



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103221378 B

(45) 授权公告日 2015.07.15

(21) 申请号 201180055317.X

C07C 51/377(2006.01)

(22) 申请日 2011.09.13

C07C 57/04(2006.01)

(30) 优先权数据

102010040923.5 2010.09.16 DE  
61/383,358 2010.09.16 US

(56) 对比文件

US 5840971 A, 1998.11.24, 说明书第1-8栏.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

US 5840971 A, 1998.11.24, 说明书第1-8栏.

2013.05.16

CN 101528658 A, 2009.09.09, 说明书第1-43页.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/065863 2011.09.13

MAMORU AI. Vapor-Phase Aldol

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/035019 DE 2012.03.22

Condensation of Formaldehyde with Acetic Acid on V205-P205 Catalysts. 《JOURNAL OF CATALYSIS》. 1987, 第107卷第201-208页.

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

MAMORU AI. Vapor-Phase Aldol  
Condensation of Formaldehyde with Acetic Acid on V205-P205 Catalysts. 《JOURNAL OF CATALYSIS》. 1987, 第107卷第201-208页.

地址 德国路德维希港

审查员 郭晓赟

(72) 发明人 S·赫佐格 S·奥尔特威瑟

M·奥滕巴克 F·胡滕

A·E·温廷克 A·沙弗

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 苏萌 钟守期

(51) Int. Cl.

C07C 51/373(2006.01)

权利要求书4页 说明书51页

(54) 发明名称

由乙醇和甲醛制备丙烯酸的方法

(57) 摘要

一种由乙醇和甲醛制备丙烯酸的方法，其中，在反应区域A中，乙醇在非均相催化气相反应中部分氧化为乙酸，得到的产物气体混合物A与一种甲醛来源用于得到反应气体进料混合物B，其包含乙酸和甲醛并具有相对于甲醛过量的乙酸，并且在反应区域B中在非均相催化下存在于反应气体进料混合物B的甲醛与存在于反应气体进料混合物B的乙酸进行醇醛缩合得到丙烯酸，并且从中将产物气体混合物B中伴随丙烯酸目标产物仍然存在的未转化的乙酸移除，并且将移除的乙酸循环到反应气体进料混合物B的制备中。

1. 一种由乙醇和甲醛制备丙烯酸的方法, 其包含以下步骤 :

- 包含乙醇和分子氧反应物以及至少一种非水蒸汽的惰性稀释气的反应气体进料混合物 A 的物流通过装有至少一种氧化催化剂 A 的第一反应区域 A, 在通过反应区域 A 的过程中, 存在于反应气体进料混合物 A 中的乙醇在非均相催化下氧化为乙酸和水蒸汽, 从而形成包含乙酸、水蒸汽、分子氧和至少一种非水蒸汽的惰性稀释气的产物气体混合物 A, 并且产物气体混合物 A 的物流离开反应区域 A, 任选地可以在流经反应区域 A 的反应气体混合物 A 通过反应区域 A 的途中对其提供其他的分子氧和 / 或其他的惰性稀释气,

- 由离开反应区域 A 的产物气体混合物 A 的物流和至少一种另外的包含至少一种甲醛源的物流得到反应气体进料混合物 B 的物流, 其包含乙酸、水蒸汽、分子氧、至少一种非水蒸汽的惰性稀释气和甲醛并且其中乙酸存在的摩尔量  $n_{HAc}$  大于甲醛存在的摩尔量  $n_{Fd}$ ,

- 反应气体进料混合物 B 通过装有至少一种醇醛缩合催化剂 B 的第二反应区域 B, 并且当反应气体进料混合物 B 通过反应区域 B 时其中存在的甲醛在非均相催化下与反应气体进料混合物 B 中存在的乙酸缩合得到丙烯酸和水, 从而形成包含丙烯酸、乙酸、水蒸汽、分子氧和至少一种非水蒸汽的惰性稀释气的产物气体混合物 B, 并且产物气体混合物 B 的物流离开反应区域 B, 任选地可以在流经反应区域 B 的反应气体混合物 B 通过反应区域 B 的途中对其提供其他的分子氧和 / 或其他的惰性稀释气,

- 离开反应区域 B 的产物气体混合物 B 的物流进料至分离区域 T 并在分离区域 T 中分离为至少三个物流 X、Y 和 Z,

- 在物流 X 中存在的丙烯酸流量大于在物流 Y 和 Z 中存在的丙烯酸流量的总和,

- 在物流 Y 中存在的乙酸流量大于在物流 X 和 Z 中存在的乙酸流量的总和,

- 在物流 Z 中存在的非水蒸汽惰性气体流量大于在物流 X 和 Y 中存在的非水蒸汽惰性气体流量的总和,

和

- 物流 Y 循环到反应区域 B 中并用于得到反应气体进料混合物 B,

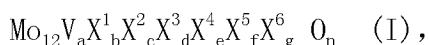
其中用至少一种氧化催化剂 A 对反应区域 A 进行的装料包含在反应气体进料混合物 A 的流动方向上以其数字顺序空间上连续并且装有不同的氧化催化剂 A 的两个区域 1 和 2,

- 区域 1 的所述至少一种氧化催化剂 A 具有催化活性材料 1, 其包含至少一种钒氧化物和至少一种选自钛氧化物、铝氧化物、锆氧化物和锡氧化物的氧化物, 并且

- 区域 2 的所述至少一种氧化催化剂 A 具有催化活性材料 2, 其为多金属氧化物, 除 V 和 Mo 外另外包含元素 W、Nb、Ta、Cr 和 Ce 的至少一种以及元素 Cu、Ni、Co、Fe、Mn 和 Zn 的至少一种。

2. 权利要求 1 的方法, 其中所述至少一种氧化催化剂 A 具有催化活性材料, 所述催化活性材料包含 0.1 至 60 重量% 的  $V_2O_5$  和 40 至 99.9 重量% 的  $TiO_2$ 。

3. 权利要求 1 的方法, 其中催化活性材料 2 为至少一种通式 I 的多金属氧化物 :



其中, 各变量定义如下 :

$X^1 = W, Nb, Ta, Cr$  和 / 或  $Ce$ ,

$X^2 = Cu, Ni, Co, Fe, Mn$  和 / 或  $Zn$ ,

$X^3 = Sb$  和 / 或  $Bi$ ,

$X^4$ =一种或多种碱金属，

$X^5$ =一种或多种碱土金属，

$X^6$ = Si、Al、Ti 和 / 或 Zr,

a = 1 至 6,

b = 0.2 至 4,

c = 0.5 至 1.8

d = 0 至 40,

e = 0 至 2,

f = 0 至 4,

g = 0 至 40, 并且

n = 元素氧的化学计量比系数, 其由 I 中非氧元素的化学计量比系数及其电荷数决定。

4. 权利要求 1 至 3 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 A 包含 0.75 至 10 体积% 的乙醇。

5. 权利要求 1 至 3 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 A 包含 1 至 40 体积% 的 H<sub>2</sub>O。

6. 权利要求 1 至 3 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 A, 基于其中存在的乙醇的重量计, 具有至少 1 重量 ppm 的包含元素硫的化学化合物, 以存在的硫的量计。

7. 权利要求 1 至 3 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 B 中存在的甲醛所用的来源为以下的至少一种: 三氧杂环己烷、多聚甲醛、福尔马林、甲缩醛、多聚甲醛水溶液、甲醛水溶液以及已任选地除去其中存在的任何未转化甲醇的由甲醇非均相催化部分气相氧化为甲醛的产物气体混合物。

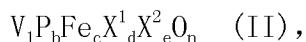
8. 权利要求 1 至 3 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 B 中甲醛的含量为 0.5 至 10 体积%。

9. 权利要求 1 至 3 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 B 包含摩尔量为 n<sub>HAc</sub> 的乙酸和摩尔量为 n<sub>Fd</sub> 的甲醛, 并且 n<sub>HAc</sub>:n<sub>Fd</sub> 之比大于 1 且 ≤ 10。

10. 权利要求 1 至 3 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 B 的乙酸含量为 1.5 至 20 体积%。

11. 权利要求 1 至 3 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 B 的水蒸汽含量不超过 30 体积% 并且不低于 1.5 体积%。

12. 权利要求 1 至 3 中任一项的方法, 其中所述至少一种醇醛缩合催化剂 B 具有一种催化活性材料, 该催化活性材料为通式 II 的多元素氧化物活性材料:



其中各变量定义如下:

$X^1$ = Mo、Bi、Co、Ni、Si、Zn、Hf、Zr、Ti、Cr、Mn、Cu、B、Sn 和 / 或 Nb,

$X^2$ = Li、K、Na、Rb、Cs 和 / 或 Tl,

b = 0.9 至 2.0,

c = ≥ 0 至 0.1,

d = ≥ 0 至 0.1,

e = ≥ 0 至 0.1, 并且

$n =$  元素氧的化学计量比系数, 其由 II 中非氧元素的化学计量比系数及其电荷数决定。

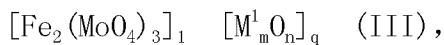
13. 权利要求 1 至 3 中任一项的方法, 其包含装有至少一种氧化催化剂 C 的另一个第三反应区域 C, 并且有利地包含以下附加步骤:

- 包含甲醇和分子氧反应物以及至少一种非水蒸汽的惰性稀释气体的反应气体进料混合物 C 的物流穿过装有至少一种氧化催化剂 C 的反应区域 C, 并且当反应气体进料混合物 C 穿过反应区域 C 时, 其中存在的甲醇在非均相催化下氧化为甲醛和水蒸汽, 从而形成包含甲醛、水蒸汽和至少一种非水蒸汽的惰性稀释气体的产物气体混合物 C, 并且产物气体混合物 C 的物流离开反应区域 C, 任选地可以在流经反应区域 C 的产物气体混合物 C 穿过反应区域 C 的途中向其中加入另外的分子氧和 / 或另外的惰性稀释气体,

- 任选地, 将任何仍然存在于产物气体混合物 C 中的未转化甲醇在分离区域 T\* 中从产物气体混合物 C 中除去, 得到含甲醛的产物气体混合物 C\*, 以及

- 将产物气体混合物 C 或产物气体混合物 C\* 导入反应区域 B 以得到反应气体进料混合物 B。

14. 权利要求 13 的方法, 其中至少一种氧化催化剂 C 具有催化活性材料, 其为通式 III 的混合氧化物:



其中各变量定义如下:

$\text{M}^{\text{l}} = \text{Mo}$  和 / 或  $\text{Fe}$ , 或

$\text{Mo}$  和 / 或  $\text{Fe}$  以及, 基于  $\text{Mo}$  和  $\text{Fe}$  的总摩尔量计, 总摩尔量最高达 10mol% 的一种或多种选自  $\text{Ti}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Tl}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Ir}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{P}$  和  $\text{B}$  的元素,

$\text{q} = 0$  至 5,

$\text{m} = 1$  至 3,

$\text{n} = 1$  至 6。

15. 权利要求 13 的方法, 其中反应气体进料混合物 C 包含 2 至 15 体积% 的甲醇。

16. 权利要求 13 的方法, 其中反应气体进料混合物 C 包含 0 至 20 体积% 的  $\text{H}_2\text{O}$ 。

17. 权利要求 13 的方法, 其中物流 Y 的一部分循环到反应区域 C 中得到反应气体进料混合物 C。

18. 权利要求 1 至 3 中任一项的方法, 其中在分离区域 T 中通过将产物气体混合物 B ——任选地在其直接和 / 或间接冷却之后——通入配有分离内部构件的冷凝塔并在冷凝塔中分凝以及将物流 Z、Y 和 Z 作为分离级分导出冷凝塔而分离产物气体混合物 B。

19. 权利要求 1 至 3 中任一项的方法, 其中在分离区域 T 中通过将产物气体混合物 B ——任选地在其直接和 / 或间接冷却之后——通入配有分离内部构件的吸收塔中与在标准压力下沸点高于丙烯酸的有机溶剂对流, 并且将产物气体混合物 B 中存在的乙酸和丙烯酸吸收到所述溶剂中得到吸收物质, 同时物流 Z 从吸收塔顶部离开, 然后在精馏塔中通过分馏将物流 X 和 Y 作为分离级分从吸收物质中移出而分离产物气体混合物 B。

20. 权利要求 1 至 3 中任一项的方法, 其中在分离区域 T 中通过将产物气体混合物 B ——任选地在其直接和 / 或间接冷却之后——通入配有分离内部构件的吸收塔中与作为

吸收剂的水溶液对流，并且将产物气体混合物 B 中存在的乙酸和丙烯酸吸收到所述溶剂中得到吸收物质，同时物流 Z 从吸收塔顶部离开，然后在精馏塔中通过分馏将物流 X 和 Y 作为分离级分从吸收物质中移出产物而分离产物气体混合物 B。

## 由乙醇和甲醛制备丙烯酸的方法

[0001] 本发明涉及一种由乙醇和甲醛制备丙烯酸的方法。本发明还涉及从由此获得的丙烯酸制备转化产物。

[0002] 目前,丙烯酸在工业规模上基本上只通过丙烯的非均相催化的二阶段部分氧化来制备(参见,例如 DE-A10336386)。

[0003] 此方法的一个优点是其具有相对较高的基于转化的丙烯的目标产物选择性,这在循环单程中的未转化丙烯的情况下,可由所用丙烯得到高丙烯酸产率。此外,丙烯对于基础化石原料(矿物油)具有极其经济可行的背向一体化(backward integration)(即,丙烯可以相对低的生产成本由矿物油制备),这使得丙烯酸的制备总体上廉价。

[0004] 然而考虑到矿物油的化石资源可预见的短缺,未来将需要由原料制备丙烯酸的方法,所述方法可以相对经济可行的方式实施(甚至无需对基础化石原料(矿物油)的背向一体化),并且同时对于存在期限比矿物油更长的基础原料具有其原料的背向一体化。

[0005] WO2005/093010 考虑了丙烯自身作为这种原料。其提出在未来继续用丙烯的两阶段非均相催化的部分气相氧化来得到丙烯酸,但是由甲醇来获得所需的丙烯。这种方法的优点是甲醇可同时由基础化石原料(例如煤,如褐煤和硬煤,参见例如 WO2010/072424;和天然气,参见例如 WO2010/067945,二者均具有比矿物油长得多的存在期限)和可再生的生物质基础原料得到,也可直接由地球大气中存在的二氧化碳得到(各自任选地另外使用蒸汽或分子氢)(参见例如, G. A. Olah et al., Beyond Oil and Gas; The Methanol Economy, Wiley-VCH, 2009)。

[0006] 但是,W02005/093010 所提出的方法的一个缺点在于,用目前已知的制备方法由甲醇得到的丙烯的选择性(基于转化的甲醇计)小于 70mol%,这是不令人满意的(例如,除了丙烯,还生成乙烯和丁烯)。

[0007] 在本文中,基础化石原料应理解为是指源自在史前地质史中死亡植物和死亡动物的降解产物的基础原料,如褐煤、硬煤、天然气和矿物油。

[0008] 与之相比,在本文中,可再生原料应理解为是指由新鲜生物质得到的原料,即来自于新生长的(现在)并且未来还将生长的(新的)植物和动物材料。

[0009] 也已经有提议(例如 WO2008/023040)由可再生原料甘油制备丙烯酸及其转化产物。但是,这种方法的缺点在于,甘油基本上仅能以作为生物柴油生产的副产物的可再生原料而经济地获得。其缺点在于目前的生物柴油生产的能量平衡不令人满意。

[0010] 此外,现有技术已提出由丙烷制备丙烯酸(例如 DE-A102006024901),丙烷构成天然气的原始成分。但是,这种制备丙烯酸的方法的缺点在于,首先丙烷的惰性相对较高,并且丙烷也构成很受欢迎的具有良好的易处理性的能量载体。

[0011] 因此本发明的一个目的是提供用于制备丙烯酸的替代方法,其不具有现有技术方法的所述缺点,并且尤其对于由用于其制备的原料生成目标产物具有令人满意的选择性。

[0012] 因此,提供了一种由乙醇和甲醛制备丙烯酸的方法。

[0013] 对这种方法的需求首先是因为乙醇是最可持续的可再生原料(乙醇通过天然途径由含葡萄糖的生物质的发酵生成;然而,也可以由含淀粉和纤维素的生物质通过

使用上游酶转化或酸性转化方法将淀粉和纤维素类转化为葡萄糖而进行；参见例如 WO2010/092819)。

[0014] 然而原则上，乙醇在工业规模上也可以通过在约 300 °C 的温度和约 70 巴的压力下，在添加催化剂(如施用于淀粉的硫酸或磷酸)下将水和乙烯反应而得到，其优点是乙烯对于化石资源(如天然气和煤，其具有比矿物油更长的寿命)具有接近的背向一体化(例如，Chemie Ingenieur Technik - CIT, 第 82 卷, 第 201–213 页, 第 3 期, Published Online on February 9, 2010, Wiley – VCH Verlag Weinheim, “Alternative Synthesewege zum Ethylen”[“Alternative synthesis routes to ethylene”], A. Behr, A. Kleyentreiber and H. Hertge)。

[0015] 本发明方法的另一个优点基于以下事实：甲醛可通过部分氧化甲醇得到(例如，Catalysis Review47, 第 125 至 174 页, 2004; EP-A2213370; WO2010/022923; DE-A2334981; DE-A1618413; WO2009/149809; DE-A2145851; WO2005/063375; WO03/053556; WO2010/034480; WO2007/059974; DE-A102008059701 和 Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth, Completely Revised Edition, 卷 A11, 1988 第 624 至 627 页)，并且甲醇可通过原则上来自所有碳质基础化石燃料和所有碳质可再生原料的合成气(一氧化碳和分子氢的混合物)得到(在甲烷的情况下，所需的分子氢(一种从生物气或生物质获得甲烷的方法描述于例如 DE-A102008060310 或 EP-A2220004) 可已存在于碳载体中；一种可选氢源是水，可由其通过例如电解获得分子氢；氧源通常为空气；例如参见，WO10-060236 和 WO10-060279)。合适的可再生碳质原料是例如用于合成气生产的木质纤维素(参见例如，WO10-062936)。也可以通过将生物质的高温分解与蒸汽重整直接耦合而得到合成气。

[0016] 因此本发明提供了一种由乙醇和甲醛制备丙烯酸的方法，其包含以下步骤：

[0017] - 包含乙醇和分子氧反应物以及至少一种非水蒸汽的惰性稀释气的反应气体进料混合物 A 的物流通过装有至少一种氧化催化剂 A 的第一反应区域 A，在通过反应区域 A 的过程中，存在于反应气体进料混合物 A 中的乙醇在非均相催化下氧化为乙酸和水蒸汽，从而形成包含乙酸、水蒸汽、分子氧和至少一种非水蒸汽的惰性稀释气的产物气体混合物 A，并且产物气体混合物 A 的物流离开反应区域 A，任选地可以在流经反应区域 A 的反应气体混合物 A 通过反应区域 A 的途中对其提供其他的分子氧和 / 或其他的惰性稀释气，

[0018] - 由离开反应区域 A 的产物气体混合物 A (无需预先对其实施分离方法) 的物流和至少一种另外的包含至少一种甲醛源的物流得到反应气体进料混合物 B 的物流，其包含乙酸、水蒸汽、分子氧、至少一种非水蒸汽的惰性稀释气和甲醛并且其中乙酸存在的摩尔量  $n_{HAc}$  大于甲醛存在的摩尔量  $n_{Fd}$ ，

[0019] - 反应气体进料混合物 B 的物流通过装有至少一种醇醛缩合催化剂 B 的第二反应区域 B，并且反应气体进料混合物 B 当通过反应区域 B 时其中存在的甲醛在非均相催化下与反应气体进料混合物 B 中存在的乙酸缩合得到丙烯酸和水，从而形成包含丙烯酸、乙酸、水蒸汽、分子氧和至少一种非水蒸汽的惰性稀释气的产物气体混合物 B，并且产物气体混合物 B 的物流离开反应区域 B，任选地可以在流经反应区域 B 的反应气体混合物 B 通过反应区域 B 的途中对其提供其他的分子氧和 / 或其他的惰性稀释气，

[0020] - 离开反应区域 B 的产物气体混合物 B 的物流进料至分离区域 T 并在分离区域 T 中分离为至少三个物流 X、Y 和 Z，

- [0021] - 在物流 X 中存在的丙烯酸流量大于在物流 Y 和 Z 中存在的丙烯酸流量的总和，  
[0022] - 在物流 Y 中存在的乙酸流量大于在物流 X 和 Z 中存在的乙酸流量的总和，  
[0023] - 在物流 Z 中存在的非水蒸汽惰性气体流量大于在物流 X 和 Y 中存在的非水蒸汽惰性气体流量的总和，  
[0024] 和  
[0025] - 物流 Y 循环到反应区域 B 中并用于得到反应气体进料混合物 B。  
[0026] 根据本发明，优选反应区域 A 装有至少一种包含至少一种钒氧化物的氧化催化剂 A。  
[0027] 更优选，反应区域 A 装有至少一种氧化催化剂 A，其包含至少一种钒氧化物，并且除至少一种钒氧化物以外，还另外包含至少一种选自钛氧化物、铝氧化物、锆氧化物和锡氧化物的氧化物。  
[0028] 最优选地，反应区域 A 装有至少一种氧化催化剂 A，其包含至少一种钒氧化物，并且除至少一种钒氧化物以外，还另外包含至少一种钛氧化物。  
[0029] 根据本发明，氧化催化剂 A 有利地包含 +5 氧化态的钒。换言之，包含至少一种钒氧化物的氧化催化剂 A 根据本发明适宜地包含  $V_2O_5$  (五氧化二钒) 的(钒氧化物) 单元。  
[0030] 与之相比，上述氧化催化剂 A，在元素 Ti、Zr 和 Sn 的情况下，有利地包含其 +4 氧化态。换言之，除钒氧化物外，所述氧化催化剂还另外包含至少一种选自钛氧化物、锆氧化物和锡氧化物的氧化物，根据本发明适宜地包含至少一种选自  $TiO_2$ 、 $ZrO_2$  和  $SnO_2$  的单元(元素的二氧化物)，对于本发明的目的在这一组中  $TiO_2$  单元极特别有利，尤其是当其存在于锐钛矿多形体中时。  
[0031] 通常，本发明优选的氧化催化剂 A 为包含至少一种氧化钒的混合氧化物催化剂 A，术语“混合氧化物”表明催化活性氧化物包含至少两种不同的金属元素。  
[0032] 根据本发明，合适的包含至少一种钒氧化物的氧化催化剂 A 为例如所有 EP-A294846 公开的氧化催化剂。其特别为那些 EP-A294846 中忽略氧的存在具有化学计量  $Mo_xV_yZ_z$  的氧化催化剂，其中 Z 不存在或为至少一种特定的金属元素。  
[0033] 其他的包含至少一种钒氧化物且适于本发明的氧化催化剂 A 为公开于 US-A5840971 且其活性材料由元素钒、钛和氧组成的混合氧化物催化剂。  
[0034] 在 DE-A1642938 中包含五氧化二钒和二氧化钛并且制备用于将邻二甲苯部分氧化为邻苯二甲酸酐的负载型催化剂根据本发明也适用作氧化催化剂 A。  
[0035] 根据本发明的方法，极特别优选使用在确立优先权的 EP 专利申请第 09178015.5 号关于此所推荐的那些催化剂作为含有至少一种钒氧化物的氧化催化剂 A。  
[0036] 包含至少一种钒氧化物且适于本发明的混合氧化物催化剂 A 可通过例如 US-A4048112 所述的制备方法得到。其从 Ti、Al、Zr 和 Sn 中的至少一种元素的多孔氧化物开始。后者浸渍在钒化合物的溶液中。随后，有利地基本除去用于制备溶液的溶剂(通常通过加热和 / 或减压)，并且随后焙烧所得催化剂前体。  
[0037] 这包括将钒化合物通常在包含分子氧的气氛中分解为钒氧化物。待浸渍的多孔氧化物可具有任何所需的几何三维形状。在本发明方法的应用方面，合适的三维形状包括球形、环形(空心圆柱)、挤出型、片状颗粒和单片形状。有利地，上述几何成形体的最长的尺寸为 1 或 2 至 10mm(在本文中成形体的最长尺寸通常应理解为是指连接该成形体表面上的两

点的最长直线)。对于包含至少一种溶解的钒化合物并且待用于浸渍的溶液,合适的钒化合物为例如五氧化二钒、氯化氧钒、硫酸氧钒和偏钒酸铵。所用溶剂优选为水,有利地向其中加入配位剂例如草酸作为溶解促进剂。在浸渍之后将要进行的溶剂的移除和将要进行的煅烧可以是互相之间无缝衔接或者交叠的操作。然而有利的是,首先在 100 至 200°C 的温度下移除溶剂。然后在 400 至 800°C, 或 500 至 700°C 的温度下煅烧。煅烧可在包含分子氧的气氛中进行,例如在空气中或在惰性气体中。煅烧气氛可为在待煅烧的前体材料上方静止的或流经并穿过前体材料。煅烧时间通常在 0.5h 至 10h 范围内变化。较高的煅烧温度通常意味着较短的煅烧时间。当使用相对较低的煅烧温度时,煅烧通常延长至较长的时间。

[0038] 任选地,浸渍 - 干燥 - 煅烧的过程也可重复数次以达到所需的钒氧化物负载。

[0039] 在本发明的包含钒氧化物的混合氧化物催化剂 A 的情况下,根据本发明有利的是,  $V_2O_5$  单元通常占 0.1 至 6 重量 %, 优选 1 至 50 重量 % 或 3 至 40 重量 %, 特别有利地 5 至 30 重量 %, 各自基于活性材料的总重量计。

[0040] 此外,在本发明的包含钒氧化物和钛氧化物的混合氧化物催化剂 A 的情况下,根据本发明有利的是,  $V_2O_5$  单元通常占 40 至 99.9 重量 %, 优选 50 至 99 重量 % 或 60 至 97 重量 %, 特别有利地 70 至 95 重量 %, 各自基于活性材料的总重量计。

[0041] US-A3464930 描述了一种制备包含钒氧化物和二氧化钛的混合氧化物催化剂 A 的替代方法。其包括将细碎二氧化钛与钒氧化物一起处理。然后所得组合物在其煅烧之前或之后成形为相应的催化剂几何形状。然而原则上,经煅烧的组合物也可以粉末形式用作相应部分氧化的催化剂。所述成形例如可通过将粉末状活性材料或其未煅烧前体材料挤压(例如通过压片或挤出)为所需的催化剂几何形状以制备未负载催化剂或未负载催化剂前体而进行,并且所述成形可预先任选加入助剂,例如石墨或硬脂酸作为润滑剂和 / 或成形助剂和增强助剂如玻璃微纤维、石棉、金刚砂或钛酸钾。适于本发明的未负载催化剂几何形状为(通常在氧化催化剂 A (尤其在相应的未负载催化剂 A (其仅由活性材料组成)情况下)的情况下)例如具有 1 或 2 至 10mm 的外直径和长度的实心圆柱和空心圆柱。在空心圆柱的情况下,在应用方面 1 至 3mm 的壁厚是适宜的。或者,压片可有利地如文献 WO2008/152079、WO2008/087116、DE-A102008040094、DE-A102008040093 和 WO2010/000720 中所述进行。在上述文献中详述的所有几何形状也适用于本发明的氧化催化剂 A。

[0042] 细碎的二氧化钛可用钒化合物(例如用微溶的钒化合物如  $V_2O_5$ )在水热条件下处理。然而,通常其通过包含溶解的钒化合物的溶液(例如在水中或在有机溶剂(例如甲酰胺或单和多羟基醇)中)进行。所用钒化合物可为五氧化二钒、氯化氧钒、硫酸氧钒和偏钒酸铵。加入到溶液中的溶解促进剂可为配位剂,例如草酸。

[0043] 然而,成形也可以蛋壳状催化剂的形式进行以替代未负载催化剂。这包括使用得到的粉末状活性材料或者粉末状未经煅烧的前体材料使用液体粘合剂来涂覆惰性成形载体的表面(当用未煅烧前体材料涂覆时,在涂覆和通常地干燥之后进行煅烧)。惰性成形载体与催化活性材料(在本文中,通常也使用其同义词“催化活性材料”)的不同之处通常在于所述载体具有低得多的比表面积。通常,其比表面积小于  $3m^2/g$  成形载体。在此,必须强调的是本文中对于比表面积的所有数据是根据 DIN66131 测定(根据 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 通过气体吸附 ( $N_2$ ) 测定固体的比表面积)。

[0044] 用于上述惰性成形载体的合适的材料为例如石英、硅玻璃、烧结二氧化硅、烧结或

熔融氧化铝、瓷、烧结或熔融硅酸盐(例如硅酸铝、硅酸镁、硅酸锌、硅酸锆)以及特别是滑石(例如来自CeramTec的C220滑石)。惰性成形载体的几何形状原则上可具有不规则形状,根据本发明优选为规则成形载体,例如球形或空心圆柱。在应用方面合适的是,对于本发明,上述惰性成形载体的最长尺寸为1至10mm。

[0045] 用特定的细碎粉末涂覆惰性成形载体通常是在合适的旋转容器(例如在涂覆桶中)中进行。在应用方面合适的是,将液体粘合剂喷涂到惰性成形载体上并且在从涂覆桶内移出的成形载体的经粘合剂润湿的表面撒上特定的粉末(参见例如EP-A714700)。随后,通常从涂覆的成形载体上至少部分地移除粘附液体(例如通过向涂覆的成形载体通热气,如W02006/094766所述)。然而,原则上也可以采用在EP-A714700中作为现有技术已知的所有其他施用方法来制备有关的蛋壳型催化剂。可用的液体粘合剂包括例如水和水溶液(例如甘油的水溶液)。例如,成形载体的涂覆也可以通过将待施用的粉末状材料在液体粘合剂(例如水)中的悬浮液喷涂到所述惰性成形载体的表面(通常在加热和干燥夹带气条件下)而进行。原则上,涂覆也可在流化床系统或粉末涂敷系统中进行。

[0046] 施用于惰性成形载体的表面上的活性材料的层厚度,在应用方面合适地选自10至2000μm范围内,或10至500μm,或100至500μm,或200至300μm。根据本发明适用于装入反应区域A的所述类型的蛋壳型催化剂包括其惰性成形载体为空心圆柱的那些,其长度为3至6mm,外径为4至8mm并且壁厚为1至2mm。其他在反应区域A中适用于本发明的目的的是所有在DE-A102010028328和DE-A102010023312中公开的环状几何结构以及在EP-A714700中公开的所有可能的用于环状蛋壳型氧化催化剂A的惰性成形载体。

[0047] 其他用于制备包含钒氧化物和二氧化钛并且适用于本发明的混合氧化物催化剂A的方法公开于US-A4228038和US-A3954857。US-A4228038的方法的基础是用水和三氯氧化钒处理二氧化钛直至达到所需的钒含量。US-A3954857的方法的基础是用盐酸中和五氧化二钒和四氯化钛的溶液,其产生沉淀反应。由这两种方法或其前体材料得到的氧化活性材料可如上所述用于制备适用于反应区域A的未负载的和蛋壳型催化剂。

[0048] US4448897公开了另一种根据本发明适用于制备用于氧化催化剂A的包含钒氧化物和二氧化钛的混合氧化物活性材料的方法。这种制备方法的基础是在水溶液中混合钒醇盐和钛醇盐,随后干燥和煅烧所形成的沉淀。可通过(上文)已描述的方式由相应的活性材料粉末或其前体材料粉末进行成形以得到未负载的或蛋壳型催化剂。最后,应该强调的是包含钒氧化物并公开于W02008/110468和DE-A19649426的催化剂也适合作为氧化催化剂A用于本发明方法的反应区域A中。另外,用于蛋壳型氧化催化剂A(相对于负载的催化剂A)的惰性成形载体优选为无孔的或孔隙率低的。在负载催化剂A的情况下,活性材料被引入到成形载体的孔结构中。

[0049] 除了已提及的氧化物外,适用于本发明的氧化催化剂A的活性材料可(除了已提及的元素氧化物外)另外包含一种或多种金属氧化物,所述金属选自硼、硅、铪、铌、钨、镧、铈、钼、铬、锑、碱金属和碱土金属,以及周期表第5和6主族的元素以及其他过渡金属。在许多情况下,上述氧化物的总含量,基于活性材料的总重量计,为1至15重量%。本发明的基本特征是术语“元素氧化物”也包含金属化物。其为仅由金属和氧形成的带负电的阴离子。

[0050] 在本发明方法中反应气体进料混合物A中的乙醇含量通常为0.3至20体积%,在

应用方面优选为 0.5 至 15 体积 %, 更优选 0.75 至 10 体积 % 且最优选 1 至 5 体积 %。

[0051] 在本发明方法中反应气体进料混合物 A 中存在的分子氧的摩尔量  $n_o$  在应用方面合适地为使得其大于反应气体进料混合物 A 中存在的乙醇的摩尔量  $n_{Et}$ 。通常, 在本发明的方法中  $n_o:n_{Et}$  比为至少 1.3, 更好地为至少 1.5, 优选至少 1.75 并且更优选至少 2。然而通常,  $n_o:n_{Et}$  比不大于 10, 并且通常不大于 5。

[0052] 上述条件对于本发明的方法是必需的, 尤其当它们涉及  $n_o^*:n_{Et}^*$ , 其中  $n_o^*$  是在 t 时间内施用于反应区域 A 的分子氧的总摩尔量, 而  $n_{Et}^*$  是在相同的 t 时间内作为反应气体进料混合物 A 的成分施用于反应区域 A 的乙醇的总摩尔量。

[0053] 从反应区域 A 考虑, 相对于乙醇反应物过量的分子氧被发现在本发明的方法中对于反应区域 A 的催化剂装料的使用寿命和反应区域 B 的催化剂装料的使用寿命均是有利的, 因为在本发明的方法中这种过量的分子氧被引入到反应气体进料混合物 B 中。

[0054] 在本文中, 惰性稀释气体应理解为是指反应气体进料混合物的一个成分, 其在特定的反应区域 A 或 B 中的条件下表现为惰性并且——单独考虑每种惰性反应气体成分——在特定的反应区域中多达超过 95mol%, 优选多达超过 97mol%, 或多达超过 98mol%, 或多达超过 99mol% 未发生化学改变。上述定义也相应地适用于反应气体进料混合物 C 中的惰性稀释气体并关于反应区域 C, 其将随后在本文中介绍。

[0055] 用于反应区域 A 和反应区域 B 和 C 的惰性稀释气体的实例为 H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 和稀有气体例如 Ar, 以及上述气体的混合物。惰性稀释气体承担的任务之一是吸收反应区域 A 中释放的反应热, 从而限制反应区域 A 中的所谓热点温度而对于反应气体混合物 A 的燃烧特性具有有利影响。热点温度理解为是指反应气体混合物 A 在其穿过反应区域 A 途中的最高温度。

[0056] 与其他可能的惰性稀释气体相比, 水蒸汽作为惰性稀释气体在两个反应区域 A 和 B 中起着特殊的作用。这归因于以下事实: 水蒸汽存在于反应区域 A 中的反应气体进料混合物 A 中, 促进了所需的部分氧化产物从催化剂表面的脱附, 这对于乙酸生成的选择性具有正面作用。另外, 与例如 N<sub>2</sub> 和稀有气体相比, 水蒸汽具有增加的摩尔热容。

[0057] 根据本发明有利地, 反应气体进料混合物 A 可因此包含 1 至 40 体积 % 的 H<sub>2</sub>O。然而, 因为在反应区域 B 中存在的水蒸汽通常将所需的醇醛缩合降低至某种程度并且还增加了在分离区域 T 中从产物气体混合物 B 中移除富含丙烯酸的物流 X 所需要的能量消耗(丙烯酸对于 H<sub>2</sub>O 具有高亲和力), 根据本发明优选反应气体进料混合物 A 中水蒸汽的含量为 1 至 20 体积 %。这还考虑到以下事实: H<sub>2</sub>O 在反应区域 A 和反应区域 B 中均作为副产物形成。根据本发明特别有利的是, 反应气体进料混合物 A 中的水蒸汽含量为 5 至 15 体积 % 或 7.5 至 12.5 体积 %。

[0058] 在反应区域 A 和反应区域 B 中, 根据本发明方法中所用的除水蒸汽以外的惰性稀释气体优选为分子氮。这是有利的, 至少是因为分子氮在空气中作为分子氧的天然伴随物而存在, 这使得空气成为在反应区域 A 中所需的分子氧的优选来源。然而应理解的是, 根据本发明也可以使用纯的分子氧, 或富含分子氧的空气, 或另一种分子氧和惰性稀释气体的气体混合物, 作为氧源。

[0059] 根据本发明有利的是, 在反应气体进料混合物 A 中存在的除水蒸汽外的惰性稀释气体中, 分子氮占至少 80 体积 %, 优选至少 90 体积 %, 通常至少 95 体积 % 并且有时 100 体

积%。这同样适用于在反应气体进料混合物B中的惰性气体比例。通常，除了非水蒸汽的惰性稀释气体外，反应气体混合物A另外包含水蒸汽作为惰性稀释气体。在反应气体进料混合物A中非水蒸汽的惰性稀释气体的含量为至少5体积%，但通常不高于95体积%。在反应气体进料混合物A中非水蒸汽的惰性稀释气体的含量通常为10至90体积%，优选30至90体积%，更优选50至90体积%并且甚至更优选60至90体积%，或70至90体积%，特别是75至85体积%。

[0060] 因此，在反应气体进料混合物A中分子氮的含量可为至少5体积%，优选至少10体积%，更优选至少20或至少30体积%或至少40体积%，但通常不高于95体积%。在反应气体进料混合物A中分子氮的含量通常可为10至90体积%，优选30至90体积%，更优选50至90体积%并且甚至更优选60至90体积%，或70至90体积%，特别是75至85体积%。

[0061] 非水蒸汽的惰性稀释气体的沸点(基于 $10^5\text{Pa}=1$ 巴的压力计)通常明显低于水蒸汽的沸点(基于相同的压力)，并且本发明的方法中物流Z因此包含通常为富集形式的非水蒸汽的惰性稀释气体(例如 $\text{N}_2$ 和 $\text{CO}_2$ )。

[0062] 作为非水蒸汽的惰性稀释气体的来源，在应用方面还因此合适的是将物流Z的子物流循环到反应区域A中以配置反应气体进料混合物A(循环气体模式)。在应用方面合适的是，在分离区域T中实施产物气体混合物B的分离，使得物流Z也具有合适的物流含量并因此——在使用上述循环气体模式的情况下——也可用作还有利地另外用于反应气体进料混合物A(或C)的物流的来源。应理解的是，物流Z的子物流不仅可循环到反应区域A中，也可循环到反应区域B中(和C)。

[0063] 在本发明方法中在反应区域A中的反应气体混合物A(在本申请中术语“反应气体混合物A”包含反应区域A中存在并且介于反应气体进料混合物A和产物气体混合物A之间的所有气体混合物；以完全对应的方式，术语“反应气体混合物B”包含反应区域B中存在并且介于反应气体进料混合物B和产物气体混合物B之间的所有气体混合物)的温度通常在100至450°C范围内，优选在150至400°C范围内，更优选在150至350°C或150至300°C范围内。上述温度范围当然也可为200至300°C。术语“反应气体混合物A的温度”(在本文中也称为反应区域A中的反应温度)主要是指反应气体混合物A在反应区域A中从反应气体进料混合物A中存在的乙醇达到5mol%的转化率直至乙醇达到相应的最终转化率时所具有的温度。

[0064] 根据本发明有利的是，在整个反应区域A中反应气体混合物A的温度在上述温度范围内。有利地，还将反应气体进料混合物A供应至已具有100°C至350°C范围内的温度的反应区域A。然而通常，在反应区域A的入口，在反应区域A的实际催化活性催化剂装料的流动方向的上游，向反应区域A加入固体惰性材料，或用这种惰性材料高度稀释的催化活性催化剂进料。在流经反应区域A的这一上游进料的过程中，供应至反应区域A的反应气体进料混合物A的温度可以相对简单的方式调节至反应气体混合物A应该进入反应区域A的实际催化活性催化剂进料所具有的值。原则上，具有至少一种氧化催化剂A的反应区域A的进料可配置为流化床。然而在应用方面有利的是，具有氧化催化剂A的反应区域A的进料配置为固定床。

[0065] 原则上，反应气体混合物A可通入或吸入反应区域A。因此，反应区域A内的工作压力(=绝对压力)可为 $\geq 10^5\text{Pa}$ 或 $<10^5\text{Pa}$ 。在应用方面有利的是，反应区域A中的工作

压力为 $\geq 10^5$ Pa。通常，反应区域A中的工作压力在 $1.2 \cdot 10^5$ Pa至 $50 \cdot 10^5$ Pa范围内，优选在 $1.5 \cdot 10^5$ Pa至 $20 \cdot 10^5$ Pa范围内且更优选在 $2 \cdot 10^5$ Pa至 $10^6$ Pa范围内或在 $2 \cdot 10^5$ Pa至 $6 \cdot 10^5$ Pa范围内。

[0066] 在应用方面有利的是，反应区域A的构造可采取所谓的“热交换器反应器”形式。后者具有至少一个主要空间和至少一个次要空间，其通过隔离壁互相隔开。置于所述至少一个主要空间中的催化剂装料包含至少一种氧化催化剂A，并且反应气体混合物A流经该装料。同时，一个流动热载体流经该次要空间并在所述两个空间之间通过隔离壁发生热交换，这实现了监测并控制反应气体混合物A在其经过催化剂床途中的温度(控制反应区域A的温度)的目的。

[0067] 根据本发明适用于反应区域A的热交换器反应器的实例为管束反应器(例如公开于EP-A700714及其引用的现有技术中)以及热板反应器(例如公开于EP-A1651344、DE-A10361456、DE-A102004017150及其引用的现有技术中)。在管束反应器的情况下，反应气体混合物A所流经的催化剂床优选在其管道(所述主要空间)内，并且至少一种热载体被引导通过围绕所述反应管道的空间(所述次要空间)。用于热交换器反应器的有用的热载体为例如盐熔体、热载体油、离子液体和水蒸汽。通常，用于工业规模的管束反应器包含至少3000至高达数万个并联连接的反应管(反应器管)。应理解的是，反应区域A的构造也可在流化床反应器或微反应器中实施。

[0068] 常规反应器和微反应器的区别在于其特征尺寸并且尤其是其容纳反应气体混合物所流经的催化剂床的反应空间的特征尺寸。

[0069] 本发明的将乙醇部分氧化为乙酸以连续的两步进行。在第一步中乙醇部分氧化为乙醛，而在第二步中(其紧接着第一步)甲醛部分氧化为乙酸。

[0070] 出人意料地，现已发现对于反应区域A中的目标产物生成有利的是，在第二反应步骤中使用氧化催化剂A，其活性材料除钒氧化物以外还包含钼氧化物。换言之，对于乙醇部分氧化至乙酸的第二步骤，根据本发明有利的是使用多金属氧化物催化剂A，其活性材料除氧以外还至少包含元素Mo和V。

[0071] 这种类型的氧化催化剂从文献中已知为用于从丙烯醛经非均相催化的部分气相氧化至丙烯酸的催化剂。现在已出人意料地发现，上述类型的所有多金属氧化物催化剂(从现有技术中已知为用于从丙烯醛经非均相催化的部分气相氧化至丙烯酸的催化剂)也有利地适合在反应区域A中作为用于乙醇部分氧化至乙酸的第二步——乙醛部分氧化至乙酸——的氧化催化剂。

[0072] 这种包含Mo和V的多金属氧化物活性材料，包括包含其的催化剂，可见于例如文献US-A3775474、US-A3954855、US-A3893951、US-A4339355、EP-A614872、EP-A1041062、W003/055835和W003/057653。

[0073] 然而，对于本发明的反应区域A中的第二步尤其合适的还有在文献DE-A10325487、DE-A10325488、EP-A427508、DE-A2909671、DE-C3151805、DE-B2626887、DE-A4302991、EP-A700893、EP-A714700、DE-A19736105、DE-A19927624、DE-A102010028328和DE-A10360057中公开的包含Mo和V的多金属氧化物活性材料，包括包含其的催化剂。这对于EP-A714700、DE-A19736105、DE-A19927624、DE-A10360057和DE-A102010028328的示例性实施方案尤其如此。

[0074] 对于反应区域 A 中的相关的第二反应步骤特别合适的是这种氧化催化剂 A, 其活性材料为至少一种多金属氧化物, 所述多金属氧化物除 V 和 Mo 以外, 另外包含元素 W、Nb、Ta、Cr 和 Ce 中的至少一种和元素 Cu、Ni、Co、Fe、Mn 和 Zn 中的至少一种。

[0075] 其中适用于乙醇部分氧化至乙酸的第二步催化的特别是以下通式 I 的多金属氧化物活性材料：

[0076]  $\text{Mo}_{12}\text{V}_a\text{X}_b^1\text{X}_c^2\text{X}_d^3\text{X}_e^4\text{X}_f^5\text{X}_g^6\text{O}_n$ (I),

[0077] 其中, 各变量定义如下:

[0078]  $\text{X}^1=\text{W}$ 、Nb、Ta、Cr 和 / 或 Ce,

[0079]  $\text{X}^2=\text{Cu}$ 、Ni、Co、Fe、Mn 和 / 或 Zn,

[0080]  $\text{X}^3=\text{Sb}$  和 / 或 Bi,

[0081]  $\text{X}^4=$  一种或多种碱金属,

[0082]  $\text{X}^5=$  一种或多种碱土金属,

[0083]  $\text{X}^6=\text{Si}$ 、Al、Ti 和 / 或 Zr,

[0084]  $a=1$  to 6,

[0085]  $b=0.2$  至 4,

[0086]  $c=0.5$  至 1.8

[0087]  $d=0$  至 40,

[0088]  $e=0$  至 2,

[0089]  $f=0$  至 4,

[0090]  $g=0$  至 40, 并且

[0091]  $n=$  元素氧的化学计量比系数, 其由 I 中非氧元素的化学计量比系数及其电荷数决定。

[0092] 在根据本发明极特别优选的实施方案中, 通式 I 的各变量定义如下:

[0093]  $\text{X}^1=\text{W}$ 、Nb 和 / 或 Cr,

[0094]  $\text{X}^2=\text{Cu}$ 、Ni、Co、Fe、Mn 和 / 或 Fe,

[0095]  $\text{X}^3=\text{Sb}$ ,

[0096]  $\text{X}^4=\text{Na}$  和 / 或 K,

[0097]  $\text{X}^5=\text{Ca}$ 、Sr 和 / 或 Ba,

[0098]  $\text{X}^6=\text{Si}$ 、Al 和 / 或 Ti,

[0099]  $a=1.5$  至 5,

[0100]  $b=0.5$  至 2,

[0101]  $c=0.5$  至 3,

[0102]  $d=0$  至 2,

[0103]  $e=0$  至 0.2,

[0104]  $f=0$  至 1,

[0105]  $g=0$  至 1, 并且

[0106]  $n=$  元素氧的化学计量比系数, 其由 I 中非氧元素的化学计量比系数及其电荷数决定。

[0107] 包含 Mo 和 V 的多金属氧化物活性材料, 尤其是通式 I 的那些, 可以粉末形式使用

或者成形为特定的催化剂几何形状而作为未负载催化剂用于催化乙醛部分氧化至乙酸。对于适用于本发明的催化剂几何形状,本文中已作出的关于未负载氧化催化剂 A 的可能的几何形状的陈述相应地适用。

[0108] 然而根据本发明优选地,所述包含 Mo 和 V 的多金属氧化物活性材料以蛋壳型催化剂的形式(即施用于预成形的惰性催化剂载体(成形载体)的外表面上)用于相关的第二反应步骤的催化。关于适用于本发明的成型载体的几何形状,本文中已作出的关于蛋壳型氧化催化剂 A 的陈述相应地适用。此处成形载体的优选几何形状也为球形和环形,其最长尺寸可为 1 至 10mm,通常 2 至 8mm 或 3 至 6mm。根据本发明有利的环状几何形状为空心圆柱状成形载体,具有 2 至 10mm 的长度,4 至 10mm 的外径和 1 至 4mm 的壁厚。空心圆柱状成形载体优选具有 3 至 6mm 的长度,4 至 8mm 的外径和 1 至 2mm 的壁厚。一个示意性几何形状为 7mm x 3mm x 4mm 环状几何形状(外径 x 长度 x 内径)。在上述蛋壳型催化剂中施用于成形载体的催化活性氧化物材料蛋壳的厚度,通常在应用方面合适地为 10 至 1000 μm。这种蛋壳厚度优选为 10 至 500 μm,更优选 100 至 500 μm,且最优选 200 至 300 μm。有利的是,从单个蛋壳型催化剂来看,其蛋壳厚度极接近均匀。在生产相对较大生产批次的蛋壳型催化剂的情况下,从多个成形的蛋壳型催化剂体来看,其蛋壳厚度同样极接近均匀。用于此惰性成形载体的有用的材料包括在本文中已提及的惰性材料。这种可能的惰性材料再次包含氧化铝、二氧化硅、硅酸盐(粘土、高岭土、滑石、浮石、硅酸铝和硅酸镁)、碳化硅、二氧化锆和二氧化钍(一种根据本发明特别优选用于成形载体的惰性材料是来自 Ceram Tec 的 C220 型滑石)。具有明显表面粗糙度的成形载体(例如如 Research Disclosure Database Number 532036(2008 年 8 月公布)所述的具有磨砂层的空心圆柱体)优选用于生产所述成形蛋壳型催化剂体。或者,成形载体优选为极接近无孔的。

[0109] 为制备形蛋壳型催化剂体,通式 I 的催化活性氧化物材料可首先如下制备。这通常通过首先由催化活性氧化物材料的元素成分的来源得到细小的(优选细碎的)干混合物(具有对应于催化活性氧化物材料的化学计量的组成)(前体材料),并将其在 350°C 至 600°C 煅烧(热处理)而实现。煅烧可在惰性气体中或在氧化性气氛下(例如空气,或另一种惰性气体和氧的混合物),或在还原性气氛下(例如惰性气体和还原性气体如 H<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、CO、甲烷和 / 或丙烯醛的混合物,或单独任意提到的还原性气体)进行。煅烧时间可为几分钟至数小时并通常随着煅烧温度的水平而降低。根据本发明具有良好适用性的煅烧方法描述于例如 WO95/11081。

[0110] 通式 I 的催化活性氧化物材料的元素成分的有用来源尤其包括(如通常对于氧化催化剂 A 的情况一样)已经是氧化物的化合物和 / 或那些可通过加热(至少在氧的存在下)转化为氧化物的化合物。起始化合物(来源)可以干或湿的形式均质混合。当其以干形式混合时,起始化合物适宜地以细碎粉末形式使用,并且在混合和任选的压紧之后,进行煅烧。然而,优选以湿形式进行均质混合。通常其包括将起始化合物以水溶液和 / 或悬浮液形式互相混合。

[0111] 当起始材料完全是以溶解形式存在的元素成分的来源时,在所述混合方法中得到特别均质的干混合物。

[0112] 所用溶剂优选为水。随后,干燥得到的液体(例如水性)材料,干燥操作优选通过以 100 至 150°C 的出口温度喷雾干燥液体(例如水性)混合物而进行。在应用方面合适的是,干

燥气体流为空气或分子氮。

[0113] 煅烧后得到的催化活性氧化物材料随后通过例如研磨转化为细粉末，其随后通常可借助于液体粘合剂施用到成形载体的外表面。待施用至成形载体的外表面的催化活性氧化物材料的细度当然可如现有技术(参见例如 EP-A714700)中所述调节至所需的蛋壳厚度。

[0114] 例如，成形载体用液体粘合剂以受控的方式(例如通过喷涂)润湿，并且经润湿的成形载体被撒上细碎的催化活性氧化物材料(参见例如 EP-A714700 和 DE-A102010023312)。随后，从涂覆有活性氧化物材料的润湿的成形载体上至少部分地移除粘附液体(例如通过通入热气；参见 WO2006/094766)。然而，也可以使用 EP-A714700 中作为现有技术已知的所有其他应用方法用于由多金属氧化物 I 活性材料制备适用于本发明的蛋壳型催化剂。有用的液体粘合剂的实例包括水和水溶液。

[0115] 然而原则上，用于制备本发明的蛋壳型催化剂的方法也可以是：首先将细碎前体材料施用于载体的表面并仅在随后——即已经在成形载体的表面上——才将前体材料进行煅烧得到通式 I 的催化活性氧化物材料。

[0116] 对于通式 I 的催化活性氧化物材料的制备有用的元素来源，除元素氧化物以外，通常具体包括卤化物、硝酸盐、甲酸盐、草酸盐、乙酸盐、碳酸盐和氢氧化物。在应用方面合适的是，所用钼源为四水合七钼酸铵。优选的钒源是偏钒酸铵，并且在另外使用元素 W 的情况下，偏钨酸铵水合物为优选的元素来源。对于通式 I 的催化活性氧化物材料的制备，对于元素成分 Cu 有用的来源尤其包括五水合硫酸铜 (II)、水合硝酸铜 (II) (Cu 含量 =21.6 重量%) 和一水合乙酸铜 (II)，其中后者为优选。用于通式 I 的催化活性氧化物材料的前体材料的热处理的方法根据本发明有利地按照例如 DE-A10360057 中描述并实施的步骤进行。在环状成形载体的情况下，对于将通式 I 的催化活性氧化物材料的前体材料施用于其表面上的优选方法是描述于 EP-A714700 的方法。75 重量% 的水和 25 重量% 的甘油的水溶液则为优选的粘合剂。或者，该方法可为如 DE-A10360057 的实施例 1 和 2 中所述。在球形成形载体的情况下，水是优选的粘合剂。

[0117] 当在本发明的方法中在反应区域 A 中使用至少一种氧化催化剂 A (其活性材料为多金属氧化物(例如通式 I 的一种)，所述氧化物除氧以外还包含至少元素 Mo 和 V) 用于乙醇非均相催化部分氧化为乙酸的第二步中时，根据本发明有利的是在将乙醇部分氧化为乙酸的第一步中使用至少一种氧化催化剂 A，其活性材料为混合的氧化物，所述氧化物除氧和 V 以外还包含元素 Ti(钛)、Zr 和 Al 的至少一种(并且通常没有 Mo)(即至少一种氧化催化剂 A，其除钒氧化物(优选 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)以外还包含至少一种 Ti 的氧化物(优选 TiO<sub>2</sub>)、Zr 的氧化物和 Al 的氧化物)。

[0118] 根据本发明这种用氧化催化剂 A 对反应区域 A 的装料的优点在于，其确保了在高乙醇转化率下特别高的对于乙酸的目标产物选择性，基于通过反应区域 A 的反应气体混合物 A 的单程计。

[0119] 换言之，根据本发明有利的是，用至少一种氧化催化剂 A 对反应区域 A 的装料包含在反应气体混合物 A 的流动方向上空间上连续(以提到的数字顺序)的两个区域 1 和 2 (在二者之间可任选地存在仅装有惰性成形体的区域，然而其根据本发明较不优选)。

[0120] 区域 1 的至少一种氧化催化剂 A 的活性材料(在区域 1 中)(此处也称为催化活性材料 1)为至少一种混合的氧化物，其除了氧和 V 以外还包含元素 Ti(优选)、Zr 和 Al 的至

少一种(且通常无 Mo),而区域 2 的至少一种氧化催化剂 A 的活性材料(在区域 2 中)(此处也称为催化活性材料 2,不同于催化活性材料 1)为至少一种包含元素 V 和 Mo 的混合的氧化物(优选通式 I 的一种)。换言之,区域 1(在反应气体混合物 A 的流动方向上的第一个区域)的至少一种氧化催化剂 A 除钒氧化物(优选  $V_2O_5$ )以外还包含至少一种 Ti 的氧化物(优选  $TiO_2$ )、Zr 的氧化物和 Al(并且通常没有 Mo)的氧化物,而区域 2 的至少一种氧化催化剂 A 除钒氧化物以外还包含至少一种钼氧化物。

[0121] 更优选地,区域 1 的至少一种氧化催化剂 A 的活性材料包含 1 至 50 重量 % 的  $V_2O_5$  和 50 至 99 重量 % 的  $TiO_2$ ,有利地 3 至 40 重量 % 的  $V_2O_5$  和 60 至 97 重量 % 的  $TiO_2$ ,以及极特别有利地 5 至 30 重量 % 的  $V_2O_5$  和 70 至 95 重量 % 的  $TiO_2$ ,或由上述物质组成。上述情况下 Ti 优选为锐钛矿多形体。

[0122] 根据本发明有利的是,区域 1 的温度独立于区域 2 的温度而进行控制。在应用方面有利的是,控制区域 1 和 2 的温度使得在(催化活性的)区域 1 的长度上算术平均化的反应气体混合物 A 的温度(这是温度  $\bar{T}^1$ ,其在本文中也称为在区域 1 的长度上算术平均化的区域 1 中的反应温度)为 150 至 250°C 并且优选 170 至 220°C,而在(催化活性的)区域 2 的长度上算术平均化的反应气体混合物 A 的温度(这是温度  $\bar{T}^2$ ,其在本文中也称为在区域 2 的长度上算术平均化的区域 2 中的反应温度)在应用方面合适地为 180 至 260°C,优选 200 至 240°C 并且特别有利地为 210 至 230°C。

[0123] 有利地,  $\bar{T}^2$  比  $\bar{T}^1$  大至少 5°C, 优选至少 10°C, 更优选至少 15°C 或至少 20°C 且最优选至少 25°C 或至少 30°C。然而通常,  $\bar{T}^2$  比  $\bar{T}^1$  大不多于 80°C 并且通常不多于 60°C。

[0124] 根据本发明,所述两个装料区域 1 和 2 的长度通常为使得在反应气体混合物 A 单程通过区域 1 中达到的乙醇的转化率为至少 90mol%,通常甚至为至少 95mol%,并且在区域 2 中达到的乙醛的转化率同样至少为 90mol%,通常甚至为至少 95mol%。在反应气体混合物 A 单程通过区域 1 和 2 中达到的乙醇的转化率通常  $\geq 97mol\%$ , 在许多情况下  $\geq 98mol\%$  并且经常  $\geq 99mol\%$ 。相关的乙酸生成的选择性通常  $\geq 85mol\%$ , 经常  $\geq 86mol\%$  或  $\geq 87mol\%$  并且在许多情况下甚至  $\geq 88mol\%$  或  $\geq 90mol\%$ 。

[0125] 反应区域 A 的所述两个区域 1 和 2 的构造可以简单的方式进行,例如以串联的两个热交换器反应器(例如两个管束反应器),一个独立的流体热载体分别流经其各自特定的次要空间。在流动方向上的两个反应器的第一个的至少一个主要空间容纳区域 1,而在流动方向上的两个反应器的第二个的至少一个主要空间容纳区域 2。

[0126] 反应区域 A 的两个区域 1 和 2 也可例如配置为所谓的两区域反应器,如 DE-A2830765 所述。在这种情况下,所述两个区域 1 和 2 在空间上连续地包含在相同的主要空间中,并且连接主要空间的次要空间分成两个子空间,其中一个在区域 1 上延伸而另一个在区域 2 上延伸,在该两个子空间中分别流过具有不同入口温度的热载体。两区域反应器也公开于文献 DE-A10313210、DE-A10313209、DE-A19948523、DE-A19948523、DE-A19948241、DE-A10313208 和 WO2007/082827 中。根据本发明优选地使用两区域管束反应器。

[0127] 当所述两个区域 1 和 2 构建于两区域反应器中时,反应气体进料混合物 A 必须已经以反应所必需的程度具有(包含)所有用于将乙醇部分氧化为乙酸所要求的成分。当其构建于串联的两个热交换器反应器中时,也可以例如将分子氧和 / 或惰性气体在两个反应器

之间计量加入反应气体混合物 A 中。

[0128] 根据本发明有利地, 氧化催化剂 A (其活性材料包含至少一种钒氧化物(包括通式 I 的那些)) 在用于将乙醇非均相催化部分氧化为乙酸的情况下, 具有完全令人满意的使用寿命, 即使当反应气体进料混合物 A 使用生物乙醇制备(即, 由可再生基础原材料生物质得到的乙醇)也如此。由于制备, 生物乙醇通常包括至少一种包含化学键合形式的元素硫的化学化合物作为杂质。基于生物乙醇中存在的乙醇计并通过这种硫化合物中存在的硫的重量表达, 这种硫化合物在生物乙醇中的含量通常  $\geq 1$  重量 ppm, 经常  $\geq 2$  重量 ppm 或  $\geq 3$  重量 ppm。通常, 生物乙醇中的上述硫含量为  $\leq 200$  重量 ppm, 或  $\leq 150$  重量 ppm 或在某些情况下  $\leq 100$  重量 ppm。

[0129] 这种含硫杂质的实例包括硫酸二甲酯和二甲基亚砜。硫化合物的含量可通过气相色谱测定。不寻常的是, 氧化催化剂 A (其活性材料包含至少一种钒氧化物) 对于这种作为反应气体进料混合物 A 的成分的硫化合物明显具有充分的抗性, 并因此在本发明的方法中基于反应气体进料混合物 A 的乙醇含量计的相应硫化合物的含量在反应气体进料混合物 A 中是可以容忍的。然而应理解的是, 具有已降低至小于重量 1ppm 的值的相应含量的硫化合物的生物乙醇也适用作本发明方法的乙醇来源。

[0130] 例如, 对于本发明方法, 可以使用满足以下说明的生物乙醇:

[0131]	乙醇	>99.8 体积 %	DIN12803
[0132]	水	<1500ppm	DIN EN ISO12937
[0133]	甲醇	<100ppm	GC
[0134]	C <sub>3</sub> 至 C <sub>5</sub> 醇的总和	<1500ppm	GC
[0135]	酯, 以乙酸乙酯计算	<250ppm	GC
[0136]	醛, 以乙醛计算	<250ppm	GC
[0137]	丙酮	<10ppm	GC
[0138]	中和值	<0.028mg KOH/g	ASTM D1613-03
[0139]	酸值, 以乙酸计算	<50ppm	ASTM D1613
[0140]	含氯化合物, 以 Cl 计算	<0.5ppm	ASTM4929B
[0141]	含硫化合物, 以 S 计算	<1ppm	DIN EN ISO11885(E22)
[0142]	含铁化合物, 以 Fe 计算	<0.1ppm	DIN EN ISO11885(E22)
[0143]	含氮化合物, 以 N 计算	0ppm	ASTM D1614-03

[0144] 对于本发明很重要的是, 在反应气体进料混合物 A 中存在的相应杂质中以化学键合形式存在的硫在本发明的方法中作为反应气体进料混合物 B 的成分引入到反应区域 B 中。出人意料的是, 在反应区域 B 中根据本发明所使用的醇醛缩合催化剂(尤其是根据本发明优选的那些)对于包含化学键合形式的硫的化合物具有完全令人满意的耐受性。

[0145] 为得到反应气体进料混合物 A, 作为原料的生物乙醇本身被转化为蒸气相并引入到反应气体进料混合物 A 中。应理解的是, 也可以以这种方式在本发明的方法中使用生物乙醇的水溶液。原则上, 用于本发明的方法的乙醇来源也可以是包含溶解形式的生物乙醇的水性浆料, 其在生物乙醇的制备中得到。将其进行过滤并滤掉其中存在的固体。将滤出物转化为蒸气相并送入反应气体进料混合物 A 的制备中。

[0146] 或者, 在本发明的方法中在反应气体进料混合物 A 中存在的乙醇在固定催化剂床

(其存在于反应区域 A 中并包含至少一种氧化催化剂 A) 上的空速可为例如 20 至 500, 优选 30 至 100 且更优选 50 至 1001 (STP)/l. h。术语“空速 (space velocity)”如 DE-A19927624 中所定义。

[0147] 对于本发明的方法在反应气体进料混合物 B 中所要求的甲醛的用来源包括各种原料。一种可能的来源是甲醛的水溶液(参见例如 DE-A102008059701), 其可以福尔马林购得, 具有例如 35 至 50 重量 % 的甲醛含量(例如来自 BASF SE 的 49-2015 甲醛)。通常, 福尔马林也含有少量的甲醇作为稳定剂。其可为, 基于福尔马林的重量计, 0.5 至 20 重量 %, 有利地为 0.5 至 5 重量 % 且优选 0.5 至 2 重量 %。转化为蒸气相后, 福尔马林可直接用于制备反应气体进料混合物 B。然而, 福尔马林作为甲醛来源的缺点是其除甲醛外还包含水, 而水对于反应区域 B 中的反应平衡的位置具有不利影响。

[0148] 一种有用的替代的甲醛来源是三氧杂环己烷。三氧杂环己烷是来自乙缩醛的杂环化合物, 其形成源于甲醛的三聚合。其在标准压力 ( $10^5$ Pa) 下在 25°C 为固体, 在 62°C 熔融并在 115°C 沸腾。当加热到 150 至 200°C, 其再次解聚形成单体甲醛。因为反应区域 B 中的反应温度通常高于 250°C, 三氧杂环己烷因此是根据本发明用于制备反应气体进料混合物 B 的优选的甲醛来源。因为三氧杂环己烷在水中和在醇(如甲醇)中也具有相对较好的溶解度, 也可以根据本发明使用相应的三氧杂环己烷溶液作为适用于本发明的方法的甲醛来源。在三氧杂环己烷溶液中存在 0.25 至 0.50 重量 % 的硫酸促进了甲醛的再解离。或者, 三氧杂环己烷也可以溶解于主要由乙酸组成的液体物流 Y 中, 并且所得溶液可被蒸发用于制备反应气体进料混合物 B, 而其中存在的三氧杂环己烷可在升高的温度下再解离为甲醛。

[0149] 另外, 用于本发明方法的甲醛来源可为多聚甲醛。多聚甲醛是甲醛的短链聚合物, 其聚合度通常为 8 至 100。其为白色粉末, 在低 pH 值下或当加热时解离为甲醛。

[0150] 当多聚甲醛在水中加热时其分解得到甲醛的水溶液, 该水溶液同样为适用于本发明的来源。其有时也称作“多聚甲醛水溶液”以将其在术语上与通过稀释福尔马林得到的甲醛水溶液区分开来。然而实际上, 多聚甲醛自身基本上不溶于水。

[0151] 另一种适用于本发明的方法的甲醛来源为甲缩醛(二甲氧基甲烷)。其为甲醛与甲醇的反应产物, 在标准压力下在 25°C 形成无色液体。其在水性酸中水解再次形成甲醛和甲醇。转化为蒸气相后, 其适合制备反应气体进料混合物 B。

[0152] 也可以使用 Chemie Ingenieur Technik-CIT, 第 66 卷, 第 4 期, 第 498 至 502 页, Published Online 2004 中公开的方法用于连续计量加入甲醛。

[0153] 在工业规模上, 通过甲醇的非均相催化部分气相氧化制备甲醛。根据本发明特别优选用于形成反应气体进料混合物 B 的甲醛来源因此为甲醇非均相催化部分气相氧化为甲醛的产物气体混合物, 任选地在其中存在的一部分或全部的任何未转化甲醇被移除之后。

[0154] 可由离开反应区域 A 的产物气体混合物 A 的物流、作为至少一种另外的物流的已被转化为蒸气相的甲醛来源, 以及物流 Y 和任选地其他物流(例如另外的水蒸汽或另外的非水蒸汽的惰性气体(=稀释惰性气体))制备反应气体进料混合物 B。

[0155] 在本发明方法中在反应区域 B 中的反应气体混合物 B 的温度通常在 260 至 400°C 范围内, 优选在 270 至 390°C 范围内, 更优选在 280 至 380°C 范围内, 有利地在 300 至 370°C 范围内并且特别有利地在 300 至 340°C 范围内。

[0156] 术语“反应气体混合物 B 的温度”(在本文中也称为反应区域 B 中的反应温度)主要是指在反应区域 B 中从反应气体进料混合物 B 中存在的甲醛达到至少 5mol% 的转化率直至甲醛达到合适的最终转化率时反应气体混合物 B 所具有的温度。根据本发明有利的是，反应气体混合物 B 在整个反应区域 B 中的温度在上述温度范围内。有利的是，反应气体进料混合物 B 以 260 至 400°C 范围内的温度已供应至反应区域 B。然而通常，用固体惰性材料对反应区域 B 进行装料或用这种惰性材料高度稀释的催化活性催化剂装料存在于在反应区域 B 的实际催化活性催化剂装料的流动方向上游的进入反应区域 B 的入口处。当其流经反应区域 B 的这一主要装料时，供应至反应区域 B 的反应气体进料混合物 B 的温度可以相对简单的方式调节至反应气体混合物 B 进入反应区域 B 的实际催化活性催化剂装料时所具有的值。通常，离开反应区域 A 的产物气体混合物 A 的温度不同于此温度。在此背景下，产物气体混合物 A 的物流在由反应区域 A 进入反应区域 B 的途中，可流经一个间接热交换器以使其温度接近于反应气体进料混合物 B 进入反应区域 B 所具有的入口温度，或将其变为此温度。

[0157] 原则上，用至少一种醇醛缩合催化剂 B 对反应区域 B 的装料可配置为流化床。然而在应用方面有利的是，用醇醛缩合催化剂 B 对反应区域 B 的装料配置为固定床。

[0158] 关于反应区域 B 中存在的工作压力，对于反应区域 A 中存在的工作压力已作出的陈述相应地也同样适用。通常，由于反应气体混合物 A 流经反应区域 A 时产生的压力下降，反应区域 B 中的工作压力低于反应区域 B 中的工作压力。也可以将反应区域 B 构建在与反应区域 A 相应的热交换器反应器中，在这种情况下适用相同的优选原则。

[0159] 在本发明的方法中，反应气体进料混合物 B 中的甲醛含量通常为 0.5 至 10 体积%，优选 0.5 至 7 体积% 且更优选 1 至 5 体积%。

[0160] 在本发明方法中，反应气体进料混合物 B 中存在的乙酸的摩尔量 ( $n_{\text{HAc}}$ ) 与其中存在的甲醛的摩尔量 ( $n_{\text{Fd}}$ ) 之比  $n_{\text{HAc}}:n_{\text{Fd}}$  大于 1 且可最高达 10 ( $n_{\text{Fd}}$  应理解为是指在反应气体进料混合物 B 中以单体形式(优选)和以低聚和多聚形式存在的甲醛单元的总和，因为进一步再解离为单体甲醛也可仅在反应气体混合物 B 流经反应区域 B 的催化剂装料的过程中进行)。根据本发明有利的是，在反应气体进料混合物 B 中  $n_{\text{HAc}}:n_{\text{Fd}}$  比为 1.1 至 5 且更优选 1.5 至 3.5。通常，反应气体进料混合物 B 的乙酸含量在 1 或 1.5 至 20 体积% 范围内，有利地在 2-15 体积% 范围内且特别有利地在 3 至 10 体积% 范围内变化。在本发明方法中，反应气体进料混合物 B 的分子氧含量在应用方面有利地在 0.5 至 5 体积% 范围内，优选在 1 至 5 体积% 范围内且更优选在 2 或 3 至 5 体积% 范围内变化。在反应气体进料混合物 B 中存在分子氧对于反应区域 B 的催化剂装料的使用寿命具有有利作用。然而，当反应气体混合物 B 的分子氧含量过高时，在反应区域 B 中生成不想要的二氧化碳。

[0161] 在本发明方法中反应气体进料混合物 B 的水蒸汽含量不应超过 30 体积%，因为在反应气体混合物 B 中存在的水蒸汽对于醇醛缩合的平衡位置具有不利影响。在应用方面合适的是，反应气体进料混合物 B 的水蒸汽含量因此通常不超过 25 体积% 并且优选不超过 20 体积%。通常，反应气体进料混合物 B 的水蒸汽含量为至少 1.5 体积% 或至少 2 体积%。考虑到其作用及其在反应区域 A 中的生成，反应气体进料混合物 B 的水蒸汽含量有利地为 5 至 15 体积%，特别是 10 至 15 体积%。在反应气体进料混合物 B 中非水蒸汽的惰性稀释气体的体积分数通常为至少 30 体积%。优选地，上述惰性气体含量为至少 40 体积% 或至少

50 体积 %。通常，在反应气体进料混合物 B 中非水蒸汽的惰性稀释气体的比例不超过 95 体积 % 或通常不超过 90 体积 %。在应用方面特别有利的是，反应气体进料混合物 B 包含 60 至 90 体积 %、特别有利地 70 至 80 体积 % 的非水蒸汽惰性稀释气体。在反应气体进料混合物 B<sub>2</sub> 中，本发明优选的非水蒸汽惰性稀释气体为分子氮 (N<sub>2</sub>)。

[0162] 因此，反应气体进料混合物 B 的分子氮含量可为至少 30 体积%，优选至少 40 体积% 或至少 50 体积 %。通常，反应气体进料混合物 B 包含不多于 95 体积 % 且通常不多于 90 体积 % 的分子氮。反应气体进料混合物 B 有利地包含 60 至 90 体积 %，特别有利地 70 至 80 体积 % 的分子氮。

[0163] 用于反应区域 B 的装料的有用的催化剂包括例如公开于 I&EC PRODUCT RESEARCH AND DEVELOPMENT, 第 5 卷, 第 1 期, 1966 年 3 月, 第 50 至 53 页中的那些。这类基础催化剂首先包含具有阴离子结构电荷的沸石(硅酸铝)，在其内表面和外表面存在至少一种来自碱金属离子和碱土金属离子的阳离子类型(优选 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 和 / 或 Mg<sup>2+</sup>)，用以平衡(或中和)结构性负电荷。然而，其也包含施用于惰性载体(例如无定形二氧化硅(硅胶))的氢氧化物，选自碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物和氢氧化铝(优选 KOH、NaOH、Ca(OH)<sub>2</sub> 和 Mg(OH)<sub>2</sub>)。

[0164] 然而，适合用于装填反应区域 B 的还有公开于 EP-A164614 中的酸性催化剂。

[0165] 这些催化剂包含：

[0166] - 至少一种元素 Si、Al、Ti、Zr、Cd、Sn、Ga、Y 和 La 的至少一种氧化物和 / 或沸石作为成分 a)，

[0167] 和

[0168] - 至少一种选自硼氧化物和磷氧化物的氧化物作为成分 b)，

[0169] 以及任选地

[0170] - 至少一种元素 V、Cr、Co、Ni、Mo 和 Pb 的一种或多种氧化物和 / 或具有至少一个选自 V、Mo 和 W 的多原子的一种或多种杂多酸作为成分 c)。

[0171] 优选的硼氧化物为 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，且优选的磷氧化物为 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。

[0172] 优选为其硼氧化物含量(以 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>计算(基于存在的 B 的含量计算))为 1 至 50 重量 % 的催化剂。然而，本发明优选的催化剂还有其磷氧化物含量(以 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>计算(基于存在的 P 的含量计算))为 1 至 50 重量 % 的催化剂。然而，可用于本发明方法的醇醛缩合催化剂 B 也包括那些在上述催化剂中其磷氧化物(以 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>计算)和硼氧化物(以 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>计算)的总含量为 1 至 50 重量 % 的催化剂。磷氧化物和 / 或硼氧化物的上述含量优选为 5 至 30 重量 %。

[0173] 另外，成分 a) 优选为至少一种元素 Si、Al、Ti 和 Zr 的至少一种氧化物。

[0174] 根据本发明特别有利的是钛氧化物作为成分 a) 以及硼氧化物或磷氧化物作为成分 b) 的结合物，或二氧化硅 - 氧化铝作为成分 a) 和硼氧化物作为成分 b) 的结合物，或氧化铝作为成分 a) 和硼氧化物或磷氧化物作为成分 b) 的结合物。当上文详述的催化剂另外包含杂多酸时，其优选包含元素 P、B 和 Si 的至少一种作为杂原子。当上述催化剂包含成分 c) 时，其含量通常为 0.01 至 10mmol 每克催化剂且在许多情况下为 0.03 至 5mmol 每克催化剂。当催化剂同时具有至少一种氧化物和至少一种杂多酸作为成分 c) 时是有利的。

[0175] 然而根据本发明更优选的是，反应区域 B 装有醇醛缩合催化剂 B，其活性材料为钒 - 磷氧化物和 / 或掺杂有除钒和磷以外的元素的钒 - 磷氧化物(在文献中也统称为 V-P-O

催化剂)。

[0176] 这种催化剂先前已描述于文献中，并在其中特别推荐作为用于将具有至少四个碳原子的烃类(尤其是正丁烷、正丁烯和 / 或苯) 非均相催化部分气相氧化为马来酸酐的催化剂。

[0177] 出人意料地，现有技术已知的这些用于上述部分氧化的催化剂原则上适合作为醇醛缩合催化剂 B 用于装料反应区域 B。它们的特征在于特别高的目标产物生成(丙烯酸生成)的选择性(同时具有高甲醛转化率)。

[0178] 因此，本发明的方法所用的醇醛缩合催化剂 B 可为例如所有公开于文献 US-A 5, 275, 996、US-A 5, 641, 722、US-A 5, 137, 860、US-A5, 095, 125、DE-69702728 T2、WO 2007/012620、WO 2010/072721、WO 2001/68245、US-A 4, 933, 312、WO 2003/078310、Journal of Catalysis 107, 第 201–208 页 (1987)、DE-A 102008040094、WO 97/12674、“Neuartige Vanadium (IV)-phosphate für die Partialoxidation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen-Synthesen, Kristallstrukturen, Redox-Verhalten und katalytische Eigenschaften [Novel vanadium(IV) phosphates for the partial oxidation of short-chain hydrocarbon syntheses, crystal structures, Redox behavior and catalytic properties], thesis by Ernst Benser, 2007, Rheinische Friedrichs-Wilhelms- **Universität** Bonn”，WO 2010/072723、“Untersuchung von V-P-O-Katalysatoren für die partielle Oxidation von Propan zu **Acrylsäure** [Study of V-P-O catalysts for the partial oxidation of propane to acrylic acid]，thesis by Thomas Quandt, 1999, Ruhr-**Universität** Bochum”、WO 2010/000720、WO 2008/152079、WO 2008/087116、DE-A 102008040093、DE-A 102005035978 和 DE-A102007005602 及其中已知的现有技术中的催化剂。特别地，这适用于上述现有技术(特别是 WO2007/012620)的所有示例性实施方案。

[0179] 在未掺杂或掺杂的钒 - 磷氧化物中的钒 / 磷原子比例根据本发明有利地为 0.9 至 2.0，优选 0.9 至 1.5，更优选 0.9 至 1.2 且最优选 1.0 至 1.1。其中钒的算术平均氧化态优选为 +3.9 至 +4.4 且更优选 4.0 至 4.3。这些活性材料也有利地具有  $\geq 15\text{m}^2/\text{g}$ ，优选为  $\geq 15$  至  $50\text{m}^2/\text{g}$  且最优选为  $\geq 15$  至  $40\text{m}^2/\text{g}$  的 BET 比表面积。它们有利地具有  $\geq 0.1\text{ml/g}$ ，优选 0.15 至 0.5ml/g 且最优选 0.15 至 0.4ml/g 的总孔体积。在本文中总孔体积数据通过汞孔隙率法使用来自 Micromeritics GmbH, DE-4040Neuss 的 Auto Pore9220 测试仪器(从 **30 Å** 至 0.3mm)测量。如所说明的，钒 - 磷氧化物活性材料可用非钒和磷的促进剂元素掺杂。有用的这种促进剂元素包括除 P 和 V 以外的周期表第 1 至 15 族的元素。掺杂的钒 - 磷氧化物公开于例如 WO97/12674、W095/26817、US-A5, 137, 860、US-A5, 296, 436、US-A5, 158, 923、US-A4, 795, 818 和 WO2007/012620。

[0180] 根据本发明优选的促进剂为元素锂、钾、钠、铷、铯、铊、钼、钨、铼、钛、铬、锰、镍、铜、铁、硼、硅、锡、铌、钴和铋，其中不仅优选铁，还特别优选铌、钼、铼和铋。钒 - 磷氧化物活性材料可包含一种或多种促进剂元素。在催化活性材料中促进剂的总含量，基于催化活性材料总重量计，通常不多于 5 重量 % (单个促进剂元素各自以其中促进剂元素具有与在活性材料中相同的电荷数(氧化数)的未带电氧化物计算)。

[0181] 可作为用于装填反应区域 B 的醇醛缩合催化剂 B 的活性材料因此尤其是通式 II 的多元素氧化物活性材料：

[0182]  $V_aP_bFe_cX^1_dX^2_eO_n$  (II),

[0183] 其中各变量定义如下：

[0184]  $X^1=Mo, Bi, Co, Ni, Si, Zn, Hf, Zr, Ti, Cr, Mn, Cu, B, Sn$  和 / 或  $Nb$ , 优选  $Nb, Mo, Zn$  和 / 或  $Hf$ ,

[0185]  $X^2=Li, K, Na, Rb, Cs$  和 / 或  $Tl$ ,

[0186]  $b=0.9$  至  $2.0$ , 优选  $0.9$  至  $1.5$ , 更优选  $0.9$  至  $1.2$  且最优选  $1.0$  至  $1.1$ ,

[0187]  $c \geq 0$  至  $0.1$ ,

[0188]  $d \geq 0$  至  $0.1$ ,

[0189]  $e \geq 0$  至  $0.1$ , 并且

[0190]  $n=$  元素氧的化学计量比系数, 其由 II 中非氧元素的化学计量比系数及其电荷数决定。

[0191] 在通式 II 的活性材料中, 与化学计量比系数  $d, e$  和  $b$  无关, 化学计量比系数  $c$  根据本发明有利地为  $0.005$  至  $0.1$ , 优选  $0.005$  至  $0.05$  并且特别有利地为  $0.005$  至  $0.02$ 。

[0192] 醇醛缩合催化剂 B 可以未负载催化剂的形式包含通式 II 的多金属氧化物活性材料, 例如以纯的未稀释形式, 或者用氧化的基本惰性的稀释材料稀释的形式。根据本发明合适的惰性稀释材料包括例如细碎氧化铝、二氧化硅、硅酸铝、二氧化锆、二氧化钛或其混合物。根据本发明优选未稀释的未负载催化剂。未负载催化剂原则上可为任何形状。优选的成形未负载催化剂体为球形、实心圆柱、空心圆柱和三凸角形, 在所有情况中其最长尺寸有利地为  $1$  至  $10mm$ 。

[0193] 在成形未负载催化剂体的情况下, 所述成形有利地用仅在成形后进行煅烧的前体粉末进行。所述成形通常加入成形助剂进行, 所述成形助剂为例如石墨(润滑剂)或矿物纤维(增强助剂)。合适的成形方法为压片和挤出。

[0194] 圆柱状未负载催化剂的外径在应用方面合适地为  $3$  至  $10mm$ , 优选  $4$  至  $8mm$  且特别为  $5$  至  $7mm$ 。其高度有利地为  $1$  至  $10mm$ , 优选  $2$  至  $6mm$  且特别为  $3$  至  $5mm$ 。这同样适用于空心圆柱的情况。另外, 其从上至下贯穿的孔的内径有利地为  $1$  至  $8mm$ , 优选  $2$  至  $6mm$  且最优选  $2$  至  $4mm$ 。在空心圆柱的情况下  $1$  至  $3mm$  的壁厚在应用方面是合适的。应理解的是掺杂或未掺杂的钒 - 磷氧化物活性材料也可以粉末形式, 或作为具有施用于惰性成形载体表面的活性材料蛋壳的蛋壳型催化剂用作反应区域 B 中的醇醛缩合催化剂 B。蛋壳型催化剂的制备、蛋壳厚度和惰性成形载体的几何形状可以如在用于反应区域 A 中的蛋壳型催化剂的情况下所述进行选择。

[0195] 或者, 掺杂或未掺杂的钒 - 磷氧化物活性材料和由其制备的未负载催化剂可如现有技术的文献中所述进行制备, 所述文献在本文中引用。

[0196] 它们特别地为以下文献 WO2007/012620、WO2010/07273、WO2010/000720 和 WO2010/000764。

[0197] 例如, 所述方法可为如下:

[0198] a) 五价钒化合物(例如  $V_2O_5$ )与有机还原性溶剂(例如异丁醇)在五价磷化合物(例如正磷酸和 / 或焦磷酸)的存在下加热到  $75$  至  $205^\circ C$ , 优选加热至  $100$  至  $120^\circ C$  下进行反

应，

- [0199] b) 将反应混合物有利地冷却至 4 至 90°C，
- [0200] c) 任选加入含有掺杂元素的化合物, 例如磷酸铁 (III)，
- [0201] d) 再加热至 75 至 205°C, 优选 100 至 120°C；
- [0202] e) 分离形成的固体前体材料, 包含 V、P、O 以及例如 Fe (例如通过过滤)；
- [0203] f) 干燥和 / 或热处理前体材料(任选地直至通过从前体材料中除去水进行的处理开始)；
- [0204] g) 加入成形助剂, 例如细碎石墨或纤维材料, 并随后通过例如压片来进行成形以得到成形未负载催化剂前体；
- [0205] h) 随后通过在包含氧、氮、稀有气体、二氧化碳、一氧化碳和 / 或水蒸汽的气氛中加热来热处理生成的成形催化剂前体(例如 WO2003/078310 在第 20 页第 16 行至第 21 页第 35 行所述)。热处理的温度通常超过 250°C, 在许多情况下超过 300°C 或 350°C, 但通常不超过 600°C, 优选不超过 550°C 并且最优选不超过 500°C。

[0206] 根据本发明, 在反应气体进料混合物 B 中存在的甲醛在反应区域 B 的催化剂装料上的空速可为例如 1 至 100, 优选 2 至 50 并且更优选 3 至 30 或 4 至 101 (STP)/1. h。术语“空速”如 DE-A19927624 中所定义。在反应区域 A 和反应区域 B 中, 特定的固定催化剂床(包括在反应区域 A 中区域 1/ 区域 2 分隔的情况)可仅由包含活性材料的催化剂组成, 或者由包含活性材料的催化剂和惰性成形体的混合物组成。

[0207] 特别是在根据本发明方法中使用 V-P-O 催化剂作为反应区域 B 内醇醛缩合催化剂的情况下, 基于穿过反应区域 B 的反应气体混合物 B 单程计, 至少 95mol%, 通常至少 98mol% 的存在于反应气体进料混合物 B 中的甲醛被转化。基于转化的甲醛计, 丙烯酸生成的选择性通常为 ≥ 95mol%, 经常为 ≥ 98mol%。

[0208] 根据本发明适用于构建反应区域 B 的是那些已被推荐用于实现反应区域 A 的热交换器反应器。

[0209] 如所提及的, 在工业规模上甲醛通过甲醇的非均相催化部分气相氧化制备。根据本发明特别优先用于形成反应气体进料混合物 B 的甲醛来源因此为甲醇非均相催化部分气相氧化为甲醛的产物气体混合物。

[0210] 在应用方面合适的是, 本发明的方法因此包含另一个第三反应区域 C, 其装有至少一种氧化催化剂 C 并且有利地包含以下附加措施：

[0211] - 包含甲醇和分子氧反应物以及至少一种非水蒸汽的惰性稀释气体的反应气体进料混合物 C 的物流穿过装有至少一种氧化催化剂 C 的第三反应区域 C, 并且当反应气体进料混合物 C 穿过反应区域 C 时, 其中存在的甲醇在非均相催化下氧化为甲醛和水蒸汽, 从而形成包含甲醛、水蒸汽和至少一种非水蒸汽的惰性稀释气体的产物气体混合物 C, 并且产物气体混合物 C 的物流离开反应区域 C, 任选地可以在流经反应区域 C 的产物气体混合物 C 穿过反应区域 C 的途中向其中加入另外的分子氧和 / 或另外的惰性稀释气体。

[0212] 然后离开反应区域 C 的产物气体混合物 C 的含甲醛物流可以其自身使用(即不预先对其进行脱除处理)从而得到反应气体进料混合物 B。通常为此目的, 产物气体混合物 C 首先在离开反应区域 C 时冷却(淬冷), 从而减少在将其引入反应气体进料混合物 B 之前的其他不想要的反应。通常, 将其极快速地冷却至 150 至 350°C, 或 200 至 250°C 的温度。

[0213] 然而任选地,也可以首先在分离区域 T\*中移除一部分或全部的仍然存在于产物气体混合物 C 中并且未在反应区域 C 中转化的任何甲醇,然后使用剩余的含甲醛产物气体混合物 C\* (其在移除过程中可经历液态)得到反应气体进料混合物 B。在应用方面有利的是,通过精馏装置进行移除。为此目的,任选地在进行直接或间接的冷却之后,产物气体混合物 C 可以气体形式供应至装有冷却回路的合适的精馏塔。然而,当然也可以首先从产物气体混合物 C 中将那些沸点在标准压力 ( $10^5\text{Pa}$ ) 下小于或等于甲醛的沸点的成分转化为液态(例如通过冷凝)并由液态开始进行精馏。通常,这种甲醇移除也伴随着移除产物气体混合物 C 中的水蒸汽。为上述直接冷却的目的,可以例如使用已从精馏塔的底部区域移出并任选地另外通过间接热交换冷却的液相,其通过合适的喷嘴喷雾形成细小液滴,该液滴提供了热产物气体混合物 C 所需的大的热交换面积。根据本发明合适的是,移除的甲醇可循环回到反应区域 C 中并用于得到反应气体进料混合物 C (参见 DE-A1618413)。在使用产物气体混合物 C 之前从其中移除甲醇以得到反应气体进料混合物 B 通常在反应区域 C 配置为使得反应区域 C 中所得的甲醇的转化率——基于穿过反应区域 C 的产物气体混合物 C 单程计——不高于 90mol% 时进行。然而应理解的是,这种甲醇移除也可以在相应的甲醇转化率不高于 95mol% 的情况下进行。例如,这种甲醇移除可如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 A11 卷, 第 5 版, VCH Weinheim 第 626 页中所述进行。

[0214] 特别适于装填反应区域 C 的氧化催化剂 C 可主要分为两类。

[0215] 所述两类的第一种包括所谓的银催化剂,其具有纯度优选大于 99.7 重量 %,有利地大于 99.8 重量 %,优选大于 99.9 重量 % 并且最优选大于 99.99 重量 % 的单质银作为活性材料。相应的由这些“银催化剂”将甲醇非均相催化部分气相氧化为甲醛的方法在现有技术中描述为银方法(参见例如,“A. Nagy, G. Mestl: High temperature partial oxidation reactions over silver catalysts, Appl. Catal. 188(1999), 第 337 至 353 页”, “H. Schubert, U. Tegtmayr, **R. Schlögl**: On the mechanism of the selective oxidation of methanol over elemental silver, Catalyst Letters, 28(1994), 第 383 至 395 页”, “L. Lefferts, Factors controlling the selectivity of silver catalysts for methanol oxidation, thesis, University of Twente(1987)” 和 DE-A2334981)。

[0216] 根据本发明有利地用于反应区域 C 的装料的银氧化催化剂 C 公开于例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 A11 卷, 第 5 版, VCH, Weinheim, 第 619 至 652 页, 或 Encyclopedia of Chemical Technology, 第 11 卷, 第 4 版, Wiley&Sons, New York, 第 929 至 949 页、DE-B1231229、DE-B1294360、DE-A1903197 和 BE 专利 683130 中。通常,其包含单质银(优选具有上述纯度)的晶体(其形状也可为圆形),其可通过银盐水溶液的电解沉积并可作为固定催化剂床倒在多孔基底上(例如多孔板、筛或筛网(优选同样由银制成))(通常床高度为 10 至 50mm, 通常为 15 至 30mm)。在催化活性银中以单质形式存在的非银金属的总含量(例如 Cu、Pd、Pb、Bi、Fe、Pt 和 Au)有利地  $\leq 2000$  重量 ppm, 更好为  $\leq 1000$  重量 ppm, 优选  $\leq 100$  重量 ppm 且更优选  $\leq 50$  重量 ppm 或  $\leq 30$  重量 ppm。银晶体的最长尺寸通常为 0.1 至 5mm 范围内且优选在反应气体混合物 C 的流动方向上增加。固定银床优选配置为双层床,在这种情况下下层具有例如 15 至 40mm、优选 20 至 30mm 的厚度,并由至少 50 重量 % 的粒度为 1 至 4mm、优选 1 至 2.5mm 的银晶体组成。上层可具有例如 0.75 至 3mm, 优选 1 至 2mm 的厚度(层厚),并且由具有 0.1 至 1mm、优选 0.2 至

0.75mm 的粒度(最长尺寸)的晶体组成。在这种情况下,反应气体进料混合物 C 由上至下流动。

[0217] 为了抵消银晶体随着操作时间增加而烧结(在相对较高的反应温度下)——这降低固定催化剂床的性能——W02010/022923 推荐用至少一种元素 Al、Si、Zr 和 Ti 的氧化材料的多孔薄层涂覆银晶体(层厚可为 0.3 至 10  $\mu\text{m}$ , 优选 1.0 至 5.0  $\mu\text{m}$ , 更优选 2.0 至 4.0  $\mu\text{m}$  且最好约 3  $\mu\text{m}$ ), 并且以这种方式延长固定催化剂床的使用寿命。

[0218] 在银方法中,反应气体进料混合物 C 中甲醇含量通常为至少 5 体积 %, 通常至少 10 体积 %, 且可最高达 60 体积 %。在银方法中上述甲醇含量优选为 15 至 50 体积 % 且更优选 20 至 40 或 20 至 30 体积 %。

[0219] 另外,反应气体进料混合物 C 中存在的分子氧的摩尔量 ( $n_{\text{O}_2}$ ) 与反应气体进料混合物 C 中存在的甲醇的摩尔量 ( $n_{\text{Me}}$ ) 之比  $n_{\text{O}_2}:n_{\text{Me}}$  在银方法中通常小于 1 (< 1), 优选  $\leq 0.8$ 。其更优选为 0.2 至 0.6 且最优选 0.3 至 0.5 或 0.4 至 0.5。通常在银方法中,  $n_{\text{O}_2}:n_{\text{Me}}$  不小于 0.1。

[0220] 对于反应区域 A 的惰性稀释气体所作的陈述基本也适用于在银方法中的反应区域 C。在银方法中可用于反应气体进料混合物 C 的惰性稀释气体的实例为  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  和稀有气体, 如 Ar, 以及上述气体的混合物。

[0221] 在银方法中优选的非水蒸汽惰性稀释气体也为用于反应气体进料混合物 C 的分子氮。其优点至少是基于以下事实, 即分子氮是作为分子氧的天然伴随物存在于空气中, 这使得空气成为反应区域 C 中所需的分子氧的优选来源。然而在银方法中, 应理解的是根据本发明也可以使用纯分子氧, 或富含分子氧的空气, 或另一种分子氧与惰性稀释气体的混合物作为氧源。

[0222] 原则上, 在银方法中, 反应气体进料混合物 C 包含 20 至 80 体积 %, 或 30 至 70 体积 %, 或 40 至 60 体积 % 的惰性稀释气体。后者可完全不含水蒸汽。换言之, 在银方法中反应气体进料混合物 C 可包含 20 至 80 体积 %, 或 30 至 70 体积 %, 或 40 至 60 体积 % 的分子氮。然而在银方法中, 基于与反应气体进料混合物 A 中类似的原因, 水蒸汽通常也在反应气体进料混合物 C 中用做一种惰性稀释气体。

[0223] 原则上, 在银方法中反应气体进料混合物 C 可包含 >0 至 50 体积 % 的  $\text{H}_2\text{O}$ 。然而出于与反应气体进料混合物 A 中类似的原因, 有利的是相对地限制在银方法中反应气体进料混合物 C 的  $\text{H}_2\text{O}$  含量。

[0224] 换言之, 在银方法中, 反应气体进料混合物 C 优选包含  $\geq 5$  至 45 体积 % 的  $\text{H}_2\text{O}$ , 优选  $\geq 10$  至 40 体积 % 且特别优选 15 至 35 体积 % 或 20 至 30 体积 % 的  $\text{H}_2\text{O}$ 。用于银方法中的惰性气体来源——对于反应气体进料混合物 C 也如此——可以是在分离区域 T 中得到的物流 Z。因此在应用方面合适的是, 在银方法中, 物流 Z 的子物流可循环回到反应区域 C 中以得到反应气体进料混合物 C。

[0225] 换言之, 在银方法中, 适用于本发明的反应气体进料混合物 C 包含例如 10 至 50 体积 % 的  $\text{H}_2\text{O}$  以及 20 至 60 体积 % 的非水蒸汽惰性稀释气体(例如,  $\text{N}_2$ , 或  $\text{N}_2+\text{CO}_2$ , 或  $\text{N}_2+$  稀有气体(例如 Ar), 或  $\text{N}_2+\text{CO}_2+$  稀有气体(例如 Ar))。

[0226] 应认识到, 在银方法中, 反应气体进料混合物 C 也可包含 10-40 体积 % 的  $\text{H}_2\text{O}$  以及 30-60 体积 % 的非水蒸汽惰性稀释气体(例如上述惰性稀释气体)。

[0227] 当然,在银方法中,反应气体进料混合物 C 也可包含 20 至 40 体积 % 的 H<sub>2</sub>O 和 30 至 50 体积 % 的非水蒸汽惰性稀释气体(例如上文提到的那些)。

[0228] 原则上,在银方法中,反应气体混合物 C 甚至可被通入或吸入并穿过反应区域 C。因此,在银方法中反应区域 C 的工作压力可为  $\geq 10^5$ Pa 或  $< 10^5$ Pa。在应用方面合适的是,在银方法中反应区域 C 的工作压力为 103 至 10<sup>6</sup>Pa, 优选 10<sup>4</sup> 至 5 • 10<sup>5</sup>Pa, 更优选 10<sup>4</sup> 至 2 • 10<sup>5</sup>Pa, 且最优选 0.5 • 10<sup>5</sup>Pa 至 1.8 • 10<sup>5</sup>Pa。

[0229] 在银方法中,在反应区域 C 中,反应气体混合物 C 的温度(术语“反应气体混合物 C”在本申请中包括反应区域 C 中存在并介于反应气体进料混合物 C 和产物气体混合物 C 之间的所有气体混合物)通常在 400 至 800°C 范围内,优选在 450 至 800°C 范围内且更优选在 500 至 800°C 范围内。术语“反应气体混合物 C 的温度”(在本文中也称为反应区域 C 中的反应温度)主要是指在反应区域 C 中从反应气体进料混合物 C 中存在的甲醇达到至少 5mol% 的转化率直至甲醇达到相应的最终转化率时反应气体混合物 C 所具有的温度。

[0230] 根据本发明有利的是,在银方法中反应气体进料混合物 C 的温度在整个反应区域 C 内处于上述温度范围以内。

[0231] 在银方法中有利的是,反应汽体进料混合物 C 也供应至已具有上述范围内的温度的反应区域 C。通常在银方法中,反应区域 C 用固体惰性材料的进行装料或者用这种惰性材料高度稀释的催化活性催化剂装料存在于在实际催化活性催化剂装料(其也可用惰性成形体稀释)的流动方向上游的进入反应区域 C 的入口处。当流经反应区域 C 的这种上游装料时,在银方法中供应至反应区域 C 的反应气体进料混合物 C 的温度可相对容易地调节至在银方法中反应气体混合物 C 进入反应区域 C 的实际催化活性催化剂装料时所具有的值。

[0232] 当在银方法中在反应区域 C 中的反应气体混合物 C 的温度限制于 450 至 650°C, 优选 500 至 600°C 的值时,甲醇的转化率通常为  $\leq 90\text{mol}\%$ , 经常  $\leq 85\text{mol}\%$  或  $\leq 80\text{mol}\%$ , 而甲醛生成的选择性的值为 90mol%, 在许多情况下  $\geq 93\text{mol}\%$  或  $\geq 95\text{mol}\%$ 。在这种情况下(其中反应气体进料混合物 C 的水蒸汽含量优选  $< 10$  体积 %),根据本发明合适的是,从产物气体混合物 C 中在其用于得到反应气体进料混合物 B 之前移除至少一部分未转化的甲醇,并将其循环到反应气体进料混合物 C 的制备中。

[0233] 根据本发明有利的是,在银方法中在反应区域 C 中反应气体混合物 C 的温度因此为 550 至 800°C, 优选 600 至 750°C 且更优选 650 至 750°C。

[0234] 同时,在银方法中反应气体进料混合物 C 中的水蒸汽含量有利地调节至  $\geq 10$  体积 %, 优选  $\geq 15$  体积 % 且特别有利地  $\geq 20$  体积 % 的值。在银方法中,反应气体进料混合物 C 的升高的温度和升高的水蒸汽含量对于甲醇转化率(基于通过反应区域 C 的反应气体混合物 C 单程计)均具有有利影响。通常,转化率为  $> 90\text{mol}\%$ , 在许多情况下  $\geq 92\text{mol}\%$ , 或  $\geq 95\text{mol}\%$  且经常甚至  $\geq 97\text{mol}\%$  (参见例如, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 A11 卷, 第 5 版, VCH Weinheim 第 625 页及以后的内容)(在银方法中尽管在反应气体进料混合物 C 中相对低的 n<sub>0</sub>:n<sub>Me</sub> 比仍可达到的高甲醇转化率特别归因于以下事实:随着反应区域 C 中的反应气体进料混合物 C 的温度增加,放热部分氧化 CH<sub>3</sub>OH+0.5O<sub>2</sub> → HCHO+H<sub>2</sub>O 越来越多地伴随有吸热脱氢作用 **CH<sub>3</sub>OH ↔ HCHO + H<sub>2</sub>**)。在银方法中以这种方式,通常可以达到  $\geq 85\text{mol}\%$ , 经常  $\geq 87\text{mol}\%$  且在许多情况下  $\geq 89\text{mol}\%$  的甲醛产率,基于穿过反应区域 C 的反应气体混合物 C 单程和转化的甲醇的摩尔量计。或者,

银方法可如关于此已提及的现有技术文献中所述、或如文献 US-A4080383、US-A3994977、US-A3987107、US-A4584412 和 US-A4343954 中所述进行。在所述银方法中，应理解的是，不仅可以使用相对较纯的甲醇作为原料(来源)。关于此适用于本发明的甲醇原料也为甲醇水溶液和工业级甲醇，其可在合适的蒸发之后用于制备反应气体进料混合物 C。

[0235] 用于在反应区域 C 中实施银方法的合适的反应器不仅包括在上述现有技术中提到的那些，还包括已被推荐用于实现反应区域 A 的那些热交换器反应器。在反应气体进料混合物 C 中存在的甲醇在装有银催化剂的反应器中的空速通常为 (0.5 至 6) • 10<sup>3</sup>kg 甲醇每 m<sup>2</sup> 反应器横截面或固定催化剂床横截面。

[0236] 然而根据本发明优选地，将甲醇非均相催化部分气相氧化为甲醛将通过 FORMOX 方法进行。

[0237] 与银方法相比，FORMOX 方法在氧化催化剂 C——其活性材料为具有至少一种处于氧化态的过渡金属的混合氧化物——上进行(参见例如 WO03/053556 和 EP-A2213370)。术语“过渡金属”是指周期表中原子序数 21 至 30、39 至 48 和 57 至 80 的化学元素。

[0238] 根据本发明优选地，上述混合氧化物活性材料包含至少一种处于氧化态的过渡金属 Mo 和 V。根据本发明最优选地，上述活性材料为具有至少一种处于氧化态的元素 Fe 和 Mo 的混合氧化物(参见例如 US-A3983073、US-A3978136、US-A3975302、US-A3846341、US-A3716497、US-A4829042、EP-A2213370 和 WO2005/063375、US3408309、US-A3198753、US-A3152997、WO2009/1489809、DE-A2145851、WO2010/034480、WO2007/059974 和“Methanol Selective Oxidation to Formaldehyde over Iron-Molybdate Catalysts, Ana Paula Vieira Soares and Manuel Farinha Portela and Alain Kienemann in Catalysis Review<sup>47</sup>, 第 125 至 174 页 (2004)”以及这些文献中引用的现有技术)。

[0239] 银方法和 FORMOX 方法的另一个不同之处在于在反应气体进料混合物 C 中存在的分子氧的摩尔数 ( $n_o$ ) 与在反应气体进料混合物 C 中存在的甲醇的摩尔数 ( $n_{Me}$ ) 之比  $n_o:n_{Me}$  通常为至少 1 或大于 1 ( $\geq 1$ )，优选  $\geq 1.1$ 。然而通常，在 FORMOX 方法的反应气体进料混合物 C 中  $n_o:n_{Me}$  比不高于 5，经常不高于 4，在反应气体进料混合物 C 中根据本发明有利的  $n_o:n_{Me}$  比为 1.5 至 3.5，优选 2 至 3。另外，在 FORMOX 方法的反应气体进料混合物 C 的甲醇含量通常不高于 15 体积%，通常不高于 11 体积%。这是因为具有不高于约 11 体积% 的分子氧的分子氧含量的分子氮、分子氧和甲醇的气体混合物在爆炸范围以外。通常，在 FORMOX 方法的反应气体进料混合物 C 中甲醇含量为  $\geq 2$  体积%，优选 4 至 10 体积% 且更优选 6 至 9 体积% 或 5 至 7 体积%。甲醇含量  $\leq 6.7$  体积% 的分子氮、分子氧和甲醇的气体混合物在爆炸范围以外，无论其中的分子氧含量为多少，这正是在此浓度范围内在反应气体进料混合物 C 中可使用特别高的  $n_o:n_{Me}$  的原因。

[0240] 然而，FORMOX 方法在由该方法达到的甲醇转化率方面也不同于银方法，基于穿过反应区域 C 的反应气体混合物 C 单程计，基本上与反应气体进料混合物 C 中使用的惰性稀释气体无关，常常为  $>90\text{mol}\%$ ，通常为  $\geq 92\text{mol}\%$ ，经常为  $\geq 95\text{mol}\%$ ，且在许多情况下甚至  $\geq 97\text{mol}\%$  或  $\geq 98\text{mol}\%$ ，或  $\geq 99\text{mol}\%$ 。伴随的甲醛生成的选择性常常  $\geq 90\text{mol}\%$ ，通常为  $\geq 92\text{mol}\%$ ，且在许多情况下  $\geq 94\text{mol}\%$ ，并且经常甚至  $\geq 96\text{mol}\%$ 。

[0241] 根据本发明，在反应区域 C 中用于 FORMOX 方法的反应气体进料混合物 C 中的有用的惰性稀释气体同样为气体如 H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 以及稀有气体如 Ar，以及上述气体的混合物。在

反应气体进料混合物 C 中在 FORMOX 方法的情况下优选的非水蒸汽惰性稀释气体也为分子氮。

[0242] 在 FORMOX 方法的情况下,在反应气体进料混合物 C 中惰性稀释气体的含量(用于反应区域 C 的惰性稀释气体的定义类似于用于反应区域 A 和 B 的定义)可为 70 至 95 体积%,经常 70 至 90 体积% 且有利地为 70 至 85 体积%。换言之,在反应气体进料混合物 C 中,在使用 FORMOX 方法的情况下,反应气体进料混合物 C 中的分子氮含量可为 70 至 95 体积%,或 70 至 90 体积%,或 70 至 85 体积%。根据本发明有利的是,在 FORMOX 方法中反应气体进料混合物 C 中可不含有水蒸汽。在应用方面合适的是,在反应区域 C 中在使用 FORMOX 方法的情况下,反应气体进料混合物 C 出于与反应气体进料混合物 A 的情况下相同的原因可具有低水蒸汽含量。通常,在反应区域 C 中在 FORMOX 方法的情况下,反应气体进料混合物 C 的水蒸汽含量为  $\geq 0.1$  体积% 且  $\leq 20$  体积% 或  $\leq 10$  体积%,有利地  $\geq 0.2$  体积% 且  $\leq 7$  体积%,优选  $\geq 0.5$  体积% 且  $\leq 5$  体积%。

[0243] 根据本发明,在反应区域 C 中使用 FORMOX 方法的另一个优点来自以下事实:与使用银方法相比,由于显著降低了反应温度而获得了所述的高甲醇转化率。

[0244] 在反应区域 C 中在 FORMOX 方法的情况下反应气体混合物 C 的温度通常在 250 至 500 范围内,优选在 300 至 450 范围内,且经常在 270 至 400 范围内。术语“反应气体混合物 C 的温度”的含义在 FORMOX 方法中相应于在本文中对于银方法已给出的定义。

[0245] 根据本发明有利的是,在 FORMOX 方法中反应气体混合物 C 的温度(在本文中也称为反应区域 C 的反应温度)在整个反应区域 C 中处于上述温度范围内。同样在 FORMOX 方法中有利的是,反应气体进料混合物 C 供应至已具有处于上述范围内的温度的反应区域 C 中。通常,在 FORMOX 方法中,用固体惰性材料对反应区域 C 进行装料或者用这种惰性材料高度稀释的催化活性催化剂装料存在于在实际催化活性催化剂装料(其也可用惰性成形体稀释)的流动方向上游的进入反应区域 C 的入口处。当流经反应区域 C 的这种上游装料时,在 FORMOX 方法中供应至反应区域 C 的反应气体进料混合物 C 的温度可以相对简单的方式调节至在 FORMOX 方法中反应气体混合物 C 进入实际催化活性催化剂装料时所具有的值。

[0246] 关于反应区域 C 的工作压力,对于银方法所作的陈述相应地适用于 FORMOX 方法。

[0247] 特别适于 FORMOX 方法的混合氧化物活性材料为通式 III 的那些:

[0248]  $[\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3]_1 [\text{M}^{\text{I}}_{\text{m}} \text{O}_{\text{n}}]_{\text{q}}$  (III),

[0249] 其中各变量定义如下:

[0250]  $\text{M}^{\text{I}} = \text{Mo}$  和 / 或  $\text{Fe}$ ,或  $\text{Mo}$  和 / 或  $\text{Fe}$  以及,基于  $\text{Mo}$  和  $\text{Fe}$  的总摩尔量计,总摩尔量最高达 10mol%(例如 0.01 至 10mol%,或 0.1 至 10mol%),优选不高 5mol% 的一种或多种选自  $\text{Ti}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Tl}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Ir}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{P}$  和  $\text{B}$  的元素,

[0251]  $\text{q}=0$  至 5, 或 0.5 至 3, 或 1 至 2,

[0252]  $\text{m}=1$  至 3, 和

[0253]  $\text{n}=1$  至 6,

[0254] 条件是方括号内的两组的物质均不带电,即不具有任何电荷。

[0255] 根据本发明有利的是,混合氧化物活性材料 III 包含小于 50mol%,更优选小于 20mol% 且更优选小于 10mol% 的在混合氧化物活性材料 III 中以 +2 氧化态存在的  $\text{Fe}$ ,以及

剩余量的其中各自以 +3 氧化态存在的 Fe。最优先地，混合氧化物活性材料 III 中包含所有其中以 +3 氧化态存在的 Fe。

[0256] 混合氧化物活性材料 III 中存在的 Mo 的摩尔量 ( $n_{Mo}$ ) 与该混合氧化物活性材料中存在的 Fe 的摩尔量 ( $n_{Fe}$ ) 之比  $n_{Mo}:n_{Fe}$  优选为 1:1 至 5:1。

[0257] 另外，根据本发明有利的是  $M^1=Mo$  且  $m=1$  且  $n=3$ 。根据本发明有利的混合氧化物活性材料也为  $M^1=Fe$  且  $m=2$  且  $n=3$ 。

[0258] 根据本发明有利的混合氧化物活性材料 III 也为具有的化学计量比使得它们可在形式上被认为(表示为)MoO<sub>3</sub>和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的混合物，并且混合物的 MoO<sub>3</sub>含量为 65 至 95 重量 % 以及混合物的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量为 5 至 35 重量 % 的那些。

[0259] 混合氧化物活性材料 III 可如引用的现有技术文献中所述进行制备。

[0260] 通常，所述方法将由所述催化活性氧化物材料 III 的来源得到相应于所需氧化物材料 III 的化学计量比的组成的极细密的，优选细碎的干混合物(前体材料)，并且在 300 至 600°C，优选 400 至 550°C 的温度下将其煅烧(热处理)。煅烧可在惰性气体或在氧化性气氛例如空气(或另一种惰性气体与氧的混合物)，或者还原性气氛(例如惰性气体与还原性气体如 NH<sub>3</sub> 和 CO 的混合物)中进行。煅烧时间通常为数小时且通常随着煅烧温度增大而降低。

[0261] 混合氧化物活性材料 III 的元素成分的有用来源尤其为已经是氧化物的化合物和 / 或可通过加热(至少在氧的存在下)转化为氧化物的化合物。起始化合物(来源)的均质混合可以干形式或湿形式进行。当其以干形式进行时，起始化合物有利地以细粉末形式使用，并且在混合和任选的压紧之后，进行煅烧。然而，优选为以湿形式进行均质混合。在这种情况下，起始化合物通常以水悬浮液和 / 或溶液的形式互相混合。当起始材料仅为以溶解形式存在的元素成分的来源时，在所述的混合方法中得到特别均质的干混合物。

[0262] 所用溶剂优选为水。优选为由起始化合物制备至少两种水溶液，其中至少一种为酸性溶液而至少一种为氨性(碱性)溶液。

[0263] 水溶液的结合通常产生沉淀反应，其中生成多金属氧化物活性材料 III 的前体化合物。

[0264] 随后，干燥得到的水性材料，且干燥操作可通过例如喷雾干燥进行。

[0265] 在煅烧干燥材料之后得到的催化活性氧化物材料可以其自身以细碎的形式用于装填 FORMOX 方法中的反应区域 C，或者借助于液体粘合剂以蛋壳型催化剂的形式施用于成形载体的外表面。然而，也可以通过将细前体粉末借助于液体粘合剂而施用于成形载体的外表面，并且仅在完成施用和干燥之后才煅烧前体物质，从而制备蛋壳型催化剂。

[0266] 然而，多金属氧化物活性材料也可以纯的未稀释形式，或者用氧化的基本惰性的稀释材料稀释，以所谓未负载催化剂的形式(其根据本发明为优选)用于反应区域 C。适用于本发明的惰性稀释材料实例包括细碎氧化铝、二氧化硅、硅酸铝、二氧化锆、二氧化钛或其混合物。根据本发明优选未稀释的未负载催化剂。

[0267] 在成形未负载催化剂体的情况下，成形有利地用前体粉末进行，所述粉末直至成形之后再进行煅烧。所述成形通常加入成形助剂进行，所述成形助剂为例如石墨(润滑剂)或矿物纤维(增强助剂)。合适的成形方法为压片和挤出。然而应理解的是，成形也可以用例如活性材料粉末和前体粉末的混合物进行，在成形前再次向其中加入成形助剂以及任选地惰性稀释粉末。成形后进行另一次煅烧。原则上，成形为未负载催化剂也可仅用预制的

活性材料粉末以及任选地所提到的助剂进行。该方法较不优选。此处成形后也通常进行另一次煅烧。

[0268] 优选的 Mo 源是例如四水合七钼酸铵  $(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。有利的铁源是例如硝酸铁 (III)  $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ )、氯化铁 (III)  $(\text{FeCl}_3)$  或硝酸铁 (III) 的水合物, 例如  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。

[0269] 关于根据本发明适用于成形载体以及用于制备混合氧化物活性材料 III 的蛋壳型催化剂的涂覆方法的几何形状和材料, 相应地适用在本文中关于蛋壳型催化剂 A 所作的陈述。此处成形载体的优选的几何形状也为球形和环形, 其最长尺寸为 1 至 10mm, 经常为 2 至 8mm 或 3 至 6mm。根据本发明优选的环形几何形状为空心圆柱状成形载体, 长度为 2 至 10mm, 外径为 4 至 10mm, 壁厚为 1 至 4mm。空心圆柱状成形载体优选具有 3 至 6mm 的长度, 4 至 8mm 的外径和 1 至 2mm 的壁厚。

[0270] 同样在混合氧化物活性材料的情况下, 在上述蛋壳型催化剂中施用于成形载体的催化活性氧化物材料的蛋壳的厚度在应用方面有利地通常为 10 至 1000  $\mu\text{m}$ 。蛋壳厚度优选为 10 至 500  $\mu\text{m}$ , 更优选为 100 至 500  $\mu\text{m}$  且最优选为 200 至 300  $\mu\text{m}$ 。

[0271] 优选的包含混合氧化物活性材料的成形未负载催化剂体为实心圆柱、空心圆柱和三凸角形。圆柱状未负载催化剂的外径在应用方面合适地为 3 至 10mm, 优选 4 至 8mm 且特别为 5 至 7mm。其高度有利地为 1 至 10mm, 优选 2 至 6mm 且特别为 3 至 5mm。这同样适用于空心圆柱的情况。另外, 由上至下贯穿的孔的内径有利地为 1 至 8mm, 优选 2 至 6mm 且最优选 2 至 4mm。在应用方面有利的是, 空心圆柱的壁厚为 1 至 3mm。

[0272] 然而, 混合氧化物活性材料 III 氧化催化剂 C 也可以负载催化剂的形式用于反应区域 C 中。在这种情况下, 起始材料为相对多孔的成形载体, 其例如连续地用至少两种前体化合物的溶液浸渍。所述沉淀反应在成形载体的孔中进行, 并且其中生成的前体化合物随后可通过煅烧转化为所需的混合氧化物活性材料 III。或者, 也可以用包含所有需要的溶解形式的来源的一种溶液浸渍, 并干燥和煅烧(参见例如 DE-A2442311)。或者, 用于制备混合氧化物活性材料 III 氧化催化剂的方法也可如本申请中关于此所引用的现有技术文中所述。

[0273] 其 特 别 为 文 献 US-A3716497、US-A3846341、EP-A199359、DE-A2145851、US-A3983073、DE-A2533209、EP-A2213370 和 Catalysis Review, 47, 第 125–174 页 (2004)。

[0274] 同样在 FORMOX 方法中, 应该理解的是不仅可以使用相对较纯的甲醇来得到反应气体进料混合物 C。关于此适用于本发明的甲醇原料也为甲醇水溶液和工业级甲醇, 其可在合适的蒸发后用于得到反应气体进料混合物 C。

[0275] 也可以用固定催化剂床装填反应区域 C, 所述催化剂床包含用惰性成形体稀释的 FORMOX 氧化催化剂 C。

[0276] 在根据本发明所用的 FORMOX 方法中, 反应气体进料混合物 C 在反应区域 C 中存在的固定催化剂床上的空速通常为 35001 (STP) / 1. h 至 750001 (STP) / 1. h, 优选 250001 (STP) / 1. h 至 350001 (STP) / 1. h。术语“空速”如 DE-A19927624 中所定义。

[0277] 在反应区域 C 中用于实施 FORMOX 方法的合适的反应器尤其还有已被推荐用于实现反应区域 A 的热交换器反应器(参见例如 WO2005/063375)。

[0278] 根据本发明, 特别有利的制备丙烯酸的方法为那些其中使用产物气体混合物 C 作为甲醛来源得到反应气体进料混合物 B 的方法, 所述产物气体混合物 C 离开反应区域 C 并

且是在反应区域 C 中实施的 FORMOX 方法的产物。这也是因为,与在银方法后得到的产物气体混合物 C 相比,这种产物气体混合物 C 不含分子氢。

[0279] 换言之,在 FORMOX 方法后甲醇非均相催化部分气相氧化为甲醛的产物气体混合物 C 是(无需将其预先进行脱除处理,无需预先对其进行脱除处理)在反应气体进料混合物 B 中所需的甲醛的理想来源。

[0280] 通常,在 FORMOX 方法中产物气体混合物 C 在其可无需进一步热处理而用于制备反应气体进料混合物 B 的温度下得到。然而在许多情况下,在银方法和 FORMOX 方法中,离开反应区域 C 的产物气体混合物 C 的温度均不同于其将用于制备反应气体进料混合物 B 的温度。在这种背景下,产物气体混合物 C 的物流在其由反应区域 C 进入反应区域 B 的途中可流经一个间接热交换器,从而使其温度达到用于制备反应气体进料混合物 B 所拟定的加入温度。

[0281] 原则上,用至少一种氧化催化剂 C 对反应区域 C 进行的装料可配置为流化床。然而在应用方面有利的是,用至少一种氧化催化剂 C 对反应区域 C 进行的装料配置为固定床。

[0282] 为了完备性,还应说明的是,在反应区域 C 中使用 FORMOX 方法的情况下,在本发明方法中在分离区域 T 中得到的物流 Z 构成对于反应气体进料混合物 C 中所需的惰性气体合适的惰性气体来源,并且在应用方面合适的是,物流 Z 的子物流循环到反应区域 C 中得到反应气体进料混合物 C。

[0283] 离开反应区域 B 并且包含生成的丙烯酸、未转化的乙酸、至少一种非水蒸汽惰性稀释气体、分子氧以及水蒸汽的产物气体混合物 B 可以一种自身已知的方式在分离区域 T 中分离为至少三种物流 X、Y 和 Z。

[0284] 例如,如在文献 DE-A102007004960、DE-A102007055086、DE-A10243625、DE-A10235847 和 DE-A19924532 中所推荐的,所述分离可通过分凝作用进行。在该方法中,产物气体混合物 B 的温度任选地首先通过直接和 / 或间接冷却降低,然后将产物气体混合物 B 通入装有分离内部构件(例如传质塔盘)并任选地具有冷却回路的冷凝塔,并在冷凝塔中分凝上升到自身中。合适的冷凝塔中的理论塔板数选择使得物流 X、Y 和 Z 作为各自具有所需的富集度的分离级分而导出冷凝塔。

[0285] 在应用方面合适的是,物流 X 通常以  $\geq 90$  重量 %,优选  $\geq 95$  重量 % 的丙烯酸含量移出,并导出冷凝塔。在纯度要求提高的情况下,在应用方面有利的是,物流 X 可通过结晶(优选悬浮结晶)进一步纯化(参见上述现有技术文献和 WO01/77056)。应理解的是,导出冷凝塔的物流 X 也可通过精馏进一步纯化。可以以相对低的复杂度同时进行上述两种方法以达到  $\geq 99.9$  重量 % 的丙烯酸纯度,其适合通过包含丙烯酸和 / 或其钠盐的单体混合物的自由基聚合制备吸水性树脂。

[0286] 吸水性树脂可通过例如文献 WO2008/116840、DE-A102005062929、DE-A102004057874、DE-A102004057868、DE-A102004004496 和 DE-A19854575 中描述的方法制备。

[0287] 以相应的方式,物流 Y 通常也以  $\geq 90$  重量 %,优选  $\geq 95$  重量 % 的乙酸含量导出冷凝塔。由此移出的物流 Y 可自身循环到反应区域 B 中以得到反应气体进料混合物 B。应理解的是,在将如所述移出的物流 Y 循环到反应区域 B 之前,也可以通过精馏和 / 或结晶方法富集其乙酸含量(例如至乙酸含量  $\geq 99$  重量 %),或直接在冷凝塔中通过增加其理论塔板数

以这种提高的纯度移出物流 Y。物流 Z 通常在顶部离开冷凝塔。

[0288] 或者,也可以如文献 DE-A102009027401 和 DE-A10336386 中所推荐的进行。在任选地进行直接和 / 或间接的冷却后,在该方法中产物混合物 B 在一个有利地配有分离内部构件的吸收塔中与在标准压力( $10^5$ Pa)下沸点高于丙烯酸的有机溶剂对流(这种有机溶剂的可用的实例为 DE-A102009027401 和 DE-A10226386 中列举的有机溶剂),并且产物汽体混合物 B 中存在的乙酸和丙烯酸吸收到有机溶剂中,同时物流 Z 在吸收塔顶部离开。从包含乙酸和丙烯酸的吸收物质中,可以在精馏塔中以一种自身已知的方式通过选择合适的理论塔板数通过精馏(分馏)将物流 X 和 Y 各自以所需的富集度移出。通常,丙烯酸或乙酸的这种富集度为至少 90 重量 %,优选至少 95 重量 %。随后对移出的物流 X 进行进一步结晶纯化(例如 WO1/77056 所述),以相对低的复杂度得到 $\geq 99.9$  重量 % 的丙烯酸纯度,其适合通过包含丙烯酸和 / 或其钠盐的单体混合物的自由基聚合制备吸水性树脂。通过所述精馏移出的物流 Y 可以其自身、或在任选的进一步结晶和 / 或精馏纯化后(例如纯化至乙酸含量 $\geq 99$  重量 %)循环到反应区域 B 中以得到反应气体进料混合物 B。通过合适地增加理论塔板数,也可以直接通过精馏从吸收物质中以这种富集度移出物流 Y。

[0289] 根据 EP-A551111 或 EP-A778255 的教导,也可以在吸收塔中将产物气体混合物 B 中存在的丙烯酸和乙酸吸收到水性吸收剂中,来代替使用有机吸收剂,同时物流 Z 从吸收塔顶部离开。随后精馏分离该水性吸收物,任选包含共沸夹带剂,得到所需物流 X 和 Y。

[0290] 将反应气体混合物 B 中存在的乙酸和丙烯酸转化为冷凝相而剩余气态物流 Z 也可以通过例如在反应气体混合物 B 中存在的这些成分的一步冷凝而完成,这些成分在标准压力下的沸点不高于乙酸的沸点。随后,包含丙烯酸和乙酸的冷凝物可以各自所需的富集度再次分离为至少一个物流 Y 和至少一个物流 X。

[0291] 在应用方面合适的是,在本发明方法中,至少 90mol%,优选至少 95mol%,更优选至少 98mol% 或至少 99mol% 的存在于产物气体混合物 B 中的乙酸循环到反应区域 B 中以得到反应气体进料混合物 B。

[0292] 代替在本发明的方法之后进行物流 X 中存在的丙烯酸或物流 X 中存在的丙烯酸和一种或多种非丙烯酸的至少单烯键式不饱和单体的混合物聚合为聚合物的方法(例如通过自由基方法;聚合可为例如溶液聚合,或水性乳液聚合或悬浮聚合),在本发明的方法之后也可进行这样一种方法,其中物流 X 中存在的丙烯酸用至少一种具有例如 1 至 8 个碳原子的醇(例如一种醇,如甲醇、乙醇、正丁醇、叔丁醇和 2-乙基己醇)酯化得到相应的丙烯酸的酯(丙烯酸酯)。制备丙烯酸酯的方法之后可再进行一种方法,其中制备的丙烯酸酯或制备的丙烯酸酯和一种或多种非丙烯酸酯的至少单烯键式不饱和单体的混合物聚合为聚合物(例如通过自由基方法;聚合可为例如溶液聚合,或水性乳液聚合或悬浮聚合)。

[0293] 为具有良好的秩序,还应强调的是,在本发明方法的不同反应区域中的不同催化剂的失活可通过相应地增加特定反应区域中的反应温度来抵消(以保持基于通过催化剂装料的反应气体混合物单程计的反应物转化率稳定)。也可以以相当于在 WO2005/042459 中对于类似的氧化催化剂所述的方式,通过在提高的温度下通入氧化性含氧气体而使反应区域 A、B 和 C 中的氧化活性材料再生。

[0294] 特别在反应区域 A 和 C 中,在本发明方法中通过实施与 WO2004/007405 类似的方法可确保可靠的操作。

[0295] 本发明的方法的优异之处首先在于其在时间方面广泛和宽范围的原材料基础。其次,与现有技术的方法相比,本发明的方法在保持方法步骤的同时实现了从“化石类丙烯酸”到“可再生丙烯酸”的平稳转换。

[0296] “化石类丙烯酸”应理解为是指这种丙烯酸,其中存在的<sup>14</sup>C原子核的摩尔数与其中存在的<sup>12</sup>C原子核的摩尔数之比 n<sup>14</sup>C:n<sup>12</sup>C 极其小。

[0297] “可再生丙烯酸”应理解为是指这种丙烯酸,其 n<sup>14</sup>C:n<sup>12</sup>C 之比对应于在地球大气中的 CO<sub>2</sub>中存在的 n<sup>14</sup>C:n<sup>12</sup>C 之比 V\*, n<sup>14</sup>C:n<sup>12</sup>C 之比通过 Willard Frank Libby 所开发的方法

[0298] (<http://de.wikipedia.org/wiki/Radikohlenstoffdatierung>) 测定。

[0299] 相应地在本文中使用术语“可再生碳”和“化石类碳”。

[0300] 由 Libby 开发的方法基于以下事实:相比于这两种碳原子核<sup>12</sup>C 和<sup>13</sup>C,第三种天然存在的碳原子核<sup>14</sup>C 是不稳定的并且因此也称为放射性碳(半衰期 = 约 5700 年)。

[0301] 在地球大气的上层,由核反应持续地新生成<sup>14</sup>C。同时,<sup>14</sup>C 以 5700 年的半衰期通过 β - 分解而分解。在地球大气中在持续的新生成和持续的降解之间形成一种平衡,并因此在地球大气中在碳中的<sup>14</sup>C 核的比例在长时期内是恒定的;在地球大气中存在稳定的比值 V\*。

[0302] 在大气中产生的放射性碳与大气氧结合得到 CO<sub>2</sub>,其随后通过光合作用进入生物圈。由于形成了生命(植物、动物、人类),在他们的新陈代谢过程中,持续地以这种方式与环绕其的大气交换碳,在活生物体中达到了与在周围大气中存在的相同的这三种碳同位素的分布比例和因此相同的 n<sup>14</sup>C:n<sup>12</sup>C 之比。

[0303] 当在生物形式死亡时这种交换停止,在死亡生物体中<sup>14</sup>C 和<sup>12</sup>C 之比改变,因为分解的<sup>14</sup>C 原子核不再由新的<sup>14</sup>C 原子核替换(死亡生物体中存在的碳变成化石)。

[0304] 如果生物体(生命形式)的死亡超过 50000 年,其<sup>14</sup>C 含量低于检测限。目前和未来的生物(“可再生”)原材料和由其制备的化学品具有特定的目前在地球大气中的 CO<sub>2</sub>中的<sup>14</sup>C 浓度(该 n<sup>14</sup>C:n<sup>12</sup>C 之比 =V\*)。然而,化石碳源如煤、矿物油或天然气,已经躺在泥土中“死亡”了数百万年,并因此它们和由其制备的化学品一样不再包含任何<sup>14</sup>C。

[0305] 当在本发明方法中使用化石乙醇(由化石原料得到的乙醇)和可再生甲醛(由可再生原料得到的甲醛)时,得到 n<sup>14</sup>C:n<sup>12</sup>C 之比仅为 (1/3) x V\* 的丙烯酸。

[0306] 与之相比,当在本发明方法中使用得自可再生原料的乙醇和得自化石原料的甲醛时,得到 n<sup>14</sup>C:n<sup>12</sup>C 之比为 (2/3) x V\* 的丙烯酸。

[0307] 当在本发明方法中使用均得自化石(可再生)乙醇和化石(可再生)甲醛时,得到 n<sup>14</sup>C:n<sup>12</sup>C 之比 =0 (=V\*) 的丙烯酸。

[0308] 当在本发明方法中另外考虑混合可再生和化石起始材料(原料)的可能时,当使用本发明的方法时,丙烯酸的制备因此能够根据客户要求(例如制备超吸收剂(=吸水性树脂))调节待供应至客户的丙烯酸的“可再生水平”(客户所需要的待供应的丙烯酸的 n<sup>14</sup>C:n<sup>12</sup>C 之比),而无需改变制备方法(即,使用一种且相同的生产设备)。

[0309] 通过用生物甲醇或生物乙醇酯化 V=V\* 的丙烯酸,可以得到其 n<sup>14</sup>C:n<sup>12</sup>C 之比同样为 V\* 的丙烯酸酯。

[0310] 本发明方法的另一个优点是反应区域 A 的目标产物和反应区域 C 的目标产物均不要求从产物气体混合物 A 或 C 中进行移除以能用于制备反应气体进料混合物 B。这同时确

保了本发明方法的高经济性和有效的能量平衡。此外，在乙酸和甲醛缩合的情况下，乙二醛和丙酸均不会——如在丙烯、丙烷、丙烯醛、丙醛和 / 或甘油非均相催化部分氧化为丙烯酸的情况下必然出现的——作为副产物生成。

[0311] 此外，本发明的方法确保了高时空产率以及同时基于转化的反应物计的高目标产物选择性。

[0312] 因此，本申请特别包含本发明的以下实施方案：

[0313] 1. 一种由乙醇和甲醛制备丙烯酸的方法，其包含以下步骤：

[0314] - 包含乙醇和分子氧反应物以及至少一种非水蒸汽的惰性稀释气的反应气体进料混合物 A 的物流通过装有至少一种氧化催化剂 A 的第一反应区域 A，在通过反应区域 A 的过程中，存在于反应气体进料混合物 A 中的乙醇在非均相催化下氧化为乙酸和水蒸汽，从而形成包含乙酸、水蒸汽、分子氧和至少一种非水蒸汽的惰性稀释气的产物气体混合物 A，并且产物气体混合物 A 的物流离开反应区域 A，任选地可以在流经反应区域 A 的反应气体混合物 A 通过反应区域 A 的途中对其提供其他的分子氧和 / 或其他的惰性稀释气，

[0315] - 由离开反应区域 A 的产物气体混合物 A 的物流和至少一种另外的包含至少一种甲醛源的物流得到反应气体进料混合物 B 的物流，其包含乙酸、水蒸汽、分子氧、至少一种非水蒸汽的惰性稀释气和甲醛并且其中乙酸存在的摩尔量  $n_{HAc}$  大于甲醛存在的摩尔量  $n_{Fd}$ ，

[0316] - 反应气体进料混合物 B 的物流通过装有至少一种醇醛缩合催化剂 B 的第二反应区域 B，并且当反应气体进料混合物 B 通过反应区域 B 时其中存在的甲醛在非均相催化下与反应气体进料混合物 B 中存在的乙酸缩合得到丙烯酸和水，从而形成包含丙烯酸、乙酸、水蒸汽、分子氧和至少一种非水蒸汽的惰性稀释气的产物气体混合物 B，并且产物气体混合物 B 的物流离开反应区域 B，任选地可以在流经反应区域 B 的反应气体混合物 B 通过反应区域 B 的途中对其提供其他的分子氧和 / 或其他的惰性稀释气，

[0317] - 离开反应区域 B 的产物气体混合物 B 的物流进料至分离区域 T 并在分离区域 T 中分离为至少三个物流 X、Y 和 Z，

[0318] - 在物流 X 中存在的丙烯酸流量大于在物流 Y 和 Z 中存在的丙烯酸流量的总和，

[0319] - 在物流 Y 中存在的乙酸流量大于在物流 X 和 Z 中存在的乙酸流量的总和，

[0320] - 在物流 Z 中存在的非水蒸汽惰性气体流量大于在物流 X 和 Y 中存在的非水蒸汽惰性气体流量的总和，

[0321] 和

[0322] - 物流 Y 循环到反应区域 B 中并用于得到反应气体进料混合物 B。

[0323] 2. 根据实施方案 1 的方法，其中至少一种氧化催化剂 A 具有包含至少一种钒氧化物的催化活性材料。

[0324] 3. 根据实施方案 1 或 2 的方法，其中至少一种氧化催化剂 A 具有催化活性材料，所述催化活性材料包含至少一种钒氧化物和另外地至少一种选自钛氧化物、铝氧化物、锆氧化物和锌氧化物的氧化物。

[0325] 4. 根据实施方案 2 或 3 的方法，其中至少一种钒氧化物包括 +5 氧化态的钒。

[0326] 5. 根据实施方案 3 的方法，其中至少一种钒氧化物包括 +5 氧化态的钒，并且至少一种选自钛氧化物、锆氧化物和锡氧化物的氧化物包括选自 +4 氧化态的钛、锆和锡的元素。

- [0327] 6. 根据实施方案 2 至 5 中任一项的方法, 其中催化活性材料包含  $V_2O_5$  作为至少一种钒氧化物。
- [0328] 7. 根据实施方案 6 的方法, 其中催化活性材料包含 0.1 至 60 重量 % 的  $V_2O_5$ 。
- [0329] 8. 根据实施方案 6 的方法, 其中催化活性材料包含 1 至 50 重量 % 的  $V_2O_5$ 。
- [0330] 9. 根据实施方案 6 的方法, 其中催化活性材料包含 3 至 40 重量 % 的  $V_2O_5$ 。
- [0331] 10. 根据实施方案 6 的方法, 其中催化活性材料包含 5 至 30 重量 % 的  $V_2O_5$ 。
- [0332] 11. 根据实施方案 2 至 10 中任一项的方法, 其中催化活性材料包含  $TiO_2$ 。
- [0333] 12. 根据实施方案 2 至 7 中任一项的方法, 其中催化活性材料包含 40 至 99.9 重量 % 的  $TiO_2$ 。
- [0334] 13. 根据实施方案 8 的方法, 其中催化活性材料包含 50 至 99 重量 % 的  $TiO_2$ 。
- [0335] 14. 根据实施方案 9 的方法, 其中催化活性材料包含 60 至 97 重量 % 的  $TiO_2$ 。
- [0336] 15. 根据实施方案 10 的方法, 其中催化活性材料包含 70 至 95 重量 % 的  $TiO_2$ 。
- [0337] 16. 根据实施方案 11 至 15 中任一项的方法, 其中催化活性材料由作为至少一种钒氧化物的  $V_2O_5$  和  $TiO_2$  组成。
- [0338] 17. 根据实施方案 11 至 16 中任一项的方法, 其中至少一部分  $TiO_2$  以锐钛矿多形体存在。
- [0339] 18. 根据实施方案 11 至 16 中任一项的方法, 其中 50 至 100 重量 % 的  $TiO_2$  以锐钛矿多形体存在。
- [0340] 19. 根据实施方案 2 至 18 中任一项的方法, 其中至少一种氧化催化剂 A 为未负载催化剂。
- [0341] 20. 根据实施方案 19 的方法, 其中未负载催化剂为球形、环形或实心圆柱。
- [0342] 21. 根据实施方案 20 的方法, 其中未负载催化剂的最长尺寸为 1 至 10mm。
- [0343] 22. 根据实施方案 2 至 18 中任一项的方法, 其中至少一种氧化催化剂 A 为蛋壳型催化剂, 其具有催化活性材料作为在惰性成形载体的表面上的蛋壳。
- [0344] 23. 根据实施方案 22 的方法, 其中成形载体为球形或环形。
- [0345] 24. 根据实施方案 22 或 23 的方法, 其中成形载体的最长尺寸为 1 至 10mm。
- [0346] 25. 根据实施方案 22 至 24 中任一项的方法, 其中惰性成形载体由滑石组成。
- [0347] 26. 根据实施方案 22 至 25 中任一项的方法, 其中催化活性材料的蛋壳的厚度为 10 至 2000  $\mu m$ , 或 10 至 500  $\mu m$ , 或 100 至 500  $\mu m$ , 或 200 至 300  $\mu m$ 。
- [0348] 27. 根据实施方案 1 的方法, 其中用至少一种氧化催化剂 A 对反应区域 A 进行的装料包含在反应气体混合物 A 的流动方向上以其数字顺序空间上连续并且装有不同的氧化催化剂 A 的两个区域 1 和 2,
- [0349] - 区域 1 的所述至少一种氧化催化剂 A 具有催化活性材料 1, 其包含至少一种钒氧化物和至少一种选自钛氧化物、铝氧化物、锆氧化物和锡氧化物的氧化物, 并且
- [0350] - 区域 2 的所述至少一种氧化催化剂 A 具有催化活性材料 2, 其为多金属氧化物, 除 V 和 Mo 外另外包含元素 W、Mo、Ta、Cr 和 Ce 的至少一种以及元素 Cu、Ni、Co、Fe、Mn 和 Zn 的至少一种。
- [0351] 28. 根据实施方案 27 的方法, 其中催化活性材料 1 包含 1 至 50 重量 % 的  $V_2O_5$  作为至少一种钒氧化物和 50 至 99 重量 % 的  $TiO_2$  作为钛氧化物(优选以锐钛矿多形体形式)或

由上述物质组成。

[0352] 29. 根据实施方案 27 的方法, 其中催化活性材料 1 包含 3 至 40 重量 % 的  $V_2O_5$  作为至少一种钒氧化物和 60 至 97 重量 % 的  $TiO_2$  作为钛氧化物(优选以锐钛矿多形体形式)或由上述物质组成。

[0353] 30. 根据实施方案 27 的方法, 其中催化活性材料 1 包含 5 至 30 重量 % 的  $V_2O_5$  作为至少一种钒氧化物和 70 至 95 重量 % 的  $TiO_2$  作为钛氧化物(优选以锐钛矿多形体形式)或由上述物质组成。

[0354] 31. 根据实施方案 27 至 30 中任一项的方法, 其中区域 1 的至少一种氧化催化剂 A 为未负载催化剂。

[0355] 32. 根据实施方案 31 的方法, 其中未负载催化剂的几何形状选自球形、环形和实心圆柱, 并具有 1 至 10mm 范围内的最长尺寸。

[0356] 33. 根据实施方案 27 至 30 中任一项的方法, 其中区域 1 的至少一种氧化催化剂 A 为蛋壳型催化剂, 其具有催化活性材料 1 作为在惰性成形载体的表面上的蛋壳。

[0357] 34. 根据实施方案 33 的方法, 其中成形载体为球形或环形。

[0358] 35. 根据实施方案 33 或 34 的方法, 其中成型载体的最长尺寸为 1 至 10mm。

[0359] 36. 根据实施方案 33 至 35 中任一项的方法, 其中惰性成形载体由滑石组成。

[0360] 37. 根据实施方案 33 至 36 中任一项的方法, 其中催化活性材料 1 的蛋壳的厚度为 10 至 2000  $\mu m$ , 或 10 至 500  $\mu m$ , 或 100 至 500  $\mu m$ , 或 200 至 300  $\mu m$ 。

[0361] 38. 根据实施方案 27 至 37 中任一项的方法, 其中催化活性材料不包含任何 Mo。

[0362] 39. 根据实施方案 27 至 38 中任一项的方法, 其中催化活性材料 2 为至少一种通式 I 的多金属氧化物 :

[0363]  $Mo_{12}V_aX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fX^6_gO_n$  (I) ,

[0364] 其中, 各变量定义如下 :

[0365]  $X^1=W, Nb, Ta, Cr$  和 / 或  $Ce$ ,

[0366]  $X^2=Cu, Ni, Co, Fe, Mn$  和 / 或  $Zn$ ,

[0367]  $X^3=Sb$  和 / 或  $Bi$ ,

[0368]  $X^4=$  一种或多种碱金属 ,

[0369]  $X^5=$  一种或多种碱土金属 ,

[0370]  $X^6=Si, Al, Ti$  和 / 或  $Zr$ ,

[0371]  $a=1$  至 6,

[0372]  $b=0.2$  至 4,

[0373]  $c=0.5$  至 1.8

[0374]  $d=0$  至 40,

[0375]  $e=0$  至 2,

[0376]  $f=0$  至 4,

[0377]  $g=0$  至 40, 并且

[0378]  $n=$  元素氧的化学计量比系数, 其由 I 中非氧元素的化学计量比系数及其电荷数决定。

[0379] 40. 根据实施方案 27 至 38 中任一项的方法, 其中催化活性材料 2 为至少一种通式

I 的多金属氧化物：

[0380]  $\text{Mo}_{12}\text{V}_a\text{X}_b^1\text{X}_c^2\text{X}_d^3\text{X}_e^4\text{X}_f^5\text{X}_g^6\text{O}_n$  (I),

[0381] 其中,各变量定义如下:

[0382]  $\text{X}^1=\text{W}$ 、 $\text{Nb}$  和 / 或  $\text{Cr}$ ,

[0383]  $\text{X}^2=\text{Cu}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$  和 / 或  $\text{Fe}$ ,

[0384]  $\text{X}^3=\text{Sb}$ ,

[0385]  $\text{X}^4=\text{Na}$  和 / 或  $\text{K}$ ,

[0386]  $\text{X}^5=\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$  和 / 或  $\text{Ba}$ ,

[0387]  $\text{X}^6=\text{Si}$ 、 $\text{Al}$  和 / 或  $\text{Ti}$ ,

[0388]  $a=1.5$  至 5,

[0389]  $b=0.5$  至 2,

[0390]  $c=0.5$  至 3,

[0391]  $d=0$  至 2,

[0392]  $e=0$  至 0.2,

[0393]  $f=0$  至 1,

[0394]  $g=0$  至 1, 并且

[0395]  $n$ =元素氧的化学计量比系数,其由 I 中非氧元素的化学计量比系数及其电荷数决定。

[0396] 41. 根据实施方案 27 至 40 中任一项的方法,其中区域 2 的至少一种氧化催化剂 A 为蛋壳型催化剂,其具有施用于惰性成形载体的表面上的催化活性材料 2 作为蛋壳。

[0397] 42. 根据实施方案 41 的方法,其中成形载体为球形或环形。

[0398] 43. 根据实施方案 41 或 42 的方法,其中成型载体的最长尺寸为 1 至 10mm。

[0399] 44. 根据实施方案 41 至 43 中任一项的方法,其中惰性成形载体由滑石组成。

[0400] 45. 根据实施方案 41 至 44 中任一项的方法,其中催化活性材料 2 的蛋壳的厚度为 10 至 2000  $\mu\text{m}$ ,或 10 至 500  $\mu\text{m}$ ,或 100 至 500  $\mu\text{m}$ ,或 200 至 300  $\mu\text{m}$ 。

[0401] 46. 根据实施方案 1 至 45 中任一项的方法,其中用至少一种氧化催化剂 A 装料的反应区域 A 装有固定催化剂床。

[0402] 47. 根据实施方案 1 至 46 中任一项的方法,其中反应区域 A 中的反应温度在 100 至 450°C 范围内。

[0403] 48. 根据实施方案 1 至 46 中任一项的方法,其中反应区域 A 中的反应温度在 100 至 350°C 范围内。

[0404] 49. 根据实施方案 27 至 45 中任一项的方法,其中在区域 1 的长度上算术平均化的反应温度  $\bar{T}^1$  为 150 至 250°C 并且在区域 2 的长度上算术平均化的反应温度  $\bar{T}^2$  为 180 至 260°C。

[0405] 50. 根据实施方案 49 的方法,其中  $\bar{T}^2$  比  $\bar{T}^1$  高至少 5°C。

[0406] 51. 根据实施方案 49 的方法,其中  $\bar{T}^2$  比  $\bar{T}^1$  高至少 10°C。

[0407] 52. 根据实施方案 49 的方法,其中  $\bar{T}^2$  比  $\bar{T}^1$  高至少 20°C。

[0408] 53. 根据实施方案 49 至 52 中任一项的方法,其中  $\bar{T}^2$  比  $\bar{T}^1$  高不多于 80°C。

[0409] 54. 根据实施方案 27 至 46 和 49 至 53 中任一项的方法,其中在通过区域 1 的过程

中,反应气体进料混合物 A 中存在的乙醇转化率为至少 90mol%。

[0410] 55. 根据实施方案 27 至 46 和 49 至 53 中任一项的方法,其中在通过区域 1 的过程中,反应气体进料混合物 A 中存在的乙醇转化率为至少 95mol%。

[0411] 56. 根据实施方案 27 至 46 和 49 至 55 中任一项的方法,其中在通过区域 1 和 2 的过程中,反应气体进料混合物 A 中存在的乙醇转化率为至少 97mol%。

[0412] 57. 根据实施方案 27 至 46 和 49 至 56 中任一项的方法,其中在通过区域 1 和 2 的过程中,反应气体进料混合物 A 中存在的乙醇转化率为至少 99mol%。

[0413] 58. 根据实施方案 1 至 57 中任一项的方法,其中反应气体进料混合物 A 包含 0.3 至 20 体积 % 的乙醇。

[0414] 59. 根据实施方案 1 至 57 中任一项的方法,其中反应气体进料混合物 A 包含 0.5 至 15 体积 % 的乙醇。

[0415] 60. 根据实施方案 1 至 57 中任一项的方法,其中反应气体进料混合物 A 包含 0.75 至 10 体积 % 或 1 至 5 体积 % 的乙醇。

[0416] 61. 根据实施方案 1 至 60 中任一项的方法,其中反应气体进料混合物 A 包含摩尔量为  $n_0$  的分子氧和摩尔量为  $n_{Et}$  的乙醇,并且  $n_0:n_{Et}$  为至少 1:3。

[0417] 62. 根据实施方案 61 的方法,其中  $n_0:n_{Et}$  为至少 1:5。

[0418] 63. 根据实施方案 61 的方法,其中  $n_0:n_{Et}$  为至少 1:75。

[0419] 64. 根据实施方案 61 至 63 中任一项的方法,其中  $n_0:n_{Et}$  不大于 10。

[0420] 65. 根据实施方案 61 至 63 中任一项的方法,其中  $n_0:n_{Et}$  不大于 5。

[0421] 66. 根据实施方案 1 至 65 中任一项的方法,其中反应气体进料混合物 A 包含 1 至 40 体积 % 的 H<sub>2</sub>O。

[0422] 67. 根据实施方案 1 至 65 中任一项的方法,其中反应气体进料混合物 A 包含 1 至 20 体积 % 的 H<sub>2</sub>O。

[0423] 68. 根据实施方案 1 至 65 中任一项的方法,其中反应气体进料混合物 A 包含 5 至 15 体积 % 的 H<sub>2</sub>O。

[0424] 69. 根据实施方案 1 至 65 中任一项的方法,其中反应气体进料混合物 A 包含 7.5 至 12.5 体积 % 的 H<sub>2</sub>O。

[0425] 70. 根据实施方案 1 至 69 中任一项的方法,其中反应气体进料混合物 A 中存在的非水蒸汽惰性稀释气体的至少 80 体积 % 为分子氮。

[0426] 71. 根据实施方案 1 至 69 中任一项的方法,其中反应气体进料混合物 A 中存在的非水蒸汽惰性稀释气体的至少 90 体积 % 为分子氮。

[0427] 72. 根据实施方案 1 至 69 中任一项的方法,其中反应气体进料混合物 A 中存在的非水蒸汽惰性稀释气体的至少 95 体积 % 为分子氮。

[0428] 73. 根据实施方案 1 至 72 中任一项的方法,其中反应气体进料混合物 A 包含至少 10 体积 % 的分子氮作为至少一种非水蒸汽惰性稀释气体。

[0429] 74. 根据实施方案 1 至 72 中任一项的方法,其中反应气体进料混合物 A 包含至少 30 体积 % 的分子氮作为至少一种非水蒸汽惰性稀释气体。

[0430] 75. 根据实施方案 1 至 72 中任一项的方法,其中反应气体进料混合物 A 包含至少 40 体积 % 的分子氮作为至少一种非水蒸汽惰性稀释气体。

- [0431] 76. 根据实施方案 1 至 72 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 A 包含不多于 90 体积 % 的分子氮作为至少一种非水蒸汽惰性稀释气体。
- [0432] 77. 根据实施方案 1 至 76 中任一项的方法, 其中反应区域 A 中的工作压力为  $1.2 \cdot 10^5 \text{Pa}$  至  $50 \cdot 10^5 \text{Pa}$ 。
- [0433] 78. 根据实施方案 1 至 77 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 A 中存在的乙醇所用的来源为生物乙醇。
- [0434] 79. 根据实施方案 78 的方法, 其中反应气体进料混合物 A, 基于其中存在的乙醇的重量计, 具有至少 1 重量 ppm 的包含元素硫的化学化合物, 按存在的硫的量计。
- [0435] 80. 根据实施方案 78 的方法, 其中反应气体进料混合物 A, 基于其中存在的乙醇的重量计, 具有 2 至 200 重量 ppm 的包含元素硫的化学化合物, 按存在的硫的量计。
- [0436] 81. 根据实施方案 1-78 任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 A, 基于其中存在的乙醇的重量计, 具有 0 至 <1 重量 ppm 的包含元素硫的化学化合物, 按存在的硫的量计。
- [0437] 82. 根据实施方案 78 至 81 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 A 中存在的乙醇的来源为生物乙醇的水溶液。
- [0438] 83. 根据实施方案 82 的方法, 其中反应气体进料混合物 A 中存在的乙醇所用的来源为包含溶解的生物乙醇并在生物乙醇的制备中得到的水性浆料的滤出物。
- [0439] 84. 根据实施方案 1 至 83 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 B 中存在的甲醛所用的来源为以下的至少一种: 三氧杂环丁烷、多聚甲醛、福尔马林、甲缩醛、多聚甲醛水溶液、甲醛水溶液以及已任选地除去其中存在的任何未转化的甲醇的由甲醇非均相催化部分气相氧化为甲醛的产物气体混合物。
- [0440] 85. 根据实施方案 1 至 84 中任一项的方法, 其中反应区域 B 中的反应温度为 260 至  $400^\circ\text{C}$ 。
- [0441] 86. 根据实施方案 1 至 84 中任一项的方法, 其中反应区域 B 中的反应温度为 280 至  $380^\circ\text{C}$ 。
- [0442] 87. 根据实施方案 1 至 84 中任一项的方法, 其中反应区域 B 中的反应温度为 300 至  $370^\circ\text{C}$ 。
- [0443] 88. 根据实施方案 1 至 87 中任一项的方法, 其中反应区域 B 中的工作压力为  $1.2 \cdot 10^5 \text{Pa}$  至  $50 \cdot 10^5 \text{Pa}$ 。
- [0444] 89. 根据实施方案 1 至 88 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 B 中的甲醛含量为 0.5 至 10 体积 %。
- [0445] 90. 根据实施方案 1 至 88 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 B 中的甲醛含量为 0.5 至 7 体积 %。
- [0446] 91. 根据实施方案 1 至 88 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 B 中的甲醛含量为 1 至 5 体积 %。
- [0447] 92. 根据实施方案 1 至 91 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 B 包含摩尔量为  $n_{\text{HAc}}$  的乙酸和摩尔量为  $n_{\text{Fd}}$  的甲醛, 并且  $n_{\text{HAc}}:n_{\text{Fd}}$  之比为大于 1 并  $\leq 10$ 。
- [0448] 93. 根据实施方案 92 的方法, 其中  $n_{\text{HAc}}:n_{\text{Fd}}$  之比为 1.1 至 5。
- [0449] 94. 根据实施方案 92 的方法, 其中  $n_{\text{HAc}}:n_{\text{Fd}}$  之比为 1.5 至 3.5。
- [0450] 95. 根据实施方案 1 至 94 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 B 的乙酸含

量为 1.5 至 20 体积 %。

[0451] 96. 根据实施方案 1 至 94 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 B 的乙酸含量为 2 至 15 体积 %。

[0452] 97. 根据实施方案 1 至 94 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 B 的乙酸含量为 3 至 10 体积 %。

[0453] 98. 根据实施方案 1 至 97 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 B 的分子氧含量为 0.5 至 5 体积 %。

[0454] 99. 根据实施方案 1 至 97 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 B 的分子氧含量为 2 至 5 体积 %。

[0455] 100. 根据实施方案 1 至 99 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 B 的水蒸气含量不超过 30 体积 % 且不低于 1.5 体积 %。

[0456] 101. 根据实施方案 1 至 99 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 B 的水蒸气含量不超过 20 体积 % 且不低于 2 体积 %。

[0457] 102. 根据实施方案 1 至 99 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 B 的水蒸气含量为 5 至 15 体积 % 或 10 至 15 体积 %。

[0458] 103. 根据实施方案 1 至 102 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 B 的非水蒸气惰性稀释气体含量为至少 30 体积 % 或至少 40 体积 %。

[0459] 104. 根据实施方案 1 至 102 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 B 的非水蒸气惰性稀释气体含量为至少 50 体积 %。

[0460] 105. 根据实施方案 1 至 104 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 B 包含至少 30 体积 % 或至少 40 体积 % 的 N<sub>2</sub> 作为至少一种非水蒸气惰性稀释气体。

[0461] 106. 根据实施方案 1 至 104 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 B 包含至少 50 体积 % 的 N<sub>2</sub> 作为至少一种非水蒸气惰性稀释气体。

[0462] 107. 根据实施方案 1 至 106 中任一项的方法, 其中至少一种醇醛缩合催化剂 B 为具有阴离子结构电荷的沸石, 在其内表面和外表面上存在至少一种选自碱金属离子和碱土金属离子的阳离子类, 以中和结构负电荷。

[0463] 108. 根据实施方案 1 至 106 中任一项的方法, 其中至少一种醇醛缩合催化剂 B 为选自碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物和氢氧化铝的施用于无定形二氧化硅上的氢氧化物。

[0464] 109. 根据实施方案 108 的方法, 其中施用于无定形二氧化硅上的氢氧化物为 KOH、NaOH、Ca(OH)<sub>2</sub> 或 Mg(OH)<sub>2</sub>。

[0465] 110. 根据实施方案 1 至 106 中任一项的方法, 其中至少一种醇醛缩合催化剂 B 为包含以下物质的催化剂:

[0466] - 元素 Si、Al、Ti、Zr、Cd、Sn、Ga、Y 和 La 中的至少一种的至少一种氧化物和 / 或沸石为成分 a),

[0467] 和

[0468] - 至少一种选自硼氧化物和磷氧化物的氧化物作为成分 b),

[0469] 以及任选地

[0470] - 元素 V、Cr、Co、Ni、Mo 和 Pb 中的至少一种的一种或多种氧化物和 / 或一种或多

种具有至少一种选自 V、Mo 和 W 的多原子的杂多酸作为成分 c)。

[0471] 111. 根据实施方案 110 的方法, 其中至少一种醇醛缩合催化剂 B 包含 1 至 50 重量 % 的硼氧化物, 或 1 至 50 重量 % 的磷氧化物, 或 1 至 50 重量 % 的硼氧化物和磷氧化物, 其中硼氧化物——基于存在的硼的量计——总是以  $B_2O_3$  计, 并且磷氧化物——基于存在的磷的量计——总是以  $P_2O_5$  计。

[0472] 112. 根据实施方案 1 至 106 中任一项的方法, 其中至少一种醇醛缩合催化剂 B 具有催化活性材料, 其为钒 - 磷氧化物或掺杂有非钒和磷的元素的钒 - 磷氧化物。

[0473] 113. 根据实施方案 112 的方法, 其中催化活性材料是通式 II 的多元素氧化物活性材料:

[0474]  $V_1P_bFe_cX^1_dX^2_eO_n$  (II),

[0475] 其中各变量定义如下:

[0476]  $X^1=Mo, Bi, Co, Ni, Si, Zn, Hf, Zr, Ti, Cr, Mn, Cu, B, Sn$  和 / 或  $Nb$ ,

[0477]  $X^2=Li, K, Na, Rb, Cs$  和 / 或  $Tl$ ,

[0478]  $b=0.9$  至  $2.0$ ,

[0479]  $c \geq 0$  至  $0.1$ ,

[0480]  $d \geq 0$  至  $0.1$ ,

[0481]  $e \geq 0$  至  $0.1$ , 并且

[0482]  $n$ =元素氧的化学计量比系数, 其由 II 中非氧元素的化学计量比系数及其电荷数决定。

[0483] 114. 根据实施方案 113 的方法, 其中  $X^1=Nb, Mo, Zn$  和 / 或  $Hf$ 。

[0484] 115. 根据实施方案 113 或 114 的方法, 其中  $b$  为  $0.9$  至  $1.5$ 。

[0485] 116. 根据实施方案 113 或 114 之一的方法, 其中  $b$  为  $0.9$  至  $1.2$ 。

[0486] 117. 根据实施方案 113 至 116 中任一项的方法, 其中  $X^1=Mo$ 。

[0487] 118. 根据实施方案 113 至 117 中任一项的方法, 其中  $c$  为  $0.005$  至  $0.1$ 。

[0488] 119. 根据实施方案 113 至 117 中任一项的方法, 其中  $c$  为  $0.005$  至  $0.05$  或  $0.005$  至  $0.02$ 。

[0489] 120. 根据实施方案 112 的方法, 其中催化活性材料中存在的磷的摩尔量  $n_p$  与催化活性材料中存在的 V 的摩尔量  $n_v$  之比  $n_p:n_v$  为  $0.09$  至  $2.0$ , 优选  $0.9$  至  $1.5$  且更优选  $0.9$  至  $1.2$ 。

[0490] 121. 根据实施方案 112 或 120 之一的方法, 其中催化活性材料中存在的非磷和钒的元素为一种或多种选自锂、钾、钠、铷、铯、铊、铟、钼、钨、铼、铪、钛、铬、锰、镍、铜、铁、硼、硅、锡、铌、钴和铋的元素。

[0491] 122. 根据实施方案 121 的方法, 其中催化活性材料中的非磷和钒的元素的总含量, 基于催化活性材料的重量计, 不多于  $5$  重量 %, 将非磷和钒的元素算作电中性氧化物且其中元素具有与在活性材料中相同的电荷数而计算。

[0492] 123. 根据实施方案 112 至 122 中任一项的方法, 其中在催化活性材料中钒的算术平均氧化态为  $+3.9$  至  $+4.4$  或  $+4.0$  至  $+4.3$ 。

[0493] 124. 根据实施方案 112 至 123 中任一项的方法, 其中催化活性材料的 BET 比表面积为  $\geq 15$  至  $50m^2/g$ 。

[0494] 125. 根据实施方案 112 至 124 中任一项的方法, 其中催化活性材料的总孔体积为 0.1 至 0.5ml/g。

[0495] 126. 根据实施方案 112 至 125 中任一项的方法, 其中催化活性材料的总孔体积为 0.15 至 0.4ml/g。

[0496] 127. 根据实施方案 112 至 126 中任一项的方法, 其中至少一种氧化催化剂 B 为未负载催化剂或负载催化剂。

[0497] 128. 根据实施方案 127 的方法, 其中未负载催化剂的几何形状选自球形、环形和实心圆柱, 并且具有 1 至 10mm 的最长尺寸。

[0498] 129. 根据实施方案 127 的方法, 其中未负载催化剂的几何形状为环形(空心圆柱), 具有 3 至 10mm 的外径, 1 至 10mm 的高度, 1 至 8mm 的内径和 1 至 3mm 的壁厚。

[0499] 130. 根据实施方案 112 至 126 中任一项的方法, 其中至少一种醇醛缩合催化剂 B 为蛋壳型催化剂, 具有施用于惰性成形载体的表面上的催化活性材料作为蛋壳。

[0500] 131. 根据实施方案 130 的方法, 其中成形载体为球形或环形。

[0501] 132. 根据实施方案 130 或 131 的方法, 其中成形载体的最长尺寸为 1 至 10mm。

[0502] 133. 根据实施方案 130 至 132 中任一项的方法, 其中惰性成形载体由滑石组成。

[0503] 134. 根据实施方案 130 至 133 中任一项的方法, 其中活性材料的蛋壳的厚度为 10 至 2000 μm, 或 10 至 500 μm, 或 100 至 500 μm, 或 200 至 300 μm。

[0504] 135. 根据实施方案 1 至 134 中任一项的方法, 其包含另一个第三反应区域 C, 其装有至少一种氧化催化剂 C 并且包含以下附加手段:

[0505] - 包含甲醇和分子氧反应物以及至少一种非水蒸汽的惰性稀释气体的反应气体进料混合物 C 的物流穿过装有至少一种氧化催化剂 C 的第三反应区域 C, 并且当反应气体进料混合物 C 穿过反应区域 C 时, 其中存在的甲醇在非均相催化下氧化为甲醛和水蒸汽, 从而形成包含甲醛、水蒸汽和至少一种非水蒸汽的惰性稀释气体的产物气体混合物 C, 并且产物气体混合物 C 的物流离开反应区域 C, 任选地可以在流经反应区域 C 的反应气体混合物 C 穿过反应区域 C 的途中向其中加入另外的分子氧和 / 或另外的惰性稀释气体,

[0506] - 任选地从产物气体混合物 C 中, 将任何仍然存在于产物气体混合物 C 中的未转化甲醇在分离区域 T\* 中从产物气体混合物 C 中除去, 得到含甲醛的产物气体混合物 C\*, 以及

[0507] - 将产物气体混合物 C 或产物气体混合物 C\* 导入反应区域 B 以得到反应气体进料混合物 B。

[0508] 136. 根据实施方案 135 的方法, 其中从分离区域 T\* 中移除的甲醇循环到反应区域 C 中以得到反应气体进料混合物 C。

[0509] 137. 根据实施方案 130 或 136 的方法, 其中甲醇在分离区域 T\* 中通过精馏除去。

[0510] 138. 根据实施方案 135 至 137 中任一项的方法, 其中至少一种氧化催化剂 C 具有包含至少单质银的催化活性材料。

[0511] 139. 根据实施方案 138 的方法, 其中单质银的纯度为 ≥ 99.7 重量 %。

[0512] 140. 根据实施方案 138 的方法, 其中单质银的纯度为 ≥ 99.9 或 ≥ 99.99 重量 %。

[0513] 141. 根据实施方案 138 至 140 中任一项的方法, 其中至少一种氧化催化剂 C 包含银晶体, 其最长尺寸为 0.1 至 5mm。

[0514] 142. 根据实施方案 141 的方法, 其中银晶体涂覆有元素 Al、Si、Zr 和 Ti 中的至少

一种的氧化材料的多孔层，其厚度为 0.3 至 10  $\mu\text{m}$ 。

[0515] 143. 根据实施方案 138 至 142 中任一项的方法，其中反应气体进料混合物 C 的甲醇含量为至少 5 体积 %。

[0516] 144. 根据实施方案 143 的方法，其中反应气体进料混合物 C 的甲醇含量不多于 60 体积 %。

[0517] 145. 根据实施方案 138 至 142 中任一项的方法，其中反应气体进料混合物 C 的甲醇含量为 15 至 50 体积 %。

[0518] 146. 根据实施方案 138 至 142 中任一项的方法，其中反应气体进料混合物 C 的甲醇含量为 20 至 40 体积 % 或 20 至 30 体积 %。

[0519] 147. 根据实施方案 138 至 146 中任一项的方法，其中反应气体进料混合物 C 包含摩尔量为  $n_{\text{O}_2}$  的分子氧和摩尔量为  $n_{\text{Me}}$  的甲醇，并且  $n_{\text{O}_2}:n_{\text{Me}}$  之比小于 1。

[0520] 148. 根据实施方案 147 的方法，其中  $n_{\text{O}_2}:n_{\text{Me}}$  为 0.1 至 0.8 或 0.2 至 0.6。

[0521] 149. 根据实施方案 138 至 148 中任一项的方法，其中  $n_{\text{O}_2}:n_{\text{Me}}$  为 0.3 至 0.5。

[0522] 150. 根据实施方案 138 至 149 中任一项的方法，其中反应气体进料混合物 C 包含  $\geq 0$  至 50 体积 % 的  $\text{H}_2\text{O}$ 。

[0523] 151. 根据实施方案 150 的方法，其中反应气体进料混合物 C 包含 15 至 35 体积 % 或 20 至 30 体积 % 的  $\text{H}_2\text{O}$ 。

[0524] 152. 根据实施方案 138 至 151 中任一项的方法，其中反应气体进料混合物 C 包含  $\text{N}_2$  作为至少一种非水蒸汽惰性稀释气体。

[0525] 153. 根据实施方案 152 的方法，其中反应气体进料混合物 C 包含 20 至 80 体积 % 的  $\text{N}_2$ 。

[0526] 154. 根据实施方案 152 或 153 的方法，其中反应气体进料混合物 C 包含 30 至 70 体积 % 的  $\text{N}_2$ 。

[0527] 155. 根据实施方案 152 至 154 中任一项的方法，其中反应气体进料混合物 C 包含 40 至 60 体积 % 的  $\text{N}_2$ 。

[0528] 156. 根据实施方案 138 至 155 中任一项的方法，其中甲醇在反应区域 C 中在 400 至 800  $^{\circ}\text{C}$  范围内的反应温度下氧化为甲醛和水。

[0529] 157. 根据实施方案 138 至 156 中任一项的方法，其中甲醇在反应区域 C 中在 500 至 800  $^{\circ}\text{C}$  范围内的反应温度下氧化为甲醛和水。

[0530] 158. 根据实施方案 138 至 156 中任一项的方法，其中甲醇在反应区域 C 中在 450 至 650  $^{\circ}\text{C}$ ，或 500 至 600  $^{\circ}\text{C}$  范围内的反应温度下氧化为甲醛和水。

[0531] 159. 根据实施方案 138 至 156 中任一项的方法，其中甲醇在反应区域 C 中在 600 至 750  $^{\circ}\text{C}$  范围内的反应温度下氧化为甲醛和水。

[0532] 160. 根据实施方案 138 至 159 中任一项的方法，其中甲醇在反应区域 C 中在  $10^3$  至  $10^6\text{Pa}$  或  $10^4$  至  $2 \cdot 10^5\text{Pa}$  范围内的工作压力下氧化为甲醛和水。

[0533] 161. 根据实施方案 135 至 137 中任一项的方法，其中至少一种氧化催化剂 C 具有催化活性材料，其为具有至少一种处于氧化态的过渡金属的混合氧化物。

[0534] 162. 根据实施方案 161 的方法，其中至少一种过渡金属包括 Mo 和 / 或 V。

[0535] 163. 根据实施方案 161 的方法，其中至少一种过渡金属包括 Mo 和 Fe。

[0536] 164. 根据实施方案 161 的方法, 其中催化活性材料为通式 III 的混合氧化物 :

[0537]  $[\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3]_1 [\text{M}^{\text{l}}_{\text{m}} \text{O}_{\text{n}}]_{\text{q}}$  (III),

[0538] 其中各变量定义如下 :

[0539]  $\text{M}^{\text{l}} = \text{Mo}$  和 / 或  $\text{Fe}$ , 或  $\text{Mo}$  和 / 或  $\text{Fe}$  以及, 基于  $\text{Mo}$  和  $\text{Fe}$  的总摩尔量计, 总摩尔量最高达  $10\text{mol\%}$  (例如  $0.01$  至  $10\text{mol\%}$ , 或  $0.1$  至  $10\text{mol\%}$ ), 优选不高于  $5\text{mol\%}$  的一种或多种选自  $\text{Ti}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Tl}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Ir}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{P}$  和  $\text{B}$  的元素,

[0540]  $\text{q}=0$  至  $5$ , 或,

[0541]  $\text{m}=1$  至  $3$ ,

[0542]  $\text{n}=1$  至  $6$ 。

[0543] 165. 根据实施方案 165 的方法, 其中  $\text{q}=0.5$  至  $3$ 。

[0544] 166. 根据实施方案 164 或 165 的方法, 其中  $\text{q}=1$  至  $2$ 。

[0545] 167. 根据实施方案 164 至 166 中任一项的方法, 其中  $\text{M}^{\text{l}}=\text{Mo}$ ,  $\text{m}=1$  且  $\text{n}=3$ 。

[0546] 168. 根据实施方案 164 至 166 中任一项的方法, 其中  $\text{M}^{\text{l}}=\text{Fe}$ ,  $\text{m}=2$  且  $\text{n}=3$ 。

[0547] 169. 根据实施方案 164 至 168 中任一项的方法, 其中小于  $50\text{mol\%}$  的存在于混合氧化物 III 中的  $\text{Fe}$  以  $+2$  氧化态存在。

[0548] 170. 根据实施方案 164 至 168 中任一项的方法, 其中小于  $20\text{mol\%}$  的存在于混合氧化物 III 中的  $\text{Fe}$  以  $+2$  氧化态存在。

[0549] 171. 根据实施方案 164 至 168 中任一项的方法, 其中小于  $10\text{mol\%}$  的存在于混合氧化物 III 中的  $\text{Fe}$  以  $+2$  氧化态存在。

[0550] 172. 根据实施方案 164 至 168 中任一项的方法, 其中全部的存在于混合氧化物 III 中的  $\text{Fe}$  以  $+3$  氧化态存在。

[0551] 173. 根据实施方案 164 至 172 中任一项的方法, 其中由混合氧化物 III 中存在的  $\text{Mo}$  的摩尔量与同样的混合氧化物 III 中存在的  $\text{Fe}$  的摩尔量构成的  $n_{\text{Mo}}:n_{\text{Fe}}$  之比为  $1:1$  至  $5:1$ 。

[0552] 174. 根据实施方案 164 至 172 中任一项的方法, 其中催化活性材料在形式上可表示为  $\text{MoO}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的混合物, 混合物中的  $\text{MoO}_3$  含量为  $65$  至  $95$  重量 % 并且混合物中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的含量为  $5$  至  $35$  重量 %。

[0553] 175. 根据实施方案 161 至 174 中任一项的方法, 其中至少一种氧化催化剂 C 为未负载催化剂。

[0554] 176. 根据实施方案 175 的方法, 其中未负载催化剂的几何形状选自球形、环形和实心圆柱。

[0555] 177. 根据实施方案 176 的方法, 其中未负载催化剂的最长尺寸为  $1$  至  $10\text{mm}$ 。

[0556] 178. 根据实施方案 175 的方法, 其中未负载催化剂的几何形状为环形, 具有  $3$  至  $10\text{mm}$  的外径,  $1$  至  $10\text{mm}$  的高度和  $1$  至  $8\text{mm}$  的内径。

[0557] 179. 根据实施方案 178 的方法, 其中所述环具有  $1$  至  $3\text{mm}$  的壁厚。

[0558] 180. 根据实施方案 161 至 174 中任一项的方法, 其中至少一种氧化催化剂 C 为蛋壳型催化剂, 具有施用于惰性成形载体的表面上的催化活性混合氧化物作为蛋壳。

[0559] 181. 根据实施方案 180 的方法, 其中成形载体为球形或环形。

- [0560] 182. 根据实施方案 181 的方法, 其中成形载体的最长尺寸为 1 至 10mm。
- [0561] 183. 根据实施方案 180 的方法, 其中惰性成形载体为具有 2 至 10mm 的长度, 4 至 10mm 的外径和 1 至 4mm 的壁厚的环。
- [0562] 184. 根据实施方案 180 至 183 中任一项的方法, 其中惰性成形载体由滑石组成。
- [0563] 185. 根据实施方案 180 至 184 中任一项的方法, 其中催化活性混合氧化物的蛋壳的厚度为 10 至 2000  $\mu\text{m}$ , 或 10 至 500  $\mu\text{m}$ , 或 100 至 500  $\mu\text{m}$ , 或 200 至 300  $\mu\text{m}$ 。
- [0564] 186. 根据实施方案 161 至 185 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 C 包含不多于 15 体积 % 的甲醇。
- [0565] 187. 根据实施方案 161 至 185 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 C 包含不多于 11 体积 % 的甲醇。
- [0566] 188. 根据实施方案 161 至 187 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 C 包含 2 至 10 体积 % 的甲醇。
- [0567] 189. 根据实施方案 161 至 188 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 C 包含 6 至 9 体积 % 的甲醇。
- [0568] 190. 根据实施方案 161 至 189 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 C 包含摩尔量为  $n_{\text{O}_2}$  的分子氧和摩尔量为  $n_{\text{Me}}$  的甲醇, 并且  $n_{\text{O}_2}:n_{\text{Me}}$  之比至少为 1 或大于 1。
- [0569] 191. 根据实施方案 190 的方法, 其中  $n_{\text{O}_2}:n_{\text{Me}}$  之比为 1.1 至 5。
- [0570] 192. 根据实施方案 190 或 191 的方法, 其中  $n_{\text{O}_2}:n_{\text{Me}}$  之比为 1.5 至 3.5。
- [0571] 193. 根据实施方案 161 至 192 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 C 包含  $\text{N}_2$  作为至少一种非水蒸汽惰性稀释气体。
- [0572] 194. 根据实施方案 193 的方法, 其中反应气体进料混合物 C 包含 70 至 95 体积 % 的  $\text{N}_2$ 。
- [0573] 195. 根据实施方案 161 或 194 的方法, 其中反应气体进料混合物 C 包含 0 至 20 体积 % 的  $\text{H}_2\text{O}$ 。
- [0574] 196. 根据实施方案 195 的方法, 其中反应气体进料混合物 C 包含 0.1 至 10 体积 % 的  $\text{H}_2\text{O}$ 。
- [0575] 197. 根据实施方案 195 或 196 的方法, 其中反应气体进料混合物 C 包含 0.2 至 7 体积 % 的  $\text{H}_2\text{O}$ 。
- [0576] 198. 根据实施方案 194 至 196 中任一项的方法, 其中反应气体进料混合物 C 包含 0.5 至 5 体积 % 的  $\text{H}_2\text{O}$ 。
- [0577] 199. 根据实施方案 161 至 198 中任一项的方法, 其中甲醇在反应区域 C 中在 250 至 500°C 范围内的反应温度下氧化为甲醛和水。
- [0578] 200. 根据实施方案 199 的方法, 其中甲醇在反应区域 C 中在 250 至 400°C 范围内的反应温度下氧化为甲醛和水。
- [0579] 201. 根据实施方案 161 至 200 中任一项的方法, 其中甲醇在反应区域 C 中在  $10^3$  至  $10^6\text{Pa}$  或  $10^4$  至  $2 \cdot 10^5\text{Pa}$  范围内的工作压力下氧化为甲醛和水。
- [0580] 202. 根据实施方案 1 至 201 中任一项的方法, 其中一部分物流 Y 循环到反应区域 A 中以得到反应气体进料混合物 A。
- [0581] 203. 根据实施方案 135 至 202 中任一项的方法, 其中一部分物流 Y 循环到反应区

域 C 中以得到反应气体进料混合物 C。

[0582] 204. 根据实施方案 1 至 203 中任一项的方法, 其中在分离区域 T 中通过将产物气体混合物 B——任选地在其直接和 / 或间接冷却之后——通入配有分离内部构件的冷凝塔并在冷凝塔中分凝以及将物流 Z、Y 和 Z 作为分离级分导出冷凝塔而分离产物气体混合物 B。

[0583] 205. 根据实施方案 1 至 203 中任一项的方法, 其中在分离区域 T 中通过将产物气体混合物 B——任选地在其直接和 / 或间接冷却之后——通入配有分离内部构件的吸收塔中与在标准压力下沸点高于丙烯酸的有机溶剂对流, 并且产物气体混合物 B 中存在的乙酸和丙烯酸吸收到所述溶剂中得到吸收物质, 同时物流 Z 从吸收塔顶部离开, 然后在精馏塔中通过分馏将物流 X 和 Y 作为分离级分从吸收物质中移出, 从而分离产物气体混合物 B。

[0584] 206. 根据实施方案 1 至 203 中任一项的方法, 其中在分离区域 T 中产物气体混合物 B 通过以下方法分离: 将产物气体混合物 B——任选地在其直接和 / 或间接冷却之后——通入配有分离内部构件的吸收塔中与作为吸收剂的水溶液对流, 并且将产物气体混合物 B 中存在的乙酸和丙烯酸吸收到所述溶剂中得到吸收物质, 同时物流 Z 从吸收塔顶部离开, 然后在精馏塔中通过分馏将物流 X 和 Y 作为分离级分从吸收物质中移出。

[0585] 207. 丙烯酸, 其中丙烯酸中存在的  $^{14}\text{C}$  原子核的摩尔数  $n^{14}\text{C}$  与该丙烯酸中存在的  $^{12}\text{C}$  原子核的摩尔数  $n^{12}\text{C}$  之比  $V$  ( $V=n^{14}\text{C}:n^{12}\text{C}$ ) 大于 0 并且小于在地球大气的二氧化碳中存在的  $^{14}\text{C}$  原子核与  $^{12}\text{C}$  原子核的相应的摩尔比  $V^*$ 。

[0586] 208. 根据实施方案 207 的丙烯酸, 其中  $V=(1/3) \cdot V^*$ 。

[0587] 209. 根据实施方案 207 的丙烯酸, 其中  $V=(2/3) \cdot V^*$ 。

[0588] 210. 包含至少 1kg 丙烯酸的液相 P, 其中存在的丙烯酸是根据实施方案 207 至 209 中任一项的丙烯酸。

## 实施例

[0589] 1) 制备不同的催化剂

[0590] A) 制备混合氧化物催化剂用于通过 FORMOX 方法将甲醇非均相催化部分气相氧化为甲醛

[0591] 在 60°C, 将 530g 四水合七钼酸铵 ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 溶解于 800ml 水和 250g 25 重量 % 的氨水溶液的混合物中, 同时保持温度为 60°C。这样得到处于 60°C 的溶液 1。

[0592] 在 60°C, 将 808g 九水合硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 溶解于 1000ml 水中, 同时保持温度为 60°C。这样得到处于 60°C 的溶液 2。

[0593] 在 20 分钟内, 在保持温度为 60°C 的同时将溶液 2 连续搅拌加入溶液 1 中。随后, 混合物在 60°C 搅拌另外 5 分钟。随后得到的水悬浮液在 1.5h 内在空气流中以 340°C 的入口温度和 120°C 的出口温度喷雾干燥 (Mobile Minor 2000 (MM-I) 型喷雾塔来自 Niro A/S, Gladsaxevej 305, 2860 Soborg, Denmark, 带有 F01A 型离心雾化器和 SL24-50 型雾化器轮)。在喷雾干燥过程中, 悬浮液的尚未喷雾的部分在保持 60°C 下各自继续搅拌。

[0594] 由此得到的喷雾产物, 基于其重量计, 与来自 Timcal AG 的 1 重量 % 的 **TIMREX® T44** 石墨均匀混合 (参见 WO2008/087116) (在桶箍式混合器 (drum hoop mixer) 中; 轮直径: 650mm, 桶体积: 51, 速度: 约 30rpm, 混合时间: 30 分钟)。然后所得混合物在来自 Powtec 的带有 2 个逆向旋转的钢辊的 RCC100x20 型辊压器中以 12 巴的压力挤压,

然后通过筛目尺寸为 0.8mm 的方形网格的筛子。随后将所得的压紧物(其具有 1050g/1 的密度以及基本均一的 $\geq 0.4\text{mm}$ 且 $\leq 0.8\text{mm}$ 的粒度)在上述桶箍式混合器中以约 30rpm 的速度在 30 分钟内与——基于其重量——3 重量% 的相同的石墨混合,然后如 DE-A102008040093 中所述压成环状未负载催化剂前体,其几何形状为 5mm x 3mm x 3mm(外径 x 高度 x 内径),具有 22±5N 的侧抗压强度和 130mg 的质量(填充高度:7.5–9mm;挤压力:3.0–3.5kN;S100 型 Kilian 旋转压片机(9 冲模压片机器)(来自 Kilian, D-50735Cologne))。压片在氮气氛围下进行。

[0595] 对于最终的热处理,成形催化剂前体均匀地分成并排的 4 格,各自具有 150mmx150mm 的方形基板面积(床高:约 40mm),并且在带有空气流的鼓风烘箱(来自 Heraeus Instruments GmbH, D-63450Hanau, 型号:K750/2)中进行如下处理:空气流量为 1001(STP)/h 并具有 120°C 的初始温度。首先将 120°C 保持 10h。然后温度以基本线性的方式在 10h 内增加至 460°C,然后将 460°C 继续保持 4h。随后在 5h 内冷却至 25°C。

[0596] 由此得到环形未负载氧化催化剂 C,其混合氧化物活性材料具有化学计量比  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 。随后,未负载催化剂环通过筛目尺寸为 0.8mm 的方形网格的筛子。通过筛子的材料(氧化催化剂 C 的碎片)具有基本均一的 $\geq 0.4\text{mm}$ 且 $\leq 0.8\text{mm}$ 的粒度(最长尺寸)。

[0597] B) 制备混合氧化物催化剂用于将乙醇非均相催化部分气相氧化为乙酸的区域 1 的装料

[0598] 首先将 380g 水加入 2L 烧杯中并加热至 55°C。然后在搅拌以及保持在 55°C 下加入并溶解 220g 二水合草酸。在二水合草酸完全溶解后,加入 116g 细碎  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,形成深蓝色钒络合物。在  $\text{V}_2\text{O}_5$  加入结束后,混合物在搅拌下以基本线性的方式在 20 分钟内加热至 80°C。在搅拌下将该温度继续保持 10 分钟。此后,将形成的水溶液在 60 分钟内以基本线性的方式冷却至 25°C。

[0599] 向 135ml 如所述制备的水溶液中加入 97.5g 细碎二氧化钛(制造商:Fuji;型号:TA100C;锐钛矿多形体;比表面积(BET): $20\text{m}^2/\text{g}$ ;2200ppm 的硫;1600ppm 的铌;粒度分布(用磁力搅拌器在 10 分钟内将 1g  $\text{TiO}_2$  搅拌到 100ml 水中,然后在来自 Malvern Instruments 的带有 MS1 小体积湿分散单元的 mastersizer S 中通过动态光散射方法测定颗粒直径分布): $d_{10}=0.6\text{ }\mu\text{m}$ ,  $d_{50}=1.1\text{ }\mu\text{m}$ ,  $d_{90}=2.1\text{ }\mu\text{m}$ ; $d_x$ 是指 X% 的总颗粒体积由具有该直径或更小的直径的颗粒组成)。随后,混合物用来自 Janke&Kunkel GmbH and Co. KG – IKA Labortechnik 的 Ultra Turax 搅拌器(轴型号:S50KR-G45F,轴管直径:25mm,定子直径:45mm,转子直径:40mm)以 8000rpm 均化 3 分钟。使用所得水分散体涂覆 150g 来自 CeramTec 的具有 1mm 至 1.5mm 的最长尺寸的 C220 滑石碎片。

[0600] 为此,将 150g 滑石碎片引入旋转涂覆桶(具有 15cm 的内径和 1800cm<sup>3</sup> 的内部体积)中作为涂料体系。涂覆桶的转速为 200rpm。通过借助于双料雾化器喷嘴喷雾该水分散体,将该水分散体施用于滑石碎片的表面。

[0601] 所用雾化介质为温度为 25°C 的 2501(STP)/h 的压缩空气(10 巴表压)。在水分散体温度为 25°C 下分散体流速为 100ml/h。所述雾化以实心圆锥( $10^\circ$  –  $40^\circ$ )的形式进行。雾化类型为薄雾,液滴尺寸 $<50$ 至 $150\text{ }\mu\text{m}$ 。分散体的流体横截面的直径为 1mm。在涂覆操作中涂覆桶的内部温度保持在 120°C。在喷雾操作结束后,在涂覆桶中在未改变的条件下继续干燥 30 分钟。随后,涂覆的载体颗粒被引入一个瓷盘中并在其中在马弗炉(容量 1.5

升) 中在空气下煅烧(固定)。为此, 煅烧材料中的温度以 3℃ / 分钟的加热速率从 100℃ 升至 500℃, 然后保持在该温度下 3h。最后, 煅烧材料在该马弗炉中以基本线性的方式在 12h 内冷却至 25℃。

[0602] 由此得到的氧化催化剂 A(1) 为蛋壳型催化剂, 其催化活性混合氧化物蛋壳具有以下平均化学计量比 :

[0603]  $(V_2O_5)_x(TiO_2)_y$ , 其中 x=18.3 重量 % 且 y=81.7 重量 %。

[0604] C) 制备混合氧化物催化剂用于将乙醇非均相催化部分气相氧化为乙酸的反应区域 A 的区域 2 的装料

[0605] 127g 一水合乙酸铜 (II) 在 25℃ 的温度下溶解于 2700g 水中, 同时保持在该温度下, 得到溶液 1。

[0606] 860g 四水合七钼酸铵在 95℃ 的温度下溶解于 5500g 水中, 同时在 5 分钟内保持在该温度下。随后, 保持在 95℃ 下, 加入 143g 偏钒酸铵并将所得溶液在 95℃ 继续搅拌 30 分钟。其后, 加入 126g 七水合仲钨酸铵并将所得溶液在 95℃ 继续搅拌 40 分钟。随后, 由此得到的溶液 2 在 10 分钟内冷却至 80℃。

[0607] 然后将溶液 1 在 25℃ 在 5 分钟内搅拌到溶液 2 中, 同时保持在 80℃。随后得到的水悬浮液在 3h 内在空气流中以 350℃ 的入口温度和 110℃ 的出口温度喷雾干燥 (Mobile Minor2000 (MM-I) 型喷雾塔来自 Niro A/S, Gladsaxevej305, 2860 Soborg, Denmark, 带有 F0A1 型离心雾化器和 SL24-50 型雾化器轮)。在喷雾干燥过程中, 悬浮液的尚未喷雾的部分在保持 80℃ 下各自继续搅拌。每次将 1kg 所得喷雾粉末与 0.15kg 水在 25℃ 的温度下捏合 (来自 Werner&Pfleiderer 的 ZS1-80 型捏合机; 捏合时间: 约 2 小时; 捏合温度: 30 至 35℃)。随后, 捏合材料以约 2cm 的层厚在装有氧气 / 氮气混合物的鼓风烘箱中煅烧。氧气 / 氮气混合物的分子氧含量调节为鼓风烘箱的出口处的 O<sub>2</sub> 含量为 1.5 体积 %。在煅烧过程中, 捏合材料首先以 10℃ / 分钟的加热速率从 30℃ 加热到 300℃ (各自为煅烧材料的温度) 并然后保持在该温度下 6h。然后煅烧材料以 10℃ / 分钟的加热速率加热到 400℃ 并且随后保持在该温度下 1h。随后, 煅烧材料的温度以基本线性的方式在 12h 内冷却至 25℃。用于煅烧的烘箱负载为 250g/1 (g 捏合材料 / 1 鼓风烘箱容量)。氧气 / 氮气混合物的进料体积流量为 801 (STP)/h 并且氧气 / 氮气进料的停留时间 (计为鼓风烘箱的容量与在 25℃ 的温度供应的氧气 / 氮气混合物的体积流量之比) 为 135 秒。鼓风烘箱的内部体积为 31。

[0608] 所得催化活性混合氧化物具有 Mo<sub>12</sub>V<sub>3</sub>W<sub>1.2</sub>Cu<sub>1.6</sub>O<sub>n</sub> 的化学计量比。

[0609] 随后将催化活性氧化物材料在来自 Retsch 的 ZM200 研磨机中磨成细粉末, 其颗粒直径 (最长尺寸) 基本上在 0.1 至 50 μm (本发明优选的细粉末的直径分布显示于 DE-A102010023312 的图 2 中)。该活性材料粉末以类似于 EP-A714700 中所述的涂覆方法在旋转桶中用于涂覆来自 CeramTec 的具有 2 至 3mm 球体直径的 C220 滑石的粗糙表面球, 并加入水作为粘合剂。最后, 涂覆的球体在 110℃ 用空气干燥。由此得到的球形蛋壳催化剂 A(2) 的活性材料含量被调节至均一的 20 重量 %。干燥后活性材料的剩余水含量为 0.2 重量 %。

[0610] D) 制备其活性材料为掺杂 Fe(III) 的钒 - 磷氧化物的醇醛缩合催化剂 B

[0611] 一个可用分子氮 (N<sub>2</sub> 含量 ≥ 99.99 体积 %) 通过加压水的方式外部加热的搅拌槽具有 8m<sup>3</sup> 的内部体积, 其内表面镀釉并装有挡板和叶轮搅拌器, 向其中首先加入 4602kg 异丁

醇。在启动三档叶轮搅拌器后,将异丁醇在回流下加热至 90°C。保持在该温度下,通过输送螺杆连续供应 690kg 细碎五氧化二钒。一旦在 20 分钟内加入了 460kg 的五氧化二钒 ( $V_2O_5$ ), 在继续供应五氧化二钒的同时,连续泵入 805kg 的 105 重量 % 的磷酸(参见 DE-A3520053), 在该过程中保持温度为 90°C (泵送速率 =160kg/h)。

[0612] 在磷酸的加入结束后,将混合物在搅拌和回流下加热至 100 至 108°C 范围内的温度并在此温度下保持 14 小时。随后,得到的热悬浮液以基本线性的方式在 75 分钟内冷却至 60°C, 并加入 22.7kg 水合磷酸铁 (III) (Fe 含量 :29.9 重量 %; 供应商 :Dr. Paul Lohmann ; 不含 Fe(II) 杂质)。然后再次在回流下加热混合物至 100 至 108°C 的温度,并在继续搅拌下将悬浮液保持该温度 1 小时。随后,将约 105°C 下的悬浮液排入预先用氮气惰性化并加热至 100°C 的压力吸滤器中,并在比吸滤器高约 0.35MPa 绝对压力的压力下过滤。得到的滤饼通过在 1h 内在搅拌和 100°C 下恒定地引入氮气而吹干。吹干后,将滤饼加热至 155°C 并减压至 15kPa 绝对压力(150 毫巴绝对压力)的压力。

[0613] 在这些条件下,进行干燥直至在干燥的前体材料中剩余异丁醇含量为 2 重量 %。这包含 Fe/V 摩尔比为 0.016 的 Fe 和 V。

[0614] 随后,干燥粉末在倾斜的不锈钢旋转管中进一步处理,该管中通入 100m<sup>3</sup>/h 的空气(其入口温度为 150°C)并具有内部螺旋缠绕组。管长为 6.5m, 内径为 0.9m 并且旋转管壁厚为 2.5cm。旋转管的旋转速度为 0.4rpm。干燥粉末在旋转管上端以 60kg/h 的量供应至其内部。螺旋缠绕组确保了干燥粉末在旋转管中均匀流动(向下)。旋转管长度分为五个相同长度的加热区域,其温度由外部控制。从旋转管的外壁测量的五个加热区域的温度,从上至上,为 250°C、300°C、345°C、345°C 和 345°C。

[0615] 400g 离开旋转管的粉末——基于其重量计——与 1 重量 % 的石墨(Asbury3160, 来自 Timcal Ltd., 参见 WO2008/087116) 均匀混合(在桶箍混合器中, 轮直径 :650mm, 桶体积为 5l, 速度 :30rpm, 混合时间 :30 分钟)。然后所得混合物借助于带有 2 个逆向旋转的钢辊的 Powtec 辊压器以 9 巴的压力挤压,然后通过筛目尺寸为 1mm 的方形网格的筛子。所得的压紧物具有 1100g/l 的体密度以及基本均一的  $\geq 0.7\text{mm}$  且  $\leq 0.8\text{mm}$  的粒度。将 30ml 床体积的颗粒装入垂直管式炉(内管直径 :26mm; 在管的中心, 具有 4mm 外径的从上至下的热电偶套管容纳热电偶)中。将具有 160°C 入口温度的 251(STP)/h 的空气导入管式炉。管式炉中存在的煅烧材料的温度以 5°C / 分钟的加热速率从 25°C 增加至 250°C。达到 250°C 的温度后, 煅烧材料的温度以 2°C / 分钟的加热速率升至 330°C。将该温度保持 40 分钟。

[0616] 然后,在保持 251(STP)/h 的体积流速的同时,将空气流转换为具有 50 体积 % 的 N<sub>2</sub> 和 50 体积 % 的水蒸汽的混合物的气流(其入口温度为 160°C)通入管式炉,并将煅烧材料的温度以 3°C / 分钟的加热速率升至 425°C。将该温度保持 180 分钟。然后,在保持 251(STP)/h 的体积流速的同时,将该气流再次转换至空气流(空气流的入口温度为 25°C)。然后将煅烧材料的温度在 120 分钟内冷却至 25°C。

[0617] 如所述制备的未负载的 Fe(III) 掺杂的钒 - 磷氧化物醇醛缩合催化剂 B 的化学计量比为  $V_{1.05}P_{1.05}Fe_{0.016}O_n$ 。

[0618] II) 使用在 I) 中制备的催化剂实施本发明的由乙醇和甲醛制备丙烯酸的方法 A) 至 D) (所有反应气体进料混合物和反应物的含量由气相色谱测定)

[0619] A) 1. 反应区域 A 的构建

[0620] 反应区域 A 构建于管式反应器 A 中(内径 :12mm ;壁厚 :1. 5mm ;长度 :2000mm ;材料 :不锈钢, DIN 材料 1. 4541), 其可分区域地外部电加热。管式反应器 A 中的催化剂装料配置如下 :

[0621] 区域 1: 在反应器入口的 300mm 的滑石碎片(最长尺寸为 1 至 1. 5mm ;来自 CeramTec 的 C220 滑石) 的预备床;

[0622] 59mm 的 3. 3ml 氧化催化剂 A(1) 和 3. 3ml 用于预备床的滑石碎片的均匀混合物;

[0623] 区域 2: 15mm 的 1. 7ml 蛋壳型催化剂 A(2); 和

[0624] 300mm 用于预备床的滑石碎片的下游床。

[0625] 区域 1 和 2 直接互相邻接。

[0626] 管式反应器 A 的温度在区域 1 内设定为 185°C 并且在区域 2 内设定为 220°C (各自为管式反应器 A 的外壁温度)。41. 81(STP)/h 的反应气体进料混合物 A 以 150°C 的入口温度供应至滑石碎片的预备床。管式反应器的入口处的压力为 2. 0 巴绝对压力。

[0627] 反应气体进料混合物 A 具有以下含量:

[0628] 1. 6 体积 % 的乙醇,

[0629] 9. 97 体积 % 的水蒸汽,

[0630] 5. 96 体积 % 的 O<sub>2</sub>, 和

[0631] 82. 47 体积 % 的 N<sub>2</sub>。

[0632] 管式反应器 A 的最后 1326mm 未加热。反应气体进料混合物 A 在催化剂装料上的空速为约 5000h<sup>-1</sup>。乙醇的空速为 80h<sup>-1</sup>(1(STP)/1 • h)。

[0633] 离开管式反应器 A 的产物气体混合物 A(41. 91(STP)/h) 具有以下含量(在线 GC 分析):

[0634] 11. 65 体积 % 的水,

[0635] 81. 54 体积 % 的 N<sub>2</sub>,

[0636] 4. 12 体积 % 的 O<sub>2</sub>,

[0637] 1. 42 体积 % 的乙酸,

[0638] 0. 05 体积 % 的乙醛,

[0639] 0. 22 体积 % 的 CO<sub>2</sub>, 和

[0640] <0. 01 体积 % 的乙醇。

## [0641] 2. 反应区域 B 的构建

[0642] 反应区域 B 构建于管式反应器 B 中(内径 :15mm ;壁厚 :1. 2mm ;长度 :2000mm ;材料 :不锈钢, DIN 材料 1. 4541), 其可外部电加热。管式反应器 B 中的催化剂装料配置如下:

[0643] 在反应器入口的 1000mm 的滑石碎片的预备床(如在反应区域 A 中一样);

[0644] 753mm 的 133ml 未负载醇醛缩合催化剂 B。

[0645] 41. 91(STP)/h 的产物气体混合物 A、2. 01(STP)/h 的已转化为蒸气相的甲醛在水中的水溶液和 1. 31(STP)/h 的已转化为蒸气相的乙酸(其形成物流 Y) 用于得到 45. 11(STP)/h 的反应气体进料混合物 B。

[0646] 蒸发的甲醛溶液的含量为:

[0647] 0. 70 体积 % 的甲醇,

[0648] 37. 23 体积 % 的甲醛和

[0649] 62.06 体积 % 的水。

[0650] 蒸发的乙酸的含量为：

[0651] 99 体积 % 的乙酸。

[0652] 反应气体进料混合物 B 具有以下含量：

[0653] 0.03 体积 % 的甲醇，

[0654] 1.64 体积 % 的甲醛，

[0655] 13.54 体积 % 的水，

[0656] 75.65 体积 % 的 N<sub>2</sub>，

[0657] 3.82 体积 % 的 O<sub>2</sub>，

[0658] 4.07 体积 % 的乙酸，

[0659] 0.04 体积 % 的乙醛，和

[0660] 0.20 体积 % 的 CO<sub>2</sub>。

[0661] 反应气体进料混合物 B 以 350°C 的入口温度供应至滑石碎片的预备床。管式反应器 B 的入口处的压力为 1.5 巴绝对压力。管式反应器 B 的温度在其固定床装料的长度上设定为 375°C (管式反应器 B 的外壁温度)。管式反应器 B 的剩余长度未加热。反应气体进料混合物 B 在催化剂装料上的空速为 340h<sup>-1</sup>。

[0662] 离开管式反应器 B 的产物气体混合物 B (45.11 (STP) / h) 具有以下含量(在线 GC 分析)：

[0663] 0.02 体积 % 的甲醇，

[0664] 0.02 体积 % 的甲醛，

[0665] 15.22 体积 % 的水，

[0666] 75.64 体积 % 的 N<sub>2</sub>，

[0667] 3.41 体积 % 的 O<sub>2</sub>，

[0668] 1.29 体积 % 的丙烯酸，

[0669] 2.78 体积 % 的乙酸，

[0670] 0.59 体积 % 的 CO<sub>2</sub>，和

[0671] 0.01 体积 % 的乙酸甲酯。

[0672] 基于供应至反应区域 A 的乙醇的摩尔量计, 得到的丙烯酸产率为 87.0mol%。

[0673] B) 反应区域 A 和反应区域 B 如 II)A) 中所构建, 并装有相同的催化剂床。但是, 在区域 1 中的催化活性部分的床长度为 62mm (3.5ml 氧化催化剂 A(1) 和 3.5ml 滑石碎片的均匀混合物)。乙醇非均相催化部分氧化为乙酸如 II)A) 中实施, 但反应气体进料混合物 A 的进料流速为 43.31 (STP) / h。得到 43.41 (STP) / h 的产物气体混合物 A。产物气体混合物 A 的组成相应于 II)A) 中的组成。反应气体进料混合物 A 在管式反应器 A 中的催化剂装料上的空速为约 5000h<sup>-1</sup>。

[0674] 43.41 (STP) / h 的产物气体混合物 A、由蒸发得到的甲醛物流和 0.71 (STP) / h 的再离解三氧杂环己烷以及 1.01 (STP) / h 的转化为蒸气相的乙酸(其形成物流 Y) 用于得到 45.11 (STP) / h 的反应气体进料混合物 B。

[0675] 甲醛物流的含量为：

[0676] 100 体积 % 的甲醛。

[0677] 蒸发乙酸的含量为：

[0678] 99 体积 % 的乙酸。

[0679] 反应气体进料混合物 B 的含量为：

[0680] 1. 48 体积 % 的甲醛，

[0681] 11. 20 体积 % 的水，

[0682] 78. 38 体积 % 的 N<sub>2</sub>，

[0683] 3. 96 体积 % 的 O<sub>2</sub>，

[0684] 3. 72 体积 % 的乙酸，

[0685] 0. 05 体积 % 的乙醛，和

[0686] 0. 21 体积 % 的 CO<sub>2</sub>。

[0687] 反应气体进料混合物 B 以 320°C 的入口温度供应至滑石碎片的预备床。管式反应器 B 的入口处的压力为 1.5 巴绝对压力。管式反应器 B 的温度在其固定床装料的长度上设定为 340°C (管式反应器 B 的外壁温度)。管式反应器 B 的剩余长度未加热。反应气体进料混合物 B 在催化剂装料上的空速为 340h<sup>-1</sup>(1 (STP)/1 • h)。

[0688] 离开管式反应器 B 的产物气体混合物 B(45. 11 (STP)/h) 具有以下含量(在线 GC 分析)：

[0689] 0. 02 体积 % 的甲醛，

[0690] 12. 72 体积 % 的水，

[0691] 78. 37 体积 % 的 N<sub>2</sub>，

[0692] 3. 76 体积 % 的 O<sub>2</sub>，

[0693] 1. 35 体积 % 的丙烯酸，

[0694] 2. 38 体积 % 的乙酸，和

[0695] 0. 39 体积 % 的 CO<sub>2</sub>。

[0696] 基于供应至反应区域 A 的乙醇的量计, 得到的丙烯酸产率为 88mol%。

[0697] C) 反应区域 A 和反应区域 B 如 II)A) 中所构建, 并装有相同的催化剂床。乙醇非均相催化部分氧化为乙酸如 II)A) 中实施, 但反应气体进料混合物 A 具有以下含量：

[0698] 3. 00 体积 % 的乙醇，

[0699] 10. 01 体积 % 的水，

[0700] 7. 41 体积 % 的 O<sub>2</sub>，和

[0701] 79. 57 体积 % 的 N<sub>2</sub>。

[0702] 离开管式反应器 A 的产物气体混合物 A(41. 91 (STP)/h) 具有以下含量(在线 GC 分析)：

[0703] 0. 01 体积 % 的乙醇，

[0704] 13. 26 体积 % 的水，

[0705] 78. 58 体积 % 的 N<sub>2</sub>，

[0706] 3. 99 体积 % 的 O<sub>2</sub>，

[0707] 2. 66 体积 % 的乙酸，

[0708] 0. 09 体积 % 的乙醛，和

[0709] 0. 41 体积 % 的 CO<sub>2</sub>。

[0710] 41.91(STP)/h 的产物气体混合物 A、由蒸发得到的甲醛物流和 1.21(STP)/h 的再离解三氧杂环己烷以及 2.01(STP)/h 的转化为蒸气相的乙酸(其形成物流 Y)用于得到 45.11(STP)/h 的反应气体进料混合物 B。

[0711] 甲醛物流的含量为：

[0712] 100 体积 % 的甲醛。

[0713] 蒸发乙酸的含量为：

[0714] 99 体积 % 的乙酸。

[0715] 反应气体进料混合物 B 的含量为：

[0716] 0.01 体积 % 的乙醇，

[0717] 2.69 体积 % 的甲醛，

[0718] 12.32 体积 % 的水，

[0719] 73.01 体积 % 的 N<sub>2</sub>，

[0720] 3.70 体积 % 的 O<sub>2</sub>，

[0721] 6.80 体积 % 的乙酸，

[0722] 0.08 体积 % 的乙醛，和

[0723] 0.39 体积 % 的 CO<sub>2</sub>。

[0724] 反应气体进料混合物 B 以 320°C 的入口温度供应至滑石碎片的预备床。管式反应器 B 的入口处的压力为 1.5 巴绝对压力。管式反应器 B 的温度在其固定床装料的长度上设定为 340°C (管式反应器 B 的外壁温度)。管式反应器 B 的剩余长度未加热。反应气体进料混合物 B 在催化剂装料上的空速为 340h<sup>-1</sup>。

[0725] 离开管式反应器 B 的产物气体混合物 B(45.11(STP)/h) 具有以下含量：

[0726] 0.03 体积 % 的甲醛，

[0727] 15.1 体积 % 的水，

[0728] 73.0 体积 % 的 N<sub>2</sub>，

[0729] 3.34 体积 % 的 O<sub>2</sub>，

[0730] 2.45 体积 % 的丙烯酸，

[0731] 4.36 体积 % 的乙酸，和

[0732] 0.71 体积 % 的 CO<sub>2</sub>。

[0733] 基于供应至反应区域 A 的乙醇的量计, 得到的丙烯酸产率为 88mol%。

[0734] D) 反应区域 A 和反应区域 B 如 II)A) 中所构建, 并装有相同的催化剂床。但是, 在区域 1 中的催化活性部分的床长度为 43mm (2.4ml 氧化催化剂 A(1) 和 2.4ml 滑石碎片的均匀混合物) 并且在区域 2 中的催化活性部分的床长度仅为 11mm (1.2ml 的蛋壳型催化剂 A(2))。乙醇非均相催化部分氧化为乙酸如 II)A) 中实施, 不同在于反应气体进料混合物 A 具有以下含量：

[0735] 3.00 体积 % 的乙醇，

[0736] 10.01 体积 % 的水，

[0737] 7.41 体积 % 的 O<sub>2</sub>, 和

[0738] 79.57 体积 % 的 N<sub>2</sub>。

[0739] 另外, 反应气体进料混合物 A 的进料流速仅为 30.61(STP)/h。离开管式反应器 A

的产物气体混合物 A (30.61 (STP) /h) 具有以下含量(在线 GC 分析)：

- [0740] 0.01 体积 % 的乙醇,
- [0741] 13.26 体积 % 的水,
- [0742] 78.58 体积 % 的 N<sub>2</sub>,
- [0743] 3.99 体积 % 的 O<sub>2</sub>,
- [0744] 2.66 体积 % 的乙酸,
- [0745] 0.09 体积 % 的乙醛, 和
- [0746] 0.41 体积 % 的 CO<sub>2</sub>。

[0747] 30.61 (STP) /h 的产物气体混合物 A、1.81 (STP) /h 的转化为蒸气相的乙酸(其形成物流 Y)和 12.71 (STP) /h 的含甲醛的产物气体混合物 C(其已通过在反应区域 C 中由 FORMOX 方法非均相催化部分气相氧化甲醇而得到)用于得到 45.11 (STP) /h 的反应气体进料混合物 B。

[0748] 蒸发乙酸的含量为：

- [0749] 99 体积 % 的乙酸。

[0750] 产物气体混合物 C 的含量为：

- [0751] 0.07 体积 % 的甲醇,
- [0752] 8.03 体积 % 的甲醛,
- [0753] 11.84 体积 % 的水,
- [0754] 73.71 体积 % 的 N<sub>2</sub>,
- [0755] 4.83 体积 % 的 O<sub>2</sub>,
- [0756] 0.40 体积 % 的 CO<sub>2</sub>,
- [0757] 0.09 体积 % 的甲酸, 和
- [0758] 0.04 体积 % 的二甲醚。

[0759] 反应气体进料混合物 B 的含量为：

- [0760] 0.02 体积 % 的甲醇,
- [0761] 2.26 体积 % 的甲醛,
- [0762] 12.34 体积 % 的水,
- [0763] 74.10 体积 % 的 N<sub>2</sub>,
- [0764] 4.07 体积 % 的 O<sub>2</sub>,
- [0765] 5.73 体积 % 的乙酸,
- [0766] 0.06 体积 % 的乙醛,
- [0767] 0.39 体积 % 的 CO<sub>2</sub>,
- [0768] 0.02 体积 % 的甲酸, 和
- [0769] 0.01 体积 % 的二甲醚。

[0770] 反应气体进料混合物 B 以 320°C 的入口温度供应至滑石碎片的预备床。管式反应器 B 的入口处的压力为 1.5 巴绝对压力。管式反应器 B 的温度在其固定床装料的长度上设定为 340°C (管式反应器 B 的外壁温度)。管式反应器 B 的剩余长度未加热。反应气体进料混合物 B 在催化剂装料上的空速为 340h<sup>-1</sup>。

[0771] 离开管式反应器 B 的产物气体混合物 B (45.11 (STP) /h) 具有以下含量(在线 GC 分

析)：

[0772] 0.01 体积 % 的甲醇,

[0773] 0.02 体积 % 的甲醛,

[0774] 14.66 体积 % 的水,

[0775] 74.09 体积 % 的 N<sub>2</sub>,

[0776] 3.50 体积 % 的 O<sub>2</sub>,

[0777] 1.78 体积 % 的丙烯酸,

[0778] 3.96 体积 % 的乙酸,

[0779] 0.93 体积 % 的 CO<sub>2</sub>,

[0780] 0.01 体积 % 的乙酸甲酯,

[0781] 0.02 体积 % 的甲酸, 和

[0782] 0.01 体积 % 的二甲醚。

[0783] 基于供应至反应区域 A 的乙醇的量计, 得到的丙烯酸产率为 88mol%。

[0784] 反应区域 C 在管式反应器 C 中构建(内径 :8mm ;壁厚 :1mm ;长度 :100mm ;材料 : 不锈钢 DIN 材料 1.4541), 其可外部电加热。管式反应器 C 中的催化剂装料配置如下 :

[0785] 在反应器入口的 50mm 的滑石碎片的预备床(如在反应区域 A 中一样); 和

[0786] 37mm 的 1.87ml 的碎片形式的氧化催化剂 C。

[0787] 反应气体进料混合物 C 的含量为 :

[0788] 9.15 体积 % 的甲醇,

[0789] 3.04 体积 % 的水,

[0790] 77.76 体积 % 的 N<sub>2</sub>, 和

[0791] 10.05 体积 % 的 O<sub>2</sub>。

[0792] 反应气体进料混合物 C(12.21(STP)/h) 以 265°C 的入口温度供应至滑石碎片的预备床。管式反应器 C 的入口处的压力为 2 巴绝对压力。管式反应器 C 的温度在其固定床装料的长度上设定为 265°C (管式反应器 C 的外壁温度)。管式反应器 C 的剩余长度未加热。反应气体进料混合物 C 在催化剂装料上的空速为 6500h<sup>-1</sup>。

[0793] 2010 年 9 月 16 日提交的美国临时专利申请第 61/383358 号以引用文献的方式纳入本说明书中。关于上述教导, 可对本发明作出大量改进和改变。因此可以设想的是, 可在所附权利要求的范围内, 以与本文中具体所述不同的方式实施本发明。