



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 603 03 154 T2 2006.08.03

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 350 566 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 603 03 154.4

(96) Europäisches Aktenzeichen: 03 006 399.4

(96) Europäischer Anmeldetag: 20.03.2003

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 08.10.2003

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 11.01.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 03.08.2006

(51) Int Cl.⁸: **B01J 35/02 (2006.01)**

C07C 51/25 (2006.01)

C07C 45/34 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

2002101773 03.04.2002 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

CZ, DE, FR

(73) Patentinhaber:

Nippon Shokubai Co. Ltd., Osaka, JP

(72) Erfinder:

Yunoki, Hiromi, Himeji-shi, Hyogo 671-1201, JP;
Tanimoto, Michio, Himeji-shi, Hyogo 671-1214, JP

(74) Vertreter:

Henkel, Feiler & Hänel, 80333 München

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Aldehyden und/oder Carbonsäuren mittels Gasphasenoxydation unter Verwendung eines Mo-Bi-Fe Katalysators**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**A. TECHNISCHES GEBIET**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines ungesättigten Aldehyds und/oder einer ungesättigten Carbonsäure. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, das die Stufe der Durchführung einer katalytischen Gasphasenoxidation von mindestens einer Verbindung, die aus der Gruppe von Propylen, Isobutylein, tert.-Butylalkohol und Methyl-tert.-butylether ausgewählt ist, als Ausgangsmaterial mit molekularem Sauerstoff oder einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas unter Verwendung eines Festbett-Mehrröhrenreaktors, der mit Katalysatoren gepackt ist, umfasst, wodurch ein ungesättigter Aldehyd und/oder eine ungesättigte Carbonsäure hergestellt werden.

B. TECHNISCHER HINTERGRUND

[0002] Im Falle der Durchführung einer katalytischen Gasphasenoxidation von mindestens einer Verbindung, die aus der Gruppe von Propylen, Isobutylein, tert.-Butylalkohol und Methyl-tert.-butylether ausgewählt ist, als Ausgangsmaterial mit molekularem Sauerstoff oder einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas unter Verwendung eines Festbett-Mehrröhrenreaktors, der mit Katalysatoren gepackt ist, wodurch ein ungesättigter Aldehyd und/oder eine ungesättigte Carbonsäure, die dem jeweiligen Ausgangsmaterial entsprechen, hergestellt werden, ist die katalytische Gasphasenoxidationsreaktion von einer äußerst exothermen Reaktion begleitet und daher tritt in einer Katalysatorschicht ein lokaler Bereich mit einer außerordentlich hohen Temperatur auf (der hier im folgenden als Hot-Spot-Bereich bezeichnet wird).

[0003] Wenn der Hot-Spot-Bereich eine hohe Temperatur aufweist, bewirkt der Katalysator des Hot-Spot-Bereichs im Übermaß eine Oxidationsreaktion, die zu einer Verringerung der Ausbeute führt und im schlimmsten Fall wird ein Reaktionsausbruch verursacht. Der im Hot-Spot-Bereich befindliche Katalysator wird der hohen Temperatur ausgesetzt und daher wird die Verschlechterung des Katalysators, beispielsweise Änderungen von physikalischen Eigenschaften und chemischen Eigenschaften des Katalysators, beschleunigt, was zu einer Verringerung der Aktivität desselben und der Selektivität des Zielprodukts führt. Insbesondere tendieren im Falle eines molybdähnlichen Katalysators (beispielsweise Molybdän/Bismut/Eisen-haltige Katalysatoren, im folgenden genauso) die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Katalysators zur Veränderung aufgrund einer Sublimation der Molybdänkomponente und daher ist der Verschlechterungsgrad des Katalysators groß.

[0004] Die obigen Probleme sind im Falle der Durchführung der Reaktion mit einer hohen Raumgeschwindigkeit oder in einer hohen Konzentration des Ausgangsgases zum Zwecke der Verstärkung der Produktivität des Zielprodukts auffallender.

[0005] Die obigen Probleme werden erneut erklärt. Wenn die Aufmerksamkeit auf die Gesamtheit der Katalysatorschicht, die in das Reaktionsrohr gepackt ist, gerichtet wird, wird der im Hot-Spot-Bereich befindliche Katalysator schneller verschlechtert als ein in den anderen Bereichen befindlicher Katalysator, und die Ausbeute des Zielprodukts wird aufgrund der Langzeitverwendung stark gesenkt, weshalb die Produktion desselben schwierig stabil durchzuführen ist.

[0006] Um derartige Probleme zu bewältigen, wurden bisher mehrere Vorschläge berichtet. Beispiele hierfür umfassen: ein Verfahren, das das Verdünnen eines Katalysators der Ausgangsgaseinlassseite mit einer inneren Substanz umfasst (beispielsweise JP-B-030688/1978); ein Verfahren, das das Packen eines Reaktionsrohrs mit mindestens zwei Katalysatoren unterschiedlicher Aktivität derart, dass die Aktivität von der Ausgangsgaseinlassseite zur Ausgangsgasauslassseite zunimmt, umfasst, wobei die Katalysatoren durch Änderung der Art und/oder Menge von beispielsweise einem den Katalysatoren zugesetzten Alkalimetall hergestellt werden (beispielsweise JP-B-038331/1988), ein Verfahren, das das Packen eines Reaktionsrohrs mit Katalysatoren derart, dass das Volumen des in das Reaktionsrohr gepackten Katalysators von der Ausgangsgaseinlassseite zur Ausgangsgasauslassseite abnimmt, umfasst (beispielsweise JP-A-217932/1992), und Verfahren gemäß der Offenbarung in beispielsweise JP-A-294238/1991, JP-A-294239/1991, JP-A-003093/1996 und JP-A-168003/1998.

[0007] Jedoch wird bei allen diesen Vorschlägen ein gewisser Grad der Verbesserung im Hinblick auf eine Verringerung der Temperatur des Hot-Spot-Bereichs erreicht, doch es kann nicht zwangsläufig festgestellt werden, dass die Verbesserung im Hinblick auf die Lebensdauer des Katalysators und die Ausbeute des Zielprodukts zufriedenstellend ist, und eine weitere Verbesserung ist unter den bestehenden Umständen erforderlich. Diese Probleme sind insbesondere deutlich, wenn die Reaktion unter den Bedingungen einer hohen Last (bei-

spielsweise bei einer hohen Konzentration des Ausgangsgases oder mit einer hohen Raumgeschwindigkeit) im Falle der Verwendung des molybdänhaltigen Katalysators durchgeführt wird.

[0008] Ferner besteht auch das Problem, dass die herkömmlichen Vorschläge nicht mit einem Verfahren unter Reaktionsbedingungen, bei denen der Hot-Spot-Bereich in Richtung auf den Gasauslassbereich gebildet wird, umgehen.

[0009] Die EP-A-0456837 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Methacrolein und Methacrylsäure durch Durchführen einer katalytischen Gasphasenoxidation mit molekularem Sauerstoff oder einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas an mindestens einem Material, das aus Isobutylein, tert.-Butanol und Methyl-tert.-butylether ausgewählt ist, unter Verwendung eines Festbett-Mehrröhrenreaktors, wobei das Verfahren durch die Verwendung von Mischoxiden, die Mo, W, Bi und Fe umfassen, als Katalysator gekennzeichnet ist und wobei eine Mehrzahl von Reaktionszonen in dem Reaktor mit Katalysatoren unterschiedlicher Aktivitäten gefüllt sind, wobei die unterschiedlichen Aktivitäten auf variierten Arten und Mengen der Elemente der Mischoxidelemente beruhen.

[0010] Die EP-A-614868 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von α,β -monoethylenischen ungesättigten Aldehyden, Carbonsäuren oder Nitrilen durch katalytische Gasphasenoxidation oder Ammonoxidation einer reduzierten Form der gewünschten Verbindung in einem mit katalytisch aktiven Multimetallociden beschickten Mehrröhrenreaktor, wobei die volumenspezifische Aktivität der Katalysatorbeladung in Durchflussrichtung spielsweise durch Verringerung der Konzentration der aktiven Masse oder durch Veränderung der Zusammensetzung der Multimetallocide verringert wird.

[0011] Die US-A-4511671 offenbart einen Katalysator zur Herstellung von Methacrolein durch Gasphasenoxidation von Isobutylein oder tert.-Butanol, wobei der Katalysator die Zusammensetzung eines Mo, W, Bi und Fe umfassenden Mischoxids hat und in der Form eines Hohlzylinders mit einem Außendurchmesser von 3,0 bis 10,0 mm und einem Innendurchmesser des 0,1- bis 0,7-fachen des Außendurchmessers und einer Länge des 0,5- bis 2,0-fachen des Außendurchmessers geformt ist.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

A. AUFGABE DER ERFINDUNG

[0012] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung eines Verfahrens, wobei, wenn der ungesättigte Aldehyd und/oder die ungesättigte Carbonsäure durch Durchführen der katalytischen Gasphasenoxidationsreaktion unter Verwendung des Festbett-Mehrröhrenreaktors, der mit dem molybdänhaltigen Katalysator gepackt ist, hergestellt werden, die Reaktion über einen langen Zeitraum unter Beibehalten einer hohen Ausbeute fortgesetzt werden kann, ungeachtet dessen, ob ein Hot-Spot-Bereich auftritt und auch selbst wenn die Konzentration des Ausgangsgases und die Raumgeschwindigkeit hoch sind.

B. OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

[0013] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung führten sorgfältige Untersuchungen zur Lösung der oben genannten Probleme durch. Infolgedessen erkannten sie einen speziellen Katalysator, der als Katalysatorform ein Loch aufweist. Dann kamen sie zu der Erkenntnis, dass, wenn eine Katalysator-gepackte Schicht des Festbett-Mehrröhrenreaktors mit Katalysatoren gepackt wird, der Katalysator in diese unter Steuerung des Durchmessers des Lochs des Katalysators gepackt wird und dadurch das obige Problem gelöst werden kann. Genauer gesagt, erdachten sie folgendes: dass, wenn die Katalysator-gepackte Schicht in mindestens zwei Reaktionszonen unterteilt ist und diese Reaktionszonen mit den Katalysatoren derart gepackt werden, dass der Durchmesser des Lochs des Katalysators zwischen mindestens zwei der Reaktionszonen unterschiedlich ist, die Situation, dass die Reaktionslast lokal in mindestens einem Bereich vom Gaseinlassbereich zum Gasauslassbereich lokal steigt (dies ist eine der Ursachen des Auftretens des Hot-Spot-Bereichs), entspannt ist und die Last in der gesamten Katalysator-gepackten Schicht nahezu gleichförmig sein kann. Durch diese Steuerung des Durchmessers des Lochs des Katalysators konnten die obigen Probleme, die nur durch die Verwendung von Katalysatoren unterschiedlicher Aktivität, wodurch die katalytische Aktivität gesteuert wurde, wie dies bisher durchgeführt wurde, nicht gelöst werden konnten, gelöst werden.

[0014] Das heißt, ein Verfahren zur Herstellung eines ungesättigten Aldehyds und/oder einer ungesättigten Carbonsäure gemäß der Erfindung umfasst die Stufe der Durchführung einer katalytischen Gasphasenoxidation von mindestens einer Verbindung, die aus der aus Propylen, Isobutylein, tert.-Butylalkohol und Me-

thyl-tert.-butylether bestehenden Gruppe ausgewählt ist, als Ausgangsmaterial mit molekularem Sauerstoff oder einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas unter Verwendung eines Festbett-Mehrröhrenreaktors, der mit Katalysatoren gepackt ist, wodurch der ungesättigte Aldehyd und/oder die ungesättigte Carbonsäure, die dem Ausgangsmaterial entsprechen, hergestellt werden; wobei das Herstellungsverfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass:

die Katalysatoren als katalytische Komponenten ein Oxid und/oder ein komplexes Oxid, die Molybdän, Bismut und Eisen als wesentliche Komponenten umfassen und teilchenförmige Katalysatoren sind, die ein Loch aufweisen, wobei die Katalysatoren einen Außendurchmesser D1 im Bereich von 3 bis 15 mm aufweisen und der Durchmesser D2 des Lochs des Katalysators im Bereich von $0,1 \times D1$ bis $0,7 \times D1$ liegt; und die mit Katalysator gepackte Schicht jedes Reaktionsrohrs des Festbett-Mehrröhrenreaktors in Rohrachsenrichtung in drei Reaktionszonen geteilt ist, die aus einer ersten Reaktionszone, einer zweiten Reaktionszone und einer dritten Reaktionszone in dieser Reihenfolge von der Gaseinlassseite ausgehend bestehen, wobei die Packung der Katalysatoren derart ist, dass der Durchmesser des Lochs des Katalysators in der zweiten Reaktionszone kleiner als der in der ersten Reaktionszone ist, und der Außendurchmesser des Katalysators in der dritten Reaktionszone kleiner als der in der zweiten Reaktionszone ist.

[0015] Diese und andere Aufgaben und die Vorteile der vorliegenden Erfindung werden aus der folgenden detaillierten Offenbarung vollständiger klar.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0016] Im folgenden wird das Verfahren zur Herstellung eines ungesättigten Aldehyds und/oder einer ungesättigten Carbonsäure (das im folgenden als das Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung bezeichnet werden kann) gemäß der vorliegenden Erfindung detailliert erklärt. Jedoch ist der Umfang der vorliegenden Erfindung nicht auf diese Erklärungen beschränkt und andere Einzelheiten als die folgenden Beispiele können passend geändert und in einem Bereich durchgeführt werden, wobei die Aufgaben der vorliegenden Erfindung nicht gehindert werden.

[0017] Hierbei kann in der im folgenden angegebenen vorliegenden Beschreibung die katalytische Gasphasenoxidation in dem Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung für einen ungesättigten Aldehyd und/oder eine ungesättigte Carbonsäure als "die Reaktion der früheren Stufe" bezeichnet werden. Die Durchführung dieser Reaktion der früheren Stufe bedeutet die Durchführung des entsprechenden Herstellungsverfahrens.

[0018] Das Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung für einen ungesättigten Aldehyd und/oder eine ungesättigte Carbonsäure umfasst die Stufe der Durchführung einer katalytischen Gasphasenoxidation von mindestens einer Verbindung, die aus der Gruppe von Propylen, Isobutylen, tert.-Butylalkohol und Methyl-tert.-butylether ausgewählt ist, als Ausgangsmaterial mit molekularem Sauerstoff oder einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas unter Verwendung eines Festbett-Mehrröhrenreaktors, der mit Katalysatoren gepackt ist, wodurch der ungesättigte Aldehyd und/oder die ungesättigte Carbonsäure, die dem Ausgangsmaterial entsprechen, hergestellt werden, und es ist für das Herstellungsverfahren wichtig, dass die Katalysatoren (die im folgenden als "Katalysatoren A" bezeichnet werden können) als katalytische Komponenten ein Oxid und/oder ein komplexes Oxid, die Molybdän, Bismut und Eisen als wesentliche Komponenten umfassen, umfassen und teilchenförmige Katalysatoren sind, die ein Loch aufweisen; und die Katalysator-gepackte Schicht jedes Reaktionsrohrs des Festbett-Mehrröhrenreaktors in mindestens drei Reaktionszonen in Rohrachsenrichtung unterteilt ist, wobei die Packung der Katalysatoren derart ist, dass sich die Durchmesser der Löcher der Katalysatoren zwischen mindestens zwei der Reaktionszonen unterscheiden.

[0019] Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Katalysatoren (beispielsweise die Katalysatoren A) können geformte Katalysatoren sein, die durch Formen von nur einer katalytischen Komponente zu einer definierten Gestalt erhalten wurden, oder geträgte Katalysatoren sein, die durch Trägern einer katalytischen Komponente auf einem beliebigen inerten Träger mit einer definierten Gestalt erhalten wurden, oder Katalysatoren sein, die eine Kombination von diesen geformten Katalysatoren und geträgerten Katalysatoren umfassen.

[0020] Als katalytische Komponenten, die für die obigen Katalysatoren A, die Molybdän, Bismut und Eisen als wesentliche Komponenten umfassen, verwendet werden, kann jeder Katalysator verwendet werden, falls die Verwendung desselben die Herstellung des ungesättigten Aldehyds und/oder der ungesättigten Carbonsäure, die dem im folgenden angegebenen Ausgangsmaterial entsprechen, durch die katalytische Gasphasenoxidationsreaktion von mindestens einer Verbindung, die aus der Gruppe von Propylen, Isobutylen, tert.-Butylal-

kohol und Methyl-tert.-butylether ausgewählt ist, als Ausgangsmaterial ermöglicht. Jedoch werden günstigerweise ein Oxid und/oder ein komplexes Oxid der folgenden allgemeinen Formel (1) verwendet.



(worin Mo für Molybdän steht; W für Wolfram steht; Bi für Bismut steht; Fe für Eisen steht; A¹ für mindestens ein Element steht, das aus Cobalt und Nickel ausgewählt ist; B¹ für mindestens ein Element steht, das aus Sodium, Kalium, Rubidium, Cäsium und Thallium ausgewählt ist; C¹ für mindestens ein Element steht, das aus Bor, Phosphor, Chrom, Mangan, Zink, Arsen, Niob, Zinn, Antimon, Tellur, Cer und Blei ausgewählt ist; D¹ für mindestens ein Element steht, das aus Silicium, Aluminium, Titan und Zirconium ausgewählt ist; E¹ für mindestens ein Element steht, das aus Erdalkalimetallen ausgewählt ist; und O für Sauerstoff steht; und ferner a, b, c, d, e, f, g, h, i und x die Atomverhältnisse von Mo, W, Bi, Fe, A¹, B¹, C¹, D¹, E¹ bzw. 0 bezeichnen; und für den Fall von a = 12 die im folgenden angegebenen Ungleichungen erfüllt sind: 0 ≤ b ≤ 5, 0,1 ≤ c ≤ 10; 0,1 ≤ d ≤ 20, 1 ≤ e ≤ 20, 0,001 ≤ f ≤ 5, 0 ≤ g ≤ 10, 0 ≤ h ≤ 30 und 0 ≤ i ≤ 5; und x für einen numerischen Wert steht, der durch den Oxidationszustand der einzelnen Elemente bestimmt wird).

[0021] Es besteht keine spezielle Beschränkung im Hinblick auf die Ausgangsmaterialien für die obigen verschiedenen katalytischen Komponenten, die die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Katalysatoren umfassen. Ammoniumsalze, Nitrate, Carbonate, Chloride, Sulfate, Hydroxide, Salze organischer Säuren und Oxide von Metallelementen, die allgemein für diese Art eines Katalysators verwendet werden, oder ein Gemisch derselben in Kombination können verwendet werden, doch werden die Ammoniumsalze und Nitrate günstigerweise verwendet.

[0022] Eine Flüssigkeit eines Gemisches von Ausgangsmaterialien (Ausgangsmaterialmischungsflüssigkeit) kann durch ein Verfahren, das allgemein für diese Art eines Katalysators verwendet wird, hergestellt werden. Beispielsweise werden die obigen Ausgangsmaterialien mit Wasser der Reihe nach zusammengemischt, wodurch eine wässrige Lösung oder Aufschämmung hergestellt wird. Jedoch können, wenn mindestens zwei wässrige Lösungen oder Aufschämmungen hergestellt werden, diese in Abhängigkeit von der Art des Ausgangsmaterials der Reihe nach zusammengemischt werden. Es gibt keine spezielle Beschränkung im Hinblick auf die Bedingungen zum Mischen der Ausgangsmaterialien (beispielsweise Mischreihenfolge, Temperatur, Druck und pH-Wert).

[0023] Die auf diese Weise erhaltene Ausgangsmaterialmischungsflüssigkeit wird durch verschiedene Verfahren getrocknet, wodurch ein getrocknetes Produkt (das als Katalysatorvorläufer bezeichnet werden kann, im folgenden genauso) hergestellt wird. Beispiele für die Verfahren umfassen ein Trocknungsverfahren durch Erhitzen und ein Trocknungsverfahren unter verminderterem Druck. Von dem obigen kann im Hinblick auf das Heizverfahren zur Gewinnung des getrockneten Produkts und die Form des getrockneten Produkts beispielsweise ein pulvormiges getrocknetes Produkt mit beispielsweise einem Sprühtrockner und einem Trommel-trockner erhalten werden oder ein blockförmiges oder schuppenförmiges getrocknetes Produkt durch Erhitzen in einem Gasstrom mit beispielsweise einem Kammer-trockner oder Tunnel-trockner erhalten werden. Im Hinblick auf das Heizverfahren zur Gewinnung des getrockneten Produkts gibt es auch den Fall, dass die Ausgangsmaterialmischungsflüssigkeit zur Trockene eingedampft wird (zur Trockene eingeengt wird), wobei ein Feststoffkuchen erhalten wird, und die obige Heizbehandlung dieses Feststoffs des weiteren durchgeführt wird. Andererseits kann im Hinblick auf das Trocknungsverfahren unter verminderterem Druck und die Form des getrockneten Produkts beispielsweise ein blockförmiges oder pulvormiges getrocknetes Produkt durch die Verwendung von beispielsweise einem Vakuum-trockner erhalten werden.

[0024] Das erhaltene getrocknete Produkt wird einer Pulverisierungsstufe oder einer Klassierungsstufe zur Gewinnung eines Pulvers mit einem passenden Teilchendurchmesser, wenn die Situation dies erfordert, unterzogen und dann in eine anschließende Formungsstufe überführt. Ferner kann das erhaltene getrocknete Produkt vor der Überführung in die Formungsstufe calciniert werden.

[0025] Es besteht keine spezielle Beschränkung im Hinblick auf das Verfahren zur Formung der Katalysatoren, wenn dies ein Verfahren ist, das teilchenförmige Katalysatoren (einschließlich geträgerter Katalysatoren), die ein Loch aufweisen, bilden kann, und bereits öffentlich bekannte Verfahren sind verwendbar. Beispiele hierfür umfassen ein Strangpressverfahren (Strangpressvorrichtung), ein Tablettierungsverfahren, Marumerizer-Verfahren, ein Imprägnierverfahren, ein Verfahren des Eindampfens zur Trockene und ein Sprühverfahren.

[0026] Im Falle des Formens des getrockneten Produkts, das eine Vorstufe der katalytischen Komponente ist, in der Formungsstufe (das Formen umfasst die Trägerung des getrockneten Produkts auf einem Träger)

können beispielsweise flüssige Bindemittel verwendet werden.

[0027] Hierbei ist im Falle der Gewinnung der Katalysatoren, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, zusätzlich zu den oben genannten Produktionsverfahren ein Verfahren (beispielsweise Verfahren des Verdampfens zur Trockene oder Sprühverfahren) verwendbar, das umfasst: die Verwendung der Ausgangsmaterialmischungsflüssigkeit ohne Trocknen derselben und die Absorption der obigen Flüssigkeit an einem gewünschten Träger oder die Auftragung der obigen Flüssigkeit auf einen gewünschten Träger, wodurch katalytische Komponenten an dem Träger geträgert werden. Daher umfassen Beispiele für das Verfahren zur Trägerung der katalytischen Komponente an dem Träger ein Verfahren zur Trägerung des oben genannten getrockneten Produkts und ferner ein Verfahren zur Trägerung der Ausgangsmaterialmischungsflüssigkeit selbst.

[0028] Es gibt keine spezielle Beschränkung im Hinblick auf die obigen flüssigen Bindemittel, doch sind Bindemittel, die allgemein zum Formen und zur Trägerung dieser Art eines Katalysators verwendet werden, verwendbar. Spezielle Beispiele für die verwendbaren Bindemittel umfassen: Wasser, und ferner organische Verbindungen, wie Ethylenglykol, Glycerin, Propionsäure, Benzylalkohol, Propylalkohol, Poly(vinylalkohol) und Phenol; und Salpetersäure und ein Siliciumdioxidsol. Ferner können diese entweder jeweils allein oder in Kombinationen miteinander verwendet werden.

[0029] Für den Fall der Gewinnung der Katalysatoren, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, sind verschiedene Substanzen (beispielsweise Formungshilfsstoffe, um eine Verstärkung der Formbarkeit zu ermöglichen, Verstärkungsmittel zur Erhöhung der Katalysatorfestigkeit und Substanzen, die allgemein als Porenbildner zur Bildung mäßiger Poren im Katalysator verwendet werden), die für diese angestrebten Wirkungen bei der allgemeinen Produktion von Katalysatoren verwendet werden, verwendbar. Beispiele für diese verschiedenen Substanzen umfassen Stearinsäure, Maleinsäure, Ammoniumnitrat, Ammoniumcarbonat, Graphit, Stärke, Cellulose, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Glasfasern, Siliciumcarbid und Siliciumnitrid, und günstig sind Substanzen, die durch die Zugabe keinen schlechten Einfluss auf die Katalysatoreigenschaften (beispielsweise Aktivität und Selektivität des Zielprodukts) ausüben. Diese verschiedenen Substanzen können beispielsweise durch Zumischen derselben zu dem obigen flüssigen Bindemittel oder der Ausgangsmaterialmischungsflüssigkeit verwendet werden. Für den Fall, dass die Menge der obigen zugegebenen Substanzen im Überschuss vorhanden ist, kann es vorkommen, dass die physikalische Festigkeit der Katalysatoren deutlich verringert ist, und daher ist es günstig, sie in einer Menge zuzugeben, die die physikalische Festigkeit der Katalysatoren nicht in einem derartigen Ausmaß verringert, dass die Katalysatoren in der Praxis nicht als großtechnische Katalysatoren verwendet werden können.

[0030] Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Katalysatoren sind teilchenförmige Katalysatoren, die ein Loch aufweisen. Die Gestalt bzw. Form des Lochs kann entweder eine durchstoßene Form oder eine konvexe Form, die den Boden umfasst, sein, doch ist das durchstoßene Loch günstig.

[0031] Es gibt keine spezielle Beschränkung im Hinblick auf die Form der obigen Katalysatoren, wenn sie teilchenförmig sind, doch umfassen spezielle Beispiele derselben günstigerweise eine kugelförmige Form und eine Säulenform (Pelletform). Selbstverständlich ist im Falle der kugelförmigen Form die Form der Katalysatoren nicht zwangsläufig eine reale Kugel, sondern sie kann im wesentlichen eine kugelförmige Form sein. Die Säulenform ist hierzu ähnlich. Von den obigen ist die Säulenform günstiger. Hierbei ist im Falle der kugelförmigen Form, wenn die Kugel eine wirkliche Kugel ist, der Außendurchmesser des Katalysators ein Durchmesser der entsprechenden Kugel.

[0032] Wenn die Kugel jedoch keine wirkliche Kugel ist, werden der Mittelwert aus dem längsten Außendurchmesser und dem kürzesten Außendurchmesser als Außendurchmesser D1 des Katalysators behandelt. Für den Fall der Säulenform ist, wenn deren Querschnitt eine wirkliche Kreisform hat, der Außendurchmesser des Katalysators der Durchmesser des entsprechenden wirklichen Kreises. Wenn er jedoch kein wirkliche Kreisform aufweist, wird der Mittelwert aus dem längsten Außendurchmesser und dem kürzesten Außendurchmesser als der Außendurchmesser D1 des Katalysators behandelt. Hierbei bedeutet der Außendurchmesser des Katalysators den wie oben in der vorliegenden Beschreibung beschriebenen "Außendurchmesser D1".

[0033] Der Außendurchmesser D1 liegt im Bereich von 3 bis 15 mm, günstigerweise 4 bis 10 mm.

[0034] Es besteht keine spezielle Beschränkung im Hinblick auf die Öffnungsform des Lochs, doch umfassen spezielle Beispiele hierfür günstigerweise eine Kreisform und eine Ellipsenform. Im Falle der Kreisform ist die Form nicht zwangsläufig eine wirkliche Kreisform, sondern es kann im wesentlichen eine Kreisform sein. Hierbei ist im Falle der Kreisform, wenn die Form eine wirkliche Kreisform ist, der Durchmesser des Lochs des Ka-

talsators der Durchmesser des entsprechenden wirklichen Kreises. Wenn die Form jedoch keine wirkliche Kreisform ist, wird der Mittelwert aus dem längsten Durchmesser des Lochs und dem kürzesten Durchmesser des Lochs als Durchmesser D2 des Lochs des Katalysators behandelt. Ähnliches gilt im Falle einer Ellipsenform und der Mittelwert aus dem längsten Durchmesser des Lochs und dem kürzesten Durchmesser des Lochs wird als Durchmesser D2 des Lochs des Katalysators behandelt. Hierbei bedeutet der Durchmesser des Lochs des Katalysators den "Durchmesser D2 des Lochs", wie er oben in der vorliegenden Beschreibung erklärt wurde.

[0035] Der Durchmesser D2 des Lochs liegt im Bereich von $0,1 \times D_1$ bis $0,7 \times D_1$, günstigerweise $0,2 \times D_1$ bis $0,6 \times D_1$, noch günstiger $0,3 \times D_1$ bis $0,6 \times D_1$. Wenn jedoch der Durchmesser D2 des Lochs unnötig erhöht wird, gibt es Fälle, wobei die Dicke des Katalysators T ($T = (D_1 - D_2)/2$) verringert ist und die physikalische Festigkeit des Katalysators erniedrigt ist. Daher ist es günstig, wenn der Durchmesser D2 des Lochs aus Werten ausgewählt ist, die in einem Bereich liegen, wobei der Katalysator in der Praxis als großtechnischer Katalysator verwendet werden kann.

[0036] Nach dem Obigen sind die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Katalysatoren am günstigsten Katalysatoren, wobei die Form des Außendurchmessers der Teilchen kreisförmig ist, und zylindrische (ringförmige) Katalysatoren, wobei die Öffnungsform kreisförmig um die Achsenmitte ist und die ein durchgestoßenes Loch aufweisen (die auch als Hohlzylinderkatalysatoren bezeichnet werden, im folgenden ebenso).

[0037] Im Falle der zylindrischen (ringförmigen) Katalysatoren liegt die Höhe L der zylindrischen Form günstigerweise im Bereich von $0,5 \times D_1$ bis $2,0 \times D_1$, noch günstiger $0,7 \times D_1$ bis $1,5 \times D_1$.

[0038] Im Falle der geträgerten Katalysatoren werden Träger mit einem Loch als Träger verwendet. Es besteht keine spezielle Beschränkung im Hinblick auf die Art eines Materials des Trägers selbst, und verwendbar ist jeder Träger, der üblicherweise bei der Produktion von Katalysatoren zur katalytischen Gasphasenoxidationsreaktion verwendbar ist. Spezielle Beispiele für den verwendbaren Träger umfassen Träger mit einer definierten Form und die beispielsweise Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Titandioxid, Magnesiumoxid, Siliciumdioxid-Magnesiumoxid, Siliciumdioxid-Magnesiumoxid-Aluminiumoxid, Siliciumcarbid, Siliciumnitrid und Zeolith umfassen.

[0039] Im Falle der geträgerten Katalysatoren wird die Trägerungsrate der Katalysatorkomponenten passend derart bestimmt, dass die optimale Aktivität und Selektivität unter Berücksichtigung von beispielsweise den Bedingungen der Oxidationsreaktion und der Aktivität und der Stärke der Katalysatoren erhalten werden. Jedoch liegt die Trägerungsrate günstigerweise im Bereich von 5 bis 95 Masse-%, noch besser 20 bis 90 Masse-%. Wie im folgenden angegeben, ist in der vorliegenden Erfindung die mit Katalysator gepackte Schicht jedes Reaktionsrohrs des Festbett-Mehrröhrenreaktors in mindestens zwei Reaktionszonen in Rohrachsenrichtung in bezug auf die Größe des Durchmessers des Lochs unterteilt. Jedoch kann die Trägerungsrate der Katalysatorkomponenten zwischen den jeweiligen Reaktionszonen verschieden sein. Hierbei ist die Trägerungsrate als ein Wert definiert, der aus der folgenden Gleichung erhalten wird:

Trägerungsrate (Masse-%) = [(erhaltene Katalysatormasse (g) – verwendete Trägermasse (g)) / erhaltene Katalysatormasse (g)] × 100.

[0040] Es besteht keine spezielle Beschränkung im Hinblick auf die Wärmebehandlungsbedingungen (sogen. Calcinierungsbedingungen) während der jeweiligen Herstellung der Katalysatoren. Verwendbar sind Calcinierungsbedingungen, die allgemein bei der Produktion dieser Art eines Katalysators verwendet werden.

[0041] Die Wärmebehandlungstemperatur liegt günstigerweise im Bereich von 350 bis 600 °C, noch günstiger 400 bis 550 °C, und die Wärmebehandlungsdauer liegt günstigerweise im Bereich von 1 bis 10 h.

[0042] In der vorliegenden Erfindung kann die Wärmebehandlungstemperatur des Katalysators, der in die jeweilige Reaktionszone gepackt ist, von der in einer anderen Reaktionszone verschieden sein.

[0043] In dem Produktionsverfahren der vorliegenden Erfindung ist die folgende Anordnung wichtig, dass die mit Katalysator gepackte Schicht jedes Reaktionsrohrs des Festbett-Mehrröhrenreaktors, der in der Reaktion verwendet wird, in drei Reaktionszonen in Rohrachsenrichtung geteilt sein sollte, wobei die erste und die zweite dieser Reaktionszonen mit Katalysatoren, die im Hinblick auf den Durchmesser des Lochs des Katalysators verschieden sind, gepackt sein sollten. Das heißt, es ist wichtig, dass die Packung der Katalysatoren derart ist, dass die Durchmesser der Löcher des Katalysators zwischen der ersten und der zweiten Reaktionszone ver-

schieden sind.

[0044] Wenn genauer über die Art und Weise zur Packung der obigen Katalysatoren in dem in der vorliegenden Erfindung verwendeten Festbett-Mehrröhrenreaktor gesprochen wird, umfassen Beispiele im Hinblick auf den Durchmesser des Lochs des Katalysators: eine Packungsweise derart, dass der Durchmesser des Lochs des Katalysators von der Reaktionszone der Gaseinlassseite zur Reaktionszone der Gasauslassseite abnimmt.

[0045] Im Hinblick auf den Außendurchmesser des Katalysators kann als Art und Weise der Packung der obigen Katalysatoren in der vorliegenden Erfindung für den Fall der Bereitstellung von drei Reaktionszonen, die aus einer ersten Reaktionszone, einer zweiten Reaktionszone und einer dritten Reaktionszone in der Reihenfolge von der Gaseinlassseite zur Gasauslassseite bestehen, der folgende Modus verwendet werden: ein Modus, wobei der Außendurchmesser des Katalysators in der Reihenfolge von der ersten Reaktionszone zur dritten Reaktionszone abnimmt; ein Modus, wobei der Außendurchmesser des Katalysators in der ersten Reaktionszone mit dem in der zweiten Reaktionszone identisch ist und der in der dritten Reaktionszone kleiner als der in der zweiten Reaktionszone ist, oder ein Modus, wobei der Außendurchmesser des Katalysators in der zweiten Reaktionszone größer als in der ersten Reaktionszone und der in der dritten Reaktionszone kleiner als der in der zweiten Reaktionszone und der in der dritten Reaktionszone kleiner als in der ersten Reaktionszone ist. Hierbei kann eine Kombination des Modus des Durchmessers des Lochs des Katalysators und des Modus des Außendurchmessers des Katalysators, die oben genannt sind, passend eingestellt und verändert und dann durchgeführt werden, und es besteht keine spezielle Beschränkung hierfür.

[0046] Die Zahl der Reaktionszonen in der mit Katalysator gepackten Schicht beträgt 3, so dass großtechnisch die angestrebte Wirkung ausreichend erhalten werden kann. Ferner hängt im Hinblick auf das Teilungsverhältnis der mit Katalysator gepackten Schicht (Verhältnis der Länge der mit Katalysator gepackten Schicht in jeder Reaktionszone) dessen optimaler Wert von beispielsweise den Bedingungen der Oxidationsreaktion und der Zusammensetzung, Form und Größe des Katalysators, der in jeder Schicht gepackt ist, ab. Daher kann das Verhältnis nicht ausgreifend angegeben werden. Das Verhältnis kann passend derart gewählt werden, dass die optimale Aktivität und Selektivität insgesamt erhalten werden.

[0047] Die Form der Katalysatoren, die in die jeweilige Reaktionszone gepackt sind, kann zu einander identisch oder voneinander verschieden sein (beispielsweise Gaseinlassseite: kugelförmige Katalysatoren, und Gasauslassseite: säulenförmige Katalysatoren). Die Anordnung erfolgt derart, dass Katalysatoren mit der identischen Form üblicherweise in diese gepackt werden.

[0048] Wie dies in der vorliegenden Erfindung erfolgt, wird die Wirkung der Gewinnung der hohen Aktivität und der hohen Selektivität des Zielprodukts durch die Verwendung der teilchenförmigen Katalysatoren, die das Loch aufweisen, verursacht.

[0049] Dann, wenn die Katalysatoren derart gepackt sind, dass die Durchmesser der Löcher der Katalysatoren zwischen mindestens zwei der Reaktionszonen verschieden sind, wie in der vorliegenden Erfindung gezeigt wird, dann, wenn der ungesättigte Aldehyd und/oder die ungesättigte Carbonsäure durch Durchführen der katalytischen Gasphasenoxidationsreaktion unter Verwendung des Festbett-Mehrröhrenreaktors, der mit dem molybdähnlichen Katalysator gepackt ist, produziert werden, kann die Reaktion über einen langen Zeitraum unter Beibehalten einer hohen Ausbeute ungeachtet dessen, wo der Hot-Spot-Bereich auftritt, fortgesetzt werden. Ferner bestehen, nur wenn ein Verfahren durchgeführt wird, das die Steuerung der katalytischen Aktivität in herkömmlicher Weise durch die Verwendung von im Hinblick auf die Aktivität verschiedenen Katalysatoren umfasst, Probleme derart, dass die Lebensdauer der Katalysatoren insbesondere für den Fall, dass die Konzentration des Ausgangsgases und die Raumgeschwindigkeit hoch sind, extrem kurz ist. Wenn jedoch das Produktionsverfahren der vorliegenden Erfindung verwendet wird, kann die Reaktion über einen langen Zeitraum unter Beibehalten einer hohen Ausbeute fortgesetzt werden, auch wenn die Konzentration des Ausgangsgases hoch ist, und ungeachtet dessen, wo der Hot-Spot-Bereich auftritt.

[0050] Genauer gesagt, ist von den Modi zur Packung der Katalysatoren in dem in der vorliegenden Erfindung verwendeten Festbett-Mehrröhrenreaktor im Hinblick auf die Packung der oben genannten Katalysatoren, die im Hinblick auf den Durchmesser des Lochs des Katalysators verschieden sind, der erste günstige Modus die Packung der Katalysatoren derart, dass der Durchmesser des Lochs des Katalysators von der Reaktionszone der Gaseinlassseite der mit Katalysator gepackten Schicht zur Reaktionszone der Gasauslassseite derselben in jedem Reaktionsrohr abnimmt. Das heißt, für den Fall der Bereitstellung von drei Reaktionszonen, die aus einer ersten Reaktionszone, einer zweiten Reaktionszone und einer dritten Reaktionszone in der Reihenfolge

von der Gaseinlassseite zur Gasauslassseite bestehen, kann der folgende Modus im Hinblick auf den Durchmesser des Lochs des Katalysators, der in jeder Reaktionszone gepackt ist, verwendet werden: ein Modus, wobei der Durchmesser des Lochs des Katalysators, der in der jeweiligen Reaktionszone gepackt ist, in der Reihenfolge von der ersten Reaktionszone zur dritten Reaktionszone abnimmt, oder ein Modus, wobei der Durchmesser des Lochs des Katalysators in der zweiten Reaktionszone kleiner als der in der ersten Reaktionszone und der in der zweiten Reaktionszone identisch mit dem in der dritten Reaktionszone ist. Der erste günstige Modus zeigt allgemein die Wirkungen, dass die Verschlechterung des Katalysators, der sich am Hot-Spot-Bereich, der nahe der Gaseinlassseite auftritt, befindet, unterdrückt wird und die hohe Selektivität des Zielprodukts erhalten wird.

[0051] Bei dem ersten günstigen Verfahren kann der gleiche Modus wie die oben genannten verschiedenen Packungsmodi für den Außendurchmesser des Katalysators, der in jede Reaktionszone gepackt ist, verwendet werden.

[0052] Hierbei können bei dem ersten günstigen Verfahren eine Kombination aus dem Modus des Durchmessers des Lochs des Katalysators und dem Modus des Außendurchmessers des Katalysators, wie oben genannt, passend eingestellt und geändert und dann durchgeführt werden, und es besteht keine spezielle Beschränkung hierfür.

[0053] Bei einer genaueren Besprechung der Modi zur Packung der Katalysatoren in dem Festbett-Mehrröhrenreaktor, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, besteht der zweite günstige Modus darin, dass in jedem Reaktionsrohr dessen mit Katalysator gepackte Schicht mit drei Reaktionszonen, die aus einer ersten Reaktionszone, einer zweiten Reaktionszone und einer dritten Reaktionszone in dieser Reihenfolge von der Gaseinlassseite aus bestehen, bereitgestellt wird, wobei der Durchmesser des Lochs des Katalysators in der zweiten Reaktionszone kleiner als der in der ersten Reaktionszone ist und der Außendurchmesser des Katalysators in der dritten Reaktionszone kleiner als der in der zweiten Reaktionszone ist. Der zweite günstige Modus weist allgemein die Wirkungen auf, dass die Aktivität im Vergleich zu der oben genannten Packung, wobei der Durchmesser des Lochs des Katalysators von der Reaktionszone der Gaseinlassseite der mit Katalysator gepackten Schicht zur Reaktionszone der Gasauslassseite derselben abnimmt, verstärkt ist.

[0054] Im Hinblick auf den Durchmesser des Lochs des Katalysators in dem zweiten günstigen Modus kann der Durchmesser des Lochs des Katalysators in der dritten Reaktionszone ferner kleiner als der in der zweiten Reaktionszone oder identisch zu diesem oder größer als dieser sein.

[0055] In ähnlicher Weise kann im Hinblick auf den Außendurchmesser des Katalysators in dem zweiten günstigen Modus der Außendurchmesser des Katalysators in der zweiten Reaktionszone ferner kleiner als der in der ersten Reaktionszone oder identisch zu diesem oder größer als dieser sein.

[0056] Hierbei kann in dem zweiten günstigen Modus die Kombination aus dem Modus des Durchmessers des Lochs des Katalysators und dem Modus des Außendurchmessers des Katalysators, wie oben angegeben, passend eingestellt und geändert und dann durchgeführt werden, und es besteht keine spezielle Beschränkung hierfür.

[0057] Bei den obigen verschiedenen Packungsmodi bei dem Produktionsverfahren der vorliegenden Erfindung ist es günstig, wenn ferner die Aktivität des Katalysators, der in jeder der mindestens zwei Reaktionszonen gepackt ist, von der in einer anderen der mindestens zwei Reaktionszonen verschieden ist.

[0058] Es besteht keine spezielle Beschränkung im Hinblick auf das Verfahren zur Herstellung der obigen Katalysatoren, die im Hinblick auf die Aktivität verschieden sind, und daher sind bisher öffentlich bekannte Verfahren ebenfalls verwendbar. Spezielle Beispiele hierfür umfassen: ein Verfahren, das die Änderung der Art und/oder Menge von mindestens einem Element, das aus Alkalimetallen (das Alkalimetall (Na, K, Rb und Cs) in der Komponente B¹, die in den in der vorliegenden Erfindung verwendeten Katalysatoren A genannt ist) ausgewählt ist; ein Verfahren, das eine Änderung der Trägerungsrate umfasst; ein Verfahren, das eine Änderung der Calcinationstemperatur umfasst; ein Verfahren, das eine Änderung des Verdünnungsverhältnisses umfasst; ein Verfahren, das eine Änderung der Teilchendurchmesser der Katalysatoren umfasst, und ein Verfahren, das eine Kombination dieser Verfahren umfasst. Von den obigen ist das Verfahren, das die Kombination umfasst, im Hinblick auf die Lebensdauer der Katalysatoren und die Ausbeute günstig.

[0059] Im Hinblick auf den Modus zur Packung der Katalysatoren für den Fall, dass mindestens zwei Reaktionszonen mit den Katalysatoren in der obigen Weise, dass die Aktivität des Katalysators in jeder Reaktions-

zone von der in einer anderen Reaktionszone verschieden ist, gepackt sind und wenn die Aufmerksamkeit auf die Aktivität gerichtet wird, umfassen Beispiele für den Packungsmodus: einen Modus derart, dass die Aktivität in der Reihenfolge von der Gaseinlassseite zur Gasauslassseite zunimmt, und einen Modus derart, dass die Aktivität von der Gaseinlassseite zur Gasauslassseite einmal abnimmt und danach zunimmt. Günstig ist ein Modus derart, dass die im Hinblick auf die Aktivität verschiedenen Katalysatoren derart gepackt sind, dass die Aktivität in der Reihenfolge von der Gaseinlassseite jedes Reaktionsrohrs zur Gasauslassseite desselben zunimmt. Das heißt, der Modus ist derart, dass der Katalysator mit der niedrigsten Aktivität auf der Gaseinlassseite gepackt ist und der Katalysator mit der höchsten Aktivität auf der Gasauslassseite gepackt ist. Ferner beträgt bei dem Packungsmodus derart, dass die Aktivität von der Gaseinlassseite zur Gasauslassseite einmal abnimmt und danach zunimmt, der Anteil der Schichtlänge des gepackten Katalysators mit der höheren Aktivität an der Auslassseite günstigerweise nicht mehr als 50 %, noch günstiger nicht mehr als 20 %, noch besser nicht mehr als 10 %, bezogen auf die gesamte Länge der Katalysatorschicht.

[0060] Wenn die mindestens zwei, im Hinblick auf die Aktivität verschiedenen Katalysatoren auf die obige Weise angeordnet sind, ist die Hitzeansammlung im Hot-Spot-Bereich unterdrückt und das Zielprodukt kann mit hoher Selektivität über einen langen Zeitraum stabil erhalten werden.

[0061] Wenn die Katalysatoren in die mit Katalysator gepackte Schicht jedes Reaktionsrohrs gepackt werden, können mit einer inerten Substanz verdünnte Katalysatoren ebenfalls in jede Reaktionszone gepackt werden.

[0062] Im Hinblick auf das Verfahren zur Herstellung eines ungesättigten Aldehyds und/oder einer ungesättigten Carbonsäure gemäß der vorliegenden Erfindung besteht keine spezielle Beschränkung im Hinblick auf das spezielle Produktionsverfahren, das die Stufe der Durchführung einer katalytischen Gasphasenoxidation von mindestens einer Verbindung, die aus der Gruppe von Propylen, Isobutlylen, tert.-Butylalkohol und Methyl-tert.-butylether ausgewählt ist, als Ausgangsmaterial mit molekularem Sauerstoff oder einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas umfasst, wodurch der ungesättigte Aldehyd und/oder die ungesättigte Carbonsäure, die dem obigen Ausgangsmaterial entsprechen, produziert werden, mit Ausnahme der Verwendung der Katalysatoren der vorliegenden Erfindung (Katalysatoren A) als Katalysatoren. Dieses Produktionsverfahren kann mit allgemein verwendeten Vorrichtungen, durch allgemein verwendete Verfahren und unter allgemein verwendeten Bedingungen durchgeführt werden.

[0063] Das heißt, die katalytische Gasphasenreaktion in dem Produktionsverfahren der vorliegenden Erfindung kann durch ein herkömmliches Verfahren in einem Durchgang oder ein Recyclingverfahren durchgeführt werden.

[0064] Im Hinblick auf die Bedingungen der obigen Reaktion zur Durchführung des Verfahrens zur Herstellung eines ungesättigten Aldehyds und/oder einer ungesättigten Carbonsäure gemäß der vorliegenden Erfindung wird das Beispiel einer Reaktion angegeben, die beispielsweise durch In-Kontakt-Bringen eines Gasgemischs mit den in der vorliegenden Erfindung angegebenen Katalysatoren (Katalysatoren A) im Temperaturbereich von 250-450 °C (günstigerweise 270 bis 430 °C) unter einem Druck von 0,1 bis 1 MPa mit einer Raumgeschwindigkeit von 300 bis 5000 h⁻¹ (STP) (günstigerweise 500 bis 3000 h⁻¹ (STP)) durchgeführt wird, wobei das Gasgemisch umfasst: 1 bis 15 Vol.-% (günstigerweise 4 bis 12 Vol.-%) von mindestens einer Verbindung, die aus der Gruppe von Propylen, Isobutlylen, tert.-Butylalkohol und Methyl-tert.-butylether ausgewählt ist, als Ausgangsgas; 1 bis 30 Vol.-% (günstigerweise 2 bis 25 Vol.-%) Sauerstoff (molekularer Sauerstoff); 0 bis 50 Vol.-% (günstigerweise 0 bis 20 Vol.-%) Wasserdampf und 20 bis 80 Vol.-% (günstigerweise 40 bis 70 Vol.-%) eines Inertgases (beispielsweise Stickstoffgas und Kohlendioxidgas) als Verdünnungsmittel.

[0065] Das Produktionsverfahren der vorliegenden Erfindung kann besonders deutliche günstige Ergebnisse im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren unter Reaktionsbedingungen einer hohen Last, die eine Erhöhung der Produktivität anstreben, beispielsweise unter Bedingungen, wobei die Konzentration des Ausgangsgases höher ist oder die Raumgeschwindigkeit höher ist, ergeben. Insbesondere kann die Aufgabe der vorliegenden Erfindung auch erreicht werden, wenn ein Ausgangsgas hoher Konzentration, das eine Konzentration des Ausgangsgases von nicht kleiner als 7 Vol.-% (noch schwerer nicht kleiner als 9 Vol.-%) aufweist, verwendet wird.

(Wirkungen und Vorteile der Erfindung)

[0066] Wenn der ungesättigte Aldehyd und/oder die ungesättigte Carbonsäure durch Durchführen der katalytischen Gasphasenoxidationsreaktion durch Verwendung des Festbett-Mehrröhrenreaktors, der mit dem Molybdän enthaltendem Katalysator gepackt ist, hergestellt werden, ermöglicht die vorliegende Erfindung die Fortsetzung der Reaktion über einen langen Zeitraum unter Beibehalten einer hohen Ausbeute, ungeachtet

dessen, wo der Hot-Spot-Bereich auftritt, und auch wenn die Konzentration des Ausgangsgases hoch ist.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0067] Im folgenden wird die vorliegende Erfindung durch die folgenden Beispiele einiger bevorzugter Ausführungsformen genauer erläutert. Jedoch ist die vorliegende Erfindung in keiner Weise auf diese Beispiele beschränkt. Im folgenden treten Fälle auf, wo die Einheiten "Massenteil(e)" und "Liter" aus Gründen der Einfachheit einfach als "Teil(e)" bzw. "1" abgekürzt sind.

[0068] Die Reaktion wurde auf die im folgenden angegeben Weise durchgeführt.

[0069] Hierbei sind Umwandlung, Selektivität und Ausbeute in der Reaktion jeweils wie im folgenden definiert.

$$\text{Umwandlung (Mol-\%)} = (\text{mol umgesetzte Ausgangsverbindung}/\text{mol zugeführte Ausgangsverbindung}) \times 100$$

$$\text{Selektivität (Mol-\%)} = (\text{mol produzierter ungesättigter Aldehyd und produzierte ungesättigte Carbonsäure}/\text{mol umgesetzte Ausgangsverbindung}) \times 100$$

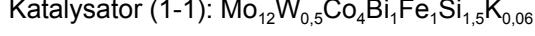
$$\text{Ausbeute (Mol-\%)} = (\text{mol produzierter ungesättigter Aldehyd und produzierte ungesättigte Carbonsäure}/\text{mol zugeführte Ausgangsverbindung}) \times 100$$

[0070] Die zur Durchführung der Reaktion verwendeten Katalysatoren wurden auf die im folgenden angegebene Weise hergestellt.

[Herstellungsbeispiel 1-1]

(Herstellung des Katalysators (1-1))

[0071] Während 10 000 Teile reines Wasser unter Erhitzen gerührt wurden, wurden 1500 Teile Ammoniummolybdat und 96 Teile Ammoniumparawolframat darin gelöst und ferner 319 Teile von 20 Masse-% Siliciumdioxidsol zugegeben. Zu diesem Flüssigkeitsgemisch wurde unter den Bedingungen kräftigen Rührrens tropfenweise eine Flüssigkeit gegeben, die durch Auflösen von 824 Teilen Cobaltnitrat, 286 Teilen Eisennitrat und 4,3 Teilen Kaliumnitrat in 1000 Teilen reinem Wasser erhalten wurde. Anschließend wurde eine Flüssigkeit, die durch Auflösen von 343 Teilen Bismutnitrat in einer wässrigen Lösung erhalten wurde, unter den Bedingungen kräftigen Rührrens tropfenweise dazugegeben, wobei eine Suspension hergestellt wurde, wobei die wässrige Lösung durch Zugabe von 325 Teilen konzentrierte Salpetersäure zu 500 Teilen reinem Wasser erhalten wurde. Als nächstes wurde die Suspension mit einem Trommeltrockner getrocknet, wodurch ein getrocknetes Produkt erhalten wurde. Dieses getrocknete Produkt wurde pulverisiert, wobei auf diese Weise ein Pulver mit einem Teilchendurchmesser von nicht größer als 500 µm erhalten wurde. Zu diesem Pulver wurde ein Graphitpulver als Formungshilfsstoff derart gegeben, dass der Anteil des Graphitpulvers 3 Masse-% betrug, und diese wurden 10 min lang gemischt. Danach wurde das gebildete Gemisch unter Verwendung einer Tablettenvorrichtung zu einer zylindrischen Form (Ringform) eines Außendurchmessers von 6,0 mm, Durchmessers des Lochs von 2,0 mm und einer Höhe von 4,5 mm geformt. Als nächstes wurde die gebildete geformte Struktur unter einem Luftstrom bei 450 °C 5 h calciniert, wodurch ein Katalysator (1-1) erhalten wurde. Die Zusammensetzung der Metallelemente in diesem Katalysator mit Ausnahme von Sauerstoff war die folgende:



[0072] Im Hinblick auf den Katalysator (1-1) sind die Zusammensetzung des Katalysators, die Größe des Katalysators und das Formverfahren und die Calcinierungstemperatur in Tabelle 1 zusammengefasst.

[Herstellungsbeispiel 1-2]

(Herstellung des Katalysators (1-2))

[0073] Ein Katalysator (1-2) wurde gemäß Herstellungsbeispiel 1-1 erhalten, wobei jedoch das Formen derart durchgeführt wurde, dass die Größe des Katalysators ein Außendurchmesser von 6,0 mm, ein Durchmesser des Lochs von 3,0 mm und eine Höhe von 4,5 mm waren.

[0074] Im Hinblick auf den Katalysator (1-2) sind die Zusammensetzung des Katalysators, die Größe des Katalysators, das Formverfahren und die Calcinierungstemperatur in Tabelle 1 zusammengefasst.

[Herstellungsbeispiel 1-3]

(Herstellung des Katalysators (1-3))

[0075] Während 10 000 Teile reines Wasser unter Erhitzen gerührt wurden, wurden 1500 Teile Ammoniummolybdat und 96 Teile Ammoniumparawolframat darin gelöst und ferner 425 Teile von 20 Masse-% Siliciumdioxidsol zugegeben. Zu diesem Flüssigkeitsgemisch wurden unter den Bedingungen kräftigen Röhrens tropfenweise eine Flüssigkeit gegeben, die durch Auflösen von 1030 Teilen Cobaltnitrat, 618 Teile Nickelnitrat, 343 Teilen Eisennitrat und 5,7 Teilen Kaliumnitrat in 1000 Teilen reinem Wasser erhalten wurde. Anschließend wurde eine Flüssigkeit, die durch Auflösen von 446 Teilen Bismutnitrat in einer wässrigen Lösung erhalten wurde, unter den Bedingungen kräftigen Röhrens tropfenweise dazugegeben, wobei die wässrige Lösung durch Zufügung von 325 Teilen konzentrierte Salpetersäure zu 500 Teilen reinem Wasser erhalten wurde. Dann wurde die hergestellte Suspension unter Erhitzen gerührt und dadurch wurde der Hauptteil des Wassers abgedampft, wodurch ein fester Kuchen erhalten wurde. Der erhaltene feste Kuchen wurde unter Erhitzen mit einem Trockner des Kammertyps behandelt, wodurch ein stückiges getrocknetes Produkt erhalten wurde. Dieses getrocknete Produkt wurde pulverisiert, wodurch ein Pulver erhalten wurde. Zu diesem Pulver wurde eine 50 massenprozentige wässrige Ammoniumnitratlösung als Bindemittel gegeben und das gebildete Gemisch wurde 1 h lang geknetet. Danach wurde das Gemisch zu einer zylindrischen Form (Ringform) eines Außendurchmessers von 5,5 mm, eines Durchmessers des Lochs von 2,0 mm und einer Höhe von 6,1 mm extrusionsgeformt. Als nächstes wurde die gebildete geformte Struktur unter einem Luftstrom bei 480 °C 5 h calciniert, wodurch ein Katalysator (1-3) erhalten wurde. Die Zusammensetzung von Metallelementen in diesem Katalysator mit Ausnahme von Sauerstoff war die folgende:



[0076] Im Hinblick auf den Katalysator (1-3) sind die Zusammensetzung des Katalysators, die Größe des Katalysators, das Formverfahren und die Calcinierungstemperatur in Tabelle 1 zusammengefasst.

[Herstellungsbeispiel 1-4 bis 1-8]

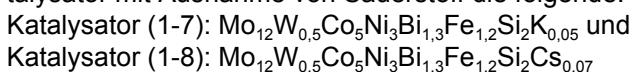
(Herstellung der Katalysatoren (1-4) bis (1-8))

[0077] Die Katalysatoren (1-4) bis (1-6) wurden gemäß Herstellungsbeispiel 1-3 durchgeführt, wobei jedoch das Formen derart durchgeführt wurde, dass die Größe des Katalysators die in Tabelle 1 aufgelistete war.

[0078] Im Hinblick auf alle Katalysatoren (1-4) bis (1-6) war die Zusammensetzung der Metallelemente in dem Katalysator mit Ausnahme von Sauerstoff jeweils die gleiche wie die des Katalysators (1-3).

[0079] Ein Katalysator (1-7) wurde gemäß Herstellungsbeispiel 1-3 erhalten, wobei jedoch die verwendete Menge des Kaliumnitrats in Herstellungsbeispiel 1-3 auf 3,6 Teile geändert wurde. Ferner wurde ein Katalysator (1-8) gemäß Herstellungsbeispiel 1-3 erhalten, wobei jedoch 9,7 Teile Cäsiumnitrat anstelle von Kaliumnitrat verwendet wurden und das Formen derart durchgeführt wurde, dass die Größe des Katalysators die in Tabelle 1 aufgelistete war.

[0080] Im Hinblick auf die Katalysatoren (1-7) und (1-8) war die Zusammensetzung der Metallelemente im Katalysator mit Ausnahme von Sauerstoff die folgende:



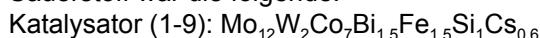
[0081] Im Hinblick auf die Katalysatoren (1-4) bis (1-8) sind die Zusammensetzung des Katalysators, die Größe des Katalysators, das Formverfahren und die Calcinierungstemperatur in Tabelle 1 zusammengefasst.

[Herstellungsbeispiel 1-9]

(Herstellung des Katalysators (1-9))

[0082] Während 10 000 Teile reines Wasser unter Erhitzen gerührt wurden, wurden 1500 Teile Ammoniummolybdat und 382 Teile Ammoniumparawolframat darin gelöst und ferner 213 Teile von 20 Masse-% Siliciumdioxidsol zugegeben. Zu diesem Flüssigkeitsgemisch wurden unter den Bedingungen kräftigen Röhrens tropfenweise eine Flüssigkeit gegeben, die durch Auflösen von 1442 Teilen Cobaltnitrat, 429 Teilen Eisen(III)nitrat und 83 Teilen Cäsiumnitrat in 1000 Teilen reinem Wasser erhalten wurde. Anschließend wurde eine Flüssig-

keit, die durch Auflösen von 515 Teilen Bismutnitrat in einer wässrigen Lösung erhalten wurde, unter den Bedingungen kräftigen Röhrens tropfenweise dazugegeben, wobei die wässrige Lösung durch Zugabe von 325 Teilen konzentrierte Salpetersäure zu 500 Teilen reinem Wasser erhalten wurde. Dann wurde die hergestellte Suspension unter Erhitzen gerührt und dadurch wurde der Hauptteil des Wassers abgedampft, wodurch ein fester Kuchen erhalten wurde. Der erhaltene feste Kuchen wurde unter Erhitzen mit einem Trockner des Kammertyps behandelt, wodurch ein stückiges getrocknetes Produkt erhalten wurde. Dieses getrocknete Produkt wurde pulverisiert, wodurch ein Pulver erhalten wurde. Zu diesem Pulver wurde eine 50 massensprozentige wässrige Ammoniumnitratlösung als Bindemittel gegeben und das gebildete Gemisch wurde 1 h lang geknetet. Danach wurde das Gemisch zu einer zylindrischen Form (Ringform) eines Außendurchmessers von 5,5 mm, eines Durchmessers des Lochs von 2,0 mm und einer Höhe von 6,5 mm extrusionsgeformt. Als nächstes wurde die gebildete geformte Struktur unter einem Luftstrom bei 500 °C 5 h calciniert, wodurch ein Katalysator (1-9) erhalten wurde. Die Zusammensetzung von Metallelementen in diesem Katalysator mit Ausnahme von Sauerstoff war die folgende:



[0083] Im Hinblick auf den Katalysator (1-9) sind die Zusammensetzung des Katalysators, die Größe des Katalysators, das Formverfahren und die Calcinierungstemperatur in Tabelle 1 zusammengefasst.

[Herstellungsbeispiel 1-10]

(Herstellung des Katalysators (1-10))

[0084] Ein Katalysator (1-10) wurde gemäß Herstellungsbeispiel 1-9 erhalten, wobei jedoch das Formen derart durchgeführt wurde, dass die Größe des Katalysators ein Außendurchmesser von 5,5 mm, ein Durchmesser des Lochs von 3,0 mm und eine Höhe von 6,5 mm waren. Die Zusammensetzung der Metallelemente in dem Katalysator (1-10) mit Ausnahme von Sauerstoff war die gleiche wie die des Katalysators (1-9).

[0085] Im Hinblick auf den Katalysator (1-10) sind die Zusammensetzung des Katalysators, die Größe des Katalysators, das Formverfahren und die Calcinierungstemperatur in Tabelle 1 zusammengefasst.

[0086] Wie im folgenden angegeben wurde die katalytische Gasphasenoxidation im Hinblick auf die Reaktion unter Verwendung der Katalysatoren, die in den oben genannten Herstellungsbeispielen erhalten wurden, durchgeführt.

[Beispiel 1-1]

[0087] Die Katalysatoren (1-2) und (1-1) wurden in eine mit Katalysator gepackte Schicht eines aus nichtrostendem Stahl hergestellten Reaktionsrohrs eines Innendurchmessers von 25 mm (mit einem geschmolzenen Nitratsalz erhitzt) in dieser Reihenfolge von dessen Gaseinlassseite zu dessen Gasauslassseite derart gepackt, dass die Schichtlänge des Katalysators (1-2) 1000 mm betrug und die Schichtlänge des Katalysators (1-1) 2000 mm betrug, und dann wurde eine katalytische Gasphasenoxidationsreaktion von Propylen durch Einführen eines Gasgemischs mit der im folgenden angegebenen Zusammensetzung mit einer Raumgeschwindigkeit von 1500 h⁻¹ (STP) durchgeführt.

[0088] Die Reaktion wurde kontinuierlich 4000 h durchgeführt und die Ergebnisse, die nach Verstreichen von 100 h bzw. 4000 h ab dem Beginn der Reaktion erhalten wurden, sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Propylen:	6 Vol.-%
Luft:	55 Vol.-%
Wasserdampf:	10 Vol.-%
Stickstoff:	29 Vol.-%

[Vergleichsbeispiel 1-1]

[0089] Eine katalytische Gasphasenoxidationsreaktion wurde gemäß Beispiel 1-1 durchgeführt, wobei jedoch nur der Katalysator (1-1) derart gepackt wurde, dass dessen Schichtlänge 3000 mm betrug. Die Reaktion wurde kontinuierlich während 4000 h durchgeführt und die Ergebnisse, die nach Verstreichen von 100 h bzw. 4000 h ab dem Beginn der Reaktion erhalten wurden, sind in Tabelle 2 aufgelistet.

[Vergleichsbeispiel 1-2]

[0090] Eine katalytische Gasphasenoxidationsreaktion wurde gemäß Beispiel 1-1 durchgeführt, wobei jedoch nur der Katalysator (1-2) derart gepackt wurde, dass dessen Schichtlänge 3000 mm betrug. Die Reaktion wurde kontinuierlich während 4000 h durchgeführt und die Ergebnisse, die nach Verstreichen von 100 h bzw. 4000 h ab dem Beginn der Reaktion erhalten wurden, sind in Tabelle 2 aufgelistet.

[Beispiele 1-2 und 1-3 und Vergleichsbeispiel 1-3]

[0091] Katalytische Gasphasenoxidationsreaktionen wurden gemäß Beispiel 1-1 durchgeführt, wobei jedoch die Katalysatoren wie in Tabelle 2 aufgelistet gepackt waren und die Zusammensetzung des Gasgemisches zur im folgenden angegebenen Zusammensetzung geändert wurde. Die Reaktion wurde kontinuierlich während 4000 h durchgeführt und die Ergebnisse, die nach Verstreichen von 100 h bzw. 4000 h ab dem Beginn der Reaktion erhalten wurden, sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Propylen:	7 Vol.-%
Luft:	60 Vol.-%
Wasserdampf:	8 Vol.-%
Stickstoff:	25 Vol.-%

[Beispiele 1-4 und 1-5]

[0092] Katalytische Gasphasenoxidationsreaktionen wurden gemäß Beispiel 1-1 durchgeführt, wobei jedoch die Katalysatoren wie in Tabelle 2 aufgelistet gepackt waren und die Zusammensetzung des Gasgemisches zur im folgenden angegebenen Zusammensetzung geändert wurde. Die Reaktion wurde kontinuierlich während 4000 h durchgeführt und die Ergebnisse, die nach Verstreichen von 100 h ab dem Beginn der Reaktion erhalten wurden, sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Propylen:	9 Vol.-%
Luft:	75 Vol.-%
Wasserdampf:	8 Vol.-%
Stickstoff:	8 Vol.-%

[Beispiel 1-6]

[0093] Die Katalysatoren (1-10) und (1-9) wurden in eine mit Katalysator gepackte Schicht eines aus nichtrostendem Stahl hergestelltem Reaktionsrohrs eines Innendurchmessers von 25 mm (mit einem geschmolzenen Nitratsalz erhitzt) in dieser Reihenfolge von dessen Gaseinlassseite zu dessen Gasauslassseite derart gepackt, dass die Schichtlänge des Katalysators (1-10) 1000 mm betrug und die Schichtlänge des Katalysators (1-9) 2000 mm betrug, und dann wurde eine katalytische Gasphasenoxidationsreaktion von Isobutylethen durch Einführen eines Gasgemischs mit der im folgenden angegebenen Zusammensetzung mit einer Raumschwindigkeit von 1500 h⁻¹ (STP) durchgeführt.

[0094] Die Reaktion wurde kontinuierlich durchgeführt und die Ergebnisse, die nach Verstreichen von 100 h ab dem Beginn der Reaktion erhalten wurden, sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Isobutylethen:	6 Vol.-%
Luft:	65 Vol.-%
Wasserdampf:	8 Vol.-%
Stickstoff:	21 Vol.-%

[Vergleichsbeispiel 1-4]

[0095] Eine katalytische Gasphasenoxidationsreaktion wurde gemäß Beispiel 1-6 durchgeführt, wobei jedoch nur der Katalysator (1-9) derart gepackt wurde, dass dessen Schichtlänge 3000 mm betrug. Die Reaktion wurde kontinuierlich durchgeführt und die Ergebnisse, die nach Verstreichen von 100 h ab dem Beginn der Reaktion erhalten wurden, sind in Tabelle 3 aufgelistet.

[Vergleichsbeispiel 1-5]

[0096] Eine katalytische Gasphasenoxidationsreaktion wurde gemäß Beispiel 1-6 durchgeführt, wobei jedoch

nur der Katalysator (1-10) derart gepackt wurde, dass dessen Schichtlänge 3000 mm betrug. Die Reaktion wurde kontinuierlich durchgeführt und die Ergebnisse, die nach Verstreichen von 100 h ab dem Beginn der Reaktion erhalten wurden, sind in Tabelle 3 aufgelistet.

TABELLE 1

Kataly- sator- nummer	Zusammensetzung des Katalysators	Katalysatorgröße			Formverfahren	Calcinerungs- temperatur (°C)
		Außen- durch- messer D1 (mm)	Loch- durch- messer D2 (mm)	Dicke T (mm)	Höhe L (mm)	
(1-1)	Mo ₁₂ W _{0,5} Co ₄ Bi ₁ Fe ₁ Si _{1,5} K _{0,06}	6,0	2,0	2,00	4,5	Tablettierung 450
(1-2)	↑	6,0	3,0	1,50	4,5	↑ 450
(1-3)	Mo ₁₂ W _{0,5} Co ₅ Ni ₃ Bi _{1,3} Fe _{1,2} Si ₂ K _{0,08}	5,5	2,0	1,75	6,1	↑ 480
(1-4)	↑	6,0	2,0	2,00	6,6	Extrusion 480
(1-5)	↑	7,0	2,0	2,50	7,7	↑ 480
(1-6)	↑	7,0	3,0	2,00	7,7	↑ 480
(1-7)	Mo ₁₂ W _{0,5} Co ₅ Ni ₃ Bi _{1,3} Fe _{1,2} Si ₂ K _{0,05}	5,5	2,0	1,75	6,1	↑ 480
(1-8)	Mo ₁₂ W _{0,5} Co ₅ Ni ₃ Bi _{1,3} Fe _{1,2} Si ₂ CS _{0,07}	7,0	3,0	2,00	7,7	↑ 480
(1-9)	Mo ₁₂ W ₂ Co ₇ Bi _{1,5} Fe _{1,5} Si ₁ CS _{0,6}	5,5	2,0	1,75	6,5	↑ 500
(1-10)	↑	5,5	3,0	1,25	6,5	↑ 500

TABELLE 2

	Verfahren zur Packung der Katalysatoren (Gaseinlassseite → Gas- auslassseite)	Reak- tions- dauer (h)	Reak- tions- tempe- ratur (°C)	Umwandlung von Propylen (Mol-%)	Gesamtaus- beute an Acrolein und Acryl- säure (Mol-%)	Gesamt- selektivität für Acrolein und Acryl- säure (Mol-%)
Beispiel 1-1	Katalysator (1-2) /Katalysator (1-1) = 1000 mm/2000 mm	100 4000	315 321	96,5 96,5	91,8 92,0	95,1 95,3
Vergleichs- beispiel 1-1	Katalysator (1-1) = 3000 mm	100 4000	315 320	96,6 96,6	91,2 91,0	94,4 94,2
Vergleichs- beispiel 1-2	Katalysator (1-2) = 3000 mm	100 4000	320 331	96,5 96,5	91,1 91,3	94,4 94,4
Beispiel 1-2	Katalysator (1-6) /Katalysator (1-4) = 1000 mm/2000 mm	100 4000	315 323	97,9 97,9	92,4 92,1	94,4 94,1
Beispiel 1-3	Katalysator (1-6) /Katalysator (1-4) / Katalysator (1-3) = 1000 mm/1000 mm/1000 mm	100 4000	315 319	98,3 98,4	92,7 92,9	94,3 94,4
Vergleichs- beispiel 1-3	Katalysator (1-5) /Katalysator (1-4) = 1000 mm/2000 mm	100 4000	315 328	98,0 97,7	91,9 91,1	93,8 93,2
Beispiel 1-4	Katalysator (1-8) /Katalysator (1-4) = 1000 mm/2000 mm	100	320	97,7	91,3	93,4
Beispiel 1-5	Katalysator (1-8) /Katalysator (1-4) / Katalysator (1-7) = 1000 mm/1300 mm/700 mm	100	317	98,0	91,6	93,5

TABELLE 3

Verfahren zur Packung der Katalysatoren (Gaseinlassseite → Gas- auslassseite)	Reaktions- dauer (h)	Reak- tions- tempe- ratur (°C)	Umwandlung von Isobutylen (Mol-%)	Gesamtaus- beute an Meth- acrolein und Meth- acrylsäure (Mol-%)	Gesamt- selektivität für Meth- acrolein und Meth- acrylsäure (Mol-%)
Beispiel 1-1 (1-9) = 1000 mm/2000 mm	100	340	98,0	87,6	89,4
Vergleichs- beispiel 1-4	Katalysator (1-9) = 3000 mm	100	340	98,2	87,0
Vergleichs- beispiel 1-5	Katalysator (1-10) = 3000 mm	100	345	98,0	87,1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines ungesättigten Aldehyds und/oder einer ungesättigten Carbonsäure, das die Stufe der Durchführung einer katalytischen Gasphasenoxidation von mindestens einer Verbindung, die aus

der aus Propylen, Isobutylen, tert.-Butylalkohol und Methyl-tert.-butylether bestehenden Gruppe ausgewählt ist, als Ausgangsmaterial mit molekularem Sauerstoff oder einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas unter Verwendung eines Festbett-Mehrröhrenreaktors, der mit Katalysatoren gepackt ist, umfasst, wodurch der ungesättigte Aldehyd und/oder die ungesättigte Carbonsäure, die dem Ausgangsmaterial entsprechen, hergestellt werden;

wobei das Herstellungsverfahren **dadurch gekennzeichnet** ist, dass:

die Katalysatoren als katalytische Komponenten ein Oxid und/oder ein komplexes Oxid, die Molybdän, Bismut und Eisen als wesentliche Komponenten enthalten, umfassen und teilchenförmige Katalysatoren sind, die ein Loch aufweisen, wobei die Katalysatoren einen Außendurchmesser D1 im Bereich von 3 bis 15 mm aufweisen und der Durchmesser D2 des Lochs des Katalysators im Bereich von $0,1 \times D1$ bis $0,7 \times D1$ liegt; und die mit Katalysator gepackte Schicht jedes Reaktionsrohrs des Festbett-Mehrröhrenreaktors in Rohrachsenrichtung in drei Reaktionszonen geteilt ist, die aus einer ersten Reaktionszone, einer zweiten Reaktionszone und einer dritten Reaktionszone in dieser Reihenfolge von der Gaseinlassseite ausgehend bestehen, wobei die Packung der Katalysatoren derart ist, dass der Durchmesser des Lochs des Katalysators in der zweiten Reaktionszone kleiner als der in der ersten Reaktionszone ist, und der Außendurchmesser des Katalysators in der dritten Reaktionszone kleiner als der in der zweiten Reaktionszone ist.

2. Herstellungsverfahren nach Anspruch 1, wobei die Katalysatoren zylindrische Katalysatoren sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen