

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010101009/04, 12.06.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.06.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
15.06.2007 DE 102007028333.6
15.06.2007 US 60/944,327

(43) Дата публикации заявки: 20.07.2011 Бюл. № 20

(45) Опубликовано: 20.12.2012 Бюл. № 35

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: GB 778134 A, 03.07.1957. RU 2004124371 A,
10.03.2005. WO 2005/113123 A1, 01.12.2005. DE
10047693 A1, 11.04.2002. EP 700866 A,
13.03.1996.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 15.01.2010(86) Заявка РСТ:
EP 2008/057342 (12.06.2008)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/152080 (18.12.2008)Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, "Патентные
поверенные Квашнин, Сапельников и
партнеры"

(72) Автор(ы):

**КРЕМЕР Ульрих (DE),
ВИЛЬМЕР Хаген (DE),
РАЙХЛЕ Андреас (DE),
ПЕТЕРСЕН Херманн (DE),
БОРХЕРТ Хольгер (DE),
ШТРАБЕРГЕР Хорст (DE),
МЮЛЛЕР-ЭНГЕЛЬ Клаус Йоахим (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

БАСФ СЕ (DE)(54) СПОСОБ ВВЕДЕНИЯ ЧАСТИ, ОТОБРАННОЙ, ПО МЕНЬШЕЙ МЕРЕ, ИЗ ОДНОЙ
ПАРТИИ КОЛЬЦЕОБРАЗНЫХ ОБОЛОЧЕЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ К, В РЕАКЦИОННУЮ
ТРУБУ КОЖУХОТРУБНОГО РЕАКТОРА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области частичного окисления исходного органического соединения в газовой фазе в присутствии гетерогенного кольцевидного оболочечного катализатора. Согласно способу введения катализаторов К в реакционную трубу кожухотрубного реактора двойники (сдвоенные катализаторы, прочно сцепленные друг с другом), образовавшиеся при

изготовлении катализаторов К, по меньшей мере, частично удаляют из, по меньшей мере, одной партии и/или из отобранной части кольцевидных оболочечных катализаторов К до введения их в реакционную трубу. Катализаторы изготавливают путем нанесения каталитически активной массы на кольцевидные формованные изделия-носители с помощью жидкого связующего агента. По окончании процесса изготовления, по меньшей

мере, частично отделяют двойники катализаторов, получившиеся при изготовлении. Также заявлены применение указанных катализаторов для загрузки твердым слоем катализатора реакционных труб в кожухотрубном реакторе и упаковка, изготовленная заключением в оболочку из

упаковочного материала порционного количества катализаторных формованных изделий. Таким образом, согласно изобретению продлевается срок службы катализатора и уменьшается вероятность возникновения горячих точек. 4 н. и 12 з.п. ф-лы, 11 ил., 3 пр.

RU 2 4 6 9 7 8 4 C 2

RU 2 4 6 9 7 8 4 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B01J 8/06 (2006.01)**B07B 1/46** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2010101009/04, 12.06.2008**(24) Effective date for property rights:
12.06.2008

Priority:

(30) Convention priority:
15.06.2007 DE 102007028333.6
15.06.2007 US 60/944,327(43) Application published: **20.07.2011 Bull. 20**(45) Date of publication: **20.12.2012 Bull. 35**(85) Commencement of national phase: **15.01.2010**(86) PCT application:
EP 2008/057342 (12.06.2008)(87) PCT publication:
WO 2008/152080 (18.12.2008)

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery"**

(72) Inventor(s):

KREMER Ul'rikh (DE),
VIL'MER Khagen (DE),
RAJKhLE Andreas (DE),
PETERSEN Khermann (DE),
BORKhERT Khol'ger (DE),
ShTRABERGER Khorst (DE),
MJuLLER-EhNGEL' Klaus Joakhim (DE)

(73) Proprietor(s):

BASF SE (DE)**(54) METHOD FOR INTRODUCTION OF SOME PART EXTRACTED AT LEAST FROM ONE BATCH OF RING-SHAPED SHELL-TYPE "K" CATALYSTS TO REACTION TUBE OF SHELL-AND-TUBE REACTOR**

(57) Abstract:

FIELD: power industry.

SUBSTANCE: according to the proposed method for introduction of K catalysts to reaction tube of shell-and-tube reactor, twins (doubled catalysts strongly coupled to each other) formed during production of K catalysts are partially removed from at least one batch and/or from extracted portion of ring-shaped shell-type K catalysts prior to their introduction to reaction tube. Catalysts are made by application of catalytically active mass to ring-shaped moulded parts-carriers by means of a liquid

binding agent. Upon completion of the production process, twins of catalysts obtained during production are separated at least partially. Also, the description of the above catalysts used for loading with solid layer of catalyst of reaction tubes in shell-and-tube reactor and packing made by placing the portion quantity of catalyst moulded parts in the cover from packing material is provided.

EFFECT: enlarging the life time of catalyst and reducing the probability of occurrence of hot points.

16 cl, 11 dwg, 3 ex

Настоящее изобретение касается способа введения части, отобранной, по меньшей мере, из одной партии кольцеобразных оболочечных катализаторов К, в реакционную трубу кожухотрубного реактора в целях загрузки этой реакционной трубы твердым слоем катализатора, пригодным для проведения частичного окисления исходного органического соединения в газовой фазе с гетерогенным катализом.

Способы частичного окисления исходного органического соединения в газовой фазе с гетерогенным катализом в твердых слоях катализатора, находящихся в реакционных трубах кожухотрубных реакторов, известны, и их применяют в изготовлении множества промышленных химикатов.

В качестве примеров таких реакций частичного окисления органических соединений в газовой фазе с гетерогенным катализом можно назвать преобразование метанола в формальдегид (ср., например, швейцарские заявки СН-А 449600 и СН-А 38828), преобразование пропена в акролеин и/или акриловую кислоту (ср., например, немецкую заявку DE-A 2351151), преобразование трет-бутанола, изобутена, изобутана, изобутирового альдегида или метилового эфира трет-бутанола в метакролеин и/или метакриловую кислоту (ср., например, немецкую заявку DE-A 2526238, европейские заявки EP-A 92097, EP-A 058927, немецкие заявки DE-A 4132263, DE-A 4132684 и DE-A 4022212), преобразование акролеина в акриловую кислоту, а также метакролеина - в метакриловую кислоту (ср., например, немецкую заявку DE-A 2526238), преобразование орто-ксилола и/или нафталина в ангидрид фталевой кислоты (ср., например, европейскую заявку EP-A 522871), а также преобразование бутадиена в ангидрид малеиновой кислоты (ср., например, немецкие заявки DE-A 2106796 и DE-A 1624921), преобразование углеводородов с 4 атомами углерода, например, 1-бутена, 2-бутена, бутадиена и/или н-бутана в ангидрид малеиновой кислоты (ср., например, британские заявки GB-A 1464198 и GB-A 1291354), преобразование инданов в антрахиноны (ср., например, немецкую заявку DE-A 2025430), преобразование этилена в этиленоксид (ср., например, европейские заявки EP-A 352849, EP-A 352850, EP-A 532325, заявки США US-A 5155242 и US-A 5262551) или пропилена - в пропиленоксид (ср., например, немецкие заявки DE-AS 1254137, DE-A 2159346, европейскую заявку EP-A 372972, международную заявку WO 89/07101, немецкую заявку DE-A 4311608), преобразование пропилена и/или акролеина в акрилнитрил (ср., например, немецкую заявку DE-A 2351151), преобразование изобутена и/или метакролеина в метакрилнитрил (т.е. в настоящем тексте понятие частичного окисления включает в себя также и частичное аммоксидирование, т.е. частичное окисление в присутствии аммиака), окислительное дегидрирование углеводородов или производных углеводородов (ср., например, немецкую заявку DE-A 2351151), преобразование пропана в акрилнитрил или в акролеин и/или акриловую кислоту (ср., например, немецкую заявку DE-A 10131297, европейские заявки EP-A 1090684, EP-A 608838, немецкую заявку DE-A 10046672, европейскую заявку EP-A 529853, международную заявку WO 01/96270 и немецкую заявку DE-A 10028582) и т.д.

В то время как под полным окислением органического соединения молекулярным кислородом в настоящем тексте подразумевают, что органическое соединение под воздействием реакции с молекулярным кислородом преобразуется так, что весь содержащийся в органическом соединении углерод превращается в оксиды углерода, а весь содержащийся в органическом соединении водород преобразуется в оксиды водорода, все отличающиеся от этого экзотермические преобразования органического соединения под воздействием реакции с молекулярным кислородом здесь совокупно называют частичным окислением органического соединения.

В частности, под вариантами частичного окисления в настоящей публикации следует понимать такие экзотермические преобразования органических соединений под воздействием реакции с молекулярным кислородом, при которых подлежащее

5 частично окислению органическое соединение по окончании преобразования содержит, по меньшей мере, на один химически связанный атом кислорода больше, чем до проведения частичного окисления.

Под кожухотрубным реактором обычно подразумевают агрегат, включающий в себя вертикально расположенный пучок реакционных труб, который заключен в

10 реакционную оболочку, причем оба конца отдельных реакционных труб открыты, а каждая реакционная труба открывается верхним своим концом в сквозное отверстие размещенной с уплотнением вверху в реакционной оболочке верхней трубной решетки, а нижним концом - в сквозное отверстие размещенного с уплотнением внизу

15 в реакционной оболочке нижней трубной решетки, причем внешние границы реакционных труб, верхняя и нижняя решетки и реакционная оболочка в совокупности отграничивают пространство, окружающее реакционные трубы, а каждое из двух трубных решеток перекрыто имеющей, по меньшей мере, одно отверстие крышкой реактора. При проведении в таком кожухотрубном реакторе

20 частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом трубы реактора загружают твердым слоем катализатора (реакционные трубы заполняют твердым слоем катализатора (вводят в них твердый слой); в реакционных трубах реактора находится твердый слой катализатора), а, по меньшей мере, через одно отверстие в одной из двух крышек реактора вводят исходную реакционную газовую смесь,

25 содержащую подлежащее частичному окислению органическое соединение (исходное органическое соединение) и молекулярный кислород, а, по меньшей мере, через одно отверстие в другой крышке отводят газовую смесь продукта, содержащую итоговый продукт, полученный при протекании находящегося в реакционных трубах твердого

30 слоя катализатора посредством частичного окисления в газовой фазе органического исходного соединения, подлежащего этому частичному окислению до желаемого конечного продукта, в то время как со стороны оболочки кожухотрубного реактора вокруг реакционных труб осуществляют проведение агента теплообмена. Обычно в случае применения, по меньшей мере, одного жидкого агента теплообмена

35 циркуляцию последнего вокруг реакционных труб осуществляют так, чтобы обеспечить смачивание жидким теплоносителем обеих обращенных друг к другу поверхностей трубных решеток. По меньшей мере, один (например, жидкий) агент теплообмена обычно вводят в пространство, окружающее реакционные трубы, с

40 температурой T_w^{ein} и выводят его из пространства, окружающего реакционные трубы, с температурой T_w^{aus} .

Формулировка: "Реакционные трубы размещены с уплотнением в сквозных отверстиях в верхней или нижней трубной решетке" означает, что между внешней

45 стенкой реакционной трубы и стенкой сверленного отверстия (или же стенкой сквозного отверстия или же огибающей сквозного отверстия) отсутствует возможность проникновения агента теплообмена. Осуществлять такое размещение с уплотнением можно, например, так, как это описано в немецком патенте DE- 20 2006014116 U1.

В принципе, по меньшей мере, один агент теплообмена может циркулировать в пространстве, окружающем реакционные трубы, также в газообразном состоянии или

находясь в состоянии кипения. Примеры таких кожухотрубных реакторов и осуществляемых в них реакций частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным

катализом изложены, например, в европейской заявке EP-A 700893, в немецкой заявке DE-A 4431949, в международной заявке WO 03/057653, в европейской заявке EP-A 1695954, в международных заявках WO 03/055 835, WO 03/059 857, WO 03/076 373, в немецких заявках DE 69915952 T2, DE-A 10 2004018267, DE 20 2006014116 U1 и в немецком документе №102007019597.6, а также в вышеуказанных публикациях процитированного уровня техники.

Как правило, детали кожухотрубного реактора изготавливают из стали. При этом в качестве рабочего материала можно применять как нержавеющую сталь (например, DIN №материала 1.4541 или 1.4571), так и листовое железо или ферритную сталь (например, DIN-материалы 1.0481, 1.0315 или материал 1.0425). Все детали кожухотрубного реактора часто изготавливают из стали одного сорта. Крышки реакторов во многих случаях изготавливают из ферритной стали, а их внутреннюю сторону выстилают нержавеющей сталью. Оболочку реактора частично также делают из стали другого сорта, нежели остальные части кожухотрубного реактора, поскольку для изготовления оболочки можно применять катаную сталь.

Пространство, окружающее реакционные трубы в настоящей публикации, определено как ограниченное совокупно внешней поверхностью реакционных труб, обоими решетками труб и реакторной оболочкой пространство, в котором осуществляют циркуляцию, по меньшей мере, одного (как правило, жидкого) агента теплообмена. В простейшем случае в пространстве, окружающем реакционные трубы, осуществляют циркуляцию только одного агента теплообмена (предпочтительно жидкого, такой способ работы также называют однозонным способом эксплуатации в однозонном кожухотрубном реакторе). Обычно этот агент вводят в пространство, окружающее реакционные трубы, в верхнем или в нижнем его конце при температуре входа T_w^{ein} через отверстия в оболочке реактора, а выводят его из пространства, окружающего реакционные трубы, через отверстия в оболочке реактора на противоположном конце при температуре выхода T_w^{aus} .

Ввиду экзотермичности реакций частичного окисления в газовой фазе при осуществлении таких реакций частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом справедливо неравенство $T_w^{aus} \geq T_w^{ein}$ (случай равных температур касается случая испарительного охлаждения). С помощью теплообменника от части или от всего количество выведенного из окружающего реакционные трубы пространства агента теплообмена (предпочтительно жидкого) отводят тепло, прежде чем снова подать его в пространство, окружающего реакционные трубы, при температуре T_w^{ein} .

Циркуляцию средства теплообмена (предпочтительно жидкого) в окружающем реакционные трубы пространстве можно осуществлять в одном направлении с потоком протекающей в реакционных трубах реакционной газовой смеси или же противотоком. Кроме того, однако, с помощью соответствующих направляющих дисков его можно направлять так, чтобы он двигался, описывая траекторию в форме меандров, так чтобы однонаправленный поток или противоток относительно направления движения реакционной газовой смеси имел место только при рассмотрении в совокупности по всему пространству, окружающему реакционные трубы. Если в условиях использования агент теплообмена находится в жидком состоянии, то с точки зрения техники применения целесообразно, чтобы его температура плавления находилась в пределах от 0 (или от 50) до 250°C, предпочтительно - от 120 до 200°C.

В качестве таких жидких средств теплообмена (теплоносителей) возможно

применение, например, расплавов солей, как то: нитрата калия, нитрита калия, нитрита натрия и/или нитрата натрия, а также расплавов металлов, как то: натрия, ртути, а также сплавов различных металлов. Однако можно применять и ионные жидкости (в который по крайней мере один из противоположно заряженных ионов содержит, по меньшей мере, один атом углерода), или масляные теплоносители, (например, органические растворители с высокой температурой кипения, как то: смеси Diphyl[®] и диметилфталата). Из газообразных средств теплообмена можно применять, например, водяной пар, находящийся под повышенным давлением, или топочные газы. Испарительное охлаждение также можно осуществлять, например, с помощью кипящей воды, находящейся под давлением.

Для улучшения селективности формирования конечного продукта реакцию частичного окисления органического соединения в газовой фазе с гетерогенным катализом можно осуществлять также и в многозонном режиме (например, в режиме работы с двумя зонами). В этом случае в пространстве, окружающем реакционные трубы, циркулируют (например, два) в основном отделенные друг от друга в пространстве агента теплообмена (обычно жидкие и обычно одного вида); они могут быть разделены, например, введенными в окружающее реакционные трубы пространством и имеющими соответствующие отверстия для реакционных труб разделительными перегородками.

Продольный отрезок реакционной трубы, на который распространяется данное (предпочтительно жидкое) средство теплообмена, представляет собой температурную или реакционную зону (однозонный кожухотрубный реактор, соответственно, имеет только одну реакционную зону).

В пределах данной конкретной температурной зоны циркуляцию агента теплообмена (предпочтительно жидкого) можно осуществлять так же, как и при работе в режиме одной зоны (также относительно направления течения реакционной газовой смеси). В том, что касается различия между T_w^{aus} и T_w^{ein} , сказанное о однозонном режиме в основном справедливо и соответствует для отдельной температурной зоны.

Отличия между однозонным и двухзонным способами работы (между однозонным и двухзонным кожухотрубными реакторами) схематически представлены в графическом виде, например, на фигурах из немецкого документа №102007019597.6, а также европейской заявки EP-A 1695954. Кроме того, способы работы с несколькими зонами описаны, например, в публикациях европейской заявки EP-A 1734030, немецких заявок DE-A 10313214, DE-A 10313219, DE-A 10313211, DE-A 10313208, а также в процитированном в этих текстах уровне техники. Они целесообразны прежде всего тогда, когда выбран высокий уровень нагрузки твердого слоя катализатора органическим соединением, подлежащим частичному окислению. Под нагрузкой твердого слоя катализатора реакционной газовой смесью или компонентом реакционной газовой смеси подразумевают количество реакционной газовой смеси или компонента реакционной газовой смеси в нормолитрах (=Нл; объем в литрах, который соответствующее количество по расчетам занимало бы при 0°C и 1 бар), которое за один час проходит через один литр твердого слоя катализатора (чистую инертную засыпку не учитывают).

При реакциях частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом температура T_w^{ein} по меньшей мере одного (предпочтительно жидкого) агента теплообмена обычно находится в пределах от 200 до 500°C, нередко в пределах от 250 до 400°C и во многих случаях в пределах от 250 до 310°C.

Рабочее давление при реакциях частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом может быть как ниже нормального давления (например, до 0,5 бар, реакционную газовую смесь прокачивают с помощью отсоса), так и выше нормального давления. Обычно упомянутое рабочее давление имеет значения от 1 до 5 бар, нередко от 1,5 до 3,5 бар (в каждом случае - абсолютные значения). Обычно рабочее давление при частичном окислении исходного органического соединения в газовой фазе с гетерогенным катализом не должно превышать 100 бар.

Саму исходную реакционную газовую смесь (или же входную реакционную газовую смесь) при различных способах работы в кожухотрубном реакторе можно направлять по реакционным трубам как сверху вниз, так и снизу вверх (т.е. либо в верхней, либо в нижней крышке реактора должно находиться, по меньшей мере, одно отверстие для подачи). То же самое касается циркуляции агента теплообмена (предпочтительно жидкого).

В принципе, исходную реакционную газовую смесь при вводе ее в реакционные трубы можно предварительно нагреть до температуры агента теплообмена, протекающего с нижней стороны соответствующего дна.

Однако температура исходной реакционной газовой смеси при входе ее в реакционные трубы может быть и ниже температуры средства теплообмена. При этом целесообразно, чтобы реакционные трубы были сначала (в направлении потока реакционной газовой смеси) на некотором продольном отрезке заполнены формованными изделиями, инертными относительно частичного окисления, прежде чем начнется участок твердого слоя катализатора (эффективный участок), заполненный формованными изделиями, содержащими каталитически эффективную активную массу. В этом случае при протекании входной реакционной газовой смеси через этот инертный участок возможен ее нагрев до температуры агента теплообмена, протекающего вдоль соответствующего каталитически активного участка реакционной трубы. Исходную реакционную газовую смесь (или же газовую смесь продукта) можно вводить (отводить) через более чем одно входное (соответственно, выходное) отверстие, находящееся в соответствующей крышке реактора. Как правило, однако, как ввод исходной реакционной газовой смеси, так и отведение газовой смеси продукта осуществляют в каждом случае через одно-единственное отверстие в соответствующей крышке реактора.

Реакция частичного окисления органического соединения в газовой фазе с гетерогенным катализом может в пространственном отношении протекать непосредственно после реакции частичного окисления другого органического соединения в газовой фазе с гетерогенным катализом (в этом случае конечный продукт предшествующего частичного окисления обычно представляет собой подлежащее частичному окислению соединение последующей реакции) или перед такой реакцией. В частности, именно в таких случаях крышку реактора со стороны подвода либо же отвода можно свести к отверстию цилиндрического сечения (или выполнить ее в виде отверстия или патрубка цилиндрического сечения), играющему роль перехода к радиатору охлаждения (ср., например, немецкую заявку DE-A 10 2004018267 и немецкое дело №102007019597.6).

Разумеется, две реакции частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом, представляющие собой два следующих друг за другом этапа частичного окисления в газовой фазе, можно осуществлять непосредственно друг за другом в реакционных зонах многозонного кожухотрубного реактора (например, в двухзонном реакторе), причем в этом случае засыпка твердого слоя катализатора в

реакционных трубах многозонного кожухотрубного реактора обычно надлежащим образом меняется при переходе от одного этапа реакции к следующему за ним этапу (ср., например, проведение многоэтапного частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом в так называемом „single reactor” соответственно европейской заявке EP-A 1388533, заявке США US-A 6069271, европейской заявке EP-A 990636, заявке США US-A 2006/0161019 и европейской заявке EP-A 1106598).

Примеры проведения таких многоступенчатых (многоэтапных) реакций частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом в многозонном кожухотрубном реакторе (например, в двухзонном кожухотрубном реакторе) - это реакции частичного окисления пропилена до акриловой кислоты, а также изобутена до метакриловой кислоты в газовой фазе с гетерогенным катализом.

Исходная реакционная газовая смесь, помимо молекулярного кислорода и подлежащего частичному окислению исходного органического соединения как реагентов, содержит, как правило, еще один разбавляющий газ, отличающийся в условиях частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом в основном инертным поведением. Под таковыми в настоящем тексте подразумевают такие разбавляющие газы, компоненты которых в условиях частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом - при рассмотрении каждого компонента как такового - остаются неизменными более чем на 95% мол., предпочтительно - более чем на 99% мол. Цель их применения состоит с одной стороны в том, чтобы, будучи компонентом газовой смеси продукта, поглощать часть теплоты реакции и выводить ее из кожухотрубного реактора, а с другой стороны - в том, чтобы, как правило, лишить реакционную газовую смесь способности взрываться. Инертные разбавляющие газы, обычно пригодные для реакций частичного окисления органических исходных соединений в газовой фазе с гетерогенным катализом, - это, например, N_2 , CO_2 , водяной пар, благородные газы, а также во многих случаях насыщенные углеводороды (например, при частичном окислении ненасыщенных органических соединений) или смеси всех вышеуказанных возможных инертных разбавляющих газов или же их частей.

Преобразование содержащихся в реакционной газовой смеси для частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом реагентов (O_2 и исходного органического соединения) осуществляют при проведении реакционной газовой смеси через твердый слой катализатора, находящийся в реакционных трубах, в период пребывания реагентов на поверхности катализатора.

Обычно реакционные трубы в кожухотрубном реакторе, как уже упомянуто, изготовлены из ферритной стали или из нержавеющей стали, а толщина их стенок часто составляет несколько миллиметров, например 1-3 мм. По большей части внутренний диаметр труб составляет несколько сантиметров, например, 10-50 мм, нередко 15-30 мм или 20-30 мм. В длину трубы в норме простираются на несколько метров (обычно длина контактной трубы находится в пределах 1-10 м, нередко 2-8 м или 2-6 м, во многих случаях 2-4 м).

С технической точки зрения целесообразно, чтобы количество реакционных труб, размещенных в емкости, составляло, по меньшей мере, 1000, нередко по меньшей мере 3000 или 5000, а во многих случаях - по меньшей мере 10 000. Часто количество контактных труб, размещенных в реакционной емкости, достигает 15000-30000 или до 40000, или до 50000. Кожухотрубные реакторы с количеством контактных труб, превышающим 50000, составляют скорее исключение. В пределах пространства, окружающего их, реакционные трубы обычно распределены равномерно, причем

распределение целесообразно выбирать так, чтобы расстояние между центральными осями ближайших друг к другу реакционных труб (так называемое разделение реакционных труб) составляло от 25 до 55, нередко от 35 до 55 мм.

С точки зрения техники применения, в особенности в случае кожухотрубных реакторов, имеющих большое сечение трубных решеток, целесообразно оставить в центре реактора свободное от труб пространство, а вместо этого разместить в этом месте опору верхней решетки.

В принципе, среди общего количества реакционных труб различают рабочие трубы (подавляющее большинство реакционных труб) и термотрубы. В то время как рабочие трубы представляют собой те реакционные трубы, в которых и проходит собственно частичное окисление в газовой фазе с гетерогенным катализом, термотрубы служат в первую очередь цели отслеживания и регулировки температуры реакции в остальных контактных трубах (рабочих трубах). Для этого внутри термотруб (по центру, продольно) в дополнение к твердому слою катализатора обычно располагается термометрическая гильза (втулка), в которой находится только термометрический датчик, например, мультитермоэлемент или перемещаемый в осевом направлении простой термоэлемент (во многих случаях это, однако, не обязательно компенсировать увеличенным по сравнению с другими рабочими трубами диаметром термотрубы). Количество термотруб в кожухотрубном реакторе обычно значительно меньше, чем количество рабочих труб. Обычно количество термотруб не превышает 20. При этом особенно важно, чтобы термотрубы были засыпаны твердым слоем катализатора так, что изменение температуры реакции при перемещении вдоль внутренней части термотрубы по возможности точно соответствовало изменению температуры реакции при перемещении вдоль внутренней части рабочей трубы (ср. европейские заявки EP-A 873783 и EP-A 1270065).

Конфигурация температуры реакции в реакционных трубах определяется, с одной стороны, теплопродукцией, обусловленной экзотермичностью частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом, а с другой стороны - в том числе и передачей этой теплоты реакции на, по меньшей мере, один агент теплообмена, циркулирующий в пространстве, окружающем реакционные трубы.

Поскольку реакции частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом обычно обладают выраженной экзотермичностью, а передача теплоты реакции, по меньшей мере, на один агент теплообмена происходит с конечной скоростью, температура реакционной газовой смеси при прохождении таковой через твердый слой катализатора во время реакции обычно отличается от температуры текущего агента теплообмена, циркулирующего вокруг твердого слоя катализатора за пределами реакционных труб. Она обычно превышает температуру вхождения агента теплообмена в соответствующую реакционную (температурную) зону T_w^{ein} , и на протяжении реакционной зоны она, как правило, проходит абсолютный максимум (максимум "горячей точки") либо же, начиная с абсолютного максимального значения, снижается (при необходимости проходя другие относительные максимумы). Эти максимальные значения температуры реакции (температуры реакционной газовой смеси) обычно называют "температурой горячей точки".

Температура горячей точки особенно важна по той причине, что в том месте реакционной трубы, где температура реакции повышена (температура твердого слоя катализатора в конкретном месте в основном соответствует температуре реакционной газовой смеси), необратимые процессы старения твердого слоя катализатора протекают с повышенной скоростью и обуславливают ускоренную деактивацию

твердого слоя катализатора.

Относительно этого из уровня техники известно, что реакции частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом в реакционных трубах кожухотрубного реактора, загруженных твердым слоем катализатора, при аккуратной работе можно
 5 проводить в течение сравнительно длительных временных промежутков (до нескольких лет) без необходимости обновления (засыпки заново) твердого слоя катализатора в реакционных трубах (ср., например, немецкие заявки DE-A 10350822, DE-A 10 2004025445, европейскую заявку EP-A 1734030 и описанный в этих
 10 публикациях технический уровень). В этих ситуациях противодействие необратимой деактивации твердого слоя катализатора обычно оказывают посредством повышения T_w^{ein} и/или повышения рабочего давления в реакционных трубах, причем в остальном условия работы практически не меняются (ср., например, европейскую
 15 заявку EP-A 1106598, немецкую заявку DE-A 10351269, европейские заявки EP-A 1734030, EP-A 990636, немецкую заявку DE-A 10 2004025445). Эти меры позволяют сохранять объемную производительность желательного продукта при длительной эксплуатации. Они, однако, ускоряют также процесс старения твердого слоя катализатора (например, быстрее происходят некоторые движения внутри
 20 катализатора, способствующие старению). В конце концов, по достижении максимального значения температуры твердого слоя катализатора последний приходится заменять полностью (ср. также немецкую заявку DE-A 10232748, европейскую заявку EP-A 1106598 и немецкую заявку DE-A 10 2007010422).

Такая полная замена, однако, обладает тем недостатком, что она сравнительно
 25 трудоемка. Процесс производства желательного продукта приходится прерывать на длительное время, при этом стоимость изготовления катализатора также высока.

Поэтому желательны способы работы, способствующие тому, чтобы максимально продлевать срок эксплуатации твердого слоя катализатора в кожухотрубном реакторе.

Как уже упомянуто, при аккуратной работе это в определенной мере возможно. В
 30 нынешнем уровне техники под "аккуратной работой" подразумевают эксплуатацию кожухотрубного реактора по возможности в целом так, чтобы в пределах конкретных реакционных труб имели место настолько единообразный режим реакции и, таким
 35 образом, настолько единообразная конфигурация температуры реакции (температуры реакционной смеси или температуры твердого слоя катализатора) вдоль отдельных реакционных труб, насколько это возможно.

В этом отношении в европейской заявке EP-A 1471046, немецкой заявке DE-A 20 2006014116 U1 и в международной заявке WO 03/059857 рекомендуется проводить
 40 частичное окисление исходного органического соединения в газовой фазе с гетерогенным катализом в таких реакторах в виде пучка труб, реакционные трубы которых изготовлены по возможности единообразно.

Согласно техническому решению японской заявки JP-A 2006-142288 для обеспечения наиболее единообразной загрузки реакционных труб твердым слоем
 45 катализатора шероховатость внутренней поверхности реакционных труб должна быть по возможности минимальной.

Такая по возможности единообразная загрузка реакционных труб тем же самым твердым слоем катализатора рекомендована также в публикациях заявки США US-A
 50 4,701,101, европейской заявки EP-A 1466883, международной заявки WO 03/057653, заявок США US-A 2006/245992, US-A 2002/136678, международных заявок WO 2005/051532, WO 03/076373 и японской заявки JP-A 2004/195279.

В то же время при реакциях в газовой фазе с гетерогенным катализом в общем

смысле предпринимают попытки по возможности минимизировать энергозатраты, необходимые для подачи реакционного газа. В качестве средства для достижения этой цели для формирования твердого слоя катализатора предпочтительно применяют
5 кольцеобразные формованные изделия из катализатора, поскольку они обеспечивают особо малое падение давления при прохождении реакционного газа через твердый слой катализатора (ср., например, международную заявку WO 2005/03039). Еще одно преимущество кольцеобразных катализаторных формованных изделий обычно
10 состоит в сокращении длины диффузионного пробега, что во многих случаях ведет к улучшению показателей выхода желательного продукта.

В простейшем варианте такое кольцеобразное формованное изделие из катализатора состоит только из каталитически активной массы, которая при необходимости может быть разбавлена инертным материалом (который, например, во
15 многих случаях вводят из соображений механической прочности); при необходимости в состав изделия входят также вспомогательные вещества, способствующие формообразованию, например графит. Такие кольцевидные формованные катализаторные изделия обычно называют сплошными кольцевидными катализаторами.

Недостаток сплошных кольцевидных катализаторов, однако, состоит в их не
20 вполне удовлетворительной механической прочности при засыпке в реакционные трубы. Хотя ее и можно повысить путем увеличения толщины их стенок, но большая толщина стенок имеет тот недостаток, что она обуславливает удлинение диффузионного пробега из реакционной зоны, что способствует нежелательным
25 последующим реакциям и, стало быть, снижает избирательность по желательному продукту.

Разрешить имеющееся в случае сплошных катализаторных колец противоречие между потребной механической прочностью (повышение толщины стенок), с одной
30 стороны, и ограничением длины диффузионного пробега из зоны реакции (снижение толщины стенок), с другой стороны, сохраняя при этом кольцевидную геометрическую форму, которая целесообразна в остальном отношении, позволяют оболочечные кольцевидные катализаторы. Они представляют собой кольцевидные формованные катализаторные изделия, которые состоят из кольцевидного
35 формованного изделия-носителя (особо прочного в механическом отношении), как правило, инертного относительно частичного окисления в газовой фазе (не обладающего каталитической активностью), и нанесенной на поверхность этого изделия каталитически активной массы.

Изготавливать их можно, например, покрывая кольцевидное формованное изделие-
40 носитель (состоящее, как правило, из не обладающего каталитической активностью материала (нередко оксидного, например, высокой степени обжига)) тонкодисперсной активной массой, с применением вяжущего агента, как правило, жидкого. В качестве альтернативы (или же в смеси с тонкодисперсной массой-предшественником) можно
45 наносить на формованные изделия-носители покрытие из тонкодисперсной массы - предшественника активной массы, также используя вяжущий агент, как правило, жидкий, а перевод в форму активных кольцевидных формованных катализаторных изделий осуществлять путем последующей термической обработки (например, окислительной и/или восстановительной, при необходимости - в атмосфере,
50 содержащей молекулярный кислород). Простой способ покрытия состоит, например, в том, что поверхность инертного кольцевидного изделия-носителя (также просто "изделия-носителя) увлажняют жидким связывающим агентом, а затем обеспечивают

сцепление с увлажненной поверхностью тонкодисперсной (порошкообразной) активной массы или тонкодисперсной (порошкообразной) массы-предшественника. Прежде чем кольцевидные оболочечные катализаторы будут готовы к загрузке реакционной трубы, еще обычно испаряют, по меньшей мере, часть жидкого связующего агента (как правило, под воздействием тепла; дальнейшую термическую обработку можно осуществлять, например, при нахождении в реакционных трубах, например, в целях удаления остатков связующего агента [ср., например, с немецкой заявкой DE-A 102005010645]). В качестве альтернативы кольцевидные формованные изделия-носители можно также опрыскивать суспензией тонкодисперсной активной массы и/или тонкодисперсной массы-предшественника.

Вместо того чтобы покрывать, как правило, инертные кольцевидные формованные изделия-носители тонкодисперсной активной массой или тонкодисперсной массой-предшественником, во многих случаях кольцевидные формованные изделия-носители можно пропитывать раствором (молекулярным и/или коллоидным) каталитически активного вещества или раствором вещества-предшественника, а затем испарять растворитель, после чего при необходимости проводить химическое восстановление и/или термическую обработку (при необходимости - в атмосфере, содержащей молекулярный кислород). Кольцевидные формованные изделия-катализаторы, получаемые таким образом, в литературе также часто называют катализаторами на носителях или катализаторами с пропиткой. В настоящем тексте они, однако, также подпадают под понятие "оболочечные катализаторы".

Способы изготовления кольцевидных оболочечных катализаторов, которые можно применять в качестве катализаторов в реакциях частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом, описаны, например, в немецкой заявке DE-A 2909671, европейской заявке EP-A 714700, немецкой заявке дело №102007017080.9, международной заявке WO 2004/108267, немецких заявках DE 10 2005010645 A1, DE-A 10313209, DE-A 10325488, DE-A 10360058, DE-A 10351269, DE-A 10350822, международной заявке WO 2007/009922, немецкой заявке DE-A 10049873, немецкой заявке дело №102007010422.9, немецких заявках DE-A 4006935, DE-A 19823275, DE-A 19839001, DE-A 19823262, DE-A 10344844, патенте США US 2006/0205978 и в европейской заявке EP-A 758562, а также в приведенных в этих публикациях описаниях уровня техники.

При изготовлении кольцевидных оболочечных катализаторов нежелательным побочным продуктом, формирования которого, как правило, полностью избежать не удается, являются "сдвоенные" кольцевидные оболочечные катализаторы. Это два кольцевидных оболочечных катализатора, прочно сцепленных друг с другом. Их формирование обусловлено тем, что вяжущий агент (как правило, жидкий), обычно используемый при изготовлении оболочечных катализаторов для нанесения оболочки из активной массы на кольцевидные изделия-носители, вызывает не только связывание активной массы с формованным изделием-носителем, но также в ограниченной мере и нежелательное соединение двух кольцевидных оболочечных катализаторов друг с другом. В основном формирование таких "двойников" ограничивается двумя типами: а) сопряженные двойники б) тандемные двойники.

В случае сопряженных двойников имеют место два кольцевидных оболочечных катализатора (геометрические параметры кольцевидного оболочечного катализатора обозначены как $A \times I \times H$ (наружный диаметр $\times$ внутренний диаметр $\times$ высота)), сцепленных друг с другом по своим цилиндрическим образующим поверхностям (внешним стенкам), в основном - по всей высоте H . Они сцепляются друг с другом, как

бы стоя друг рядом с другом на одной высоте (друг с другом сцеплены их образующие поверхности).

Тандемные же двойники представляют собой два кольцевидных оболочечных катализатора, сцепленные друг с другом поверхностями своих кольцеобразных сечений, отграничивающих конкретное оболочечное катализаторное кольцо сверху и снизу. Верхняя кольцевая поверхность одного кольцевидного оболочечного катализатора сцеплена (склеена) с нижней кольцевой поверхностью другого кольцевидного оболочечного катализатора. Таким образом, формируется практически оболочечное катализаторное "суперкольцо", имеющее тот же наружный диаметр A и тот же внутренний диаметр I , как и оба составляющие его оболочечных катализаторных кольца, но высота этого "суперкольца" составляет, однако, $2H$.

В то время как формирования тандемных двойников при изготовлении кольцевидных оболочечных катализаторов избежать практически невозможно, сопряженные двойники при изготовлении кольцевидных оболочечных катализаторов образуются, прежде всего, тогда, когда H , по меньшей мере, превышает $0,5A$.

В целом общее количество образующихся двойников кольцевидных оболочечных катализаторов M при изготовлении партии кольцевидных оболочечных катализаторов, относительно общей массы партии, составляет не более 5% масс. В большинстве случаев M , соотнесенное таким же образом, составляет даже не более 4, или не более 3, или не более 2, или не более 1% масс. При особо тщательном изготовлении кольцевидных оболочечных катализаторов M , соотнесенное таким же образом, может даже составлять не более 0,8% масс., или не более 0,5% масс., или не более 0,3% масс., не более 0,2% масс., или не более 0,1% масс. Как правило, однако, M , соотнесенное таким же образом, составляет более 0, по большей части не менее 0,005 и нередко даже не менее 0,01% масс.

Ввиду того что двойники оболочечных кольцевидных катализаторов формируются в вышеуказанных сравнительно небольших количествах, особого значения присутствию двойников при использовании партий оболочечных катализаторов для формирования твердого слоя катализатора в реакционных трубах кожухотрубных реакторов не придавали.

Тщательные исследования фирмы-заявителя на предмет формирования твердых слоев катализатора в реакционных трубах кожухотрубных реакторов с использованием кольцевидных оболочечных катализаторов показали, однако, что при неблагоприятном расположении сдвоенного кольцевидного оболочечного катализатора в твердом слое катализатора, находящемся в реакционной трубе кожухотрубного реактора, температура горячей точки в этой реакционной трубе может оказаться заметно повышена уже ввиду присутствия одного-единственного двойника кольцевидного оболочечного катализатора во всем твердом слое.

Повышенная температура горячей точки, однако, означает ускоренное старение соответствующей засыпки твердого слоя катализатора реакционной трубы. Чтобы хотя бы временно компенсировать это ускоренное старение в отношении желательной объемной производительности желательного продукта при частичном окислении в газовой фазе с гетерогенным катализом, проводимом в кожухотрубном реакторе, необходимо ускоренно повышать T_w^{ein} , по меньшей мере, одного агента теплообмена, что в свою очередь означает дополнительное ускорение вышеуказанного процесса старения. В конечном итоге получается уменьшение срока службы засыпки твердого слоя катализатора в кожухотрубном реакторе, что нежелательно по уже описанным причинам.

Особо неблагоприятное воздействие оказывает присутствие одного или нескольких двойников кольцевидных оболочечных катализаторов в твердом слое катализатора термотрубы. Изменение температуры реакции вдоль термотруб, расположенных в кожухотрубном реакторе и представляющих все рабочие трубы, как уже сказано, представляет собой основу для регулирования работы всего кожухотрубного реактора (например, регулирования нагрузки твердого слоя катализатора реакционным газом, управления составом реакционной газовой смеси, задания конкретной T_w^{ein} и т.д.).

При этом по соображениям безопасности регулировка всего процесса работы ориентируется на те термотрубы, данные из которых ближе всего к граничным значениям. Если же эти данные ввиду присутствия сдвоенных кольцевидных оболочечных катализаторов в твердом слое катализатора соответствующих термотруб лишь в ограниченной мере репрезентативны в отношении рабочих труб, то это обычно ведет к тому, что весь кожухотрубный реактор работает не в оптимальном режиме.

В связи с этим задача настоящего изобретения состояла в том, чтобы представить улучшенный способ загрузки реакционных труб кожухотрубного реактора твердым слоем катализатора, пригодным для проведения частичного окисления органического соединения в газовой фазе с гетерогенным катализом, формирование данного слоя осуществляют с применением кольцеобразных оболочечных катализаторов, причем способ обладал бы в уменьшенной степени описанными недостатками уровня техники.

Таким образом, был найден способ введения части, отобранной, по меньшей мере, из одной партии кольцеобразных оболочечных катализаторов К, в реакционную трубу кожухотрубного реактора в целях загрузки этой реакционной трубы твердым слоем катализатора, пригодным для проведения частичного окисления органического соединения в газовой фазе с гетерогенным катализом, который отличается тем, что перед отбором части, по меньшей мере, из одной партии, и/или после отбора, но до введения отобранной части в реакционную трубу удаляют, по меньшей мере, из одной партии и/или из отобранной части двойники, образовавшиеся при изготовлении, по меньшей мере, одной части кольцеобразных оболочечных катализаторов К.

Перед отбором части, по меньшей мере, из одной производственной партии кольцевидных оболочечных катализаторов К согласно изобретению целесообразно удалять из этой, по меньшей мере, одной партии сформировавшиеся при изготовлении двойники оболочечных катализаторов К в количестве, по меньшей мере, 20% масс., предпочтительно, по меньшей мере, 30% масс., особо предпочтительно, по меньшей мере, 40% масс., а крайне предпочтительно, по меньшей мере, 50% масс., от всех двойников оболочечных катализаторов, содержащихся, по меньшей мере, в одной производственной серии по производственным причинам. При реализации способа согласно изобретению еще более целесообразно перед отбором части, по меньшей мере, из одной производственной партии кольцевидных оболочечных катализаторов К удалять из этой, по меньшей мере, одной партии образовавшиеся при изготовлении двойники оболочечных катализаторов К в количестве, по меньшей мере, 60% масс., или по меньшей мере 70% масс., предпочтительно, по меньшей мере, 80% масс. или, по меньшей мере, 90% масс., особо предпочтительно, по меньшей мере, 95% масс. или, по меньшей мере, 98% масс., а крайне предпочтительно - 100% масс. от всех двойников оболочечных катализаторов, содержащихся, по меньшей мере, в одной производственной партии по производственным причинам.

Разумеется, согласно изобретению возможно также и уже после (или

дополнительно после) отбора части, по меньшей мере, из одной производственной партии кольцевидных оболочечных катализаторов К удалять содержащиеся в этой части образовавшиеся при изготовлении двойники оболочечных катализаторов К в количестве, по меньшей мере, 20% масс., или, по меньшей мере, 30% масс., или, по меньшей мере, 40% масс., или, по меньшей мере, 50% масс., или, по меньшей мере, 60% масс., или, по меньшей мере, 70% масс., или, по меньшей мере, 80% масс., или, по меньшей мере, 90% масс., или, по меньшей мере, 95% масс., а крайне предпочтительно 100% масс., относительно общего количества их в отобранной части, прежде чем вводить эту часть в реакционную трубу.

В принципе, при реакциях частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом твердый слой катализатора в каждой отдельной реакционной трубе может состоять из (в основном одинаковой по размеру) части, в каждом случае отобранной, по меньшей мере, из одной производственной партии кольцевидных оболочечных катализаторов К.

Разумеется, твердый слой катализатора на всем протяжении контактной трубы может состоять и из гомогенизированной смеси нескольких (т.е., по меньшей мере, двух) отличных друг от друга сортов S^i каталитически активных формованных изделий определенной геометрической формы или из каталитически активных формованных изделий определенной геометрической формы и инертных формованных изделий определенной геометрической формы (т.е. такая смесь может состоять, по меньшей мере, из двух отличных друг от друга сортов каталитически активных формованных изделий определенной геометрической формы, или из одного-единственного сорта каталитически активных формованных изделий определенной геометрической формы и одного-единственного сорта инертных формованных изделий определенной геометрической формы, или, по меньшей мере, из двух отличных друг от друга сортов каталитически активных формованных изделий и одного-единственного сорта инертных формованных изделий определенной геометрической формы, или, по меньшей мере, из двух сортов отличных друг от друга каталитически активных формованных изделий определенной геометрической формы и, по меньшей мере, двух сортов отличных друг от друга инертных формованных изделий определенной геометрической формы).

Среди этих отличных друг от друга сортов S^i при необходимости может находиться только один сорт значимых согласно изобретению кольцевидных оболочечных катализаторов К. Возможные признаки, позволяющие отличить сорта S^i друг от друга - это геометрические характеристики, вид активной массы, вид материала-носителя и т.д.

В качестве материала для инертных формованных изделий определенной геометрической формы (они предназначены для того, чтобы "разбавлять" каталитически активные формованные изделия определенной геометрической формы в твердом слое катализатора и ограничивать таким образом локальное теплообразование в твердом слое катализатора, находящемся в реакционной трубе, при протекании реакционной газовой смеси) можно, в принципе, применять те же материалы, которые используют и для изготовления инертных (например, кольцевидных) формованных изделий-носителей для производства оболочечных катализаторов и которые в основном не участвуют в процессе частичного окисления в газовой фазе.

Последнее, как правило, означает, что если проводить реакционную газовую смесь в тех же условиях реакции через реакционную трубу, заполненную только инертными

формованными изделиями-носителями (инертными разбавляющими формованными изделиями), то оборот подлежащего частичному окислению исходного органического соединения составит не более 5% мол., большей частью - не более 2% мол.

5 Такие инертные материалы для формованных изделий-носителей либо же инертных разбавляющих формованных изделий определенной геометрической формы, пригодные для многих процессов частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом, - это пористые или не имеющие пор оксиды алюминия, оксид кремния, диоксид тория, оксид циркония, карбид кремния или силикаты, как, 10 например, силикат магния или алюминия (например, Steatit C 220 производства фирмы CeramTec), но также и металлы, как, например, нержавеющая сталь или алюминий (ср., например, патент США US 2006/0205978).

В принципе, все инертные формованные изделия-носители можно также 15 использовать и как инертные формованные изделия определенной геометрической формы для разбавления каталитически активных формованных изделий определенной геометрической формы в твердом слое катализатора.

Такое разбавление позволяет, как уже было сказано, отрегулировать удельную 20 объемную активность твердого слоя катализатора в соответствии с конкретным видом частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом. Предпочтительно, чтобы инертные формованные изделия определенной геометрической формы и каталитически активные формованные изделия определенной геометрической формы в соответствующей вышесказанному 25 гомогенизированной смеси имели одинаковые или, по меньшей мере, сходные друг с другом геометрические параметры.

При этом выражение "гомогенизированная смесь" означает, что были приняты 30 меры, направленные на то, чтобы гомогенно перемешать друг с другом различные друг от друга сорта формованных изделий (либо же изделия различных максимальных продольных размеров в пределах одного сорта). В идеальном случае при гомогенном смешивании добиваются статистического усреднения по всему продольному участку, причем в том числе и в отношении конкретного сорта.

Во многих случаях, однако, заполнение реакционной трубы твердым слоем катализатора состоит из нескольких продольных участков, отличных друг от друга и 35 расположенных друг над другом (друг за другом); их именуют (продольными) участками твердого слоя катализатора или участками катализаторной засыпки. При этом каждый отдельный участок может быть организован по длине так, как это уже было изложено в отношении реакционной трубы, единообразно загруженной по всей 40 своей длине. При переходе от одного участка засыпки, единообразного как таковой, к следующему единообразному как таковой участку засыпки состав засыпки обычно меняется скачкообразно. Таким образом, вдоль конкретной реакционной трубы формируют засыпки твердого слоя катализатора, имеющие гетерогенную структуру. Используют также понятие структурированного заполнения (структурированной 45 засыпки) реакционных труб.

В начале (при взгляде в направлении потока реакционного газа, протекающего по реакционной трубе) и/или в конце реакционной трубы твердый слой катализатора 50 нередко завершают засыпкой, состоящей только из инертных формованных изделий определенной геометрической формы. Подобные чисто инертные засыпки обычно не относят к твердому слою катализатора.

С точки зрения техники применения в случае структурированного заполнения реакционных труб целесообразно, следуя техническому решению немецкой заявки DE-

А 102004023249, заранее создавать содержимое единообразного участка засыпки в гомогенизированной форме и упаковывать в виде таковой порции участка засыпки. Если кольцевидные оболочечные катализаторы К представляют собой компоненты такой заранее упакованной порции для участка засыпки, то их введение в
5 реакционную трубу согласно изобретению осуществляют в виде части соответствующей порции участка засыпки. Т.е. в порядке предварительной подготовки порции для участка засыпки, по меньшей мере, из одной производственной партии кольцевидных оболочечных катализаторов К
10 (предпочтительно согласно изобретению) после, по меньшей мере, частичного удаления двойников кольцевидных оболочечных катализаторов, образовавшихся в процессе ее производства и поэтому содержащихся в ней, отбирают необходимую часть, гомогенизируют ее с другими формованными изделиями определенной геометрической формы из порции для участка засыпки, полученную при этом
15 гомогенизированную смесь формованных изделий определенной геометрической формы помещают в упаковку, изготовленную заключением в оболочку из упаковочного материала. Созданную таким образом упаковку опорожняют в реакционную трубу в порядке засыпки реакционных труб желаемым твердым слоем катализатора. Таким образом, введение части, отобранной, по меньшей мере, из одной
20 производственной партии кольцевидных оболочечных катализаторов К, в реакционную трубу кожухотрубного реактора согласно изобретению не обязательно осуществляют по отдельности, его можно проводить и в виде гомогенизированной смеси с другими формованными изделиями определенной геометрической формы
25 (разумеется, удаление двойников можно проводить также и после отбора части, по меньшей мере, из одной производственной партии).

Как правило, засыпка реакционной трубы структурированным твердым слоем катализатора организована так, что удельная объемная активность твердого слоя катализатора возрастает в направлении потока через этот слой. Это можно просто
30 реализовать, например, создавая твердый слой катализатора из отличных друг от друга продольных участков, которые отличаются друг от друга лишь тем, что один и тот же сорт кольцевидных оболочечных катализаторов К разбавлен всего одним сортом инертных формованных изделий в различных количественных долях. Степень
35 разбавления инертными формованными изделиями снижается в направлении потока реакционного газа, а последний в направлении этого потока продольный участок твердого слоя катализатора нередко состоит только из кольцевидных оболочечных катализаторов К.

Обеспечить возрастание удельной объемной активности твердого слоя катализатора в направлении потока реакционного газа можно, однако, и тем способом, при котором продольные участки твердого слоя катализатора, хотя и состоят в каждом случае только из одного сорта кольцевидных оболочечных катализаторов (причем геометрические параметры колец отличающихся друг от друга
40 оболочечных катализаторов обычно в основном одинаковы), но активные массы отличаются друг от друга ввиду различного элементарного состава, с тем условием, что каталитическая активность каждой конкретной применяемой активной массы возрастает в направлении потока реакционной газовой смеси. Считают, что удельная
45 объемная активность единообразного продольного участка засыпки твердого слоя катализатора в реакционной трубе возрастает тогда, когда в случае сплошной засыпки реакционной трубы, выполненной так же, как и на соответствующем продольном участке реакционной трубы, получают повышенный оборот

подлежащего частичному окислению исходного органического соединения при в
остальном идентичных условиях реакции (т.е. при идентичном составе реакционной
газовой смеси, идентичной нагрузке засыпки твердого слоя катализатора реакционной
газовой смесью, а также при идентичной температуре теплоносителя на входе и
идентичных условиях его течения).

Примеры структурированных вариантов загрузки реакционных труб в целях
проведения реакций частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом с
возрастанием удельной объемной активности в направлении потока реакционной
газовой смеси и с применением кольцевидных оболочечных катализаторов приведены,
например, в европейской заявке EP-A 1734030, немецких заявках DE-A 19823262, DE-
A 19823275, немецкой заявке под №102007010422.9, европейской заявке EP-A 1734030 и
в немецкой заявке под №102007019597.6.

Способ согласно изобретению имеет особую ценность тогда, когда введенный в
реакционные трубы твердый слой катализатора состоит из кольцевидных
оболочечных катализаторов, по меньшей мере, на 20%, либо же, по меньшей мере,
на 30%, или, по меньшей мере, на 40%, либо же, по меньшей мере, на 50%, или, по
меньшей мере, на 60%, либо же, по меньшей мере, на 70%, или, по меньшей мере,
на 80%, либо же, по меньшей мере, на 90%, или, по меньшей мере, на 95%, либо же
на 100%.

Согласно изобретению предпочтительно вводить в реакционную трубу с помощью
способа согласно изобретению, по меньшей мере, 20% масс., предпочтительно, по
меньшей мере, 40% масс., особо предпочтительно, по меньшей мере, 60% масс., крайне
предпочтительно, по меньшей мере, 80% масс., а лучше всего - все количество
находящихся в реакционной трубе кольцевидных оболочечных катализаторов.

Согласно изобретению целесообразно вводить в реакционную трубу с помощью
способа согласно изобретению особенно те кольцевидные оболочечные катализаторы
находящегося в реакционной трубе твердого слоя катализатора, которые, если
смотреть в направлении течения реакционной газовой смеси, находятся на
первых 80%, либо же на первых 60%, или на первых 40%, либо же на первых 20%
общей длины твердого слоя катализатора.

В принципе, все утверждения, сделанные в настоящем тексте относительно реакций
частичного окисления исходного органического соединения в газовой фазе с
гетерогенным катализом и проведения их на твердом слое катализатора, находящемся
в реакционных трубах кожухотрубного реактора, справедливы прежде всего тогда,
когда реакционные трубы загружены твердым слоем катализатора в соответствии со
способом согласно изобретению.

В принципе, при этих реакциях частичного окисления в газовой фазе содержание
водяного пара в исходной реакционной газовой смеси может равняться 0 (стремиться
к 0).

Обычно же, однако, содержание водяного пара в исходной реакционной газовой
смеси при этих реакциях частичного окисления в газовой фазе превышает 0% об.

Нередко содержание водяного пара в исходной реакционной газовой смеси
составляет не менее 0,1 и до 60% об., или не менее 0,2 и до 50% об., или не менее 0,3 и
до 40% об., или не менее 0,4 и до 30% об., или не менее 0,5 и до 25% об., или не
менее 0,75 и до 20% об., или не менее 1 и до 15% об., или не менее 2 и до 10% об. Ввиду
своей сравнительно высокой удельной теплоемкости водяной пар, как правило,
представляет собой прекрасный инертный разбавляющий газ для реакций частичного
окисления органических соединений в газовой фазе с гетерогенным катализом и во

многих случаях способствует повышению активности катализатора.

В исходной реакционной газовой смеси источником молекулярного кислорода, необходимого для частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом, могут быть как воздух, чистый молекулярный кислород, воздух со сниженным содержанием молекулярного кислорода или иные смеси инертного газа и молекулярного кислорода.

Содержание исходного органического соединения, подлежащего частичному окислению с гетерогенным катализом, в реакциях частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом, для которых имеет смысл способ согласно изобретению (это, в частности, все обсуждаемые в настоящем тексте реакции частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом), может составлять в исходной реакционной газовой смеси вплоть до 50% об. или более.

Во многих случаях это содержание составляет не менее 2 и до 20% об., или не менее 4 и до 12% об.

Если исходная реакционная газовая смесь содержит молекулярный кислород в количестве, недостаточном относительно стехиометрических параметров желательного частичного окисления, содержащееся в исходной реакционной газовой смеси избыточное количество подлежащего частичному окислению исходного органического соединения может играть роль инертного разбавляющего газа. Если исходная реакционная газовая смесь содержит молекулярный кислород в количестве, избыточном относительно стехиометрических параметров желательного частичного окисления, то это количество с точки зрения техники применения часто целесообразно выбирать так, чтобы состав исходной реакционной газовой смеси находился вне пределов взрывоопасности.

Разумеется, состав исходной реакционной газовой смеси также может находиться и в пределах взрывоопасности, как это, например, обычно имеет место в случае синтеза ангидрида фталевой кислоты из ортоксилола и/или нафталина.

Из соображений обеспечения по возможности длительного срока службы катализатора долю молекулярного кислорода в исходной реакционной газовой смеси частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом, для которого имеет смысл способ согласно изобретению, как правило, предпочтительно выбирать так, чтобы газовая смесь продукта частичного окисления в газовой фазе еще содержала избыточный молекулярный кислород (например, до 3% об.).

Объемный поток средства поддержания температуры (по меньшей мере, одного агента теплообмена, предпочтительно жидкого) в пространстве, окружающем реакционные трубы, при значимых согласно изобретению реакциях частичного окисления в газовой фазе обычно соразмеряют так, чтобы прирост температуры (обусловленный экзотермичностью реакции), по меньшей мере, одного агента теплообмена (предпочтительно жидкого) при прохождении от места входа в пространство, окружающее участок пучка труб, до места выхода из кожухотрубного реактора составлял не менее 0 и до 15°C, либо же не менее 0 и до 10°C, нередко не менее 2 и до 8°C, предпочтительно - не менее 3 и до 6°C.

Нагрузка твердого слоя катализатора исходным органическим соединением, подлежащим частичному окислению, составляет при значимом согласно изобретению частичном окислении в газовой фазе, как правило, не менее 50 Нл/л·ч, по большей части не менее 75 Нл/л·ч, во многих случаях не менее 100 Нл/л·ч. Большей частью эта нагрузка, однако, составляет не более 600 Нл/л·ч.

Нагрузка твердого слоя катализатора исходной реакционной газовой смесью

нередко составляет при значимом согласно изобретению частичном окислении в газовой фазе не менее 1500 Нл/л·ч, или не менее 2000 Нл/л·ч, или не менее 2500 Нл/л·ч, или не менее 3000 Нл/л·ч, или не менее 4000 Нл/л·ч. Как правило же, упомянутая нагрузка при таких реакциях частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом составляет, однако, не более 6000 Нл/л·ч либо же не более 5000 Нл/л·ч.

Оборот подлежащего частичному окислению исходного органического соединения при значимом согласно изобретению частичном окислении в газовой фазе обычно составляет не менее 50% мол., нередко не менее 70% мол., во многих случаях не менее 80% мол. и часто не менее 90% мол. (в расчете на однократное прохождение реакционной газовой смеси через твердый слой катализатора). Избирательность формирования конечного продукта при этом обычно составляет не менее 70% мол., нередко не менее 80% мол. и во многих случаях не менее 90% мол.

В остальном с точки зрения техники применения обычно целесообразно выбирать рамочные условия частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом, значимого согласно изобретению, так, чтобы разность между температурой горячей точки реакционной газовой смесью в отдельных реакционных зонах (температурных зонах) кожухотрубного реактора и соответствующей в каждом случае T_w^{ein} температурной зоны не превышала, как правило, 100°C, в том числе и при длительной эксплуатации. При реакциях частичного окисления, у которых тепловые эффекты не столь выражены, эта разность температур, в том числе и при длительной эксплуатации, нередко составляет не более 80°C или не более 70°C, во многих случаях она находится в пределах от 20 до 70°C либо же до 50°C, а предпочтительно, чтобы эта разность температур, в том числе и при длительной эксплуатации, была невелика.

Кроме того, вышеуказанные рамочные условия обычно выбирают так, чтобы параметр „peak-to-salt temperatur sensitivity“ (температурная чувствительность "пик/соль", ср. определение в европейской заявке EP-A 1106598), в частности при длительной эксплуатации, составлял не более 9°C, или не более 7°C, или не более 5°C, или не более 3°C. Таким образом принимают в расчет в том числе и то обстоятельство, что температура, по меньшей мере, одного агента теплообмена при рассмотрении по сечению кожухотрубного реактора, как правило, не везде одинакова, а обычно демонстрирует определенный градиент.

Наружный диаметр А кольцевидных формованных изделий-носителей оболочечных катализаторов, подлежащих введению в реакционную трубу согласно изобретению, обычно составляет от 4 до 10 мм, соответствующая высота (длина) Н - от 2 до 10 мм, а толщина их стенок, как правило, находится в пределах от 1 до 4 мм.

Предпочтительно, чтобы наружный диаметр таких кольцевидных формованных изделий-носителей составлял от 4 до 8 мм, толщина стенок от 1 до 2 мм, а толщина Н - от 3 до 7 мм.

Особо часто применяемые геометрические параметры кольцевидных формованных изделий-носителей оболочечных катализаторов, подлежащих введению согласно изобретению, - это параметры (в виде А (наружный диаметр) × I (внутренний диаметр) × Н (высота)) 8 мм × 5 мм × 6 мм, 7 мм × 4 мм × 7 мм, 7 мм × 4 мм × 4 мм, а также 7 мм × 4 мм × 3 мм.

Толщина оболочки из активной массы, наносимой на кольцевидное формованное изделие-носитель, как правило, находится в пределах от 10 до 3000 либо же до 1000 мкм, предпочтительно от 10 до 500 мкм, нередко от 100 до 500 мкм и во многих случаях от 200 до 300 мкм. Каталитическая активная масса, нанесенная на кольцевидное формованное изделие-носитель, в случае оболочечных катализаторов К

представляет собой, как правило, по меньшей мере, один многоэлементный оксид (нередко, по меньшей мере, один мультиметаллический оксид) или массы, содержащие, по меньшей мере, один многоэлементный оксид (например, мультиметаллический оксид).

Использование в настоящем тексте термина "многоэлементный оксид" означает, что каталитически активная оксидная масса содержит, помимо кислорода, еще, по меньшей мере, два отличных друг от друга элемента. В качестве каталитически активных многоэлементных оксидных масс особенно часто используют те, что содержат, по меньшей мере, два элемента-металла, в особенности, по меньшей мере, два переходных металла. В этом случае говорят о мультиметаллических оксидных массах. Как правило, каталитически активные многоэлементные оксидные массы - это не просто физические смеси оксидов элементарных составляющих, но гетерогенные смеси комплексных соединений этих элементов. В принципе, в качестве каталитически активных многоэлементных оксидных масс можно использовать и простую физическую смесь элементарных составляющих (например, агломераты тонкодисперсных оксидов элементов, в случае, например, кольцевидных оболочечных катализаторов К для синтеза ангидрида фталевой кислоты из ортоксилола и/или нафталина), ввиду чего в настоящем тексте под общим понятием "многоэлементные оксидные массы" подразумевают и такие смеси (агломераты).

Во множестве случаев, по меньшей мере, один каталитически активный многоэлементный оксид - это таковой, который содержит

- а) элементы Мо, Fe и Bi, или
- б) элементы Мо, и V, или
- с) элемент V, а также дополнительно Р и/или Ti.

Кроме того, в качестве подлежащих введению в реакционную трубу согласно изобретению оболочечных катализаторов можно использовать таковые, содержащие в качестве активной массы элементарное серебро на оксидном кольцевидном формованном изделии-носителе.

Отделение двойников, образовавшихся при изготовлении, по меньшей мере, одной производственной партии кольцевидных оболочечных катализаторов К, от кольцевидных оболочечных катализаторов К, по меньшей мере, из одной производственной партии в простейшем случае можно осуществлять вручную, т.е. ручным отбором. В качестве альтернативы можно осуществлять отделение путем воздушной сепарации, при которой используют различие в массе оболочечных катализаторов К и двойников.

Например, все количество или часть, по меньшей мере, одной партии продукции можно провести через шлюз, который открывается только для допуска одного-единственного оболочечного катализаторного кольца К (детектирование можно проводить, например, оптическими методами). Если двойник блокирует шлюз, то соответствующим образом направленный поток газа (например, поток воздуха) отменяет двойник в сторону (т.е. освобождает вход шлюза). После шлюза кольцевидный оболочечный катализатор К можно отобрать для введения в трубу для производства.

С точки зрения техники применения особо целесообразно проводить отделение двойников, образовавшихся при изготовлении, по меньшей мере, одной производственной партии кольцевидных оболочечных катализаторов К, от кольцевидных оболочечных катализаторов К с помощью просеивания. При этом в остатке от просеивания (также называемом "отсевом") обычно остаются в основном

двойники (а также образовавшиеся, возможно, при изготовлении кольцевидных оболочечных катализаторов К прочие образования из множества кольцевидных оболочечных катализаторов К), в то время как прошедшая сито фракция (также называемая "просевом") обычно включает в себя в основном кольцевидные
 5 оболочечные катализаторы К.

Согласно исследованиям фирмы-заявителя, если для геометрических параметров $A \times I \times H$ кольцевидного оболочечного катализатора К (A = наружный диаметр, I = внутренний диаметр, H = высота) справедливо соотношение $H \leq 0,5 \cdot A$, то при
 10 изготовлении кольцевидных оболочечных катализаторов К с большинством обычных связующих агентов формирование сопряженных двойников кольцевидных оболочечных катализаторов, как правило, происходит в пренебрежимо малом количестве по сравнению с формированием tandemных двойников.

По этой причине для удаления двойников, по меньшей мере, из одной
 15 производственной серии вышеуказанных кольцевидных оболочечных катализаторов К (или из отобранной из этой серии части) согласно изобретению рекомендуется просеивание с помощью сита, имеющего отверстия O_1 , в линию, образующую замкнутый контур которых, можно вписать прямоугольник R с длинами сторон L и C
 20 с выполнением условия M_1 ,

$$L > A \geq 2H > C > H,$$

но не с выполнением условия M_1^* ,

$$L > C \geq 2H.$$

В случае вышеупомянутых кольцевидных оболочечных катализаторов К
 25 предпочтительно рекомендуется способ просеивания с помощью сита, имеющего отверстия O_2 , причем в линию, образующую замкнутый контур этих отверстий, можно вписать прямоугольник R с длинами сторон L и C с выполнением условия M_2 ,

$$L > A \geq 2H > 1,75H \geq C \geq 1,25H,$$

но не с выполнением условия M_2^* ,

$$L > C > 1,75H.$$

Как в случае отверстий сита O_1 , так и в случае отверстий сита O_2 согласно изобретению целесообразно, чтобы было справедливо неравенство $L \geq 1,05 \cdot A$, более
 35 благоприятно $\geq 1,1 \cdot A$, предпочтительно $\geq 1,25 \cdot A$, особо предпочтительно $\geq 1,5 \cdot A$, а крайне предпочтительно $\geq 1,75 \cdot A$.

В принципе, как в случае отверстий сита O_1 , так и в случае отверстий сита O_2 может выполняться соотношение $L \geq 2 \cdot A$ или $\geq 2,5 \cdot A$. Как правило, однако, как в случае
 40 отверстий сита O_1 , так и в случае отверстий сита O_2 L не превышает $20 \cdot A$, во многих случаях составляет не более $15 \cdot A$, нередко не более $10 \cdot A$ и часто не более $5 \cdot A$. Это ограничение длины, однако, часто обусловлено скорее вторичными признаками, как, например, высокими характеристиками механической прочности сита, а также желательной эффективностью просеивания.

Если в вышеописанных случаях дополнительно желательно удаление сопряженных
 45 двойников с помощью сита, для условия M_1 должно быть справедливо

$$2A > L > A \geq 2H > C > H,$$

предпочтительно даже

$$1,9A > L > A \geq 2H > C > H,$$

а для условия M_2 , соответственно,

$$2A > L > A \geq 2H > 1,75H \geq C \geq 1,25H,$$

и предпочтительно даже

$$1,9A > L > A \geq 2H > 1,75H \geq C \geq 1,25H.$$

С точки зрения техники применения целесообразно, чтобы как замкнутый контур ситовых отверстий O_1 , так и замкнутый контур ситовых отверстий O_2 (в целях простоты изложения в настоящей публикации геометрическую форму линии замкнутого контура ситового отверстия ниже также часто называют "геометрической формой ситового отверстия") представляли собой прямоугольники со сторонами L и C , как это показано на фигуре 1.

Разумеется, как ситовое отверстие O_1 , так и ситовое отверстие O_2 могут также представлять собой и удлиненное отверстие, как это в качестве примера показано на фигуре 2.

Геометрическая форма такой прорези происходит от таковой соответствующего прямоугольника с длинами сторон L и C в простейшем варианте посредством того, что стороны прямоугольника, имеющие длину C , в каждом случае заменены полукругом с диаметром C (ширина отверстия), причем выпуклость полукруга обращена наружу относительно площади прямоугольника. Более или менее обобщенная форма возможного ситового отверстия (или его контура), пригодного согласно изобретению в вышеописанном смысле, в качестве примера представлена на фигуре 3. Естественно, ситовым отверстием (или его контуром, оба выражения в настоящей публикации, как уже сказано, имеют одинаковое значение), пригодным согласно изобретению в вышеописанном смысле, может быть и параллелограмм, как это в качестве примера показано на фигуре 4. Кроме того, в качестве контура ситового отверстия, пригодного в вышеописанном смысле согласно изобретению, допустимы и те, что получают из прямоугольного контура путем закругления всех или, по меньшей мере, части углов прямоугольника.

Согласно исследованиям фирмы-заявителя, если для геометрических параметров $A \times I \times H$ кольцевидного оболочечного катализатора K справедливы неравенства $A \geq H > 0,5 \cdot A$, то с ростом отношения H/A (в зависимости от применяемого связующего агента) возрастает значение формирования сопряженных двойников кольцевидных оболочечных катализаторов при изготовлении кольцевидных оболочечных катализаторов K .

По этой причине для удаления двойников, по меньшей мере, из одной производственной серии таких (вышеупомянутых) кольцевидных оболочечных катализаторов K (или из отобранной из этой серии части) согласно изобретению рекомендуется просеивание с помощью сита, имеющего отверстия O_3 , в линию, образующую замкнутый контур которых, можно вписать прямоугольник R с длинами сторон L и C с выполнением условия M_3 ,

$$L > A < 2H > C > H,$$

но не с выполнением условия M_3^* ,

$$L \geq C \geq 2H.$$

В случае вышеупомянутых кольцевидных оболочечных катализаторов K предпочтительно рекомендуется способ просеивания с помощью сита, имеющего отверстия O_4 , причем в линию, образующую замкнутый контур этих отверстий, можно вписать прямоугольник R с длинами сторон L и C с выполнением условия M_4 ,

$$2A > L > A < 2H > C > H,$$

но не с выполнением условия M_4^* ,

$$L \geq C \geq 2H.$$

В случае вышеупомянутых кольцевидных оболочечных катализаторов K особо предпочтительно рекомендуется способ просеивания с помощью сита, имеющего отверстия O_5 , причем в линию, образующую замкнутый контур этих отверстий, можно

вписать прямоугольник R с длинами сторон L и C с выполнением условия M_5 ,
 $2H > L > A < 2H > C > H$,
 но не с выполнением условия M_5^* ,
 $L \geq C \geq 2H$.

Согласно изобретению предпочтительно, чтобы прямоугольник R, вписываемый в ситовые отверстия O_3 , O_4 или O_5 , имел особую форму - квадрата с $L=C$. Последние оказываются особенно полезно для пропускной способности сита.

С точки зрения техники применения также целесообразно, чтобы замкнутые линии контуров ситовых отверстий O_3 , O_4 либо же O_5 в каждом случае представляли собой прямоугольник с длинами сторон L и C (предпочтителен частный случай квадрата, когда $L=C$). Разумеется, отверстие O_3 или O_4 либо же O_5 также может представлять собой продольную прорезь (которая также может быть сделана из квадрата).

Естественно, в качестве контура возможны также и параллелограмм или прямоугольник, углы которого - все или, по меньшей мере, часть их - закруглены.

В принципе, сито, подлежащее применению согласно изобретению, может иметь, например, отличные друг от друга отверстия, возможные согласно изобретению. Согласно изобретению, однако, целесообразно, чтобы сито, применяемое в процессе согласно изобретению, имело не более трех, как правило - не более двух отличающихся друг от друга и удовлетворяющих профилю согласно изобретению сортов ситовых отверстий. Крайне целесообразно, однако, чтобы сито, подлежащее применению согласно изобретению, имело отверстия согласно изобретению только одного сорта.

В настоящей публикации термин "сито" применяют как синоним термина "ситовое дно". В остальном термин "сито" или "ситовое дно" применяют в настоящей публикации в смысле определения, данного в европейской заявке EP-A 1726358 в столбце 5, строки 48-57.

Т.е. ситовое дно может быть выполнено в виде решетки или колосников, дырчатого или несущего щели листа (т.е. листа, в котором методом перфорации, лазерной резки, водоструйной резки или фрезеровки сделаны ситовые отверстия), либо же в виде ситовой ткани (она соткана из проволоки, причем сечение проволоки может быть круглым или иметь другой профиль).

В принципе, для процесса просеивания согласно изобретению можно, однако, применять и любой иной вариант ситового дна, приведенный в публикации Aufbereitungs-Technik №11/1960, стр.457-473 или в публикации Chem.-Ing.-Techn. 56 (1984) №12, стр.897-907. Разумеется, для процесса просеивания согласно изобретению можно также применять и все ситовые донья, описанные в „Sieben und Siebmaschinen, Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Paul Schmidt et al (2003)".

Решетки или колосники, а также ситовая ткань (эти варианты обеспечивают особо высокую удельную эффективность просеивания в $\text{кг/м}^3 \cdot \text{ч}$ с высоким КПД) особо удобно использовать для ситовых днищ, имеющих прямоугольные ситовые отверстия только одного сорта согласно изобретению. Пример такой ситовой ткани изображен на фигуре 5 настоящей публикации.

Пример такой решетки или колосников изображен на фигуре 6 настоящей публикации.

Простейшим образом реализовать пригодные согласно изобретению ситовые отверстия (либо же контуры линий ситовых отверстий) можно в виде дырчатых листов или листов со щелями. Согласно изобретению целесообразны, в частности, такие дырчатые листы или листы со щелями, которые имеют только один сорт ситовых

отверстий (с контуром) прямоугольной (либо же квадратной) формы или в форме прорези.

Особое преимущество дырчатых листов или листов со щелями состоит в том, что возможно практически произвольное размещение пригодных согласно изобретению ситовых отверстий друг относительно друга. Если лист со щелями несет ситовые отверстия - прямоугольной (квадратной) формы или в виде прорези - только одного сорта, то к возможным вариантам размещения отверстий для способа согласно изобретению в листе со щелями друг относительно друга относятся, в частности, размещение с поперечным сдвигом друг относительно друга согласно фигуре 7, размещение с продольным сдвигом друг относительно друга согласно фигуре 8 (согласно изобретению оно крайне предпочтительно, в том числе по соображениям прочности), размещение ситовых отверстий в виде прямых рядов согласно фигурам 9 и 10 или размещение ситовых отверстий "в елочку" согласно фигуре 11. Еще одно преимущество листов со щелями состоит в том, что при переходе на изготовление другой продукции их легко чистить, а также они менее склонны к засорению застревающим материалом. Кроме того, их механическая прочность, как правило, выше.

В остальном пригодные к использованию согласно изобретению сита в виде листов с отверстиями (или со щелями) могут быть выполнены так, как описано в DIN 24041.

Типичные значения толщины d применимых согласно изобретению сит в виде листов с отверстиями или щелями составляют от 1 до 5 мм, предпочтительно - от 1 до 3 мм, особо предпочтительно - от 2 до 3 мм.

Свободная площадь F (общая площадь (сечения) всех отверстий, имеющих в ситовом днище в виде листа со щелями) целесообразных согласно изобретению ситовых днищ в виде листа со щелями составляет относительно ситового дна в виде листа со щелями обычно от 10 до 60%, предпочтительно - от 20 до 50%, а особо предпочтительно - от 30 до 50%.

Лист с прорезями, пригодный к применению согласно изобретению (ситовое дно в виде листа с прорезями, пригодное к применению согласно изобретению), прорези которого сдвинуты поперечно друг относительно друга в соответствии с фигурой 7, может иметь, например, следующие варианты исполнения:

Ширина отверстия C (мм)	Длина L (мм)	Расстояние a (мм)	Расстояние b (мм)	d (мм)	$F(\%)$
1,0	19	3,0	5,0	1,5	19,8
1,6	18,4	2,4	5,0	1,0	31,4
2,0	18	10	4,5	1,25	13,3
2,5	17,5	3,5	5,0	1,0	32,4
4,0	6,0	7,0	4,0	2,0	23,7
5,0	20,0	4,0	5,0	2,0	45
5,0	15,0	3,0	5,0	2,0	47
5,0	15,0	4,0	5,0	2,0	42
8,0	17,0	8,0	11	2,0	32
10,0	22,0	6,0	8,0	2,0	47

Применимые материалы - это, в частности, сталь (например, DIN-материалы 1.4541 или 1.4571, а также сталь S185 (DIN-материал 1.0035) в соответствии с DIN EN 10025 или DIN EN 10088-1).

Ситовое дно, пригодное к применению согласно изобретению, прорези которого сдвинуты друг относительно друга в продольном направлении в соответствии с фигурой 8, может иметь, например, следующие варианты исполнения:

Ширина отверстия С(мм)	Длина L(мм)	Расстояние а (мм)	Расстояние b (мм)	d (мм)	F (%)
1,0	9	2,0	4,0	1	24
2,0	10,5	3,0	5,5	1	27
2,0	18,0	3,0	5,0	1	31
4,0	18,0	3,0	5,0	1	44
8,0	17,0	8,0	11	1	32

Применимые материалы - это, в частности, сталь (например, DIN-материалы 1.4541 или 1.4571).

В случае кольцевидных оболочечных катализаторов К с геометрическими параметрами $A \times I \times H = 7 \text{ мм} \times 4 \text{ мм} \times 3 \text{ мм}$ для отсеивания двойников кольцевидных оболочечных катализаторов согласно изобретению можно применять, например, сита с прорезями описанного выше вида, где $C = 5,50 \text{ мм}$, а $L = 14,1 \text{ мм}$.

Толщина листа может составлять, например, 2,2 мм.

При этом с точки зрения техники применения целесообразно, чтобы ширина перемычки а между продольными прорезями составляла 4,0 мм, а расстояние b между двумя расположенными на одной продольной линии и следующими друг за другом прорезями составляло бы 5,0 мм. В этом случае свободная площадь просеивания F составляет 36,5%.

При осуществлении просеивания согласно изобретению целесообразно проводить транспортировку просеиваемого материала над пригодным согласно изобретению ситовым дном параллельно преимущественному направлению L ситовых отверстий согласно изобретению. Соответственно, выкладку просеиваемого материала на сито (на ситовое дно) также осуществляют в этом направлении.

Если применяемое согласно изобретению ситовое дно - это дырчатый лист с изготовленными перфорацией ситовыми отверстиями, то, как правило, удаляют заусенцы, а контуры ситовых отверстий с точки зрения техники применения целесообразно закруглять. Сечение ситового отверстия, как правило, в основном неизменно по всей толщине ситового дна (т.е., как правило, имеет место сквозное отверстие постоянного сечения). Если заусенцы не удаляют, то они обычно направлены в сторону прохождения просеиваемого материала.

В принципе, перемещение просеиваемого материала над ситом в процессе просеивания согласно изобретению можно осуществлять посредством круговых, эллиптических и/или линейных колебательных движений ситового дна. В этих целях при реализации способа просеивания согласно изобретению можно, в принципе, применять все устройства для просеивания, рекомендованные, например, в публикации Chem.-Ing.-Tech. 56 (1984) №12, стр.897-907 а также в книге Sieben und Siebmaschinen, Grundlagen und Anwendung, Wiley VCH, Paul Schmidt (2003). Кроме того, для процесса просеивания согласно изобретению можно применять многодечные грохоты, описанные в публикациях немецкой заявки DE-A 3520614, европейской заявки EP-A 205089 и немецкой заявки DE-A 3431337, а также в Aufbereitungstechnik 42 (2001) №7, стр.345-348 и в Aufbereitungstechnik 41 (2000) №7, стр.325-329.

Группу просеивающих устройств, пригодную для реализации способа согласно изобретению, представляют собой плоские грохоты, в которых слой просеиваемого материала скользит по ситам (ситовому дну) линейно или по кругу. Прореживание слоя просеиваемого материала происходит благодаря его собственному весу и трению о сито. В этом случае благоприятна очень низкая степень обратного смешивания, которое обычно оказывает отрицательное влияние.

Поверхность просеивания в плоских грохотах совершает колебательные движения

в своей плоскости. Колебательные движения могут быть линейными (вперед-назад) или круговыми (в первом случае говорят о плоском линейном колебательном грохоте). В первом случае колебания могут происходить параллельно направлению подачи или поперечно ему. При линейных колебательных движениях в направлении

5 подачи благодаря асимметрии ускорения можно обеспечить продольное перемещение просеиваемого материала также и в случае горизонтального сита.

Вращательные колебания же дают то преимущество, что постоянно поддерживается оптимальное ускорение. Разумеется, при реализации способа согласно

10 изобретению можно использовать и сочетание линейных и вращательных колебаний.

Во вращательных вибраторах вращение по горизонтали часто обеспечивают с помощью мотора с трансмиссией. В линейных вибраторах линейное колебательное движение сообщают с помощью противоходных дебалансных масс всей ситовой раме (в которой в самом общем случае размещено ситовое дно). Линейные вибраторы

15 можно использовать как с горизонтальными, так и с наклонными ситовыми днищами. При использовании наклонных ситовых днищ просеиваемый материал - благодаря соответствующему наклону плоскости колебания относительно ситовидного днища - подбрасывается по баллистической параболе вверх и одновременно вперед. Углы

20 наклона могут составлять, например, от -3° до 25° . Согласно изобретению предпочтительны 3° - 4° . Согласно изобретению можно использовать, например, линейные вибрационные сита производства фирмы RHEWURM GmbH в Ремшайде, ФРГ.

Как правило, для эксплуатации с плоскими ситами согласно изобретению

25 прямоугольные грохоты предпочтительны по сравнению с круглыми. В них обычно размещают прямоугольные ситовые днища в ситовых рамах, также прямоугольных.

Для просеивания согласно изобретению целесообразно применять размещение ситовых днищ друг над другом, как это обычно имеет место в уже упомянутых

30 многодечных грохотах.

В этом случае согласно изобретению целесообразно, по меньшей мере, удалять двойники (а также при необходимости и прочие множественные образования) кольцевидных оболочечных катализаторов способом согласно изобретению в отсеке самого верхнего сита. Напротив, желательные оболочечные катализаторные кольца

35 К, а также при необходимости более мелкодисперсные компоненты просеиваемого материала, чем оболочечные катализаторные кольца, проходят через самое верхнее ситовидное днище на днище, расположенное ниже. В соответствии, например, с техническим решением заявки США US-A 7147011 и европейской заявки EP-A 1726358

40 эти ситовые отверстия можно выполнять так, чтобы оболочечные катализаторные кольца К образовывали остаток от просеивания (отсев), а более тонкодисперсные компоненты просеиваемого материала - прошедшую сито фракцию (просев). В качестве альтернативы техническому решению заявки США US-A 7,147,011 и европейской заявки EP-A 1726358 - в отношении кольцевидного оболочечного

45 катализатора К с геометрическими параметрами $A \times I \times H$ при условии $A \geq H$, и ставя целью получение кольцевидных оболочечных катализаторов К в виде отсева - можно выполнять ситовые отверстия ситового дна так, чтобы их замкнутые линии контура в каждом случае имели по два прямолинейных участка, которые расположены друг

50 напротив друга на расстоянии C^* , простираясь, по меньшей мере, на длину L^* , как две параллельные стороны прямоугольника с длинами сторон L^* и C^* , с выполнением того условия, чтобы любая прямая, проходящая через точку Р, расположенную на линии контура ситового отверстия, и параллельная воображаемой стороне

прямоугольника длиной C^* , не содержала бы иных точек, лежащих на линии контура, расстояние от которого до точки P превышает C^* , и чтобы одновременно были справедливы неравенства $L^* > A \geq H > C^* \geq (A-I)/2$.

При расположении ситовых днищ друг над другом можно применять как круглые, так и прямоугольные сита. При этом предпочтительно осуществлять колебательные движения так, чтобы отсев в каждом случае смещался к краю круглого или прямоугольного сита, а оттуда его бы удаляли.

В случае применения согласно изобретению грохотов уже упомянутой многодечной конструкции целесообразно обращаться к сепараторам Mogensen-Sizer®.

Система сепаратора Mogensen (например, пригодного для разделения согласно изобретению типа „SZ 0534“ на машине 04711, образца 1997 г.) состоит, по меньшей мере, из двух расположенных друг над другом и наклоненных под разными углами ситовых тарелок, отверстия которых в направлении сверху вниз уменьшаются, а угол наклона (к горизонтали) возрастает. Как правило, углы наклона находятся в пределах от 5 до 30°. Для удовлетворения потребностей согласно изобретению обычно достаточно применения сепаратора Mogensen с двумя грохотами. Верхняя из двух ситовых тарелок осуществляет отделение двойников согласно изобретению, а с помощью нижней ситовой тарелки можно отделить кольцевидные оболочечные катализаторы K от более тонкодисперсных компонентов просеиваемого материала, получая катализаторы в виде отсева. Ввиду различного наклона ситовых тарелок (ситовых полотен) их ситовые отверстия воздействуют как отверстия меньшего размера. Поэтому сравнительно с плоскими грохотами можно выбирать сравнительно больший размер ситовых отверстий при в основном неизменной четкости разделения, что позволяет повысить удельную производительность просеивания. Для сепаратора Mogensen характерно, что просеиваемый материал сначала разрыхляют, а затем он в свободном падении проходит через отдельные грохоты почти вертикально. Полученные грубые фракции собираются в каждом случае на выходах сепаратора, и их выводят из сепаратора через выходной штуцер, соответствующий данному выходу. Подробные описания Mogensen Sizer приведены, например, в публикациях *Aufbereitungstechnik* 42 (2001) №7, стр.345-348, и *Aufbereitungstechnik* 41 (2000) №7, стр.325-329 и в процитированной в этих публикациях литературе, но также и в немецкой заявке DE-A 3520614, европейской заявке EP-A 205089 и в немецкой заявке DE-A 3431337.

При изготовлении кольцевидных оболочечных катализаторов K с геометрическими параметрами кольца $A \times I \times H = 8 \text{ мм} \times 5 \text{ мм} \times 6 \text{ мм}$ для отделения двойников согласно изобретению можно, например, применять двухдечный сепаратор Mogensen типа SZ 0534 (машина 04711) с двумя прямоугольными грохотами (например, длиной 1340 мм и шириной 490 мм). Максимальное расстояние между ситовыми днищами по вертикали составляет, например, 130 мм. Согласно изобретению целесообразно применять в качестве сит ситовую ткань в соответствии с фигурой 5, имеющую, однако, в случае верхнего грохота квадратные отверстия (ячейки; целесообразно, чтобы геометрические параметры контура ситовых отверстий верхнего грохота составляли 10 мм × 10 мм, а геометрические параметры контура ситовых отверстий верхнего грохота - 6 мм × 130 мм; толщина использованной в ткани стальной проволоки обычно составляет от 1,5 до 1,7 мм; целесообразный наклон верхнего ситового дна относительно горизонтали равен 10°, а таковой нижнего ситового дна - 20°; обычные значения потока просеиваемого материала (производительности) составляют от 300 до 350 кг/ч; ниже в настоящей публикации такой сепаратор

"Могенсен" называют „Mogensen Sizer I").

Если геометрические параметры изготовленных кольцевидных оболочечных катализаторов К АхIхН соответствуют 7 мм × 4 мм × 7 мм, то для отделения двойников согласно изобретению можно применить сепаратор Mogensen соответствующей конструкции. При этом, однако, целесообразно, чтобы геометрические параметры контура ситовых отверстий верхнего грохота составляли 8 мм × 8 мм, а геометрические параметры контура ситовых отверстий верхнего грохота - 5 мм × 130 мм. Этот сепаратор Mogensen в настоящей публикации называют „Mogensen Sizer II".

Если при отделении согласно изобретению с помощью сепаратора Mogensen не применяют размещенные между двумя грохотами вспомогательные средства просеивания, чтобы непрерывно поддерживать верхнее и нижнее ситовые днища в свободном от застрявшего материала состоянии, то при использовании преимущественно горизонтальной поверхности просеивания, как правило, целесообразно применять для этой цели так называемое простукивание резиновыми шарами (ср. иллюстрацию 12 в Chem.-Ing.Tech. 56 (1984) №12, стр.902). Для этого помещают резиновые шары на глухое дно, располагающееся под собственно ситом (ситовым дном) на расстоянии Z, превышающем диаметр резиновых шаров в 1,2-1,5 раза. Резиновые шары во время просеивания подпрыгивают (в т.ч. и при использовании машин с плоскими грохотами), ударяют по сити снизу и осуществляют его местную очистку. Целесообразно, чтобы их эластичность была такова, чтобы они в основном не вызывали разрушения просеиваемого материала. Глухое дно обычно представляет собой дырчатый лист, преимущественно с квадратными отверстиями. Отверстия глухого дна в любом случае имеют такие размеры, чтобы через них мог пройти просев.

С точки зрения техники применения целесообразно, чтобы ситовое дно (как "верхний уровень") и глухое дно (как "нижний уровень") имели одну и ту же общую площадь сечения, а также целесообразно дополнить их четырьмя боковыми стенками высоты Z с образованием вкладного прямоугольного параллелепипеда, который можно просто вложить в раму грохота (высота рамы, как правило, больше высоты этой ситовой вставки примерно на 10 см). В качестве альтернативы простукиванию резиновыми шарами очистку сита во время просеивания можно также осуществлять посредством размещенных над и/или под ситовыми днищами плоских или валикообразных щеток.

Изготовление кольцевидных оболочечных катализаторов К и просеивание согласно изобретению можно осуществлять как с пространственным отделением их друг от друга, так и непосредственно с переходом одного в другое. Последнее целесообразно, например, тогда, когда изготовление кольцевидных оболочечных катализаторов К осуществляют так, как это описано в немецких заявках DE-A 2909671, DE-A 102005010645, европейской заявке EP-A 714700, в немецких заявках DE-A 10325488, DE-A 10360058, международной заявке WO 2004/108267, а также в немецкой заявке с №102007010422.9.

При изготовлении этим способом кольцевидное формованное изделие-носитель сначала смачивают жидким связывающим агентом, затем сцепляют с их поверхностью слой из тонкодисперсной сухой активной каталитической массой (например, многоэлементной оксидной массой) и/или тонкодисперсной сухой массы - предшественника каталитически активной массы, обеспечивая контакт поверхности с вышеуказанной тонкодисперсной массой, а затем под воздействием тепла, по меньшей

мере, частично выпаривают жидкий связующий агент из покрытого тонкодисперсной массой кольцевидного формованного изделия-носителя, а также переводят содержащуюся при необходимости в оболочке массу-предшественник в активную массу посредством термической обработки. В настоящем тексте этот способ

изготовления называют "покрытием" („Coating").

В качестве жидкого связующего агента при этом можно, в частности, применять те, которые приведены в немецкой заявке DE-A 10 2005010645 и в европейской заявке EP-A 714700.

К ним в особенности относятся неорганические и органические жидкости, а также смеси неорганических и органических жидкостей.

В качестве примеров следует назвать воду, одноатомные спирты, как, например, метанол и этанол, многоатомные спирты, например, этиленгликоль (или просто гликоль) и глицерин, простые эфиры вышеупомянутых одноатомных и многоатомных спиртов (например, диэтиловый эфир, дибутиловый эфир и гликольдиэтиловый эфир), сложные эфиры органических карбоновых кислот и вышеупомянутых одноатомных и многоатомных спиртов, как, например, этиловый эфир уксусной кислоты, сами органические карбоновые кислоты как таковые, например, уксусную кислоту, органические амины, органические амиды, аминоспирты (например, этаноламин), углеводороды, как, например, бензины, растворы неорганических солей в воде и/или органических спиртах, растворы органических жирных кислот в воде, растворы моносахаридов и олигосахаридов в воде, смеси различных частей вышеуказанных жидкостей, а также растворы полимеризатов и дисперсии полимеризатов.

Предпочтительные жидкие связующие агенты - это растворы, которые на величину от 20 до 90% масс. состоят из воды, а на 10-80% масс. из растворенного в воде органического соединения. Предпочтительно, чтобы доля органических компонентов в водном растворе, подлежащем применению в качестве вяжущего агента, составляла 10-50, а особо предпочтительно 20-30% масс. В качестве примеров органических компонентов вяжущего агента можно назвать, в частности, одноатомные или многоатомные органические спирты, как, например, гликоль, 1,4-бутандиол, 1,6-гександиол, а также глицерин, одноосновные или многоосновные карбоновые кислоты, примеры их - это пропионовая кислота, щавелевая кислота, малоновая кислота, глутаровая или малеиновая кислота; аминоспирты, например, этаноламин или диэтанолламин, органические амиды с одной или несколькими амидными группами, как то: формамид, либо же моносахариды и олигосахариды, как то: глюкозу, фруктозу, сахарозу или лактозу. Преимущество использования таких растворов в качестве жидкого связующего агента основано в числе прочего на том, что они, как правило, способны смачивать как кольцевидные формованные изделия-носители, так и наносимую на них тонкодисперсную массу. В качестве материалов для формованных кольцевидных изделий-носителей можно использовать все материалы, названные в настоящем тексте, а также в немецкой заявке № дела 102007010422.9, в немецкой заявке DE-A 10 2005010645 и в европейской заявке EP-A 714700. К ним относятся, в частности, оксид алюминия, диоксид кремния, силикаты, как то: глина, каолин, стеатит, пемза, силикат алюминия и силикат магния, карбид кремния, диоксид циркония и диоксид тория.

Целесообразно, чтобы поверхность кольцевидного формованного изделия-носителя была шероховатой (как рекомендовано в трех вышеуказанных публикациях), поскольку повышенная шероховатость поверхности обуславливает, как правило, повышенную прочность сцепления оболочки из активной массы и/или массы-

предшественника, нанесенной на поверхность кольцевидного формованного изделия-носителя.

Кроме того, предпочтительно, чтобы материал-носитель не имел пор (чтобы общий объем пор составлял не более 1% об. относительно объема изделия-носителя).

Для реализации описанного выше способа изготовления кольцевидных оболочечных катализаторов можно использовать прежде всего принцип работы, описанный в немецкой заявке DE-A 2909671 (ср. также европейскую заявку EP-A 714700 и немецкую заявку DE-A 10 2005010645), в каждом случае - с применением желательного жидкого связующего агента.

Т.е. подлежащие покрытию кольцевидные изделия-носители помещают во вращающуюся емкость (например, во вращающийся плоский бак, или в дражировочный котел, или дражировочный барабан), предпочтительно наклонный (угол наклона, как правило, составляет от 30 до 90°). Вращающиеся емкости, удобные для этой цели - это, в частности, Hi-Coater типа HCF-100, производства фирмы Freund Industrial Co., Ltd, (Токио, Япония), а также Hi-Coater типа LH 100, производства фирмы Gebruder Lodige Maschinenbau GmbH, Германия, Падерборн.

Вращающийся бак проводит кольцевидные формованные изделия-носители под двумя дозировочными устройствами, расположенными на целесообразном расстоянии друг за другом. Целесообразно, чтобы первое из этих дозировочных устройств представляло собой сопло, с помощью которого катающиеся по вращающемуся баку (Hi-Coater) кольцевидные формованные изделия-носители опрыскивают и контролируемым образом увлажняют жидким вяжущим агентом. С точки зрения техники применения целесообразно, чтобы второе дозирующее устройство располагалось за пределами конуса распыления жидкого вяжущего агента, оно предназначено для подачи тонкодисперсной активной массы (например, тонкодисперсной многоэлементной оксидной массы) и/или тонкодисперсной массы-предшественника (например, по вибрототку). Подаваемая тонкодисперсная масса (тонкодисперсный порошок) попадает на увлажненные контролируемым образом кольцевидные формованные изделия-носители, а перекачивание кольцевидных формованных изделий-носителей обеспечивает трамбование порошка с образованием сплошной оболочки на их внешней стороне (с внутренней стороны кольцевидного формованного изделия-носителя такие вращательные движения с трамбовкой не происходят, в результате чего покрытие там не образуется).

При необходимости кольцевидное формованное изделие-носитель, прошедшее такое первоначальное покрытие, снова проходит при дальнейшем вращении под распылительным соплом, подвергается контролируемому увлажнению (возможно, другим жидким вяжущим агентом), чтобы при дальнейшем движении иметь возможность получить еще один слой тонкодисперсной оксидной активной массы (возможно, другой) и/или тонкодисперсной массы-предшественника, и т.д. (промежуточная сушка, как правило, не требуется). Согласно техническому решению европейской заявки EP-A 714700 или немецкой заявки DE-A 10 2005010645, использованный жидкий вяжущий агент, можно в заключение, по меньшей мере, частично удалить, например, путем подачи теплоты, например, воздействуя горячими газами, как то: N₂ или воздухом (их подачу и отвод осуществляют через расположенные на определенном расстоянии друг от друга сетевидные настенные элементы вращающегося плоского бака, или дражировочного котла, или дражировочного барабана - вообще, вращающейся емкости).

Для описанного выше варианта исполнения способа покрытия существенно

проводить увлажнение подлежащей покрытию поверхности кольцевидного изделия-носителя контролируемым образом. Говоря кратко, это означает, что поверхность носителя целесообразно увлажнять так, чтобы на ней, несмотря на наличие адсорбированного жидкого вяжущего агента, нельзя было визуально обнаружить его наличие как такового. Если поверхность формованного изделия-носителя слишком увлажнена, тонкодисперсная активная масса и/или масса-предшественник вместо того, чтобы притягиваться к поверхности, формирует отдельные агломераты. Подробная информация об этом приведена в немецкой заявке DE-A 2909671, в европейской заявке EP-A 714700, а также в немецкой заявке DE-A 10 2005010645. Последнее также справедливо, в частности, в отношении заключительного удаления (по меньшей мере, частичного) использованного жидкого связующего агента. Еще одно преимущество описанного процесса состоит в том, что это удаление возможно проводить сравнительно контролируемым образом, например, путем испарения и/или сублимации. В простейшем случае это можно осуществить, как уже упомянуто, воздействуя горячими газами, имеющими соответствующую температуру (нередко, 50-150°C). Такое воздействие горячих газов может обеспечивать либо полную сушку, либо предварительную сушку. Заключительную сушку можно затем осуществлять в сушильном устройстве произвольного рода (например, в ленточной сушилке) и/или лишь при нахождении в твердом слое катализатора в кожухотрубном реакторе, как это рекомендовано, например, в немецкой заявке DE-A 10 2005010645.

Переход к отделению двойников путем просеивания согласно изобретению можно просто организовать, например, следующим образом. Находящуюся во вращающейся емкости производственную серию кольцевидных оболочечных катализаторов можно выгрузить через воронку посредством открывания клапана выгрузки, находящегося над воронкой. Непосредственным продолжением выхода воронки является слегка наклоненная к горизонтали труба (выходная труба, угол наклона может составлять, например, от -3° до 25°; 3°-5° предпочтительны).

Длина выходной трубы обычно составляет 1200 мм, а ее внутренний диаметр - например, 100 мм. В остальном она выполнена как сито с линейными колебаниями. В этих целях в трубу по всей ее длине встроено ситовое дно, разделяющее внутренний просвет трубы на верхнюю (находящуюся выше ситового дна) и нижнюю (находящуюся ниже ситового дна) половины. Благодаря качательным движениям вращающейся емкости находящаяся в ней партия продукции выгружается в верхнюю половину выходной трубы, содержащей ситовое дно.

По выходной трубе ее перемещают к концу трубы (обычно 80 кг оболочечных катализаторных колец за 30 минут). В процессе перемещения партии продукции по выходной трубе происходит отделение двойников согласно изобретению через ситовое дно выходной трубы. Желательные кольцевидные оболочечные катализаторы К образуют просев, который выходит из нижней половины трубы, а выход отделенных двойников происходит в конце верхней половины трубы.

Если кольцевидные оболочечные катализаторы К - это таковые с геометрическими параметрами $A \times I \times H = 7 \text{ мм} \times 4 \text{ мм} \times 3 \text{ мм}$, то в качестве ситового дна в вышеупомянутой выходной трубе целесообразно применять сито с прорезями, сдвинутыми друг относительно друга в продольном направлении в соответствии с фигурой 8. Согласно изобретению целесообразны значения $C=5,50 \text{ мм}$ и $L=14,1 \text{ мм}$. Равным образом при этом целесообразны толщина листа 2,2 мм так же, как и ширина промежутка a , равная 4,0 мм и расстояние b в 5,0 мм. В этом случае свободная площадь просеивания F составляет 36,5%.

Покровное устройство Hi-Coater типа LH 100 производства фирмы Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH, Германия, Падерборн, содержащее только что описанную выходную трубу с отделением двойников, называют в настоящем тексте „отделяющим Hi-Coater I“.

Отделенные согласно изобретению двойники кольцевидных оболочечных катализаторов, как правило, не выбрасывают, а направляют в переработку. Т.е. пытаются вернуть элементы, содержащиеся в их активной массе.

Просеивание согласно изобретению проводят, как правило, на воздухе (особенно в случае всех катализаторов на основе многоэлементных оксидов, приведенных в настоящей публикации в качестве примера).

Если оболочечные катализаторы К или их активная масса обладают высокой гигроскопичностью или чувствительны к кислороду, отсеивание двойников можно проводить в условиях исключения воздействия влаги и/или кислорода (например, в атмосфере N₂). С этапа отсеивания кольцевидные оболочечные катализаторные формованные изделия К, как правило, направляют непосредственно в емкость, которую можно герметично закрывать и в которой их можно хранить. Затем их можно изъять из этой емкости (например, из бочки, выстланной по стенкам полипропиленом), например, в целях структурированной загрузки реакционных труб в соответствии с техническим решением немецкой заявки DE-A 10 2004023249 и поместить в назначенную реакционную трубу.

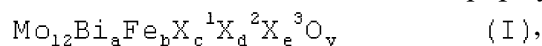
В качестве альтернативы изготовлению оболочечных катализаторов К с помощью процесса покрытия ("Coating") оболочечные катализаторы К можно изготавливать, опрыскивая кольцевидные формованные изделия-носители суспензией тонкодисперсной активной массы и/или тонкодисперсной массы-предшественника.

Согласно изобретению предпочтительно при этом работать так, как это описано в немецких заявках DE-A 4006935 и DE-A 10344844. Суспензию, например, водную, тонкодисперсной активной массы и/или тонкодисперсной массы-предшественника, как правило, содержащую, чтобы улучшить качество покрытия кольцевидных формованных изделий-носителей, добавленные органические вяжущие агенты (как правило, сополимеризаты, например, таковые на основе винилацетата и виниллаурата, или винилацетата и акрилата, или стирола и акрилата, или винилацетата и этилена, например, в форме водной дисперсии полимеризата), распыляют на кольцевидные формованные изделия-носители при повышенной температуре до тех пор, пока не будет достигнута желательная доля активной массы в общей массе катализатора. Для этого особо удобно применять аппаратуру с вихревым или текучим слоем. В них происходит флуидизация кольцевидных формованных изделий-носителей в восходящем потоке газа (например, горячего воздуха). Эти аппараты обычно состоят из конусообразного или шарообразного бака, в который по центральной трубе снизу или сверху вводят сжижающий газ. Суспензию через сопла впрыскивают в вихревой слой кольцевидных формованных изделий-носителей сверху, сбоку или снизу. Целесообразно применять направляющую трубу, имеющую срединное расположение или концентрически окружающую центральную трубу. В направляющей трубе скорость газа повышена, благодаря чему происходит транспортировка кольцевидных формованных изделий-носителей. В наружном кольце скорость газа лишь незначительно превышает скорость разрыхления. Это обеспечивает циркуляцию кольцевидных формованных носителей катализатора по вертикали. Более подробные описания этого "способа напыления" для изготовления кольцевидных оболочечных катализаторов К приведены, например, в немецких

заявках DE-A 10344844 и DE-A 4006935. В последней также описан особо удобный в этом отношении аппарат с текущим слоем.

В остальном "партия продукции" оболочечных катализаторов К в смысле настоящего изобретения - это такое количество изготовленных оболочечных катализаторов К, которые покрывают потребность заполнения, по меньшей мере, двух (более целесообразно, по меньшей мере, 10, нередко, по меньшей мере, 50, в основном, по меньшей мере, 100, во многих случаях, по меньшей мере, 200 или, по меньшей мере, 500) реакционных труб в кожухотрубном реакторе.

К кольцевидным оболочечным катализаторам К относятся в том числе такие оболочечные катализаторы, активная масса которых представляет собой многоэлементный оксид общей формулы I,



где

$\text{X}^1 = \text{Co}$ и/или Ni ,

$\text{X}^2 = \text{Si}$ и/или Al ,

$\text{X}^3 = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ и/или Rb ,

$0,2 \leq a \leq 1$,

$2 \leq b \leq 10$,

$0,5 - 10^\circ\text{C}$

$0 \leq d \leq 10$,

$0 \leq e \leq 0,5$, а

y = число, определяемое (при условии электронейтральности) валентностью и частотой встречаемости отличных от кислорода элементов в формуле I.

Изготовление таких кольцевидных оболочечных катализаторов К целесообразно проводить согласно техническому решению немецкой заявки DE-A 10049873. Для этого из исходных соединений элементарных составляющих каталитически активной оксидной массы создают сухую гомогенную смесь, которую подвергают термической обработке при $150 - 350^\circ\text{C}$ с получением массы-предшественника. При использовании технологии "покрытия", применяя воду как связующий агент, обеспечивают сцепление с кольцевидными формованными изделиями-носителями слоя массы-предшественника, а затем сухие (достаточно сухие, чтобы не разрушаться при прикосновении) кольцевидные формованные изделия-носители с покрытием подвергают кальцинации при $400 - 600^\circ\text{C}$.

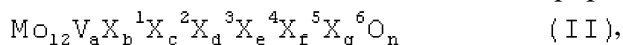
Эти оболочечные катализаторы можно, в частности, применять для каталитического частичного окисления пропилена до акролеина и изобутена до метакролеина в газовой фазе. Благоприятные условия частичного окисления также приведены в немецкой заявке DE-A 10049873.

Кроме того, способ согласно изобретению также имеет значение при синтезе кольцевидных оболочечных катализаторов К, в которых роль активной оболочки играет многоэлементный оксид, содержащий элементы V, Sb, а также, по меньшей мере, один элемент - Mo и W.

Изготовление таких оболочечных катализаторов К описано, например, в международной заявке WO 2007/00922. В этом случае предпочтительным способом изготовления также является покрытие массой-предшественником. Также можно применять способ с покрытием активной массой. Такие оболочечные катализаторы К особенно удобно применять для частичного аммоксисления исходных органических соединений гетерогенным катализом. Пример такого процесса - это изготовление

метилбензонитрилов и бензодинитрилов из ксилола. Благоприятные условия частичного аммоксисления также опубликованы в международной заявке WO 2007/009922.

Способ согласно изобретению также имеет особое значение тогда, когда речь идет о кольцевидных оболочечных катализаторах К, активная масса которых представляет собой многоэлементный оксид общей формулы II,



где

$\text{X}^1 = \text{W}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}$ и/или Ce ,

$\text{X}^2 = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ и/или Zn ,

$\text{X}^3 = \text{Sb}$ и/или Bi ,

$\text{X}^4 =$ один или несколько щелочных металлов ($\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) и/или H ,

$\text{X}^5 =$ один или несколько щелочноземельных металлов ($\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$),

$\text{X}^6 = \text{Si}, \text{Al}, \text{Ti}$ и/или Zr ,

$a =$ от 1 до 6,

$b =$ от 0,2 до 4,

$c =$ от 0 до 18, предпочтительно - от 0,5 до 18,

$d =$ от 0 до 40,

$e =$ от 0 до 2,

$f =$ от 0 до 4,

$g = 0-40$, и

$n =$ число, определяемое валентностью и частотой встречаемости отличных от кислорода элементов в формуле II.

Их можно использовать в первую очередь для частичного окисления акролеина до акриловой кислоты в газовой фазе гетерогенным катализом. В этих случаях целесообразно получать кольцевидные оболочечные катализаторы по способу немецких заявок DE-A 10 2005010645, DE-A 10325488, DE-A 10360058, DE-A 10350822, DE-A 10 2004025445, DE-A 10 2007010422, патента США US 2006/0205978, а также европейской заявки EP-A 714700 и способами уровня техники, описанного в этих публикациях. Особо предпочтительный способ изготовления - это процесс покрытия (Coating) активной массой согласно европейской заявке EP-A 714700. При этом согласно изложению немецкой заявки №102007010422.9 в нанесенную активную массу можно дополнительно подмешать тонкодисперсный оксид молибдена, чтобы продлить срок ее службы. Кроме того, в вышеупомянутых публикациях также изложены особо благоприятные условия для частичного окисления акролеина до акриловой кислоты в газовой фазе гетерогенным катализом.

Толщина оболочки из активной массы в этом случае может составлять в первую очередь 10-1000 мкм, предпочтительно 50-500 мкм и особо предпочтительно 150-250 мкм. Особо удобны формы исполнения, приведенные в заявке EP-A 714700 в качестве примеров. Предпочтительные геометрические параметры кольца: $A \times I \times H = 7 \text{ мм} \times 4 \text{ мм} \times 3 \text{ мм}$.

Кроме того, способ согласно изобретению имеет особое значение в случае кольцевидных оболочечных катализаторов К, активная масса которых представляет собой многоэлементный оксид, в качестве отличных от кислорода элементов содержащий, помимо элементов Mo и V, сочетание, по меньшей мере, одного из двух элементов Te и Sb и, по меньшей мере, одного из элементов, принадлежащих к группе, включающей в себя Nb, Pb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La,

Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si, Na, Li, K, Mg, Ag, Au и In.

Их изготовление опубликовано, например, в международной заявке WO 2004/108267. В числе прочего их можно использовать в качестве катализаторов для частичного окисления в газовой фазе акролеина до акриловой кислоты, пропана до акролеина и/или акриловой кислоты, изобутана до метакролеина и/или метакриловой кислоты, а также для аммоксисления пропана до акрилонитрила и изобутана до метакрилонитрила (ср. также немецкую заявку DE-A 10 2007025869).

Способ согласно изобретению, однако, применим также и в случае кольцевидных оболочечных катализаторов К, активная масса которых содержит элементарное серебро на оксидных кольцевидных изделиях-носителях. Такие кольцевидные оболочечные катализаторы К можно использовать, в частности, для частичного окисления этилена до этиленоксида в газовой фазе с гетерогенным катализом (ср., например, европейскую заявку EP-A 496470). В качестве изделий-носителей при этом удобно применять прежде всего таковые, по меньшей мере, на 80 % масс. состоящие из оксида алюминия (например, Al_2O_3). В качестве катализаторов на носителях для частичного окисления этилена до этиленоксида в газовой фазе гетерогенным катализом, содержащих в активной массе, нанесенной на оксидное кольцевидное формованное изделие носитель, элементарное серебро, следует особо отметить также кольцевидные катализаторы на носителях, описанные в европейских заявках EP-A 619142, EP-A 624398, EP-A 804289 и EP-A 937498. Для всех этих кольцевидных оболочечных катализаторов К применим способ согласно изобретению.

При этом целесообразные геометрические параметры колец $A \times I \times H$ - это 8,5 мм $\times$ 3,2 мм $\times$ 8,5 мм, а также 8,5 мм $\times$ 3,4 мм $\times$ 8,5 мм и 8 мм $\times$ 3 мм $\times$ 8 мм либо же 7,7 мм $\times$ 3 мм $\times$ 5 мм.

Помимо этого, способ согласно изобретению имеет большое значение в случае работы с кольцевидными оболочечными катализаторами К, активная масса которых представляет собой, по меньшей мере, один многоэлементный оксид, содержащий, по меньшей мере, 60% масс., но не более 99% масс. оксидных единиц TiO_2 и, по меньшей мере, 1% масс., но не более 40% масс. оксидных единиц V_2O_5 . Кроме того, вышеупомянутые многоэлементные оксидные активные массы часто содержат также вплоть до 1% масс. Cs, до 1% масс. Р и до 10% масс. оксидных единиц Sb_2O_3 . Помимо этого, они могут содержать прочие промоторы, способствующие активности и избирательности оболочечного катализатора К.

Эти кольцевидные оболочечные катализаторы К можно, в частности, применять для частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом ароматических углеводородов, как то: бензола, нафталина, ксилолов, толуола и/или дурола. Этим способом можно получать, например, бензойную кислоту, ангидрид малеиновой кислоты, ангидрид фталевой кислоты, изофталевую кислоту, терефталевую кислоту и/или ангидрид пиромеллитовой кислоты. Предпочтительный способ изготовления таких кольцевидных оболочечных катализаторов К - это способ с напылением суспензии.

Изготовление таких оболочечных катализаторов К, а также особо благоприятные условия частичного окисления описаны, например, в немецких заявках DE-A 19839001, DE-A 10344844, DE-A 4006935, DE-A 19823262 и DE-A 19823275.

Целесообразные составы многоэлементных оксидных активных масс, содержащих V и Ti и пригодных для таких оболочечных катализаторов, опубликованы также в публикациях заявок США US-A 6528683, US-A 6586361 и US-A 6362345, включая благоприятные условия частичного окисления ортоксирола и/или

нафталина до ангидрида фталевой кислоты в газовой фазе с гетерогенным катализом (как и везде в настоящей публикации, понятие "условия частичного окисления" включает в себя также структурирование (загрузку) твердого слоя катализатора в реакционные трубы). Геометрические параметры колец оболочечных катализаторов К, целесообразные для вышеупомянутых реакций частичного окисления, - это, например, размеры (А×І×Н) 7 мм × 4 мм × 7 мм, 8 мм × 5 мм × 6 мм, 7 мм × 4 мм × 4 мм, 8 мм × 4 мм × 6 мм, а также 8 мм × 3 мм × 6 мм.

Способ согласно изобретению замечательно годится также для кольцевидных оболочечных катализаторов на основе многоэлементных оксидов, содержащих Мо и Fe и описанных в немецкой заявке DE-A 102005055827, которые можно применять, в частности, для окисления метанола до формальдегида.

В остальном засыпка твердого слоя катализатора реакционных труб кожухотрубного реактора осуществляется так, как это описано в немецкой заявке №102007017080.9.

Примеры

А) Частичное окисление акролеина до акриловой кислоты в газовой фазе в термотрубе

І. Загрузка термотрубы твердым слоем катализатора, содержащим кольцевидные оболочечные катализаторы, причем до введения кольцевидных оболочечных катализаторов проведено отделение двойников

Термотрубу (сталь V2A; внешний диаметр 33,7 мм, толщина стенок 2 мм, внутренний диаметр 29,7 мм, длина: 350 см, а также центрально расположенную в термотрубе термогильзу (10 мм внешнего диаметра), предназначенную для размещения стационарного мультитермоэлемента, с помощью которого можно определять температуру в термотрубе на всей ее длине) заполнили сверху вниз следующим образом:

Участок 1: 20 см длины

Кольца из стеатита ST с геометрическими параметрами 7 мм × 4 мм × 3 мм (А×І×Н) в качестве предварительной засыпки (Steatit C 220 производства фирмы CeramTec);

Участок 2: 90 см длины

Засыпка твердого слоя катализатора гомогенной смесью из 30% масс. колец из стеатита ST, 30% масс. кольцевидных оболочечных катализаторов К 1 соответственно примеру исполнения 2 международной заявки WO 2004/108267, однако с предварительным отделением двойников (7,1 мм×4,0 мм×3,2 мм; $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{2,4}\text{O}_x$; покрытие кольцевидных формованных изделий-носителей и отделение двойников осуществляют с помощью устройства Hi-Coater I) и 40% масс. шарообразных оболочечных катализаторов КУ1 (изготовлены так же, как и кольцевидные оболочечные катализаторы К1, однако с использованием шарообразных формованных изделий-носителей диаметром 4-5 мм из стеатита, а также с применением воды в качестве связующего агента и долей оболочки из активной массы в 20% масс.);

Участок 3: 50 см длины

Засыпка твердого слоя катализатора гомогенной смесью из 20% масс. колец из стеатита ST, 40% масс. кольцевидных оболочечных катализаторов К1 (с предварительным отделением двойников) и 40% масс. шарообразных оболочечных катализаторов КУ1;

Участок 4: 70 см длины

Засыпка твердого слоя катализатора гомогенной смесью из 60% масс.

кольцевидных оболочечных катализаторов K1 (с предварительным отделением двойников) и 40% масс. шарообразных оболочечных катализаторов KU1;

Участок 5: 120 см длины

Засыпка твердого слоя катализатора исключительно шарообразным оболочечным катализатором KU1.

На первых 175 см, считая сверху вниз, обеспечивали термостатичность посредством соляной бани А, перекачиваемой противотоком и подаваемой при температуре T_w^A .

На вторых 175 см обеспечивали термостатичность посредством соляной бани В, перекачиваемой противотоком и подаваемой при температуре T_w^B . Обе соляные бани представляли собой смесь, состоящую из 53% масс. нитрата калия, 40% масс. нитрита натрия и 7% масс. нитрата натрия.

В вышеописанную термотрубу непрерывно подавали исходную реакционную газовую смесь следующего состава:

4,8% об. акролеина,
0,5% об. акриловой кислоты,
0,2% об. пропилена,
5,5% об. молекулярного кислорода,
0,5% об. СО
1,1% об. СО₂,
5,7% об. воды и
81,5% об. азота.

Реакционная газовая смесь протекала по термотрубе сверху вниз. Давление на входе в термотрубу составило 2,0 бар (абсолютное значение). Нагрузка твердого слоя катализатора акролеином составила 140 Нл/л·ч.

T_w^A была задана на уровне 275°C, а T_w^B - на уровне 279°C. Исходную реакционную газовую смесь предварительно нагревали до 220°C.

При конверсии акролеина в расчете на однократное прохождение исходной реакционной газовой смеси через термотрубу, составившей ок. 99,5% мол., и селективности формирования акриловой кислоты в 95,0% мол. температура горячей точки в термотрубе составила 323°C. Позиция максимума горячей точки в направлении течения реакционного газа находилась в 45 см после начала участка 2.

II. Повторение частичного окисления из А) I, однако при целенаправленном добавлении в твердый слой катализатора, введенный в термотрубу, тандемных двойников, полученных в рамках отделения двойников при изготовлении кольцевидных оболочечных катализаторов K1 (общее количество отделенных двойников составляло 0,24% масс.).

Загрузку твердого слоя катализатора осуществили так же, как и в А) I. В 45 см от начала участка 2 в направлении потока реакционного газа между внутренней стенкой термотрубы и внешней стенкой термогильзы, однако преднамеренно разместили тандемный двойник (0,02% масс. относительно суммарной массы введенных кольцевидных оболочечных катализаторов K1) таким образом, чтобы его продольная ось указывала в направлении потока реакционного газа. В остальном действовали так же, как и в А) I, и соответствующим образом довели заполнение термотрубы до конца.

Положение максимума температуры горячей точки было неизменно, температура же возросла до 325°C.

III. Повторение частичного окисления из А) I, однако при целенаправленном добавлении в твердый слой катализатора, введенный в термотрубу, сопряженного двойника двойников, полученного в рамках отделения двойников при изготовлении

кольцевидных оболочечных катализаторов К1

Загрузку твердого слоя катализатора осуществили так же, как и в А) I. Когда, при взгляде в направлении потока реакционного газа, первые 70 см длины реакционной трубы оставались еще не заполнены, а на остальной длине труба уже была загружена, в 40 см после начала участка 2 между внутренней стенкой термотрубы и внешней стенкой термогильзы зажали (заклинили) сопряженный двойник. В остальном действовали так же, как и в А) I, и после заклинивания соответствующим образом довели заполнение термотрубы до конца.

Максимум температуры горячей точки в этом случае (в направлении потока реакционного газа) находился уже в 40 см после начала участка 2. Температура составляла 324°C.

В) Частичное окисление акролеина до акриловой кислоты в рабочей трубе (которую должна изображать термотруба в А) I)

Рабочую трубу (сталь V2A; внешний диаметр 30 мм, толщина стенок 2 мм, внутренний диаметр 26 мм, длина 350 см) загрузили, как это описано ниже, твердым слоем катализатора, включающим в себя кольцевидные оболочечные катализаторы К1 (с предварительным отделением двойников). Для определения конфигурации температуры реакции в рабочей трубе в нее по центру непосредственно ввели мультитермоэлемент (наружный диаметр 4 мм; в промышленном кожухотрубном реакторе такой способ работы невозможен - промышленная рабочая труба (без термоэлемента) содержала бы поэтому в общем несколько большее количество активной массы и требовала бы для того же значения оборота акролеина, соответственно, на 1°C меньших T_W^A и T_W^B).

I Идеальная (без двойника) загрузка рабочей трубы твердым слоем катализатора (сверху вниз)

Участок 1: 20 см длины

Кольца из стеатита ST;

Участок 2: 90 см длины

Гомогенная смесь из 70% масс. кольцевидных оболочечных катализаторов К1 и 30% масс. стеатита ST;

Участок 3: 50 см длины

Гомогенная смесь из 80% масс. кольцевидных оболочечных катализаторов К1 и 20% масс. стеатита ST;

Участок 4: 190 см длины только кольцевидные оболочечные катализаторы К1.

При тех же условиях, что и в термотрубе в примере А) I, в этой рабочей трубе вели частичное окисление акролеина до акриловой кислоты в газовой фазе с гетерогенным катализом (по уже упомянутым причинам T_W^A составила 276°C, а T_W^B 280°C, чтобы получить тот же оборот акролеина, равный 99,5% мол.).

Как и в термотрубе, температура горячей точки составляла 323°C. Положение максимума горячей точки было тем же, что и в А) I, - в 45 см после начала участка 2 в направлении потока реакционного газа.

II. Так же, как и в термотрубу в примере А) II, в засыпку твердого слоя катализатора в рабочей трубе добавили тандемный двойник.

В результате при неизменном положении максимума горячей точки, установилась повышенная на 2°C температура горячей точки, равная 325°C.

III. Загрузку твердого слоя катализатора провели так же, как и в В) I, но в порцию кольцевидных оболочечных катализаторов 1, образующих участок 4, до выгрузки их в рабочую трубу случайным образом поместили тандемный двойник (после добавления

порцию перемешали встряхиванием).

IV. Результаты частичного окисления при в остальном неизменных условиях работы были неотличимы от таковых в В) I.

5 С) Частичное окисление ортоксилота до ангидрида фталевой кислоты в газовой фазе в термотрубе

I. Загрузка термотрубы твердым слоем катализатора, содержащим кольцевидные оболочечные катализаторы, причем до введения кольцевидных оболочечных катализаторов проведено отделение двойников

10 Термотрубу (сталь V2A; внутренний диаметр 25 мм, толщина стенок 2 мм, длина: 385 см, по центру трубы расположена термогильза (4 мм внешнего диаметра), предназначенная для размещения простого термоэлемента, перемещаемого вдоль реакционной трубы, в целях определения температуры вдоль реакционной трубы) заполнили сверху вниз следующим образом:

15 Участок 1: 10 см длины

Кольца из стеатита ST (Steatit C 220 производства фирмы CeramTec) с геометрическими параметрами 5 мм × 2 мм × 3 мм (А×I×Н)

Участок 2: 170 см длины

20 кольцевидные оболочечные катализаторы соответственно примеру 7 немецкой заявки DE-A10344844, но с отделением двойников (способ с напылением суспензии; геометрические параметры носителей 8 мм × 5 мм × 6 мм (А×I×Н); отделение двойников с помощью сепаратора Mogensen Sizer I; оболочка из мультиметаллической оксидной активной массы содержала 0,08% масс. Р; 5,75% масс. частей V₂O₅; 1,6% масс. частей Sb₂O₃; 0,4% масс. Cs и 92,17% масс. частей TiO₂);

Участок 3: 130 см длины

30 кольцевидные оболочечные катализаторы соответственно примеру 4 немецкой заявки DE-A10344844, но с отделением двойников (способ с напылением суспензии; геометрические параметры носителей 8 мм × 5 мм × 6 мм (А×I×Н); отделение двойников с помощью сепаратора Mogensen Sizer I; оболочка из мультиметаллической оксидной активной массы содержала 0,15% масс. Р; 7,5% масс. частей V₂O₅; 3,2% масс. частей Sb₂O₃; 0,1% масс. Cs и 89,05% масс. частей TiO₂);

35 Вокруг термотрубы циркулировала соляная баня (смесь 53% масс. нитрата калия, 40% масс. нитрита натрия и 7% масс. нитрата натрия), имевшая температуру 350°C.

В описанную термотрубу подавали исходную реакционную газовую смесь из 2% об. ортоксилота и 98% об. воздуха.

40 Поток газа подачи составил 4 Нм³/ч при входном давлении 1,4 бар (абсолютное значение). Реакционная газовая смесь протекала по термотрубе сверху вниз. При конверсии ортоксилота в расчете на однократное прохождение исходной реакционной газовой смеси через термотрубу в 99,97% мол. селективность формирования ангидрида фталевой кислоты составила 81,7% мол. Температура горячей точки в реакционной трубе равнялась 452°C. Положение максимума горячей точки - 90 см после начала участка 2 в направлении потока реакционного газа.

50 II. Повторение частичного окисления из С) I, однако при целенаправленном добавлении в твердый слой катализатора, введенный в термотрубу, тандемных двойников, полученных в рамках отделения двойников при изготовлении кольцевидных оболочечных катализаторов участка 2 (общее количество отделенных двойников составляло 0,3% масс.).

Загрузку твердого слоя катализатора осуществили так же, как и в С) I. В 90 см от начала участка 2 в направлении потока реакционного газа между внутренней стенкой

термотрубы и внешней стенкой термогильзы, однако преднамеренно разместили тандемный двойник участка 2 (0,092% масс. относительно суммарной массы введенных оболочечных катализаторов К1) таким образом, чтобы его продольная ось указывала в направлении потока реакционного газа. В остальном действовали так же, как и в С) I, и соответствующим образом довели заполнение термотрубы до конца.

Положение максимума температуры горячей точки было неизменно, температура же возросла до 463°C.

Предварительная заявка на патент США №60/944327, поданная 15.06.07, включена в настоящую заявку посредством ссылки на литературу. В содержании вышеупомянутых публикаций возможны существенные изменения и отклонения от настоящего изобретения. Таким образом, можно считать, что изобретение, в рамках прилагаемой формулы, также может быть реализовано иначе, нежели конкретно указано в ней.

Формула изобретения

1. Способ введения части, отобранной, по меньшей мере, из одной партии кольцеобразных оболочечных катализаторов К, в реакционную трубу кожухотрубного реактора в целях загрузки этой реакционной трубы твердым слоем катализатора, пригодным для проведения частичного окисления исходного органического соединения в газовой фазе с гетерогенным катализом, отличающийся тем, что перед отбором части, по меньшей мере, из одной партии, и/или после отбора, но до введения отобранной части в реакционную трубу удаляют, по меньшей мере, частично из, по меньшей мере, одной партии и/или из отобранной части двойники кольцеобразных оболочечных катализаторов К, образовавшиеся при изготовлении, по меньшей мере, одной партии кольцеобразных оболочечных катализаторов К.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что оболочечные катализаторы К состоят из кольцевидного формованного изделия-носителя и нанесенной на него оболочки из активной массы, причем наружный диаметр кольцевидного формованного изделия-носителя составляет от 4 до 10 мм, высота его от 2 до 10 мм, а толщина его стенок от 1 до 4 мм.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что активная масса содержит, по меньшей мере, один многоэлементный оксид.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что многоэлементный оксид представляет собой таковой, содержащий

а) элементы Мо, Fe и Bi, или

б) элементы Мо и V, или

с) элемент V, а также дополнительно Р и/или Ti.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что удаление двойников осуществляют путем просеивания с помощью сита.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что отношение между наружным диаметром А и высотой Н кольцевидного оболочечного катализатора К удовлетворяет условию $H \leq 0,5 \cdot A$, а сито имеет отверстия O_1 , причем в линию, образующую замкнутый контур этих отверстий, можно вписать прямоугольник R с длинами сторон L и C с выполнением условия M_1 ,

$L > A \geq 2H > C > H$,

но не с выполнением условия M_1^* ,

$L > C \geq 2H$.

7. Способ по п.5, отличающийся тем, что отношение между наружным диаметром А

и высотой H кольцевидного оболочечного катализатора K удовлетворяет условию $A \geq H > 0,5 \cdot A$, а сито имеет отверстия O_3 , причем в линию, образующую замкнутый контур этих отверстий, можно вписать прямоугольник R с длинами сторон L и C с выполнением условия M_3 ,

$$L > A > 2H > C > H,$$

но не с выполнением условия M_3^* ,

$$L \geq C \geq 2H.$$

8. Способ по п.6, отличающийся тем, что ситовое отверстие O_1 представляет собой прямоугольник с длинами сторон L и C .

9. Способ по п.7, отличающийся тем, что ситовое отверстие O_3 представляет собой прямоугольник с длинами сторон L и C .

10. Способ по п.6, отличающийся тем, что ситовое отверстие O_1 представляет собой удлиненное отверстие, в основе которого лежит прямоугольник с длинами сторон L и C .

11. Способ по п.7, отличающийся тем, что ситовое отверстие O_3 представляет собой удлиненное отверстие, в основе которого лежит прямоугольник с длинами сторон L и C .

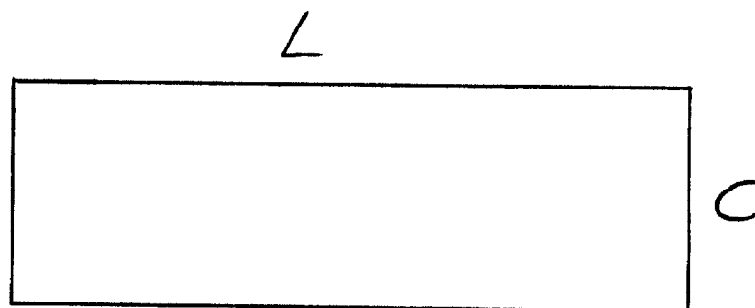
12. Способ по одному из пп.1-11, отличающийся тем, что затем следует способ частичного окисления исходного органического соединения в газовой фазе с гетерогенным катализом в реакционной трубе, загруженной твердым слоем катализатора.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что частичное окисление в газовой фазе с гетерогенным катализом представляет собой окисление в газовой фазе акролеина до акриловой кислоты или окисление в газовой фазе орто-ксилола или нафталина до ангидрида фталевой кислоты.

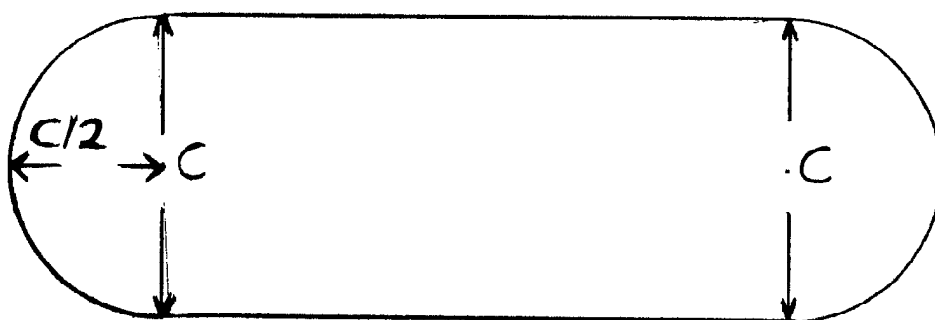
14. Способ изготовления кольцевидных оболочечных катализаторов путем нанесения каталитически активной массы на кольцевидные формованные изделия-носители с помощью жидкого связующего агента, отличающийся тем, что по окончании процесса изготовления, по меньшей мере, частично отделяют двойники кольцевидных оболочечных катализаторов, получившиеся при изготовлении.

15. Применение кольцевидных оболочечных катализаторов, изготовленных способом по п.14, для загрузки твердым слоем катализатора реакционных труб в кожухотрубном реакторе.

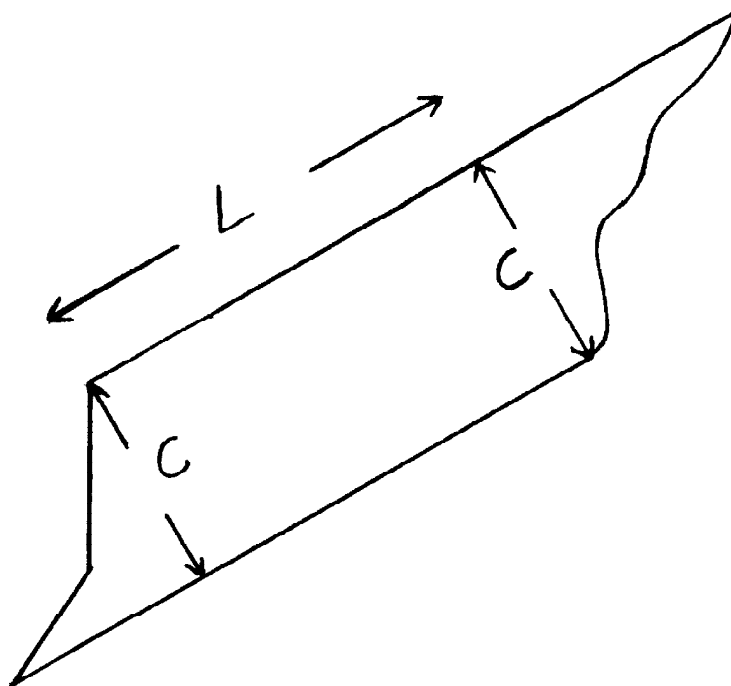
16. Упаковка, изготовленная заключением в оболочку из упаковочного материала порционного количества катализаторных формованных изделий, отличающаяся тем, что катализаторные формованные изделия включают в себя кольцевидные, оболочечные катализаторы, изготовленные способом по п.14.



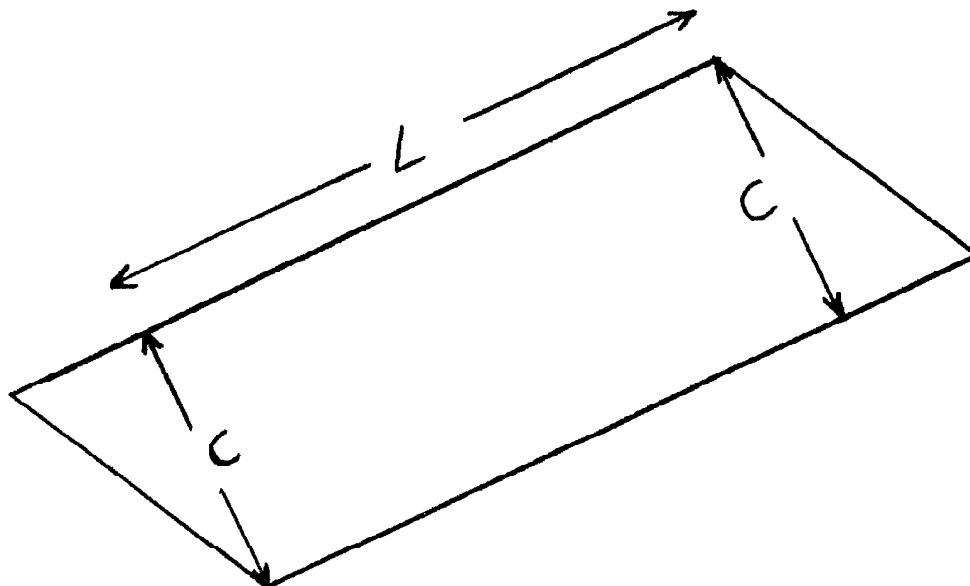
Фиг. 1



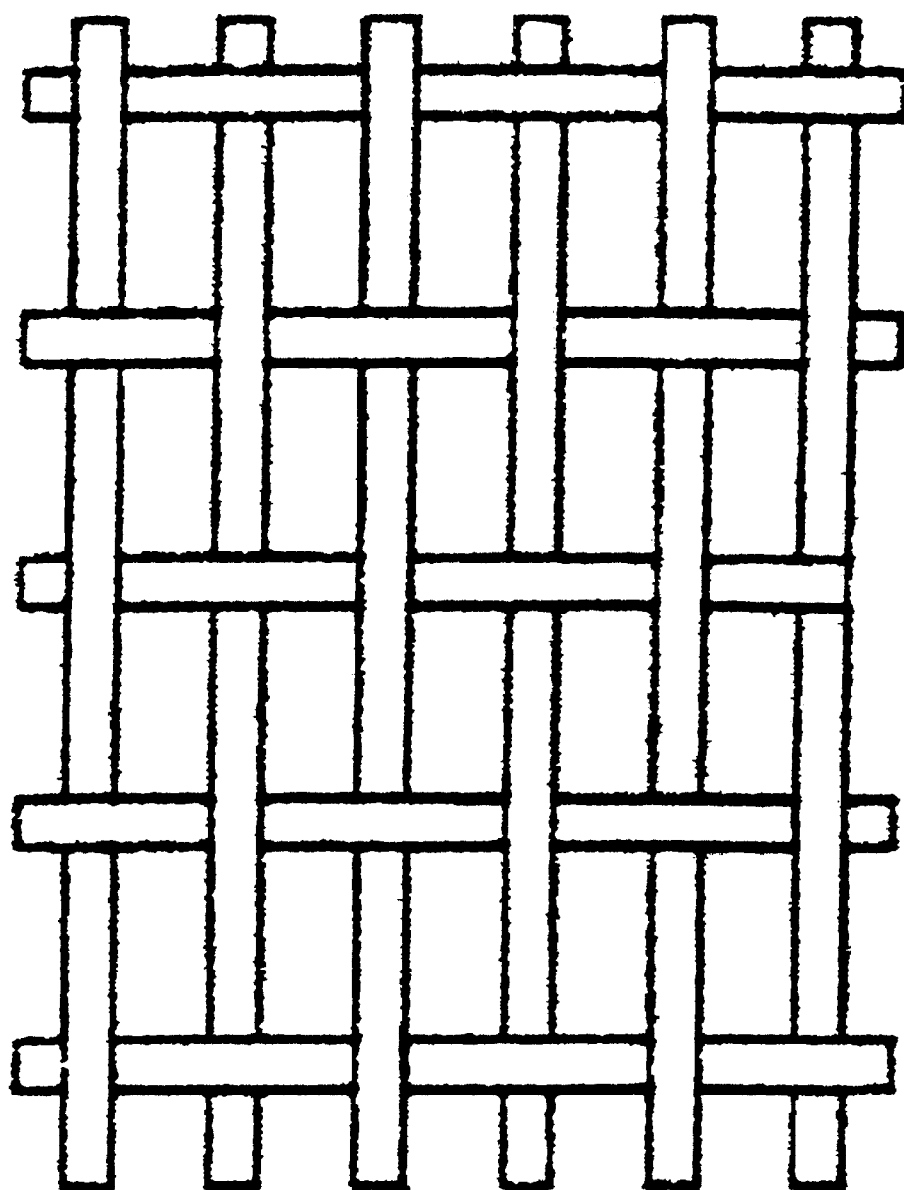
Фиг. 2



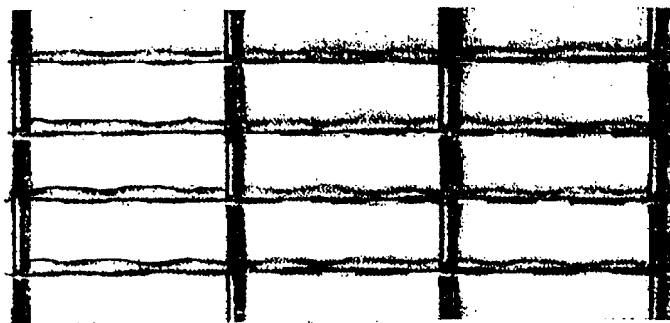
Фиг. 3



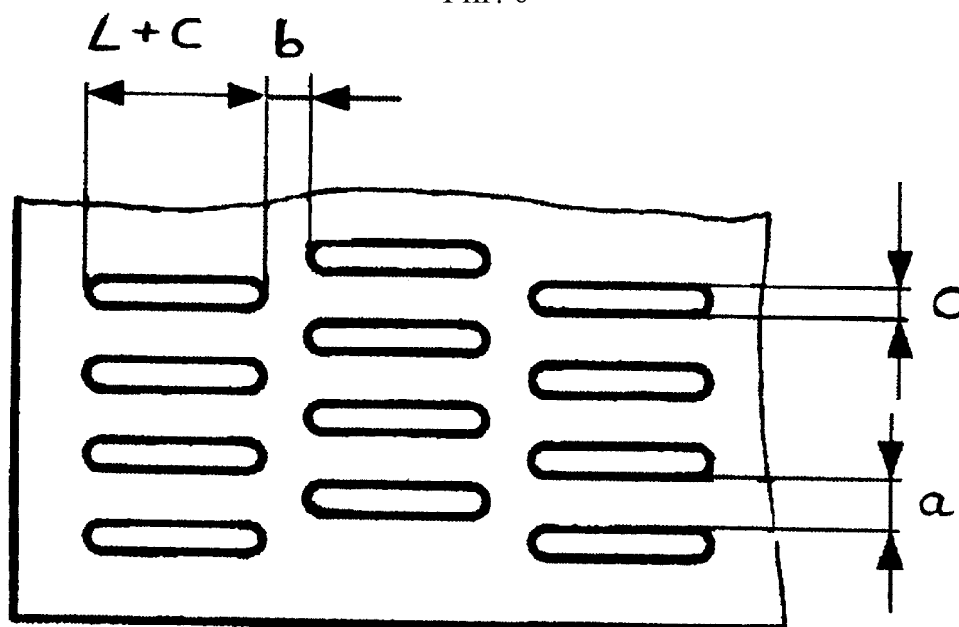
Фиг. 4



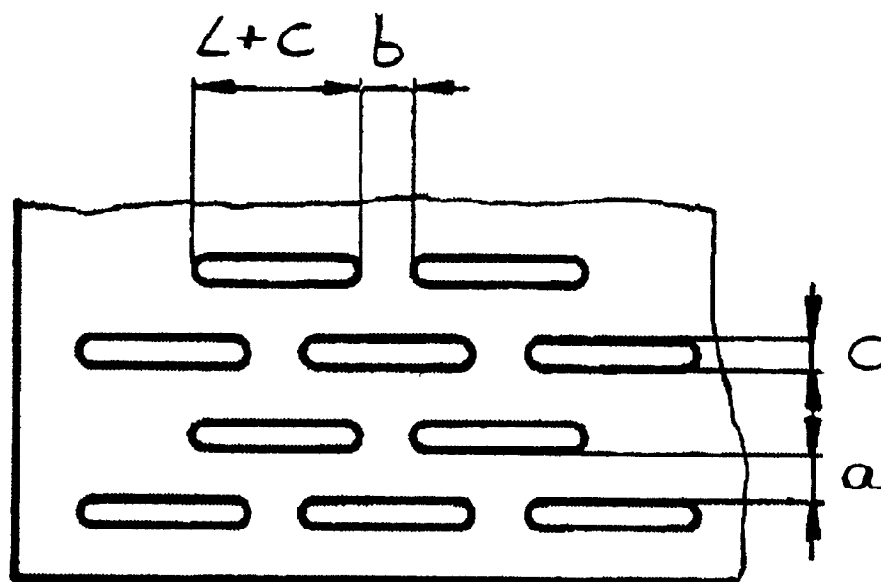
Фиг. 5



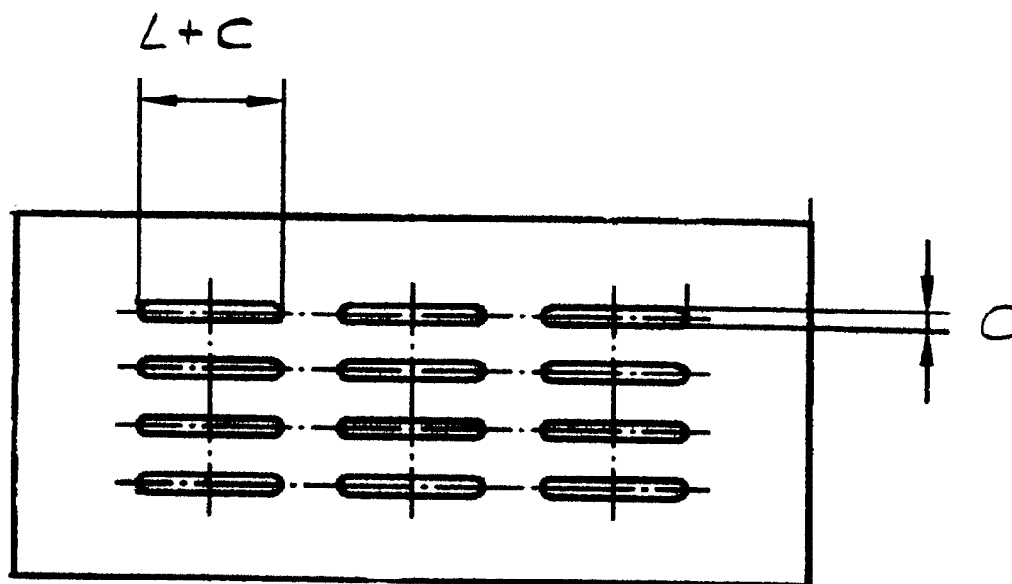
Фиг. 6



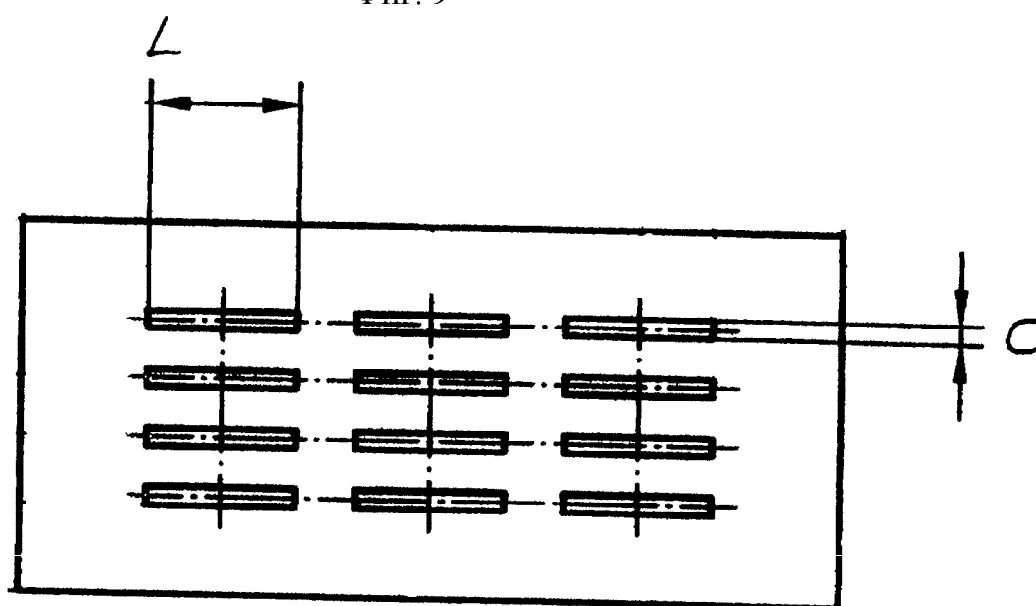
Фиг. 7



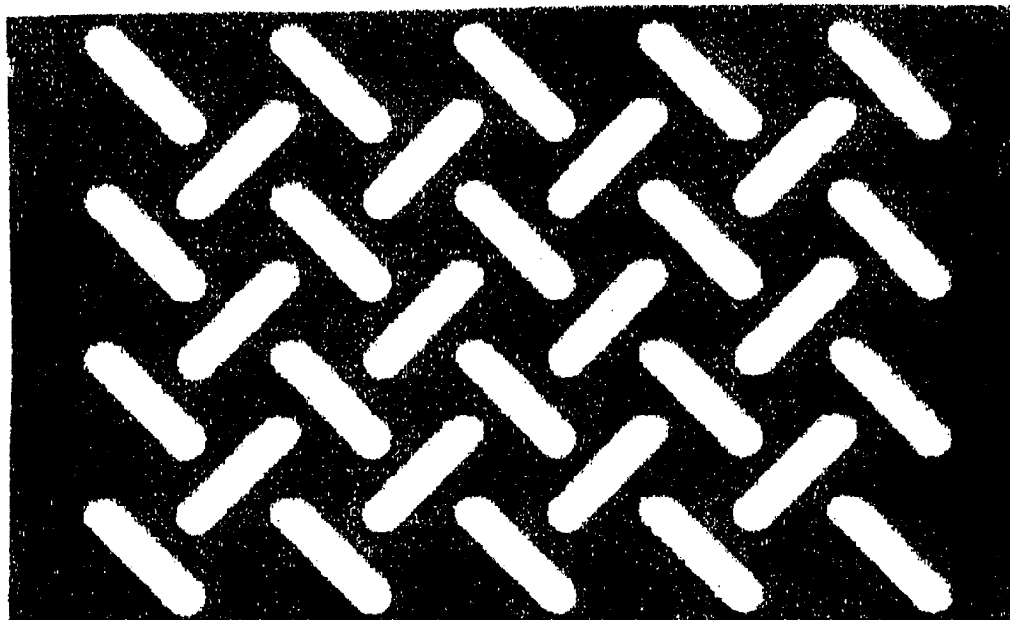
Фиг. 8



Фиг. 9



Фиг. 10



Фиг. 11