

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 51/25 (2006.01)

C07C 57/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480032166.6

[45] 授权公告日 2009年9月23日

[11] 授权公告号 CN 100543005C

[22] 申请日 2004.10.8

[21] 申请号 200480032166.6

[30] 优先权

[32] 2003.10.29 [33] DE [31] 10350822.8

[32] 2003.10.29 [33] US [31] 60/514,918

[86] 国际申请 PCT/EP2004/011259 2004.10.8

[87] 国际公布 WO2005/047226 德 2005.5.26

[85] 进入国家阶段日期 2006.4.29

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 M·迪特勒 J·佩佐尔特

K·J·米勒-恩格尔

[56] 参考文献

CN1100668A 1995.3.29

US6346646B1 2002.2.12

审查员 常晓屿

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

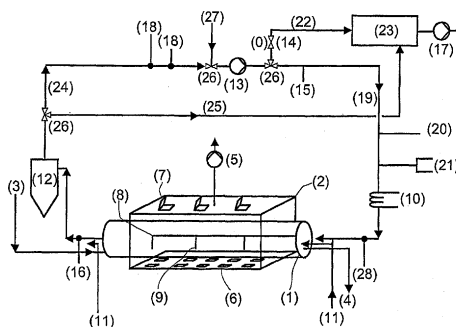
权利要求书 3 页 说明书 39 页 附图 3 页

[54] 发明名称

将丙烯醛多相催化气相部分氧化为丙烯酸的
长期运行方法

[57] 摘要

本发明一种将丙烯醛多相催化气相部分氧化为丙烯酸的长期运行方法。所述固定催化剂床的温度随着时间升高，以及在温度升高为 8°C 之前中断所述部分氧化，并将含有氧气的气体通过该固定催化剂床。



1. 一种将丙烯醛多相催化气相部分氧化为丙烯酸的长期运行方法，其通过将包含丙烯醛、分子氧和至少一种惰性稀释气体的起始反应气体混合物在升高的温度下通过固定催化剂床，所述催化剂使得其活性成分是包含元素 Mo 和 V 的至少一种多金属氧化物，以及为了抵抗所述固定催化剂床的钝化，随着时间升高所述固定催化剂床的温度，

该方法包括：

在所述固定催化剂床的温度升高恒定地 $\geq 10^{\circ}\text{C}$ 之前至少一次中断所述气相部分氧化，以及在 $200\sim 450^{\circ}\text{C}$ 的所述固定催化剂床温度下，将无丙烯醛的氧化气体混合物 G 通过所述固定催化剂床，所述氧化气体混合物 G 包含分子氧、惰性气体和非必要的蒸汽以及非必要的 CO。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中在所述固定催化剂床的温度升高恒定地 $\geq 8^{\circ}\text{C}$ 之前至少一次中断所述气相部分氧化，以及将气体混合物 G 通过该固定催化剂床。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其中在所述固定催化剂床的温度升高恒定地 $\geq 4^{\circ}\text{C}$ 之前至少一次中断所述气相部分氧化，以及将气体混合物 G 通过该固定催化剂床。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其中在所述固定催化剂床的温度升高恒定地 $\geq 2^{\circ}\text{C}$ 之前至少一次中断所述气相部分氧化，以及将气体混合物 G 通过该固定催化剂床。

5. 如权利要求 1~4 任一项所述的方法，其中所述气体混合物 G 通过所述固定催化剂床的持续时间为 2 小时至 120 小时。

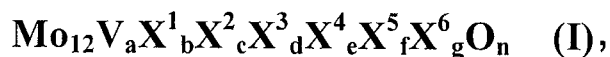
6. 如权利要求 1~4 任一项所述的方法，其中通过所述固定催化剂床的气体混合物 G 包含至少 2 体积%的氧气。

7. 如权利要求 1~4 任一项所述的方法，其中通过所述固定催化剂床的气体混合物 G 包含至少 3 体积%的氧气。

8. 如权利要求 1~4 任一项所述的方法，其中通过所述固定催化剂床的

气体混合物 G 包含 1~8 体积%的氧气、0~3 体积%的 CO、0~5 体积%的 CO₂、0~25 体积%的 H₂O 和至少 55 体积%的 N₂。

9. 如权利要求 1~4 任一项所述的方法,其中所述催化剂的活性成分是通式 I 的至少一种多金属氧化物:



其中,变量分别定义如下:

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

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

$\text{X}^3 = \text{Sb}$ 和/或 Bi,

$\text{X}^4 =$ 一种或者多种碱金属,

$\text{X}^5 =$ 一种或者多种碱土金属,

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

$a = 1\sim 6$,

$b = 0.2\sim 4$,

$c = 0.5\sim 18$,

$d = 0\sim 40$,

$e = 0\sim 2$,

$f = 0\sim 4$,

$g = 0\sim 40$, 和

$n =$ 由 I 中氧以外的元素的价数和出现次数决定的数值。

10. 如权利要求 1~4 任一项所述的方法,其中所述方法在管束反应器中进行。

11. 如权利要求 1~4 任一项所述的方法,其中随着时间升高所述固定催化剂床的温度以使得所述产物气体混合物中的丙烯醛含量不超过 1500 ppm 重量。

12. 如权利要求 1~4 任一项所述的方法,其中所述固定催化剂床上的丙烯醛在 STP 下的时空速率 $\geq 90 \text{ l/l}\cdot\text{h}$ 。

13. 如权利要求 1~4 任一项所述的方法,其中所述固定催化剂床上的

丙烯醛在 STP 下的时空速率 ≥ 130 l/l·h。

14. 如权利要求 1~4 任一项所述的方法,其中在所述气体混合物 G 通过该固定催化剂床的持续时间 t_G 内,气体混合物 G 的 CO 含量从非零起始值下降。

15. 如权利要求 1~4 任一项所述的方法,其中所述气体混合物 G 具有 > 0 至 ≤ 20 ppm 重量的气态含 Mo 化合物。

16. 如权利要求 1~4 任一项所述的方法,其中在所述气体混合物 G 通过该固定催化剂床的持续时间 t_G 内,气体混合物 G 的氧气含量从起始值升高到最终值。

17. 如权利要求 1~4 任一项所述的方法,其中随着时间升高所述固定催化剂床的温度以使得反应气体混合物单程通过该固定催化剂床的丙烯醛转化率不低于 94 摩尔%。

18. 如权利要求 1~4 任一项所述的方法,其中所述起始反应气体混合物包含 6~15 体积%的丙烯醛。

将丙烯醛多相催化气相部分氧化为丙烯酸的长期运行方法

本发明涉及一种将丙烯醛多相催化气相部分氧化为丙烯酸的长期运行方法，其通过将包含丙烯醛、分子氧和至少一种惰性稀释气体的起始反应气体混合物在升高的温度下通过固定催化剂床，所述催化剂使得其活性成分是包含元素 Mo 和 V 的至少一种多金属氧化物，以及通过为了抵抗固定催化剂床的钝化而随着时间升高固定该催化剂床的温度。

丙烯酸是一种反应性单体，其以其本身或者以其烷基酯形式例如适于制备尤其用作粘合剂或吸水性材料的聚合物。

已知可以以工业规模通过将丙烯醛多相催化气相部分氧化为丙烯酸的方法来制备丙烯酸，通过将包含丙烯醛、分子氧和至少一种惰性稀释气体的起始反应气体混合物在升高的温度下通过固定催化剂床，所述催化剂使得其活性成分是包含元素 Mo 和 V 的至少一种多金属氧化物(例如参见 DE-A 4431949、WO 0053559)。

另外已知这种将丙烯醛多相催化气相部分氧化为丙烯酸的方法可以在同一固定催化剂床上长时间地基本上连续地运行。不过，在运行期间该固定催化剂床的品质下降。通常，其活性和目标产物形成的选择性都会降低。

尽管如此，为了能够在装有该固定催化剂床的反应器系统中尽可能长时间地运行生产和更换较为不便和昂贵的所述固定催化剂床，现有技术以明显不同的方式尝试抵抗它们的老化过程。

EP-A 990 636 (例如 8 页，13~15 行)和 EP-A 1 106 598 (例如 13 页，43~45 行)提出了在运行过程中于其他大体恒定的运行条件下通过逐渐升高特定固定催化剂床的温度而实质上补偿特定固定催化剂床的品质下降，从而在反应气体混合物单程通过所述固定催化剂床中大体上保持丙烯醛的转化率。

在本文中，固定催化剂床的温度是指当进行部分氧化过程时固定催化剂床的温度，除了在理论上不存在发生化学反应(即没有反应热的影响)下。这也适用于本文。对照而言，在本文中，特定固定催化剂床的有效温度是指考虑到部分氧化的反应热时固定催化剂床的实际温度。当固定催化剂床的温度沿着固定催化剂床不恒定时(例如，在多个温度区情况下)，术语固定催化剂床的温度在本文中意味着沿着固定催化剂床的温度的(数值)平均值。

在上述内容中，重要的是当反应气体混合物通过固定催化剂床时，该反应气体混合物的温度(因此也是该固定催化剂床的有效温度)会经历最大值(称为热点值)。热点值和该热点值位置处该固定催化剂床的温度之间的差被称为热点膨胀。

EP-A 990 636 和 EP-A 1 106 598 A 中所推荐方法的缺点在于随着固定催化剂床温度的升高，其老化过程加快(例如，催化剂内促进老化的某些运动过程进行得更快)。通常，这尤其是因为随着固定催化剂床温度的升高，热点膨胀一般比固定催化剂床自身的温度上升得更急剧(例如参见 EP-A 1 106 598 的 12 页，45~48 行和 EP-A 990 636 的 8 页，11~15 行)。因此，该固定催化剂床的有效温度在热点区域中一般不成比例地升高，这会额外促进固定催化剂床的老化。

因此，当达到固定催化剂床的温度最大值时，通常完全更换所述固定催化剂床。

不过，这种完全更换的缺点在于其成本较高并且比较不便。所述制备丙烯酸的过程不得不长时间地中断，并且催化剂制备的成本同样是相当可观的。

因此，将丙烯醛多相催化气相部分氧化为丙烯酸的方法需要有助于尽可能延长在所述反应器系统中固定催化剂床的运转时间的运行模式。

关于这一点，DE-A 10 232 748 建议不采用完全更换所述固定催化剂床，而是用新鲜催化剂料仅替换其中的一部分。该提议的缺点在于即使部分改变固定催化剂床也会伴有显著的成本和不便。

EP-A 614 872 建议通过以下方式延长所述固定催化剂床的运转时间：在运行所述固定催化剂床数年（这伴随其温度从 15°C 升高到 30°C 和更高）后中断所述部分氧化过程，以及在 260~450°C 的固定催化剂床温度下将由氧气、蒸汽和惰性气体组成的气体混合物通过该催化剂床和随后继续所述部分氧化。

就此而言，于特定条件下通过所述固定催化剂床的气体混合物中的惰性气体在本文中是指当通过所述固定催化剂床时至少 95 摩尔%、优选至少 98 摩尔%、最优选至少 99 摩尔%或者 99.5 摩尔%仍然未改变的那些气体。对于将用于本发明中的气体混合物 G，蒸汽和 CO 不应包括在术语惰性气体中。

然而，EP-A 614 872 方法的缺点在于直到部分氧化被中断的点为止，固定催化剂床的老化持续进行，并且无阻碍地得到促进。

本发明的目标是提供一种丙烯醛多相催化气相部分氧化为丙烯酸的长期运行方法，其中以由此使得随着时间的热点膨胀强度低于现有技术方法中的方式抵抗所述催化剂老化。

我们发现该目标可通过一种将丙烯酸多相催化气相部分氧化为丙烯醛的长期运行方法而实现，其通过将包含丙烯醛、分子氧和至少一种惰性稀释气体的起始反应气体混合物在升高的温度下通过固定催化剂床，所述催化剂使得其活性成分是包含元素 Mo 和 V 的至少一种多金属氧化物，以及通过为了抵抗所述固定催化剂床的钝化而随着时间升高该固定催化剂床的温度，其包括在该固定催化剂床的温度升高恒定地 $\geq 10^\circ\text{C}$ 或者 $\geq 8^\circ\text{C}$ 之前至少一次中断所述气相部分氧化，以及在 200~450°C（优选 250~400°C，常常是 300~400°C，或者 250~350°C，或者 250~300°C）的固定催化剂床温度下，将无丙烯醛的包含分子氧、惰性气体和非必要的蒸汽以及非必要的 CO 的氧化气体混合物 G 通过该固定催化剂床（所述气体混合物 G 优选基本上仅由，或者仅由上述组分组成）。

本文中，氧化气体混合物 G 是指具有以下特点的气体混合物 G：当采用本发明方法时，当进入固定催化剂床中时，该混合物不会使得存在于多

金属氧化物活性成分中的金属的氧化态降低（而通常是氧化）。

因此，一般而言，气体混合物 G 的特征在于，当气体混合物 G 进入所述固定催化剂床时，其分子氧摩尔含量大于（优选至少两倍于）其 CO 摩尔含量和不同于 CO、惰性气体、O₂ 和 H₂O 的成分的摩尔含量之和。

令人惊讶地，当采用本发明方法时，将丙烯醛多相催化气相部分氧化为丙烯酸可以长期运行，从而使得随着时间的热点膨胀强度低于现有技术方法中的强度。在有利情况下，随着时间的热点膨胀强度甚至会降低。此外，丙烯酸形成的选择性通常随着时间保持基本恒定。

根据本发明，优选甚至在所述固定催化剂床的温度升高恒定地 $\geq 7^{\circ}\text{C}$ 、或者 $\geq 6^{\circ}\text{C}$ 、或者 $\geq 5^{\circ}\text{C}$ 、或者 $\geq 4^{\circ}\text{C}$ 之前至少一次中断所述气相部分氧化，从而在 $200\sim 450^{\circ}\text{C}$ 的固定催化剂床温度下将无丙烯醛的包含分子氧、惰性气体和非必要的蒸汽以及非必要的 CO 的氧化气体混合物 G 通过所述固定催化剂床。

在本发明的方法中，更优选甚至在所述固定催化剂床的温度升高恒定地 $\geq 3^{\circ}\text{C}$ 或者 $\geq 2^{\circ}\text{C}$ 之前至少一次中断所述气相部分氧化，从而在 $200\sim 450^{\circ}\text{C}$ 的固定催化剂床温度下将无丙烯醛的包含分子氧、惰性气体和非必要的蒸汽以及非必要的 CO 的氧化气体混合物 G 通过所述固定催化剂床。

不过，当在所述固定催化剂床的温度升高恒定地 $\geq 1^{\circ}\text{C}$ 或者更低之前至少一次中断所述气相部分氧化，并在 $200\sim 450^{\circ}\text{C}$ 的温度下将无丙烯醛的包含分子氧、惰性气体和非必要的蒸汽以及非必要的 CO 的氧化气体混合物 G 通过该固定催化剂床时，本发明方法也是有利的。然而，根据本发明，在至少一次中断所述气相部分氧化之前所述固定催化剂床的温度升高通常稳定地 $\geq 0.1^{\circ}\text{C}$ 或者 $\geq 0.2^{\circ}\text{C}$ 。

在实施本发明方法过程中，在通过所述气体混合物 G 的同时，所述固定催化剂床的温度优选保持在值 T_G ，其大体上相当于在根据本发明中断所述部分氧化从而将气体混合物 G 通过固定催化剂床之前运行所述部分氧化时固定催化剂床的温度 T_V 。

换句话说,根据本发明有利的是, $T_G = T_V \pm 50^\circ\text{C}$, 或者 $T_G = T_V \pm 20^\circ\text{C}$, 非常特别有利的是, $T_G = T_V$ 。一般地, T_V 范围为 $200\sim 400^\circ\text{C}$, 常常是 $220\sim 350^\circ\text{C}$ 。在本发明方法中, 所述气体混合物 G 通过所述固定催化剂床的持续时间 t_G 通常为 2 小时或者 6 小时至 120 小时, 常常为 12 小时至 72 小时, 许多情况下为 20 小时至 40 小时。不过, 也可以是 10 天和更长。通常, 气体混合物 G 的较少氧气含量会导致较长的持续时间 t_G 。根据本发明, 气体混合物 G 中增加的氧气含量是有利的。

适当地, 持续时间 t_G 至少足够长以使得当其进入和离开所述固定催化剂床时气体混合物 G 的氧气含量不再不同。

从应用角度看, 适当地在本发明方法中, 气体混合物 G (除非另作说明, 本文中所指的气体混合物 G 的所有含量涉及气体混合物 G 进入固定催化剂床的进入量) 包含至少 1 或者 2 体积%、优选至少 3 体积%、更优选至少 4 体积%的氧气。不过, 气体混合物 G 的氧气含量通常 ≤ 21 体积%。换句话说, 一种可用的气体混合物 G 是空气。另一种可用的气体混合物 G 是贫瘠空气。这是除去氧气的空气。根据本发明有利的是由 3~10 体积%、优选 4~6 体积%的氧气和余量的分子氮组成的贫瘠空气。当气体混合物 G 不仅包含分子氧和惰性气体而且还包含蒸汽时常常是有利的。从应用角度看, 适当地, 气体混合物 G 包含至少 0.1 体积%、常常至少 0.5 体积%、经常至少 1 体积%的蒸汽。通常而言, 气体混合物 G 的蒸汽含量 ≤ 75 体积%。气体混合物 G 的惰性气体含量一般 ≤ 95 体积%, 通常 ≤ 90 体积%。因此, 适合于本发明的气体混合物 G 可以例如由 3~20 体积%的分子氧、1~75 体积%的蒸汽和余量的惰性气体组成。优选的惰性气体是 N_2 和 CO_2 。可用于本发明方法的气体混合物 G 尤其是所有在 EP-A 614 872 中推荐的那些。EP-A 614 872 提出的所有再生条件同样可以用于本发明方法中。

本发明使用的的气体混合物 G 的 CO 含量通常不超过 5 体积%。该 CO 含量常常 ≤ 3 体积%、或者 ≤ 2 体积%、或者 ≤ 1 体积%、或者是非常不显著的。

已发现在本发明方法中气体混合物 G 进入所述固定催化剂床时的 CO

含量 C 在持续时间 t_G 内从 $t_G = 0$ 时刻的非零起始值 A 开始下降的情况是有利的。

根据本发明, CO 含量 C 优选在持续时间 t_G 内从起始值 A 下降到值 E, 该值 E 小于起始值 A 的 50%, 优选小于 25%, 更优选小于 10% 或者小于 5%。非常特别优选, CO 含量 C 下降到值 $E = 0$ 。

气体混合物 G 的 CO_2 含量也可以在持续时间 t_G 内以相应的方式变化。

相反, 对于本发明方法而言, 气体混合物 G 的氧气含量在持续时间 t_G 内从较低的值开始升高到较高的值是有利的。

通常, 已发现有利的是以约 1~3 体积% 的气体混合物 G 的氧气含量开始以及在持续时间 t_G 内升高到至多 10 体积%, 优选至多 6 体积%。相反, 常常选择在持续时间 t_G 内气体混合物 G 的蒸汽含量下降。许多情况下起始值为至多 10 体积%, 而最终值常常 ≤ 3 体积%。

因此, 根据本发明适合的气体混合物 G 是包含以下成分的气体混合物 G^* :

1~8 (优选 3~6) 体积% 的氧气,

0~3 体积% 的 CO,

0~5 体积% 的 CO_2 ,

0~25 体积% 的 H_2O , 和

至少 55 体积% 的 N_2 (G 优选由这些组分组成, 在此情况下, 氮气构成余量直到 100 体积%)。

气体混合物 G^* 的 H_2O 以及 CO 和 CO_2 含量优选如上所述在 t_G 内降低, 而 O_2 含量如上所述增加。已发现特别有利的是气体混合物 G 在进入所述固定催化剂床时具有 > 0 至 ≤ 20 ppm 重量、常常 ≤ 15 或者 ≤ 10 或者 ≤ 5 或者 ≤ 1 ppm 重量的气态含 Mo 化合物例如水合氧化钼。可以例如在本发明应用前通过将含蒸汽的气体混合物 G 在升高的温度(例如 250 - 500°C)下通过含氧化钼的床而达到该含量。

在本发明方法中, 通过固定催化剂床的气体混合物 G 的量可以为 5 或者 100 至 5000 l(STP)/l·h, 优选为 20 或者 200 至 2000 l(STP)/l·h (参考基

础是整个固定催化剂床的体积，即包括所用的专门由惰性材料组成的任何区段)。

一般而言，在本发明方法中，气体混合物 G 将在 200~450°C 的固定催化剂床温度下以每日历年至少一次、优选每四分之三日历年或者每半个日历年至少一次、更优选每四分之一日历年至少一次、更优选每日历年至少一次的频率 F 通过所述固定催化剂床。另外，基本上连续地进行所述将丙烯醛多相催化气相部分氧化为丙烯酸的方法。

换句话说，在本发明方法中，，气体混合物 G 将在 200~450°C 的固定催化剂床温度下在 7500 或者 7000 或者 6000 部分氧化的运行小时内至少一次、优选在 5500 或者 5000 运行小时内至少一次、最优选在 4000、或者 3000 或者 2000 或者 1500、或者 1000、或者 500 运行小时内至少一次通过所述固定催化剂床。实施本发明方法常常具有有利的效果。

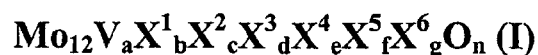
众所周知，适于所述固定催化剂床的催化剂的活性成分是包含元素 Mo 和 V 的多金属氧化物。

适合本发明的包含 Mo 和 V 的多金属氧化物活性成分例如可以从 US-A 3775474、US-A 3954855、US-A 3893951 和 US-A 4339355、或者 EP-A 614872 或者 EP-A 1041062、或者 WO 03/055835、或者 WO 03/057653 中找到。

特别合适的还是 DE-A 10 325 487 和 DE-A 10 325 488 的多金属氧化物活性成分。

同样特别适合作为适用于本发明方法的固定床催化剂的活性成分是 EP-A 427 508、DE-A 2 909 671、DE-C 31 51 805、DE-B 2 626 887、DE-A 43 02 991、EP-A 700 893、EP-A 714 700 和 DE-A 19 73 6105 的多金属氧化物成分。就这一点特别优选的是 EP-A 714 700 和 DE-A 19 73 6105 的示范实施方式。

许多这些适合所述固定床催化剂的多金属氧化物活性成分可以由通式 I 概括：



其中，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,

$X^4 =$ 一种或者多种碱金属,

$X^5 =$ 一种或者多种碱土金属,

$X^6 =$ Si、Al、Ti 和/或 Zr,

$a =$ 1~6,

$b =$ 0.2~4,

$c =$ 0.5~18,

$d =$ 0~40,

$e =$ 0~2,

$f =$ 0~4,

$g =$ 0~40, 和

$n =$ 由 I 中氧以外的元素的价数和出现次数决定的数值。

活性多金属氧化物 I 的优选实施方式是由通式 I 的以下变量定义概括的那些：

$X^1 =$ W、Nb 和/或 Cr,

$X^2 =$ Cu、Ni、Co 和/或 Fe,

$X^3 =$ Sb,

$X^4 =$ Na 和/或 K,

$X^5 =$ Ca、Sr 和/或 Ba,

$X^6 =$ Si、Al 和/或 Ti,

$a =$ 1.5~5,

$b =$ 0.5~2,

$c =$ 0.5~3,

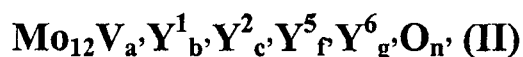
$d =$ 0~2,

$e =$ 0~0.2,

$f = 0\sim 1$, 和

$n =$ 由 I 中氧以外的元素的价数和出现次数决定的数值。

然而, 根据本发明非常特别优选的多金属氧化物 I 是通式 II 的那些:



其中

$\text{Y}^1 =$ W 和/或 Nb,

$\text{Y}^2 =$ Cu 和/或 Ni,

$\text{Y}^5 =$ Ca 和/或 Sr,

$\text{Y}^6 =$ Si 和/或 Al,

$a' = 2\sim 4$,

$b' = 1\sim 1.5$,

$c' = 1\sim 3$,

$f' = 0\sim 0.5$

$g' = 0\sim 8$, 和

$n' =$ 由 I 中氧以外的元素的价数和出现次数决定的数值。

适合本发明的多金属氧化物活性成分(I)可以以本身已知的方式获得, 例如在 DE-A 4335973 或者在 EP-A 714700 中公开的。不过, DE-A 10 261 186 的多金属氧化物活性成分也是特别合适的。

原则上, 适合用于本发明方法的固定床催化剂的多金属氧化物活性成分、特别是通式 I 的那些可以以简单方式通过由其基本组分的合适来源获得具有相应于其化学计量的组成的非常细密、优选精细分割的干燥混合物和在 $350\sim 600^\circ\text{C}$ 的温度下进行煅烧而制备。所述煅烧可以在惰性气体中或者在氧化气氛例如空气(惰性气体和氧气的混合物)中、以及在还原气氛(例如惰性气体和还原气体例如 H_2 、 NH_3 、 CO 、甲烷和/或丙烯醛的混合物或者所述还原气体本身)中进行。煅烧时间可以为数分钟至数小时, 并且通常随温度而减少。多金属氧化物活性成分 I 的基本组分的可用来源包括那些已经是氧化物的化合物和/或通过加热(至少在氧气存在下)可以转化为氧化物的那些化合物。

制备多金属氧化物成分 I 的起始化合物可以以干燥或者潮湿的形式密切混合。当以干燥形式混合它们时,所述起始化合物有利地以精细分割的粉末使用以及在混合和非必要的挤压后进行煅烧。不过,优选以潮湿形式密切混合。

这通常以水溶液和/或悬浮液形式混合所述起始化合物而实现。当所述起始材料仅为溶解形式的基本组分的来源时,以所述混合方法获得特别细密的干燥混合物。所用溶剂优选是水。然后,干燥所获得的含水组合物,该干燥过程优选在 100~150°C 的出口温度下通过喷雾干燥所述含水混合物进行。

适合用于本发明方法的固定床催化剂的多金属氧化物活性成分、特别是通式 I 的那些可以以粉末形式或者成型为特定催化剂几何形状用于本发明方法,并且该成型可以在最终煅烧之前或者之后进行。例如,非担载催化剂可以从活性成分的粉末形式或者其未煅烧的前体成分通过以下方式制得:压制成希望的催化剂几何形状(例如通过压片或者挤出),任选地添加助剂,例如石墨或者硬脂酸作为润滑剂和/或成型助剂和增强剂例如石棉、碳化硅、钛酸钾、或者玻璃的微纤维。合适的非担载催化剂几何形状的实例是实心圆柱体或者中空圆柱体,外径和长度为 2~10 mm。在中空圆柱体情况下,壁厚为 1~3 mm 是有利的。可以理解,所述非担载催化剂也可以是球形的,并且球直径可以为 2~10 mm。

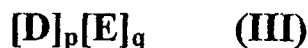
可以理解,所述粉末状活性成分或者其尚待煅烧的粉末状前体成分也可以通过施涂到预成型的情性催化剂载体上而成型。通常在合适的可旋转容器中涂覆所述载体以制备涂覆催化剂,例如 DE-A 2909671、EP-A 293859 或者 EP-A 714700 中公开的。

为了涂覆所述载体,将被涂布的粉末成分适当地被润湿,并且在施涂后再次干燥,例如通过热空气进行。施涂于所述载体上的粉末成分的涂层厚度有利地在 10~1000 μm 范围内、优选在 50~500 μm 范围内、更优选在 150~250 μm 范围内选择。

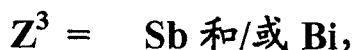
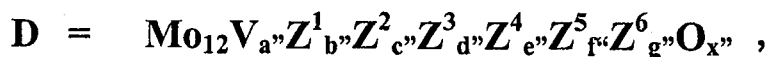
有用的载体材料是普通的多孔或者无孔的铝氧化物、二氧化硅、二氧

化钽、二氧化锆、碳化硅或者硅酸盐例如硅酸镁或者硅酸铝。所述载体可以具有规则或者不规则的形状，不过优选具有独特表面粗糙度的规则成型的载体，例如球形或者中空圆柱体。使用由滑石制成的、直径为 1~8 mm、优选 4~5 mm 的、基本上无孔的、表面粗糙的球形载体是合适的。然而，合适的载体还包括长度为 2~10 mm 并且外径为 4~10 mm 的圆柱体。根据本发明，在根据本发明适合作为载体的环情况下，壁厚通常也为 1~4 mm。根据本发明优选使用的环形载体的长度为 3~6 mm，外径为 4~8 mm，并且壁厚为 1~2 mm。根据本发明合适的载体特别地还有几何形状为 7 mm × 3 mm × 4 mm (外径 × 长度 × 内径) 的环。可以意识到将待施涂于所述载体表面的催化活性氧化物成分的细度 (fineness) 适应于所需的涂层厚度 (参见 EP-A 714 700)。

用于适合本发明方法的固定床催化剂的有利的多金属氧化物活性成分还有通式 III 的成分：



其中，变量定义如下：



$$b'' = 0.2\sim 5,$$

$$c'' = 0\sim 23,$$

$$d'' = 0\sim 50,$$

$$e'' = 0\sim 2,$$

$$f'' = 0\sim 5,$$

$$g'' = 0\sim 50,$$

$$h'' = 4\sim 30,$$

$$i'' = 0\sim 20, \text{ 和}$$

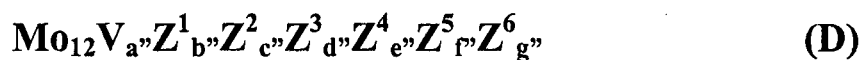
x'' , y'' = 由 III 中氧以外的元素的价数和出现次数决定的数值, 和

p , q = 非零的数, 其 p/q 比为 160:1~1:1,

并且可以通过如下方式获得: 分别预成型精细分割形式的多金属氧化物成分 E(起始成分 1)



和然后将所述预成型的固体起始成分 1 加入元素 Mo、V、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 、 Z^6 来源的精细分割的干燥混合物、或者水溶液、含水悬浮液中, 其以希望的 $p:q$ 比在化学计量 D 中包含上述元素



(起始成分 2), 干燥可能得到的含水混合物, 以及在 250~600°C 温度下干燥之前或者之后煅烧所得的干燥前体成分以得到希望的催化剂几何形状。

优选其中所述预成型的固体起始成分 1 在 < 70°C 温度下混入含水的起始成分 2 中的那些多金属氧化物活性成分 III。多金属氧化物成分 III 催化剂的制备的详细描述例如包括在 EP-A 668104、DE-A 19736105 和 DE-A 19528646 中。

关于成型, 对所述多金属氧化物活性成分 I 催化剂的描述适用于该多

金属氧化物活性成分 III 催化剂。

用于本发明方法固定床催化剂的催化剂的有利的多金属氧化物活性成分也可以是通式 IV 的多元素氧化物活性成分：



其中，变量分别定义如下：

$$A = Mo_{12}V_aX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fX^6_gO_x,$$

$$B = X^7Cu_hH_iO_y,$$

$$C = X^8Sb_jH_kO_z,$$

$$X^1 = W, Nb, Ta, Cr \text{ 和/或 } Ce, \text{ 优选 } W, Nb \text{ 和/或 } Cr,$$

$$X^2 = Cu, Ni, Co, Fe, Mn \text{ 和/或 } Zn, \text{ 优选 } Cu, Ni, Co \text{ 和/或 } Fe,$$

$$X^3 = Sb \text{ 和/或 } Bi, \text{ 优选 } Sb,$$

$$X^4 = Li, Na, K, Rb, Cs \text{ 和/或 } H, \text{ 优选 } Na \text{ 和/或 } K,$$

$$X^5 = Mg, Ca, Sr \text{ 和/或 } Ba, \text{ 优选 } Ca, Sr \text{ 和/或 } Ba,$$

$$X^6 = Si, Al, Ti \text{ 和/或 } Zr, \text{ 优选 } Si, Al \text{ 和/或 } Ti,$$

$$X^7 = Mo, W, V, Nb \text{ 和/或 } Ta, \text{ 优选 } Mo \text{ 和/或 } W,$$

$$X^8 = Cu, Ni, Zn, Co, Fe, Cd, Mn, Mg, Ca, Sr \text{ 和/或 } Ba, \text{ 优选 } Cu \text{ 和/或 } Zn, \text{ 更优选 } Cu,$$

$$a = 1\sim 8, \text{ 优选 } 2\sim 6,$$

$$b = 0.2\sim 5, \text{ 优选 } 0.5\sim 2.5$$

$$c = 0\sim 23, \text{ 优选 } 0\sim 4,$$

$$d = 0\sim 50, \text{ 优选 } 0\sim 3,$$

$$e = 0\sim 2, \text{ 优选 } 0\sim 0.3,$$

$$f = 0\sim 5, \text{ 优选 } 0\sim 2,$$

$$g = 0\sim 50, \text{ 优选 } 0\sim 20,$$

$$h = 0.3\sim 2.5, \text{ 优选 } 0.5\sim 2, \text{ 更优选 } 0.75\sim 1.5,$$

$i = 0\sim 2$, 优选 $0\sim 1$,

$j = 0.1\sim 50$, 优选 $0.2\sim 20$, 更优选 $0.2\sim 5$,

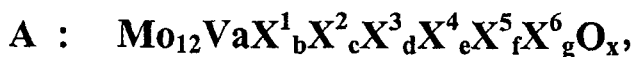
$k = 0\sim 50$, 优选 $0\sim 20$, 更优选 $0\sim 12$,

$x, y, z =$ 由 A、B、C 中氧以外的元素的价数和出现次数决定的数值,

$p, q =$ 正数,

$r = 0$ 或者正数, 优选正数, 其中 $p/(q+r)$ 比 = $20:1\sim 1:20$, 优选 $5:1\sim 1:14$, 更优选 $2:1\sim 1:8$, 以及在 r 是正数情况下, q/r 比 = $20:1\sim 1:20$, 优选 $4:1\sim 1:4$, 更优选 $2:1\sim 1:2$, 最优选 $1:1$,

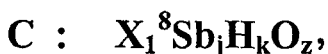
其包含以下化学组成的三维区(相) A 形式的片段 $[A]_p$:



以下化学组成的三维区(相) B 形式的片段 $[B]_q$:

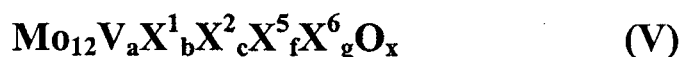


以下化学组成的三维区(相) C 形式的片段 $[C]_r$:



其中, 区 A、B 和如果存在的 C, 如同以精细分割的 A、精细分割的 B 和如果存在的精细分割的 C 的混合物那样, 相对于彼此分布, 其中所有变量在预定范围内进行选择, 前提条件是元素 Mo 占多元素氧化物活性成分 IV 中氧以外的所有元素总量的摩尔分数为 20 摩尔%~80 摩尔%, 催化活性多元素氧化物成分 IV 中存在的 Mo 与催化活性多元素氧化物成分 IV 中存在的 V 的摩尔比 Mo/V 为 $15:1\sim 1:1$, 相应的 Mo/Cu 摩尔比为 $30:1\sim 1:3$, 以及相应的 Mo/(W 和 Nb 总量)摩尔比为 $80:1\sim 1:4$.

优选的多元素氧化物活性成分 IV 是其区 A 具有在通式 V 的以下化学计量形式范围内的组成的那些:



其中

$\text{X}^1 =$ W 和/或 Nb,

$X^2 = \text{Cu 和/或 Ni,}$

$X^5 = \text{Ca 和/或 Sr,}$

$X^6 = \text{Si 和/或 Al,}$

$a = 2\sim 6,$

$b = 1\sim 2,$

$c = 1\sim 3,$

$f = 0\sim 0.75,$

$g = 0\sim 10,$ 和

$x =$ 由(V)中氧以外的元素的价数和出现次数决定的数值。

与所述多元素氧化物活性成分 V 相关使用的术语"相"是指其化学组成与其环境的化学组成不同的三维区。所述相不必是 x 射线均匀的。通常,相 A 形成连续相,其中分散有相 B 和如果存在的 C 的颗粒。

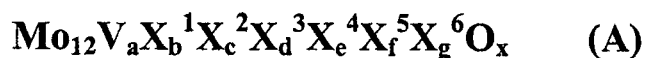
精细分割的相 B 和如果存在的 C 有利地由具有以下特点的颗粒组成,其最大直径,即通过颗粒中心并连接颗粒表面上两点的最长线为至多 $300\ \mu\text{m}$, 优选为 $0.1\sim 200\ \mu\text{m}$, 更优选为 $0.5\sim 50\ \mu\text{m}$, 最优选为 $1\sim 30\ \mu\text{m}$ 。不过,最长直径为 $10\sim 80\ \mu\text{m}$ 或者 $75\sim 125\ \mu\text{m}$ 的颗粒也是合适的。

原则上,相 A、B 和如果存在的 C 在多元素氧化物活性成分 IV 中可以是无定形和/或晶体形式。

通式 IV 的多元素氧化物活性成分以其为基础并然后被热处理以将其转化为活性成分的所述细密干燥混合物可以例如以如下文献所述的方式获得: WO 02/24327、DE-A 4405514、DE-A 4440891、DE-A 19528646、DE-A 19740493、EP-A 756894、DE-A 19815280、DE-A 19815278、EP-A 774297、DE-A 19815281、EP-A 668104 和 DE-A 19736105。

制备其热处理导致通式 IV 的多元素氧化物活性成分的细密干燥混合物的基本原则是以精细分割形式分别地或者组合在一起预成型至少一种多元素氧化物成分 B ($X_1^7\text{Cu}_h\text{H}_i\text{O}_y$) 作为起始成分 1 和如果合适的一种或者多种多元素氧化物成分 C ($X_1^8\text{Sb}_j\text{H}_k\text{O}_z$) 作为起始成分 2, 然后以所需的比例(相应于通式 IV)将起始成分 1 和如果合适的 2 与以相应于化学计量 A 的组

成包含以下多元素氧化物成分 A 的基本组分的来源的混合物密切接触:



以及任选地干燥所得的细密混合物。

所述起始成分 1 和如果合适的 2 的组分与所述包含多金属氧化物成分 A(起始成分 3)的基本组分的来源的混合物可以以干燥或者潮湿的形式进行所述密切接触。后一种情况下,只不过必须小心预成型相(晶体) B 和如果合适的 C 不会成为溶液。在含水介质中,后者通常在不过分偏离 7 的 pH 值下和在不过高的温度下得以确保。当以潮湿形式进行密切接触时,根据本发明,通常进行最终干燥以得到根据本发明待热处理(例如通过喷雾干燥)的细密干燥混合物。在以干燥形式混合的情况下,自动获得这样的干燥物料。可以理解,以精细分割形式预成型的相 B 和如果合适的 C 也可以被引入可塑性再成形的包含多金属氧化物成分 A 的基本组分的来源的混合物中,如 DE-A 10046928 所推荐的。起始成分 1 和如果合适的 2 的组分与该多元素氧化物成分 A (起始成分 3)的来源的密切接触当然也可以如 DE-A 19815281 中所述进行。

以获得所述活性成分的热处理以及所述成形可以如多金属氧化物活性成分 I~III 的描述进行。

非常一般地,多金属氧化物活性成分 I~IV 催化剂可以有利地按照 DE-A 10 325 487 或者 DE-A 10 325 488 的教导进行制备。

从应用角度而言适当的是,将丙烯醛多相催化气相部分氧化为丙烯酸的本发明方法可以在装有固定床催化剂的管束反应器中进行,例如 EP-A 700 893 或者 DE-A 4 431 949 或者 WO 03/057653、或者 WO 03/055835、或者 WO 03/059857、或者 WO 03/076373 中所述。

换句话说,最简单方式中,本发明方法中使用的固定催化剂床设置在管束反应器的均匀装填的金属管中,并使得加热介质(通常地盐熔体,一区法)围绕该金属管传送。盐熔体(加热介质)和反应气体混合物可以以简单的

并流或者逆流传送。不过,该加热介质(盐熔体)也可以以从反应器上方观察蜿蜒围绕管束传送,因此只有从整个反应器上方看存在相对反应气体混合物流动方向的并流或者逆流。加热介质(热交换介质)的体积流速通常使得热交换介质从进入反应器的入口点到从反应器出来的出口点的温度升高(由反应放热引起的)为 0~10°C,常常为 2~8°C,经常为 3~6°C。热交换介质进入管束反应器的入口温度(本文中,该温度相应于固定催化剂床的温度)通常为 220~350°C,常常为 245~285°C,或者为 245~265°C。合适的热交换介质特别是是流体加热介质。特别合适地使用诸如硝酸钾、亚硝酸钾、亚硝酸钠和/或硝酸钠的盐熔体,或者诸如钠、汞的低熔点金属的熔体以及不同金属的合金。也可以使用离子液体。

适当地,将所述反应气体混合物供至预热到所需反应温度的固定床催化剂的进料。

特别地在丙烯醛于固定催化剂床上具有所希望高(例如 ≥ 140 l(STP)/l·h,但通常 ≤ 600 l(STP)/l·h)的最终时空速率情况下,本发明的方法适当地在两区管束反应器中进行(不过,同样可以在一区管束反应器中进行)。可用于本发明目的的两区管束反应器的一种优选变体由 DE-C 2830765 公开。不过,在 DE-C 2513405、US-A 3147084、DE-A 2201528、EP-A 383224 和 DE-A 2903582 中公开的两区管束反应器也是合适的。

换句话说,在一种简单方式中,将本发明中使用的固定催化剂床设置在管束反应器的均匀装填的金属管中并使得两个基本上空间分离的加热介质(通常是盐熔体)围绕该金属管传送。特定盐浴延伸经过其上的管区段代表温度或者反应区。

例如,盐浴 A 优选围绕所述管区段(反应区 A)流动,其中进行丙烯醛的氧化转化(单程)直到达到 55~85 摩尔%的转化率,盐浴 B 优选围绕管区段(反应区 B)流动,其中进行丙烯醛的后续氧化转化(在单程中)直到达到通常至少 90 摩尔%的转化率(如果需要,反应区 A、B 之后可以跟着保持在各自温度的其他反应区)。

在特定的温度区内,盐浴可以原则上如一区法中那样传送。盐浴 B 的

入口温度通常高于盐浴 A 的温度至少 5~10°C。另外，该入口温度可以在为一区法所推荐的入口温度的温度范围内。

另外，所述两区高载荷方法可以例如按照 DE-A 19948523、EP-A 1106598 或者 DE-A 19948248 所述进行。

因此，本发明方法适合于 ≥ 70 l(STP)/l·h、 ≥ 90 l(STP)/l·h、 ≥ 110 l(STP)/l·h、 ≥ 130 l(STP)/l·h、 ≥ 180 l(STP)/l·h、 ≥ 240 l(STP)/l·h、 ≥ 300 l(STP)/l·h、但通常 ≤ 600 l(STP)/l·h 的固定催化剂床上的丙烯醛时空速率。这里(即，通常在本文的丙烯醛时空速率情况下)，在偏离本文的标准中，该时空速率以不包括所用的任何专门由惰性材料组成的区段的固定催化剂床体积为基础。

用于所述进料气体混合物的惰性气体可以由例如 ≥ 20 体积%、或者 ≥ 30 体积%、或者 ≥ 40 体积%、或者 ≥ 50 体积%、或者 ≥ 60 体积%、或者 ≥ 70 体积%、或者 ≥ 80 体积%、或者 ≥ 90 体积%、或者 ≥ 95 体积%的分子氮组成。

然而，当丙烯醛的气相部分氧化是丙烯到丙烯酸的两阶段气相部分氧化的第二反应阶段时，该惰性稀释气体常常由 5~25 或者 20 重量%的 H₂O (在第一反应阶段形成的以及任选添加的)和 70~90 体积%的 N₂ 组成。

然而，在大于 250 l(STP)/l·h 的于所述固定催化剂床上的丙烯醛时空速率下，对于本发明方法推荐使用惰性稀释气体，例如丙烷、乙烷、甲烷、丁烷、戊烷、CO₂、CO、蒸汽和/或稀有气体。不过，可以理解，这些气体也可以以甚至较低的丙烯醛时空速率使用。

本发明的丙烯醛气相部分氧化中的工作压力可以低于大气压(例如至多 0.5 bar)或者高于大气压。通常，丙烯醛气相部分氧化中工作压力的值为 1~5 bar，常常为 1~3 bar。

通常而言，本发明的丙烯醛部分氧化中的反应压力不超过 100 bar。

在本发明方法中通过所述固定催化剂床的起始反应气体混合物中的 O₂:丙烯醛摩尔比通常 ≥ 1 。通常，该比值 ≤ 3 。根据本发明，上述进料气体混合物中的 O₂:丙烯醛摩尔比常常为 1~2 或者 1~1.5。许多情况下，存在于

起始反应气体混合物中的丙烯醛:氧气:蒸汽:惰性气体的体积比(1 (STP))为1:(1~3):(0~20):(3~30)、优选 1:(1~3):(0.5~10):(7~10)下进行本发明方法。

起始反应气体混合物中的丙烯醛比例可以例如为 3 或者 6 至 15 体积%，常常为 4 或者 6 至 10 体积%，或者为 5 至 8 体积% (每种情况下基于总体积)。

为了制备该固定催化剂床，在本发明方法中可以仅使用合适的具有多金属氧化物活性成分的成形催化剂体，或者具有多金属氧化物活性成分的成形催化剂体和不具有多金属氧化物活性成分的成形体（其相对所述多相催化部分气相氧化基本上呈惰性并且由惰性材料组成）（成形稀释体）组成的基本上均匀的混合物。可用于这种惰性成形体的材料原则上是所有也适合作为适于本发明的涂覆催化剂的载体材料的那些。可用的所述材料例如是多孔或者无孔的铝氧化物、二氧化硅、二氧化钪、二氧化锆、碳化硅、硅酸盐例如硅酸镁或者硅酸铝，或者已经提及的滑石（例如 CeramTec 的滑石 C-220）。

所述惰性成形稀释体的几何形状可以原则上是所希望的。换句话说，它们可以例如是球形、多边形、实心圆柱体或者环形。根据本发明，所选的惰性成形稀释体优选是其几何形状相应于将由它们稀释的成形催化剂体的几何形状的那些。

一般而言，当所用的活性成分的化学组成在所述固定催化剂床上不发生改变时是有利的。换句话说，虽然用于单独成形催化剂体的活性成分可以是包含元素 Mo 和 V 的不同多金属氧化物的混合物，但所述相同混合物有利地必须用于该固定催化剂床的所有成形催化剂体。

在所述固定催化剂床内沿着起始反应气体混合物的流动方向，比体积（即，标准化为体积单位）活性优选通常连续地、突然地或者逐步地增加。

所述比体积活性可以例如以简单方式通过用成形稀释体均匀地稀释以均匀方式制得的基本量的成形催化剂体而降低。在特定体积的固定床中，所选成形稀释体的比例越高，活性分量（即催化剂活性）越低。

对于本发明方法，可以以简单方式使比体积活性在所述固定催化剂床

上沿着反应气体混合物的流动方向至少升高一次，例如通过以基于一种成形催化剂体的高比例惰性成形稀释体开始所述床，然后沿着流动方向连续地、或者至少一次或者多于一次突然地(例如在多个阶段中)减少该成形稀释体部分。不过，也可以升高所述比体积活性，例如通过，在成形涂覆催化剂体的恒定几何形状和活性成分类型下，增加施涂于载体上的活性成分层的厚度，或者，在具有相同几何形状但其活性成分的重量比例不同的涂覆催化剂的混合物中，增加活性成分的重量比例更高的成形催化剂体的比例。作为选择，所述活性成分本身也可以通过在制备活性成分的过程中例如将惰性稀释材料例如高温烧成的二氧化硅引入待煅烧的起始化合物的干燥混合物中而稀释。不同添加量的稀释材料自动导致不同的活性。添加的稀释材料越多，所得活性就越低。例如通过适当地改变非担载催化剂和涂覆催化剂(具有相同的活性成分)的混合物中的混合比，也可以达到类似效果。可以理解，所述变换方案也可以组合使用。

当然，具有化学上不同的活性成分以及由于这种不同组成而引起的不同活性的催化剂的混合物也可以用于该固定催化剂床。此外，可以用惰性稀释体稀释这些混合物。

具有活性成分的固定催化剂床的区段的上游和/或下游可以设置专门由惰性材料(例如只有成形稀释体)(本文中，除非另有说明，这些从术语的角度包括在所述固定催化剂床中)组成的床。同样可以使得这些达到所述固定催化剂床的温度。用于惰性床的成形稀释体可以具有与用于具有活性成分的固定催化剂床区段的成形催化剂体相同的几何形状。不过，用于惰性床的成形稀释体的几何形状也可以不同于所述成形催化剂体的上述几何形状(例如，球形而非环形)。

常常，用于所述惰性床的成形体具有的 $7\text{ mm} \times 7\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ (外径 \times 长度 \times 内径)环形几何形状，或者直径 $d = 4\text{--}5\text{ mm}$ 的球形几何形状。

许多情况下，在本发明方法中沿着反应气体混合物的流动方向按照如下方式构造所述具有活性成分的固定催化剂床的区段。

首先，对于分别为具有活性成分的固定催化剂床区段的总长度的

10~60%、优选 10~50%、更优选 20~40%、最优选 25~35% (即, 例如对于长度 0.70~1.50 m、优选 0.90~1.20 m) 的长度为成形催化剂体和成形稀释体 (两者优选具有基本上相同的几何形状) 的一种均匀混合物或者两种相继的均匀混合物 (具有降低的稀释度), 其中成形稀释体的重量比例 (成形催化剂体和成形稀释体的物质密度通常只有微小差别) 通常为 10~50 重量%, 优选为 20~45 重量%, 更优选为 25~35 重量%。于是该第一区的下游常常有利地设置只稀释到较低程度 (与第一区中的相比) 的成形催化剂体的床, 或者最优选另外已经用于第一区中的相同成形催化剂体的单独床, 直到具有活性成分的固定催化剂床区段的长度末端 (即, 例如达 2.00~3.00 m, 优选 2.50~3.00 m)。

当在所述固定催化剂床中使用的成形催化剂体是涂覆催化剂环或者涂覆催化剂球 (特别是那些在本文中优选列出的) 时, 上述是特别适用。为了上述构造目的, 在本发明方法中, 所述成形催化剂体或者其载体环以及所述成形稀释体有利地具有 7 mm×3 mm×4 mm (外径×长度×内径) 的大体上环形几何形状。

当在该固定催化剂床的末端不使用惰性成形稀释体而使用其活性成分含量低于所述成形涂覆催化剂体的活性成分含量 2~15 重量%的成形涂覆催化剂体时, 上述也是适用的。

其长度基于所述固定催化剂床的总长度适当地为 5~20% 的纯惰性材料床通常在反应气体混合物的流动方向上开始该固定催化剂床。其通常被用作反应气体混合物的加热区。

通常, 管束反应器中的催化剂管是由铁素体钢制造的, 并且通常具有 1~3 mm 的壁厚。它们的内径通常 (均匀地) 为 20~30 mm, 常常为 21~26 mm。从应用角度看适当地, 所述管束容器中容纳的催化剂管数为至少 5000, 优选为至少 10 000。常常, 所述反应容器中容纳的催化剂管数为 15 000~30 000。具有 40 000 以上的催化剂管数的管束反应器一般是例外的。在该容器内, 催化剂管通常以均匀分布的方式排列, 适当地选择该分布以使得紧邻催化剂管的中心内轴的距离 (称为催化剂管间距) 为 35~45 mm

(例如参见 EP-B 468290)。

在本发明方法中，反应气体混合物在所述固定催化剂床(这里不包括纯惰性区段)上的时空速率通常为 1000~10 000 l(STP)/l·h，一般为 1000~5000 l(STP)/l·h，常常为 1500~4000 l(STP)/l·h。

当实施本发明方法时，新鲜的固定催化剂床在经调节后通常如此运行：在确定反应气体混合物的组成和确定反应气体混合物在所述固定催化剂床上的时空速率后，调节所述固定催化剂床的温度(或者所述加热介质进入管束反应器的加热区的入口温度)以使得在反应气体混合物单程通过该固定催化剂床中丙烯醛的转化率 C^{acr} 为至少 90 摩尔%。当使用有利的催化剂时， C^{acr} 的值 ≥ 92 摩尔%、或者 ≥ 94 摩尔%、或者 ≥ 96 摩尔%、或者 ≥ 98 摩尔%、常常甚至 ≥ 99 摩尔%和更高也是可以的。

当连续进行丙烯醛多相催化部分氧化为丙烯酸时，所述起始反应气体混合物的组成和起始反应气体混合物在所述固定催化剂床上的时空速率基本上保持恒定(如果需要，将该时空速率适应于波动的市场需求)。随着时间所述固定催化剂床活性的下降通常在这些生产条件下通过有时(同样通常基本上保持所述加热介质的流速)升高该固定催化剂床的温度(该加热介质进入管束反应器温度区的入口温度)得到抵抗，从而保持将在单程通过所述反应气体混合物中丙烯醛的转化率处于希望的目标范围内(即该值 ≥ 90 摩尔%，或者 ≥ 92 摩尔%，或者 ≥ 94 摩尔%，或者 ≥ 96 摩尔%，或者 ≥ 98 摩尔%，或者 ≥ 99 摩尔%)。不过，这样的过程伴随有本文开头所述的缺点。

因此，根据本发明有利的是，该过程在已经采用的固定催化剂床的温度升高恒定地 $\geq 10^{\circ}\text{C}$ 或者 $\geq 8^{\circ}\text{C}$ (基于预先设定的该固定催化剂床的温度)之前至少一次中断所述气相部分氧化，从而将无丙烯醛的包含分子氧、惰性气体和非必要的蒸汽以及非必要的 CO 的氧化气体混合物 G(例如由分子氧、惰性气体和非必要的蒸汽构成)在 $200\sim 450^{\circ}\text{C}$ 的固定催化剂床温度下通过所述固定催化剂床。然后，继续进行所述部分氧化，同时基本上保持所述工艺条件(优选逐渐恢复所述固定催化剂床上的丙烯醛时空速率，如

同新鲜固定催化剂床中的情况，例如 DE-A 10337788 所述），以及调节所述固定催化剂床的温度以使得丙烯醛转化率达到希望的目标值。通常，对于相同转化率而言，该温度值比中断所述部分氧化和用气体混合物 G 进行本发明处理之前的固定催化剂床的温度略低。从固定催化剂床的该温度值开始，继续进行所述部分氧化，同时基本上保持其余的条件，以及此外随着时间固定催化剂床活性的下降适当地通过有时升高固定催化剂床的温度而进行抵抗。在已经运行的固定催化剂床的温度升高恒定地 $\geq 10^{\circ}\text{C}$ 或者 $\geq 8^{\circ}\text{C}$ 之前，根据本发明，至少一次中断所述部分氧化，从而以本发明方式将气体混合物 G 通过该固定催化剂床。之后，根据本发明有利的是，如上所述再次启动所述部分氧化等等。

措词“在固定催化剂床的实施温度升高恒定地 $\geq 10^{\circ}\text{C}$ 或者 $\geq 8^{\circ}\text{C}$ (通常 $\geq X^{\circ}\text{C}$) 之前”考虑到在工业规模上固定催化剂床的温度会由于多种原因而产生一定偏离。在此情况下，对时间作出固定催化剂床的温度的实际分布曲线，并通过由 Legendre 和 Gauss 开发的最小二乘法画出通过测量点的拟合曲线。当在该拟合曲线上获得 $\geq 10^{\circ}\text{C}$ 或者 $\geq 8^{\circ}\text{C}$ (通常 $\geq X^{\circ}\text{C}$) 的温度升高时，那么满足特征“恒定地”。

令人惊讶地，在丙烯醛多相催化气相部分氧化为丙烯酸的过程中，本发明方法的热点膨胀强度具有比现有技术方法更有利的行为。因此，一方面，本发明方法能够实现反应器中的固定催化剂床在其不得被部分或者完全更换之前更长的运转时间。另一方面，所达到的丙烯醛转化率（随时间积分的）升高，并且丙烯酸形成的选择性同样得到提高，因为本发明方法中热点的位置通常沿着反应气体混合物进入固定催化剂床的入口点方向随时间而移动。因此，所述热点在反应气体混合物中逐渐移动到其中丙烯酸含量仍不非常显著的区域中。这可降低已经形成的丙烯酸在热点温度影响下进行部分不希望的完全燃烧的可能性。在本发明方法中可以测定管束反应器中的热点温度，例如通过热管，如 EP-A 873 783、WO 03-076373 和 EP-A 1 270 065 中所述。管束反应器内的所述热管数适当地为 4~20。有利的是，在管束内部将它们以均匀分布的方式排列。

常常, 在本发明方法中升高所述固定催化剂床温度使得反应气体混合物单程固定催化剂床的丙烯醛转化率不低于 90 摩尔%, 或者 92 摩尔%, 或者 94 摩尔%, 或者 96 摩尔%, 或者 98 摩尔%, 或者 99 摩尔%。换句话说, 在所述部分氧化达到 7500 或者 7000 的运行小时之前、一般在 6000 的运行小时之前、许多情况下在 5000 或者 4000 的运行小时之前通常至少一次升高所述固定催化剂床温度。

最后应该强调的是, 当使用特别有利的催化剂时(例如本文所推荐的), 优选在本发明方法中随着时间升高所述固定催化剂床温度(一般基本上连续地以及)以使得所述产物气体混合物中的丙烯醛含量不超过 1500 ppm 重量, 优选 600 ppm 重量, 更优选 350 ppm 重量。这考虑到丙烯醛会对用于从所述部分氧化的产物气体混合物中除去丙烯酸的工艺产生破坏性影响, 因为其可促进丙烯酸的聚合趋势(参见 EP-A 1 041 062)。此外, 所述产物气体混合物中的残留氧气通常应当为至少 1 体积%, 优选为至少 2 体积%, 更优选为至少 3 体积%。

当在固定催化剂床上的丙烯醛时空速率 ≥ 110 l(STP)/l·h、或者 ≥ 120 l(STP)/l·h、或者 ≥ 130 l(STP)/l·h 情况下运行时, 本发明方法是特别有利的。通常, 设计新装填的固定催化剂床以使得, 如 EP-A 990636 和 EP-A 1106598 所述, 热点发展及其温度敏感性都非常低。此外, 在第一次投入运行情况下和进行本发明方法后再次投入运行情况下, 有利地最初使得所述固定催化剂床上的丙烯醛时空速率维持在 ≤ 100 l(STP)/l·h 直到建立稳定的运行状态。

实施例

A) 所用催化剂的制备

1. 制备起始成分 1 和 2 中用于煅烧的旋转管式炉的一般描述

本文附图 1 表示旋转管式炉的示意图。以下参考编号涉及图 1。

旋转管式炉的主要元件是旋转管(1)。其为 4000 mm 长, 内径为 700 mm。其由 1.4893 不锈钢制得, 壁厚为 10 mm。

在该旋转管式炉的内壁上安装提升矛,其高度为5 cm,长度为23.5 cm。它们主要用于在旋转管式炉中提升待热处理的材料的目的是,从而使之混合。

在该旋转管式炉的一个相同高度上分别安装四个提升矛(四元件),等距地围绕圆周(分别相隔90°)。沿着该旋转管式炉设置八个所述四元件(分别相距23.5 cm)。两个相邻四元件的提升矛在圆周上彼此偏置。在旋转管式炉的开头和结尾(第一和最后23.5 cm)没有提升矛。

该旋转管在立方体(2)中自由旋转,该立方体具有四个电加热的(电阻加热)的在该旋转管纵向上是相继的并且等长度的加热区,每个都封住该旋转管式炉的圆周围。每个加热区可以将合适的旋转管区段加热到室温和850°C之间的温度。每个加热区的最大热输出功率为30 kW。电加热区和旋转管外表面之间的距离约为10 cm。在开头和结尾,该旋转管伸出该立方体约30 cm。

转速可以在0和3转/分钟之间可变地调节。该旋转管可以向左或者向右旋转。在向右旋转情况下,物料保持在该旋转管中;在向左旋转情况下,物料从入口(3)输送到出口(4)。该旋转管相对水平面的倾角可以在0°和2°之间可变地调节。在间歇式运行中,实际上该倾角是0°。在连续式运行中,该旋转管的最低点在物料出口。通过关闭电加热区并打开通风机(5)可以快速冷却该旋转管。这通过该立方体底边的孔(6)吸入环境空气,并将其传送通过盖上具有可变调节的开孔的三个口盖(7)。

物料入口通过旋转式星形进料器进行控制(质量控制)。物料出口,如上所述,通过该旋转管的旋转方向进行控制。

在间歇式运行该旋转管情况下,可以热处理250~500 kg的物料量。该量通常只设置在旋转管的加热区段。

从位于该旋转管中心轴的矛(8)开始,总共三个热元件(9)以间隔800 mm垂直导入物料中。它们能够测定物料的温度。本文中,物料温度是指三个热元件温度的算术平均值。根据本发明,该旋转管中物料内的两个测量温度的最大偏差适当地小于30°C,优选小于20°C,更优选小于10°C,最优选小于5或者3°C。

气流可以通过该旋转管，由此可以调节煅烧气氛或者通常地物料热处理的气氛。

加热器(10)可以将供入旋转管的气流在其进入旋转管之前加热到理想温度(例如加热到旋转管中物料所需要的温度)。该加热器的最大输出功率为 $1 \times 50 \text{ kW} + 1 \times 30 \text{ kW}$ 。原则上，加热器(10)例如可以是间接热交换器。所述加热器(10)原则上也可以用作冷却器。不过，通常是电加热器，其中气流通过电加热的金属线(适当地，97D/80 CSN 流动加热器，来自 C. Schniewindt KG, 58805 Neuerade, 德国)。

原则上，旋转管装置可以部分或者完全地使气流再循环通过该旋转管。为此目的所需的再循环管线以移动方式在旋转管入口和旋转管出口处使用滚珠轴承或者石墨压力密封件连接该旋转管。用惰性气体(例如氮气)(载气)冲洗这些连接。两个冲洗流(11)在旋转管的入口和旋转管的出口处补充通过该旋转管的气流。适当地，该旋转管在其开头和结尾收缩，并分别伸出进入导向其和远离其的再循环管线的管中。

通过该旋转管的气流出口的下游安装有旋风器(12)，用以除去气流夹带的固体颗粒(离心分离器通过离心力和重力相互作用分离悬浮在气相中的固体颗粒；螺旋转动的气流的离心力可加速悬浮颗粒的沉降)。

循环气流(24)(气体循环)通过循环气体压缩机(13)(通风机)输送，该压缩机在旋风器方向吸气并在另一方向上施力。正好该循环气体压缩机的下游，气体压力通常大于一大气压。在该循环气体压缩机的下游设置循环气体出口(循环气体可以通过调节阀(14)排出)。设置于出口下游的隔板(截面减少约3倍，减压机)(15)有助于所述气体排出。

可以通过调节阀控制旋转管出口下游的压力。联合在旋转管出口的下流安装的压力传感器(16)、朝着所述调节阀吸气的废气压缩机(17)(通风机)、循环气体压缩机(13)和新鲜气体供料实现该作用。相对于外压，可以设定(正好)在旋转管出口下游的压力，例如至多高+1.0 mbar 以及例如至多低-1.2 mbar。换句话说，当其离开该旋转管时，流过旋转管的气流压力可以低于该旋转管的环境压力。

当不希望至少部分再循环所述通过旋转管的气流时，则由三通阀原理(26)实现旋风器(12)和循环气体压缩机(13)之间的连接，并且将所述气流直接通入废气净化装置(23)。在此情况下，同样由三通阀原理实现连接至位于循环气体压缩机下游的废气净化装置。当气流主要由空气组成时，在此情况下由循环气体压缩机(13)吸气(27)。由三通阀原理实现连接至该旋风器。在此情况下，优选通过该旋转管吸入气流，以使得旋转管内压力小于环境压力。

在连续运行旋转管式炉装置情况下，旋转管出口下游的压力有利地设定低于外压-0.2 mbar。在间歇式运行旋转管装置情况下，旋转管出口下游的压力有利地设定低于外压-0.8 mbar。略微降低的压力用于防止环境空气被来自旋转管式炉的气体混合物污染的目的。

在所述循环气体压缩机和旋风器之间设置传感器(18)，其例如测定循环气体中的氨含量和氧气含量。优选由光学测量原理运行氨传感器(某一波长的吸收成比例与气体的氨含量相关)，并适当为在来自 Perkin & Elmer 的 MCS 100 设备上进行。氧气传感器基于氧气的顺磁性，并适当为来自西门子 Oximat MAT SF 7MB1010-2CA01-1AA1-Z 型的 Oximat 进行。

在隔板(15)和加热器(10)之间，可以将诸如空气、氮气、氨气或者其他气体的气体计量入实际上已被再循环的循环气体部分(19)。常常，将基本负载氮气计量入(20)中。单独的氮气/空气分流器(21)被用来对氧气传感器的测量作出反应。

排出的循环气体部分(22) (废气)常常包含诸如 NO_x 、乙酸、 NH_3 等气体，它们并非完全安全的，因为这个原因通常在废气净化装置(23)中将其除去。

为此，通常最初将所述废气通过洗涤塔，特别是不含内部构件的塔，其包括在其出口上游的分离规整填充物；废气和含水喷雾以逆流和并流传送(2个喷嘴具有相反的喷射方向)。

从洗涤塔出来，将废气通入包含细粉尘过滤器(通常是一系列袋式过滤器)的装置，从其内部排出透过的废气。最后，在马弗炉中焚烧。

使用 KURZ Instruments, Inc., Monterey (USA) 的 455 Jr 型传感器(28) 进行测量, 并控制供入旋转管并且不同于所述载气的气流流速(测量原理: 用等温风力计测量热对流的质量流量测试)。

在连续运行情况下, 将物料和气相逆流通过旋转管式炉。

在该实施例中, 氮气一直是指纯度 > 99 体积% 的氮气。

2. 具有化学计量 $\text{Cu}_1\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_4$ 的起始成分 1 (相 B) 的制备

将 98 升 25 重量% 的 NH_3 水溶液加入 603 升水中。然后, 将 100 kg 水合乙酸铜(II)(含量: 40.0 重量% 的 CuO)溶于该含水混合物中, 得到澄清、深蓝色的水溶液 1, 其含有 3.9 重量% 的 Cu 并为室温。

独立于溶液 1, 将 620 升水加热到 40°C 。搅拌下, 在 20 分钟内, 将 27.4 kg 四水合七钼酸铵(81.5 重量% 的 MoO_3)溶于其中, 同时保持 40°C 。然后加入 40.4 kg 七水合仲钨酸铵(88.9 重量% 的 WO_3), 并且在加热到 90°C 后, 在此温度下, 于 45 分钟内搅拌溶解。得到澄清的桔黄色水溶液 2。

然后, 在 90°C 下, 将水溶液 1 搅拌入溶液 2 中, 在此过程中, 整个混合物的温度不下降低于 80°C 。在 80°C 下搅拌所得的含水悬浮液 30 分钟。之后进行喷雾干燥, 使用来自 Niro-Atomizer (Copenhagen) 的 S-50-N/R 喷雾干燥器(气体入口温度: 315°C , 气体出口温度: 110°C , 并流)。喷雾粉末的颗粒直径为 2~50 μm 。

将以此方式得到的 100 kg 浅绿色喷雾粉末计量入来自 AMK (Aachener Misch- und Knetmaschinen Fabrik) 的 VIU 160 捏合机 (Sigma 浆叶) 中, 并在加入 8 升水的条件下进行捏合(停留时间: 30 分钟, 温度: $40\sim 50^\circ\text{C}$)。之后, 将该捏合的物料排空至挤出机中, 并通过挤出机(来自 Bonnot Company (Ohio), 型号: G 103-10/D7A-572K (6" Extruder W/Packer))使其成形为挤出物(长度: 1-10 cm; 直径: 6 mm)。在带式干燥器上, 将该挤出物在 120°C 温度(物料温度)下干燥 1 小时。然后以如下方式在"1."所述的旋转管式炉中对干燥挤出物进行热处理(煅烧):

- 连续进行热处理, 物料输入量为 50 kg/h 的挤出物;

- 旋转管相对水平面的倾角为 2° ;
- 相对物料逆流地, 将 $75 \text{ m}^3 \text{ (STP)/h}$ 的空气流通过旋转管, 并在 25°C 下由总共 $(2 \times 25) 50 \text{ m}^3 \text{ (STP)/h}$ 的载气补充;
- 旋转管出口下游的压力低于外压 0.8 mbar ;
- 该旋转管以 1.5 转/分钟 向左旋转;
- 不使用循环气体法;
- 在挤出物第一次通过旋转管的过程中, 旋转管外壁的温度设定为 340°C ; 将空气流在 $20\sim 30^\circ\text{C}$ 的温度下通入该旋转管;
- 然后, 挤出物以相同出料速率并在相同条件下通过该旋转管, 除了以下不同之处:
- 旋转管壁的温度设定为 790°C ;
- 将空气流供入加热到 400°C 温度的旋转管中。

然后, 将红褐色的挤出物在来自 Hosokawa-Alpine (Augsburg) 的 BQ 500 Biplex 错流分级磨机上研磨成平均粒径为 $3\sim 5 \mu\text{m}$ 。以此方式获得的起始成分 1 的 BET 表面积 $\leq 1 \text{ m}^2/\text{g}$ 。用 X 射线衍射确定以下相:

1. 具有黑钨矿构造的 $\text{CuMoO}_4\text{-III}$;
2. HT 钼酸铜。

3. 具有化学计量 CuSb_2O_6 的起始成分 2 (相 C) 的制备

52 kg 三氧化锑(99.9 重量% Sb_2O_3)搅拌悬浮于 216 升水中(25°C)。将所得的含水悬浮液加热到 80°C 。然后继续搅拌, 同时保持 80°C 达 20 分钟。然后, 在一小时内加入 40 kg 30 重量%的过氧化氢水溶液, 在此过程中保持 80°C 。在保持该温度的同时, 继续搅拌 1.5 小时。然后在 60°C 下加入 20 升水, 得到含水悬浮液 1。在 70°C 温度下, 将 618.3 kg 氨乙酸根合铜(II)水溶液(在 618.3 kg 溶液中 75 升 25 重量%氨水溶液和以每 kg 溶液计 60.8 g 乙酸铜)搅拌加入该溶液中。然后将该混合物加热到 95°C , 并在该温度下继续搅拌 30 分钟。然后另加入在 70°C 下的 50 升水, 并将该混合物加热到 80°C 。

最后，喷雾干燥该含水悬浮液(来自 Niro-Atomizer (Copenhagen)的 S-50-N/R 喷雾干燥器，气体入口温度 360°C，气体出口温度 110°C，并流)。喷雾粉末的粒径为 2~50 μm 。

将以此方式得到的 75 kg 喷雾粉末计量入来自 AMK (Aachener Misch- und Knetmaschinen Fabrik)的 VIU 160 捏合机 (Sigma 浆叶)中，在加入 12 升水的条件下进行捏合(停留时间：30 分钟，温度：40~50°C)。之后，该捏合的物料排空至挤出机(与相 B 制备中相同的挤出机)中，并用该挤出机成形为挤出物(长度：1-10 cm；直径：6 mm)。在带式干燥器上，将该挤出物在 120°C 温度(物料温度)下干燥 1 小时。

以如下方式在"1."所述的旋转管式炉中对以此方式获得的 250 kg 挤出物进行热处理(煅烧)：

- 间歇进行热处理，物料量为 250 kg；
- 旋转管相对水平面的倾角 $\approx 0^\circ$ ；
- 该旋转管以 1.5 转/分钟向右旋转；
- 将 205 m^3 (STP)/h 气流通过该旋转管；开始热处理时，由 180 m^3 (STP)/h 空气和 1 \times 25 m^3 (STP)/h 的 N_2 作为载气组成；离开旋转管的气流由另外的 1 \times 25 m^3 (STP)/h 的 N_2 补充；将所述全部料流的 22~25 体积%再循环进入旋转管，其余的被排出；排出量由载气补充，其余的由新鲜空气补充；
- 将气流在 25°C 下供入转管中；
- 旋转管出口下游的压力低于外压(大气压)0.5 mbar；
- 首先将物料温度在 1.5 小时内从 25°C 线性升高到 250°C；然后将物料温度在 2 小时内从 250°C 线性升高到 300°C，并保持该温度达 2 小时；然后将物料温度在 3 小时内从 300°C 线性升高到 405°C，接着保持该温度达 2 小时；然后关闭加热区，通过吸入空气启动旋转管的快速冷却而在 1 小时内将物料温度降低至低于 100°C 的温度，最后冷却到环境温度。

所得的粉末状起始成分 2 的 BET 比表面积为 0.6 m^2/g ，组成为

CuSb_2O_6 。所得粉末的粉末 x 射线图基本上表示出 CuSb_2O_6 的折射角 (JCPDS-ICDD 索引的参照图谱 17-0284)。

4. 具有化学计量 $\text{Mo}_{12}\text{V}_{3.35}\text{W}_{1.38}$ 的起始成分 3 的制备

在 25°C 搅拌下最初向搅拌罐供入 900 升水。然后, 加入 122.4 kg 四水合七钼酸铵 (81.5 重量% MoO_3), 并在搅拌下将该混合物加热到 90°C 。将最初 22.7 kg of 偏钒酸铵和最后 20.0 kg 七水合仲钨酸铵 (88.9 重量% WO_3) 搅拌加入, 同时保持 90°C 。在 90°C 下总共 80 分钟的搅拌得到澄清的橙色溶液。将其冷却到 80°C 。同时保持 80°C , 将最初 18.8 kg 乙酸 (≈ 100 重量%, 冰醋酸) 和然后 24 升 25 重量% 氨水溶液搅拌加入。

该溶液保持澄清并且是橙色的, 并用来自 Niro-Atomizer (Copenhagen) 的 S-50-N/R 喷雾干燥器进行喷雾干燥(气体入口温度: 260°C , 气体出口温度: 110°C , 并流)。所得喷雾粉末形成起始成分 3, 粒径为 $2\sim 50\ \mu\text{m}$ 。

5. 待热处理的并具有化学计量 $(\text{Mo}_{12}\text{V}_{3.46}\text{W}_{1.39})_{0.87} (\text{CuMo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_4)_{0.4} (\text{CuSb}_2\text{O}_6)_{0.4}$ 的干燥成分的制备

在来自 AMK (Aachener Misch- und Knetmaschinen Fabrik) 具有两个 Sigma 浆叶的 VIU 160 槽式捏合机中, 最初供入 75 kg 起始成分 3、5.2 升水和 6.9 kg 乙酸(100 重量%冰醋酸), 并捏合 22 分钟。然后, 加入 3.1 kg 起始成分 1 和 4.7 kg 起始成分 2, 并另外捏合 8 分钟($T \approx 40\sim 50^\circ\text{C}$)。

之后, 将捏合的物料排空至挤出机中(与相 B 制备中相同的挤出机), 并用该挤出机使其成形为挤出物(长度为 $1\sim 10\ \text{cm}$, 直径 $6\ \text{mm}$)。然后在带式干燥机上在 120°C 温度(物料温度)将这些干燥 1 小时。

然后以如下方式在"1."所述的旋转管式炉中对 306 kg 干燥挤出物进行热处理:

- 间歇式进行热处理, 物料量为 306 kg;

- 旋转管相对水平面的倾角为 $\approx 0^\circ$;
- 该旋转管以 1.5 转/分钟向右旋转;
- 最初, 将物料温度在 2 小时内从 25°C 基本上线性升高到 100°C ; 在此期间, 将 205 m^3 (STP)/h (实质上) 氮气流通过旋转管。在稳定状态(置换了起初存在的空气之后)下, 具有以下组成:

110 m^3 (STP)/h 基本负载氮气(20),

25 m^3 (STP)/h 载气氮气(11), 和

70 m^3 (STP)/h 再循环的循环气体(19)。

将载气氮气在 25°C 温度下供入。将两种其他氮气流混合物供入该旋转管, 分别在该物料分别处于旋转管中的温度下进行。

- 然后, 将该物料温度以 $0.7^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率从 100°C 升高到 320°C ; 直到达到 300°C 的物料温度, 将 205 m^3 (STP)/h 的气流通过该旋转管, 并具有以下组成:

110 m^3 (STP)/h 由基本负载氮气(20)和旋转管中释放的气体组成,

25 m^3 (STP)/h 载气氮气(11), 和

70 m^3 (STP)/h 再循环的循环气体(19)。

将载气氮气在 25°C 温度下供入。将两种其他氮气流混合物供入该旋转管, 分别在该物料分别处于旋转管中的温度下进行。

从超过 160°C 的物料温度到达到 300°C 的物料温度, 使得在对物料整个热处理过程中释放的氮气总量 M^A 的 40 摩尔%从物料中释放出来。

- 达到 320°C 物料温度时, 将供入旋转管的气流的氧气含量从 0 体积% 升高到 1.5 体积%, 在随后的 4 小时中保持此含量。

同时, 将加热该旋转管的四个加热区的温度降低 5°C (达到 325°C), 并因此在此后的 4 小时中保持。

在该物料温度降回至 325°C 之前所述物料温度经过高于 325°C 的温度最大值, 其不超过 340°C 。

在这 4 小时期间, 通过旋转管的 205 m^3 (STP)/h 气流的组成改变如下:

95 m^3 (STP)/h 由基本负载氮气(20)和旋转管中释放的气体组成;

25 m^3 (STP)/h 载气氮气(11);

70 m^3 (STP)/h 再循环的循环气体; 和

15 m^3 (STP)/h 通过分流器(21)的空气。

在 25°C 温度下供入所述载气氮气。

将其他气流的混合物分别在该物料分别在旋转管中的温度下供入该旋转管。

从超过 300°C 的物料温度直到经过 4 小时, 在对物料在整个热处理过程中释放的氨气总量 M^A 的 55 摩尔%从物料中释放出来(因此, 在经过 4 小时前, 氨气量 M^A 总共 40 摩尔% + 55 摩尔% = 95 摩尔%被释放)。当经过 4 小时时, 将物料温度以 $0.85^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率在约 1.5 小时内升高到 400°C 。

然后, 保持该温度达 30 分钟。

在该时间内供入旋转管的 205 m^3 (STP)/h 气流的组成如下:

95 m^3 (STP)/h 由基本负载氮气(20)和旋转管中释放的气体组成;

15 m^3 (STP)/h 空气(分流器(21));

25 m^3 (STP)/h 载气氮气(11); 和

70 m^3 (STP)/h 再循环的循环气体。

在 25°C 温度下供入所述载气氮气。将其他气流的混合物分别在该物料分别在旋转管中的温度下供入该旋转管。

降低物料温度终止煅烧; 为此, 关闭加热区, 通过吸入空气开启旋转管的快速冷却, 并在 2 小时内将物料温度降低到低于 100°C 的温度, 最后冷却到环境温度;

随着关闭加热区, 供入旋转管的 205 m^3 (STP)/h 气流的组成改变为以下混合物:

110 m^3 (STP)/h 由基本负载氮气(20)和旋转管中释放的气体组成;

0 m^3 (STP)/h 的空气(分流器(21));

25 m³ (STP)/h 载气氮气(11); 和
70 m³ (STP)/h 再循环的循环气体。

在 25°C 温度下将该气流供入旋转管中。

- 在整个热处理过程中, 该旋转管出口下游(紧接着的)的压力低于外压 0.2 mbar。

6. 多金属氧化物活性成分的成型

使用 BQ 500 Biplex 错流分级磨机(Hosokawa-Alpine Augsburg)将 "5." 中所得的催化活性物料研磨成精细分割的粉末, 将 50% 的粉末颗粒通过筛网尺寸为 1~10 μm 的筛具, 最大尺寸大于 50 μm 的颗粒比例小于 1%。

使用该研磨粉末作为 EP-B 714700 的 S1 用以涂覆环形载体(外径 7 mm, 长度 3 mm, 内径 4 mm, 来自 CeramTec 的型号 C220 的滑石, 表面粗糙度 Rz 为 45 μm)。粘结剂是 75 重量%水和 25 重量%甘油的水溶液。

不过, 与上述实施例 S1 对照, 所得涂覆催化剂所选择的活性成分比例为 20 重量% (基于载体和活性成分的总重量)。成比例地调节粉末和粘结剂的比值。

图 2 表示 M^A 百分数对物料温度(°C)的函数。图 3 表示热处理中的气氮 A 的氮浓度 (体积%) 对物料温度 (°C) 的函数。

B) 部分氧化的实施

I. 一般工艺条件的描述

所用的热交换介质:	由 60 重量%硝酸钾和 40 重量%亚硝酸钠组成的盐熔体
催化剂管的材料:	铁素体钢
催化剂管的尺寸:	长度 3200 mm; 内径 25 mm; 外径 30 mm (壁厚: 2.5 mm)
管束中的催化剂管数:	25 500

反应器: 直径 6800 mm 的圆柱形容器; 环形排列的具有自由中心空间的管束。

中心自由空间的直径: 1000 mm。最外催化剂管与容器壁的距离: 150 mm。在管束中均匀的催化剂管分布 (每个催化剂管有 6 个等距相邻的管)。

催化剂管间距: 38 mm。

由其末端将催化剂管固定和密封在厚度 125 mm 的催化剂管板中, 并使其孔口分别开向在上端或者下端连接至所述容器的排风罩。

向管束供应热交换介质:

在催化剂管板之间沿纵向相继安装的三个转向板(厚度分别为 10 mm)将所述管束分成 4 个等距(各 730 mm)的纵向区段(区)。

最上和最下的转向板为环形几何形状, 内环直径为 1000 mm, 并且外环直径在密封下延伸至容器壁。催化剂管不固定和密封至转向板。而且, 留下缝宽 < 0.5 mm 的缝隙使得一个区内盐熔体的横向流速基本上是恒定的。

中间转向板是圆形的, 并延伸至管束最外面的催化剂管。

由两个盐泵实现盐熔体的再循环, 每个泵供应该管束的一纵向半部。

所述泵将盐熔体压入围绕反应器夹套设置在底部的环形通道, 并将该盐熔体分布在容器周围。该盐熔体通过反应器夹套中的窗口到达最低纵向区段中的管束。然后该盐熔体如转向板所示按以下顺序从容器上方观察以实质上蜿蜒的方式从底部到顶部流动:

- 从外向内,
- 从内向外,
- 从外向内,
- 从内向外。

盐熔体在围绕反应器夹套安装在顶部的环形通道中通过围绕容器周围安装在最上部纵向区段的窗口收集, 冷却到初始入口温度后, 通过泵将所述盐

熔体压回到较低的环形通道中。

在运行时间内，起始反应气体混合物的组成在以下范围内：

4~6 体积%的丙烯醛，

5~8 体积%的 O₂，

1.2~2.5 体积%的 CO_x，

6~10 体积%的 H₂O，和

至少 75 体积%的 N₂。

反应器进料： 从反应器上方观察盐熔体和反应气体混合物逆流传送。盐熔体从底部进入，反应气体混合物从顶部进入。开始时(在完成对固定催化剂床的调节时)盐熔体的入口温度约为 265°C。开始时盐熔体的相关出口温度约为 267°C。

泵输出量为 6200 m³ 盐熔体/小时。

所述起始反应气体混合物在 240°C 温度下供入该反应器。

固定催化剂床

的丙烯醛负载量： 95~110 l(STP)/l·h

装有固定催化剂床

的催化剂管

(从顶部到底部)为： 区 A:

20 cm 几何形状 7 mm×7 mm×4 mm (外径×长度×内径) 的滑石环的预备床。

区 B:

以下均匀混合物的 100 cm 催化剂装料：30 重量%的几何形状 7 mm×3 mm×4 mm (外径×长度×内径) 的滑石环和 70 重量%的制备的所述环形 (约 7 mm×3 mm×4 mm) 涂覆催化剂。

区 C:

200 cm 制备的所述环形 (约 7 mm×3 mm×4 mm) 涂覆催化剂的催化剂装料。

如下设计和装填热管 (其数目为 10, 均匀地分布在管束的中心区): (它们用于测定热点温度; 这是 10 个热管中独立测量值的算术平均值)

10 个热管分别具有带有 40 个温度测量点的中心温度计套管 (即, 每个热管包含 40 个热元件, 在不同长度处集成到温度计套管中, 因此形成多元热元件, 由此在热管的不同高度处可以同时测量温度)。

每种情况下 40 个温度测量点的至少 13 个和至多 30 个在固定催化剂床的活性区段的第一米区域内 (沿着反应气体混合物的流动方向)。

热管内径为 27 mm。壁厚和管材料如同工作管。

温度计套管的外径为 4 mm。

热管装填有制备的所述环形涂覆催化剂。此外, 将球形涂覆催化剂 (与所述环形涂覆催化剂相同的活性组成, 滑石 C220 (CeramTec) 载体球的直径为 2-3 mm; 所述活性成分比例为 20 重量%, 制备如对于所述环形涂覆催化剂所述, 不同之处在于粘结剂是适量的水) 装入所述热管中。

在具有特定热管的固定催化剂床的整个活性区段上均匀分布地装填所述球形涂覆催化剂, 使得反应气体混合物当其通过该热管时的压力降相应于当该反应气体混合物通过工作管时的压力降 (基于所述固定催化剂床的活性区段 (即, 不包括惰性区段); 为此目的, 该热管需要 5~20 重量% 的球形涂覆催化剂)。同时, 工作管和热管中活性和惰性区段的特定总填充高度是相同的, 并且设定工作管和热管的管中存在的活性成分总量与管的热交换表面积之比是相同的值。

II. 长期运行 (结果)

在反应气体混合物单程通过固定催化剂床过程中，设定待转化的丙烯醛的目标转化率为 99.3 摩尔%。

相继升高盐熔体的入口温度使得当连续进行本方法时随着期间保持该转化率。每日历月一次，中断该部分氧化（直到每月的中断时，盐熔体入口温度的升高一直 $\geq 0.3^{\circ}\text{C}$ 并且 $\leq 4^{\circ}\text{C}$ ），保持最后采用的该盐熔体的入口温度，将气体混合物 G 以固定催化剂床上 $30 \text{ l(STP)/l}\cdot\text{h}$ 的时空速率通过该固定催化剂床达 24 小时~48 小时的 t_G 时间。在 t_G 时间内，气体混合物 G 的氧气含量从约 2 体积%增加到 6 体积%。在 t_G 时间内，气体混合物 G 的 CO 和 CO_2 含量从 ≤ 1 体积%(CO)和 ≤ 4 体积%(CO_2)减少到 0 体积%，蒸汽含量为 ≤ 6 体积%，水合氧化钼含量为 ≤ 1 ppm 重量，余量气体混合物 G 基本上由氮气组成。

然后继续部分氧化，调节盐熔体的入口温度使得仍然达到目标转化率。

盐熔体的入口温度和热点温度以及形成丙烯酸的选择性 S^{AA} 如下所示发展：

开始：	盐熔体入口温度	= 265°C
	热点温度	= 290°C
	S^{AA}	= 94.3 摩尔%
运行 1 年后：	盐熔体入口温度	= 276°C
	热点 温度	= 297°C
	S^{AA}	= 94.2 摩尔%
运行 2 年后：	盐熔体入口温度	= 282°C
	热点温度	= 303°C
	S^{AA}	= 94.3 摩尔%
运行 3 年后：	盐熔体入口温度	= 299°C
	热点温度	= 312°C
	S^{AA}	= 94.4 摩尔%

在 3 年运行时间内，在反应气体混合物入口点的方向上热点温度的位

置移动约 25 cm。

在第二个相同设计和相同装料以及运行的管束反应器中，以相应方式进行部分氧化，并得到如下结果：

开始：	盐熔体入口温度	= 266°C
	热点温度	= 292°C
	S^{AA}	= 94.6 摩尔%
运行 1 年后：	盐熔体入口温度	= 274°C
	热点温度	= 299°C
	S^{AA}	= 94.6 摩尔%
运行 2 年后：	盐熔体入口温度	= 283°C
	热点温度	= 305°C
	S^{AA}	= 94.7 摩尔%
运行 3 年后：	盐熔体入口温度	= 299°C
	热点温度	= 311°C
	S^{AA}	= 94.7 摩尔%

热点温度的位置移动如上。

所有情况下，温度数据(除了开始时)涉及分别恰好在中断部分氧化和用气体混合物 G 处理该固定催化剂床之前的时刻。

2003 年 10 月 29 日提交的美国临时专利申请 US 60/514,918 通过引用并入本申请中。

参考上述教导，由本发明可以进行多种改变和偏离。因此认为，可以以不同于文中特别描述的方式实施所附权利要求书范围内的本发明。

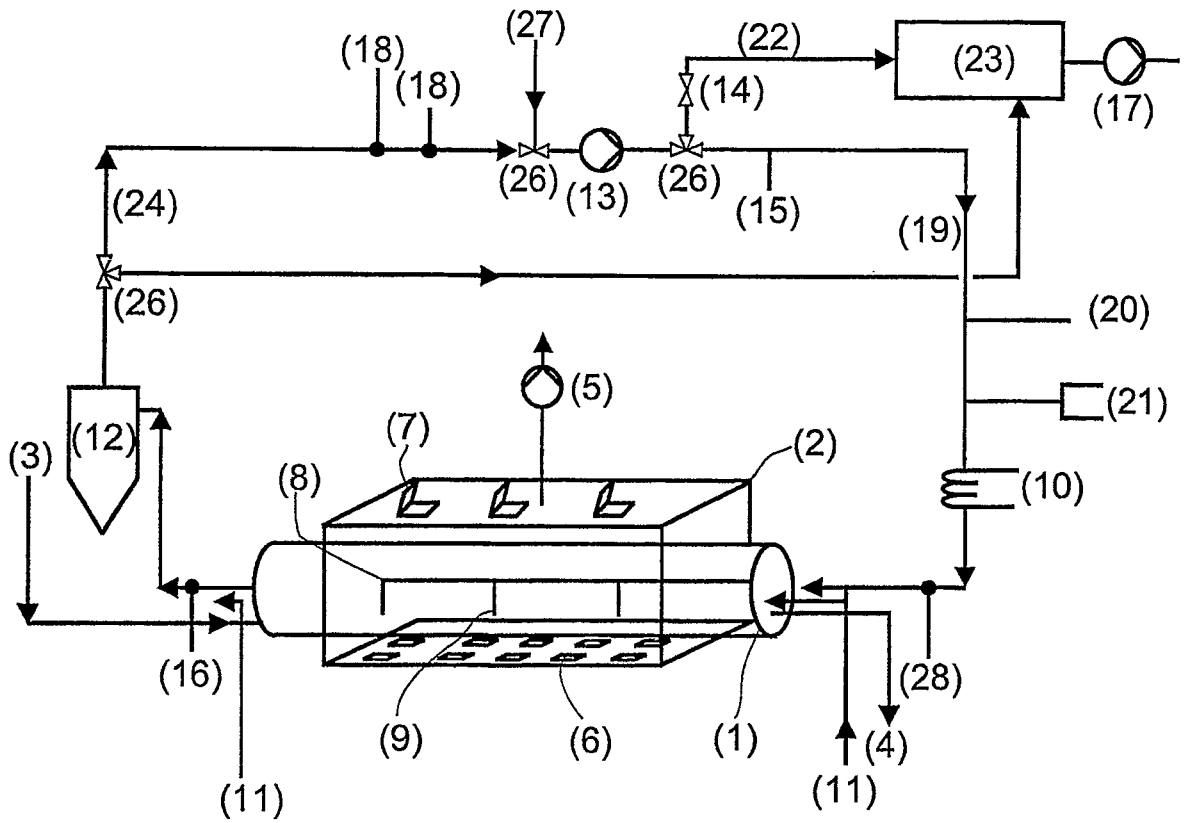


图1

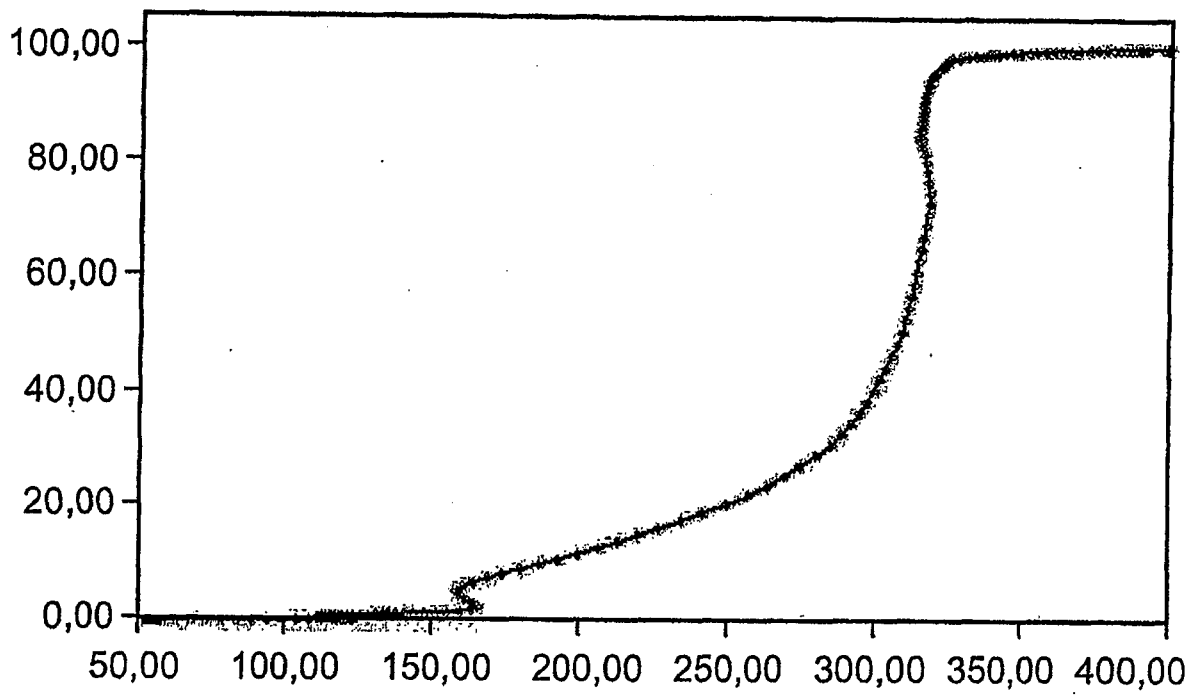


图2

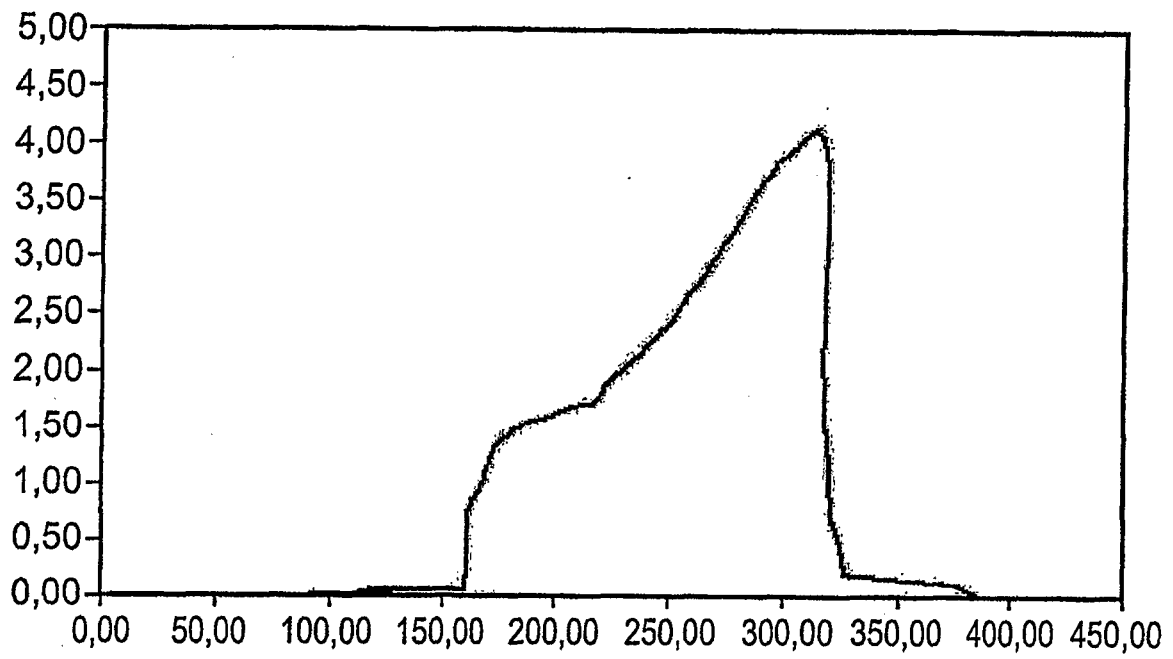


图3