例如)催化劑管長度之一半處，將反應器空間對稱地分為兩個溫度區A(上部區)及溫度區B(下部區)；每一溫度區由一偏轉板分為2個等距縱向區；

該偏轉板較佳具有環形幾何形狀；催化劑管有利地緊密且密封於分離板處；其並非緊固且密封於偏轉板處，因此在一區內鹽熔融物之橫向流動速率完全大體上為恆定的；

每一區由一專用鹽泵提供作為熱載體之鹽熔融物；鹽熔融物之饋入(例如)在偏轉板下方且抽提(例如)在偏轉板上

方；

子流係(例如)自兩個鹽熔融物迴路移除且(例如)於一共同或兩個分開之間接熱交換器中冷卻(產生蒸氣)；

在第一種情況下，經冷卻之鹽熔融物流經分開、與特定剩餘流組合且由特定泵壓入反應器中進入適當環形通道中，其於容器之圓周上將鹽熔融物分開；

鹽熔融物經由置於反應器夾套中之窗口到達管束；流動係在(例如)管束之徑向方向中；

在每一區中，鹽熔融物環繞如偏轉板所指示之催化劑管流動，例如以

自外部向內，

自內部向外；

之次序，穿過環繞容器之圓周安裝的窗口，鹽熔融物在每一區之末端處收集入一環繞反應器夾套安置之環形通道中，以待抽吸入一包括子流冷卻之迴路中；

鹽熔融物經由每一溫度區自底部向頂部傳導。

反應氣體混合物在比第一反應器之相應鹽浴入口溫度高數度之溫度下離開第一階段之反應器。為進一步加工，反應氣體混合物於一在第一階段之反應器之下游連接的獨立後冷卻器中適當冷卻至 220°C 至 280°C ，較佳 240°C 至 260°C 。

後冷卻器通常在下部管板下方裝上凸緣且通常由鐵磁體鋼之管組成。可部分或完全旋緊之不銹鋼薄片金屬螺旋有利地導入後冷卻器之管之內部，以改良熱轉移。

鹽熔融物：

使用之鹽熔融物可為 53 重量 % 之硝酸鉀、40 重量 % 之亞硝酸鈉及 7 重量 % 之硝酸鈉之混合物；反應區及後冷卻器兩者有利地使用相同組成之鹽熔融物；在反應區中循環抽吸之鹽之量可為每區約 $10\,000\text{ m}^3/\text{h}$ 。兩個溫度區之鹽熔融物可由於一獨立鹽浴冷卻器中或於一共同鹽浴冷卻器中之適當鹽熔融物抽提各自冷卻。

流動控制：

反應氣體輸入混合物 1 有利地經由第一階段反應器自頂部向底部流動，而具有不同溫度之個別區之鹽熔融物有利地自底部向頂部傳送；

催化劑管及熱管進料(自頂部至底部)，例如：

1區：長度 50 cm

作為初步床之幾何形狀 7 mm×7 mm×4 mm(外徑×長度×內徑)之塊滑石環。或者，亦有可能使用作為初步床之幾何形狀 7 mm×3 mm×4 mm之塊滑石環。

2區：長度 140 cm

30重量%之幾何形狀 5 mm×3 mm×2 mm(外徑×長度×內徑)之塊滑石環及 70重量%之來自 3區之未負載催化劑的均勻混合物之催化劑負載。

3區：長度 160 cm

根據 DE-A 10046957 之實例 1(化學計量： $[\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{WO}_3]_{0.5}[\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{2.94}\text{Si}_{1.59}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$) 之環形 (5 mm×3 mm×2 mm=外徑×長度×內徑)未負載催化劑的催化劑負載。

(或者，如此負載之 1區至 3區亦可具有以下長度：

1區：50 cm；

2區：100 cm；及

3區：200cm。

在額外使用作為惰性稀釋氣體之(例如)高達 50 體積%之丙烷的情況下，此長度分配為有利的。)

用於本發明之丙烯醛至丙烯酸之雜相催化部分氣相氧化(例如作為丙烯至丙烯酸之兩階段部分氧化之第二階段)的根據本發明有利之一兩區管束反應器之組態可經設計如下：

一切如第一反應階段之兩區管束反應器中。然而，上部

催化劑管板及下部催化劑管板之厚度通常為100-200 mm，例如110 mm，或130 mm，或150 mm，或170 mm，或190 mm(一般而言，在兩階段方法中第一階段反應器及第二階段反應器具有相同催化劑管數目)。

省卻後冷卻器；反之，催化劑管之下部開口通向一在下部端處與容器連接且具有一產物氣體混合物之出口之罩；上部溫度區為區A且下部溫度區為溫度區B。在"後冷卻器"出口與"第二反應階段之反應器"入口之間適當存在一壓縮空氣供給構件。

催化劑管及熱管進料(自頂部至底部)可(例如)如下：

1區：長度20 cm

作為初步床之幾何形狀7 mm×7 mm×4 mm(外徑×長度×內徑)之塊滑石環。或者，亦有可能使用作為初步床之幾何形狀7 mm×3 mm×4 mm之塊滑石環。

2區：長度90 cm

30重量%之幾何形狀7 mm×3 mm×4 mm(外徑×長度×內徑)之塊滑石環及70重量%之來自4區之經塗佈催化劑的均勻混合物之催化劑負載。

3區：長度50 cm

20重量%之幾何形狀7 mm×3 mm×4 mm(外徑×長度×內徑)之塊滑石環及80重量%之來自4區之經塗佈催化劑的均勻混合物之催化劑負載。

4區：長度190 cm

根據 DE-A 10046928 之預備實例 5(化學計量：

$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_x$)之環形(7 mm×3 mm×4 mm=外徑×長度×內徑)經塗佈催化劑的催化劑負載。

第二階段催化劑管及熱管進料亦可具有以下外觀(自頂部至底部)：

1區：長度 20 cm

作為初步床之幾何形狀 7 mm×7 mm×4 mm(外徑×長度×內徑)之塊滑石環。或者，亦有可能使用作為初步床之幾何形狀 7 mm×3 mm×4 mm之塊滑石環。

2區：長度 140 cm

25重量%之幾何形狀 7 mm×3 mm×4 mm(外徑×長度×內徑)之塊滑石環及 75重量%之來自 3區之經塗佈催化劑的均勻混合物之催化劑負載。

3區：長度 190 cm

根據 DE-A 10046928 之預備實例 5(化學計量： $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_x$)之環形(7 mm×3 mm×4 mm=外徑×長度×內徑)經塗佈催化劑的催化劑負載。

當(例如)高達 50 體積%之丙烷額外用作惰性稀釋氣體時，第二階段催化劑管及熱管進料(自頂部至底部且使用相同經塗佈催化劑)可適當具有以下外觀：

1區：長度 20 cm

作為初步床之幾何形狀 7 mm×7 mm×4 mm(或或者 7 mm×3 mm×4 mm)(在任何情況下外徑×長度×內徑)之塊滑石環。

2區：長度 130 cm

30重量%之幾何形狀7 mm×3 mm×4 mm(外徑×長度×內徑)之塊滑石環及70重量%之來自3區之經塗佈催化劑的均勻混合物之催化劑負載。

3區：長度200 cm

根據 DE-A 10046928 之預備實例 5(化學計量： $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_x$)之環形(7 mm×3 mm×4 mm=外徑×長度×內徑)經塗佈催化劑的催化劑負載。

在提及之第一階段進料中，來自 DE-A 100 46 957 之實例 1 之未負載催化劑亦可由以下各物替代：

- a) 根據 EP-A 15 565 之實例 1c 之催化劑或除具有活性組合物 $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{6.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{P}_{0.0065}\text{K}_{0.06}\text{O}_x \cdot 10 \text{ SiO}_2$ 之外根據此實例待製備之催化劑；
- b) 作為幾何形狀 5 mm×3 mm×2 mm 或 5 mm×2 mm×2 mm 之未負載中空圓柱體催化劑的 DE-A 19855913 之實例序號 3；
- c) 根據 DE-A 19746210 之實例 1 之未負載多金屬氧化物 II 催化劑；
- d) 除以相同塗層厚度塗覆幾何形狀 5 mm×3 mm×1.5 mm 或 7 mm×3 mm×1.5 mm 之載體環之外，DE-A 10063162 之經塗佈催化劑 1、2 及 3 之一者。

在所有前述第二階段進料中，根據 DE-A 10046928 之預備實例 5 之經塗佈催化劑可由以下各物替代：

- a) 具有 27 重量%之活性組合物含量及 230 μm 之塗層厚度的來自 DE-A 44 42 346 之經塗佈催化劑 S1 或 S7；

- b) 除塗覆於具有20重量%之活性組合物含量之幾何形狀7 mm×3 mm×4 mm的載體環之外，根據DE-A 198 15 281之實例1至5之經塗佈催化劑；
- c) 具有根據DE-A 197 36 105製備且具有塗覆於前述7 mm×3 mm×4 mm載體之20重量%之活性組合物含量的化學計量 $(\text{Mo}_{10.4}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{O}_x)$ $(\text{CuMo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_4)_{1.6}$ 之兩相活性組合物之經塗佈催化劑。

根據本發明，固定床催化劑負載1及固定床催化劑負載2(及亦剩餘過程條件(例如中間物再生))以使得甚至在長期操作中個別溫度區中之反應氣體混合物之熱點最大值與該溫度區之特定溫度之間的溫度差通常不超過80°C的方式適當另外選定(例如藉由(例如)惰性材料稀釋、額外使用惰性氣體)。此溫度差通常為 $\leq 70^\circ\text{C}$ ，通常20至70°C或至50°C；甚至在長期操作中此溫度差較佳為小的。為安全原因，固定床催化劑負載1及2及其他過程條件亦以熟習此項技術者本身已知之方式(例如藉由以(例如)惰性材料稀釋)以使得尤其亦在長期操作中峰-鹽溫度敏感性(伴隨溫度區之溫度增大1°C導致 $\Delta T^{\text{HB}}_{\text{A}}$ 或 $\Delta T^{\text{HB}}_{\text{B}}$ 之變化)(參見EP-A 1106598中之定義)為 $\leq 9^\circ\text{C}$ ，或 $\leq 7^\circ\text{C}$ ，或 $\leq 5^\circ\text{C}$ ，或 $\leq 3^\circ\text{C}$ 的方式經選定。因此前述極通常適用於本發明之有機起始化合物之雜相催化部分氣相氧化的長期操作。

後冷卻器及第二階段之反應器係由一其長度小於25 m之連接管連接。

在前述反應器排列中，第二反應階段中之環形成形稀釋

體及環形成形催化劑體亦可由球形成形稀釋體及球形成形催化劑體(各自具有2 mm至5 mm之半徑且具有10重量%至30重量%、通常10重量%至20重量%之活性組合物含量)替代。此亦適用於以下實例及比較性實例。

實例及比較性實例

一反應管(V2A鋼；外徑33.7 mm，壁厚2 mm，內徑29.7 mm，長度：350 cm，及亦一居中位於該反應管中部用於容納一熱元件的熱管(外徑10 mm)，反應管中之溫度藉由該熱元件可於其整個長度上確定)自頂部至底部經新負載如下：

1區：長度20 cm

作為初步床之幾何形狀7 mm×3 mm×4 mm(外徑×長度×內徑)之塊滑石環。

2區：長度90 cm

30重量%之幾何形狀7 mm×3 mm×4 mm(外徑×長度×內徑)之塊滑石環及70重量%之來自4區之經塗佈催化劑的均勻混合物之催化劑負載。

3區：長度50 cm

20重量%之幾何形狀7 mm×3 mm×4 mm(外徑×長度×內徑)之塊滑石環及80重量%之來自4區之經塗佈催化劑的均勻混合物之催化劑負載。

4區：長度190 cm

根據 DE-A 10046928 之預備實例 5(化學計量： $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_x$)之環形(7 mm×3 mm×4 mm=外徑×

長度×內徑)經塗佈催化劑的催化劑負載。

自頂部至底部，第一175 cm藉由一具有溫度 T^A 之逆流抽吸之鹽浴A恆溫。第二175 cm藉由一具有溫度 T^B 之逆流抽吸之鹽浴B恆溫。

氣相氧化：

上述反應管係以具有以下組成之反應氣體輸入混合物連續進料：

4.7體積%之丙烯醛，

0.4體積%之丙烯酸，

0.3體積%之丙烯，

4.7體積%之分子氧，

0.6體積%之CO，

1.1體積%之CO₂，

8.1體積%之水，及

80體積%之氮。

反應氣體混合物自頂部至底部流經反應管。

在反應管入口處之壓力為2.0 atm。丙烯醛對固定催化劑床之負載為140 l (STP)/l·h。

溫度 T^A 、 T^B 各自經調節以使得通常達到以反應氣體混合物單次通過反應管計99.5 mol%之丙烯醛之轉化率 C^B_{AC} 。

忽略固定催化劑床之中間物再生。下表指示在反應管之長期操作中作為 T^A 、 T^B 之函數達成之丙烯酸形成 S^{AA} 之選擇性(以單次通過計)。報導之固定催化劑床之操作時間係以固定催化劑床之調節完成之時間作為零點計("新"負載固定

催化劑床之操作)。在新調節固定催化劑床之操作中， $T^{\text{最大A}}$ 及 $T^{\text{最大B}}$ 為 305°C ($T^{\text{最大A}}$)及 297°C ($T^{\text{最大B}}$)。該表亦包含在後來階段得到之 $T^{\text{最大A}}$ 及 $T^{\text{最大B}}$ 值。

表

操作時間	T^{A}	T^{B}	$T^{\text{最大A}}$	$T^{\text{最大B}}$	$S^{\text{AA}}(\text{mol}\%)$
0	271	282	305	297	94.7
2個月	271	281	305	297	94.8
4個月	272	279	304	295	94.8
6個月	275	279	308	298	94.8
10個月	276	279	308	300	94.8

當在10個月之操作時間後， T^{A} 經調節為 273°C 且 T^{B} 為 284°C 時，同樣有可能達 $99.5 \text{ mol}\%$ 之 C^{B}_{AC} (以單次通過計)，但 S^{AA} 僅為 $94.1 \text{ mol}\%$ 。在此情況下 $T^{\text{最大A}}$ 為 296°C 且 $T^{\text{最大B}}$ 為 315°C 。

2006年1月18日申請之美國臨時專利申請案第60/759557號藉由文獻參照併入本專利申請案中。

關於前述教示，自本發明之眾多改變及偏差為可能的。因此可預期在所附申請專利範圍之範疇內之本發明可以不同於在本文中特定描述之方式進行實施。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種有機起始化合物之雜相催化部分氣相氧化之長期操作方法，其中反應氣體輸入混合物於一容納於兩個連續溫度區 A、B 中之固定催化劑床上部分氧化，該等溫度區 A、B 之溫度隨著操作時間增加而改變，以使得最初較低溫度增大且該兩個溫度之差減小。

六、英文發明摘要：

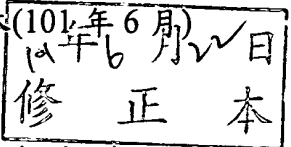
七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)



十、申請專利範圍：

1. 一種有機起始化合物雜相催化部分氣相氧化為有機目標化合物之長期操作方法，其中首先使包含該有機起始化合物及分子氧之反應氣體輸入混合物傳導穿過一新裝填之固定催化劑床，該固定催化劑床係安裝於兩個空間上連續之溫度區A、B中，其之溫度 T^A 及 T^B 係使得該溫度區B之溫度 T^B 與該溫度區A之溫度 T^A 之間且以該兩個溫度中之較高者作為被減數計算得到之差 $\Delta T^{BA} > 0^\circ\text{C}$ ，其限制條件為該反應氣體輸入混合物係以"首先A"且"隨後B"之時間次序流經溫度區A、B，溫度區A延伸至該有機起始化合物之轉化率 $C^A = 15 \text{ mol}\%$ 至 $85 \text{ mol}\%$ 且該有機起始化合物之轉化率在溫度區B中增大至 $\geq 90 \text{ mol}\%$ 之值 C^B ，且其中，隨著操作時間增加，為抵消該固定催化劑床之品質降低，該溫度區A、B之溫度隨之改變，其中，隨著操作時間增加，最初具有較低溫度之彼溫度區之溫度增高且該兩個溫度區之溫度差 ΔT^{BA} 減小，該差係由最初具有較高溫度之彼溫度區的該溫度保持其作為被減數之位置而形成。
2. 如請求項1之方法，其中該部分氣相氧化為丙烯至丙烯醛及/或丙烯酸、或異丁烯至甲基丙烯醛及/或甲基丙烯酸、或丙烯醛至丙烯酸、或甲基丙烯醛至甲基丙烯酸、或丙烷至丙烯酸、或異丁烷至甲基丙烯酸之部分氣相氧化。
3. 如請求項1之方法，其中該有機起始化合物為來自包含

丙烯、丙烯醛、1-丁烯、2-丁烯、乙烷、苯、間二甲苯、對二甲苯、異丁烷、異丁烯、第三丁醇、異丁醛、第三丁醇之甲基醚、鄰二甲苯、萘、丁二烯、乙烯、丙烷及甲基丙烯醛之群之有機化合物。

4. 如請求項1之方法，其中該氣相氧化為丙烯至丙烯酸之兩階段氣相部分氧化中之丙烯醛至丙烯酸的部分氧化。
5. 如請求項1至4中任一項之方法，其中溫度區A具有最初較低之溫度。
6. 如請求項5之方法，其中該溫度區B之溫度隨著操作時間增加而降低。
7. 如請求項5之方法，其中該溫度區B之溫度隨著操作時間增加而增高。
8. 如請求項1至4中任一項之方法，其中在12個月之操作時間內 ΔT^{BA} 未改變其前置正負號。
9. 如請求項1至4中任一項之方法，其中該 ΔT^{BA} 之量值不超過 50°C 。
10. 如請求項1至4中任一項之方法，其中在該方法之開始及長期操作中，以 $T^{\text{最大}A}-T^{\text{最大}B}$ 形成之溫度區A中最大反應溫度 $T^{\text{最大}A}$ 與溫度區B中最大反應溫度 $T^{\text{最大}B}$ 之差 $\geq 0^{\circ}\text{C}$ 。
11. 如請求項1至4中任一項之方法，其為丙烯醛至丙烯酸之部分氧化，且 C^A 為40 mol%至85 mol%。
12. 如請求項1至4中任一項之方法，其為丙烯醛至丙烯酸之部分氧化，且在長期操作中該溫度區A之溫度及該溫度區B之溫度均為 230°C 至 340°C 。

13. 如請求項1至4中任一項之方法，其為丙烯醛至丙烯酸之部分氧化，且該固定催化劑床之丙烯醛裝載量為 $\geq 90 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 且 $\leq 300 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 。
14. 如請求項1至4中任一項之方法，其為丙烯醛至丙烯酸之部分氧化，且在該方法之開始及長期操作中，以 $T^{\text{最大A}}-T^{\text{最大B}}$ 形成之溫度區A中該最大反應溫度 $T^{\text{最大A}}$ 與溫度區B中該最大反應溫度 $T^{\text{最大B}}$ 之差 $\geq 0^\circ\text{C}$ 且 $\leq 15^\circ\text{C}$ 。
15. 如請求項1至4中任一項之方法，其為丙烯至丙烯醛之部分氧化，且 C^A 為30 mol%至80 mol%。
16. 如請求項15之方法，其為丙烯至丙烯醛之部分氧化，且在長期操作中該溫度區A之溫度及該溫度區B之溫度均為 290°C 至 380°C 。
17. 如請求項1至4中任一項之方法，其為丙烯至丙烯醛之部分氧化，且在長期操作中該溫度區A之溫度及該溫度區B之溫度均為 290°C 至 380°C 。
18. 如請求項1至4中任一項之方法，其為丙烯至丙烯醛之部分氧化，且該固定催化劑床之丙烯裝載量 $\geq 120 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 且 $\leq 300 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 。
19. 如請求項15之方法，其為丙烯至丙烯醛之部分氧化，且該固定催化劑床之丙烯裝載量 $\geq 120 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 且 $\leq 300 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 。
20. 如請求項16之方法，其為丙烯至丙烯醛之部分氧化，且該固定催化劑床之丙烯裝載量 $\geq 120 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 且 $\leq 300 \text{ l (STP)/l}\cdot\text{h}$ 。

21. 如請求項1至4中任一項之方法，其係在一多催化劑管固定床反應器中進行。