PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:
2000 - 595

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[7]:
B 01 J 23/887
B 01 J 23/885
C 07 C 51/25
C 07 C 51/16

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **25.07.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **20.08.1997 15.09.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/19736105 1997/19740493**

(33) Země priority: **DE DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.05.2001**
(Věstník č. 5/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/EP98/04665**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/08788**

(71) Přihlašovatel:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Původce:
Hibst Hartmut, Schriesheim, DE;
Unverricht Signe, Mannheim, DE;
Tenten Andreas, Maikammer, DE;

(74) Zástupce:
Švorčík Otakar JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob přípravy hmot na bázi multikovových oxidů s obsahem Mo, V a Cu

(57) Anotace:

Způsob spočívá v tom, že se předem vytvoří tuhá složka v jemně drcené formě, která je potom při teplotě do 70 °C včleněna do vodného roztoku výchozích sloučenin zbytkových konstituentů multikovových oxidů, směs se vysuší a potom kalcinuje při teplotě od 250 do 600 °C.

CZ 2000 - 595 A3

08.11.00 PV 2000-595

Způsob přípravy hmot na bázi multikovových oxidů s obsahem Mo, V a Cu

Oblast techniky

Předložený vynález se týká způsobu přípravy materiálů z multikovových oxidů obecného vzorce I

$$[A]_p[B]_q \qquad (I),$$

ve kterém

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

B je $X^7_{12}Cu_hH_iO_y$,

X^1 je W, Nb, Ta, Cr a/nebo Ce, výhodně W, Nb a/nebo Cr,

X^2 je Cu, Ni, Co, Fe, Mn a/nebo Zn, výhodně Cu, Ni, Co a/nebo Fe,

X^3 je Sb a/nebo Bi, výhodně Sb,

X^4 je Li, Na, K, Rb, Cs a/nebo H, výhodně Na a/nebo K,

X^5 je Mg, Ca, Sr a/nebo Ba, výhodně Ca, Sr a/nebo Ba,

X^6 je Si, Al, Ti a/nebo Zr, výhodně Si, Al a/nebo

Ti,

X^7 je Mo, W, V, Nb a/nebo Ta, výhodně Mo a/nebo W,

a je 1 až 8, výhodně 2 až 6,

b je 0,2 až 5, výhodně 0,5 až 2,5,

c je 0 až 23, výhodně 0 až 4,

d je 0 až 50, výhodně 0 až 3,

e je 0 až 2, výhodně 0 až 0,3,

f je 0 až 5, výhodně 0 až 2,

g je 0 až 50, výhodně 0 až 20,

h je 4 až 30, výhodně 6 až 24, obzvláště výhodně 8 až 18,

i je 0 až 20, výhodně 0 až 10,

x a y jsou čísla, která jsou určena mocenstvím a frekvencí prvků jiných, než je kyslík v obecném vzorci (I) a

p a q jsou čísla jiná než nula a jejichž poměr je p/q je od 160:1 do 1:1, výhodně 20:1 až 1:1, obzvláště výhodně 15:1 až 3:1,

kde materiál z multikovového oxidu B

08.11.00

$$X^7_{12}Cu_hH_iO_y \qquad (B),$$

v jemně drcené formě se napřed vytvoří odděleně (výchozí materiál 1) a předem vytvořený tuhý výchozí materiál 1 se potom vpraví do vodného roztoku zdrojů prvků Mo, V, X^1, X^2, X^3, X^4, X^5 a X^6, které obsahují výše zmíněné prvky ve stechiometrickém poměru A

$$MO_{12}V_aX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fX^6_g \qquad (A),$$

(výchozí materiál 2), v požadovaném molárním poměru p:q, výsledná vodná směs se vysuší a výsledný prekursorový materiál se kalcinuje při teplotě od 250 do 600 °C, výhodně od 300 do 450 °C, dříve nebo poté, co se tvaruje tak, aby poskytl požadovanou geometrii katalyzátoru.

Dosavadní stav techniky

Materiály z multikovových oxidů obecného vzorce I jsou zveřejněny například v DE-A 19 528 646 a jsou použity jako katalyzátory, například při katalytických oxidacích organických sloučenin, jako jsou alkany, alkanoly, alkanaly, alkeny a alkenoly, výhodně se 3 až 6 atomy uhlíku (např. propylen, akrolein, methakrolein, terc.-butanol, methylether terc.-butanolu, isobuten, isobutan nebo isobutyraldehyd), aby se získaly olefinicky nenasycené aldehydy a/nebo karboxylové kyseliny a odpovídající nitrily (amoxidace, zvláště propylenu na akrylonitril nebo isobutenu nebo terc.-butanolu na methakrylonitril).

DE-A 19 528 646 doporučuje provádět přípravu

materiálů z multikovových oxidů způsobem popsaným v úvodu, začlenění tuhého výchozího materiálu 1 do vodného roztoku výchozího materiálu 2 se ve ztělesnění ve všech případech provádí při teplotě větší nebo rovné 80 °C. DE-A 19 528 646 neobsahuje další informace týkající se teploty začleňování.

Nevýhodou výše zmíněného způsobu přípravy podle DE-A 19 528 646 je to, že když se výsledné materiály multikovových oxidů obecného vzorce I použijí jako katalyzátory pro katalytickou oxidaci akroleinu na kyselinu akrylovou v plynné fázi, je selektivita tvorby kyseliny akrylové ne zcela uspokojivá.

Příprava materiálů z multikovových oxidů obecného vzorce I je dále zveřejněna v EP-A 668 104.

Způsob přípravy podle EP-A 668 104 je stejný jak je popsáno v DE-A 19 528 646. EP-A 668 104 neposkytuje v podstatě žádnou informaci pokud jde o teplotu začlenění tuhého výchozího materiálu 1 do vodného roztoku výchozího materiálu 2.

Předmětem tohoto vynálezu je poskytnutí zlepšeného způsobu přípravy materiálů multikovových oxidů obecného vzorce I, který nemá výše zmíněnou nevýhodu.

Podstata vynálezu

Bylo nalezeno, že tohoto předmětu se dosáhne způsobem přípravy materiálů multikovových oxidů obecného vzorce I podle postupu z úvodu, přičemž začlenění tuhého výchozího materiálu obecného vzorce I do vodného roztoku

08.1.00

výchozího materiálu 2 se provádí při teplotě menší nebo rovné 70 °C. Teplota začleňování je výhodně menší nebo rovna 60 °C, obzvláště výhodně menší nebo rovna 40 °C. Zpravidla se začleňování provádí při teplotě místnosti tak, aby teplota začleňování byla obecně větší nebo rovna 0 °C.

Podle tohoto vynálezu výhodně sestává jemně drcený materiál obecného vzorce I z částic, jejichž maximální průměr d_B (nejdelší spojinice mezi dvěma body na povrchu částice, která prochází jejím těžištěm) je >0 až 300 µm, výhodně 0,1 až 200 µm, obzvláště výhodně 0,5 až 50 µm, velmi obzvláště výhodně 1 až 30 µm. Průměr částice d_B může být však samozřejmě také od 10 do 80 µm nebo od 75 do 125 µm.

Je také výhodné, pokud výchozí materiál 1, který má být použit podle tohoto vynálezu, má specifickou plochu A_B (stanoveno podle DIN 66131 adsorpcí plynu (N_2) Brunauer-Emmet-Tellerovou (BET) metodou) menší nebo rovnou 20, výhodně menší nebo rovnou 5, velmi obzvláště výhodně menší nebo rovnou 1 m^2/g. Zpravidla je A_B větší než 0,1 m^2/g.

Zpravidla může podle tohoto vynálezu být použit výchozí materiál 1 v amorfní a/nebo krystalické formě.

Je výhodné, pokud výchozí materiál 1 sestává z krystalitů oxometalatů nebo obsahuje takové oxometalové krystality, které mají rentgenový difrakční vzor a tedy typ krystalové struktury přinejmenším jednoho z následujících molybdenatů mědi (výraz v závorce udává zdroj příslušného difrakčního rentgenového otisku) nebo pokud výchozí materiál 1 sestává z krystalitů těchto molebdenatů

mědi nebo obsahuje takové krystality molybdenatů mědi:

$Cu_4Mo_6O_{20}$ [A. Moini a kol., Inorg. Chem. 25 (21), 3782 - 3785 (1986)],

$Cu_4Mo_5O_{17}$ [indexová karta 39-181 indexu JCPDS-ICDD (1991)],

alfa-$CuMoO_4$ [indexová karta 22-242 indexu JCPDS-ICDD (1991)],

$Cu_6Mo_5O_{18}$ [indexová karta 40-865 indexu JCPDS-ICDD (1991)],

$Cu_{4-x}Mo_3O_{12}$, kde x je 0 až 0,25 [indexové karty 24-56 a 26-547 indexu JCPCS-ICDD (přesná citace)(1991)],

$Cu_6Mo_4O_{15}$ [indexová karta 35-17 indexu JCPDS-ICDD (1991)],

$Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$ [indexová karta 36-405 indexu JCPDS-ICDD (1991)],

$Cu_3Mo_2O_9$ [indexové karty 24-55 a 34-637 indexu JCPDS-ICDD (1991)],

Cu_2MoO_5 [indexová karta 22-607 indexu JCPDS-ICDD (1991)].

Materiály z multikovových oxidů B, které obsahují oxometalaty nebo z nich sestávají, které mají rentgenový difrakční vzor a tedy krystalový strukturní typ následujícího molybdenatu medi, nebo které obsahují samotný molebdenat mědi nebo z něj sestávají jsou podle tohoto vynálezu výhodné:

08.1.00

$CuMoO_4$-III, který má wolframitovou strukturu podle Russian Journal of Inorganic Chemistry, 36 (7) , 927 - 928(1991), tabulka 1.

Mezi nimi ty, které mají následující stechiometrii II

$$CuMo_AW_BV_CNb_DTa_EO_Y \cdot (H_2O)_F \qquad (II),$$

kde

1/(A+B+C+D+E) je 0,7 až 1,3, výhodně 0,85 až 1,15, obzvláště výhodně 0,95 až 1,05, velmi obzvláště výhodně 1,

F: je 0 až 1,

B+C+D+E je 0 až 1, výhodně 0 až 0,7 a

Y je číslo, které je určeno mocenstvím a frekvencí výskytu prvku jiného, než je kyslík,

jsou výhodné.

Mezi těmi jsou obzvláště výhodné ty, které mají stechiometrii III, IV nebo V

$$CuMo_AW_BV_CO_Y \qquad (III),$$

kde

1/(A+B+C) je 0,7 až 1,3, výhodně 0,85 až 1,15, obzvláště výhodně 0,95 až 1,05, velmi obzvláště

výhodně 1,

B + C je 0 až 1, výhodně 0 až 0,7 a

Y je číslo, které je určeno mocenstvím a frekvencí výskytu prvku jiného, než je kyslík,

$$CuMo_AW_BO_Y \qquad (IV),$$

kde

1/(A+B) je 0,7 až 1,3, výhodně 0,85 až 1,15, obzvláště výhodně 0,95 až 1,05, velmi obzvláště výhodně 1,

A a B jsou každý 0 až 1 a

Y je číslo, které je určeno mocenstvím a frekvencí výskytu prvku jiného, než je kyslík,

$$CuMo_AV_CO_Y \qquad (V),$$

kde

1/(A+C) je 0,7 až 1,3, výhodně 0,85 až 1,15, obzvláště výhodně 0,95 až 1,05, velmi obzvláště výhodně 1,

A a C jsou každý 0 až 1 a

Y je číslo, které je určeno mocenstvím a frekvencí výskytu prvku jiného, než je kyslík.

08.11.00

Příprava takových oxometalatů nebo výchozích materiálů B je zveřejněna například v EP-A 668 104.

Jiné vhodné materiály B z oxidů kovů jsou ty, které [mezera v textu] oxometalaty následující stechiometrie VI

$$CuMo_AW_BV_CNb_DTa_EO_Y \qquad (VI),$$

kde

$1/(A+B+C+D+E)$ je 0,7 až 1,3, výhodně 0,85 až 1,15, obzvláště výhodně 0,95 až 1,05, velmi obzvláště výhodně 1,

$(B+C+D+E)/A$ je 0,01 až 1, výhodně 0,05 až 0,3, obzvláště výhodně 0,075 až 0,15, velmi obzvláště výhodně 0,11 a

Y je číslo, které je určeno mocenstvím a frekvencí výskytu prvku jiného, než je kyslík,

které mají strukturní typ, který je označován jako HT struktura molybdenatu mědi a definována dále pomocí svých rentgenových difrakčních vzorů (otisků), představovaných svými nejcharakterističtějšími a nejintenzivnějšími difrakčními čarami ve formě interplanárních mezer d (nm) [angström] nezávislých na vlnové délce použitého rentgenového záření

08.11.00

203,7	[6,79]	± 9,0	[0,3]
106,8	[3,56]	± 9,0	[0,3]
106,2	[3,54]	± 9,0	[0,3]
102,0	[3,40]	± 9,0	[0,3]
91,2	[3,04]	± 9,0	[0,3]
88,8	[2,96]	± 9,0	[0,3]
80,1	[2,67]	± 6,0	[0,2]
79,8	[2,66]	± 6,0	[0,2]
76,8	[2,56]	± 6,0	[0,2]
70,8	[2,36]	± 6,0	[0,2]
70,5	[2,35]	± 6,0	[0,2]
68,1	[2,27]	± 6,0	[0,2]
60,0	[2,00]	± 6,0	[0,2]
56,1	[1,87]	± 6,0	[0,2]
51,0	[1,70]	± 6,0	[0,2]
49,2	[1,64]	± 6,0	[0,2]
47,7	[1,59]	± 6,0	[0,2]
47,1	[1,57]	± 6,0	[0,2]
47,1	[1,57]	± 6,0	[0,2]
46,5	[1,55]	± 6,0	[0,2]
45,3	[1,51]	± 6,0	[0,2]
43,2	[1,44]	± 6,0	[0,2]

Tam, kde materiál z multikovového oxidu B obsahuje směs různých oxometalatů nebo z takové směsi setává, je výhodnější směs oxometalatů, která má strukturu wolframitovou a strukturu HT molybdenatu mědi. Hmotnostní poměr krystalitů, které mají strukturu HT molybdenatu mědi ke krystalitům, které mají wolframitovou strukturu může být 0,01 až 100, 0,1 až 10, 0,25 až 4 nebo 0,5 až 2.

Příprava oxometalatů VI a výchozích materiálů B,

08.11.00

které je obsahují, je zveřejněna například v DE-A 19 528 646.

Zpravidla materiály z multikovových oxidů B vhodné podle tohoto vynálezu mohou být připraveny jednoduchým způsobem vytvořením, z vhodných zdrojů svých prvkových konstituentů, velmi dokonalé, výhodně jemně drcené, suché směsi, která má složení odpovídající jejich stechiometrii a kalcinací uvedené suché směsi při teplotách 200 až 1000 °C, výhodně 250 až 800 °C, po několik hodin pod atmosférou inertního plynu nebo, výhodně, ve vzduchu, přičemž kalcinace může trvat několik minut až několik hodin. Kalcinační atmosféra může navíc obsahovat páru. Vhodné zdroje prvkových konstituentů materiálů z multikovových oxidů B jsou takové sloučeniny, které již oxidy jsou a/nebo takové sloučeniny, které mohou být na oxidy převedeny zahříváním, přinejmenším za přítomnosti kyslíku. Vedle oxidů jako takové výchozí sloučeniny přicházejí v úvahu především halogenidy, nitráty, formaty, oxalaty, citraty, acetaty, uhličitany, komplexní aminové soli, amonné soli a/nebo hydroxidy (následně mohou být včleněny sloučeniny jako NH_4OH, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4NO_3, NH_4CHO_2, CH_3COOH, $NH_4CH_3CO_2$ nebo oxalat amonný, které se mohou rozkládat a/nebo mohou být nejpozději rozkládány během následné kalcinace na sloučeniny unikající v úplně plynné formě). Důkladné míchání výchozích sloučenin pro přípravu materiálů z multikovových oxidů B se může provádět v suché nebo mokré formě. Pokud se provádí v suché formě, jsou výchozí slučeniny výhodně použity ve fromě jemně drcených prášků a jsou po míchání vystaveny kalcinaci a pokud je to třeba slisování. Důkladné míchání se však výhodně provádí v mokré formě. Obvykle se výchozí sloučeniny míchají dohromady s jinou sloučeninou ve formě vodného roztoku

06.11.00

a/nebo suspenze. Obzvláště důkladné suché směsi se získají popsanou suchou metodou jsou-li jako výchozí materiály použity výlučně rozpuštěné zdroje prvkových konstituentů. Výhodně je použitým rozpouštědlem voda. Získaný vodný roztok materiálu se potom vysuší, přičemž sušení se výhodně provádí rozstřikovacím sušením vodné směsi, přičemž výstupní teplota je 100 až 150 °C. Sušený materiál se potom kalcinuje podle postupu popsaného výše.

V jiném způsobu přípravy materiálů multikovových oxidů B se teplotní zpracování směsi použitých výchozích sloučenin provádí v autoklávu za přítomnosti páry a tlaku vyššího, než je tlak atmosférický, při teplotě od více než 100 do 600 °C. Tlak je typicky v rozmezí do 50,65 MPa, výhodně do 25,325 MPa. Toto hydrotermické zpracování se obzvláště výhodně provádí v rozmezí teplot od více než 100 do 374,15 °C (kritická teplota vody), při které pára a kapalná voda koexistují za výsledných tlaků.

Materiály z multikovových oxidů B, které se dají získat podle postupu popsaného výše, a které mohou obsahovat oxymetalaty struktury individuálního typu nebo směs oxometalatů různých strukturních typů nebo sestávají výlučně z oxometalatů struktury individuálního typu nebo ze směsi oxometalatů různých strukturních typů, se mohou použít například jako takové, jako tuhý výchozí materiál 1, pokud je to nezbytné po mletí a/nebo roztřídění na požadované velikosti.

Pro přípravu vodných roztoků výchozích materiálů 2 požadovaných podle tohoto vynálezu jsou vhodnými zdroji prvkových konstituentů také takové sloučeniny, které již oxidy jsou a/nebo takové sloučeniny, které mohou být na

oxidy převedeny zahříváním, přinejmenším za přítomnosti kyslíku. Vedle oxidů jako takové výchozí sloučeniny přicházejí v úvahu především halogenidy, nitráty, formaty, oxalaty, citraty, acetaty, uhličitany, komplexní aminové soli, amonné soli a/nebo hydroxidy (následně mohou být včleněny sloučeniny jako NH_4OH, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4NO_3, NH_4CHO_2, CH_3COOH nebo $NH_4CH_3CO_2$, které se mohou rozkládat a/nebo mohou být nejpozději rozkládány během následné kalcinace na sloučeniny unikající v úplně plynné formě). Obzvláště vhodnými výchozími sloučeninami Mo, V, W a Nb jsou také jejich oxosloučeniny (molybdenaty, vanadaty, wolframaty a niobaty) nebo z nich odvozené kyseliny. To se obzvláště týká odpovídajících amoniových sloučenin (molybdenatu amonného, vanadatu amonného a wolframatu amonného).

Pro přípravu vodného roztoku požadovaného podle tohoto vynálezu jako výchozí materiál 2 je zpravidla nezbytné, vycházet z výše uvedených zdrojů prvkových konstituentů, s využitím zvýšených teplot. Zpravidla se využívá teplot rovných nebo vyšších než 60 °C, obecně rovných nebo vyšších než 70 °C, ale obvykle rovných nebo nižších než 100 °C. Výše uvedené i následující se týká obzvláště těch případů, když se jako zdroj prvku Mo použije tetrahydrát heptamolybdenatu amonného [AHM = $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$. 4 H_2O] a/nebo když se jako zdroj vanadu použije metavanadat amonný [AMV = NH_4VO_3]. Podmínky jsou obzvláště obtížné, pokud je součástí vodného výchozího materiálu 2 prvek W a když se jako výchozí sloučenina relevantního vodného roztoku vedle přinejmenším 1 nebo 2 výše zmíněných zdrojů prvků použije heptahydrat parawolframanu amonného [APW = $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}$. 7 H_2O].

Bylo překvapivě nalezeno, že vodné roztoky

08.11.00

připravené za zvýšených teplot jako výchozí materiál 2 jsou obvykle stabilní během a po následném ochlazení pod teplotu rozpouštění, dokonce i v případě, kdy je obsah prvku Mo roven nebo větší než 10 % hmotnostních a teploty ochlazení klesají na 20 °C nebo nižší teplotu (obecně ne nižší než 0 °C), založeno na vodném roztoku, tj. že se během ochlazování vodného roztoku nebo po něm nesráží žádná tuhá látka. Zpravidla je výše uvedené tvrzení také pravdivé v případě, kdy je obsah Mo až 20 % hmotnostních, vztaženo na vodný roztok.

Obvykle není obsah Mo v takových vodných roztocích ochlazených na 20 °C nebo méně (obecně ne méně než 0 °C) a vhodných jako výchozí materiál 2 vyšší než 35 % hmotnostních, vztaženo na roztok.

Výše uvedené zjištění, které poprvé umožňuje nový postup je založeno na skutečnosti, že při rozpouštění při vyšších teplotách se průkazně vytvoří sloučeniny relevantních prvků, které mají vysokou rozpustnost ve vodě. Tento koncept je podporován skutečností, že odparek získatelný z takových vodných roztoků sušením (např. rozstřikovacím sušením) má odpovídajícím způsobem zvýšenou rozpustnost ve vodě (dokonce i za odpovídajících nízkých teplot).

Bylo také překvapivě zjištěno, že za použití vodných roztoků připravených jako výchozí materiál 2, materiály z multikovových oxidů obecného vzorce I připravené podle tohoto vynálezu (pro jejichž přípravu se při nízké teplotě včlení jemně drcený výchozí materiál 1) vedou k vyšší selektivitě na kyselinu akrylovou, obzvláště při parciální oxidaci akroleinu na kyselinu akrylovou v plynné

06.11.00

fázi.

Podle tohoto vynálezu je proto výhodné postupovat následovně. Vodný roztok vhodný jako výchozí materiál 2 se vytvoří při T_L rovná nebo větší než 60 °C (například při teplotě až 65 °C nebo při teplotě až 75 °C nebo při teplotě až 85 °C nebo při teplotě až 95 °C nebo při teplotě rovné nebo menší než 100 °C). Jemně drcený tuhý výchozí materiál 1 se potom včlení do tohoto vodného roztoku, po ochlazení na teplotu T_E menší než T_L. Často je T_L větší než 70 °C a T_E je rovna nebo menší než 70 °C. Pokud jsou přijatelné mírně nižší rychlosti rozpouštění a mírně nižší obsahy tuhých látek, je však také možná T_L rovna nebo větší než 60 °C

Včlenění tuhého výchozího materiálu 1, připraveného předem, do vodného roztoku výchozího materiálu 2 se obvykle provádí přidáním výchozího materiálu 1 k vodnému roztoku výchozího materiálu 2 ochlazenému způsobem popsaným výše a následným mechanickým mísením, například za použití míchacích nebo dispergačních pomůcek, po dobu od několika hodin po několik dní, výhodně několik hodin. Jak je uvedeno výše, podle tohoto vynálezu je obzvláště výhodné, pokud se včleňování tuhého výchozího materiálu 1 do vodného roztoku výchozího materiálu 2 provádí při teplotě rovné nebo menší něž 70 °C, výhodně při teplotě rovné nebo menší než 60 °C, obzvláště výhodně při teplotě rovné nebo menší než 40 °C. Zpravidla je teplota včleňování rovna nebo větší než 0 °C.

Dále je podle tohoto vynálezu obzvláště výhodné, pokud je tuhý výchozí materiál 1 včleňován do roztoku výchozího materiálu 2 jehož pH při teplotě 25 °C je od 4 do

08.11.00

7, výhodně od 5 do 6,5. Posledně uvedeného se dá dosáhnout například tím, že se k roztoku výchozího materiálu 2 přidá jeden nebo více pufračních systémů k úpravě hodnoty pH. Jako takové je například vhodné přidání amoniaku a kyseliny octové a/nebo kyseliny mravenčí, nebo přidání octanu amonného a/nebo mravenčanu amonného. S ohledem na výše zmíněné zamýšlené použití je také rovněž samozřejmě možné zároveň použít uhličitan amonný.

Vodná směs získaná včleněním výchozího materiálu 1 do vodného roztoku výchozího materiálu 2 se obvykle vysuší rozstřikovacím sušením. Výhodně jsou výstupní teploty stanoveny od 100 do 150 °C. Rozstřikovací sušení se může provádět buď souběžnou nebo protiběžnou metodou.

Pokud se pro přípravu katalyzátorů pro katalytickou oxidaci akroleinu na kyselinu akrylovou v plynné fázi použijí prekurzorové materiály získané výše zmíněným rozstřikovacím sušením, se tvarování katalyzátoru na požadovanou geometrii se výhodně provádí aplikací na předem vytvořené inertní nosiče katalyzátoru, kde se aplikace může provádět před anebo po konečné kalcinaci. Zpravidla se relevantní prekursorový materiál kalcinuje před potahováním nosiče. Zpravidla se potahování nosičů pro přípravu potahovaných katalyzátorů provádí ve vhodné nádobě schopné rotace, jak je zveřejněno například v DE-A 2 909 671 nebo EP-A 293 859. Pro potahování nosičů může být výhodně prášek, který se má nanášet, navlhčen a po nanesení znovu vysušen, například pomocí horkého vzduchu. Tloušťka potahu z práškového materiálu naneseného na nosič je vhodně od 50 do 500 µm, výhodně od 150 do 250 µm.

Použité nosičové materiály mohou být konvenční

08.11.00

porézní nebo neporézní hlinitany, oxid křemičitý, oxid thoričitý, oxid zirkoničitý, karbid křemičitý nebo křemičitany, jako je křemičitan hořečnatý nebo křemičitan hlinitý. Nosiče mohou mít pravidelný nebo nepravidlený tvar, výhodné jsou nosiče s pravidleným tvarem a dobře vyvinutým hrubým povrchem, například kuličky nebo duté válce. Mezi nimi jsou naopak obzvláště výhodné kuličky. Použití v podstatě neporézních kulovitých steatitových nosičů, které mají hrubý povrch a jejichž průměr je od 1 do 8 mm, výhodně od 4 do 5 mm, je obzvláště výhodné.

Prekursorový materiál získaný rozstřikovacím sušením podle nového postupu se může také použít pro přípravu katylzátorů bez nosičů. V tomto kontextu se prekursorový materiál slisuje (například peletováním nebo vytlačováním), aby se získala požadovaná geometrie katalyzátoru před nebo po kalcinaci a, pokud je to požadováno, mohou být přidány konvenční pomocné látky, například grafit nebo kyselina stearová jako lubrikanty a/nebo látky umožňující uvolnění z formy a tužidla, jako jsou skleněná mikrovlákna, azbest, karbid křemičitý nebo titaničitan draselný. Výhodnými geometriemi katalyzátoru bez nosiče jsou duté válce o vnějším průměru a délce od 2 do 10 mm a tloušťce stěny od 1 do 3 mm.

Kalcinace prekursorových materiálů připravených podle tohoto vynálezu výše zmíněným rozstřikoacím sušením, kterým se mají získat skutečné katalyticky aktivní materiály z multikovových oxidů, se provádí při teplotách od 250 do 600 °C, výhodně od 300 do 450 °C, bez ohledu na to, zda se provádí před a nebo po tvarování. Kalcinace se může provádět pod atmosférou inertního pynu (např. N_2), směsi inertního plynu a kyslíku (např. vzduch), redukčních

06.11.00

plynů, jako jsou uhlovodíky (např. methan), aldehydů (např. akrolein) nebo amoniaku, nebo pod atmosférou směsi O_2 a redukčních plynů (například všech výše zmíněných), jak je popsáno například v DE-A 4 335 973. Při klacinaci za redukčních podmínek by však mělo být zajištěno, že se kovové konstituenty nebudou redukovat na prvky. Kalcinace se tedy výhodně provádí pod oxidační atmosférou. Kalcinace trvá zpravidla několik hodin a obvykle se zkracuje se zvyšující se teplotou kalcinace.

Materiály multikovových oxidů obecného vzorce I, které se dají získat podle tohoto vynálezu, jsou obzvláště vhodné jako katalyzátory, které mají vysokou selektivitu (při dané konverzi) při katalytické oxidaci akroleinu na kyselinu akrylovou v plynné fázi. Obvykle se při způsobu podle tohoto vynálezu použije akrolien, který se vytváří katalytickou oxidací propylenu v plynné fázi. Zpravidla se reakční plyny této oxidace propylenu obsahující akrolein použijí bez čištění meziproduktu. Obvykle se katalytická oxidace akroleinu v plynné fázi provádí jako heterogenní oxidace v pevné lóži v reakčních nádobách se svazky trubic. Jako oxidační činidlo se použije kyslík, výhodně naředěný inertními plyny (například ve formě vzduchu), způsobem známým jako takovým. Vhodnými ředicími plyny jsou například N_2, CO_2, uhlovodík, recyklované výstupní reakční plyny a/nebo pára. Zpravidla se při oxidaci akroleinu stanoví objemový poměr akrolein : kyslík : pára : inertní plyn v poměru 1 : (1 až 3) : (0 až 20) : (3 až 30), výhodně v poměru 1 : (1 až 3) : (0,5 až 10) : (7 až 18). Reakční tlak je obecně od 100 kPa do 300 kPa a celková objemová rychlost je výhodně od 1000 do 3500 normálních litrů/hodinu. Typické vícetrubkové reakční nádoby s pevným lóžem jsou popsány například v DE-A 28 30 765, DE-A

08.11.00

22 01 528 nebo v US-A 3 147 084. Reakční teplota je obvykle zvolena tak, aby byla konverze akroleinu vyšší než 90 %, výhodně vyšší než 98 % při jediném průchodu. Obvykle jsou k tomu potřebné teploty od 230 do 330 °C.

Vedle katalytické oxidace akroleinu na kyselinu akrylovou v plynné fázi, jsou nové produkty však také schopny katalýzy při katalytické oxidaci v plynné fázi jiných organických sloučenin, obzvláště jiných alkanů, alkanolů, alkanalů, alkenů a alkenolů, výhodně se 3 až 6 atomy uhlíku (např. propylen, methakrolein, terc.-butanol, methylether terc.-butanolu, isobuten, isobutan nebo isobutyraldehyd), aby se získaly olefinicky nenasycené aldehydy a/nebo karboxylové kyseliny a odpovídající nitril (amoxidace, zvláště propylenu na akrylonitril nebo isobutenu nebo terc.-butanolu na methakrylonitril). Příprava akroleinu, methakroleinu a kyseliny methakrylové může být zmíněna jako příklad. Jsou však také vhodné pro oxidativní dehydrogenaci olefinických sloučenin.

V této publikaci jsou, pokud není uvedeno jinak, konverze, selektivita a doba setrvání definovány následovně:

$$\text{Konverze C akroleinu (\%)} = \frac{\text{počet mol konvergovaného akroleinu}}{\text{počet mol použitého akroleinu}} \times 100$$

$$\text{Selektivita S tvorby kyseliny akrylové} = \frac{\text{počet mol konvergovaných na kyselinu akrylovou}}{\text{počet mol konvergovaného akroleinu}} \times 100$$

09.11.00

$$\text{Doba setrvání (s)} = \frac{\text{objem prázdného reaktoru naplněného katalyzátorem (1itrů)}}{\text{prosazení syntézního plynu (Nl/h)}} \times 3600$$

Příklady provedení vynálezu

Srovnávací příklad 1

732,7 g tetrahydratu heptamolybdenatu amonného (82,5 % hmotnostních MoO_3) a 146,5 g metavanadatu amonného (75,2 % hmotnostních V_2O_5) se za míchání během několika minut rozpustí v 5430 g vody při 50 °C. Potom se přidá 126,3 g heptahydratu parawolframanu amonného (89,0 % hmotnostních WO_3) a suspenze se další 3 dny míchá při teplotě 50 °C. Ani po 3 dnech není možné dosáhnout úplného rozpuštění.

Příklad 1

732,7 g tetrahydratu heptamolybdenatu amonného (82,5 % hmotnostních MoO_3), 146,5 g metavanadatu amonného (75,2 % hmotnostních V_2O_5) a 126,3 g heptahydratu parawolframanu amonného (89,0 % hmotnostních WO_3) se za míchání po sobě rozpustí v 5430 g vody při 95 °C. Úplného rozpuštění se dosáhne za pouhou hodinu. Získaný čirý oranžový roztok se při teplotě 95 °C míchá dalších 24 hodin a zůstává nezměněn. Získaný čirý oranžový roztok se pak ochladí na teplotu 25 °C. Při teplotě 25 °C zůstane oranžový roztok bez sraženiny a čirý po 24 hodin.

08.11.00

Příklad 2

126,3 g heptahydratu parawolframanu amonného (89,0 % hmotnostních WO_3), 146,5 g metavanadatu amonného (75,2 % hmotnostních V_2O_5) a 732,7 g tetrahydratu heptamolybdenatu amonného (82,5 % hmotnostních MoO_3) se za míchání po sobě rozpustí v 5430 g vody při teplotě 95 °C. Úplného rozpuštění se dosáhne za pouhou půlhodinu. Teplota roztoku se potom sníží na 40 °C. Roztok zůstane čirý a bez sraženiny.

Příklad 3

Výchozí materiál 1

219,8 g tetrahydratu heptamolybdenatu amonného (82,5 % hmotnostních MoO_3) a 328,25 g heptahydratu parawolframanu amonného (89,0 % hmotnostních WO_3) se za míchání rozpustí v 5 litrech vody při teplotě 95 °C (roztok A). K 482,34 g hydratu octanu měďnatého (41,6 % hmotnostních CuO) se přidají 3 litry vody a 445,0 g vodného roztoku amoniaku o koncentraci 25 % hmotnostních a míchá se 15 minut při teplotě 25 °C, čímž se získá sytě modrý roztok (roztok B). Roztok B se potom vmíchá do roztoku A při teplotě 95 °C, přičemž teplota roztoku A nesmí klesnout pod 80 °C. Výsledná suspenze C se další hodinu míchá při teplotě 80 °C a má pH (skleněná elektroda) 8,5. Suspenze C se vysuší rozstřikováním a při vstupní teplotě 310 °C a výstupní teplotě 110 °C. Výsledný světle zelený rozstříkaný prášek se uhněte s vodou (200 g vody na 1 kg rozstříkaného

06.11.00

prášku) a vtlačí do extrudéru při tlaku 5 MPa, aby se získaly 6 mm tlusté výlisky (asi 1 cm dlouhé). Tyto výlisky se 16 hodin suší na vzduchu při teplotě 110 °C. Kalcinace výlisků se potom provádí na vzduchu. Materiál, který se má kalcinovat, se vloží do pece s teplotou 300 °C, 30 minut se při této teplotě ponechá, v průběhu 1 hodiny se zahřeje na 750 °C a 1 hodinu se ponechá při teplotě 750 °C. Výsledný produkt má hnědou barvu s odstínem do červena a po mletí na odstředivkovém mlýně od firmy Retsch, Německo, má specifický plochu povrchu podle 0,8 m^2/g DIN 66 131 a složení $Cu_{12}Mo_6W_6O_{48}$. Za použití CuK_{alfa} ozáření (difraktometr Siemens D-5000, 40 kV, 30 mA, s automatickým scatterem a čítačem a Peltierovým detektorem) poskytne pro výsledný krystalický prášek o složení $Cu_{12}Mo_6W_6O_{48}$ rentgenový difrakční vzor, který vykazuje superpozici wolframitového otisku na otisku HT molybdenatu mědi, tj. má dvoufázovou strukturu. Podle intenzit čar byly tyto dva typy struktury přítomny v poměru asi 90 (wolframitová struktura) : 10 (struktura HT molybdenanu mědi).

Výchozí materiál 2

732,7 g tetrahydratu heptamolybdenatu amonného (82,5 % hmotnostních MoO_3), 146,5 g metavanadatu amonného (75,2 % hmotnostních V_2O_5) a 126,3 g heptahydratu para-wolframanu amonného (89,0 % hmotnostních WO_3) se postupně při teplotě 95 °C rozpustí v 5430 g vody. Vodný roztok (výchozí materiál 2) je tedy založen na následující stechiometrii prvků: $Mo_{12}V_{3,46}W_{1,39}$.

Aktivní materiál

Získaný čirý oranžový roztok (aktivní materiál

08.11.00

2) se potom ochladí na teplotu 25 °C. 172,7 g výchozího materiálu 1 se vmíchá do výchozího materiálu 2 ochlazeného na teplotu 25 °C tak, aby molární poměr výše zmíněných stechiometrických jednotek byl 1 (výchozí materiál 1) ku 6,5 (výchozí materiál 2). Následně se do vodné suspenze vmíchá 150,0 g octanu amonného, výsledná suspenze se při teplotě 25 °C míchá další hodinu a vodná směs se potom vysuší rozstřikováním. Rozstříkaný prášek se potom hněte se směsí 70 % hmotnostních vody a 30 % hmotnostních kyseliny octové (0,35 kg kapaliny na 1 kg rozstříkaného prášku). Získaný uhnětený materiál se 16 hodin suší na vzduchu při teplotě 110 °C. Rozetřený uhnětený materiál se kalcinuje v rotující trubici naplněné směsí kyslík/dusík. 700 g materiálu, který se má kalcinovat, se vloží do válcovité kalcinační komory (délka 51 cm, vnitřní průměr 12,5 cm) rotující trubice. Během celého kalcinačního procesu se do kalcinační komory rotující trubice vhání směs obsahující 10 normálních litrů/h vzduchu a 200 normálních litrů/h dusíku, která je zahřáta na kalcinační teplotu. Během kalcinace se uhnětený materiál napřed zahřívá na teplotu 210 °C během 20 minut, potom se během 5 hodin zahřívá na teplotu 400 °C a nato se 3 hodiny udržuje při této teplotě. Výsledný katalyticky akativní materiál má následující hrubou stechiometrii: $[Mo_{12}V_{3,46}W_{1,39}O_x]_{6,5}\ [Cu_{12}Mo_6W_6O_{48}]$.

Stejně jako výše obsahuje rentgenový difrakční vzor získaného aktivního materiálu superpozici typu wolframitové struktury a typu struktury HT molybdenatu mědi. Poté, co se kalcinovaný aktivní materiál rozemele, použije se k potažení neporézních steatitových kuliček, které mají hrubý povrch a průměr od 4 do 5 mm v rotačním válci v množství 50 g aktivního prášku na 200 g

08.11.00

steatitových kuliček se současným přidáním 18 g vody. Získaný potahovaný katalyzátor se potom vysuší vzduchem při teplotě 110 °C.

Příklad 4

Výchozí materiál 1

Výchozí materiál 1 z příkladu 3 se použije jako výchozí materiál 1.

Výchozí materiál 2

732,7 g tetrahydratu heptamolybdenatu amonného (82,5 % hmotnostních MoO_3), 146,5 g metavanadatu amonného (75,2 % hmotnostních V_2O_5) a 126,3 g heptahydratu para-wolframanu amonného (89,0 % hmotnostních WO_3) se po sobě při teplotě 95 °C rozpustí v 5430 g vody. Vodný roztok (výchozí materiál 2) je tedy založen na následující stechiometrii prvků: $Mo_{12}V_{3,46}W_{1,39}$.

Aktivní materiál

Získaný čirý, oranžový roztok (výchozí materiál 2) se potom ochladí na teplotu 25 °C a po sobě se k němu přidá 116,9 g kyseliny octové a 132,3 g roztoku amoniaku (25 % hmotnostních amoniaku ve vodě). 172,7 g výchozího materiálu 1 se vmíchá do pufrovaného výchozího materiálu 2 ochlazeného na teplotu 25 °C tak, aby molární poměr výše zmíněných stechiometrických jednotek byl 1 (výchozí materiál 1) ku 6,5 (výchozí materiál 2). Získaná suspenze se při teplotě 25 °C míchá další hodinu. Získaná vodná směs

08.11.00

se potom vysuší rozstřikováním a dále zpracuje jako v příkladu 3.

Srovnávací příklad 2

Postupuje se jako v příkladu 3. Na rozdíl od tohoto příkladu se však výchozí materiál 1 vmíchá do vodného roztoku výchozího materiálu 2 při teplotě 95 °C a výsledná suspenze se při teplotě 95 °C míchá další hodinu po přidání octanu amonného.

Příklad 5

Katalyzátory z multikovových oxidů připravené podle příkladu 3 a 4 a podle srovnávacího příkladu 2 se vloží do válcovitého reaktoru (V2A nerez ocel, 25 mm vnitřní průměr, 2000 g katalyzátorové lóže, zahřívání v solné lázni) a naplní se směsí plynů o složení

5 % objemových akroleinu,
7 % objemových kyslíku,
10 % objemových páry a
78 % objemových dusíku

při reakčních teplotách od 250 do 270 °C za použití doby setrvání 2,0 sekundy. Ve všech případech se teplota solné lázně stanoví tak, aby po ukončení vytváření jediný průchod vedl k rovnoměrné konverzi C akroleinu 99 %. Směs plynných produktů vycházejících z reaktoru se analyzuje plynovou chromatografií. Výsledky selektivity tvorby kyseliny akrylové za použití různých katalyzátorů jsou uvedeny v následující tabulce:

08.11.00

Katalyzátor	S %
příklad 3	96,3
příklad 4	96,4
srovnávací příklad 2	96,0

08.11.00 PV 2000-595

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob přípravy materiálů z multikovových oxidů obecného vzorce I

$$[A]_p[B]_q \quad (I),$$

ve kterém

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

B je $X^7_{12}Cu_hH_iO_y$,

X^1 je W, Nb, Ta, Cr nebo Ce,

X^2 je Cu, Ni, Co, Fe, Mn nebo Zn,

X^3 je Sb a/nebo Bi,

X^4 je Li, Na, K, Rb, Cs nebo H,

X^5 je Mg, Ca, Sr nebo Ba,

X^6 je Si, Al, Ti nebo Zr,

X^7 je Mo, W, V, Nb nebo Ta,

a je 1 až 8,

b je 0,2 až 5,

c je 0 až 23,

08.11.00

d je 0 až 50,

e je 0 až 2,

f je 0 až 5,

g je 0 až 50,

h je 4 až 30,

i je 0 až 20,

x a y jsou čísla, která jsou určena mocenstvím a frekvencí prvků jiných, než je kyslík v obecném vzorci I a

p a q jsou čísla jiná než nula a jejichž poměr p/q je od 160:1 do 1:1,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že materiál z multikovového oxidu B

$$X^7_{12}Cu_hH_iO_y \quad (B),$$

v jemně drcené formě se napřed vytvoří odděleně (výchozí materiál 1) a předem vytvořený tuhý výchozí materiál 1 se potom vpraví do vodného roztoku zdrojů prvků Mo, V, X^1, X^2, X^3, X^4, X^5 a X^6, které obsahují výše zmíněné prvky ve stechiometrickém poměru A

$$MO_{12}V_aX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fX^6_g \quad (A),$$

(výchozí materiál 2), v požadovaném molárním poměru p:q,

08.11.00

výsledná vodná směs se vysuší a výsledný prekursorový materiál se kalcinuje při teplotě od 250 do 600 °C, před nebo potom, co se vytvaruje, aby se získala požadovaná geometrie katalyzátoru, kde se předem vytvořený tuhý výchozí materiál 1 včlení do vodného roztoku výchozího materiálu 2 při teplotě rovné nebo menší než 70 °C.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že předem vytvořený tuhý výchozí materiál 1 se včlení do vodného roztoku výchozího materiálu 2 při teplotě rovné nebo menší než 60 °C.

3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že předem vytvořený tuhý výchozí materiál 1 se včlení do vodného roztoku výchozího materiálu 2 při teplotě rovné nebo menší než 40 °C.

4. Materiál z multikovového oxidu, vyrobitelný způsobem podle některého z nároků 1 až 3.

5. Vodný roztok, který obsahuje prvky Mo, V, X^1, X^2, X^3, X^4, X^5 a X^6, ve stechiometrickém poměru $MO_{12}V_aX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fX^6_g$ v roztoku, přičemž proměnné mají významy nárokované v nároku 1, vyrobitelný rozpuštěním zdrojů výše zmíněných prvků ve vodě při T_L rovné nebo větší než 60 °C a potom ochlazením vodného roztoku na teplotu T_E větší než T_L.

6. Vodný roztok podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že T_L je větší než 70 °C a T_E je rovna nebo menší než 70 °C.

7. Vodný roztok podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že T_L je větší než 80 °C a T_E je rovna nebo

08.11.00

menší než 80 °C.

8. Vodný roztok podle některého z nároků 5 až 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsah Mo je od 10 do 35 % hmotnostních, vztaženo na vodný roztok.

9. Tuhá látka, vyrobitelná sušením vodného roztoku podle některého z nároků 5 až 8.

10. Způsob přípravy kyseliny akrylové katalytickou oxidací akroleinu v plynné fázi, v y z n a č u j í c í s e t í m, že použitým katalyzátorem je materiál z multikovového oxidu podle nároku 4.