


 (51) МПК
B01J 35/02 (2006.01)
B01J 8/06 (2006.01)
B01J 23/887 (2006.01)
B01J 23/28 (2006.01)
B01J 23/50 (2006.01)
C07C 51/25 (2006.01)
C07C 45/35 (2006.01)
C07C 51/265 (2006.01)
(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2009141186/04**, 31.03.2008(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
31.03.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
10.04.2007 DE 102007017080.9
10.04.2007 US 60/910,908(43) Дата публикации заявки: **20.05.2011** Бюл. № 14(45) Опубликовано: **27.06.2013** Бюл. № 18(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **US 2006205978 A1**, 14.09.2006. **US**
2004225138 A1, 11.11.2004. **EP 1270065 A**,
02.01.2003. **GB 1550036 A**, 08.08.1979. **US**
2004260103 A, 23.12.2004. **WO 2005113123 A**,
01.12.2005. **RU 2004123098 A**, 10.05.2005.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: **10.11.2009**(86) Заявка РСТ:
EP 2008/053816 (31.03.2008)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/122537 (16.10.2008)

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

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

(73) Патентообладатель(и):

БАСФ СЕ (DE)**(54) СПОСОБ ЗАСЫПКИ ПРОДОЛЬНОГО УЧАСТКА КОНТАКТНОЙ ТРУБЫ**

(57) Реферат:

Изобретение касается способа засыпки продольного участка контактной трубы единообразной частью твердого слоя катализатора. Способ засыпки продольного участка контактной трубы единообразной частью твердого слоя катализатора, активная масса которого представляет собой, по меньшей мере, один мультиэлементный оксид, который содержит а) элементы Mo, Fe и V, или б) элементы Mo и V, или с) элемент V, а

также дополнительно P и/или Sb, или активная масса которого содержит элементарное серебро на оксидном изделии-носителе, и который состоит из одного единственного сорта S^i или из гомогенизированной смеси нескольких отличных друг от друга сортов S^i каталитически активных формованных изделий определенной геометрической формы или каталитически активных формованных изделий и инертных формованных изделий определенной геометрической формы, причем

медиана максимальных продольных размеров L_S^i изделий определенной геометрической формы сорта S^i характеризуется значением D_S^i , по меньшей мере, в пределах одного сорта S^i формованных изделий определенной геометрической формы выполняется следующий комплекс условий М, что от 40 до 70% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_S^i , для которого справедливо неравенство

$0,98 \cdot D_S^i \leq L_S^i \leq 1,02 \cdot D_S^i$, по меньшей мере, 10% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_S^i , для которого справедливо неравенство

$0,94 \cdot D_S^i \leq L_S^i < 0,98 \cdot D_S^i$, по меньшей мере, 10% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_S^i , для которого

справедливо неравенство

$1,02 \cdot D_S^i < L_S^i \leq 1,10 \cdot D_S^i$, менее 5% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_S^i , для которого справедливо неравенство $0,94 \cdot D_S^i > L_S^i$, и менее 5% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_S^i , для которого справедливо неравенство $1,10 \cdot D_S^i < L_S^i$, причем сумма всех формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , составляет 100%. Описаны также способ загрузки контактной трубы твердым слоем катализатора, кожухотрубный реактор, способ частичного окисления органического соединения и способ синтеза отдельных органических соединений. Технический результат - повышение селективности формирования итогового продукта синтеза. 5 н. и 12 з.п. ф-лы, 3 пр.



(51) Int. Cl.

B01J 35/02 (2006.01)*B01J 8/06* (2006.01)*B01J 23/887* (2006.01)*B01J 23/28* (2006.01)*B01J 23/50* (2006.01)*C07C 51/25* (2006.01)*C07C 45/35* (2006.01)*C07C 51/265* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2009141186/04, 31.03.2008**

(24) Effective date for property rights:

31.03.2008

Priority:

(30) Convention priority:

10.04.2007 DE 102007017080.9**10.04.2007 US 60/910,908**(43) Application published: **20.05.2011 Bull. 14**(45) Date of publication: **27.06.2013 Bull. 18**(85) Commencement of national phase: **10.11.2009**

(86) PCT application:

EP 2008/053816 (31.03.2008)

(87) PCT publication:

WO 2008/122537 (16.10.2008)

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

DITERLE Martin (US),**MJuLLER-EhNGEL' Klaus Joakhim (DE)**

(73) Proprietor(s):

BASF SE (DE)**(54) METHOD OF FILLING LONGITUDINAL SECTION OF CONTACT PIPE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of filling a longitudinal section of a contact pipe with a homogeneous part of a solid catalyst bed. The method of filling a longitudinal section of a contact pipe with a homogeneous part of a solid catalyst bed, the active mass of which is at least one multielement oxide which contains a) elements Mo, Fe and Bi, or, b) elements Mo and V, or c) element V, and additionally P and/or Sb, or the active mass of which contains elementary silver on an oxide support-article, and which consists of only one type S^i , or a homogenised mixture of various types S^i of catalytically active moulded articles of a defined geometrical shape or catalytically active moulded articles and inert moulded articles of a defined geometrical shape, wherein the median of the

maximum longitudinal dimensions L_s^i of the articles of a defined geometrical shape of type S^i is characterised by the value D_s^i , at least within one type S^i of moulded articles of a defined geometrical shape, the following set of conditions M is satisfied, such that 40 to 70% of the total number of moulded articles of a defined geometrical shape belonging to S^i , have a maximum longitudinal dimension L_s^i , for which the inequality $0.98 \cdot D_s^i \leq L_s^i \leq 1.02 \cdot D_s^i$ holds, at least 10% of the total number of moulded articles of a defined geometrical shape belonging to S^i have a maximum longitudinal dimension L_s^i , for which the inequality $0.94 \cdot D_s^i \leq L_s^i < 0.98 \cdot D_s^i$ holds, at least 10% of the total number of moulded articles of a defined geometrical shape belonging to S^i have a maximum longitudinal dimension L_s^i for which the inequality

$1.02 \cdot D_s^i < L_s^i \leq 1.10 \cdot D_s^i$ holds, less than 5% of the total number of moulded articles of a defined geometrical shape belonging to S^i have a maximum longitudinal dimension L_s^i for which the inequality $0.94 \cdot D_s^i > L_s^i$ holds, and less than 5% of the total number of moulded articles of a defined geometrical shape belonging to S^i have a maximum longitudinal dimension L_s^i for which the inequality $1.10 \cdot D_s^i < L_s^i$ holds, wherein the sum of all moulded

articles of a defined geometrical shape belonging to S^i is 100%; described also is a method of loading a contact pipe with a solid catalyst bed, a shell-and-tube reactor, a method for oxidation of an organic compound and a method for synthesis of separate organic compounds.

EFFECT: high selectivity of moulding the final synthesis product.

17 cl, 3 ex

R U 2 4 8 6 0 0 9 C 2

R U 2 4 8 6 0 0 9 C 2

Настоящее изобретение касается способа засыпки продольного участка контактной трубы единообразной частью твердого слоя катализатора, активная масса которого представляет собой, по меньшей мере, один мультиэлементный оксид, который

5 а) элементы Mo, Fe и Bi, или

б) элементы Mo и V, или

с) элемент V, а также дополнительно P и/или Sb,

или активная масса которого содержит элементарное серебро на оксидном издेलи-
 10 носителе, и который состоит из одного единственного (предпочтительно
 гомогенизированного) сорта S^i или из гомогенизированной смеси нескольких
 отличных друг от друга сортов S^i каталитически активных формованных изделий
 определенной геометрической формы или каталитически активных формованных
 15 изделий и инертных формованных изделий определенной геометрической формы,
 причем медиана максимальных продольных размеров L_s^i изделий определенной
 геометрической формы сорта S^i характеризуется значением D_s^i .

20 Проведение реакций частичного окисления в газовой фазе на твердом слое
 катализатора, находящемся в расположенных по большей части вертикально трубах
 (так называемых контактных трубах) кожухотрубных реакторов (реакторов, внутри
 реакционной емкости которых находится пучок труб), общеизвестно.

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

В частности, под вариантами частичного окисления в настоящей публикации
 следует понимать такие экзотермические преобразования органических соединений
 35 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.

40 Необходимые для вышеописанного частичного окисления в газовой фазе с
 гетерогенным катализом кожухотрубные реакторы также известны (ср., например,
 немецкую заявку DE-A 4431949, европейскую заявку EP-A 700714).

При этих реакциях реакционную газовую смесь направляют в твердый слой
 катализатора, находящийся в контактных трубах кожухотрубного реактора, а во
 время пребывания реагентов на поверхности катализатора происходит их реакция.

45 Температуру реакции в контактных трубах регулируют, в т.ч. обеспечивая в целях
 отведения энергии из реакционной системы циркуляцию текучего теплоносителя
 (агента теплообмена) вокруг расположенных в емкости контактных труб пучка. При
 этом перемещение теплоносителя и реакционной газовой смеси по кожухотрубному
 50 реактору может иметь место как в одинаковом направлении потоков, так и в
 противотоке.

При этом, помимо варианта с направлением агента теплообмена в основном
 непосредственно вдоль контактных труб, эту продольную циркуляцию можно

осуществлять, ограничиваясь лишь реакционной емкостью целиком, а в пределах реакционной емкости наложить на это продольное течение второе, поперечное, течение с помощью охватывающих (направляющих) дисков, оставляющих свободные протоки определенного сечения и расположенных последовательно на протяжении
5 контактных труб, так что в результате в продольном сечении пучка труб получают траекторию потока агента теплообмена, напоминающую меандры (немецкие и европейские заявки и публикации DE-A 4431949, EP-A 700714, DE-PS 2830765, DE-A 2201528, DE-A 2231557, а также DE-A 2310517).

10 При необходимости вдоль отличающихся друг от друга продольных участков труб можно обеспечивать циркуляцию вокруг контактных труб в основном разделенных теплоносителей.

Участок трубы, на который распространяется данный теплоноситель, обычно представляет собой отдельную реакционную зону. Предпочтительно применяемый
15 вариант такого многозонного кожухотрубного реактора - это двухзонный кожухотрубный реактор, который описан, например, в немецких заявках DE-C 2830765, DE-C 2513405, патенте США US 3,147,084, немецких и европейских заявках DE-A 2201528, EP-A 383224 и DE-A 2903582.

20 В качестве агентов теплообмена можно применять, например, расплавы солей, как то: нитрата калия, нитрита калия, нитрита натрия и/или нитрата натрия, легкоплавких металлов, как то: натрия, ртути, а также сплавов различных металлов, ионные жидкости (в которых, по крайней мере, один из противоположно заряженных ионов содержит, по меньшей мере, один атом углерода), но также и обычные жидкости, как,
25 например, воду или органические растворители с высокой температурой кипения (например, смеси Diphyl[®] и диметилфталата).

Обычно контактные трубы изготовлены из ферритной стали или из нержавеющей стали, а толщина их стенок часто составляет несколько миллиметров, например, 1-3
30 мм. По большей части внутренний диаметр труб составляет несколько сантиметров, например 10-50 мм, нередко 20-30 мм. В длину трубы в норме простираются на несколько метров (обычно длина контактной трубы находится в пределах 1-8 м, нередко 2-6 м, во многих случаях 2-4 м). С технической точки зрения целесообразно, чтобы количество контактных труб (рабочих труб), размещенных в емкости,
35 составляло, по меньшей мере, 1000, нередко, по меньшей мере, 3000 или 5000, а во многих случаях - по меньшей мере, 10000. Нередко количество контактных труб, размещенных в реакционной емкости, достигает 15000-30000 или до 40000. Кожухотрубные реакторы с количеством контактных труб, превышающим 50000, составляют скорее исключение. В пределах емкости контактные трубы обычно
40 распределены равномерно, причем распределение целесообразно выбирать так, чтобы расстояние между центральными осями ближайших друг к другу контактных труб (так называемое разделение контактных труб) составляло от 25 до 55, нередко от 35 до 45 мм (ср., например, европейскую заявку EP-B 468290).

45 Обычно, по меньшей мере, часть контактных труб (рабочие трубы) кожухотрубного реактора изготавливают в рамках возможностей производства одинаковыми, а с точки зрения техники применения целесообразно, чтобы одинаковы были все. Т.е. их внутренний диаметр, толщина стенки и длины труб должны быть
50 идентичны в рамках малых допусков (ср. международную заявку WO 03/059857).

Нередко подобные же требования предъявляют и к заполнению таких единообразных контактных труб формованными изделиями с каталитической активностью (ср., например, международную заявку WO 03/057653), чтобы обеспечить

беспрепятственную работу кожухотрубного реактора в оптимальном режиме. В частности, для обеспечения оптимального выхода и селективности реакций, проходящих в кожухотрубном реакторе, существенно, чтобы рабочие трубы реактора (предпочтительно все) были по возможности одинаково заполнены, т.е. 5 загружены твердым слоем катализатора.

Рабочие трубы обычно отличают от термотруб, что изложено, например, в европейской заявке EP-A 873783. В то время как рабочие трубы представляют собой те контактные трубы, в которых и проходит собственно подлежащая проведению 10 химическая реакция, термотрубы служат в первую очередь цели отслеживания и регулировки температуры реакции в контактных трубах. Для этого внутри термотруб (по центру, продольно) в дополнение к твердому слою катализатора обычно располагается термометрическая гильза (втулка), в которой находится только термометрический датчик. Количество термотруб в кожухотрубном реакторе обычно 15 значительно меньше, чем количество рабочих труб. Обычно количество термотруб не превышает 20.

В качестве примеров реакций частичного окисления органических соединений с гетерогенным катализом можно назвать преобразование пропена в акролеин и/или 20 акриловую кислоту (ср., например, немецкую заявку DE-A 2351151), преобразование трет-бутанола, изобутена, изобутана, изобутирового альдегида или метилового эфира трет-бутанола в метакролеин и/или метакриловую кислоту (ср., например, немецкую заявку DE-A 2526238, европейские заявки EP-A 92097, EP-A 58927, немецкие заявки DE-A 4132263, DE-A 4132684 и DE-A 4022212), преобразование акролеина в акриловую 25 кислоту, метакролеина - в метакриловую кислоту (ср., например, немецкую заявку DE-A 2526238), преобразование орто-ксилола 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., 30 например, немецкие заявки DE-A 2106796 и DE-A 1624921), 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, немецкую заявку DE-A 2025430), преобразование этилена в этиленоксид или пропилена - в пропиленоксид (ср., например, немецкие заявки DE-AS 1254137, DE-A 2159346, 35 европейскую заявку EP-A 372972, международную заявку WO 89/07101, немецкую заявку DE-A 4311), преобразование пропилена и/или акролеина в акрилонитрил (ср., например, немецкую заявку DE-A 2351151), преобразование изобутена и/или метакролеина в метакрилонитрил (т.е. в настоящем тексте понятие частичного 40 окисления включает в себя также и частичное аммоксидирование, т.е. частичное окисление в присутствии аммиака), окислительное дегидрирование углеводородов (ср., например, немецкую заявку DE-A 2351151), преобразование пропана в акрилонитрил или в акролеин и/или акриловую кислоту (ср., например, немецкую заявку DE-A 10131297, европейские заявки EP-A 1090684, EP-A 608838, немецкую заявку DE-A 10046672, европейскую заявку EP-A 529853, международную заявку WO 01/96270 и 45 немецкую заявку DE-A 1000228582) и т.д.

Активные массы катализаторов, подлежащих применению в экзотермическом частичном окислении органических соединений в газовой фазе с гетерогенным 50 катализом, обычно представляют собой, по меньшей мере, один мультиэлементный оксид, содержащий

- а) элементы Mo, Fe и Bi, или
- б) элементы Mo и V, или

с) элемент V, а также дополнительно Р и/или Sb, или системы, содержащие элементарное серебро на оксидном носителе.

Для создания твердого слоя катализатора в трубах кожухотрубного реактора (заполнения контактных труб твердым слоем катализатора) эти активные массы
5 применяют после формования в формованные изделия различной геометрической формы (так называемые геометрические формованные изделия с каталитической активностью). В качестве примеров таких формованных изделий определенной геометрической формы можно назвать шары, таблетки, полоски, кольца, спирали,
10 пирамиды, цилиндры, призмы, параллелепипеды, кубы и т.д.

При этом в простейшем случае формованное изделие определенной геометрической формы может состоять только из каталитически активной массы, которую при необходимости можно разбавить инертным материалом. Такие каталитически активные формованные изделия определенной геометрической формы обычно
15 называют сплошными катализаторами.

В случае сплошных катализаторов определенную геометрическую форму можно придавать, например, прессовкой каталитически активной порошковой массы (например, порошкообразной мультиэлементной оксидной активной массы) в
20 желательную форму (например, таблетированием, спеканием, экструзией или ленточным прессованием). При этом можно добавлять вспомогательные агенты формообразования. В качестве альтернативы можно прессовать с образованием желательной геометрической формы порошкообразную массу-предшественник, а полученные формованные изделия преобразовывать в каталитически активные
25 формованные изделия из мультиэлементных оксидов путем термической обработки (при необходимости - в атмосфере, содержащей молекулярный кислород, ср., например, патент США US 2005/0263926).

Разумеется, возможно также осуществлять формообразование, покрывая активной
30 массой формованное изделие определенной геометрической формы, изготовленное из материала, не обладающего каталитической активностью (инертного материала); такие изделия ниже называют "формованными изделиями-носителями" или кратко "изделиями-носителями". В качестве альтернативы можно также проводить покрытие массой-предшественником и осуществлять преобразование в активный катализатор
35 путем последующей термической обработки (при необходимости в атмосфере, содержащей молекулярный кислород). Простой способ покрытия состоит, например, в том, что поверхность инертного изделия-носителя увлажняют жидким связывающим агентом, а затем обеспечивают сцепление с увлажненной поверхностью
40 порошкообразной активной массы или порошкообразной массы-предшественника. Катализаторы, получаемые таким образом, называют оболочечными катализаторами.

Инертные изделия-носители, пригодные для многих процессов частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом, - это пористые или не имеющие пор оксиды алюминия, оксид кремния, диоксид тория, оксид циркония, карбид
45 кремния или силикаты, как, например, силикат магния или алюминия (например, Steatit C 220 производства фирмы CeramTec), но также и металлы, как, например, нержавеющая сталь или алюминий (ср., например, патент США US 2006/0205978).

Вместо того чтобы покрывать инертные ("инертный", как правило, означает, что
50 если реакцию газовой смеси в условиях реакции проводят через контактную трубу, засыпанную только инертными изделиями-носителями, то конверсия реагентов составляет не более 5% мол., в большинстве случаев - не более 2% мол.) изделия-носители порошкообразной активной массой или порошкообразной массой-

предшественником, во многих случаях изделия-носители можно пропитывать раствором каталитически активного вещества или раствором вещества-предшественника, а затем испарять растворитель, после чего при необходимости проводить химическое восстановление и/или химическую обработку (при необходимости - в атмосфере, содержащей молекулярный кислород). Формованные изделия с каталитической активностью определенной геометрической формы, получаемые таким образом, обычно называют катализаторами на носителях или пропитываемыми катализаторами.

Под наибольшим продольным размером L таких формованных изделий с каталитической активностью определенной геометрической формы (как и вообще формованных изделий определенной геометрической формы в настоящей публикации) подразумевают самый длинный отрезок прямой, соединяющий две точки, находящиеся на поверхности формованного изделия с каталитической активностью.

Он составляет (в том числе и в случае инертных формованных изделий определенной геометрической формы) большей частью 1-20 мм, часто 2-15 мм, а во многих случаях от 3 либо 4 до 10 либо же до 8 или до 6 мм. Кроме того, в случае колец толщина стенки обычно составляет от 0,5 до 6 мм, нередко от 1 до 4 или же до 3 или до 2 мм.

Не во всех случаях частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом на твердом слое катализатора, находящемся в трубах кожухотрубного реактора, твердый слой катализатора состоит из единообразной на протяжении данной контактной трубы засыпки из одного единственного сорта формованных изделий с каталитической активностью определенной геометрической формы. Гораздо чаще твердый слой катализатора может на всем протяжении контактной трубы состоять и из гомогенизированной смеси нескольких (т.е., по меньшей мере, двух) отличных друг от друга сортов S^i формованных изделий с каталитической активностью определенной геометрической формы или из формованных изделий с каталитической активностью определенной геометрической формы и инертных формованных изделий определенной геометрической формы (т.е. такая смесь может состоять, по меньшей мере, из двух отличных друг от друга сортов формованных изделий с каталитической активностью определенной геометрической формы, или из одного единственного сорта формованных изделий с каталитической активностью определенной геометрической формы и одного единственного сорта инертных формованных изделий определенной геометрической формы, или, по меньшей мере, из двух отличных друг от друга сортов формованных изделий с каталитической активностью и одного единственного сорта инертных формованных изделий определенной геометрической формы, или, по меньшей мере, из двух сортов отличных друг от друга формованных изделий с каталитической активностью определенной геометрической формы и, по меньшей мере, двух сортов отличных друг от друга инертных формованных изделий определенной геометрической формы). Возможные признаки, позволяющие отличить сорта S^i друг от друга - это геометрические характеристики, вид активной массы, вид материала-носителя и т.д. В качестве материалов для изготовления инертных формованных изделий можно применять те же материалы, которые уже были рекомендованы для инертных формованных изделий-носителей в случае оболочечных катализаторов и которые в основном не участвуют в процессе частичного окисления в газовой фазе. В принципе, все инертные формованные изделия-носители можно также использовать и как инертные формованные изделия определенной геометрической формы для разведения формованных изделий с каталитической активностью определенной геометрической формы в твердом слое

катализатора. Такое разбавление позволяет отрегулировать удельную объемную активность твердого слоя катализатора в соответствии с конкретным видом частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом.

5 При этом выражение "гомогенизированная смесь" означает, что были приняты меры, направленные на то, чтобы гомогенно перемешать друг с другом различные друг от друга сорта формованных изделий (либо же изделия различных максимальных продольных размеров в пределах одного сорта). В идеальном случае при гомогенном смешивании добиваются статистического усреднения по всему продольному участку, 10 причем в том числе и в отношении конкретного сорта.

Во многих случаях, однако, засыпка (заполнение) контактной трубы твердым слоем катализатора состоит и из нескольких продольных участков, отличных друг от друга и расположенных друг над другом (друг за другом); их именуют (продольными) 15 участками твердого слоя катализатора или участками катализаторной засыпки. При этом каждый отдельный участок может быть организован по длине так, как это уже было изложено в отношении контактной трубы, единообразно загруженной по всей своей длине. При переходе от одного участка засыпки, единообразного как таковой, к следующему единообразному как таковому участку засыпки состав засыпки меняется 20 скачкообразно. Таким образом, вдоль конкретной контактной трубы формируют засыпки твердого слоя катализатора, имеющие гетерогенную структуру. Используют также понятие структурированного заполнения (структурированной засыпки) контактных труб. В начале (при взгляде в направлении потока реакционного газа, протекающего по контактной трубе) и/или в конце контактной трубы твердый слой 25 катализатора нередко завершают засыпкой, состоящей только из инертных формованных изделий определенной геометрической формы.

Примеры таких структурированных засыпок контактных труб описаны в числе прочего в таких публикациях, как патент США US 2006/0161019, европейских заявках 30 EP-A 979813, EP-A 090744, EP-A 456837, EP-A 1106598, патентах США US 5,198,581 и US 4,203,903.

Как правило, засыпка контактной трубы структурированным твердым слоем катализатора организована так, что удельная объемная активность твердого слоя катализатора возрастает в направлении потока через этот слой. Считают, что 35 удельная объемная активность единообразного как такового продольного участка засыпки твердого слоя катализатора в контактной трубе возрастает тогда, когда в случае сплошной засыпки контактной трубы, выполненной так же, как и на соответствующем продольном участке контактной трубы, получают повышенную 40 конверсию исходных компонентов (относительно однократного прохождения реакционной смеси по контактной трубе) при в остальном идентичных условиях реакции (т.е. при идентичном составе реакционной газовой смеси, идентичной нагрузке засыпки твердого слоя катализатора реакционной газовой смесью, а также при идентичной температуре теплоносителя на входе и идентичных условиях его 45 течения).

Под «нагрузкой твердого слоя катализатора, катализирующего этап реакции, реакционным газом или компонентом реакционного газа» при этом подразумевают количество реакционного газа в нормолитрах (=NI; объем в литрах, который 50 соответствующее количество реакционного газа или компонента реакционного газа занимало бы при нормальных условиях, т.е. при 25°C и 1 бар), которое за один час проходит через один литр твердого слоя катализатора. При этом участки засыпки, состоящие только из инертного материала, не учитывают.

В соответствии с теорией нынешнего уровня техники, при частичном окислении органического соединения в газовой фазе с гетерогенным катализом геометрические параметры одного сорта формованных изделий с каталитической активностью определенной геометрической формы или одного сорта инертных формованных изделий, применяемых для засыпки продольного участка контактной трубы единообразным твердым слоем катализатора, должны быть по возможности единообразны в рамках конкретного сорта (ср. патент США US 2006/0205978 и международную заявку WO 2005/113123).

Собственные исследования, однако, показали, что определенным образом заданное разнообразие вышеуказанных параметров благоприятно влияет на селективность формирования конечного продукта.

Следовательно, настоящее изобретение предлагает способ засыпки продольного участка контактной трубы единообразной частью твердого слоя катализатора, активная масса которого представляет собой, по меньшей мере, один мультиэлементный оксид, который содержит

- a) элементы Mo, Fe и V, или
- b) элементы Mo и V, или
- c) элемент V, а также дополнительно P и/или Sb,

или активная масса которого содержит элементарное серебро на оксидном изделии-носителе, и который состоит из одного единственного (предпочтительно гомогенизированного как таковой, т.е. предпочтительно со статистическим распределением) сорта S^i , или из гомогенизированной смеси нескольких отличных друг от друга сортов S^i формованных изделий с каталитической активностью определенной геометрической формы или формованных изделий с каталитической активностью и инертных формованных изделий определенной геометрической формы, причем медиана максимальных продольных размеров L_s^i изделий определенной геометрической формы сорта S^i характеризуется значением D_s^i , и данный способ отличается тем, что, по меньшей мере, в пределах одного сорта S^i формованных изделий определенной геометрической формы выполняется следующий комплекс условий M, что

от 40 до 70% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_s^i , для которого справедливо неравенство $0,98 \cdot D_s^i \leq L_s^i \leq 1,02 \cdot D_s^i$,

по меньшей мере, 10% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_s^i , для которого справедливо неравенство $0,94 \cdot D_s^i \leq L_s^i < 0,98 \cdot D_s^i$,

по меньшей мере, 10% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_s^i , для которого справедливо неравенство $1,02 \cdot D_s^i < L_s^i \leq 1,10 \cdot D_s^i$,

менее 5% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_s^i , для которого справедливо неравенство $0,94 \cdot D_s^i > L_s^i$, и

менее 5% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_s^i , для

которого справедливо неравенство $1,10 \cdot D_s^i < L_s^i$.

Согласно изобретению предпочтительно, чтобы менее 3% общего количества формованных изделий, принадлежащих к S^i , имели максимальный продольный размер L_s^i , для которого справедливо неравенство $0,94 \cdot D_s^i > L_s^i$.

Сверх того, согласно изобретению предпочтительно, чтобы менее 3% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имели максимальный продольный размер L_s^i , для которого справедливо неравенство $1,10 \cdot D_s^i < L_s^i$.

Согласно изобретению крайне предпочтительно, чтобы менее 1% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имели максимальный продольный размер L_s^i , для которого справедливо неравенство $0,94 \cdot D_s^i > L_s^i$.

Сверх того, согласно изобретению крайне предпочтительно, чтобы менее 1% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имели максимальный продольный размер L_s^i , для которого справедливо неравенство $1,10 \cdot D_s^i < L_s^i$.

Целесообразно, чтобы вышеуказанные условия (комплексы условий) были выполнены для большинства, а особо целесообразно - для всех различных сортов S^i в пределах участка твердого слоя катализатора.

Особо благоприятно, если способ согласно изобретению отличается тем, что, по меньшей мере, в пределах одного сорта S^i формованных изделий определенной геометрической формы участка твердого слоя катализатора справедлив комплекс условий M^* , что

от 50 до 60% (предпочтительно 55%) общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_s^i , для которого справедливо неравенство

$$0,98 \cdot D_s^i \leq L_s^i \leq 1,02 \cdot D_s^i,$$

по меньшей мере, 15% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_s^i , для которого справедливо неравенство $0,94 \cdot D_s^i \leq L_s^i < 0,98 \cdot D_s^i$,

по меньшей мере, 15% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_s^i , для которого справедливо неравенство $1,02 \cdot D_s^i < L_s^i \leq 1,10 \cdot D_s^i$,

менее 5% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_s^i , для которого справедливо неравенство $0,94 \cdot D_s^i > L_s^i$, и

менее 5% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_s^i , для которого справедливо неравенство $1,10 \cdot D_s^i < L_s^i$.

Согласно изобретению предпочтительно, чтобы в вышеуказанной схеме менее 3%

общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имели максимальный продольный размер L_s^i , для которого справедливо неравенство $0,94 \cdot D_s^i > L_s^i$.

5 Сверх того, согласно изобретению предпочтительно, чтобы в вышеуказанной схеме менее 3% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имели максимальный продольный размер L_s^i , для
10 которого справедливо неравенство $1,10 \cdot D_s^i < L_s^i$.

Согласно изобретению крайне предпочтительно, чтобы в вышеуказанной схеме менее 1% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имели максимальный продольный размер L_s^i , для
15 которого справедливо неравенство $0,94 \cdot D_s^i > L_s^i$.

Сверх того, согласно изобретению целесообразно, чтобы в вышеуказанной схеме менее 1% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имели максимальный продольный размер L_s^i , для
20 которого справедливо неравенство $1,10 \cdot D_s^i < L_s^i$.

Целесообразно, чтобы вышеуказанные условия схемы (комплексы условий) были выполнены для большинства, а особо целесообразно - для всех различных сортов S^i в пределах участка твердого слоя катализатора.

25 Крайне благоприятно, если способ согласно изобретению отличается тем, что, по меньшей мере, в пределах одного сорта S^i формованных изделий определенной геометрической формы участка твердого слоя катализатора справедлив комплекс условий M^{**} , гласящий, что

30 от 50 до 60% (предпочтительно 55%) общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_s^i , для которого справедливо неравенство

$$0,98 \cdot D_s^i \leq L_s^i \leq 1,02 \cdot D_s^i,$$

35 по меньшей мере, 20% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_s^i , для которого справедливо неравенство $0,94 \cdot D_s^i \leq L_s^i < 0,98 \cdot D_s^i$,

40 по меньшей мере, 20% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_s^i , для которого справедливо неравенство $1,02 \cdot D_s^i < L_s^i \leq 1,10 \cdot D_s^i$,

45 менее 5% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_s^i , для которого справедливо неравенство $0,94 \cdot D_s^i > L_s^i$, и

50 менее 5% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_s^i , для которого справедливо неравенство $1,10 \cdot D_s^i < L_s^i$.

Согласно изобретению предпочтительно, чтобы в вышеуказанной схеме менее 3% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы,

принадлежащих к S^i , имели максимальный продольный размер L_s^i , для которого справедливо неравенство $0,94 \cdot D_s^i > L_s^i$.

5 Сверх того, согласно изобретению выгодно, чтобы в вышеуказанной схеме менее 3% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имели максимальный продольный размер L_s^i , для которого справедливо неравенство $1,10 \cdot D_s^i < L_s^i$.

10 Согласно изобретению крайне предпочтительно, чтобы в вышеуказанной схеме менее 1% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имели максимальный продольный размер L_s^i , для которого справедливо неравенство $0,94 \cdot D_s^i > L_s^i$.

15 Сверх того, согласно изобретению целесообразно, чтобы в вышеуказанной схеме менее 1% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имели максимальный продольный размер L_s^i , для которого справедливо неравенство $1,10 \cdot D_s^i < L_s^i$.

20 Целесообразно, чтобы вышеуказанные условия схемы (комплексы условий) были выполнены для большинства, а особо целесообразно - в каждом случае для всех различных сортов S^i в пределах участка твердого слоя катализатора.

25 Кроме того, для всех приведенных в настоящем тексте схем особо целесообразно, чтобы ни одно из принадлежащих к S^i формованных изделий определенной геометрической формы не было максимального продольного размера L_s^i , для которого справедливо неравенство $0,94 \cdot D_s^i > L_s^i$.

30 Также для всех приведенных в настоящем тексте схем еще особо целесообразно, чтобы ни одно из принадлежащих к S^i формованных изделий определенной геометрической формы не было максимального продольного размера L_s^i , для которого справедливо неравенство $1,10 \cdot D_s^i > L_s^i$.

35 При этом медиану D_s^i максимальных продольных размеров L_s^i формованных изделий определенной геометрической формы одного сорта S^i определяют так, что 50% всех максимальных продольных размеров L_s^i формованных изделий определенной геометрической формы сорта S^i меньше или равны D_s^i (причем медиану, если иное не указано в настоящей публикации специально, всегда следует вычислять по конкретным формованным изделиям, находящимся в единообразно засыпанном продольном участке контактной трубы).

45 В принципе, при реализации способа согласно изобретению единообразно засыпанный продольный участок контактной трубы может простираться на всю длину контактной трубы.

50 Разумеется, весь твердый слой катализатора, находящийся в контактной трубе, может, однако, также состоять и из нескольких отличных друг от друга (а в пределах участка в каждом случае единообразных) участков засыпки твердого слоя катализатора (продольных участков). В этом случае целесообразно применять способ согласно изобретению к большинству, а особо целесообразно - ко всем различным участкам твердого слоя катализатора.

Если в состав твердого слоя катализатора в контактной трубе входят также продольные участки, которые состоят исключительно из инертных формованных изделий определенной геометрической формы, то целесообразно применять способ работы согласно изобретению также и к таким инертным участкам (приводить и их в соответствии с комплексами условий согласно изобретению). Применение способа работы согласно изобретению к таким инертным участкам, однако, имеет меньшее значение, чем в случае участков, обладающих каталитической активностью (последние в любом случае содержат формованные изделия с каталитической активностью определенной геометрической формы).

Инертные участки можно использовать, например, для того, чтобы обеспечить пространственное разделение участков, обладающих каталитической активностью, в пределах контактной трубы.

В простейшем случае, который одновременно предпочтителен с точки зрения техники применения, участки (продольные) твердого слоя катализатора в контактной трубе, отличающиеся друг от друга, но единообразные в пределах каждого участка (в особенности обладающие каталитической активностью), могут отличаться друг от друга только тем (по меньшей мере, если они катализируют один и тот же этап реакции), что один единственный сорт формованных изделий с каталитической активностью определенной геометрической формы, имеющих активную массу, в различной степени разбавляют (в гомогенизированной форме) одним и тем же сортом инертных формованных изделий определенной геометрической формы (в простейшем случае они, как уже сказано выше, могут представлять собой инертные изделия-носители; возможно, однако, также, что это инертные формованные изделия, состоящие из металла, например из нержавеющей стали). Целесообразно, чтобы все катализирующие один и тот же этап реакции участки (продольные) твердого слоя катализатора контактной трубы, засыпанной твердым слоем катализатора для частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом, отличались друг от друга исключительно вышеописанным образом (при этом продольный участок твердого слоя катализатора, загруженный только одним сортом формованных изделий с каталитической активностью определенной геометрической формы, и продольный участок твердого слоя катализатора, загруженный только одним сортом инертных формованных изделий определенной геометрической формы, представляют собой два предельных варианта разбавления). Чистые инертные засыпки могут, однако, состоять из отдельного сорта инертных формованных изделий.

В принципе, в рамках вышеописанного сорт инертных формованных изделий разбавления (инертных формованных изделий) может иметь как те же самые (это предпочтительно) геометрические параметры, что и сорт каталитически активных формованных изделий, так и отличные от него.

Если отдельный участок твердого слоя катализатора согласно изобретению состоит из смеси (гомогенизированной) только одного сорта каталитически активных формованных изделий определенной геометрической формы и только одного сорта инертных формованных изделий определенной геометрической формы, то согласно изобретению целесообразно (особенно в случае одинаковых геометрических параметров обоих сортов формованных изделий), чтобы медиана D_{Kat} максимальных продольных размеров сорта каталитически активных формованных изделий и медиана D_{Inert} максимальных продольных размеров сорта инертных формованных изделий (рассчитанные на участке твердого слоя катализатора) имели близкие значения. При этом с точки зрения техники применения целесообразно, чтобы было

справедливо условие $0,90 \leq D_{\text{Kat}}/D_{\text{Inert}} \leq 1,10$. При этом с точки зрения техники применения крайне целесообразно, чтобы соотношение обеих медиан удовлетворяло условию $0,95 \leq D_{\text{Kat}}/D_{\text{Inert}} \leq 1,05$. Лучше всего, когда справедливы условия $0,98 \leq D_{\text{Kat}}/D_{\text{Inert}} \leq 1,02$, либо же $D_{\text{Kat}}/D_{\text{Inert}} = 1$. Ниже отношение $D_{\text{Kat}}/D_{\text{Inert}}$ сокращенно обозначено как V.

Если все каталитически активные участки (продольные) твердого слоя катализатора в засыпке контактной трубы состоят из различных степеней разбавления (гомогенизированных смесей) только одного сорта каталитически активных формованных изделий определенной геометрической формы с одним лишь сортом инертных формованных изделий определенной геометрической формы (по меньшей мере, если они катализируют один и тот же этап реакции), то с точки зрения техники применения целесообразно, чтобы вышеупомянутые соотношения были справедливы для каждого отдельного каталитически активного (продольного) участка твердого слоя катализатора, имеющего такое разбавление (при этом предпочтительно, чтобы оба сорта формованных изделий имели одинаковые геометрические параметры).

С точки зрения техники применения крайне целесообразно (в особенности тогда, когда оба сорта формованных изделий имеют одинаковые геометрические параметры), чтобы соотношение медиан находилось в одном из вышеупомянутых диапазонов, если медиану рассчитывают по всему каталитически активному твердому слою катализатора (или по всем участкам (продольным) твердого слоя катализатора, катализирующим один и тот же этап реакции), находящемуся в контактной трубе; еще лучше, чтобы соотношение медиан находилось в одном из вышеупомянутых диапазонов, если в расчет медианы по всему твердому слою, находящемуся в контактной трубе, вовлекают и чистую инертную засыпку.

Располагая друг за другом такие участки (продольные) твердого слоя катализатора, имеющие различную степень разбавления и образованные из одного только сорта инертных формованных изделий определенной геометрической формы и одного сорта каталитически активных формованных изделий определенной геометрической формы, можно формировать вдоль контактной трубы профили (структуры) разбавления различного рода, подобранные в каждом случае соответственно конкретным потребностям подлежащего исполнению частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом, причем с точки зрения техники применения целесообразно, чтобы оба сорта формованных изделий имели одинаковые геометрические параметры. Во многих случаях структуру разбавления выбирают так, чтобы в направлении потока реакционной газовой смеси степень разбавления снижалась (т.е. удельная объемная активность возрастает в направлении потока; там, где концентрация реагентов высока, удельная объемная активность низка, и наоборот). При необходимости можно выбрать и противоположный или вообще совершенно другой профиль разбавления (структурирование активности).

Как уже указано, предпочтительно, когда все каталитически активные (они во всяком случае содержат формованные изделия с каталитической активностью определенной геометрической формы) участки (продольные) твердого слоя катализатора в засыпке контактной трубы (по меньшей мере в той степени, в которой они катализируют один и тот же этап реакции) состоят из различных степеней разбавления (гомогенизированных смесей) только одного сорта формованных изделий с каталитической активностью определенной геометрической формы с одним лишь сортом инертных формованных изделий определенной геометрической формы

(включая степень разведения "0"; такой каталитически активный участок (продольный) твердого слоя катализатора состоит исключительно из одного сорта формованных изделий с каталитической активностью определенной геометрической формы).

5 Если сверх того сорт формованных изделий с каталитической активностью и сорт инертных формованных изделий, что целесообразно, обладают одинаковыми геометрическими параметрами, и если общая медиана $D_{\text{Kat}}^{\text{Inert}}$ рассчитана по всем (по их
10 общему количеству G) максимальным продольным размерам L_{Kat} и L_{Inert} формованных изделий с каталитической активностью определенной геометрической формы и инертных формованных изделий определенной геометрической формы, находящихся в этой совокупности участков (продольных) твердого слоя катализатора, то согласно изобретению целесообразно, чтобы выполнялся комплекс
15 условий M^G , гласящий, что

40-70 (предпочтительно от 50 до 60) % общего количества G каталитически активных формованных изделий определенной геометрической формы и инертных формованных изделий определенной геометрической формы имеют максимальный продольный размер $L_{\text{Kat,Inert}}$ для которого выполняется неравенство

$$20 \quad 0,98 \cdot D_{\text{Kat}}^{\text{Inert}} \leq L_{\text{Kat,Inert}} \leq 1,02 \cdot D_{\text{Kat}}^{\text{Inert}},$$

по меньшей мере, 10 (предпочтительно от 15 до 20) % общего количества G имеют максимальный продольный размер $L_{\text{Kat,Inert}}$ для которого выполняется неравенство

$$25 \quad 0,94 \cdot D_{\text{Kat}}^{\text{Inert}} \leq L_{\text{Kat,Inert}} < 0,98 \cdot D_{\text{Kat}}^{\text{Inert}},$$

по меньшей мере, 10 (предпочтительно от 15 до 20) % общего количества G имеют максимальный продольный размер $L_{\text{Kat,Inert}}$ для которого выполняется неравенство
30 $1,02 \cdot D_{\text{Kat}}^{\text{Inert}} < L_{\text{Kat,Inert}} \leq 1,10 \cdot D_{\text{Kat}}^{\text{Inert}},$

менее 5 (предпочтительно менее 3, или 1, или 0) % общего количества G имеют максимальный продольный размер $L_{\text{Kat,Inert}}$ для которого выполняется неравенство
35 $0,94 \cdot D_{\text{Kat}}^{\text{Inert}} > L_{\text{Kat,Inert}},$ и

менее 5 (предпочтительно менее 3, или 1, или 0) % общего количества G имеют максимальный продольный размер $L_{\text{Kat,Inert}}$ для которого выполняется неравенство
40 $1,10 \cdot D_{\text{Kat}}^{\text{Inert}} < L_{\text{Kat,Inert}}.$

Достаточно выгодно, однако, если комплекс условий M^G выполняется только в пределах единообразного участка (продольного) твердого слоя катализатора или по
45 меньшей мере при расчете по большинству участков (продольных) твердого слоя катализатора.

Обычно участки (продольные) твердого слоя катализатора, катализирующие один и тот же этап реакции, следуют в контактной трубе непосредственно друг за другом в направлении потока по твердому слою катализатора.

45 Если в контактной трубе катализируют более одного (в большинстве случаев в одной контактной трубе катализируют только один этап реакции) этапа реакции (например, сначала этап преобразования пропилена в акролеин, а после этого в направлении потока - этап преобразования акролеина в акриловую кислоту), то
50 твердый слой катализатора, как правило, состоит из количества вышеупомянутых последовательностей участков (продольных) твердого слоя катализатора, которое соответствует количеству этапов реакции. Если такая последовательность участков (продольных) твердого слоя катализатора начинается или заканчивается участком

твердого слоя, состоящим из инертных формованных изделий, то согласно изобретению целесообразно, чтобы эти инертные формованные изделия были того же сорта, что и применяемые в следующей или предыдущей последовательности участков (продольных) твердого слоя катализатора. Кроме того, согласно изобретению целесообразно, чтобы вышеупомянутая совокупность соотношений (вышеуказанные комплексы условий M^G) выполнялись и в тех случаях, когда в расчет принимают такие участки твердого слоя, состоящие только из инертных формованных изделий.

Для изготовления некоторого сорта S^i формованных изделий оболочечного катализатора (формованных изделий из катализатора на носителях) определенной геометрической формы, удовлетворяющего профилю требований согласно изобретению, как правило, используют сорт формованных изделий-носителей определенной геометрической формы, который (при рассмотрении как сорта инертных формованных изделий определенной геометрической формы) уже как таковой удовлетворяет профилю требований согласно изобретению, и единообразным способом покрывают (или пропитывают) изделия тонкодисперсной активной массой или тонкодисперсной массой-предшественником, применяя методы, известные на нынешнем уровне техники. Для этих целей можно, например, применять метод покрытия, описанный в патенте США US 2006/0205978. В качестве альтернативы можно применить способ покрытия, описанный в европейской заявке EP-A 714700.

Для создания сорта формованных изделий-носителей определенной геометрической формы, который удовлетворяет профилю требований согласно изобретению в отношении своих максимальных продольных размеров, проще всего использовать сорт формованных изделий-носителей определенной геометрической формы, для которого справедливо соотношение В между медианой его максимальных продольных размеров D_s^* и соответствующих максимальных продольных размеров L_s^*

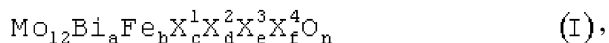
$$0,99 \cdot D_s^* \leq L_s^* \leq 1,01 \cdot D_s^* \quad (B)$$

Затем сорта формованных изделий-носителей, отличающиеся друг от друга требуемым образом, можно гомогенным образом смешать друг с другом (гомогенизировать) в необходимых количественных соотношениях. Подобным же образом получают пригодные согласно изобретению сорта S^i инертных формованных изделий определенной геометрической формы.

Для создания сорта S^i формованных изделий сплошного катализатора определенной геометрической формы, который удовлетворяет профилю требований согласно изобретению, можно действовать сходным же образом. Т.е., в соответствии со способом работы, опубликованным в патенте США US 2005/0263926, изготавливают сорта формованных изделий сплошного катализатора (либо же подлежащие дальнейшему кальцинированию (подлежащие термической обработке) сорта формованных изделий из предшественника сплошного катализатора), которые удовлетворяют условию В. Путем соответствующего смешивания (гомогенизирующего) таких отличающихся друг от друга сортов затем можно создать сорта S^i , необходимые согласно изобретению.

Все изложенное в настоящем тексте справедливо в особенности тогда, когда как сорта формованных изделий катализатора, так и сорта инертных формованных изделий представляют собой кольца или шары.

Это особо справедливо тогда, когда активная масса таких колец катализатора представляет собой мультиэлементный оксид общей формулы I,



где

X^1 = никель и/или кобальт,

5 X^2 = таллий, щелочной металл и/или щелочноземельный металл,

X^3 = цинк, фосфор, мышьяк, бор, сурьма, олово, церий, свинец, ванадий, хром и/или вольфрам,

X^4 = кремний, алюминий, титан и/или цирконий,

10 a = от 0,2 до 5,

b = от 0,01 до 5,

c = от 0 до 10,

d = от 0 до 2,

e = от 0 до 8,

15 f = 0-10 и

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

(Вышеуказанные мультиэлементные оксиды I можно, разумеется, применять в качестве активной массы для всех других возможных видов формованных изделий с каталитической активностью.)

Изготовление соответствующих сплошных, а также колец оболочечных катализаторов (или же шаров) описано, например, в международных заявках WO 02/30569, WO 2005/030393, в раскрытии исследования RD 2005-497012, в немецкой заявке DE-A 102007005602, а также в немецкой заявке DE-A 102007004961. В вышеупомянутых публикациях такие кольцевидные катализаторы, активную массу которых представляет собой мультиэлементный оксид I (а также вообще катализаторы с мультиэлементным оксидом I в качестве активной массы), 30 рекомендованы в особенности для частичного окисления (с гетерогенным катализом) пропилена до акролеина либо же акролеина и акриловой кислоты, а также изобутена до метакролеина. Геометрические параметры колец, рекомендованные при этом в указанных публикациях, в смысле настоящего изобретения следует рассматривать как медианные геометрические параметры колец сорта кольцевидных формованных 35 изделий с каталитической активностью. Т.е. медианное значение внутреннего диаметра кольца, медианное значение внешнего диаметра кольца и медианное значение длины кольца сорта S^i формованных изделий с каталитической активностью кольцевидной формы, подлежащих применению согласно изобретению, могут в 40 каждом случае обладать приведенными в вышеуказанных публикациях размерами.

Медианные значения наружного диаметра этих колец могут составлять, например, 2-10 мм, или 2-8 мм, либо же 4-8 мм (то же самое справедливо для геометрической формы шаров).

Медианные значения длины этих колец также могут составлять, например, 2-10 мм, 45 или 2-8 мм, либо же 4-8 мм. Целесообразно, чтобы медианное значение толщины стенок таких колец составляло, как правило, 1-3 мм.

Медианное значение конкретного размера кольца (это справедливо также и в случае любых других приведенных в настоящей публикации геометрических 50 параметров кольцевидной формы либо же других геометрических форм (например, шаров) сорта S^i формованных изделий с каталитической активностью в отношении медианы конкретного размера и отдельных значений этих размеров, из которых формируют их медиану) при этом может находиться в таком же отношении к

отдельным значениям этих размеров, из которых оно образуется, как и L_3^1 у D_3^1

согласно настоящему изобретению.

Если в настоящей публикации речь идет об одинаковых геометрических параметрах различных сортов формованных изделий, то подразумевается, что различные сорта формованных изделий имеют в основном одинаковые медианные геометрические параметры. Т.е. медианы соответствующих друг другу отдельных геометрических размеров формованных изделий отличаются друг от друга, касательно средних арифметических значений обеих медиан, менее чем на 10%, предпочтительно менее чем на 5%. При этом, в принципе, отдельные размеры медианных геометрических параметров могут иметь значения, рекомендованные на нынешнем уровне техники для соответствующего размера конкретной геометрической формы.

Например, особо предпочтительные медианные геометрические параметры кольца для формованных изделий сплошного катализатора из мультиметаллического оксида (I) - это 5 мм наружного диаметра $A \times 3$ мм длины $L \times 2$ мм внутреннего диаметра I (которые уже рекомендованы на нынешнем уровне техники как предпочтительные конкретные геометрические параметры).

Прочие целесообразные медианные геометрические параметры $A \times L \times I$ для колец сплошного катализатора из мультиметаллического оксида (I) - это значения 5 мм \times 2 мм \times 2 мм, или 5 мм \times 3 мм \times 3 мм, или 5,5 мм \times 3 мм \times 3,5 мм, или 6 мм \times 3 мм \times 4 мм, или 6,5 мм \times 3 мм \times 4,5 мм, или 7 мм \times 3 мм \times 5 мм, или 7 мм \times 7 мм \times 3 мм, или 7 мм \times 7 мм \times 4 мм.

Сплошные кольцевидные катализаторы на основе мультиметаллических оксидов (I), имеющие любые из указанных медианных геометрических параметров, можно использовать, например, как для каталитического частичного окисления в газовой фазе пропилена до акролеина, так и для каталитического частичного окисления в газовой фазе изобутена или трет-бутанола или метилового эфира трет-бутанола до метакролеина.

В отношении активных масс со стехиометрическими показателями общей формулы 1 целесообразно, чтобы стехиометрический коэффициент b составлял предпочтительно 2-4, стехиометрический коэффициент c - предпочтительно 3-10, стехиометрический коэффициент d - предпочтительно 0,02-2, стехиометрический коэффициент e - предпочтительно 0-5, а для стехиометрического коэффициента f целесообразно 0,5 или 1-10. Особо предпочтительно, чтобы все вышеупомянутые стехиометрические коэффициенты одновременно располагались в указанных предпочтительных диапазонах.

Кроме того, X^1 - это предпочтительно кобальт, X^2 - предпочтительно K, Cs и/или Sr, особо предпочтительно K, X^3 представляет собой предпочтительно вольфрам, цинк и/или фосфор и X^4 предпочтительно представляет собой Si. Особо предпочтительно, чтобы переменные X^1 - X^4 одновременно имели вышеуказанные значения.

Сказанное относительно медианных геометрических параметров формованных изделий с каталитической активностью соответствующим образом справедливо и в отношении инертных формованных изделий. Предпочтительно, чтобы инертные формованные изделия были изготовлены из стеатита Steatit C 220 производства фирмы CeramTec.

С точки зрения техники применения кольцевидные (шаровидные) формованные изделия с каталитической активностью целесообразно, в целях структурирования

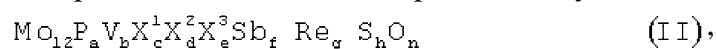
активности засыпки контактной трубы твердым слоем катализатора, разбавлять кольцевидными (шаровидными) инертными формованными изделиями. При этом предпочтительно, чтобы кольцевидные инертные формованные изделия обладали теми же медианными геометрическими параметрами, что и кольцевидные формованные изделия с каталитической активностью (это утверждение касается и геометрических параметров шаровидных изделий).

Для частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом, имеющего целью синтез акролеина или метакролеина, катализаторную засыпку контактной трубы вышеописанными кольцевидными формованными изделиями предпочтительно либо выполнять единообразной по всей длине контактной трубы, с одним лишь сортом S^i колец сплошного катализатора согласно изобретению, либо же структурировать ее следующим образом.

На входе контактной трубы (в направлении потока реакционного газа) 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 каталитически активной засыпки в контактной трубе, располагается гомогенизированная смесь из одного сорта S^i вышеуказанных кольцевидных сплошных катализаторов и одного лишь сорта S^j кольцевидных инертных формованных изделий (причем целесообразно, чтобы и те, и другие кольца имели в основном одинаковые геометрические параметры), причем массовая 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% мас., или 10-40% мас., или 20-40% мас., или 25 до 35% мас. Целесообразно, чтобы следом за этим первым участком засыпки вплоть до конца протяженности засыпки твердого слоя катализатора (т.е., например, на промежутке от 1,00 до 3,00 м, или от 1,00 до 2,70 м, предпочтительно от 1,40 до 3,00 м или 2,00-3,00 м) либо засыпка только одного сорта S^i кольцевидных сплошных катализаторов, разбавленная в меньшей мере (чем на первом участке), с одним лишь сортом S^j кольцевидных инертных формованных изделий, либо же, что крайне предпочтительно, сплошная (неразбавленная) засыпка тем же сортом S^i кольцевидных сплошных катализаторов. Разумеется, для всей длины контактной трубы можно выбрать и единообразную степень разбавления. Подобным же образом формируют твердый слой катализатора и в случае шаровидной геометрической формы.

В остальном частичное окисление пропилена до акролеина или изобутена до метакролеина в газовой фазе с гетерогенным катализом в кожухотрубном реакторе с одной или несколькими температурными зонами можно проводить так, как это описано на нынешнем техническом уровне (ср., например, международную заявку WO 2005/03093, немецкие заявки DE-A 102007005602 и DE-A 102004025445, а также описанный в этих публикациях технический уровень).

В качестве активной массы для каталитически активных формованных изделий определенной геометрической формы засыпки контактной трубы согласно изобретению можно также применять мультиэлементные оксиды с общей формулой II,



где

X^1 = калий, рубидий и/или цезий,

X^2 = медь и/или серебро,

X^3 = церий, бор, цирконий, марганец и/или висмут,

a = от 0,5 до 3,

b = от 0,01 до 3,

c = от 0,2 до 3,

d = от 0,01 до 2,

e = от 0 до 2,

f = от 0,01 до 2,

g = от 0 до 1,

h = 0,001-0,5 и

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

Особо выгодно применение таких каталитически активных формованных изделий определенной геометрической формы для частичного окисления метакролеина до метакриловой кислоты в газовой фазе с гетерогенным катализом.

Предпочтительно, чтобы вышеупомянутые каталитически активные формованные изделия также представляли собой кольцевидные сплошные катализаторы, которые получают способом, описанным в европейской заявке EP-A467144. При этом в особенности имеет смысл применять в качестве медианных геометрических параметров конкретные размеры, рекомендованные в европейской заявке EP-A 467144, а также для мультиэлементных оксидов I в настоящем тексте.

Предпочтительные медианные геометрические параметры колец - это таковые с $A \times L \times I = 7 \text{ мм} \times 7 \text{ мм} \times 3 \text{ мм}$ (ср. также немецкую заявку DE-A 102007005602).

Структурированное разбавление кольцевидными инертными формованными изделиями можно осуществлять, например, так, как это описано для варианта частичного окисления пропилена до акролеина с гетерогенным катализом. В остальном можно применять условия процесса частичного окисления, описанные в европейской заявке EP-A467144, а также в немецкой заявке DE-A 102007005602. Для частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом углеводородов, имеющих, по меньшей мере, четыре атома углерода (в особенности н-бутана, н-бутена и/или бензола) с образованием ангидрида малеиновой кислоты целесообразно применять мультиэлементные оксидные активные массы общей формулы III,



в которой переменные имеют следующие значения:

X^1 = Mo, Bi, Co, Ni, Si, Zn, Hf, Zr, Ti, Cr, Mn, Cu, V, Sn и/или Nb,

X^2 = K, Na, Rb, Cs и/или Tl,

b = от 0,9 до 1,5,

c = от 0 до 0,1,

d = от 0 до 0,1,

e = от 0 до 0,1 и

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

для подлежащих применению согласно изобретению формованных каталитически активных изделий.

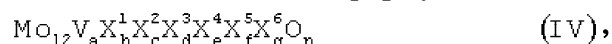
Целесообразно, чтобы эти каталитически активные формованные изделия также представляли собой кольцевидные сплошные катализаторы, которые получают способом, описанным, например, в международных заявках WO 03/078310, WO 01/68245, а также немецких заявках DE-A 102005035978 и DE-A 102007005602. При этом

в особенности имеет смысл применять в качестве медианных геометрических параметров конкретные размеры, рекомендованные в вышеуказанных публикациях, а также для мультиэлементных оксидов I в настоящем тексте. Предпочтительные медианные геометрические параметры колец - это таковые с $A \times L \times I = 5 \text{ мм} \times 3,2 \text{ мм} \times 2,5 \text{ мм}$ (ср. также немецкую заявку DE-A 102007005602).

Структурированное разбавление кольцевидными инертными формованными изделиями можно осуществлять, например, так, как это описано для варианта частичного окисления пропилена до акролеина с гетерогенным катализом.

В остальном можно применять условия процесса частичного окисления, рекомендованные в международных заявках WO 03/078310, WO 01/68245, а также немецких заявках DE-A 102005035978 и DE-A 102007005602.

Для частичного окисления акролеина до акриловой кислоты в газовой фазе с гетерогенным катализом целесообразно применять мультиэлементные оксидные активные массы общей формулы IV,



в которой переменные имеют следующие значения:

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

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

$X^3 = \text{Sb и/или Bi,}$

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

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

$X^6 = \text{Si, Al, Ti и/или Zr,}$

$a = 1-6$

$b = \text{от } 0,2 \text{ до } 4,$

$c = \text{от } 0 \text{ до } 18, \text{ предпочтительно - от } 0,5 \text{ до } 18,$

$d = \text{от } 0 \text{ до } 40,$

$e = \text{от } 0 \text{ до } 2,$

$f = \text{от } 0 \text{ до } 4,$

$g = 0-40 \text{ и}$

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

для подлежащих применению согласно изобретению каталитически активных формованных изделий.

Целесообразно, чтобы эти каталитически активные формованные изделия представляли собой кольцевидные или шаровидные оболочечные катализаторы, получение которых возможно, например, в соответствии с немецкими заявками DE-A 102004025445, DE-A 10350822, DE-A 102007010422, заявкой США US 2006/0205978, а также европейской заявкой EP-A714700 и техническим уровнем, описанным в этих публикациях.

При этом в особенности имеет смысл применять в качестве медианных геометрических параметров кольцевидных или шаровидных изделий конкретные размеры, рекомендованные в вышеуказанных публикациях. Предпочтительные медианные геометрические параметры колец для формованных изделий-носителей - это таковые с $A \times L \times I = 7 \text{ мм} \times 3 \text{ мм} \times 4 \text{ мм}$.

Толщина оболочки из активной массы может составлять 10-1000 мкм, предпочтительно 50-500 мкм и особо предпочтительно 150-250 мкм. Целесообразны значения толщины оболочек форм исполнения, приведенных в качестве примеров в

европейской заявке EP-A 714700.

Для частичного окисления акролеина до акриловой кислоты в газовой фазе с гетерогенным катализом катализаторную засыпку контактной трубы предпочтительно либо выполнять единообразной по всей длине контактной трубы, с
5 одним лишь сортом S^i колец оболочечных катализаторов согласно изобретению, либо же структурировать ее следующим образом.

На входе контактной трубы (в направлении потока реакционного газа) на протяжении 10-60%, предпочтительно 10-50%, особо предпочтительно 20-40%, а
10 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 каталитически активной засыпки в контактной трубе, располагается гомогенизированная смесь из одного сорта S^i вышеуказанных кольцевидных оболочечных катализаторов и одного
15 лишь сорта S^j кольцевидных инертных формованных изделий (причем целесообразно, чтобы и те, и другие кольца имели в основном одинаковые геометрические параметры), причем массовая доля формованных изделий разбавления (как правило, значения плотности формованных изделий из катализирующего материала и формованных изделий разбавления различаются лишь незначительно) обычно
20 составляет от 5 до 40% мас., или 10-40% мас., или 20-40% мас., или 25 до 35% мас. Целесообразно, чтобы следом за этим первым участком засыпки вплоть до конца протяженности засыпки твердого слоя катализатора (т.е., например, на промежутке от 2,00 до 3,00 м, предпочтительно от 2,50 до 3,00 м) следовала либо засыпка только
25 одного сорта S^i кольцевидных сплошных катализаторов, разбавленная в меньшей мере (чем на первом участке) одним лишь сортом S^j кольцевидных инертных формованных изделий, либо же, что крайне предпочтительно, сплошная (неразбавленная) засыпка тем же сортом S^i кольцевидных оболочечных
30 катализаторов. Подобным же образом формируют твердый слой катализатора и в случае шаровидной геометрической формы оболочечных катализаторов.

В остальном частичное окисление акролеина до акриловой кислоты в газовой фазе с гетерогенным катализом в кожухотрубном реакторе с одной или несколькими температурными зонами можно проводить так, как это описано на нынешнем уровне
35 техники (ср., например, немецкие заявки DE-A 102004025445, DE-A 10350822, DE-A 102007010422, патент США US 2006/0205978, а также европейскую заявку EP-A 714700, а также описанный в этих публикациях уровень техники).

Мультиэлементный оксид, содержащий V и Sb (в особенности таковой, соответствующий заявкам США US-A 6,528,683, или US-A 6,586,361, или US-A
40 6,362,345), особо удобно применять для частичного окисления с гетерогенным катализом орто-ксилола и/или нафталина до ангидрида фталевой кислоты.

При этом предпочтительно применять вышеуказанные мультиэлементные оксиды в форме кольцевидных или шаровидных оболочечных катализаторов. В качестве
45 изделий-носителей при этом особо удобно применять таковые, по меньшей мере, на 80% мас. состоящие из диоксида титана. В качестве примеров следует назвать медианные геометрические параметры колец $A \times L \times I = 8 \text{ мм} \times 6 \text{ мм} \times 5 \text{ мм}$, или $8 \text{ мм} \times 6 \text{ мм} \times 4 \text{ мм}$, или $8 \text{ мм} \times 6 \text{ мм} \times 3 \text{ мм}$ и $7 \text{ мм} \times 7 \text{ мм} \times 4 \text{ мм}$.

Каталитически активные формованные изделия, активная масса которых содержит элементарное серебро на оксидном изделии-носителе, пригодны (в особенности как катализаторы на носителях), в частности, для частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом этилена до этиленоксида (ср. европейскую заявку EP-
50

А 496470).

Формованные изделия с каталитической активностью при этом также могут иметь шаровидную или кольцевидную геометрическую форму. В качестве изделий-носителей при этом удобно применять прежде всего таковые, по меньшей мере, на 80% мас. состоящие из оксида алюминия (например, Al_2O_3).

В качестве примеров медианных геометрических параметров шаров следует назвать диаметры 4 мм, 5 мм и 7 мм.

В самом общем случае в описанных процессах частичного окисления в газовой фазе с гетерогенным катализом в начале твердого слоя катализатора (в направлении потока реакционного газа) может находиться засыпка только из инертных формованных изделий, причем целесообразно, чтобы ее длина относительно всей длины твердого слоя катализатора в контактной трубе составляла 1 или 5-20%. Ее обычно используют в качестве зоны разогрева реакционной газовой смеси.

В общем случае при реализации способа согласно изобретению целесообразно, чтобы медиана D_s^i максимального продольного размера L_s^i применяемого в числе прочих для засыпки участка твердого слоя катализатора сорта S^i находилась в следующем соотношении с внутренним диаметром R контактной трубы:

$R/D_s^i = 1,5 - 5$, предпочтительно 2-4 и особо предпочтительно 3-3,5.

Кроме того, при реализации способа согласно изобретению целесообразно, чтобы среднее арифметическое значение M_s^i максимальных продольных размеров L_s^i , которые используют для расчета медианы D_s^i , отклонялось от D_s^i не более чем на 10%, предпочтительно не более чем на 5% (при расчете относительно D_s^i). Все изложенное в настоящем тексте справедливо в особенности тогда, когда каталитически активные формованные изделия и инертные формованные изделия представляют собой кольца или шары. В остальном заполнение контактных труб можно в общем осуществлять так, как это описано в международных заявках WO 2006/094766 и WO 2005/113123 и в японской заявке JP-A 2004195279.

Все, сказанное в настоящей публикации, справедливо, в частности, также и для оболочечных катализаторов, включающих в себя мультиэлементную окислительную активную массу, содержащую Mo и V, из публикаций европейских заявок EP-A 1254707, EP-A 1254710, EP-A 1254709, международной заявки WO 2004/035528, немецких заявок DE-A 10248584, DE-A 10254278, DE-A 10254279, международных заявок WO 02/06199 и WO 02/051539, а также для процессов частичного окисления пропана до акролеина и/или акриловой кислоты, а также изобутана до метакролеина и/или акриловой кислоты, катализируемых этими оболочечными катализаторами.

Кроме того, все сказанное в настоящей публикации справедливо также и для оболочечных катализаторов, включающих в себя мультиэлементную окислительную активную массу, содержащую Mo и V, из немецкой заявки DE-A 102007010422, а также для процессов частичного окисления, катализируемых этими оболочечными катализаторами (в особенности акролеина до акриловой кислоты).

Таким образом, настоящее изобретение включает в себя, в частности, следующие формы исполнения:

1. Способ засыпки продольного участка контактной трубы единообразной частью твердого слоя катализатора, активная масса которого представляет собой, по меньшей мере, один мультиэлементный оксид, который содержит

а) элементы Mo, Fe и V, или

б) элементы Мо и V, или

в) элемент V, а также дополнительно Р и/или Sb,

или активная масса которого содержит элементарное серебро на оксидном изделии-носителе, и который состоит из одного единственного сорта S^i или из

гомогенизированной смеси нескольких отличных друг от друга сортов S^i каталитически активных формованных изделий определенной геометрической формы или каталитически активных формованных изделий и инертных формованных изделий определенной геометрической формы, причем медиана максимальных продольных размеров L_s^i изделий определенной геометрической формы сорта S^i характеризуется значением D_s^i , и данный способ отличается тем, что, по меньшей мере, в пределах

одного сорта S^i формованных изделий определенной геометрической формы выполняется следующий комплекс условий М, что

от 40 до 70% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_s^i , для которого справедливо неравенство $0,98 \cdot D_s^i \leq L_s^i \leq 1,02 \cdot D_s^i$,

по меньшей мере, 10% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_s^i , для которого справедливо неравенство $0,94 \cdot D_s^i \leq L_s^i < 0,98 \cdot D_s^i$,

по меньшей мере, 10% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_s^i , для которого справедливо неравенство $1,02 \cdot D_s^i < L_s^i \leq 1,10 \cdot D_s^i$,

менее 5% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_s^i , для

которого справедливо неравенство $0,94 \cdot D_s^i > L_s^i$, и

менее 5% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_s^i , для

которого справедливо неравенство $1,10 \cdot D_s^i < L_s^i$.

2. Способ согласно форме исполнения 1, который отличается тем, что, по меньшей мере, в пределах одного сорта S^i формованных изделий определенной геометрической формы участка твердого слоя катализатора справедлив комплекс условий M^* , что

от 50 до 60% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_s^i , для которого справедливо неравенство

$$0,98 \cdot D_s^i \leq L_s^i \leq 1,02 \cdot D_s^i,$$

по меньшей мере, 15% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_s^i , для которого справедливо неравенство

$$0,94 \cdot D_s^i \leq L_s^i < 0,98 \cdot D_s^i,$$

по меньшей мере, 15% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_s^i , для которого справедливо неравенство

$$1,02 \cdot D_s^i < L_s^i \leq 1,10 \cdot D_s^i,$$

менее 5% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_s^i , для

5 которого справедливо неравенство

$$0,94 \cdot D_s^i > L_s^i, \text{ и}$$

менее 5% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_s^i , для

10 которого справедливо неравенство

$$1,10 \cdot D_s^i < L_s^i.$$

3. Способ согласно форме исполнения 1, который отличается тем, что, по меньшей мере, в пределах одного сорта S^i формованных изделий определенной геометрической формы участка твердого слоя катализатора справедлив комплекс условий M^{**} , что

15 от 50 до 60% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_s^i , для которого справедливо неравенство $0,98 \cdot D_s^i \leq L_s^i \leq 1,02 \cdot D_s^i$,

20 по меньшей мере, 20% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_s^i , для которого справедливо неравенство

$$25 \quad 0,94 \cdot D_s^i \leq L_s^i < 0,98 \cdot D_s^i,$$

по меньшей мере, 20% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_s^i , для которого справедливо неравенство

$$30 \quad 1,02 \cdot D_s^i < L_s^i \leq 1,10 \cdot D_s^i,$$

менее 5% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_s^i , для

35 которого справедливо неравенство

$$0,94 \cdot D_s^i > L_s^i, \text{ и}$$

менее 5% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_s^i , для

40 которого справедливо неравенство $1,10 \cdot D_s^i < L_s^i$.

4. Способ согласно одной из форм исполнения 1-3, который отличается тем, что участок твердого слоя катализатора состоит лишь из одного единственного сорта S^i кольцевидных или шаровидных формованных изделий с каталитической активностью.

45 5. Способ согласно форме исполнения 1, который отличается тем, что участок твердого слоя катализатора состоит из гомогенизированной смеси только одного сорта каталитически активных формованных изделий с кольцевидной формы и лишь одного сорта кольцевидных инертных формованных изделий, отличающийся тем, что

50 как сорт каталитически активных формованных изделий кольцевидной формы, так и сорт кольцевидных инертных формованных изделий удовлетворяют комплексу условий M .

6. Способ согласно форме исполнения 2, который отличается тем, что участок

твердого слоя катализатора состоит из гомогенизированной смеси только одного сорта каталитически активных формованных изделий кольцевидной формы и лишь одного сорта кольцевидных инертных формованных изделий, отличающийся тем, что как сорт каталитически активных формованных изделий кольцевидной формы, так и сорт кольцевидных инертных формованных изделий удовлетворяют комплексу условий M^* .

7. Способ согласно форме исполнения 3, который отличается тем, что участок твердого слоя катализатора состоит из гомогенизированной смеси только одного сорта каталитически активных формованных изделий кольцевидной формы и лишь одного сорта кольцевидных инертных формованных изделий, отличающийся тем, что как сорт каталитически активных формованных изделий кольцевидной формы, так и сорт кольцевидных инертных формованных изделий удовлетворяют комплексу условий M^{**} .

8. Способ загрузки контактной трубы твердым слоем катализатора, состоящим из нескольких следующих друг за другом и отличающихся друг от друга, в каждом случае единообразных каталитически активных участков твердого слоя катализатора, причем активная масса всех участков твердого слоя катализатора представляет собой, по меньшей мере, один мультиэлементный оксид, который содержит

- a) элементы Mo, Fe и Bi, или
- b) элементы Mo и V, или
- c) элемент V, а также дополнительно P и/или Sb,

или же активная масса которого содержит элементарное серебро на оксидном изделии-носителе, а отдельный участок твердого слоя катализатора состоит из одного сорта S^i или из гомогенизированной смеси нескольких отличных друг от друга сортов S^i каталитически активных и инертных формованных изделий определенной геометрической формы, который отличается тем, что на каждом отдельном участке твердого слоя катализатора для всех сортов S^i формованных изделий, содержащихся в этом конкретном участке, выполняется комплекс условий M согласно форме исполнения 1, или комплекс условий M^* согласно форме исполнения 2, или комплекс условий M^{**} согласно форме исполнения 3.

9. Способ согласно форме исполнения 8, который отличается тем, что все формованные изделия определенной геометрической формы представляют собой кольца или шары.

10. Способ согласно форме исполнения 9, который отличается тем, что все формованные изделия представляют собой кольца с одинаковыми геометрическими параметрами или шары с одинаковыми геометрическими параметрами.

11. Способ согласно форме исполнения 10, который отличается тем, что общая медиана D_{Kat}^{Inert} , рассчитанная по совокупности G всех максимальных продольных размеров L_{Kat} каталитически активных формованных изделий определенной геометрической формы и всех максимальных продольных размеров L_{Inert} инертных формованных изделий определенной геометрической формы, а также всех максимальных продольных размеров L_{Inert} и L_{Kat} (т.е. $L_{Kat, Inert}$) удовлетворяют комплексу условий M^{G*} , гласящему, что

от 40 до 70% общего количества G имеют максимальный продольный размер $L_{Kat, Inert}$, для которого справедливо неравенство

$$0,98 \cdot D_{Kat}^{Inert} \leq L_{Kat, Inert} \leq 1,02 \cdot D_{Kat}^{Inert},$$

по меньшей мере, 10% общего количества G имеют максимальный продольный размер $L_{Kat,Inert}$, для которого справедливо неравенство

$$0,94 \cdot D_{Kat}^{Inert} \leq L_{Kat,Inert} < 0,98 \cdot D_{Kat}^{Inert},$$

5 по меньшей мере, 10% общего количества G имеют максимальный продольный размер $L_{Kat,Inert}$, для которого справедливо неравенство

$$1,02 \cdot D_{Kat}^{Inert} < L_{Kat,Inert} \leq 1,10 \cdot D_{Kat}^{Inert},$$

10 менее 5% общего количества G имеют максимальный продольный размер $L_{Kat,Inert}$ для которого справедливо неравенство

$$0,94 \cdot D_{Kat}^{Inert} > L_{Kat,Inert}, \text{ и}$$

менее 5% общего количества G имеют максимальный продольный размер $L_{Kat,Inert}$ для которого справедливо неравенство

$$15 \quad 1,10 \cdot D_{Kat}^{Inert} < L_{Kat,Inert}, \text{ и}$$

12. Способ согласно форме исполнения 11, который отличается тем, что весь твердый слой катализатора содержит только один сорт кольцевидных каталитически активных формованных изделий и только один сорт кольцевидных инертных формованных изделий или только один сорт шаровидных каталитически активных формованных изделий и только один сорт шаровидных инертных формованных изделий.

13. Способ согласно одной из форм исполнения 5-7, который отличается тем, что каталитически активные и инертные формованные изделия имеют не кольцевидную, а шаровидную форму.

14. Кожухотрубный реактор, содержащий, по меньшей мере, одну контактную трубу, которая загружена по способу согласно одной из форм исполнения 1-13.

15. Способ частичного окисления органического соединения в газовой фазе с гетерогенным катализом в кожухотрубном реакторе, который отличается тем, что кожухотрубный реактор представляет собой кожухотрубный реактор согласно форме исполнения 14.

16. Способ согласно форме исполнения 15, который отличается тем, что частичное окисление в газовой фазе с гетерогенным катализом представляет собой такое пропилена до акролеина и/или такое акролеина до акриловой кислоты.

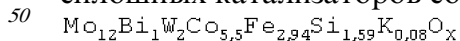
17. Способ синтеза органических соединений (например, всех указанных в начале настоящего текста, как то: акролеина, акриловой кислоты, метакриловой кислоты, ангидрида малеиновой кислоты, этиленоксида и ангидрида фталевой кислоты), который отличается тем, что он включает в себя способ согласно одной из форм исполнения 1-12.

В остальном, все данные, приведенные в настоящей публикации, если иное не указано специально, относятся к условиям температуры 25°C и давления 1 атм.

Пример и контрольные примеры

45 Контрольный пример 1

Как сплошной катализатор BVK 3 в международной заявке WO 2005/030393, с применением в качестве вспомогательного графита материала TIMREX T 44 производства фирмы Timcal AG (Швейцария, Бодио) изготовили сорт кольцевидных сплошных катализаторов со стехиометрическими параметрами (без учета графита)



Медианные геометрические параметры кольцевидных сплошных катализаторов составили $A \times LXI = 5 \text{ мм} \times 3 \text{ мм} \times 2 \text{ мм}$.

Медианы их максимальных продольных размеров D_S^i (5,83 мм) и отдельные максимальные продольные размеры L_S^i удовлетворяли соотношению:

$$0,99 \cdot 5,83 \text{ мм} \leq L_S^i \leq 1,01 \cdot 5,83 \text{ мм}.$$

5 Контактную трубу (сталь V2A; наружный диаметр 21 мм, толщина стенок 3 мм, внутренний диаметр 15 мм, длина 100 см), применяя инертные кольца из стеатита с теми же медианными геометрическими параметрами, загрузили в направлении потока будущего реакционного газа следующим образом.

10 Участок 1:30 см длины, засыпка только из инертных формованных изделий кольцевидной формы.

Участок 2:70 см длины, засыпка только сплошных каталитически активных формованных изделий кольцевидной формы.

15 Поддержание температуры контактной трубы осуществляли посредством соляной ванны с барботацией азотом.

Контактную трубу загружали газовой смесью загрузки (смесью воздуха, пропилена чистоты «polymer grade» и азота) следующего состава:

5% об. пропилена,

10% об. молекулярного кислорода и

20 в качестве остатка, дополняющего до 100% об., N_2 .

Нагрузку твердого слоя катализатора пропиленом выбрали равной 50 нормолитр/(л·ч). Температуру соляной ванны задали так, чтобы конверсия пропилена, в расчете на однократное прохождение реакционной газовой смеси через контактную

25 трубу, составляла 95% мол. Селективность формирования итогового продукта (акролеина и акриловой кислоты) составляла 95,7% мол.

Контрольный пример 2

30 Действовали так же, как указано в описании контрольного примера 1. Для засыпки участка 2 контактной трубы, однако, применяли гомогенизированную смесь колец сплошных катализаторов с теми же медианными геометрическими параметрами и составом активной массы, причем соотношение между медианой максимальных продольных размеров и отдельными максимальными продольными размерами

35 удовлетворяло следующим условиям:
для 80% колец: $0,98 \cdot 5,83 \text{ мм} \leq L_S^i \leq 1,02 \cdot 5,83 \text{ мм}$,

для 20% колец: $1,02 \cdot 5,83 \text{ мм} < L_S^i \leq 1,10 \cdot 5,83 \text{ мм}$.

40 Селективность формирования итогового продукта (акролеина и акриловой кислоты) при идентичных в основном условиях эксплуатации составляла 95,8% мол.

Пример

45 Действовали так же, как указано в описании контрольного примера 1. Для засыпки участка 2 контактной трубы, однако, применяли гомогенизированную смесь колец сплошных катализаторов с теми же самыми медианными геометрическими параметрами и составом активной массы, причем соотношение между медианой максимальных продольных размеров и отдельными максимальными продольными размерами удовлетворяло следующим условиям:

50 для 60% колец: $0,98 \cdot 5,73 \text{ мм} \leq L_S^i \leq 1,02 \cdot 5,73 \text{ мм}$,

для 20% колец: $0,94 \cdot 5,73 \text{ мм} \leq L_S^i < 0,98 \cdot 5,73 \text{ мм}$,

для 20% колец: $1,02 \cdot 5,73 \text{ мм} < L_S^i \leq 1,10 \cdot 5,73 \text{ мм}$.

Селективность формирования итогового продукта (акролеина и акриловой

кислоты) при идентичных в основном условиях эксплуатации составляла 96,2% мол.

Предварительная заявка на патент США №60/910,908, поданная 10.04.07, включена в настоящую заявку посредством ссылки на литературу. В содержании вышеупомянутых публикаций возможны существенные изменения и отклонения от настоящего изобретения.

Таким образом, можно считать, что изобретение, в рамках прилагаемой формулы изобретения, также может быть реализовано иначе, нежели конкретно указано в ней.

Формула изобретения

1. Способ засыпки продольного участка контактной трубы единообразной частью твердого слоя катализатора, активная масса которого представляет собой, по меньшей мере, один мультиэлементный оксид, который содержит

а) элементы Mo, Fe и Bi, или

б) элементы Mo и V, или

в) элемент V, а также дополнительно P и/или Sb,

или активная масса которого содержит элементарное серебро на оксидном изделии-носителе, и который состоит из одного единственного сорта S^i , или из

гомогенизированной смеси нескольких отличных друг от друга сортов S^i каталитически активных формованных изделий определенной геометрической формы или каталитически активных формованных изделий и инертных формованных изделий определенной геометрической формы, причем медиана максимальных продольных

размеров L_S^i изделий определенной геометрической формы одного сорта S^i

характеризуется значением D_S^i , отличающийся тем, что, по меньшей мере, в пределах одного сорта S^i формованных изделий определенной геометрической формы

выполняется следующий комплекс условий M, что от 40 до 70% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i ,

имеют максимальный продольный размер L_S^i , для которого справедливо неравенство

$$0,98 \cdot D_S^i \leq L_S^i < 1,02 \cdot D_S^i,$$

по меньшей мере, 10% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_S^i , для которого справедливо неравенство

$$0,94 \cdot D_S^i \leq L_S^i < 0,98 \cdot D_S^i,$$

по меньшей мере, 10% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_S^i , для которого справедливо неравенство

$$1,02 \cdot D_S^i < L_S^i \leq 1,10 \cdot D_S^i,$$

менее 5% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_S^i , для которого справедливо неравенство

$$0,94 \cdot D_S^i > L_S^i,$$

и менее 5% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_S^i , для которого справедливо неравенство

$$1,10 \cdot D_S^i < L_S^i,$$

причем сумма всех формованных изделий определенной геометрической формы,

принадлежащих к S^i , составляет 100%.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что, по меньшей мере, в пределах одного сорта S^i формованных изделий определенной геометрической формы справедлив комплекс условий M^* , что

от 50 до 60% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_S^i , для которого справедливо неравенство

$$0,98 \cdot D_S^i \leq L_S^i \leq 1,02 \cdot D_S^i,$$

по меньшей мере, 15% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_S^i , для которого справедливо неравенство

$$0,94 \cdot D_S^i \leq L_S^i < 0,98 \cdot D_S^i,$$

по меньшей мере, 15% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_S^i , для которого справедливо неравенство

$$1,02 \cdot D_S^i < L_S^i \leq 1,10 \cdot D_S^i,$$

менее 5% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_S^i , для которого справедливо неравенство

$$0,94 \cdot D_S^i > L_S^i,$$

и менее 5% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_S^i , для которого справедливо неравенство

$$1,10 \cdot D_S^i < L_S^i.$$

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что, по меньшей мере, в пределах одного сорта S^i формованных изделий определенной геометрической формы справедлив комплекс условий M^{**} ,

и от 50 до 60% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_S^i , для которого справедливо неравенство

$$0,98 \cdot D_S^i \leq L_S^i \leq 1,02 \cdot D_S^i,$$

по меньшей мере, 20% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_S^i , для которого справедливо неравенство

$$0,94 \cdot D_S^i \leq L_S^i < 0,98 \cdot D_S^i,$$

по меньшей мере, 20% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_S^i , для которого справедливо неравенство

$$1,02 \cdot D_S^i < L_S^i < 1,10 \cdot D_S^i,$$

менее 5% общего количества формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_S^i , для которого справедливо неравенство

$$0,94 \cdot D_S^i > L_S^i, \text{ и}$$

менее 5% общего количества формованных изделий определенной геометрической

формы, принадлежащих к S^i , имеют максимальный продольный размер L_S^i , для которого справедливо неравенство

$$1,10 \cdot D_S^i < L_S^i.$$

5 4. Способ по одному из пп.1-3, отличающийся тем, что участок твердого слоя катализатора состоит лишь из одного единственного сорта S^i кольцевидных или шаровидных каталитически активных формованных изделий.

10 5. Способ по п.1, отличающийся тем, что участок твердого слоя катализатора состоит из гомогенизированной смеси только одного сорта кольцевидных каталитически активных формованных изделий и лишь одного сорта кольцевидных инертных формованных изделий, причем лишь один сорт кольцевидных каталитически активных формованных изделий и лишь один сорт кольцевидных инертных формованных изделий удовлетворяет комплексу условий М.

15 6. Способ по п.2, отличающийся тем, что участок твердого слоя катализатора состоит из гомогенизированной смеси только одного сорта кольцевидных каталитически активных формованных изделий и лишь одного сорта кольцевидных инертных формованных изделий, причем лишь один сорт кольцевидных каталитически активных формованных изделий и лишь один сорт кольцевидных инертных формованных изделий удовлетворяет комплексу условий M^* .

20 7. Способ по п.3, отличающийся тем, что участок твердого слоя катализатора состоит из гомогенизированной смеси только одного сорта кольцевидных каталитически активных формованных изделий и одного сорта кольцевидных инертных формованных изделий, причем как сорт кольцевидных каталитически активных формованных изделий, так и сорт кольцевидных инертных формованных изделий удовлетворяет комплексу условия M^{**} .

30 8. Способ загрузки контактной трубы твердым слоем катализатора, состоящим из нескольких следующих друг за другом и отличающихся друг от друга, в каждом случае единообразных каталитически активных участков твердого слоя катализатора, причем активная масса всех участков твердого слоя катализатора представляет собой, по меньшей мере, один мультиэлементный оксид, который содержит

а) элементы Мо, Fe и Вi, или

35 б) элементы Мо и V, или

40 в) элемент V, а также дополнительно Р и/или Sb, или же активная масса которого содержит элементарное серебро на оксидном изделии-носителе, а отдельный участок твердого слоя катализатора состоит из одного сорта S^i или из гомогенизированной смеси нескольких отличных друг от друга сортов S^i каталитически активных и инертных формованных изделий определенной геометрической формы, отличающийся тем, что на каждом отдельном участке твердого слоя катализатора для всех сортов S^i формованных изделий, содержащихся в этом конкретном участке, выполняется комплекс условий М по п.1, или комплекс условий M^* по п.2, или комплекс условий M^{**} по п.3.

45 9. Способ по п.8, отличающийся тем, что все формованные изделия определенной геометрической формы представляют собой кольца или шары.

50 10. Способ по п.9, отличающийся тем, что все формованные изделия определенной геометрической формы имеют одинаковые медианные геометрические параметры колец или одинаковые медианные геометрические параметры шаров, причем медианы соответствующих друг другу отдельных геометрических размеров формованных изделий отличаются друг от друга относительно средних арифметических значений

обеих медиан менее чем на 10%.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что общая медиана D_{Kat}^{Inert} , рассчитанная по совокупности G всех максимальных продольных размеров L_{Kat} каталитически

5 активных формованных изделий определенной геометрической формы и всех максимальных продольных размеров L_{Inert} инертных формованных изделий определенной геометрической формы, и максимальные продольные размеры L_{Inert} и L_{Kat} (т.е., $L_{Kat,Inert}$) удовлетворяют следующему комплексу условий M^{G*} , что от 40 до 70% общего количества G имеют максимальный продольный размер $L_{Kat,Inert}$, для которого справедливо неравенство

$$10 \quad 0,98 \cdot D_{Kat}^{Inert} \leq L_{Kat,Inert} \leq 1,02 \cdot D_{Kat}^{Inert},$$

по меньшей мере, 10% общего количества G имеют максимальный продольный размер $L_{Kat,Inert}$, для которого справедливо неравенство

$$15 \quad 0,94 \cdot D_{Kat}^{Inert} \leq L_{Kat,Inert} < 0,98 \cdot D_{Kat}^{Inert},$$

по меньшей мере, 10% общего количества G имеют максимальный продольный размер $L_{Kat,Inert}$ для которого справедливо неравенство

$$20 \quad 1,02 \cdot D_{Kat}^{Inert} < L_{Kat,Inert} \leq 1,10 \cdot D_{Kat}^{Inert},$$

менее 5% общего количества G имеют максимальный продольный размер $L_{Kat,Inert}$ для которого справедливо неравенство

$$0,94 \cdot D_{Kat}^{Inert} > L_{Kat,Inert},$$

25 и менее 5% общего количества G имеют максимальный продольный размер $L_{Kat,Inert}$ для которого справедливо неравенство

$$1,10 \cdot D_{Kat}^{Inert} < L_{Kat,Inert},$$

30 причем сумма всех формованных изделий определенной геометрической формы, принадлежащих к G, составляет 100%.

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что весь твердый слой катализатора содержит только один сорт кольцевидных каталитически активных формованных изделий и только один сорт кольцевидных инертных формованных изделий или только один сорт шаровидных каталитически активных формованных изделий и только один сорт шаровидных инертных формованных изделий.

13. Способ по одному из пп.5-7, отличающийся тем, что каталитически активные и инертные формованные изделия имеют не кольцевидную, а шаровидную форму.

40 14. Кожухотрубный реактор, содержащий, по меньшей мере, одну контактную трубу, которая загружена способом по одному из пп.1-13.

15. Способ частичного окисления органического соединения в газовой фазе с гетерогенным катализом в кожухотрубном реакторе, отличающийся тем, что кожухотрубный реактор представляет собой кожухотрубный реактор по п.14.

45 16. Способ по п.15, отличающийся тем, что частичное окисление в газовой фазе с гетерогенным катализом представляет собой таковое пропилена до акролеина и/или таковое акролеина до акриловой кислоты.

50 17. Способ синтеза акролеина, акриловой кислоты, метакриловой кислоты, ангидрида малеиновой кислоты, этиленоксида или ангидрида фталевой кислоты, отличающийся тем, что он включает в себя способ по одному из пп.1-13.