



(51) МПК
C07C 27/14 (2006.01)
C07C 45/35 (2006.01)
C07C 47/22 (2006.01)
C07C 51/215 (2006.01)
C07C 51/235 (2006.01)
C07C 51/25 (2006.01)
C07C 57/055 (2006.01)
B01J 23/76 (2006.01)
B01J 23/88 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2008133386/04**, **11.01.2007**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.01.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
18.01.2006 EP 06100535.1
18.01.2006 US 60/759,557(43) Дата публикации заявки: **27.02.2010** Бюл. № 6(45) Опубликовано: **10.04.2012** Бюл. № 10(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **US 20060004227 A1, 05.01.2006. RU**
96104337 A, 10.08.1996. DE 19948241 A1,
12.04.2001.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: **18.08.2008**(86) Заявка РСТ:
EP 2007/050238 (11.01.2007)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2007/082827 (26.07.2007)

Адрес для переписки:

**105064, Москва, а/я 88, "Патентные
поверенные Квашнин, Сапельников и
партнеры", пат.пов. В.П.Квашнину, рег.№ 4**

(72) Автор(ы):

**КРЕМЕР Ульрих (DE),
ДИТЕРЛЕ Мартин (DE),
МЮЛЛЕР-ЭНГЕЛЬ Клаус Йоахим (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

БАСФ СЕ (DE)**(54) СПОСОБ ДОЛГОВРЕМЕННОГО ПРОВЕДЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННОГО
КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЧАСТИЧНОГО ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ИСХОДНОГО
ОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к усовершенствованному способу долговременного проведения гетерогенного каталитического частичного газофазного окисления исходного органического соединения, выбранного из пропилена, изобутена, акролеина, метакролеина, пропана или изобутана, до целевого органического соединения, при котором исходную реакционную газовую смесь, содержащую

исходное органическое соединение и молекулярный кислород, проводят сначала через свежезагруженный твердый слой катализатора, засыпанный с разделением на две температурные зоны А и В, расположенные в пространстве друг за другом, температуры которых T^A и T^B заданы так, что разность ΔT^{BA} между температурой T^B температурной зоны В и температурой T^A температурной зоны А, рассчитанная с принятием более высокого

из значений этих температур в качестве уменьшаемого, $>0^{\circ}\text{C}$, таким образом, что исходная реакционная смесь газов протекает через температурные зоны А, В в последовательности «сначала А» и «затем В», причем температурная зона А простирается до превращения органического исходного соединения $U^A=15-85$ мол.%, и в температурной зоне В превращение органического исходного соединения возрастает до величины $U^B\geq 90$ мол.%, и при котором затем при возрастании срока эксплуатации, чтобы компенсировать снижение качества твердого слоя катализатора, изменяют температуру

температурных зон А, В, где с повышением длительности эксплуатации температуру той температурной зоны, которая сначала обладала более низкой температурой, повышают, а разность ΔT^{BA} между температурами обеих температурных зон снижают, причем при расчете разности температура той температурной зоны, что сначала характеризовалась более высокой температурой, сохраняет свое место уменьшаемого, благодаря чему достигается компенсация снижения качества твердого слоя катализатора при долгом сроке эксплуатации. 20 з.п. ф-лы, 1 табл.

RU 2 4 4 7 0 5 3 C 2

RU 2 4 4 7 0 5 3 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C07C 27/14 (2006.01)
C07C 45/35 (2006.01)
C07C 47/22 (2006.01)
C07C 51/215 (2006.01)
C07C 51/235 (2006.01)
C07C 51/25 (2006.01)
C07C 57/055 (2006.01)
B01J 23/76 (2006.01)
B01J 23/88 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2008133386/04, 11.01.2007**

(24) Effective date for property rights:
11.01.2007

Priority:

(30) Priority:
18.01.2006 EP 06100535.1
18.01.2006 US 60/759,557

(43) Application published: **27.02.2010 Bull. 6**

(45) Date of publication: **10.04.2012 Bull. 10**

(85) Commencement of national phase: **18.08.2008**

(86) PCT application:
EP 2007/050238 (11.01.2007)

(87) PCT publication:
WO 2007/082827 (26.07.2007)

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery", pat.pov.
V.P.Kvashninu, reg.№ 4**

(72) Inventor(s):

**KREMER Ul'rikh (DE),
DITERLE Martin (DE),
MJuLLER-EhNGEL' Klaus Joakhim (DE)**

(73) Proprietor(s):

BASF SE (DE)

(54) METHOD FOR LONG-TERM HETEROGENEOUS CATALYTIC PARTIAL GAS-PHASE OXIDATION OF STARTING ORGANIC COMPOUND

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to an improved method for long-term heterogeneous catalytic partial gas-phase oxidation of an organic starting compound selected from propylene, isobutene, acrolein, methacrolein, propane or isobutane, to the desired organic compound, where the starting gaseous reaction mixture, containing the organic starting compound and molecular oxygen, is first passed through a freshly loaded solid catalyst layer which is filled with separation into two temperature zones A and B, lying in space one behind the other, temperature T^A of which is such that the difference ΔT^{BA} between temperature T^B of zone B and temperature T^A of zone A, which is calculated by taking the greater of the two values as the minuend,

is greater than 0°C , such that the starting reaction mixture of gases successively flows through temperature zones A, B, first through A and then B, where temperature zone A extends until conversion of the organic starting compound $U^A = 15-85 \text{ mol } \%$, and in temperature zone B conversion of the organic starting compound increases to a value $U^B \geq 90 \text{ mol } \%$, and as the operating life increases, temperature of zones A, B is changed in order to compensate for deterioration of quality of the solid catalyst layer, where as the duration of operation increases, temperature of that temperature zone which initially had a lower value, is raised, and the difference ΔT^{BA} between temperature values of both zones is lowered, such that when calculating the difference, temperature of that zone which was initially the higher value, remains as the minuend.

EFFECT: compensating for the deterioration of
quality of the solid catalyst layer with long

operating life.
21 cl, 1 tbl

R U 2 4 4 7 0 5 3 C 2

R U 2 4 4 7 0 5 3 C 2

Способ длительного проведения частичного окисления исходного органического соединения в газовой фазе с гетерогенным катализом до желаемого органического соединения, при котором исходную реакционную газовую смесь, содержащую исходное органическое соединение и молекулярный кислород, проводят сначала через свежезагруженный твердый слой катализатора, засыпанный с разделением на две температурные зоны А и В, расположенные в пространстве друг за другом (и, как правило, прилегающие друг к другу), температуры которых T^A и T^B заданы так, что разность ΔT^{BA} между температурой T^B температурной зоны В и температурой T^A температурной зоны А, рассчитанная с принятием более высокого из значений этих температур в качестве уменьшаемого (т.е. с принятием более низкой из этих температур T^B , T^A в качестве вычитаемого) $>0^\circ\text{C}$, таким образом, что исходная реакционная смесь газов протекает через температурные зоны А, В в последовательности «сначала А» и «затем В», причем температурная зона А простирается до превращения органического исходного соединения $U^A=15-85$ мол.%, а в температурной зоне В превращение органического исходного соединения возрастает до величины $U^B \geq 90$ мол.%, и при котором затем при возрастании срока эксплуатации, чтобы компенсировать снижение качества твердого слоя катализатора, изменяют температуру температурных зон А, В. Если T^B - уменьшаемое, то T^A - это вычитаемое, а разность для определения ΔT^{BA} необходимо вычислять следующим образом: $\Delta T^{BA} = T^B - T^A$.

Под полным окислением органического соединения молекулярным кислородом здесь 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 преобразования органического соединения под воздействием реакции с молекулярным кислородом здесь совокупно называют частичным окислением органического соединения.

В частности, под вариантами частичного окисления здесь следует понимать такие преобразования органических соединений под воздействием реакции с молекулярным кислородом, при которых подлежащее частичному окислению органическое соединение по окончании преобразования содержит по меньшей мере на один химически связанный атом кислорода больше, чем до проведения частичного окисления.

Под разбавляющим газом, демонстрирующим в условиях частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом в основном инертное поведение, подразумевают такие разбавляющие газы, составные части 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.%.

Под нагрузкой твердого слоя катализатора, катализирующего этап реакции, реакционной смесью газов подразумевают количество реакционной смеси газов в нормативных литрах (=Нл; объем в литрах, который соответствующее количество реакционной смеси газов занимало бы при нормальных условиях, т.е. при 0°C и 1 атм.), которое поступает на твердый слой катализатора, относительно объема его засыпки (при этом чистые участки инертного материала не включают), в час (\rightarrow единица = Нл/л·ч). Нагрузка может также быть рассчитана только для одного

компонента реакционной смеси газов. В этом случае это тот объем этого компонента, который поступает на твердый слой катализатора, относительно объема его засыпки, в час.

5 Общеизвестно, что путем гетерогенного каталитического частичного окисления в газовой фазе различных исходных органических соединений молекулярным кислородом можно получить разнообразные основные химикаты (целевые продукты). В качестве примеров можно назвать преобразование пропилена в акролеин и/или акриловую кислоту (ср., например, DE-A 2351151), преобразование трет-бутанола, 10 изобутена, изобутана, изобутирового альдегида или метилового эфира трет-бутанола в метакролеин и/или метакриловую кислоту (ср., например, германскую заявку DE-A 2526238, европейские заявки EP-A 092097, EP-A 058927, германские заявки DE-A 4132263, DE-A 4132684 и DE-A 4022212), преобразование акролеина в акриловую кислоту, метакролеина - в метакриловую кислоту (ср., например, германскую 15 заявку DE-A 2526238), преобразование ортоксилола, параксилола или нафталина в ангидрид фталевой кислоты (ср., например, европейскую заявку EP-A 522871) или соответствующих кислот, а также преобразование бутадиена в ангидрид малеиновой кислоты (ср., например, германские заявки DE-A 2106796 и DE-A 1624921), 20 преобразование н-бутана в ангидрид малеиновой кислоты (ср., например, британские заявки GB-A 1464198 и GB-A 1291354), преобразование инданов, например, в антрахинон (ср., например, германскую заявку DE-A 2025430), преобразование этилена в этиленоксид или пропилен - в пропиленоксид (ср., например, германские заявки DE-AS 1254137, DE-A 2159346, европейскую заявку EP-A 372972, 25 международную заявку WO 89/07101, германские заявки DE-A 4311608 и Beyer, Lehrbuch der organischen Chemie, 17. Auflage (1973), Hirzel Verlag Stuttgart, Seite 261), преобразование пропилен и/или акролеина в акрилнитрил (ср., например, германскую заявку DE-A 2351151), преобразование изобутена и/или метакролеина в метакрилнитрил (т.е. на этом этапе понятие частичного окисления включает в себя 30 также и частичное аммоксидирование, т.е. частичное окисление в присутствии аммиака), окислительное дегидрирование углеводородов (ср., например, германскую заявку DE-A 2351151), преобразование пропана в акрилнитрил или в акролеин и/или акриловую кислоту (ср., например, германскую заявку DE-A 10131297, европейские 35 заявки EP-A 1090684, EP-A 608838, германскую заявку DE-A 10046672, европейскую заявку EP-A 529853, международную заявку WO 01/96270 и германскую заявку DE-A 10028582), преобразование изобутана в метакролеин и/или метакриловую кислоту, а также реакции этана с получением уксусной кислоты, этилена - с получением 40 этиленоксида, преобразование бензола в фенол, а также 1-бутена или 2-бутена в соответствующие бутандиолы, и т.д.

Задача твердого слоя катализатора при этом состоит в том, чтобы обеспечить, чтобы протекание желаемого частичного окисления в газовой фазе имело приоритет по сравнению с полным окислением.

45 Химическое преобразование происходит, когда газовая реакционная смесь протекает через твердый слой, во время пребывания в нем этой смеси.

Твердотельные катализаторы часто представляют собой массы оксидов или благородные металлы (например, Ag). Массы оксидов, обладающие каталитической 50 активностью, могут помимо кислорода содержать только один иной элемент, либо же более одного иного элемента (в случае так называемых мультиэлементных масс оксидов).

В качестве каталитически активных оксидных масс особенно часто используют те,

что содержат более одного элемента-металла, в особенности переходного металла. В этом случае говорят о мультиметаллических оксидных массах. Обычно они представляют собой не просто физические смеси оксидов своих элементарных составляющих, но смеси комплексных соединений этих элементов. На практике
5 вышеупомянутые каталитически активные твердые массы, как правило, используют, придав им определенную геометрическую форму (кольцо, цилиндров, шариков и т.д.). Формование (в фасонные изделия) может при этом проходить либо так, что каталитически активные массы как таковые формируют (например, в экструдерах или
10 устройствах для таблетирования), получая в результате так называемый сплошной катализатор, или же нанося активную массу на предварительно формованный носитель (ср., например, международные заявки WO 2004/009525 и WO 2005/113127).

Примеры катализаторов, пригодных для частичного окисления газовой фазы по меньшей мере одного исходного органического соединения в твердом слое согласно
15 изобретению, представлены, например, в германской заявке DE-A 10046957, в европейской заявке EP-A 1097745, в германских заявках DE-A 4431957, DE-A 10046928, DE-A 19910506, DE-A 19622331, DE-A 10121592, в европейской заявке EP-A 700714, в германской заявке DE-A 19910508, в европейских заявках EP-A 415347, EP-A 471853 и
20 EP-A 700893.

Реакции частичного окисления газовой фазы с гетерогенным катализом обычно характеризуются выраженным экзотермическим протеканием. Вследствие
25 многообразия параллельных и/или последующих реакций одного лишь использования катализатора недостаточно с точки зрения по возможности избирательного преобразования подлежащего частичному окислению по меньшей мере одного исходного органического соединения до желательного конечного продукта. Для по возможности избирательного проведения окисления газовой фазы с гетерогенным катализом в твердом слое катализатора дополнительно необходимо в определенной
30 степени управлять профилем температуры реакции или профилем температуры твердого слоя катализатора в направлении прохождения реакционной смеси.

Согласно действующей теории, в этом отношении оказалось, как правило, целесообразным, засыпать свежезагруженный твердый слой катализатора в виде,
35 разделенном на две температурные зоны А и В, расположенные в пространстве друг за другом, температуры которых T^A и T^B заданы так, что разность ΔT^{BA} между температурой T^B температурной зоны В и температурой T^A температурной зоны А, рассчитанная с принятием более высокого из значений этих температур в качестве уменьшаемого, превышает 0°C , и проводить исходную реакционную газовую смесь,
40 содержащую органическое исходное соединение и молекулярный кислород, через твердый слой катализатора так, чтобы исходная реакционная смесь газов протекала через температурные зоны А, В в последовательности "сначала А" и "затем В", причем протяженность температурной зоны А следует задавать так, чтобы она простиралась
45 до превращения органического исходного соединения $U^A=15-85$ мол.%, а в температурной зоне В превращение органического исходного соединения возрастало бы до величины ($U^B \geq 90$ мол.% (ср., например, германские заявки DE-A 19927624, DE-A 19948523, международную заявку WO 00/53557, германскую заявку DE-A 19948248, международные заявки WO 00/53558, WO 2004/085365, WO 2004/085363, WO
50 2004/085367, WO 2004/085369, WO 2004/085370, WO 2004/085362, европейские заявки EP-A 1159247, EP-A 1159246, EP-A 1159248, EP-A 1106598, международную заявку WO 2005/021149, заявку США US-A 2005/0049435, международные заявки WO 2004/007064, WO 05/063673, WO 05/063674).

На практике температурные зоны А, В реализуют, как правило, вводя твердый слой катализатора в реакционное пространство (засыпая его в реакционное пространство), по двум отделам А, В которого, в основном отделенным друг от друга и пространственно расположенным друг за другом в направлении потока реакционной газовой смеси, в целях теплоотвода проводят (вводят и выводят) текучий (предпочтительно жидкий) теплоноситель (средство теплообмена), который соприкасается с материальной огибающей реакционного пространства (стеной этого пространства) на протяжении конкретного отдела А или В (находится с таковой в контакте). Температуру теплоносителя, обращающегося в отделе А, при подаче обычно поддерживают на уровне T^A , а температуру теплоносителя, обращающегося в отделе В, при подаче обычно поддерживают на уровне T^B . Общий поток теплоносителя при этом обычно значительно выше, чем общий поток реакционной газовой смеси.

Под температурой температурной зоны в приведенных выше цитатах, иллюстрирующих нынешний технический уровень, как и в настоящей публикации, подразумевают температуру части слоя твердого катализатора (засыпки этого слоя), которая находится в этой зоне при реализации способа согласно изобретению, однако при воображаемом отсутствии теплоты химической реакции.

В качестве примера можно привести наиболее простое техническое исполнение с размещением (засыпкой) твердого слоя катализатора в контактных трубках (реакционных трубах) так называемого двухзонного реактора в виде пучка труб, как это описано, например, в германских заявках DE-A 19910508, 19948523, 19910506 и 19948241, а также в текстах международных заявок WO 2004/085362, WO 2004/085370, WO 2004/085369, WO 2004/085363, WO 2004/085365, WO 2004/007064 и WO 2004/085367. Предпочтительный вариант двухзонного реактора в виде пучка труб, пригодного к применению согласно изобретению, опубликован в германском патенте DE-C 2830765. Кроме того, двухзонные реакторы в виде пучка труб, представленные в германском патенте DE-C 2513405, заявке США US-A 3,147,084, германской заявке DE-A 2201528, европейской заявке EP-A 383224 и германской заявке DE-A 2903218, можно использовать для реализации способа согласно изобретению.

Т.е. в простейшем варианте засыпка твердого слоя катализатора, подлежащая применению согласно изобретению, находится в реакционных трубах реактора для твердого слоя с многими контактными трубами (реактора в виде пучка труб), а вокруг реакционных труб обеспечена циркуляция (проведение) двух в основном пространственно отделенных друг от друга сред поддержания температуры (например, ионных жидкостей, воды (пара), расплавов солей или жидких металлов). Участок труб, на который распространяется конкретная соляная или металлическая баня, представляет одну температурную зону.

В дополнение к описанным выше внешним мероприятиям управления температурой реагенты обычно разбавляют газом, демонстрирующим в условиях частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом в основном инертное поведение, теплоемкость которого позволяет поглощать теплоту, высвобождающуюся при реакции (внутренние меры управления температурой).

Поэтому реакционная газовая смесь частичного окисления по меньшей мере одного исходного органического соединения в газовой фазе с гетерогенным катализом, как правило, должна включать в себя, кроме по меньшей мере одного исходного органического соединения и молекулярного кислорода, по меньшей мере один инертный разбавляющий газ.

Один из наиболее часто применяемых инертных разбавляющих газов - это молекулярный азот, применение которого происходит автоматически, если в качестве источника кислорода для частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом используют воздух.

5 Другой часто применяемый инертный разбавляющий газ - это водяной пар, преимущества которого состоят в общедоступности и удобных значениях удельной теплоты [образования].

10 Прочие инертные разбавляющие газы, которые обычно применяют - это благородные газы (например, He, Ar, Ne) или оксиды углерода CO₂ и/или CO.

Обычно особо целесообразно применять разбавляющие газы с возможно более высокой молярной теплоемкостью (ср., например, европейскую заявку EP-A 253409). К таковым, например, в случае частичного окисления ненасыщенного исходного органического соединения нередко относятся в т.ч. насыщенные углеводороды, как, 15 например, пропан в случае частичного окисления пропилена до акролеина и/или акриловой кислоты.

Также в качестве инертного разбавляющего газа часто применяют циркуляционный газ (ср. EP-A 1180508). Циркуляционным газом называют 20 остаточный газ, который остается после одноступенчатого или многоступенчатого (см. ниже) частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом в том случае, когда от газовой смеси продуктов реакции более или менее избирательно (например, путем поглощения в надлежащем растворителе, или путем 25 фракционирующей конденсации, или посредством сочетания поглощения и конденсации) отделяют желаемый конечный продукт. Циркуляционный газ, как правило, состоит преимущественно из используемых для частичного окисления разбавляющих газов, а также из водного пара, обычно образующегося при частичном окислении как побочный продукт или добавленного в качестве разбавляющего газа, и 30 оксидов углерода, образованных при нежелательном полном окислении (побочная реакция). Кроме того, он содержит еще и незначительные количества не использованного при частичном окислении молекулярного кислорода (остаточный кислород) и/или не прореагировавшего исходного органического соединения и/или не преобразованного промежуточного продукта.

35 Понятие многоступенчатости используют, как правило, тогда, когда частичное окисление исходного органического соединения до желательного конечного соединения осуществляют в виде ряда этапов, следующих друг за другом; в этих случаях часто целесообразно модифицировать как твердый слой катализатора, так и 40 прочие условия реакции, оптимизируя их для конкретного этапа реакции, и проводить данный конкретный этап реакции в твердом слое катализатора, специфически (соразмерно) катализирующем этот этап, нередко размещенном (засыпанном) в пространственно разделенном реакторе или в пространственно отделенном реакционном отделе, т.е. в виде отдельного реакционного этапа. Многоступенчатое 45 исполнение возможно также и тогда, когда по соображениям теплоотвода или по иным соображениям (ср. с германской заявкой DE-A 19902562) превращение реакции распределено на несколько реакторов, последовательно подключенных друг за другом: примером частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом, 50 которое часто проводят в два этапа, является частичное окисление пропилена до акриловой кислоты: на первом этапе реакции пропилен частично окисляют до акролеина, а на втором этапе реакции - акролеин до акриловой кислоты; подобным же образом в два этапа проводят синтез метакриловой кислоты, преимущественно

начиная с изобутена. Оба вышеуказанных вида частичного окисления можно, однако, при использовании надлежащей катализаторной засыпки проводить и в один этап (оба этапа на твердом слое катализатора, засыпанном (размещенном) в реакторе), как это описано, например, для частичного окисления пропилена до акриловой кислоты в германской заявке на патент DE-A 10121592; при многоступенчатом частичном окислении, газовую смесь продуктов предшествующего этапа, как правило, подают на следующий этап реакции как таковую без отделения промежуточных продуктов, при необходимости - после добавления инертного газа и/или молекулярного кислорода в качестве вторичного газа, а также при необходимости - после прямого и/или непрямого охлаждения.

Используемые инертные разбавляющие газы, однако, полезны не только в смысле поглощения выделяющейся при реакции теплоты, но, как правило, обеспечивают и безопасное проведение частичного окисления исходного органического соединения в газовой фазе с гетерогенным катализом, удерживая реакционную смесь газов либо за пределами взрываемости, либо в надежно контролируемой области в пределах взрываемости.

Несмотря на описанные внешние и внутренние меры по управлению (контролю) температурой реакции или температурой твердого слоя катализатора, температуры температурных зон А, В обычно отличаются от температур реакции, преобладающих вдоль твердого слоя катализатора в направлении потока (в каждом случае это - преобладающая температура реакционной смеси газов) или в каждом случае имеющейся эффективной температуры твердого слоя катализатора (в основном, она соответствует температуре реакции, наличествующей на равной высоте). Эффективная температура твердого слоя катализатора при этом - это реальная температура твердого слоя катализатора, включающая в себя как влияние протекающего за пределами пространства реакции текучего теплоносителя, так и теплоту реакции частичного окисления (в отличие от этого понятие «температура температурной зоны», как уже было сказано, не учитывает влияния образующейся при реакции теплоты частичного окисления). В отличие от эффективной температуры твердого слоя катализатора, температура температурной зоны в основном постоянна вдоль слоя в направлении потока. Если температура температурной зоны не вполне постоянна, то под понятием «температура температурной зоны» в данном случае подразумевают среднее (среднечисленное) значение температуры по температурной зоне. Поддержание температуры отдельных температурных зон осуществляют преимущественно независимо друг от друга. Обычно эффективная температура твердого слоя катализатора на определенной высоте слоя превышает температуру соответствующей температурной зоны.

В связи с этим имеет значение то, что температура реакционной газовой смеси (и, таким образом, эффективная температура твердого слоя катализатора), если двигаться вдоль при твердого слоя катализатора в направлении потока реакционной смеси газов в данной температурной зоне, обычно достигает наивысшего значения, а от этого максимального значения снижается (т.н. значение горячей точки $T^{\max A}$ (в температурной зоне А) или $T^{\max B}$ (в температурной зоне В)). Разность между значением горячей точки и температурой соответствующей температурной зоны называют протяженностью горячей точки $\Delta T^{\text{гб}}_A$ (в температурной зоне А) или $\Delta T^{\text{гб}}_B$ (в температурной зоне В).

Причина этого состоит в том, что концентрация реагентов в реакционной газовой смеси выше всего на входе (введении) реакционной газовой смеси в твердый слой

катализатора, что обуславливает там наибольшую скорость реакции, влекущую за собой наибольшее выделение реакционной теплоты в единицу времени (при входе в твердый слой катализатора реакционная газовая смесь (обозначаемая как исходная реакционная газовая смесь), как правило, в основном характеризуется температурой температурной зоны А).

Еще одна причина этого состоит в окончательном (конечном) переходе тепла от реакционной газовой смеси на теплоноситель.

Согласно теории нынешнего технического уровня общие условия процесса для свежезагруженного твердого слоя катализатора, как правило, целесообразно выбирать так, чтобы $T^{\max A} - T^{\max B}$ была $\geq 0^\circ\text{C}$ (ср. международные заявки WO 2004/085362, WO 2004/085370 и WO 2004/085363).

Кроме того, согласно теоретическим положениям цитированного технического уровня общие условия процесса для свежезагруженного твердого слоя катализатора, обычно выбирают так, чтобы как $\Delta T^{\text{нб}}_{\text{В}}$, так и $\Delta T^{\text{нб}}_{\text{А}}$, как правило, не превышали 80°C . В большинстве случаев различия в температуре не превышают $\leq 70^\circ\text{C}$, часто составляют от 20 до 70°C , а предпочтительно температурные различия малы.

Кроме того, для свежезагруженного твердого слоя катализатора (предпочтительно одновременно) изменение $\Delta T^{\text{нб}}_{\text{А}}$ или $\Delta T^{\text{нб}}_{\text{В}}$ при повышении температуры соответствующей температурной зоны на $+1^\circ\text{C}$ обычно составляет (ср. упомянутые публикации нынешнего технического уровня) не более 9°C , предпочтительно не более 7°C , или не более 5°C , или не более 3°C .

Как правило, для экономически оправданного преобразования исходных продуктов в реакциях частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом в расчете на однократное прохождение реакционной газовой смеси через твердый слой катализатора в температурных зонах А, В необходимы повышенные значения температуры. Как правило, они составляют несколько сот $^\circ\text{C}$, в обычном случае - от 100 до 600°C , нередко - от 150 до 500°C , в основном - от 200 или 250 до 450°C .

Рабочее давление в реакциях частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом на твердом слое катализатора может быть ниже 1 атм. или выше 1 атм. Как правило, оно находится в пределах от ≥ 1 до 20, или до 10 атм. Обычно рабочее давление не превышает 100 атм.

Общеизвестно, что реакции частичного окисления исходного органического соединения в газовой фазе с гетерогенным катализом до желаемого органического соединения, при котором исходную реакционную газовую смесь, содержащую исходное органическое соединение и молекулярный кислород, проводят сначала через свежезагруженный твердый слой катализатора, разделенный на две температурные зоны А и В, расположенные в пространстве друг за другом (и, как правило, прилегающие друг к другу), температуры которых $T^{\text{А}}$ и $T^{\text{В}}$ заданы так, что разность $\Delta T^{\text{ВА}}$ между температурой $T^{\text{В}}$ температурной зоны В и температурой $T^{\text{А}}$ температурной зоны А, рассчитанная с принятием более высокого из значений этих температур в качестве уменьшаемого $> 0^\circ\text{C}$, таким образом, что исходная реакционная смесь газов протекает через температурные зоны А, В в последовательности "сначала А" и "затем В", причем температурная зона А простирается до превращения органического исходного соединения $U^{\text{А}} = 15-85$ мол.%, а в температурной зоне В превращение органического исходного соединения возрастает до величины $U^{\text{В}} \geq 90$ мол.%, можно в основном проводить непрерывно на протяжении длительного времени при в основном неизменных условиях и с одним и тем же твердым слоем

катализатора.

Тем не менее твердый слой катализатора при возрастающей продолжительности эксплуатации обычно теряет в качестве. Как правило, прежде всего ухудшается удельная объемная активность твердого слоя катализатора (при неизменных в
5 остальном условиях процесса при длительной эксплуатации превращение исходных компонентов из расчета однократного прохождения реакционной газовой смеси через твердый слой катализатора снижается, что ухудшает ожидаемую объемно-временную
10 эффективность производственной установки по конечному продукту). В большинстве случаев страдает также и избирательность формирования конечного продукта.

В европейской заявке EP-A 1106598 и германской заявке DE-A 10351269 предприняты попытки учесть вышеуказанные изменения, имеющие место при
15 длительном проведении эффективного частичного окисления исходного органического соединения в газовой фазе с гетерогенным катализом, как это описано, на одном и том же твердом слое катализатора, для чего температуру твердого слоя катализатора по мере эксплуатации, оставляя остальные условия эксплуатации в основном без изменений, постепенно повышают, чтобы в основном сохранить превращение
20 исходных компонентов при прохождении реакционной газовой смеси через твердый слой катализатора (при этом, как рекомендовано, например, в международной заявке WO 2004/085369, германских заявках DE-A 10351269, DE-A 10350812, DE-A 10350822 и в европейской заявке EP-A 614872, можно на промежуточном этапе компенсировать снижение качества твердого слоя катализатора
25 при долговременной эксплуатации тем, чтобы время от времени проводить регенерацию твердого слоя катализатора. Для этого процесс частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом в твердом слое прерывают (например, тогда, когда на участке дополнительной обработки установки для производства (мет)акриловой кислоты необходимо удалить образовавшийся нежелательный
30 полимеризат (мет)акриловой кислоты, и в связи с этим следует также прервать частичное окисление, или тогда, когда частичное окисление прерывают, поскольку состав реакционной газовой смеси по оплошности стало сложно контролировать с точки зрения взрывоопасности) и, например, пропускают через твердый слой катализатора горячую смесь молекулярного кислорода и инертного газа). Такую
35 регенерацию можно также проводить согласно германской заявке DE-A 102004008573, или международной заявке WO 05/082517.

В изложении европейской заявки EP-A 1106598 и германской заявки DE-A 10351269 имеется, однако, тот недостаток, что они предполагают синхронное повышение
40 температуры обеих температурных зон А, В, т.е., T^A и T^B повышаются в одинаковой степени (на одинаковое количество °C).

Надо сказать, что такой способ работы обладает некоторым преимуществом по сравнению со способом без повышения температуры твердого слоя катализатора, и его в принципе можно с успехом применять во всех процессах частичного окисления,
45 упомянутых в настоящем тексте (например, в частности, в процессах частичного окисления пропилена до акролеина, а также акролеина до акриловой кислоты, описанных в международных заявках WO 2004/085362, WO 2004/085370, WO 2004/085369, WO 2004/085363, WO 2004/085365 и WO 2004/085367). Однако он обладает
50 тем недостатком, что хотя при неизменных в остальном условиях эксплуатации он и обеспечивает сохранение желательной степени превращения исходных компонентов (из расчета однократного прохождения реакционной газовой смеси через твердый слой катализатора), но это происходит за счет снижения избирательности

формирования конечного продукта.

Следовательно, задача настоящего изобретения состояла в том, чтобы предложить улучшенный способ для долговременного проведения частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом, проводимого, как описано, в двух температурных зонах.

Соответственно, был найден способ долговременного проведения частичного окисления исходного органического соединения в газовой фазе с гетерогенным катализом до желаемого органического соединения, при котором исходную реакционную газовую смесь, содержащую исходное органическое соединение и молекулярный кислород, проводят сначала через свежезагруженный твердый слой катализатора, засыпанный с разделением на две температурные зоны А и В, расположенные в пространстве друг за другом (и, как правило, прилегающие друг к другу), температуры которых T^A и T^B заданы так, что разность ΔT^{BA} между температурой T^B температурной зоны В и температурой T^A температурной зоны А, рассчитанная с принятием более высокого из значений этих температур в качестве уменьшаемого $>0^\circ\text{C}$, таким образом, что исходная реакционная смесь газов протекает через температурные зоны А, В в последовательности "сначала А" и "затем В", причем температурная зона А простирается до превращения органического исходного соединения $U^A=15-85$ мол.%, а в температурной зоне В превращение органического исходного соединения возрастает до величины $U^B \geq 90$ мол.%, и при котором затем при возрастании срока эксплуатации, чтобы компенсировать снижение качества твердого слоя катализатора, изменяют температуру температурных зон А, В, отличающийся тем, что с повышением длительности эксплуатации температуру той температурной зоны, которая исходно («вначале») обладала низкой температурой, повышают (предпочтительно - в основном постоянно), а разность ΔT^{BA} между температурами обеих температурных зон снижают (предпочтительно - в основном постоянно; при этом подчеркивается, что снижение включает в себя также и возрастающую «отрицательность»), причем при расчете разности температура той температурной зоны, что вначале характеризовалась более высокой температурой, сохраняет свое место уменьшаемого.

Вышеупомянутые, а также все прочие высказывания в настоящей публикации, касающиеся способа согласно изобретению, действительны, в частности, относительно реакций частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом в твердом слое - пропилена до акролеина и/или акриловой кислоты, изобутена до метакролеина и/или метакриловой кислоты, (мет)акролеина до (мет)акриловой кислоты, пропана до акролеина и/или акриловой кислоты, а также изобутана до метакролеина и/или метакриловой кислоты. Само собой разумеется, что они действительны также и для всех прочих процессов частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом, указанных в начале настоящей публикации.

Ниже в настоящем тексте способ согласно изобретению и особые варианты исполнения такового поясняют и иллюстрируют, в частности, на примере частичного окисления пропилена до акролеина в газовой фазе с гетерогенным катализом в твердом слое или такого окисления акролеина до акриловой кислоты. Это, однако, не означает ограничения общей действенности настоящего изобретения и может быть соответствующим образом применено к другим процессам частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом в твердом слое, упомянутым в настоящей публикации.

В принципе, перед принятием мер согласно изобретению (т.е. «сначала») в способе

согласно изобретению можно для целесообразной длительной эксплуатации (например, в зависимости от формирования свежесыпанного твердого слоя катализатора) меньшей из двух температур может быть как T^A , так и T^B .

Какая из обеих температур была меньше, зависит не в последнюю очередь от того, при какой нагрузке твердого слоя катализатора исходными компонентами проводят процесс частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом в твердом слое (разумеется, влияние в этом случае оказывает также и выбор применяемого катализатора).

При низкой нагрузке твердого слоя катализатора исходными компонентами часто целесообразно условие $T^B - T^A < 0^\circ\text{C}$, в то время как при росте нагрузки твердого слоя катализатора исходными компонентами часто целесообразно условие $T^B - T^A > 0^\circ\text{C}$. В принципе, для проведения способа согласно изобретению на свежесыпанном твердом слое катализатора разность $T^B - T^A$ технически формируют так, чтобы разность $T^{\max A} - T^{\max B}$ имела в результате величину $\geq 0^\circ\text{C}$. Обычно $T^{\max A} - T^{\max B}$ на свежесыпанном твердом слое катализатора задают так, чтобы разность была не менее 80°C . Технически целесообразно, чтобы $T^{\max A} - T^{\max B}$ на свежесыпанном твердом слое катализатора была $\geq 3^\circ\text{C}$ и $\leq 70^\circ\text{C}$, особо целесообразно ≥ 5 и $\leq 60^\circ\text{C}$, или $\leq 50^\circ\text{C}$. Крайне предпочтительно, чтобы эта разность была ≥ 5 и $\leq 40^\circ\text{C}$, либо ≥ 5 и 25°C , или ≥ 5 и $\leq 20^\circ\text{C}$ или же $\leq 15^\circ\text{C}$. Нередко эта разность также находится в пределах $\geq 0 - \leq 5^\circ\text{C}$.

При работе с использованием способа согласно изобретению требуется, чтобы при долговременном применении способа согласно изобретению на одном и том же твердом слое катализатора температуру той температурной зоны, которая вначале имела более низкую температуру, повышали, а разность ΔT^{BA} между температурами обеих температурных зон снижали, причем при расчете разности температура той температурной зоны, которая вначале имела более высокую температуру, сохраняла свое место как уменьшаемое.

При условии, что сначала (исходно, «вначале») более высокой была температура температурной зоны В (T^B), при долговременной эксплуатации согласно предлагаемой в настоящем тексте теории следует повышать температуру температурной зоны А (T^A). Обусловленного этим снижения разности ΔT^{BA} можно в принципе достичь тремя различными способами:

- а) Температуру температурной зоны В также повышают, но не столь значительно, как температуру температурной зоны А;
- б) Температуру температурной зоны В оставляют без изменений;
- в) Температуру температурной зоны В снижают.

При условии, что сначала (исходно, «вначале») более высокой была температура температурной зоны А (T^A), при долговременной эксплуатации согласно предлагаемой в настоящем тексте теории следует повышать температуру температурной зоны В (T^B). Обусловленного этим снижения разности ΔT^{BA} можно в принципе достичь тремя различными способами:

- а) Температуру температурной зоны В также повышают, но не столь значительно, как температуру температурной зоны А;
- б) Температуру температурной зоны А оставляют без изменений;
- в) Температуру температурной зоны А снижают.

В особенности в случае вышеописанных способов работы б) и в), но в принципе также и при способе работы а) возможно, что при использовании способа согласно

изобретению ΔT^{BA} в течение долговременной эксплуатации сменит свой знак (по сравнению со значением этой же величины для свежего твердого слоя катализатора). В общем случае, однако, модуль ΔT^{BA} как правило не превышает 60°C , большей частью 50°C . Т.е. модуль ΔT^{BA} может при работе по способу согласно изобретению
5 может составлять, например, $\geq 0-60^{\circ}\text{C}$, или ≥ 1 и до 55°C , или ≥ 5 и до 50°C , или $\geq 10-40^{\circ}\text{C}$, или ≥ 15 и до 35°C , или $\geq 20-30^{\circ}\text{C}$.

Согласно изобретению целесообразно действовать так, чтобы при длительной
10 эксплуатации ΔT^{BA} (например, на протяжении эксплуатации в течение 2 месяцев, или 6 месяцев, или 12 месяцев, или 18 месяцев, или 24 месяцев, или 30 месяцев, или 36 месяцев или более) по возможности долго не меняла свой знак.

Здесь следует заметить, что в промышленности температуры температурных зон А и В (T^A и T^B) по различным причинам могут претерпевать определенные колебания,
15 как правило, лежащие в пределах интервала $\pm 20^{\circ}\text{C}$ или $\pm 10^{\circ}\text{C}$: например, тогда, когда проводят промежуточную регенерацию согласно германской заявке DE-A 10351269. Непосредственно после выполнения промежуточной регенерации (по сравнению с эксплуатацией непосредственно до промежуточной регенерации), как правило, для
20 обеспечения того же самого превращения исходных компонентов в расчете на однократное прохождение реакционной смеси через твердый слой катализатора при неизменных в остальных условиях достаточны невысокие температуры температурных зон (в отдельных случаях это различие в температурах может достигать 40°C или более). В этом случае строят график зависимости реальной
25 температуры конкретной зоны от времени и проводят по точкам замеров компенсационную кривую, построенную по методу наименьших сумм квадратов отклонения (суммы наименьших квадратов) Лежандра-Гаусса. Если признаки согласно изобретению присутствуют на этих кривых, то применяют способ работы согласно изобретению.

В том случае, когда в протекание частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом согласно изобретению по причине, например, изменения рыночного спроса или иным образом сменившихся рамочных условий в рамках
30 долговременной эксплуатации одного и того же твердого слоя катализатора вносят изменения основных условий процесса, как, например, нагрузки твердого слоя катализатора, или же нагрузки твердого слоя катализатора и превращения исходных компонентов (превращения исходного органического соединения) в расчете на однократное прохождение исходной газовой смеси через твердый слой катализатора с
35 непосредственным обратным воздействием (одно из таких изменений - это повышение рабочего давления согласно германской заявке DE-A 102004025445) на температуру температурных зон А, В, чтобы затем сохранять их при дальнейшей эксплуатации в течение длительного времени (периода эксплуатации) в этом новом состоянии преимущественно без изменений, то способ работы согласно изобретению
40 наличествует также и тогда, когда на протяжении этого последующего длительного периода эксплуатации - принимая твердый слой катализатора и его работу (в основном «непосредственно») после указанных изменений как эксплуатацию «свежего твердого слоя катализатора» - присутствуют определяющие признаки согласно изобретению.

Кроме того, под способом частичного окисления исходного органического соединения в газовой фазе с гетерогенным катализом на свежесасыпанном твердом слое катализатора следует подразумевать реализацию способа после имевшего при
50 необходимости место формирования твердого слоя катализатора, т.е. после

достижения квазистационарного рабочего состояния.

В общем случае при способе согласно изобретению можно предпринимать надлежащие изменения T^A , T^B и ΔT^{BA} так, чтобы на протяжении долговременной эксплуатации твердого слоя катализатора в основном сохранялась разность $T^{\max A} - T^{\max B} \geq 0^\circ\text{C}$ (например, долгое время находилась в диапазоне $\geq 0^\circ\text{C}$ и $\leq 80^\circ\text{C}$, или $\geq 1^\circ\text{C}$ и $\leq 70^\circ\text{C}$, или $\geq 2^\circ\text{C}$ и $\leq 60^\circ\text{C}$, или $\geq 3^\circ\text{C}$ и $\leq 50^\circ\text{C}$, или $\geq 4^\circ\text{C}$ и $\leq 40^\circ\text{C}$, или $\geq 5^\circ\text{C}$ и $\leq 30^\circ\text{C}$, или $\geq 5^\circ\text{C}$ и $\leq 25^\circ\text{C}$, или $\geq 5^\circ\text{C}$ и $\leq 20^\circ\text{C}$ или $\leq 15^\circ\text{C}$; или же длительное время находилась в диапазоне $\geq 0^\circ\text{C}$ и $\leq 5^\circ\text{C}$).

Такую форму исполнения способа согласно изобретению следует считать предпочтительной, поскольку она обеспечивает наибольшую избирательность конечного продукта. Как правило, ее добиваются при использовании вышеупомянутых вариантов работы с).

Изменения T^A , T^B и ΔT^{BA} , подлежащие проведению согласно изобретению, можно предпринимать и так, чтобы на протяжении долговременной эксплуатации твердого слоя катализатора $T^{\max A} - T^{\max B}$ изменилась с $\geq 0^\circ\text{C}$ на $< 0^\circ\text{C}$ (например, с $\leq 80^\circ\text{C}$ до величины вплоть до -20°C , или вплоть до -10°C , или вплоть до -5°C , или с $\leq 60^\circ\text{C}$ до величины вплоть до -20°C , или до -10°C , или до -5°C , или с $\leq 40^\circ\text{C}$, или с $\leq 20^\circ\text{C}$ до величины вплоть до -20°C , или до -10°C , или до -5°C , или с $\leq 10^\circ\text{C}$ до величины вплоть до -20°C , или до -10°C , или до -5°C).

Такая форма исполнения способа работы согласно изобретению также предпочтительна, поскольку она дает возможность долго сохранять устойчивость твердого слоя катализатора (общее время работы). Тем не менее не позднее чем при достижении значения $T^{\max A} - T^{\max B} = -20^\circ\text{C}$ твердый слой катализатора обычно полностью или по меньшей мере частично заменяют на свежий твердый слой катализатора. Как правило, такой формы работы добиваются при использовании вышеупомянутого варианта работы а) и в меньшей степени - варианта работы б).

Само собой разумеется, что сначала можно целесообразно применять способ работы согласно изобретению по варианту с) (повышают исходно более низкую из двух температур T^A , T^B (предпочтительно - в основном непрерывно), а исходно более высокую из двух температур T^A , T^B снижают, предпочтительно - в основном непрерывно) и таким образом работать по способу согласно изобретению при долговременной эксплуатации из расчета максимальной избирательности образования конечного продукта (сохраняя в основном неизменными прочие параметры способа, как то состав исходной реакционной газовой смеси, нагрузку твердого слоя катализатора исходным органическим соединением и превращение исходных компонентов в расчете на однократное прохождение реакционной газовой смеси через твердый слой катализатора).

Затем, чтобы довести до максимума время работы твердого слоя катализатора, можно переключиться на способ работы б) или а).

При реализации способа согласно изобретению в принципе можно произвольно переходить от способа работы а), к способам б) и с) и обратно, пока выполняются условия согласно изобретению.

Вообще же, способом согласно изобретению пользуется всякий, кто работает по способу согласно изобретению только ограниченный промежуток времени в течение долговременной эксплуатации, а перед частичной или полной заменой твердого слоя катализатора свежим прекращает длительную эксплуатацию согласно изобретению.

Как правило, способ согласно изобретению начинают применять самое позднее

тогда, когда твердый слой катализатора находится в таком состоянии, что при в
остальном неизменных условиях протекания процесса U^B оказывается по меньшей
мере на 0,2 мол. процентного пункта, или по меньшей мере на 0,3, или по меньшей
мере на 0,4, или по меньшей мере на 0,5 мол. процентного пункта ниже, чем значение
5 U^B для свежего слоя катализатора при тех же условиях процесса.

Говоря обобщенно, при долговременной эксплуатации по способу согласно
изобретению поддерживают $U^A=15-85$ мол.%, а $U^B \geq 90$ мол.%. В особенности в случае
10 частичного окисления пропилена до акролеина или акролеина до акриловой кислоты с
гетерогенным катализом (как правило, однако, и при проведении других возможных
реакций частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом)
предпочтительно, чтобы выполнялось условие $U^B \geq 92$ мол.%, или ≥ 94 мол.%, или ≥ 96
мол.%. В случае частичного окисления акролеина до акриловой кислоты с
15 гетерогенным катализом на протяжении долговременной эксплуатации даже особо
предпочтительно, чтобы значение U^B постоянно составляло ≥ 98 мол.%, или ≥ 99
мол.%, нередко даже $\geq 99,5$ или $\geq 99,9$ мол.%.

Подлежащие применению катализаторы и прочие условия процесса
20 предпочтительно в остальном выбирать так, чтобы избирательность формирования
конечного продукта, рассчитанная на однократное прохождение реакционной смеси
через твердый слой катализатора, составляла ≥ 80 мол.%, или ≥ 90 мол.%, нередко даже
 ≥ 92 мол.%, или ≥ 94 мол.%, или ≥ 96 мол.%.

С точки зрения техники применения целесообразно реализовывать способ согласно
25 изобретению в уже упомянутых двухзонных реакторах с большим количеством
контактных труб. Радиальный градиент температуры теплоносителя в пределах одной
температурной зоны при этом, как правило, составляет от 0,01 до 5°C, нередко от 0,1
до 2°C, целесообразно же согласно изобретению, чтобы он был по возможности низок.

Обычно по сравнению с точкой входа в температурную зону температура
30 теплоносителя в точке выхода из температурной зоны возрастает на величину 0-15°C,
что обусловлено экзотермическим протеканием реакции. Вышеупомянутая величина
 ΔT согласно изобретению должна составлять от 1 до 10°C, или от 2 до 8°C, или от 3
до 6°C.

35 В принципе, однако, реализация способа возможна и в других реакторах, имеющих
две температурные зоны, типа непрямого теплообменника.

Как правило, долговременная эксплуатация по способу согласно изобретению
продолжается по меньшей мере 2 рабочих месяца, или по меньшей мере 4 рабочих
40 месяца, или по меньшей мере 6 рабочих месяцев, либо же по меньшей мере 1 рабочий
год, или по меньшей мере 2 рабочих года, а в ряде случаев - даже до 10 лет работы и
более. Когда же значения $T^{\max A}$, $T^{\max B}$ достигают температур, при которых проводили
термическую обработку массы предшественника катализатора при производстве
катализатора, с точки зрения техники работы целесообразно частично или полностью
45 заменить твердый слой катализатора свежим.

С точки зрения избирательности формирования конечного продукта
целесообразность способа работы согласно изобретению основывается
преимущественно на том, что он противодействует особенности процесса, при
50 котором конечный продукт, уже сформировавшийся в температурной зоне А, должен
проходить в пределах температурной зоны В через область слишком высокой
температуры, способствующей полному сжиганию образовавшегося конечного
продукта. В то же время способ работы согласно изобретению способствует, если

рассматривать долговременную эксплуатацию, тому, чтобы каталитический потенциал наличествующего твердого слоя катализатора был в основном привлечен к работе полностью. При этом настоящему изобретению свойственно то, что деактивация твердого слоя катализатора при реализации способа согласно изобретению на свежесасыпанном твердом слое катализатора происходит не гомогенно по всему слою. Напротив, она особо выражена в т.ч. там, где находятся $T^{\max A}$ или $T^{\max B}$, благодаря чему их положение по длине твердого слоя катализатора, если не происходит изменение температуры температурных зон А, В согласно изобретению, обычно естественным образом сдвигалось бы в направлении потока реакционной смеси газов.

Согласно изобретению предпочтительно применять способ согласно изобретению в сочетании с промежуточной регенерацией согласно теории германской заявки DE-A 10351269. Кроме того, обычно, прежде чем полностью заменять твердый слой катализатора, проводят его частичную замену согласно теории германской заявки на патент DE-A 10232748 или международной заявки WO 2004/009525. При этом частичная замена твердого слоя катализатора в направлении потока реакционной газовой смеси во всех случаях простирается на величину вплоть до 80%, или только на величину до 70%, или только на величину до 60%, или только на величину до 50%, или только на величину до 40%, или только на величину до 30%, или предпочтительно на величину до 25%, особо предпочтительно - на величину 30-50%, а крайне предпочтительно - на величину от 35 до 45% длины засыпки конкретного твердого слоя катализатора. Покровную засыпку, на 100% состоящую из инертного материала (глядя в направлении потока - первую засыпку) при этом не рассматривают как относящуюся к твердому слою катализатора. Соответствующим же образом, конечная засыпка, на 100% состоящая из инертного материала (глядя в направлении потока - последняя засыпка), в отношении настоящего изобретения не считается принадлежащей к твердому слою катализатора. Целесообразно, чтобы вышеупомянутая процентная доля частичной замены твердого слоя катализатора обычно составляла не менее 5, либо же не менее 10, или не менее 20%.

Если способ согласно изобретению, реализуемый на свежесасыпанном твердом слое катализатора, представляет собой частичное окисление пропилена до акролеина в газовой фазе с гетерогенным катализом в твердом слое, то рекомендованные как целесообразные разности $T^{\max A} - T^{\max B}$ (например, $\geq 0^\circ\text{C}$ и $\leq 80^\circ\text{C}$, нередко $\geq 1^\circ\text{C}$ и $\leq 70^\circ\text{C}$, часто $\geq 2^\circ\text{C}$ и $\leq 60^\circ\text{C}$, весьма часто $\geq 3^\circ\text{C}$ и $\leq 50^\circ\text{C}$, целесообразно $\geq 4^\circ\text{C}$ и $\leq 40^\circ\text{C}$, предпочтительно $\geq 5^\circ\text{C}$ и $\leq 30^\circ\text{C}$, или $\leq 20^\circ\text{C}$, особо предпочтительно $\geq 5^\circ\text{C}$ и $\leq 15^\circ\text{C}$, или же $\geq 0^\circ\text{C}$ и $\leq 5^\circ\text{C}$) в случае скорее невысоких (≥ 80 Нл/л·ч и ≤ 130 Нл/л·ч либо же ≤ 110 Нл/л·ч) нагрузок свежего твердого слоя катализатора пропенем нередко устанавливаются тогда, когда, с одной стороны, как температура температурной зоны А, так и температура температурной зоны В располагаются в пределах от 290-380 $^\circ\text{C}$, а с другой стороны, разность между температурой температурной зоны В (T^B) и температурой температурной зоны А (T^A), т.е. $\Delta T^{BA} = T^A - T^B$ находится в пределах $> 0^\circ\text{C}$ и $\leq 20^\circ\text{C}$ либо же $\leq 10^\circ\text{C}$, или $> 0^\circ\text{C}$ и $\leq 5^\circ\text{C}$, или часто $> 0^\circ\text{C}$ и $\leq 3^\circ\text{C}$ (в этом случае при долговременной эксплуатации согласно изобретению следовало бы необходимым согласно изобретению образом повышать температуру температурной зоны В (предпочтительно постоянно), а относительно температуры температурной зоны А применять по меньшей мере один из способов работы от а) до с) (все это предпочтительно так, чтобы продолжало выполняться соотношение $T^{\max A}$ -

$T^{\max B} \geq 0^\circ\text{C}$). Предпочтительно, чтобы при этом температуры температурных зон А, В оставались в диапазоне $290\text{--}380^\circ\text{C}$.

Если же частичное окисление пропилена до акролеина в газовой фазе с гетерогенным катализом в твердом слое осуществляют при повышенной нагрузке свежего твердого слоя катализатора пропиленом (>130 Нл/л·ч, или ≥ 140 Нл/л·ч, либо же ≥ 160 Нл/л·ч и, как правило, ≤ 200 или ≤ 300 Нл/л·ч, либо же обычно ≤ 600 Нл/л·ч), то рекомендованные как целесообразные разности $T^{\max A} - T^{\max B}$ (см. выше) на свежесасыпанном твердом слое катализатора устанавливаются тогда, когда, с одной стороны, как температура температурной зоны А, так и температура температурной зоны В располагаются в пределах от 290 до 380°C , а с другой стороны, разность между температурой температурной зоны В (T^B) и температурой температурной зоны А (T^A), т.е. $\Delta T^{BA} = T^B - T^A$ оказывается $\geq 0^\circ\text{C}$ и $\leq 50^\circ\text{C}$, или $\geq 5^\circ\text{C}$ и $\leq 45^\circ\text{C}$, или $\geq 10^\circ\text{C}$ и $\leq 40^\circ\text{C}$, или $\geq 15^\circ\text{C}$ и $\leq 30^\circ\text{C}$, или $\leq 35^\circ\text{C}$ (например, 20°C или 25°C). В этом случае при долговременной эксплуатации согласно изобретению следовало бы необходимым согласно изобретению образом повышать температуру температурной зоны А (предпочтительно постоянно), а относительно температуры температурной зоны В применять по меньшей мере один из способов работы от а) до с) (все это предпочтительно так, чтобы продолжало выполняться соотношение $T^{\max A} - T^{\max B} \geq 0^\circ\text{C}$; предпочтительно - способ работы с). Предпочтительно, чтобы при этом температуры температурных зон А, В оставались в диапазоне $290\text{--}380^\circ\text{C}$.

Целесообразно, чтобы при частичном окислении пропилена до акролеина в газовой фазе с гетерогенным катализом в твердом слое согласно изобретению температура температурной зоны А (вне зависимости от нагрузки твердого слоя катализатора пропиленом) на протяжении долговременной эксплуатации согласно изобретению (и во время эксплуатации свежей засыпки) находилась в предпочтительном диапазоне от 305 до 365°C или же в особо предпочтительном диапазоне от $310\text{--}340^\circ\text{C}$.

При этом нагрузка твердого слоя катализатора пропиленом при частичном окислении пропилена до акролеина в газовой фазе с гетерогенным катализом в твердом слое согласно изобретению может составлять, например, ≥ 80 Нл/л·ч или ≥ 90 Нл/л·ч и ≤ 300 Нл/л·ч, или ≤ 600 Нл/л·ч, или ≥ 110 Нл/л·ч и ≤ 280 Нл/л·ч, или ≥ 130 Нл/л·ч и ≤ 260 Нл/л·ч, или ≥ 150 Нл/л·ч и ≤ 240 Нл/л·ч, или ≥ 170 Нл/л·ч и ≤ 220 Нл/л·ч, или ≥ 190 Нл/л·ч и ≤ 200 Нл/л·ч. Т.е., в качестве нагрузки твердого слоя катализатора пропиленом, соответствующей изобретению, можно также рассматривать диапазон ≥ 120 Нл/л·ч и ≤ 200 Нл/л·ч или ≤ 300 Нл/л·ч.

Согласно изобретению предпочтительно, чтобы температурная зона А при работе на свежесасыпанном слое катализатора простиралась до превращения пропилена U^A от 30 или 40 до 80 мол.%, или от 50 до 70 мол.%, или же от 60 до 70 мол.%. Согласно изобретению также целесообразно, чтобы и при долговременном проведении частичного окисления пропилена до акролеина в газовой фазе с гетерогенным катализом в твердом слое согласно изобретению значения превращения пропилена U^A находились в одном из вышеупомянутых диапазонов. Во время долговременной эксплуатации они имеют тенденцию смещаться к меньшим процентным долям.

Если способ согласно изобретению, реализуемый на свежесасыпанном твердом слое катализатора, представляет собой частичное окисление акролеина до акриловой кислоты в газовой фазе с гетерогенным катализом в твердом слое, то рекомендованные как целесообразные разности $T^{\max A} - T^{\max B}$ (например, $\geq 0^\circ\text{C}$ и $\leq 80^\circ\text{C}$, нередко $\geq 1^\circ\text{C}$ и $\leq 70^\circ\text{C}$, часто $\geq 2^\circ\text{C}$ и $\leq 60^\circ\text{C}$, во многих случаях $\geq 3^\circ\text{C}$ и $\leq 50^\circ\text{C}$,

целесообразно $\geq 4^{\circ}\text{C}$ и $\leq 40^{\circ}\text{C}$, предпочтительно - $\geq 5^{\circ}\text{C}$ и $\leq 30^{\circ}\text{C}$, или $\leq 20^{\circ}\text{C}$, особо предпочтительно $\geq 5^{\circ}\text{C}$ и $\leq 15^{\circ}\text{C}$, или же $\geq 0^{\circ}\text{C}$ и $\leq 5^{\circ}\text{C}$) в случае скорее невысоких (≥ 60 Нл/л·ч либо же ≥ 70 Нл/л·ч и ≤ 120 Нл/л·ч, или ≤ 100 Нл/л·ч) нагрузок свежего твердого слоя катализатора акролеином нередко устанавливаются тогда, когда, с одной стороны, как температура температурной зоны А, так и температура температурной зоны В располагаются в пределах от $230-320^{\circ}\text{C}$, а с другой стороны, разность между температурой температурной зоны В (T^B) и температурой температурной зоны А (T^A), т.е. $\Delta T^{BA}=T^A-T^B$ находится в пределах $>0^{\circ}\text{C}$ и $\leq 20^{\circ}\text{C}$ или $\leq 10^{\circ}\text{C}$, или $>0^{\circ}\text{C}$ и $\leq 5^{\circ}\text{C}$, или нередко $>0^{\circ}\text{C}$ и $\leq 3^{\circ}\text{C}$ (в этом случае при долговременной эксплуатации согласно изобретению следовало бы необходимым согласно изобретению образом повышать температуру температурной зоны В (предпочтительно постоянно), а относительно температуры температурной зоны А применять по меньшей мере один из способов работы от а) до с) (все это предпочтительно так, чтобы продолжало выполняться соотношение $T^{\max A}-T^{\max B}\geq 0^{\circ}\text{C}$). Предпочтительно, чтобы при этом температуры обеих температурных зон А, В оставались в диапазоне от 230 до 320 или же до 340°C .

Если же частичное окисление акролеина до акриловой кислоты в газовой фазе с гетерогенным катализом в твердом слое осуществляют при повышенной нагрузке свежего твердого слоя катализатора акролеином (>120 Нл/л·ч (при необходимости, однако, уже при >100 Нл/л·ч), либо же ≥ 130 Нл/л·ч, или ≥ 140 Нл/л·ч, или ≥ 150 Нл/л·ч и как правило ≤ 175 , либо же ≤ 200 , или ≤ 300 Нл/л·ч, либо же обычно ≤ 600 Нл/л·ч), то рекомендованные как целесообразные разности $T^{\max A}-T^{\max B}$ (см. выше) на свежесасыпанном твердом слое катализатора устанавливаются тогда, когда, с одной стороны, как температура температурной зоны А, так и температура температурной зоны В располагаются в пределах от 230 до 320 либо же до 340°C , а с другой стороны, разность между температурой температурной зоны В (T^B) и температурой температурной зоны А (T^A), т.е. $\Delta T^{BA}=T^B-T^A$ оказывается $\geq 0^{\circ}\text{C}$ и $\leq 50^{\circ}\text{C}$, или $\geq 5^{\circ}\text{C}$ и $\leq 45^{\circ}\text{C}$, или $\geq 10^{\circ}\text{C}$ и $\leq 40^{\circ}\text{C}$, или $\geq 15^{\circ}\text{C}$ и $\leq 30^{\circ}\text{C}$ или $\leq 35^{\circ}\text{C}$ (например, 20°C или 25°C), или $\geq 10^{\circ}\text{C}$ и $\leq 25^{\circ}\text{C}$, либо же $\leq 20^{\circ}\text{C}$, или $\leq 15^{\circ}\text{C}$. В этом случае при долговременной эксплуатации согласно изобретению следовало бы необходимым согласно изобретению образом повышать температуру температурной зоны А (предпочтительно постоянно), а относительно температуры температурной зоны В применять по меньшей мере один из способов работы от а) до с) (все это предпочтительно так, чтобы продолжало выполняться соотношение $T^{\max A}-T^{\max B}\geq 0^{\circ}\text{C}$; предпочтительно - способ работы с).

Предпочтительно, чтобы при этом температуры температурных зон А, В оставались в диапазоне от 230 до 320 либо же до 340°C .

Целесообразно, чтобы при частичном окислении акролеина до акриловой кислоты в газовой фазе с гетерогенным катализом в твердом слое согласно изобретению температура температурной зоны А (вне зависимости от нагрузки твердого слоя катализатора пропиленом) на протяжении долговременной эксплуатации согласно изобретению (и во время эксплуатации свежей засыпки) находилась в предпочтительном диапазоне от 250 до 300°C или же в особо предпочтительном диапазоне от 260 до 280°C .

При этом нагрузка твердого слоя катализатора акролеином при частичном окислении акролеина до акриловой кислоты в газовой фазе с гетерогенным катализом в твердом слое согласно изобретению может составлять, например, ≥ 60 Нл/л·ч, или ≥ 70 Нл/л·ч, либо же ≥ 90 Нл/л·ч и как правило ≤ 300 Нл/л·ч или, что обычно, ≤ 600

Нл/л·ч, или ≥ 110 Нл/л·ч и ≤ 280 Нл/л·ч, или ≥ 130 Нл/л·ч и ≤ 260 Нл/л·ч, или ≥ 150 Нл/л·ч и ≤ 240 Нл/л·ч, или ≥ 170 Нл/л·ч и ≤ 220 Нл/л·ч, или ≥ 190 Нл/л·ч и ≤ 200 Нл/л·ч.

Т.е. согласно изобретению нагрузка твердого слоя катализатора пропиленом согласно изобретению может также составлять от ≥ 90 до ≤ 150 Нл/л·ч, либо же до ≤ 300 Нл/л·ч.

Согласно изобретению предпочтительно, чтобы температурная зона А при работе на свежесасыпанном слое катализатора простиралась до превращения акролеина U^A от 30 или от 40 до 85 мол.%, или от 50 до 85 мол.%, либо же от 60 до 85 мол.%.

Согласно изобретению также целесообразно, чтобы и при долговременном проведении частичного окисления акролеина до акриловой кислоты в газовой фазе с гетерогенным катализом в твердом слое согласно изобретению значения превращения акролеина U^A находились в одном из вышеупомянутых диапазонов. Во время долговременной эксплуатации они имеют тенденцию смещаться к меньшим процентным долям.

Как при частичном окислении в газовой фазе пропилена до акролеина, так и акролеина до акриловой кислоты с гетерогенным катализом согласно изобретению рабочее давление может быть ниже атмосферного (например, от 0,5 до 1 атм.) или выше него. Обычно рабочее давление при обоих видах частичного окисления согласно изобретению находится в пределах от 1 до 5 атм., часто - от 1 до 3 атм. Обычно рабочее давление (давление реакции) при обоих видах частичного окисления не превышает 100 атм.

Как правило, при частичном окислении в газовой фазе пропилена до акролеина с гетерогенным катализом согласно изобретению превращение пропилена U^B (в расчете на однократное прохождение реакционной газовой смеси через твердый слой катализатора) составляет величину ≥ 90 мол.%, или ≥ 92 мол.%, или ≥ 94 мол.%. Избирательность формирования конечного продукта (сумма формирования акролеина и образования побочных продуктов акриловой кислоты) при надлежащем выборе засыпки твердого слоя катализатора, известном как таковой, в обычных случаях составляет величину ≥ 80 мол.%, или ≥ 85 мол.%, или ≥ 90 мол.%, или ≥ 92 мол.%, или ≥ 94 мол.%, часто ≥ 95 мол.%, или ≥ 96 мол.% либо же ≥ 97 мол.%.

Как правило, при частичном окислении в газовой фазе акролеина до акриловой кислоты с гетерогенным катализом согласно изобретению превращение акролеина U^B (в расчете на однократное прохождение реакционной газовой смеси через твердый слой катализатора) составляет величину ≥ 90 мол.%, или ≥ 92 мол.%, или ≥ 94 мол.%, или ≥ 96 мол.%, или ≥ 98 мол.% и нередко даже ≥ 99 мол.% и более. Избирательность формирования акриловой кислоты при надлежащем выборе засыпки твердого слоя катализатора, известном как таковой, в обычных случаях составляет величину ≥ 80 мол.%, или ≥ 85 мол.%, или ≥ 90 мол.%, или ≥ 92 мол.%, или ≥ 94 мол.%, часто ≥ 95 мол.%, или ≥ 96 мол.% либо же ≥ 97 мол.%.

В исходной реакционной газовой смеси для частичного окисления пропилена до акролеина согласно изобретению молярное соотношение $O_2:C_3H_6$ согласно изобретению обычно составляет величину ≥ 1 . Обычно значения этого соотношения не превышают 3. Нередко молярное соотношение $O_2:C_3H_6$ для вышеупомянутой реакции согласно изобретению составляет величину $\geq 1,2$ либо же $\geq 1,5$ и $\leq 2,0$.

В исходной реакционной газовой смеси для частичного окисления акролеина до акриловой кислоты согласно изобретению молярное соотношение $O_2:Acrolein$ согласно изобретению обычно составляет величину $\geq 0,5$. Обычно значения этого соотношения также не превышают 3. Нередко молярное соотношение $O_2:Acrolein$ для

вышеупомянутой реакции согласно изобретению составляет величину $\geq 1,5$ и $\leq 2,0$.

Как для частичного окисления пропилена до акролеина, так и акролеина до акриловой кислоты согласно изобретению выгодно, чтобы газовая смесь продуктов реакции содержала не использованный в реакции молекулярный кислород (например, до 3 об.%).

В качестве катализаторов (свежих) для твердого слоя катализатора (засыпки твердого слоя катализатора) частичного окисления в газовой фазе пропилена до акролеина согласно изобретению можно использовать все катализаторы, активная масса которых представляет собой по меньшей мере молибден и/или вольфрам, а также является по меньшей мере является мультиметаллической оксидной массой, содержащей по меньшей мере один из следующих элементов: висмут, теллур, сурьму, олово и медь. К таковым, в частности, относятся такие катализаторы, активная масса которых представляет собой по меньшей мере один мультиметаллический оксид, содержащий Mo, Bi и Fe.

В частности, это мультиметаллические активные оксидные массы общей формулы I германской заявки DE-A 19955176, мультиметаллические активные оксидные массы общей формулы I германской заявки DE-A 19948523, мультиметаллические активные оксидные массы общих формул I, II и III германской заявки DE-A 10101695, мультиметаллические активные оксидные массы общих формул I, II и III германской заявки DE-A 19948248 и мультиметаллические активные оксидные массы общих формул I, II и III германской заявки DE-A 19955168, а также мультиметаллические активные оксидные массы, указанные в европейской заявке EP-A 700714.

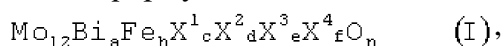
Кроме того, в качестве свежей засыпки твердого слоя катализатора такого частичного окисления пропилена пригодны катализаторы на основе мультиметаллических оксидных масс, содержащие Mo, Bi и Fe, описанные в публикациях Research Disclosure Nr. 497012 от 29.08.2005, германских, европейских и международных заявках DE-A 10046957, DE-A 10063162, DE-C 3338380, DE-A 19902562, EP-A 15565, DE-C 2380765, EP-A 807465, EP-A 279374, DE-A 3300044, EP-A 575897, US-A 4,438,217, DE-A 19855913, WO 98/24746, DE-A 19746210 (имеющие общую формулу II), японской заявке JP-A 91/294239 и в европейских заявках EP-A 293224 и EP-A 700714. В частности, это относится к приведенным в этих публикациях в качестве примеров (включая контрольные примеры) формам исполнения, из которых особо предпочтительны таковые, указанные в Research Disclosure Nr. 497012, европейских заявках EP-A 15565, EP-A 575897, германских заявках DE-A 19746210 и DE-A 19855913. В связи с этим следует особо подчеркнуть катализатор согласно примеру 1c из европейской заявки EP-A 15565, а также катализатор, производимый таким же образом, однако имеющий состав активной массы $\text{Mo}_{1,2}\text{Ni}_{6,5}\text{Zn}_2\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{P}_{0,0065}\text{K}_{0,06}\text{Ox}\cdot 10\text{SiO}_2$. Кроме того, следует подчеркнуть пример №3 из германской заявки DE-A 19855913 (стехиометрия: $\text{Mo}_{1,2}\text{Co}_7\text{Fe}_3\text{Bi}_{0,6}\text{K}_{0,08}\text{Si}_{1,6}\text{Ox}$), представляющий собой полный катализатор в виде полых цилиндров с геометрией 5 мм × 3 мм × 2 мм, либо же 5 мм × 2 мм × 2 мм (в каждом случае - наружный диаметр × высота × внутренний диаметр), а также полный катализатор на основе мультиметаллической оксидной массы II - согласно примеру 1 германской заявки DE-A 19746210. Далее необходимо назвать катализаторы на основе мультиметаллической оксидной массы из заявки на патент США US-A 4,438,217. Последнее, в частности, действительно тогда, когда таковые имеют геометрию полого цилиндра с размерами 5,5 мм × 3 мм × 3,5 мм, или 5 мм × 2 мм × 2 мм, или 5 мм × 3 мм × 2 мм, или 6 мм × 3 мм × 3 мм, или 7 мм × 3 мм × 4 мм (в каждом случае - наружный диаметр

× высота × внутренний диаметр). Равным же образом можно применять катализаторы на основе мультиметаллической оксидной массы и геометрические характеристики, указанные в германской заявке DE-A 10101695 либо же в международной заявке WO 02/062737.

5 Кроме того, можно использовать полный катализатор, приведенный как пример 1 в германской заявке DE-A 10046957 (стехиометрия:

$[\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \times 2\text{WO}_3]_{0,5} \cdot [\text{Mo}_{1,2}\text{Co}_{5,6}\text{Fe}_{2,94}\text{Si}_{1,59}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$) в виде полого цилиндра (кольца) с геометрией 5 мм × 3 мм × 2 мм либо же 5 мм × 2 мм × 2 мм (в каждом
10 случае - наружный диаметр × высота × внутренний диаметр), а также оболочечные катализаторы 1, 2 и 3 из германской заявки DE-A 10063162 (стехиометрия: $\text{Mo}_{1,2}\text{Bi}_{1,0}\text{Fe}_3\text{Co}_7\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}$), однако как оболочечные катализаторы в форме колец с соответствующей толщиной оболочки, нанесенной на кольца-носители с
15 геометрическими параметрами 5 мм × 3 мм × 1,5 мм либо же 7 мм × 3 мм × 1,5 мм (в каждом случае - наружный диаметр × высота × внутренний диаметр).

Множество мультиметаллических активных масс, пригодных для катализаторов, предназначенных для засыпки (свежей) твердого слоя катализатора частичного окисления пропилена до акролеина согласно изобретению, можно объединить под
20 общей формулой I,



в которой переменные имеют следующие значения:

X^1 = никель и/или кобальт,
25 X^2 = таллий, щелочной металл и/или щелочноземельный металл,
 X^3 = цинк, фосфор, мышьяк, бор, сурьма, олово, церий, свинец и/или вольфрам,
 X^4 = кремний, алюминий, титан и/или цирконий,
a = от 0,5 до 5,
30 b = от 0,01 до 5, предпочтительно - от 2 до 4,
c = 0-10, предпочтительно - от 3 до 10,
d = 0-2, предпочтительно - от 0,02 до 2,
e = 0-8, предпочтительно 0-5,
f = 0-10, a

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

Способ их получения сам по себе известен (см., например, германскую заявку DE-A 4023239), и обычно этим массам придают форму шаров, колец или цилиндров, либо же
40 применяют в виде оболочечных катализаторов, т.е. заранее формованных инертных носителей, покрытых активной массой. Разумеется, применять их в качестве катализаторов можно также и в порошковой форме.

В принципе, существует простой способ изготовления активных масс с общей формулой I, состоящий в создании по возможности гомогенной, предпочтительно
45 тонкодисперсной сухой смеси элементарных компонентов, составленной соответственно их стехиометрии, из надлежащих источников и ее кальцинировании при температурах 350-650°C. Кальцинацию можно проводить как в атмосфере инертного газа, так и окислительной атмосфере, как, например, в воздухе (смеси инертного газа и кислорода), а также в восстановительной атмосфере (например,
50 смеси из инертного газа, NH_3 , CO и/или H_2). Продолжительность кальцинирования может составлять от нескольких минут от нескольких часов, и с ростом температуры она обычно сокращается. В качестве источников элементарных составляющих

мультиметаллических оксидных масс I можно рассматривать такие соединения, которые уже представляют собой оксиды и/или такие соединения, которые можно превратить в оксиды посредством нагрева, по крайней мере, в присутствии кислорода.

5 Помимо оксидов такими исходными соединениями (источниками) являются прежде всего галогениды, нитраты, формиаты, оксалаты, цитраты, ацетаты, карбонаты, аминные комплексы, соли аммония и/или гидроксиды (такие соединения, как NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4NO_3 , NH_4CHO_2 , CH_3COOH , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ и/или оксалат аммония, которые самое позднее при последующем кальцинировании распадаются на

10 газообразные летучие соединения и/или могут быть подвергнуты разложению - можно дополнительно вводить в гомогенную сухую смесь).

Гомогенное смешивание исходных соединений для производства мультиметаллических оксидных масс I можно осуществлять в сухом или в мокром виде. Если его осуществляют в сухом виде, то целесообразно использовать исходные

15 соединения в виде тонкодисперсных порошков, а после смешивания и, при необходимости, уплотнения подвергать их кальцинированию. Предпочтительно, однако, проводить гомогенное смешивание в мокром виде. Обычно при этом исходные соединения смешивают друг с другом в форме водного раствора и/или

20 суспензии. Особо гомогенные смеси получают при описанном способе смешивания, когда источники элементарных составляющих присутствуют исключительно в растворенном виде. В качестве растворителя предпочтительно использовать воду. Затем полученную водную массу сушат, причем процесс сушки предпочтительно

25 проводить путем распылительной сушки водной смеси при температуре выхода из сопла, составляющей $100\text{-}150^\circ\text{C}$.

Обычно мультиметаллические оксидные массы общей формулы I в засыпке твердого слоя катализатора (свежей) частичного окисления в газовой фазе пропилена до акролеина согласно изобретению используют не в виде порошка, а придают

30 катализатору определенную геометрическую форму, причем формообразование можно проводить до заключительного кальцинирования или после него. Например, из активной массы в форме порошка или ее не кальцинированной и/или частично кальцинированной массы-предшественника можно изготовить полный катализатор

35 путем прессования с получением желаемой геометрической формы (например, путем таблетирования, экструзии или ленточного прессования), причем при необходимости можно добавлять вспомогательные компоненты, как, например, графит или стеариновую кислоту в качестве средства, способствующего скольжению, и/или

40 вспомогательные средства формообразования и армирующие агенты, как то: микроволокна из стекла, асбест, карбид кремния или титанат калия. К надлежащим геометрическим формам катализаторов относятся, например, сплошные или полые цилиндры с внешним диаметром и длиной от 2 до 10 мм. В случае полых цилиндров целесообразна толщина стенки, составляющая от 1 до 3 мм. Разумеется, полные катализаторы могут также иметь форму шариков, причем диаметр шариков может

45 составлять от 2 до 10 мм.

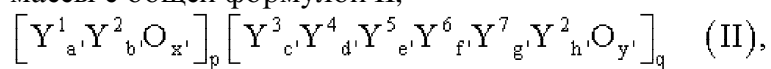
Особо удобная геометрическая форма - это полые цилиндры с размерами $5\text{ мм} \times 3\text{ мм} \times 2\text{ мм}$ (внешний диаметр \times длина \times внутренний диаметр), особенно в случае полных катализаторов.

50 Разумеется, формообразование порошкообразной активной массы или ее не кальцинированной и/или частично кальцинированной порошкообразной массы-предшественника можно также осуществлять, нанося ее на предварительно формованные инертные носители катализаторов. Покрытие носителей для

производства оболочечных катализаторов, как правило, осуществляют в надлежащей вращающейся емкости, как это известно, например, из германской заявки DE-A 2909671, из европейских заявок EP-A 293859 или EP-A 714700. Для покрытия носителей целесообразно увлажнить подлежащую нанесению порошковую массу, а после
 5 нанесения снова высушить ее, например, посредством горячего воздуха. Толщину нанесенной на носители порошковой массы целесообразно выбирать в пределах 10-1000 мкм, предпочтительно - в диапазоне 50-500 мкм, а особо предпочтительно - в диапазоне 150-250 мкм.

При этом в качестве материалов-носителей можно применять обычные пористые или не имеющие пор оксиды алюминия, оксид кремния, оксид тория, оксид циркония, карбид кремния или силикаты, как то: силикат магния или алюмосиликат. В отношении желаемой реакции, относящейся к первому реакционному этапу способа согласно изобретению, они демонстрируют в основном инертное поведение. Изделия-носители могут иметь единообразную или неправильную форму, причем носители
 15 правильной формы с явно выраженной шероховатостью поверхности, например шары или полые цилиндры, предпочтительны. Можно применять в основном не имеющие пор, обладающие шероховатой поверхностью шарообразные носители из стеатита (например, Steatit C 220 производства фирмы CeramTec), диаметр которых составляет от 1 до 8 мм, предпочтительно - от 4 до 5 мм. Также, однако, можно применять в качестве изделий-носителей цилиндры, длина которых составляет от 2 до 10 мм, а наружный диаметр - от 4 до 10 мм. Кроме того, в случае применения в качестве изделий-носителей пригодных согласно изобретению колец толщина их
 25 стенок составляет обычно от 1 до 4 мм. Кольцевидные изделия-носители, использование которых согласно изобретению предпочтительно, имеют длину от 2 до 6 мм, наружный диаметр от 4 до 8 мм и толщину стенок от 1 до 2 мм. Прежде всего пригодны к применению в качестве изделий-носителей согласно изобретению также кольца с геометрическими размерами 7 мм × 3 мм × 4 мм (диаметр × длина ×
 30 внутренний диаметр). Тонкость (дисперсность) подлежащих нанесению на поверхность изделия-носителя каталитически активных оксидных масс, разумеется, подбирают в соответствии с желательной толщиной оболочки (ср. европейскую заявку EP-A 714700).

Кроме того, мультиметаллические оксидные массы, пригодные для катализаторов (свежих) частичного окисления пропилена до акролеина согласно изобретению - это массы с общей формулой II,



40 в которой переменные имеют следующие значения:

Y^1 = только висмут или висмут и по меньшей мере один из элементов теллур, сурьма, олово и медь,

Y^2 = молибден или вольфрам, или молибден и вольфрам,

45 Y^3 = щелочной металл, таллий и/или самарий,

Y^4 = щелочноземельный металл, никель, кобальт, медь, марганец, цинк, олово, кадмий и/или ртуть,

Y^5 = железо или железо и по меньшей мере один из элементов хром и церий,

50 Y^6 = фосфор, мышьяк, бор и/или сурьма,

Y^7 = редкоземельный металл, титан, цирконий, ниобий, тантал, рений, рутений, родий, серебро, золото, алюминий, галлий, индий, кремний, германий, свинец, торий и/или уран,

a' = от 0,01 до 8,

b' = от 0,1 до 30,

c' = 0-4,

d' = 0-20,

5 e' > 0-20,

f' = 0-6,

g' = 0-15,

h' = от 8 до 16,

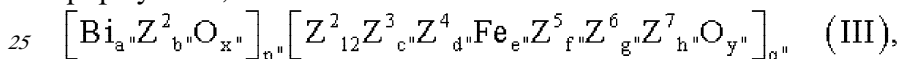
10 x', y' = числа, определяемые валентностью и частотой встречаемости отличных от кислорода элементов в формуле II, а

p, q = числа, соотношение которых p/q составляет от 0,1 до 10,

15 содержащие протяженные в трех измерениях, отграниченные от своего локального окружения в силу своего отличного от локального окружения состава, области с химическим составом, $Y^1_a Y^2_b O_x$, чей наибольший диаметр (длиннейший отрезок, проходящий через центр тяжести области и соединяющий две точки, находящиеся на поверхности (границе раздела) области) составляет от 1 нм до 100 мкм, часто - от 10 нм до 500 нм или от 1 мкм до 50 либо же 25 мкм.

20 Особо целесообразно использовать такие мультиметаллические оксидные массы согласно изобретению II, в которых Y^1 - это только висмут.

Среди них, в свою очередь, предпочтительны те, что соответствуют общей формуле III,



в которой переменные имеют следующие значения:

Z^2 = молибден или вольфрам, или молибден и вольфрам,

Z^3 = никель и/или кобальт,

30 Z^4 = галлий, щелочной металл и/или щелочноземельный металл,

Z^5 = фосфор, мышьяк, бор, сурьма, олово, церий и/или свинец,

Z^6 = кремний, алюминий, титан и/или цирконий,

Z^7 = медь, серебро и/или золото,

35 a'' = от 0,1 до 1,

b'' = от 0,2 до 2,

c'' = от 3 до 10,

d'' = от 0,02 до 2,

40 e'' = от 0,01 до 5, предпочтительно - от 0,1 до 3,

f'' = 0-5,

g'' = 0-10,

h'' = 0-1,

45 x'', y'' = числа, определяемые валентностью и частотой встречаемости отличных от кислорода элементов в формуле III,

p'', q'' = числа, соотношение которых p''/q'' составляет от 0,1 до 5, предпочтительно - от 0,5 до 2,

50 причем крайне предпочтительны те массы III, в которых $Z^2_{b''} = (\text{вольфрам})_{b''}$ и $Z^2_{12} = (\text{молибден})_{12}$.

Кроме того, целесообразно, чтобы по меньшей мере 25 мол.% (предпочтительно - по меньшей мере 50 мол.%, а особо предпочтительно - по меньшей мере 100 мол.%)

общей доли $\left[Y^1_a Y^2_b O_{x'} \right]_p \left(\left[Bi_a Z^2_b O_{x''} \right]_p \right)$ годных к применению согласно

изобретению мультиметаллических оксидных масс II (мультиметаллических оксидных масс III) было представлено в годных к применению согласно изобретению мультиметаллических оксидных массах II (мультиметаллических оксидных массах III) в форме протяженных в трех измерениях, отграниченных от своего локального окружения в силу своего отличного от локального окружения состава, областей с химическим составом $Y^1_a Y^2_b O_{x'} \left[Bi_a Z^2_b O_{x''} \right]$, наибольший диаметр которых лежит в пределах от 1 нм до 100 мкм.

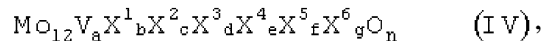
В отношении формообразования к катализаторам на основе мультиметаллических оксидных масс II относится то же самое, что уже было сказано относительно катализаторов на основе мультиметаллических оксидных масс I.

Изготовление активных масс мультиметаллических оксидных масс II описано, например, в европейской заявке EP-A 575897, а также в германской заявке DE-A 19855913.

Рекомендованные выше инертные материалы-носители можно в т.ч. также использовать в качестве инертных материалов для разбавления и/или отграничения соответствующего твердого слоя катализатора или для его защитной предварительной засыпки.

Для катализаторов (свежих) частичного окисления акролеина до акриловой кислоты согласно изобретению можно, в принципе, использовать все содержащие Mo и V мультиметаллические оксидные массы, например, таковые германской заявки DE-A 10046928.

Ряд этих масс, например, таковых германской заявки DE-A 19815281, можно объединить под общей формулой IV,



в которой переменные имеют следующие значения:

$X^1 = W, Nb, Ta, Cr$ и/или Ce ,

$X^2 = Cu, Ni, Co, Fe, Mn$ и/или Zn ,

$X^3 = Sb$ и/или Bi ,

$X^4 =$ один или несколько щелочных металлов,

$X^5 =$ один или несколько щелочноземельных металлов,

$X^6 = Si, Al, Ti$ и/или Zr ,

$a =$ от 1 до 6,

$b =$ от 0,2 до 4,

$c =$ от 0,5 до 18,

$d = 0-40$,

$e = 0-2$,

$f = 0-4$,

$g = 0-40$ и

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

Предпочтительные согласно изобретению формы исполнения в рамках определения мультиметаллических оксидов IV - это таковые, охваченные следующими значениями переменных общей формулы IV:

$X^1 = W, Nb$, и/или Cr ,

$X^2 = \text{Cu, Mi, Co, и/или Fe,}$

$X^3 = \text{Sb,}$

$X^4 = \text{Na и/или K,}$

5 $X^5 = \text{Ca, Sr и/или Ba,}$

$X^6 = \text{Si, Al, и/или Ti,}$

$a = \text{от 1,5 до 5,}$

$b = \text{от 0,5 до 2,}$

10 $c = \text{от 0,5 до 3,}$

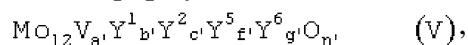
$d = 0-2,$

$e = 0-0,2,$

$f = 0-1 \text{ и}$

15 $n = \text{число, определяемое валентностью и частотой встречаемости отличных от кислорода элементов в формуле IV.}$

Крайне предпочтительные мультиметаллические оксиды IV - это, однако, таковые общей формулы V,



20 где

$\text{Y}^1 = \text{W и/или Nb,}$

$\text{Y}^2 = \text{Cu и/или Ni,}$

$\text{Y}^5 = \text{Ca и/или Sr,}$

25 $\text{Y}^6 = \text{Si и/или Al,}$

$a' = \text{от 2 до 4,}$

$b' = \text{от 1 до 1,5,}$

$c' = \text{от 1 до 3,}$

$f' = 0-0,5,$

30 $g' = 0-8 \text{ и}$

$n' = \text{число, определяемое валентностью и частотой встречаемости отличных от кислорода элементов в формуле V.}$

35 Пригодные к применению согласно изобретению мультиметаллические оксидные массы (IV) можно получать методами, известными как таковые, например, описанными в германской заявке DE-A 4335973 или в европейской заявке EP-A 714700.

В принципе, существует простой способ изготовления мультиметаллических активных масс, пригодных для катализаторов свежей засыпки твердого слоя катализатора частичного окисления акролеина до акриловой кислоты согласно изобретению, в частности, таковых общей формулы IV, состоящий в создании по возможности гомогенной, предпочтительно тонкодисперсной сухой смеси элементарных компонентов, составленной соответственно их стехиометрии, из надлежащих источников и ее кальцинировании при температурах 350-600°C.

45 Кальцинацию можно проводить как в атмосфере инертного газа, так и окислительной атмосфере, как, например, в воздухе (смеси инертного газа и кислорода), а также в восстановительной атмосфере (например, смеси из инертного газа и восстанавливающих газов, как то: H_2 , NH_3 , CO , метана и/или акролеина или указанных газов с восстанавливающим действие как таковых). Продолжительность кальцинирования может составлять от нескольких минут от нескольких часов, и с ростом температуры она обычно сокращается. В качестве источников элементарных составляющих мультиметаллических оксидных масс IV можно рассматривать такие соединения, которые уже представляют собой оксиды и/или такие соединения, которые

50

можно превратить в оксиды посредством нагрева, по крайней мере, в присутствии кислорода.

Гомогенное смешивание исходных соединений для производства мультиметаллических оксидных масс IV можно осуществлять в сухом или в мокром виде. Если его осуществляют в сухом виде, то целесообразно использовать исходные соединения в виде тонкодисперсных порошков, а после смешивания и, при необходимости, уплотнения подвергать их кальцинированию. Предпочтительно, однако, проводить гомогенное смешивание в мокром виде.

Обычно при этом исходные соединения смешивают друг с другом в форме водного раствора и/или суспензии. Особо гомогенные смеси получают при описанном способе смешивания, когда источники элементарных составляющих присутствуют исключительно в растворенном виде. В качестве растворителя предпочтительно использовать воду. Затем полученную водную массу сушат, причем процесс сушки предпочтительно проводить путем распылительной сушки водной смеси при температуре выхода из сопла, составляющей 100-150°C.

Как правило, полученные мультиметаллические оксидные массы, в частности таковые общей формулы IV, в засыпке твердого слоя катализатора (свежей) частичного окисления акролеина до акриловой кислоты согласно изобретению используют не в виде порошка, а придают катализатору определенную геометрическую форму, причем формообразование можно проводить до заключительного кальцинирования или после него. Например, из активной массы в форме порошка или ее не кальцинированной и/или частично кальцинированной массы-предшественника можно изготовить полный катализатор путем прессования с получением желаемой геометрической формы (например, путем таблетирования, экструзии или ленточного прессования), причем при необходимости можно добавлять вспомогательные компоненты, как, например, графит или стеариновую кислоту в качестве средства, способствующего скольжению, и/или вспомогательные средства формообразования и армирующие агенты, как то: микроволокна из стекла, асбест, карбид кремния или титанат калия. К надлежащим геометрическим формам катализаторов относятся, например, сплошные или полые цилиндры с внешним диаметром и длиной от 2 до 10 мм. В случае полых цилиндров целесообразна толщина стенки, составляющая от 1 до 3 мм. Разумеется, полные катализаторы могут также иметь форму шариков, причем диаметр шариков может составлять от 2 до 10 мм.

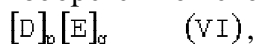
Разумеется, формообразование порошкообразной активной массы или ее не кальцинированной и/или частично кальцинированной порошкообразной массы-предшественника можно также осуществлять, нанося ее на предварительно формованные инертные носители катализаторов. Покрытие носителей для производства оболочечных катализаторов, как правило, осуществляют в надлежащей вращающейся емкости, как это известно, например, из германской заявки DE-A 2909671, из европейских заявок EP-A 293859 или EP-A 714700.

Для покрытия носителей целесообразно увлажнить подлежащую нанесению порошковую массу, а после нанесения снова высушить ее, например, посредством горячего воздуха. Толщину нанесенной на носители порошковой массы целесообразно выбирать в пределах 10-1000 мкм, предпочтительно - в диапазоне 50-500 мкм, а особо предпочтительно - в диапазоне 150-250 мкм.

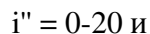
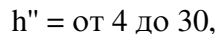
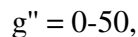
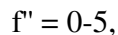
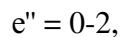
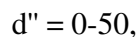
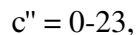
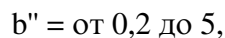
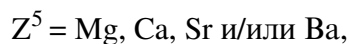
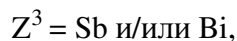
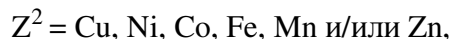
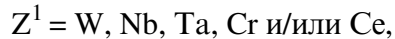
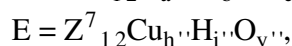
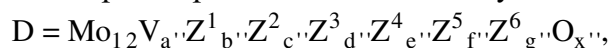
При этом в качестве материалов-носителей можно применять обычные пористые или не имеющие пор оксиды алюминия, оксид кремния, оксид тория, оксид циркония, карбид кремния или силикаты, как то: силикат магнезия или алюмосиликат. Изделия-

носители могут иметь единообразную или неправильную форму, причем носители правильной формы с явно выраженной шероховатостью поверхности, например шары или полые цилиндры, предпочтительны. Можно применять в основном не имеющие пор, обладающие шероховатой поверхностью шарообразные носители из стеатита (например, Steatit C 220 производства фирмы CeramTec), диаметр которых составляет от 1 до 8 мм, предпочтительно - от 4 до 5 мм. Также, однако, можно применять в качестве изделий-носителей цилиндры, длина которых составляет от 2 до 10 мм, а наружный диаметр - от 4 до 10 мм. Кроме того, в случае применения в качестве изделий-носителей пригодных согласно изобретению колец толщина их стенок составляет обычно от 1 до 4 мм. Кольцевидные изделия-носители, использование которых согласно изобретению предпочтительно, имеют длину от 2 до 6 мм, наружный диаметр от 4 до 8 мм и толщину стенок от 1 до 2 мм. Прежде всего пригодны к применению в качестве изделий-носителей согласно изобретению также кольца с геометрическими размерами 7 мм × 3 мм × 4 мм (диаметр × длина × внутренний диаметр). Тонкость (дисперсность) подлежащих нанесению на поверхность изделия-носителя каталитически активных оксидных масс, разумеется, подбирают в соответствии с желательной толщиной оболочки (ср. европейскую заявку EP-A 714700).

Кроме того, мультиметаллические оксидные массы, пригодные для катализаторов (свежих) частичного окисления акролеина до акриловой кислоты согласно изобретению - это массы с общей формулой VI,

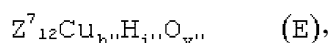


в которой переменные имеют следующие значения:



x'', y'' = числа, определяемые валентностью и частотой встречаемости отличных от кислорода элементов в формуле VI, а

p, q = отличные от нуля числа, соотношение которых p/q составляет от 160:1 до 1:1, и которые получают следующим образом: мультиметаллическую оксидную массу E



формируют в мелкодисперсной форме отдельно (исходная масса 1), а затем предварительно сформированную твердую исходную массу 1 вводят в желаемом количественном соотношении $r:q$ в водный раствор, водную суспензию или мелкодисперсную сухую смесь источников элементов $Mo, V, Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, Z^5, Z^6$, содержащую вышеупомянутые элементы в стехиометрическом соотношении D

$$Mo^{1,2}V_{a''}Z_{b''}^1Z_{c''}^2Z_{d''}^3Z_{e''}^4Z_{f''}^5Z_{g''}^6 \quad (D),$$

(исходная масса 2), получаемую при этом водную смесь при необходимости сушат, а полученную сухую массу-предшественник до или после сушки кальцинируют при температурах 250-600°C, получая катализатор в необходимой геометрической форме.

Предпочтительны мультиметаллические оксидные массы VI, при производстве которых введение предварительно сформированной твердой исходной массы 1 в исходную массу 2 на водной основе происходит при температуре ниже 70°C.

Подробное описание изготовления катализаторов на основе мультиметаллических оксидных масс VI содержится, например, в европейской заявке EP-A 668104, в германских заявках DE-A 19736105, DE-A 10046928, DE-A 19740493 и DE-A 19528646.

В отношении формообразования к катализаторам на основе мультиметаллических оксидных масс VI относится то же самое, что уже было сказано относительно катализаторов на основе мультиметаллических оксидных масс IV.

Кроме того, мультиметаллические оксидные массы, пригодные для катализаторов (свежих) для засыпки твердого слоя катализатора частичного окисления акролеина до акриловой кислоты согласно изобретению, - это таковые, описанные в германской заявке DE-A 19815281, в частности, все формы исполнения, приведенные в этой публикации в качестве примера. Относительно формообразования применимо то же самое, что сказано выше.

Особо удобные катализаторы для засыпки (свежей) твердого слоя катализатора способа частичного окисления акролеина до акриловой кислоты согласно изобретению - это оболочечные катализаторы S1 (стехиометрия: $Mo_{1,2}V_3W_{1,2}Cu_{2,4}O_n$) и S7 (стехиометрия: $Mo_{1,2}V_3W_{1,2}Cu_{1,6}Ni_{0,8}O_n$) из германской заявки DE-A 4442346 с долей активной массы 27 вес.% и толщиной оболочки 230 мкм, оболочечный катализатор из примера изготовления 5 германской заявки DE-A 10046928 (стехиометрия: $Mo_{1,2}V_3W_{1,2}Cu_{2,4}O_n$) с долей активной массы 20 вес.%, оболочечные катализаторы согласно примерам от 1 до 5 из германской заявки DE-A 19815281, однако, так же как и вышеупомянутые оболочечные катализаторы для второго этапа реакции, нанесенные на кольца-носители с геометрическими характеристиками 7 мм × 3 мм × 4 мм (внешний диаметр × длина × внутренний диаметр) с долей активной массы 20 вес.% (рассчитанной от общей массы оболочечного катализатора), а также оболочечный катализатор с двухфазной активной массой, имеющей стехиометрические характеристики $(Mo_{10,4}V_3W_{1,2}O_x)(CuMo_{0,5}W_{0,5}O_4)_{1,6}$, и изготовленные согласно германской заявке DE-A 19736105, с долей активной массы 20 вес.%, нанесенные на вышеупомянутые носители размерами 7 мм × 3 мм × 4 мм.

Катализаторы (свежие), рекомендованные выше для частичного окисления пропилена до акролеина согласно изобретению, пригодны для этой реакции также и в том случае, если все оставить неизменным, и лишь изменить геометрические параметры носителей на 5 мм × 3 мм × 1,5 мм (внешний диаметр × длина × внутренний диаметр). Кроме того, упомянутые мультиметаллические оксиды можно применять в качестве катализаторов для такого частичного окисления и в форме сплошных колец-катализаторов.

При частичном окислении пропилена до акролеина согласно изобретению удельная объемная активность твердого слоя катализатора (свежего) на протяжении пути прохождения (т.е. на протяжении длины твердого слоя катализатора) в принципе может быть неизменной в направлении потока реакционной газовой смеси, либо же, что целесообразно, по меньшей мере однократно возрастать (непрерывно, скачкообразно или ступенчато).

При этом целесообразно, чтобы состав активной массы на протяжении пути прохождения реакционной газовой смеси (т.е. в пределах свежего твердого слоя катализатора) оставался неизменным. В дальнейшем твердый слой катализатора для частичного окисления в газовой фазе пропилена до акролеина с гетерогенным катализом согласно изобретению будет обозначаться как твердый слой катализатора 1 или как засыпка твердого слоя катализатора 1. Равным же образом, соответствующая реакционная газовая смесь будет обозначаться как реакционная газовая смесь 1 или как исходная реакционная газовая смесь 1.

Согласно изобретению целесообразно, чтобы засыпка твердого слоя катализатора 1 состояла из по меньшей мере двух зон засыпки твердого слоя катализатора, расположенных в пространстве последовательно друг за другом, и чтобы при этом удельная объемная активность в пределах одной зоны засыпки твердого слоя катализатора была в основном постоянна, а в направлении прохождения реакционной газовой смеси 1 она скачкообразно возрастала при переходе из одной зоны засыпки твердого слоя катализатора в другую зону засыпки твердого слоя катализатора.

В основном постоянную удельную объемную (т.е. нормированную на единицу объема данной засыпки) активность зоны засыпки твердого слоя катализатора можно в пределах одной зоны засыпки твердого слоя катализатора отрегулировать следующим образом: взять исходное количество катализатора в виде изготовленных единообразным способом формованных изделий (их засыпка соответствует максимально достижимой удельной объемной активности) и равномерно разбавить их в конкретной зоне засыпки твердого слоя катализатора формованными изделиями, в основном инертными касаясь до частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом (формованными изделиями разбавления). Чем более высокая доля формованных изделий разбавления избрана, тем ниже содержание активной массы в определенном объеме засыпки, иначе говоря, активность катализатора. В качестве материалов для этих инертных формованных изделий разбавления можно, в принципе, использовать все материалы, которые пригодны как материал-носитель для надлежащих оболочечных катализаторов согласно изобретению.

В качестве таких материалов можно, например, использовать пористые или не имеющие пор оксиды алюминия, оксид кремния, оксид тория, оксид циркония, карбид кремния или силикаты, как то: силикат магнезия или алюмосиликат или уже упомянутый стеатит (например, Steatit C 220 производства фирмы CeramTec).

Геометрические параметры таких инертных формованных изделий разбавления могут, в принципе, быть любыми. Т.е. это могут быть шары, многоугольники, сплошные цилиндры, либо же кольца. Согласно изобретению предпочтительно выбирать в качестве инертных формованных изделий разбавления те, геометрические характеристики которых соответствуют формованным изделиям из катализатора, подлежащим разбавлению.

Как уже было сказано, согласно изобретению целесообразно, чтобы химический состав применяемой активной массы оставался неизменным на протяжении всей

засыпки твердого слоя катализатора 1. Т.е., хотя активная масса, применяемая на одно формованное изделие из катализатора, может быть смесью из различных мультиметаллических оксидов, например, содержащих элементы Mo, Fe и V, но для всех формованных изделий из катализатора засыпки твердого слоя катализатора 1 необходимо, однако, применять одну и ту же смесь.

Таким образом, задать удельную объемную активность, позонно возрастающую (что особо целесообразно) в направлении прохождения реакционной газовой смеси 1 по засыпке твердого слоя катализатора можно достаточно просто, например, начиная засыпку в первой зоне засыпки твердого слоя катализатора с высокой долей инертных формованных изделий разбавления относительно формованных изделий из катализатора, а затем позонно снижая эту долю формованных изделий разбавления в направлении прохождения.

Подобное, целесообразное согласно изобретению, позонное возрастание удельной объемной активности, можно, однако, задать, например, и иным способом: при неизменных геометрических параметрах и типе активной массы формованного изделия оболочечного катализатора позонно повышая толщину нанесенного на носитель слоя активной массы или позонно повышая в смеси оболочечных катализаторов с одинаковыми геометрическими параметрами, но с различной весовой долей активной массы долю формованных изделий катализатора с более высокой долей активной массы. В качестве альтернативы можно разбавлять и сами активные массы, вводя при изготовлении активной массы, например, в подлежащую кальцинированию сухую смесь инертные материалы, дающие эффект разбавления, как то диоксид кремния высокой степени обжига. Добавляя различные количества материала с разбавляющим эффектом, автоматически получают различия в активности. Чем больше добавлено материала с разбавляющим эффектом, тем ниже итоговая активность. Аналогичного результата можно добиться, например, соответствующим образом изменяя соотношение в смеси из сплошных и оболочечных катализаторов (с одинаковой активной массой). Кроме того, варьировать удельную объемную активность можно, используя геометрические параметры катализатора, ведущие к различной плотности засыпки (например, в случае сплошных катализаторов с идентичным составом активной массы и различными геометрическими параметрами). Разумеется, описанные варианты можно применять, сочетая их друг с другом.

Для засыпки твердого слоя катализатора 1 можно, естественно, также применять и смеси катализаторов с различным химическим составом активной массы, и - как следствие этого различного состава - различной активностью. Такие смеси можно опять же позонно варьировать по составу или разбавлять различными количествами инертных формованных изделий разбавления, так, чтобы удельная объемная активность позонно возрастала в направлении прохождения реакционной газовой смеси.

Перед засыпкой твердого слоя катализатора 1 и/или после нее могут находиться засыпки, состоящие исключительно из инертного материала (например, только из формованных изделий разбавления). В настоящей публикации их не относят к понятию засыпки твердого слоя катализатора 1, поскольку они не содержат формованных изделий, состоящих из мультиметаллической оксидной массы. При этом формованные изделия разбавления, используемые для инертной засыпки, могут иметь те же геометрические параметры, что и использованные в засыпке твердого слоя катализатора 1 формованные изделия из катализирующего материала. Геометрические

параметры формованных изделий разбавления, используемых для инертной засыпки, может, однако, и отличаться от вышеупомянутых геометрических параметров формованных изделий катализатора (например, шарообразные вместо кольцевидных).

Используемые для такой инертной засыпки формованных изделий нередко характеризуются геометрической формой в виде кольца 7 мм × 7 мм × 4 мм либо же 7 мм × 3 мм × 4 мм (в каждом случае внешний диаметр × длина × внутренний диаметр) или шаровидной формой с диаметром d=4-5 мм. В способе согласно изобретению температурные зоны А и В могут простираться и на инертную засыпку. В смысле изобретения целесообразно, чтобы как температурная зона А, так и температурная зона В для частичного окисления пропилена до акролеина согласно изобретению включали в себя не более трех зон засыпки твердого слоя катализатора (целесообразно согласно изобретению, чтобы по меньшей мере одна зона засыпки твердого слоя катализатора была включена в обе температурные зоны).

Согласно изобретению особо предпочтительно, чтобы вся засыпка твердого слоя катализатора 1 включала в себя не более пяти, целесообразно - не более четырех или трех зон засыпки твердого слоя катализатора.

При переходе из одной зоны засыпки твердого слоя катализатора 1 в другую (в направлении прохождения реакционной газовой смеси 1) согласно изобретению целесообразно (в случае одной и той же активной массы на протяжении всей засыпки твердого слоя катализатора 1), чтобы удельная объемная активная масса (т.е. вес мультиметаллической оксидной массы, содержащейся в единичном объеме засыпки) возрастала по меньшей мере на 5 вес.%, предпочтительно - по меньшей мере на 10 вес.% (в частности, это действительно и при единообразных формованных изделиях из катализатора на протяжении всей засыпки твердого слоя катализатора 1). Как правило, в способе частичного окисления пропилена до акролеина согласно изобретению, это повышение не должно составлять более 50 вес.%, преимущественно - не более 40 вес.%. Кроме того, в случае одной и той же активной массы на протяжении всей засыпки твердого слоя катализатора 1 согласно изобретению целесообразно, чтобы разница в удельной объемной активной массе между зоной засыпки твердого слоя катализатора с наименьшей удельной объемной активностью и зоной с наибольшей удельной объемной активностью составляла не более 50 вес.%, предпочтительно - не более 40 вес.%, а как правило - не более 30 вес.%.

В способе частичного окисления пропилена до акролеина с гетерогенным катализом согласно изобретению засыпка твердого слоя катализатора 1 часто состоит только из двух зон засыпки.

Согласно изобретению предпочтительно, чтобы последняя зона засыпки твердого слоя катализатора 1 в направлении прохождения потока реакционной газовой смеси 1 была не разбавлена, т.е. чтобы она состояла исключительно из формованных изделий, изготовленных из катализаторного материала. При необходимости она также может состоять из засыпки формованными изделиями, изготовленными из катализаторного материала, удельная объемная активность которых снижена, например, на 10% посредством разбавления инертным материалом.

Если засыпка твердого слоя катализатора 1 частичного окисления пропилена до акролеина с гетерогенным катализом состоит только из двух зон засыпки твердого слоя катализатора, то согласно изобретению, как правило, целесообразно, чтобы зона засыпки твердого слоя катализатора, имеющая наивысшую удельную объемную активность, не простиралась так далеко, чтобы входить в температурную зону А (в частности, тогда, когда в температурной зоне А и в температурной зоне В

поддержание температуры осуществляют с помощью текучего теплоносителя, который в каждом случае течет противотоком (глядя на реактор) относительно реакционной газовой смеси 1). Т.е. выгодно, чтобы в температурную зону В входила зона засыпки твердого слоя катализатора с меньшей удельной объемной активностью, а зона засыпки твердого слоя катализатора с большей удельной объемной активностью начиналась и заканчивалась в температурной зоне В (т.е. брала начало после перехода от температурной зоны А к температурной зоне В).

В частности, при нагрузке засыпки твердого слоя катализатора 1 пропиленом в пределах от 100-160 Нл/л·ч и/или при использовании в качестве инертного разбавляющего газа, например, до 50 об.% от исходной реакционной газовой смеси 1 пропана оказалось, однако, целесообразным, чтобы зона засыпки твердого слоя катализатора, имеющая наивысшую удельную объемную активность, простиралась так далеко, чтобы входить в температурную зону А. В особенности при работе с противотоком (с точки зрения реактора) соляной бани и реакционной газовой смеси.

Если засыпка твердого слоя катализатора 1 состоит только из трех зон засыпки твердого слоя катализатора, то согласно изобретению, как правило, тоже целесообразно, чтобы зона засыпки твердого слоя катализатора, имеющая наивысшую удельную объемную активность, не простиралась так далеко, чтобы входить в температурную зону А, а начиналась и кончалась в температурной зоне В, т.е. брала начало после перехода от температурной зоны А к температурной зоне В (в частности, тогда, когда в температурной зоне А и в температурной зоне В поддержание температуры осуществляют с помощью текучего теплоносителя, который в каждом случае течет противотоком относительно реакционной газовой смеси 1). Т.е. в этом случае обычно зона засыпки твердого слоя катализатора со второй по величине удельной объемной активностью входит как в температурную зону А, так и в температурную зону В.

Если засыпка твердого слоя катализатора 1 состоит из четырех зон засыпки твердого слоя катализатора, то согласно изобретению, как правило, целесообразно, чтобы зона засыпки твердого слоя катализатора с третьей по величине удельной объемной активностью входила как в температурную зону А, так и в температурную зону В (в частности, тогда, когда в температурной зоне А и в температурной зоне В поддержание температуры осуществляют с помощью текучего теплоносителя, который в каждом случае течет противотоком относительно реакционной газовой смеси 1).

В случае однонаправленного движения реакционной газовой смеси 1 и теплоносителей в температурных зонах А и В может оказаться целесообразно, чтобы в способе согласно изобретению в пределах засыпки твердого слоя катализатора 1 зона засыпки твердого слоя катализатора с наивысшей удельной объемной активностью заходила в температурную зону А.

В общем случае удельную объемную активность можно простым образом экспериментально дифференцировать между двумя зонами засыпки твердого слоя катализатора в пределах засыпки твердого слоя катализатора 1 так, чтобы при одинаковых граничных условиях (предпочтительно - условиях рассматриваемого способа) через засыпки твердого слоя катализатора одинаковой длины, но в каждом случае соответственно составу данной зоны засыпки, проходила реакционная газовая смесь, содержащая одинаковое количество пропена. Большее количество прореагировавшего пропена указывает на более высокую удельную объемную активность.

Если общая длина засыпки твердого слоя катализатора 1 составляет L^1 , то согласно изобретению целесообразно, когда на участке $X^1 \pm L^1 \frac{4}{100}$, или на участке

5 $X^1 \pm L^1 \frac{3}{100}$, или же на участке $X^1 \pm L^1 \frac{2}{100}$ перехода от одной зоны засыпки

твердого слоя катализатора к другой нет, причем X - это место (точка) в пределах зоны засыпки твердого слоя катализатора 1, в котором происходит переход от температурной зоны А к температурной зоне В.

10 Согласно изобретению предпочтительно, чтобы при реализации способа согласно изобретению зона засыпки твердого слоя катализатора 1 в направлении прохождения реакционной газовой смеси 1 была структурирована следующим образом.

Сначала на протяжении 10-60%, предпочтительно 10-50%, особо
 15 предпочтительно 20-40%, а крайне предпочтительно - от 25 до 35% (т.е., например, на протяжении отрезка 0,70-1,50 м, предпочтительно 0,90-1,20 м), в каждом случае от общей длины засыпки твердого слоя катализатора 1, располагается гомогенная смесь из формованных изделий из катализирующего материала и из формованных изделий разбавления (причем целесообразно, чтобы и те, и другие имели в основном
 20 одинаковые геометрические параметры), причем весовая доля формованных изделий разбавления (как правило, значения плотности формованных изделий из катализирующего материала и формованных изделий разбавления различаются лишь незначительно) обычно составляет от 5 до 40 масс.%, или 10-40 масс.%, или 20-40 масс.%, или 25 до 35 масс.%. Согласно изобретению целесообразно, чтобы следом за
 25 этой первой зоной засыпки твердого слоя катализатора 1 вплоть до конца протяженности зоны засыпки твердого слоя катализатора 1 (т.е., например, на промежутке от 1,00 (либо же 1,40 м) до 3,00 м, предпочтительно 2,00-3,00 м) либо засыпка формованных изделий катализатора, разбавленная в меньшей мере (чем в
 30 первой зоне), либо же, что крайне предпочтительно, сплошная (неразбавленная) засыпка теми же формованными изделиями из катализирующего материала, что использованы и в первой зоне. Вышеописанное действительно, в частности, тогда, когда в качестве формованных изделий из катализирующего материала в зоне засыпки
 35 твердого слоя катализатора 1 применяют сплошные кольца катализатора или кольца оболочечного катализатора (в особенности те, что были упомянуты в настоящей публикации как предпочтительные). В рамках такого структурирования целесообразно, чтобы как формованные изделия из катализирующего материала, так и формованные изделия разбавления имели геометрические параметры 5 мм × 3 мм × 2
 40 мм (внешний диаметр × длина × внутренний диаметр).

Вышеупомянутое действительно и тогда, когда вместо инертных формованных изделий разбавления применяют формованные изделия оболочечного катализатора, доля активной массы в которых на величину от 2 до 15 вес.% ниже, чем доля активной
 45 массы формованных изделий оболочечного катализатора, при необходимости примененных в конце засыпки твердого слоя катализатора 1.

В направлении прохождения реакционной газовой смеси засыпка твердого слоя катализатора 1 начинается с чистой засыпки инертным материалом, длина которой относительно длины засыпки твердого слоя катализатора 1, что целесообразно,
 50 составляет от 5 до 20%. Ее обычно используют в качестве зоны разогрева реакционной газовой смеси 1.

Согласно изобретению целесообразно, чтобы зона засыпки твердого слоя катализатора с меньшей удельной объемной активностью в указанных засыпках

твердого слоя катализатора 1 распространялась в температурную зону В еще на величину от 5 до 20%, часто - от 5 до 15% своей длины.

Согласно изобретению целесообразно, чтобы температурная зона А распространялась также на, возможно, примененную в засыпке твердого слоя катализатора 1 предварительную засыпку из инертного материала.

При частичном окислении акролеина до акриловой кислоты согласно изобретению удельная объемная активность твердого слоя катализатора (свежего) на протяжении пути прохождения (т.е. на протяжении длины твердого слоя катализатора) в принципе может быть неизменной в направлении потока реакционной газовой смеси, либо же, что целесообразно, по меньшей мере однократно возрастать (непрерывно, скачкообразно или ступенчато). При этом целесообразно, чтобы состав активной массы на протяжении пути прохождения реакционной газовой смеси (т.е. в пределах свежего твердого слоя катализатора) оставался неизменным. В дальнейшем твердый слой катализатора для частичного окисления в газовой фазе акролеина до акриловой кислоты с гетерогенным катализом согласно изобретению будет обозначаться как твердый слой катализатора 2 или как засыпка твердого слоя катализатора 2. Равным же образом, соответствующая реакционная газовая смесь будет обозначаться как реакционная газовая смесь 2 или как исходная реакционная газовая смесь 2.

Согласно изобретению целесообразно, чтобы засыпка твердого слоя катализатора 2 состояла из по меньшей мере двух зон засыпки твердого слоя катализатора, расположенных в пространстве последовательно друг за другом, и чтобы при этом удельная объемная активность в пределах одной зоны засыпки твердого слоя катализатора была в основном постоянна, а в направлении прохождения реакционной газовой смеси 2 она скачкообразно возрастала при переходе из одной зоны засыпки твердого слоя катализатора в другую зону засыпки твердого слоя катализатора.

В основном постоянную удельную объемную (т.е. нормированную на единицу объема данной засыпки) активность зоны засыпки твердого слоя катализатора можно в пределах одной зоны засыпки твердого слоя катализатора отрегулировать следующим образом: взять исходное количество катализатора в виде изготовленных единообразным способом формованных изделий (их засыпка соответствует максимально достижимой удельной объемной активности) и равномерно разбавить их в конкретной зоне засыпки твердого слоя катализатора формованными изделиями, в основном инертными касаясь до частичного гетерогенного каталитического окисления в газовой фазе (формованными изделиями разбавления). Чем более высокая доля формованных изделий разбавления избрана, тем ниже содержание активной массы в определенном объеме засыпки, иначе говоря активность катализатора. В качестве материалов для этих инертных формованных изделий разбавления можно, в принципе, использовать все материалы, которые пригодны как материал-носитель для надлежащих оболочечных катализаторов согласно изобретению.

В качестве таких материалов можно, например, использовать пористые или не имеющие пор оксиды алюминия, оксид кремния, оксид тория, оксид циркония, карбид кремния или силикаты, как то: силикат магнезия или алюмосиликат или уже упомянутый стеатит (например, Steatit C 220 производства фирмы CeramTec).

Геометрические параметры таких инертных формованных изделий разбавления могут, в принципе, быть любыми. Т.е. это могут быть шары, многоугольники, сплошные цилиндры, либо же кольца. Согласно изобретению предпочтительно выбирать в качестве инертных формованных изделий разбавления те, геометрические

характеристики которых соответствуют формованным изделиям из катализатора, подлежащим разбавлению.

5 Как уже было сказано, согласно изобретению целесообразно, чтобы химический состав применяемой активной массы оставался неизменным на протяжении всей засыпки твердого слоя катализатора 2. Т.е., хотя активная масса, применяемая на одно формованное изделие из катализатора, может быть смесью из различных мультиметаллических оксидов, например, содержащих элементы Mo и V, но для всех формованных изделий из катализатора засыпки твердого слоя катализатора 1
10 необходимо, однако, применять одну и ту же смесь.

Таким образом, задать удельную объемную активность, позонно возрастающую (что особо целесообразно) в направлении прохождения реакционной газовой смеси 2 по засыпке твердого слоя катализатора, можно достаточно просто, например, начиная засыпку в первой зоне засыпки твердого слоя катализатора с высокой долей инертных формованных изделий разбавления относительно формованных изделий из катализатора, а затем позонно снижая эту долю формованных изделий разбавления в направлении прохождения.
15

Подобное, целесообразное согласно изобретению, позонное возрастание удельной
20 объемной активности, можно, однако, задать, например, и иным способом: при неизменных геометрических параметрах и типе активной массы формованного изделия оболочечного катализатора, позонно повышая толщину нанесенного на носитель слоя активной массы или позонно повышая в смеси оболочечных катализаторов с одинаковыми геометрическими параметрами, но с различной весовой
25 долей активной массы долю формованных изделий катализатора с более высокой долей активной массы. В качестве альтернативы можно разбавлять и сами активные массы, вводя при изготовлении активной массы, например, в подлежащую кальцинированию сухую смесь инертные материалы, дающие эффект разбавления, как то диоксид кремния высокой степени обжига. Добавляя различные количества материала с разбавляющим эффектом, автоматически получают различия в активности. Чем больше добавлено материала с разбавляющим эффектом, тем ниже итоговая активность. Аналогичного результата можно добиться, например, соответствующим образом изменяя соотношение в смеси из сплошных и оболочечных
30 катализаторов (с одинаковой активной массой). Кроме того, варьировать удельную объемную активность можно, используя геометрические параметры катализатора, ведущие к различной плотности засыпки (например, в случае сплошных катализаторов с идентичным составом активной массы и различными
35 геометрическими параметрами). Разумеется, описанные варианты можно применять, сочетая их друг с другом.
40

Для засыпки твердого слоя катализатора 2 можно, естественно, также применять и смеси катализаторов с различным химическим составом активной массы, и - как следствие этого различного состава - различной активностью. Такие смеси можно
45 опять же позонно варьировать по составу или разбавлять различными количествами инертных формованных изделий разбавления.

Перед засыпкой твердого слоя катализатора 2 и/или после нее могут находиться засыпки, состоящие исключительно из инертного материала (например, только из формованных изделий разбавления). В настоящей публикации их не относят к
50 понятию засыпки твердого слоя катализатора 2, поскольку они не содержат формованных изделий, состоящих из мультиметаллической оксидной массы. При этом формованные изделия разбавления, используемые для инертной засыпки, могут иметь

те же геометрические параметры, что и использованные в засыпке твердого слоя катализатора 2 формованные изделия из катализирующего материала. Геометрические параметры формованных изделий разбавления, используемых для инертной засыпки, могут, однако, и отличаться от вышеупомянутых геометрических параметров формованных изделий катализатора (например, шарообразные вместо кольцевидных).

Используемые для такой инертной засыпки формованные изделия нередко характеризуются геометрической формой в виде кольца 7 мм × 7 мм × 4 мм либо же 7 мм × 3 мм × 4 мм (в каждом случае внешний диаметр × длина × внутренний диаметр) или шаровидной формой с диаметром d=4-5 мм. В способе согласно изобретению температурные зоны А и В могут простираться и на инертную засыпку. В смысле изобретения целесообразно, чтобы как температурная зона А, так и температурная зона В для частичного окисления акролеина до акриловой кислоты согласно изобретению включали в себя не более трех зон засыпки твердого слоя катализатора (целесообразно согласно изобретению, чтобы по меньшей мере одна зона засыпки твердого слоя катализатора была включена в обе температурные зоны).

Согласно изобретению особо предпочтительно, чтобы вся засыпка твердого слоя катализатора 2 включала в себя не более пяти, целесообразно - не более четырех или трех зон засыпки твердого слоя катализатора.

При переходе из одной зоны засыпки твердого слоя катализатора 2 в другую (в направлении прохождения реакционной газовой смеси 2) согласно изобретению целесообразно (в случае одной и той же активной массы на протяжении всей засыпки твердого слоя катализатора 2), чтобы удельная объемная активная масса (т.е. вес мультиметаллической оксидной массы, содержащейся в единичном объеме засыпки) возрастала по меньшей мере на 5 масс.%, предпочтительно - по меньшей мере на 10 масс.% (в частности, это действительно и при единообразных формованных изделиях из катализатора на протяжении всей засыпки твердого слоя катализатора 2). Как правило, в способе частичного окисления акролеина до акриловой кислоты согласно изобретению, это повышение не должно составлять более 50 масс.%, преимущественно - не более 40 масс.%. Кроме того, в случае одной и той же активной массы на протяжении всей засыпки твердого слоя катализатора 2 согласно изобретению целесообразно, чтобы разница в удельной объемной активной массе между зоной засыпки твердого слоя катализатора с наименьшей удельной объемной активностью и зоной с наибольшей удельной объемной активностью составляла не более 50 масс.%, предпочтительно - не более 40 масс.%, а как правило - не более 30 масс.%.

В способе частичного окисления акролеина до акриловой кислоты с гетерогенным катализом согласно изобретению засыпка твердого слоя катализатора 2 часто состоит только из двух зон засыпки.

Согласно изобретению предпочтительно, чтобы последняя зона засыпки твердого слоя катализатора 2 в направлении прохождения потока реакционной газовой смеси 2 была не разбавлена, т.е. чтобы она состояла исключительно из формованных изделий, изготовленных из катализаторного материала. В случае потребности она также может состоять из засыпки формованными изделиями, изготовленными из катализаторного материала, удельная объемная активность которых снижена, например, на 10% посредством разбавления инертным материалом.

Если засыпка твердого слоя катализатора 2 частичного окисления акролеина до акриловой кислоты с гетерогенным катализом состоит только из двух зон засыпки твердого слоя катализатора, то согласно изобретению, как правило, целесообразно,

чтобы зона засыпки твердого слоя катализатора, имеющая наивысшую удельную объемную активность, простиралась так далеко, чтобы входить в температурную зону А (в частности, тогда, когда в температурной зоне А и в температурной зоне В поддержание температуры осуществляют с помощью текучего теплоносителя, который в каждом случае течет противотоком (глядя на реактор) относительно реакционной газовой смеси 2).

Если засыпка твердого слоя катализатора 2 состоит только из трех зон засыпки твердого слоя катализатора, то согласно изобретению, как правило, тоже целесообразно, чтобы зона засыпки твердого слоя катализатора, имеющая наивысшую удельную объемную активность, простиралась так далеко, чтобы входить в температурную зону А (в частности, тогда, когда в температурной зоне А и в температурной зоне В поддержание температуры осуществляют с помощью текучего теплоносителя, который в каждом случае течет противотоком относительно реакционной газовой смеси 2).

Если засыпка твердого слоя катализатора 2 состоит из четырех зон засыпки твердого слоя катализатора, то согласно изобретению, как правило, целесообразно, чтобы зона засыпки твердого слоя катализатора со второй по величине удельной объемной активностью входила как в температурную зону А, так и в температурную зону В, в частности, тогда, когда в температурной зоне А и в температурной зоне В поддержание температуры осуществляют с помощью текучего теплоносителя, который в каждом случае течет противотоком относительно реакционной газовой смеси 2.

В случае однонаправленного движения реакционной газовой смеси 2 и теплоносителей в температурных зонах А и В может оказаться целесообразно, чтобы в способе согласно изобретению в пределах засыпки твердого слоя катализатора 2 зона засыпки твердого слоя катализатора с наивысшей удельной объемной активностью не заходила в температурную зону А, а начиналась лишь после перехода от температурной зоны А к температурной зоне В.

В общем случае удельную объемную активность можно простым образом экспериментально дифференцировать между двумя зонами засыпки твердого слоя катализатора в пределах засыпки твердого слоя катализатора 2 так, чтобы при одинаковых граничных условиях (предпочтительно - условиях рассматриваемого способа) через засыпки твердого слоя катализатора одинаковой длины, но в каждом случае соответственно составу данной зоны засыпки, проходила реакционная газовая смесь, содержащая одинаковое количество акролеина. Большее количество прореагировавшего акролеина указывает на более высокую удельную объемную активность.

Если общая длина засыпки твердого слоя катализатора 2 составляет L^2 , то согласно изобретению целесообразно, когда на участке $X^2 \pm L^2 \frac{4}{100}$, или на участке

$X^2 \pm L^2 \frac{3}{100}$, или же на участке $X^2 \pm L^2 \frac{2}{100}$ перехода от одной зоны засыпки

твердого слоя катализатора к другой нет, причем X - это место (точка) в пределах зоны засыпки твердого слоя катализатора 2, в котором происходит переход от температурной зоны А к температурной зоне В.

Согласно изобретению предпочтительно, чтобы при реализации способа согласно изобретению зона засыпки твердого слоя катализатора 2 в направлении прохождения реакционной газовой смеси 2 была структурирована следующим образом.

Сначала на протяжении 10-60%, предпочтительно 10-50%, особо предпочтительно 20-40%, а крайне предпочтительно - от 25 до 35% (т.е., например, на протяжении отрезка 0,70-1,50 м, предпочтительно 0,90-1,20 м), в каждом случае от общей длины засыпки твердого слоя катализатора 2, располагается гомогенная смесь или две (со снижением разбавления) следующие друг за другом гомогенные смеси из формованных изделий из катализирующего материала и из формованных изделий разбавления (причем целесообразно, чтобы и те, и другие, имели в основном одинаковые геометрические параметры), причем доля формованных изделий разбавления задана так, чтобы удельная активная масса по объему, рассчитанная на засыпку, состоящую только из формованных изделий из катализирующего материала, снижалась на величину 10-50 масс.%, предпочтительно - на 20-45 масс.%, а особо предпочтительно - на 25 до 35 масс.%. Согласно изобретению целесообразно, чтобы следом за этой первой зоной (либо за двумя этими первыми зонами) засыпки твердого слоя катализатора 2 вплоть до конца протяженности зоны засыпки твердого слоя катализатора 2 (т.е., например, на промежутке от 1,00 (либо же 1,50 м) до 3,50 м, предпочтительно 2,00-3,00 м), либо засыпка формованных изделий катализатора, разбавленная в меньшей мере (чем в первой зоне или в двух первых зонах), либо же, что крайне предпочтительно, сплошная (неразбавленная) засыпка теми же формованными изделиями из катализирующего материала, что использованы и в первых зонах.

Вышеописанное действительно, в частности, тогда, когда в качестве формованных изделий из катализирующего материала в зоне засыпки твердого слоя катализатора 2 применяют кольца или шары оболочечного катализатора (в особенности те, что были упомянуты в настоящей публикации как предпочтительные). В рамках такого структурирования целесообразно, чтобы как формованные изделия катализатора либо их кольца-носители, так и формованные изделия разбавления имели в основном форму колец с геометрическими параметрами 7 мм × 3 мм × 4 мм (внешний диаметр × длина × внутренний диаметр).

Вышеупомянутое действительно и тогда, когда вместо инертных формованных изделий разбавления применяют формованные изделия оболочечного катализатора, доля активной массы в которых на величину от 2 до 15 вес.% ниже, чем доля активной массы формованных изделий оболочечного катализатора, при необходимости примененных в конце засыпки твердого слоя катализатора 2.

В направлении прохождения реакционной газовой смеси засыпка твердого слоя катализатора 2 начинается с чистой засыпки инертным материалом, длина которой относительно длины засыпки твердого слоя катализатора 1, что целесообразно, составляет от 5 до 20%. Ее обычно используют в качестве зоны разогрева реакционной газовой смеси 2.

Согласно изобретению целесообразно, чтобы в вышеупомянутых засыпках твердого слоя катализатора 2 температурная зона А (которая, что согласно изобретению целесообразно, также распространяется на предварительную засыпку из инертного материала) распространялась также на величину от 5 до 20%, часто - от 5 до 15% длины зоны засыпки твердого слоя катализатора 2, последней (с наибольшей удельной объемной активностью) в направлении прохождения реакционной газовой смеси 2.

Разумеется, при реализации способа согласно изобретению к температурным зонам А, В могут примыкать другие, дополнительные температурные зоны. Согласно изобретению, однако, это предпочтительным не является.

Для оболочечных катализаторов (например, для засыпок твердого слоя катализатора 1 или 2) пригодны, в частности, изделия-носители, обладающие повышенной шероховатостью поверхности, поскольку это, как правило, обуславливает повышенную прочность сцепления нанесенной оболочки из активной массы.

Целесообразно, чтобы шероховатость поверхности R_z изделия-носителя находилась в пределах от 30-200 мкм, предпочтительно 30-100 мкм (определяется согласно DIN 4768, лист 1, посредством "Hommel Tester" поверхностных параметров DIN-ISO производства фирмы Hommelwerke). Вышеупомянутое касается, в частности, изделий-носителей из материала Steatit C 220 производства фирмы CeramTec.

В принципе, материалы-носители могут быть пористыми или не иметь пор.

С точки зрения применяемой техники целесообразно, чтобы реализация способа частичного окисления пропилена до акролеина согласно изобретению проходила в двухзонном реакторе в виде пучка труб, подобном описанному, например, в германских заявках DE-A's 19910508, 19948523, 19910506 и 19948241. Описание предпочтительного варианта двухзонного реактора в виде пучка труб изложено в германской заявке DE-C 2830765. Однако двухзонные реакторы в виде пучка труб, описанные в германской заявке DE-C 2513405, заявке США US-A 3147084, в германской заявке DE-A 2201528, в европейской заявке EP-A 383224 и в германской заявке DE-A 2903218, также пригодны для реализации этого способа.

Т.е. в простейшем случае засыпка твердого слоя катализатора 1, пригодная для реализации такого способа согласно изобретению (возможно, с инертными засылками, расположенными перед ней и/или после нее) в металлических трубах реактора, представляющего собой пучок труб, а вокруг металлических труб циркулируют два средства поддержания температуры, в основном пространственно отделенные друг от друга, как правило, расплавы солей. Т.е. в простейшем случае, например, соляная баня А циркулирует вокруг того отрезка труб (температурной зоны А), в котором происходит окислительное преобразование пропена (при простом прохождении) до достижения степени превращения реакции U^A , находящейся в потребном согласно изобретению диапазоне, а соляная баня В циркулирует вокруг того отрезка труб (температурной зоны В), в котором происходит последующее окислительное преобразование пропена (при простом прохождении) до достижения степени превращения реакции U^B , составляющей по меньшей мере 90 мол.% (при необходимости к подлежащим применению согласно изобретению температурным зонам А, В могут примыкать и другие температурные зоны, в которых поддерживаются свои значения температуры).

С точки зрения применяемой техники целесообразно, чтобы частичное окисление пропилена до акролеина согласно изобретению не включало в себя таких дополнительных температурных зон. Т.е. целесообразно, чтобы соляная баня В циркулировала вокруг отрезка труб, в котором происходит последующее окислительное преобразование пропена (при простом прохождении) до достижения степени превращения реакции U^B , составляющей ≥ 90 мол.%, или ≥ 92 мол.% или ≥ 94 мол.% или более.

Циркуляция в обеих соляных банях А, В согласно изобретению может происходить в пространстве, окружающем реакционные трубы, как в том же направлении, что и прохождение реакционной газовой смеси 1 по трубам реактора, так и противотоком относительно нее. Безусловно, согласно изобретению также возможно применять в температурной зоне А равнонаправленное протекание, а в температурной зоне В -

противоток (или наоборот).

Само собой разумеется, что при любых сочетаниях вышеупомянутых вариантов параллельного относительно реакционных труб течения соляного расплава в пределах данной температурной зоны на это течение можно также наложить поперечно, так чтобы отдельная реакционная зона соответствовала реактору в виде пучка труб, описанному в европейской заявке EP-A 700714 или в европейской заявке EP-A 700893, а в итоге в продольном сечении пучка контактных труб получался поток теплоносителя, напоминающий меандры.

Исходную реакционную газовую смесь 1 целесообразно подавать на засыпку твердого слоя катализатора 1 предварительно подогретой до температуры температурной зоны А.

Обычно в двухзонных реакторах в виде пучка труб контактные трубы изготавливают из ферритной стали, а толщина их стенок обычно составляет от 1 до 3 мм. Их внутренний диаметр, как правило, составляет 20-30 мм, часто - от 21 до 26 мм. Целесообразно, чтобы их длина составляла от 2 до 4 м, предпочтительно - от 2,5 до 3,5 м. В каждой температурной зоне засыпка твердого слоя катализатора 1 занимает по меньшей мере 60% либо же по меньшей мере 75%, или по меньшей мере 90% длины зоны. Возможно, имеющаяся остаточная длина при необходимости занята инертной засыпкой. С технической точки зрения целесообразно, чтобы количество контактных труб, размещенных в емкости для пучка труб, составляло по меньшей мере 5000, предпочтительно - по меньшей мере 10000. Нередко количество контактных труб, размещенных в емкости для пучка труб, достигает 15000-30000 или до 40000. Реакторы в виде пучка труб с количеством контактных труб, превышающим 50000, составляют скорее исключение. В пределах емкости контактные трубы обычно распределены равномерно (предпочтительно с одной трубой соседствуют 6 труб, расположенных на равных расстояниях), причем распределение целесообразно выбирать так, чтобы расстояние между центральными осями ближайших друг к другу контактных труб (так называемое разделение контактных труб) составляло от 35 до 45 мм (ср., например, европейскую заявку EP-B 468290).

В качестве агента теплообмена (теплоносителя) при двухзонном способе работы можно, в частности, применять текучие средства поддержания температуры. Особо целесообразно применение расплавов солей, как то: нитрата калия, нитрита калия, нитрита натрия и/или нитрата натрия, или легкоплавких металлов, как то: натрия, ртути, а также сплавов различных металлов.

Во всех вышеописанных сочетаниях вариантов направления потока в двухзонных реакторах в виде пучка труб скорость течения в пределах обоих необходимых циркуляционных контуров агента теплообмена выбирают так, чтобы температура теплоносителя от места перед точкой входа в температурную зону до выхода из температурной зоны возрастала на величину 0-15°C (что обусловлено экзотермичностью реакции). Т.е. вышеупомянутая величина ΔT согласно изобретению может составлять от 1 до 10°C, или от 2 до 8°C или от 3 до 6°C.

Температуры вхождения теплоносителя в температурные зоны А, В двухзонных реакторов в виде пучка труб при частичном окислении пропилена до акролеина следует согласно изобретению выбирать так, чтобы они соответствовали температурам, потребным в этой реакции согласно настоящей публикации для температурных зон А, В, а также разностям температур ΔT^{BA} . При долговременной эксплуатации согласно изобретению необходимо их изменять согласно изобретению же.

Здесь следует еще раз указать, что для проведения частичного окисления пропилена до акролеина можно, в частности, использовать также и двухзонный реактор в виде пучка труб того типа, что описан в германской заявке DE-AS 2201528, дающий возможность отводить из температурной зоны В часть горячего теплоносителя в температурную зону А, чтобы при необходимости подогревать холодную исходную реакционную газовую смесь 1 или холодный циркуляционный газ. Кроме того, в пределах одной температурной зоны можно придать пучку труб необходимые параметры, как это описано в европейской заявке EP-A 382098.

В случае двухэтапного частичного окисления пропилена до акриловой кислоты с гетерогенным катализом согласно изобретению целесообразно последовательно соединить друг с другом два двухзонных процесса согласно изобретению. При этом частичное окисление пропилена до акролеина согласно изобретению образует первый этап реакции, а частичное окисление акролеина до акриловой кислоты согласно изобретению - второй этап реакции, имеющий место после первого.

При этом целесообразно прямым и/или непрямым образом охлаждать газовую смесь продуктов реакции перед поступлением на второй этап реакции, чтобы воспрепятствовать последующему полному сжиганию части акролеина, образовавшегося на первом этапе реакции. Обычно для этого между двумя этапами реакции подключают холодильник. В простейшем случае это может быть не прямой теплообменник в виде пучка труб. Газовая смесь продуктов реакции при этом, как правило, проходит через трубы, а вокруг труб циркулирует теплоноситель, который может быть того же рода, что и рекомендованный для средства теплопередачи (теплообменника) реакторов в виде пучка труб. Целесообразно, чтобы внутреннее пространство труб было заполнено инертным наполнителем (например, спиралью из нержавеющей стали, кольцами из стеатита, шарами из стеатита и т.д.). Они улучшают теплообмен, а при необходимости перехватывают оксид молибдена, сублимировавшийся из засыпки твердого слоя катализатора первого этапа реакции, до его поступления на второй этап реакции. Выгодно, чтобы холодильник был изготовлен из нержавеющей стали, покрытой краской на основе силиката цинка.

В качестве источника молекулярного кислорода, необходимого на первом этапе реакции, можно использовать как воздух, так и воздух, обедненный в отношении молекулярного азота (например, ≥ 90 об.% O_2 , ≤ 10 об.% N_2).

С точки зрения применяемой техники целесообразно, чтобы газовая смесь продуктов реакции первого этапа реакции остывала в упомянутом холодильнике до температуры 210-290°C, часто 230-280°C или 250-270°C. При этом вполне возможно охлаждать газовую смесь продуктов реакции первого этапа реакции до температур, расположенных ниже температуры температурной зоны А второго этапа реакции. Описанное охлаждение, однако, ни в коем случае не является обязательным, а обойтись без него можно, в частности, тогда, когда путь, который проходит газовая смесь продуктов реакции между первым и вторым этапом реакции, короток. Кроме того, такой двухэтапный способ согласно изобретению обычно реализуют так, чтобы потребность второго этапа реакции в кислороде не была покрыта высоким содержанием кислорода в исходной реакционной газовой смеси 1, а добавляют необходимый кислород в промежутке между первым и вторым этапом реакции ("вторичное добавление газа"). Это может происходить перед охлаждением, во время его и/или после. В качестве источника молекулярного кислорода, необходимого на втором этапе реакции, можно использовать как чистый кислород, так и смеси из кислорода и инертного газа, например воздух или обедненный в отношении

молекулярного азота воздух (например, ≥ 90 об.% O_2 , ≤ 10 об.% N_2). Добавление источника кислорода следует осуществлять в сжатом до давления реакции виде. Само собой разумеется, при реализации такого двухэтапного способа потребность второго этапа реакции в кислороде может также быть уже покрыта соответствующей высокой потребностью первого этапа реакции в кислороде. При необходимости, разумеется, в качестве вторичного газа можно использовать инертный газ-разбавитель.

С точки зрения применяемой техники целесообразно, чтобы реализация второго этапа такого двухэтапного способа, как и реализация первого этапа реакции, проходила в двухзонном реакторе в виде пучка труб, как это уже было описано для первого этапа реакции. Описание исполнения двухзонного реактора в виде пучка труб для первого этапа реакции действительно, следовательно, и для двухзонного реактора в виде пучка труб для второго этапа реакции (это соответствует действительности также и в том случае, когда «второй этап реакции» проводят независимо от организованного ранее первого этапа реакции).

Т.е. в простейшем случае засыпка твердого слоя катализатора 2, подлежащая применению на втором этапе реакции или вообще для частичного окисления акролеина до акриловой кислоты с гетерогенным катализом согласно изобретению (возможно, с инертными засыпками), тоже находится в металлических трубах реактора, представляющего собой пучок труб, а вокруг металлических труб циркулируют два средства поддержания температуры, в основном пространственно отделенные друг от друга, как правило, расплавы солей. Участок труб, на который распространяется данная соляная баня, согласно изобретению представляет собой температурную зону.

Т.е., в простейшем случае, например, соляная баня А циркулирует вокруг того отрезка труб (температурной зоны А), в котором происходит окислительное преобразование акролеина (при простом прохождении) до достижения степени превращения реакции U^A , находящейся в потребном согласно изобретению диапазоне, а соляная баня В циркулирует вокруг того отрезка труб (температурной зоны В), в котором происходит последующее окислительное преобразование акролеина (при простом прохождении) до достижения степени превращения реакции U^B , составляющей по меньшей мере 90 мол.% (при необходимости к подлежащим применению согласно изобретению температурным зонам А, В могут примыкать и другие температурные зоны, в которых поддерживаются свои значения температуры).

С точки зрения применяемой техники целесообразно, чтобы частичное окисление акролеина согласно изобретению не включало в себя таких дополнительных температурных зон. Т.е. целесообразно, чтобы соляная баня В циркулировала вокруг отрезка труб, в котором происходит последующее окислительное преобразование акролеина (при простом прохождении) до достижения степени превращения реакции U^B , составляющей ≥ 92 мол.%, или ≥ 94 мол.% или ≥ 96 мол.% или ≥ 98 мол.%, а часто даже ≥ 99 мол.% или более.

Циркуляция в обеих соляных банях А, В согласно изобретению может происходить в пространстве, окружающем реакционные трубы, как в том же направлении, что и прохождение реакционной газовой смеси 2 по трубам реактора, так и противотоком относительно нее. Безусловно, согласно изобретению также возможно применять в температурной зоне А равнонаправленное протекание, а в температурной зоне В - противоток (или наоборот).

Само собой разумеется, что при любых сочетаниях вышеупомянутых вариантов параллельного относительно реакционных труб течения соляного расплава в

пределах данной температурной зоны на это течение можно также наложить поперечно, так чтобы отдельная реакционная зона соответствовала реактору в виде пучка труб, описанному в европейской заявке EP-A 700714 или в европейской заявке EP-A 700893, а в итоге в продольном сечении пучка контактных труб получался поток теплоносителя, напоминая меандры.

Исходную реакционную газовую смесь 2 целесообразно подавать на засыпку твердого слоя катализатора 2 предварительно подогретой до температуры температурной зоны А.

Обычно в двухзонных реакторах в виде пучка труб контактные трубы изготавливают из ферритной стали, а толщина их стенок обычно составляет от 1 до 3 мм. Их внутренний диаметр, как правило, составляет 20-30 мм, часто - от 21 до 26 мм. Целесообразно, чтобы их длина составляла от 3 до 4 м, предпочтительно 3,5 м. В каждой температурной зоне засыпка твердого слоя катализатора 2 занимает по меньшей мере 60% либо же по меньшей мере 75%, или по меньшей мере 90% длины зоны. Возможно, имеющаяся остаточная длина при необходимости занята инертной засыпкой. С технической точки зрения целесообразно, чтобы количество контактных труб, размещенных в емкости для пучка труб, составляло по меньшей мере 5000, предпочтительно - по меньшей мере 10000. Нередко количество контактных труб, размещенных в емкости для пучка труб, достигает 15000-30000 или до 40000. Реакторы в виде пучка труб с количеством контактных труб, превышающим 50000, составляют скорее исключение. В пределах емкости контактные трубы обычно распределены равномерно (предпочтительно с одной трубой соседствуют 6 труб, расположенных на равных расстояниях), причем распределение целесообразно выбирать так, чтобы расстояние между центральными осями ближайших друг к другу контактных труб (так называемое разделение контактных труб) составляло от 35 до 45 мм (ср., например, европейскую заявку EP-B 468290).

В качестве агента теплообмена (теплоносителя) при двухзонном способе работы можно, в частности, применять текучие средства поддержания температуры. Особо целесообразно применение расплавов солей, как то: нитрата калия, нитрита калия, нитрита натрия и/или нитрата натрия, или легкоплавких металлов, как то: натрия, ртути, а также сплавов различных металлов.

Во всех вышеописанных сочетания вариантов направления потока в двухзонных реакторах в виде пучка труб скорость течения в пределах обоих необходимых циркуляционных контуров агента теплообмена выбирают так, чтобы температура теплоносителя от места перед точкой входа в температурную зону до выхода из температурной зоны возрастала на величину 0-15°C (что обусловлено экзотермичностью реакции). Т.е. вышеупомянутая величина ΔT согласно изобретению может составлять от 1 до 10°C, или от 2 до 8°C, или от 3 до 6°C.

Температуры вхождения теплоносителя в температурные зоны А, В двухзонных реакторов в виде пучка труб при частичном окислении акролеина до акриловой кислоты следует согласно изобретению выбирать так, чтобы они соответствовали температурам, потребным в этой реакции согласно настоящей публикации для температурных зон А, В, а также разностям температур ΔT^{BA} . При долговременной эксплуатации согласно изобретению необходимо их изменять согласно изобретению же.

Здесь следует еще раз указать, что для проведения частичного окисления акролеина до акриловой кислоты можно, в частности, использовать также и двухзонный реактор в виде пучка труб того типа, что описан в германской заявке DE-AS 2201528, дающий

возможность отводить из температурной зоны В часть горячего теплоносителя в температурную зону А, чтобы при необходимости подогреть холодную исходную реакционную газовую смесь 2 или холодный циркуляционный газ. Кроме того, в пределах одной температурной зоны можно придать пучку труб необходимые параметры, как это описано в европейской заявке EP-A 382098.

Разумеется, для проведения двухэтапного частичного окисления пропилена до акриловой кислоты согласно изобретению можно объединить два двухзонных реактора в виде пучка труб в один четырех зонный реактор в виде пучка труб, как это описано в международной заявке WO 01/36364. В этих случаях обычно между засыпкой твердого слоя катализатора 1 и засыпкой твердого слоя катализатора 2 находится инертная засыпка. Без такой промежуточной инертной засыпки можно, однако, и обойтись. В случае объединения длина реакционных труб соответствует сумме длин реакторов в виде пучка труб, не слитых воедино.

Обычно целесообразно проводить частичное окисление пропилена до акролеина согласно изобретению так, чтобы содержание пропилена в газовой смеси продуктов этого частичного окисления не превышало величины 10000 вес.-ppm, предпочтительно - 6000 вес.-ppm, а особо предпочтительно 4000-2000 вес.-ppm.

Обычно целесообразно проводить частичное окисление акролеина до акриловой кислоты согласно изобретению так, чтобы содержание акролеина в газовой смеси продуктов этого частичного окисления не превышало величины 1500 вес.-ppm, предпочтительно - 600 вес.-ppm, а особо предпочтительно 350 вес.-ppm.

Доля пропена в итоговой реакционной газовой смеси 1 при реализации способа согласно изобретению может, например, составлять величину от 3 до 25 об.%, часто - от 4 до 20 об.%, или от 5 до 15 об.%, нередко - от 6 до 12 об.% либо же от 6 до 8 об.% (в каждом случае относительно общего объема). В качестве источника пропилена можно, в частности, использовать "polymer grade Propylen" и "chemical grade Propylen" согласно международной заявке WO 2004/009525.

Способ «пропилен -> акролеин» согласно изобретению часто реализуют при объемном соотношении «пропен:кислород:индифферентные газы (включая водяной пар)» в итоговой реакционной газовой смеси 1, составляющем 1:(1,0-3,0):(5-25), предпочтительно 1:(1,7-2,3):(10-15). Как правило, индифферентный (инертный) газ состоит по меньшей мере на 20% своего объема из молекулярного азота. Он может, однако, состоять из молекулярного азота и на ≥ 30 об.%, или на ≥ 40 об.%, или на ≥ 50 об.%, или на ≥ 60 об.%, или на ≥ 70 об.%, или на ≥ 80 об.%, или на ≥ 90 об.%, или на ≥ 95 об.% (инертные газы - это, кроме молекулярного азота, такие газы, как пропан, этан, метан, пентан, бутан, CO₂, CO, водяной пар и/или благородные газы). Разумеется, при частичном окислении пропилена до акролеина согласно изобретению инертный газ-разбавитель может также на 50 мол.%, или на величину до 75 мол.% и более состоять из пропана. Компонентом газа-разбавителя также может быть и циркуляционный газ, остающийся при двухэтапном частичном окислении пропилена до акриловой кислоты после отделения акриловой кислоты от итоговой газовой смеси.

Вышеупомянутые диапазоны значений состава действительны также для таких двухэтапных способов, причем как в случаях подачи вторичного газа, так и в тех случаях, когда вторичного газа не добавляют.

Согласно изобретению, надлежащие итоговые реакционные газовые смеси 1 - это те, что состоят, например, из

От 6 до 15 (предпочтительно - от 7 до 11) об.% пропена,

От 4 до 20 (предпочтительно - от 6 до 12) об.% воды,

≥ 0-10 (предпочтительно ≥ 0-5) об.% компонентов, отличных от пропена, пропана, воды, кислорода и азота,

такого количества молекулярного кислорода, чтобы молярное соотношение присутствующего молекулярного кислорода к присутствующему пропену составляло от 1,5 до 2,5 (предпочтительно - от 1,6 до 2,2), а в качестве остатка, дополняющего до 100 об.% общего количества, содержат молекулярный азот,

как это рекомендовано в германской заявке DE-A 10302715.

В частности, при высокой нагрузке конкретной засыпки твердого слоя катализатора пропенем или же акролеином рекомендовано применение инертных газов-разбавителей с высокой удельной теплоемкостью.

Доля акролеина итоговой реакционной газовой смеси 2 согласно изобретению может, например, составлять величину от 3 до 25 об.%, часто - от 4 до 20 об.%, или от 5 до 15 об.%, нередко - от 4 до 10 об.% либо же от 5 до 8 об.% (в каждом случае от общего объема).

Способ согласно изобретению часто реализуют при объемном соотношении «акролеин:кислород:водяной пар:инертный газ» в исходной реакционной газовой смеси 2, составляющем (Нл) от 1:(от 1 до 3):(0-20):(от 3 до 30), предпочтительно - от 1:(от 1 до 3):(от 0,5 до 10):(от 7 до 10).

Разумеется, способ согласно изобретению можно реализовывать при объемном соотношении «акролеин:кислород:водяной пар:прочие» в исходной реакционной газовой смеси 2, составляющем (Нл) от 1:(от 0,9 до 1,3):(от 2,5 до 3,5):(10-12).

Здесь следует подчеркнуть, что в качестве активных масс как для засыпки твердого слоя катализатора 1, так и для засыпки твердого слоя катализатора 2 выгодно также применять мультиметаллические оксидные массы из германской заявки DE-A 10261186.

В частности, в случае двухступенчатого частичного окисления пропилена до акриловой кислоты в газовой фазе с гетерогенным катализом согласно изобретению можно использовать следующие характеристики исходной реакционной газовой смеси.

Например, исходная реакционная газовая смесь 1 может содержать ≥0,01, или ≥0,1, или ≥0,5, или ≥2 об.% CO₂. Как правило, указанное содержание CO₂ составляет ≤25 об.%.

Особенно в тех случаях, когда в качестве источника молекулярного кислорода при реализации способа согласно изобретению используют воздух, исходная реакционная газовая смесь 1 содержат азот в качестве дополнительного инертного газа-разбавителя. В принципе, исходная реакционная газовая смесь 1 при реализации способа согласно изобретению может содержать ≥1 об.%, или ≥5 об.%, или ≥10 об.%, или ≥20 об.%, или ≥30 об.%, или ≥40 об.% молекулярного азота. Как правило, содержание азота в исходной реакционной газовой смеси 1, однако, составляет величины ≤80 мол.%, или ≤70 мол.%, или ≤60 мол.%.

Исходная реакционная газовая смесь 1 может также, как уже сказано, в качестве инертного газа-разбавителя содержать пропан. Это содержание пропана в исходной реакционной газовой смеси 1 может составлять до 70 об.% (например, от 5 до 70 об.%), или до 60 об.%, или до 50 об.%, или до 40 об.%, или до 30 об.%, или до 20 об.%, или до 10 об.%. Часто это содержание пропана составляет ≥0,5 либо же ≥1 об.%. Оно, однако, может иметь и величины ≥0,01 об.%, или ≥0,02 об.%, или ≥0,03 об.%. В большинстве случаев исходная реакционная газовая смесь 1 содержит ≤10 об.%, часто ≤5 об.% пропана.

Пропан при реализации способа согласно изобретению например, можно целенаправленно добавлять в исходную реакционную газовую смесь 1 как инертный

газ-разбавитель отдельной подачи.

Разумеется, пропан может стать компонентом исходной реакционной газовой смеси 1 и по той причине, что в качестве источника пропилена для нее используют частичное дегидрирование или оксидегидрирование пропана (как правило, их осуществляют с гетерогенным катализом). Т.е. пропилен, содержащийся в исходной реакционной газовой смеси 1, может поступать в исходную реакционную газовую смесь 1 по меньшей мере частично в сопровождении пропана, не прореагировавшего в частичном дегидрировании (например, с гомогенным и/или гетерогенным катализом, в присутствии и/или с исключением молекулярного кислорода).

Способ согласно изобретению включает в себя, в частности, и такие формы исполнения, при которых исходная реакционная газовая смесь 1 содержит >0-35 об.%, часто - от 1 до 25 об.%, или от 5 до 15 об.%, либо же до 10 об.% H₂O.

Типичные исходные реакционные газовые смеси 1 - это, например, те, которые содержат:

От 5 или 6 до 11 об.%	пропена,
От 2 или 6 до 12 об.%	воды,
>0, часто $\geq 0,5$ или ≥ 1 до 10 об.%	пропана,
$\geq 0-5$ об.%	компонентов, отличных от пропена, пропана, воды, кислорода и азота, столько молекулярного кислорода, чтобы V ₁ составляло от 1 до 3, а в качестве остатка, дополняющего до 100 об.% общего количества, - молекулярный азот.

Исходные реакционные газовые смеси 1 согласно изобретению также могут содержать:

От 6 до 9 об.%	пропилена,
От 8 до 18 об.%	молекулярного кислорода,
От 6 до 30 либо же до 35 об.%	пропана и
От 32 до 72 об.%	молекулярного азота.

Исходные реакционные газовые смеси 2 согласно изобретению могут, например, содержать:

От 4,5 до 8 об.%	акролеина,
От 2,25 до 9 об.%	молекулярного кислорода,
От 6 до 30 либо же до 35 об.%	пропана,
От 32 до 72 об.%	молекулярного азота,
От 5 до 30 об.%	водяного пара.

Исходные реакционные газовые смеси 1 согласно изобретению могут также содержать до 20 об.% H₂.

Т.е. исходные реакционные газовые смеси 1 способа согласно изобретению могут также содержать:

От 4 до 25 об.%	пропилена,
От 6 до 70 об.%	пропана,
От 5 до 60 об.%	H ₂ O,
От 8 до 65 об.%	O ₂ и
От 0,3 до 20 об.%	H ₂ .

Способ согласно изобретению, однако, выгоден и тогда, когда исходная реакционная газовая смесь 1 содержит от 0,1 до 30 об.% CO₂.

Возможные согласно изобретению исходные реакционные газовые смеси 2 также могут содержать:

5	От 3 до 25 об.%	акролеина,
	От 5 до 65 об.%	молекулярного кислорода,
	От 6 до 70 об.%	пропана,
	От 0,3 до 20 об.%	молекулярного водорода и
	От 8 до 65 об.%	водяного пара.

10 В смысле изобретения существенно, чтобы для сочетаний всех вышеупомянутых вариантов способ согласно изобретению в каждом случае мог быть применен для обоих этапов как тогда, когда оба этапа реализуют независимо друг от друга, так и тогда, когда их, как описано выше, реализуют последовательно друг за другом.

15 Здесь следует еще раз упомянуть, что частью исходной реакционной газовой смеси 1 может, в частности, быть так называемый циркуляционный газ. Под этим понятием подразумевают газ, который, например, остается при двухступенчатом частичном окислении пропилена до акриловой кислоты после отделения конечного продукта (отделения акриловой кислоты) от итоговой газовой смеси второго этапа, и при подключении двух этапов друг за другом, как правило, частично возвращается на 20 первый и/или второй этап для подачи в качестве инертного газа-разбавителя.

Типичный состав циркуляционного газа выглядит следующим образом:

25	0-0,1 об.%	прочие вещества, например дифенил, дифениловый эфир и/или диметилфталат,
	0-0,1 об.%	акриловая кислота,
	0-0,1 об.%	акролеин,
	3-5 об.%	кислород,
	1-5 об.%	водяной пар,
	0-3 об.%	монооксид углерода,
30	0-8 об.%	диоксид углерода,
	0-2 об.%	пропан,
	0,1-0,5 об.%	пропилен,
	85-95 об.%	азот.

35 При этом отделение акриловой кислоты можно проводить так, как это описано, например, в европейских заявках EP-A 982287, EP-A 982289, германских заявках DE-A 19924532, DE-A 10115277, DE-A 19606877, DE-A 19740252, DE-A 19627847, DE-A 10053086, европейской заявке EP-A 982288 и германской заявке DE-A 19627847.

40 Целесообразные согласно изобретению варианты исполнения двухзонного реактора в виде пучка труб для частичного окисления пропилена до акролеина в газовой фазе с гетерогенным катализом согласно изобретению (например, в виде первого этапа реакции двухэтапного способа производства акриловой кислоты) могут быть построены следующим образом (конструирование в подробностях можно реализовать, как это описано в заявках на образец применения 20219277.6, 200219278.4 45 и 20219279.2 или в заявках PCT PCT/EP 02/14187, PCT/EP 02/14188 или PCT/EP 02/14189):

Контактные трубы:

Материал контактных труб: ферритная сталь;

50 Размеры контактных труб: например, 3500 мм длины; например, 30 мм внешний диаметр;

например, 2 мм толщины стенок.

Количество контактных труб в пучке: например, 30000, или 28000, или 32000,

или 34000, или 36000, или 40000; дополнительно - до 10 термотруб (как описано в европейских заявках EP-A 873783 и EP-A 1270065), которые выполнены так же как и контактные трубы (спиралевидно поворачиваясь снаружи внутрь), например, с той же длиной и толщиной стенок, но с наружным диаметром, составляющим, например, 33,4 мм и центрально расположенной термометрической гильзой с внешним диаметром, например, 8 мм и толщиной стенок, например, 1 мм.

Реактор (тот же материал, что и для контактных труб):

Цилиндрическая емкость внутреннего диаметра 6000-8000 либо же до 10000 мм;

Крышки реактора - нержавеющая сталь типа 1,4541; толщина покрытия: несколько мм;

Пучок труб, размещенный по кольцу, например, со свободным пространством посередине;

Диаметр свободного центрального пространства: например, 1000-2500 мм (например, 1200 мм, или 1400 мм, или 1600 мм, или 1800 мм, или 2000 мм, или 2200 мм, или 2400 мм);

контактные трубы обычно распределены равномерно (с одной трубой соседствуют 6 труб, расположенных на равных расстояниях), расположение равносторонним треугольником, разделение контактных труб (расстояние между центральными осями ближайших друг к другу контактных труб): 35-45 мм, например 36 мм, или 38 мм, или 40 мм, или 42 мм, или 44 мм;

концы контактных труб закреплены с уплотнением в доньях контактных труб (верхнее дно и нижнее дно, толщиной, например, 100-200 мм) и в верхней части выходят в связанный с баком (емкостью) колпак (крышку), имеющей впускное отверстие для исходной реакционной газовой смеси 1; разделительный лист, расположенный, например, на половине длины контактных труб, и имеющий толщину 20-100 мм, симметрично разделяет реакторное пространство на две температурные зоны А (верхняя зона) и В (нижняя зона); каждая температурная зона разделена охватывающим диском на два продольных отрезка равной длины;

охватывающий диск предпочтительно имеет форму кольца; целесообразно, чтобы контактные трубы были закреплены на разделительном листе с уплотнением, а на охватывающем диске - без уплотнения, так, чтобы скорость поперечного потока расплава соли в пределах одной зоны по возможности была постоянна;

в качестве теплоносителя в каждую зону «соляным насосом» подают расплав солей; подачу расплава солей осуществляют, например, ниже охватывающего диска, а отбор, например, выше него.

Из обоих контуров соляного расплава отбирают, например, часть потока и охлаждают ее, например, в одном общем или двух отдельных теплообменниках (создание пара).

В первом случае охлажденный поток соляного расплава разделяют, соединяют с соответствующим остаточным потоком и с помощью соответствующего насоса подают под давлением в реактор, в соответствующий кольцевой канал, распределяющий соляной расплав по окружности бака.

Через окно, находящееся в оболочке реактора, соляной расплав проникает к пучку труб; поступление осуществляют, например, в радиальном направлении к пучку труб;

в каждой зоне соляной расплав течет вокруг контактных труб, следуя направлению, заданному охватывающим диском, например, в последовательности

- снаружи внутрь,
- изнутри наружу,

через окна, размещенные по окружности бака, соляной расплав собирается в конце каждой зоны в кольцевом канале, размещенном по окружности бака, и, включая охлаждение части потока, циркулирует по контуру под действием насоса;
по каждой температурной зоне соляной расплав подают снизу вверх.

5 Реакционная газовая смесь покидает реактор первого этапа, имея температуру на несколько градусов выше, чем входная температура соответствующей соляной бани первого реактора. Реакционную газовую смесь для дальнейшей обработки целесообразно охлаждать в отдельном холодильнике, подключенном после
10 реактора 1-го этапа, до температуры от 220°C до 280°C, предпочтительно - от 240°C до 260°C.

Холодильник, как правило, присоединен фланцем под нижним дном труб и обычно состоит из труб, изготовленных из ферритной стали. Для улучшения теплопередачи целесообразно вводить в трубы холодильника внутренние спирали из нержавеющей
15 стального листа (полосок), которые могут быть завиты полностью или частично.

Расплавы солей:

В качестве расплава солей можно использовать смесь, состоящую из 53 вес.% нитрата калия, 40 вес.% нитрита натрия и 7 вес.% нитрата натрия. В обеих
20 реакционных зонах и в холодильнике целесообразно использовать соляной расплав одного и того же состава; количество соли, перекачиваемое в реакционных зонах, может составлять ок. 10000 м³/ч на зону. В каждом случае соляные расплавы обеих температурных зон можно путем соответствующего отъема расплава охлаждать в
25 отдельных холодильниках для соляных бань или в одном общем холодильнике.

Циркуляция потока:

Целесообразно, чтобы исходная реакционная газовая смесь 1 протекала сверху вниз через реактор первой ступени, в то время как соляные расплавы отдельных зон, в которых поддерживается различная температура, целесообразно подавать снизу вверх;

30 Загрузка контактных труб и термотруб (сверху вниз), например:

Участок 1:	50 см длины Кольца из стеатита с геометрическими характеристиками 7 мм × 7 мм × 4 мм (внешний диаметр × длина × внутренний диаметр) в качестве предварительной засыпки. В виде альтернативы можно использовать в качестве предварительной засыпки кольца из стеатита с геометрическими характеристиками 7 мм × 3 мм × 4 мм.
35 Участок 2:	140 см длины Катализаторная загрузка гомогенной смесью из 30 вес.% колец из стеатита с геометрическими характеристиками 5 мм × 3 мм × 2 мм (внешний диаметр × длина × внутренний диаметр) и 70 вес.% сплошного катализатора из участка 3.
Участок 3:	160 см длины Катализаторная загрузка кольцевидным (5 мм × 3 мм × 2 мм = внешний диаметр × длина × внутренний диаметр) сплошным катализатором согласно примеру 1 германской заявки DE-A 10046957 (стехиометрия: 40 $[\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \times 2\text{WO}_3]_{0,5} [\text{MO}_{12}\text{Co}_{5,5}\text{Fe}_{2,94}\text{Si}_{1,59}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$).

(В качестве альтернативы загруженные таким образом участки 1-3 могут иметь следующие характеристики длины:

45 Участок 1: 50 см;
Участок 2: 100 см; и
Участок 3: 200 см.

Это распределение длин выгодно при использовании в качестве инертного газа-разбавителя, например, до 50 об.% пропана).

50 Целесообразно согласно изобретению варианты исполнения двухзонного реактора в виде пучка труб для частичного окисления акролеина до акриловой кислоты в газовой фазе с гетерогенным катализом согласно изобретению (например, в

качестве второго этапа реакции двухэтапного частичного окисления пропилена до акриловой кислоты) могут быть следующими.

Все так же как и в случае двухзонного реактора в виде пучка труб для первого этапа реакции. Толщины верхнего и нижнего дна контактных труб часто составляют, однако, 100-200 мм, например 110 мм, или 130 мм, или 150 мм, или 170 мм, или 190 мм (как правило, при двухэтапной реализации способа количество контактных труб в реакторах для первого и второго этапов одинаково).

Холодильник отсутствует; вместо этого нижние отверстия контактных труб выходят в колпак (крышку), связанный с емкостью (баком) и имеющий выпускное отверстие для итоговой газовой смеси; верхняя температурная зона представляет собой зону А, а нижняя температурная зона - зону В.

Между выпускным отверстием «холодильника» и впускным отверстием «реактора для второго этапа реакции» имеется возможность подачи сжатого воздуха.

Загрузка контактных труб и термотруб (сверху вниз) может, например, быть следующей:

Участок 1:	20 см длины
	Кольца из стеатита с геометрическими характеристиками 7 мм × 7 мм × 4 мм (внешний диаметр × длина × внутренний диаметр) в качестве предварительной засыпки. В виде альтернативы можно использовать в качестве предварительной засыпки кольца из стеатита с геометрическими характеристиками 7 мм × 3 мм × 4 мм.
Участок 2:	90 см длины
	Катализаторная загрузка гомогенной смесью из 30 вес.% колец из стеатита с геометрическими характеристиками 7 мм × 3 мм × 4 мм (внешний диаметр × длина × внутренний диаметр) и 70 вес.% оболочечного катализатора из участка 4.
Участок 3:	50 см длины
	Катализаторная загрузка гомогенной смесью из 20 вес.% колец из стеатита с геометрическими характеристиками 7 мм × 3 мм × 4 мм (внешний диаметр × длина × внутренний диаметр) и 80 вес.% оболочечного катализатора из участка 4.
Участок 4:	190 см длины
	Катализаторная загрузка кольцевидным (7 мм × 3 мм × 4 мм = внешний диаметр × длина × внутренний диаметр) оболочечным катализатором согласно примеру производства 5 германской заявки DE-A 10046928 (стехиометрия: $\text{Mo}_{1,2}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{2,4}\text{O}_x$).

Загрузка контактных труб и термотруб для двух этапов (сверху вниз) может также выглядеть следующим образом:

Участок 1:	20 см длины
	Кольца из стеатита с геометрическими характеристиками 7 мм × 7 мм × 4 мм (внешний диаметр × длина × внутренний диаметр) в качестве предварительной засыпки. В виде альтернативы можно использовать в качестве предварительной засыпки кольца из стеатита с геометрическими характеристиками 7 мм × 3 мм × 4 мм.
Участок 2:	140 см длины
	Катализаторная загрузка гомогенной смесью из 25 вес.% колец из стеатита с геометрическими характеристиками 7 мм × 3 мм × 4 мм (внешний диаметр × длина × внутренний диаметр) и 75 вес.% оболочечного катализатора из участка 3.
Участок 3:	190 см длины
	Катализаторная загрузка кольцевидным (7 мм × 3 мм × 4 мм = внешний диаметр × длина × внутренний диаметр) оболочечным катализатором согласно примеру производства 5 германской заявки DE-A 10046928 (стехиометрия: $\text{Mo}_{1,2}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{2,4}\text{O}_x$).

При использовании в качестве инертного газа-разбавителя, например, до 50 об.% пропана целесообразно, чтобы загрузка контактных труб и термотруб (сверху вниз и при использовании того же самого оболочечного катализатора) выглядела следующим образом:

Участок 1:	20 см длины
	Кольца из стеатита с геометрическими характеристиками 7 мм × 7 мм × 4 мм (или 7 мм × 3 мм × 4 мм) (в каждом случае внешний диаметр × длина × внутренний диаметр) в качестве предварительной засыпки.

Участок 2: 130 см длины

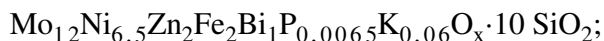
Катализаторная загрузка гомогенной смесью из 30 вес.% колец из стеатита с геометрическими характеристиками 7 мм × 3 мм × 4 мм (внешний диаметр × длина × внутренний диаметр) и 70 вес.% оболочечного катализатора из участка 3.

Участок 3: 200 см длины

5 Катализаторная загрузка кольцевидным (7 мм × 3 мм × 4 мм = внешний диаметр × длина × внутренний диаметр) оболочечным катализатором согласно примеру производства 5 германской заявки DE-A 10046928 (стехиометрия: $\text{Mo}_{1,2}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{2,4}\text{O}_x$).

10 В указанных вариантах загрузки первого этапа сплошной катализатор из примера 1 германской заявки DE-A 10046957 можно также заменить следующими:

а) Катализатором согласно примеру 1с европейской заявки EP-A 15565 или катализатором, изготавливаемым согласно этому примеру, активная масса которого, однако, имеет состав



15 б) Примером №3 из германской заявки DE-A 19855913, сплошными катализаторами в виде полых цилиндров с геометрическими параметрами 5 мм × 3 мм × 2 мм либо же 5 мм × 2 мм × 2 мм;

20 в) Сплошным катализатором из мультиметаллического оксида II согласно примеру 1 германской заявки DE-A 19746210;

д) Одним из оболочечных катализаторов 1, 2 и 3 из германской заявки DE-A 10063162, однако оболочка той же толщины должна быть нанесена на кольца-носители с геометрическими параметрами 5 мм × 3 мм × 1,5 мм либо же 7 мм × 3 мм × 1,5 мм.

25 В указанных вышеупомянутых вариантах загрузки второго этапа оболочечный катализатор из примера изготовления 5 германской заявки DE-A 10046928 можно также заменить следующими:

30 а) Оболочечным катализатором S1 или S7 из германской заявки DE-A 4442346 с долей активной массы 27 вес.% и толщиной оболочки 230 мкм;

б) Оболочечным катализатором согласно примерам от 1 до 5 из германской заявки DE-A 19815281, однако нанесенным на кольца-носители с геометрическими параметрами 7 мм × 3 мм × 4 мм с долей активной массы в 20 вес.%;

35 в) Оболочечным катализатором с двухфазной активной массой, имеющей стехиометрию $(\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x)(\text{CuMo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_4)_{1,6}$, изготовленным согласно германской заявке DE-A 19736105, с долей активной массы в 20 вес.%, нанесенным на вышеупомянутые носители 7 мм × 3 мм × 4 мм.

40 В остальном засыпку твердого слоя катализатора 1 и засыпку твердого слоя катализатора 2 (а также остальные условия процесса, например промежуточную регенерацию) целесообразно согласно изобретению выбирать так (например, путем разбавления инертным материалом, использования инертного газа), чтобы разность температур между максимумом горячей точки реакционной газовой смеси в отдельных температурных зонах и конкретной температурой температурной зоны, как правило, не превышала 80°C и при длительной эксплуатации. 45
Большой частью эта разность и при длительном эксплуатации должна составлять ≤70°C, часто она составляет 20-70°C либо же до 50°C, предпочтительно, чтобы эта разность температур и при длительной эксплуатации была невелика. Кроме того, засыпки твердого слоя катализатора 1 и 2 и прочие условия процесса по соображениям безопасности и 50
способом, известным специалисту как таковой (например, путем разбавления инертным материалом), выбирают так, чтобы "peak-to-salt-temperature sensitivity" («чувствительность к температуре пик-соль», изменение $\Delta T_{\text{A}}^{\text{HB}}$ либо же $\Delta T_{\text{B}}^{\text{HB}}$ при

повышении температуры соответствующей температурной зоны на 1°C) (ср. определение в европейской заявке EP-A 1106598), в частности, и при длительной эксплуатации, была $\leq 9^\circ\text{C}$, или $\leq 7^\circ\text{C}$, или $\leq 5^\circ\text{C}$, или $\leq 3^\circ\text{C}$. Сказанное выше в самом общем смысле касается долговременного проведения частичного окисления исходного органического соединения в газовой фазе с гетерогенным катализом согласно изобретению.

Холодильник и реактор для второго этапа соединены соединительной трубой, длина которой менее 25 м.

В вышеупомянутой схеме реактора кольцевидные формованные изделия разбавления и кольцевидные формованные изделия из катализирующего материала можно также заменять шаровидными формованными изделиями разбавления и шаровидными формованными изделиями из катализирующего материала (в каждом случае с радиусом от 2 до 5 мм и долей активной массы 10-30 вес.%, часто 10-20 вес.%). Это действительно также для нижеследующих примеров и контрольных примеров.

Примеры и контрольные примеры

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

Участок 1: 20 см длины

Кольца из стеатита с геометрическими характеристиками 7 мм × 3 мм × 4 мм (внешний диаметр × длина × внутренний диаметр) в качестве предварительной засыпки.

Участок 2: 90 см длины

Катализаторная загрузка гомогенной смесью из 30 вес.% колец из стеатита с геометрическими характеристиками 7 мм × 3 мм × 4 мм (внешний диаметр × длина × внутренний диаметр) и 70 вес.% оболочечного катализатора из участка 4.

Участок 3: 50 см длины

Катализаторная загрузка гомогенной смесью из 20 вес.% колец из стеатита с геометрическими характеристиками 7 мм × 3 мм × 4 мм (внешний диаметр × длина × внутренний диаметр) и 80 вес.% оболочечного катализатора из участка 4.

Участок 4: 190 см длины

Катализаторная загрузка кольцевидным (7 мм × 3 мм × 4 мм = внешний диаметр × длина × внутренний диаметр) оболочечным катализатором согласно примеру производства 5 германской заявки DE-A 10046928 (стехиометрия: $\text{Mo}_{1,2}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{2,4}\text{O}_x$).

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

Окисление в газовой фазе:

В вышеописанную реакционную трубу постоянно подавали исходную реакционную газовую смесь следующего состава:

- 4,7 об.% акролеина,
- 0,4 об.% акриловой кислоты,
- 0,3 об.% пропена,
- 4,7 об.% молекулярного кислорода,
- 0,6 об.% CO ,
- 1,1 об.% CO_2 ,
- 8,1 об.% воды и
- 80 об.% азота.

Реакционная газовая смесь протекала по реакционной трубе сверху вниз.

Давление на входе в реакционную трубу составило 2,0 атм. Нагрузка твердого слоя катализатора акролеином составила 140 Нл/л.ч.

Температуры T^A T^B в каждом случае задали так, чтобы в итоге постоянно получать превращение акролеина U^B_{AC} , составляющий 99,5 мол.% (из расчета на однократное прохождение реакционной газовой смеси через реакционную трубу). Промежуточную регенерацию твердого слоя катализатора не проводили. Нижеприведенная таблица содержит данные об избирательности формирования акриловой кислоты S^{AA} (в расчете на однократное прохождение), достигнутой при длительной эксплуатации реакционной трубы, в зависимости от T^A , T^B . Приведенные данные о длительности эксплуатации твердого слоя катализатора опираются на момент завершения формирования твердого слоя катализатора как на нуль (работа на «свежесыпанном» твердом слое катализатора). T^{maxA} и T^{maxB} при эксплуатации свежесформированного твердого слоя катализатора составили 305°C (T^{maxA}) и 297°C (T^{maxB}). Таблица содержит также величины T^{maxA} и T^{maxB} , полученные в дальнейшем.

Таблица					
Длительность эксплуатации	T^A	T^B	T^{maxA}	T^{maxB}	S^{AA} (мол.%)
0	271	282	305	297	94,7
2 месяца	271	281	305	297	94,8
4 месяца	272	279	304	295	94,8
6 месяцев	275	279	308	298	94,8
10 месяцев	276	279	308	300	94,8

Хотя, когда после 10-месячной эксплуатации задали T^A в 273°C, а T^B в 284°C, и удалось достичь U^B_{AC} , равного 99,5 мол.% (в расчете на однократное прохождение), S^{AA} в этом случае составила всего 94,1 мол.%. T^{maxA} составляла в этом случае 296°C, а T^{maxB} - 315°C.

US Provisional Patent Application No. 60/759557, поданная 18 января 2006 г., прилагается к настоящей заявке посредством ссылки.

С точки зрения вышеупомянутых теорий возможны многочисленные изменения в настоящем изобретении и отклонения от него. Поэтому можно полагать, что изобретение, в рамках прилагаемой формулы, может быть выполнено иначе, нежели конкретно описано здесь.

Формула изобретения

1. Способ долговременного проведения гетерогенного каталитического частичного газофазного окисления исходного органического соединения, выбранного из пропилена, изобутена, акролеина, метакролеина, пропана или изобутана, до целевого органического соединения, при котором исходную реакционную газовую смесь, содержащую исходное органическое соединение и молекулярный кислород, проводят сначала через свежезагруженный твердый слой катализатора, засыпанный с разделением на две температурные зоны А и В, расположенные в пространстве друг за другом, температуры которых T^A и T^B заданы так, что разность ΔT^{BA} между температурой T^B температурной зоны В и температурой T^A температурной зоны А, рассчитанная с принятием более высокого из значений этих температур в качестве уменьшаемого, $>0^\circ\text{C}$, таким образом, что исходная реакционная смесь газов протекает через температурные зоны А, В в последовательности «сначала А» и «затем В»,

причем температурная зона А простирается до превращения органического исходного соединения $U^A=15-85$ мол.%, и в температурной зоне В превращение органического исходного соединения возрастает до величины $U^B \geq 90$ мол.%, и при котором затем при
 5
 10
 15
 20
 25
 30
 35
 40
 45
 50

возрастании срока эксплуатации, чтобы компенсировать снижение качества твердого слоя катализатора, изменяют температуру температурных зон А, В, отличающийся тем, что с повышением длительности эксплуатации температуру той температурной зоны, которая сначала обладала более низкой температурой, повышают, а разность ΔT^{BA} между температурами обеих температурных зон снижают, причем при расчете разности температура той температурной зоны, что сначала характеризовалась более высокой температурой, сохраняет свое место уменьшаемого.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что частичное газофазное окисление представляет собой окисление пропилена до акролеина и/или акриловой кислоты, или окисление изобутена до метакролеина и/или метакриловой кислоты, или окисление акролеина до акриловой кислоты, или окисление метакролеина до метакриловой кислоты, или окисление пропана до акриловой кислоты, или окисление изобутана до метакриловой кислоты.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что газофазное окисление представляет собой частичное окисление акролеина до акриловой кислоты в двухстадийном частичном газофазном окислении пропилена до акриловой кислоты.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что температура температурной зоны А вначале была ниже.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что с увеличением длительности эксплуатации температуру температурной зоны В снижают.

6. Способ по п.4, отличающийся тем, что с увеличением длительности эксплуатации температуру температурной зоны В повышают.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что ΔT^{BA} на протяжении эксплуатации в течение 12 месяцев не меняет свой знак.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что значение ΔT^{BA} не превосходит 50°C .

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что разница между максимальной реакционной температурой в температурной зоне А, $T^{\max A}$ и максимальной реакционной температурой в температурной зоне В, $T^{\max B}$, рассчитанная как $T^{\max A} - T^{\max B}$, как в начале реализации способа, так и при длительной эксплуатации $\geq 0^\circ\text{C}$.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что это частичное окисление акролеина до акриловой кислоты, а U^A составляет 40-85 мол.%.
 40

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что это частичное окисление акролеина до акриловой кислоты, и как температура температурной зоны А, так и температура температурной зоны В при длительной эксплуатации составляет $230-340^\circ\text{C}$.

12. Способ по п.1, отличающийся тем, что это частичное окисление акролеина до акриловой кислоты, и нагрузка твердого слоя катализатора акролеином ≥ 90 Нл/л·ч и ≤ 300 Нл/л·ч.
 45

13. Способ по п.1, отличающийся тем, что это частичное окисление акролеина до акриловой кислоты, и разность между максимальной реакционной температурой в температурной зоне А, $T^{\max A}$ и максимальной реакционной температурой в температурной зоне В, $T^{\max B}$, рассчитанная как $T^{\max A} - T^{\max B}$, как в начале реализации способа, так и при длительной эксплуатации $\geq 0^\circ\text{C}$ и $\leq 15^\circ\text{C}$.
 50

14. Способ по одному из пп.1-9, отличающийся тем, что это частичное окисление пропилена до акролеина, а U^A составляет 30-80 мол.%.
 55

15. Способ по п.14, отличающийся тем, что это частичное окисление пропилена до акролеина, и как температура температурной зоны А, так и температура температурной зоны В при длительной эксплуатации составляет 290-380°C.

5 16. Способ по п.14, отличающийся тем, что это частичное окисление пропилена до акролеина, и нагрузка твердого слоя катализатора пропиленом ≥ 120 Нл/л·ч и ≤ 300 Нл/л·ч.

17. Способ по одному из пп.1-9, отличающийся тем, что его реализуют в реакторе с твердым слоем и множественными контактными трубами.

10 18. Способ по одному из пп.10-13, отличающийся тем, что его реализуют в реакторе с твердым слоем и множественными контактными трубами.

19. Способ по п.14, отличающийся тем, что его реализуют в реакторе с твердым слоем и множественными контактными трубами.

15 20. Способ по п.15, отличающийся тем, что его реализуют в реакторе с твердым слоем и множественными контактными трубами.

21. Способ по п.16, отличающийся тем, что его реализуют в реакторе с твердым слоем и множественными контактными трубами.

20

25

30

35

40

45

50