

# PATENTOVÝ SPIS

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLVÉHO  
VLASTNICTVÍ

- (21) Číslo přihlášky: **2001-3233**  
(22) Přihlášeno: **28.02.2000**  
(30) Právo přednosti:  
10.03.1999 DE 19910506; 10.03.1999 DE 19910508; 17.06.1999 DE  
19927624; 07.10.1999 DE 19948241; 07.10.1999 DE 19948248; 08.10.1999  
DE 19948523  
(40) Zveřejněno: **13.03.2002**  
(Věstník č. 3/2002)  
(47) Uděleno: **27.06.2012**  
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **08.08.2012**  
(Věstník č. 32/2012)  
(86) PCT číslo: **PCT/EP2000/001629**  
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2000/053557**

(11) Číslo dokumentu:

**303 338**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

**C07C 27/14** (2006.01)  
**C07C 45/35** (2006.01)  
**C07C 51/25** (2006.01)  
**C07C 57/05** (2006.01)  
**C07C 57/055** (2006.01)

- (56) Relevantní dokumenty:  
EP 0 293 224 A1; JP 2809476 B2; US 5 719 318 A; EP 0 630 879 A1; US 5 177 260 A.

- (73) Majitel patentu:  
**BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE**

- (72) Původce:  
**Unverricht Signe, Mannheim, DE**  
**Arnold Heiko, Mannheim, DE**  
**Tenten Andreas, Maikammer, DE**  
**Hammon Ulrich, Mannheim, DE**  
**Neumann Hans-Peter, Ludwigshafen, DE**  
**Harth Klaus, Altleiningen, DE**

- (74) Zástupce:  
**JUDr. Petr Kalenský, Hájkova 2, Praha 2, 12000**

- (54) Název vynálezu:  
**Způsob katalytické oxidace plynných fází propenu na kyselinu akrylovou**

- (57) Anotace:  
Způsob katalytické oxidace plynných fází propenu na kyselinu akrylovou spočívá v tom, že se výchozí směs reakčního plynu se zvýšeným zatížením propenem oxiduje v prvním reakčním stupni na prvním pevně uloženém katalyzátoru a následně se oxiduje akrolein obsahující produkční směs z prvního reakčního stupně ve druhém reakčním stupni za zvýšeného zatížení akroleinem na druhém pevně uloženém katalyzátoru, přičemž katalyzátorové tvarové těleso má v obou reakčních stupních prstencový tvar.

CZ 303338 B6

## Způsob katalytické oxidace plynných fází propenu na kyselinu akrylovou

### Oblast techniky

5 Předložený vynález se týká způsobu katalytické oxidace plynných fází propenu na kyselinu akrylovou, u něhož se propen, molekulární kyslík a alespoň jeden inertní plyn obsahující první výchozí směs reakčních plynů, která obsahuje molekulární kyslík a propen v molárním poměru  $O_2 : C_3H_6 \geq 1$ , nejprve vede do prvního reakčního stupně při zvýšené teplotě přes první pevně  
10 uložený katalyzátor, jehož aktivní hmota je přes první pevně uložený katalyzátor, jehož aktivní hmota je tvořena alespoň jedním multikovovým oxidem obsahujícím molybden a/nebo wolfram a rovněž bismut, telur, antimon, cín a/nebo měď, tak, že obrat propenu při jednonásobném průchodu  $\geq 90$  mol. %, a z toho vyplývající selektivita vzniku akroleinu a rovněž vzniku vedlejšího produktu kyseliny akrylové úhrnem činí  $\geq 90$  mol. %, načež se případně snižuje teplota směsi produkčních plynů opouštějících první reakční stupeň přímým a/nebo nepřímým chlazením a ke směsi produkčního plynu se případně přidává molekulární kyslík a/nebo inertní plyn a potom se směs produkčních plynů jako druhý výchozí směs reakčních plynů, obsahujících akrolein, molekulární kyslík a alespoň jeden inertní plyn, která obsahuje molekulární kyslík a akrolein v molárním poměru  $O_2 : C_3H_4O \geq 0,5$ , vede do druhého reakčního stupně při zvýšené teplotě přes  
20 druhý pevně uložený katalyzátor, jehož aktivní hmota je tvořena alespoň jedním molybden a vanad obsahujícím multikovovým oxidem, tak, že obrat akroleinu při jednonásobném průchodu  $\geq 90$  mol. % a selektivita přes oba reakční stupně bilancovaného vzniku kyseliny akrylové, vztaženo na zreagovaný protein, činí  $\geq 80$  mol. %.

25

### Dosavadní stav techniky

Vpřed uvedený způsob katalytické oxidace plynné fáze propenu na kyselinu akrylovou je obecně známý (viz například DE-A 3002829). Zvláště jsou známy oba reakční stupně (viz například EP-A 714 700, EP-A 700 893, EP-A 15 565, DE-C 28 30 765, DE-C 33 38 380, JP-A 91/294239, EP-A 807 465, WO 98/24746, EP-B 279 374, DE-C 25 13 405, DE-A 33 00 04S4, EP-A 575 897 a DE-A 198 55 913).

35 Kyselina akrylová je významný monomer, který se používá jako takový, nebo ve formě svého alkylesteru k výrobě polymerů vhodných jako lepidla.

Cíl každé dvoustupňové oxidace plynné fáze propenu na kyselinu akrylovou s pevným uložením katalyzátoru spočívá v zásadě v docílení pokud možno vysokého prostorového a časového výtěžku kyseliny akrylové ( $RZA_{AS}$ ) (to je při kontinuálním postupu v litrech vyrobené celkové množství kyseliny akrylové na hodinu a celkový objem použitého katalyzátorového zásypu).

Existuje proto obecný zájem na tom provádět takovéto dvoustupňové oxidace plynné fáze propenu na kyselinu akrylovou s pevným uložením katalyzátoru jednak za pokud možno vysokého zatížení prvního pevně uloženého katalyzátorového zásypu propenem (při tom se množství propenu rozumí v normolitrech ( $=Nl$ , objem v litrech, který zaujímalo příslušné množství propenu za normálních podmínek, to znamená při 25 °C a tlaku 100 kPa), které se vede jako součást první výchozí směsi reakčního plynu za hodinu litrem prvního katalyzátorového zásypu) a jednak za pokud možno vysokého zatížení druhého pevně uloženého katalyzátorového zásypu akroleinem (při tom se množství akroleinu rozumí v normolitrech ( $=Nl$ , objem v litrech, který zaujímalo příslušné množství akroleinu za normálních podmínek, to znamená při 25 °C a tlaku 100 kPa),  
45 které se všude jako součást druhé výchozí směsi reakčního plynu za hodinu litrem druhého katalyzátorového zásypu), aniž se přitom ovlivní při jednom průchodu obou výchozích směsí reakčního plynu oběma pevně uloženými katalyzátorovými zásypy nastávající obrat propenu a akro-  
50

leinu a rovněž přes oba reakční stupně bilancovaná selektivita tím vyvolaného vzniku kyseliny akrylové (vztaheno na zreagovaný propen).

5 Realizace vpředu uvedeného je ovlivněna skutečností, že jak oxidace plynné fáze propenu na akrolein s pevně uloženým katalyzátorem, tak také oxidace plynné fáze akroleinu na kyselinu akrylovou s pevně uloženým katalyzátorem jednak probíhá silně exotermně a jednak je doprovázena množstvím možných souběžných a následných reakcí.

10 V principu je možné při vpředu popsané oxidaci plynné fáze propenu na kyselinu akrylovou s pevně uloženým katalyzátorem použít multikovové oxidy vhodné jako katalytická hmota v práškové formě. Obvykle se však používají vytvarované do stanovené katalyzátorové geometrie, poněvadž z důvodu špatné průchodnosti plynu je pro technické použití nevhodná.

15 Úkol předloženého vynálezu spočívá v tom, aby se zvolila geometrie katalyzátorového tvarového tělesa používaného v obou pevně uložených katalyzátorech vpředu popsané katalytické oxidace plynné fáze s pevně uloženým katalyzátorem tak, že při vysokém eduktovém zatížení pevně uloženého katalyzátorového zásypu a stanoveném eduktovém obratu při jednom průchodu zásypem pevně uloženého katalyzátoru je výsledkem pokud možno vysoká selektivita cílové sloučeniny kyseliny akrylové.

20 Přitom by se mohlo vycházet z následujícího stavu techniky.

Konvenční způsoby katalytické oxidace plynné fáze propenu na akrolein, případně akroleinu na kyselinu akrylovou s pevně uloženým katalyzátorem, které jsou charakterizovány tím, že se jako hlavní součást inertního zředňovacího plynu používá dusík a vedle toho se používá v reakční zóně se nacházející a podél této reakční zóny homogenní pevně uložený katalyzátor, to znamená s jednotným chemickým složením v celém pevně uloženém katalyzátorovém zásypu, a teplota reakční zóny je po celé reakční zóně udržována na jednotné hodnotě (pod pojmem teplota reakční zóny se zde rozumí teplota v reakční zóně se nacházejícího pevně uloženého katalyzátorového zásypu při provedení postupu, aniž proběhla chemická reakce, tato teplota není uvnitř reakční zóny konstantní, pojem teplota reakční zóny je zde chápán jako číselná střední hodnota teploty katalyzátorového zásypu podél reakční zóny), omezují používané hodnoty propenové, respektive akroleinového zatížení pevně uloženého katalyzátorového zásypu obvykle na poměrně nízké hodnoty.

35 Tak leží používaná hodnota propenového zatížení pevně uloženého katalyzátorového zásypu běžně u hodnota  $\leq 155 \text{ Nl propenu/l pevného katalyzátorového zásypu} \cdot \text{h}$  (viz například EP-A 15 565 (maximální propenové zatížení =  $120 \text{ Nl propenu/l} \cdot \text{h}$ ), DE-C 28 30 765 (maximální propenové zatížení =  $94,5 \text{ Nl propenu/l} \cdot \text{h}$ ), EP-A 804 465 (maximální propenové zatížení =  $94,5 \text{ Nl propenu/l} \cdot \text{h}$ ), EP-A 804 465 (maximální propenové zatížení =  $128 \text{ Nl propenu/l} \cdot \text{h}$ ), EP-B 279 374 (maximální propenové zatížení =  $112 \text{ Nl propenu/l} \cdot \text{h}$ ), DE-C 25 13 405 (maximální propenové zatížení =  $110 \text{ Nl propenu/l} \cdot \text{h}$ ), DE-A 33 00 044 (maximální propenové zatížení =  $112 \text{ Nl propenu/l} \cdot \text{h}$ ), a EP-A 575 897 (maximální propenové zatížení =  $120 \text{ Nl propenu/l} \cdot \text{h}$ )).

45 Rovněž v podstatě ve všech případech DE-C 33 38 380 činí maximální hodnota propenového zatížení  $126 \text{ Nl propenu/l} \cdot \text{h}$ , pouze v příkladě 3 tohoto patentového spisu je realizováno propenové zatížení  $162 \text{ Nl/l} \cdot \text{h}$ , přičemž se jako katalyzátorové tvarové těleso používá výlučně z aktivní hmoty sestávající plný válec s délkou 7 mm a průměrem 5 mm.

50 V EP-B 450 596 je za použití strukturovaného katalyzátorového zásypu při jinak konvenčním postupu zveřejněno propenové zatížení katalyzátorového zásypu  $202,5 \text{ Nl propenil} \cdot \text{h}$ . Jako katalyzátorové tvarové těleso se používají kulovité skořepinové katalyzátory.

V EP-A 293 224 jsou rovněž zveřejněna propenová zatížení nad 160 Nl propnu/l . h, přičemž se používá inertní zředovací plyn dokonale zbavený molekulárního dusíku. Použitá geometrie katalyzátoru přitom není uvedena.

5 EP-A 253 409 a příslušný ekvivalent, EP-A 257 565, zveřejňují, že se při použití inertního zředovacího plynu, který má větší molární tepelnou kapacitu než molekulární dusík, nemůže zvýšit podíl propenu ve výchozí směsi reakčního směsi. Nicméně přesto ale také v obou dříve uvedených krocích činí maximálně realizovatelné propenové zatížení katalyzátorového zásypu 140 Nl propnu/l . h. O použití geometrie katalyzátoru není v obou spisech zmínka.

10 Podobně jako konvenční způsoby katalytické oxidace plynné fáze propenu na akrolein s pevně uloženým katalyzátorem omezují také konvenční způsoby katalytické oxidace plynné fáze akroleinu na kyselinu akrylovou s pevně uloženým katalyzátorem akroleinové zatížení pevně uloženého katalyzátorového zásypu obvykle na hodnotu  $\leq 150$  Nl akroleinu/l katalyzátoru . h (viz  
15 například EP-B 700 893, jako katalyzátorové tvarové těleso se používají kulovité skořepinové katalyzátory).

Dvoustupňové oxidace plynné fáze propenu na kyselinu akrylovou, u nichž se v obou oxidačních stupních provozují jak vysoké propenové zatížení, tak také vysoké akroleinové zatížení pevně  
20 uloženého katalyzátoru, nejsou ze stavu techniky známé.

Jednu z mála výjimek tvoří již citované EP-A 253 409 a příslušný ekvivalent, EP-A 257 565. Další výjimku tvoří již citované EP-A 293 224, přičemž se ve stupni oxidace akroleinu používají kulovité skořepinové katalyzátory.

25 Principiální použitelnost prstenců jako tvaru pro v oboru relevantních oxidačních stupních používaná katalyzátorová tvarová tělesa je ze stavu techniky známá.

30 Tvar prstence je například zcela obecně nasnadě v DE-A 31 13 179 pro exotermní oxidace plynné fáze s pevně uloženým katalyzátorem z hlediska "pokud možno malých tlakových ztrát". Tento spis ovšem odkazuje na to, že vliv tvaru na selektivitu vzniku produktu může být od reakce v reakci různý.

35 Obecně je použití katalyzačních tvarových těles majících prstencový tvar pro katalytické oxidace plynné fáze propenu a/nebo akroleinu známé například z EP-A 575 897, DE-A 198 55 913 a EP-A 700 893. Ve všech případech však bylo použití katalyzátorových tvarových těles majících prstencovou geometrii omezeno na nízká eduktová zatížení.

#### 40 Podstata vynálezu

Předmětem předloženého vynálezu je proto způsob katalytické oxidace plynných fází propenu na kyselinu akrylovou, u něhož se propen, molekulární kyslík a alespoň jeden inertní plyn obsahující  
45 první výchozí směs reakčních plynů, která obsahuje molekulární kyslík a propen v molárním poměru  $O_2 : C_3H_6 \geq 1$ , nejprve vede v prvním reakčním stupni při zvýšené teplotě přes první pevně uložený katalyzátor, jehož aktivní hmota je tvořena alespoň jedním multikovovým oxidem obsahujícím molybden a/nebo Wolfram a rovněž bismut, telur, antimon, cín a/nebo měď, tak, že  
50 obrát propenu při jednonásobném průchodu  $\geq 90$  mol. % a z toho vyplývající selektivitu vzniku akroleinu a rovněž vzniku vedlejšího produktu kyseliny akrylové úhrnem činí  $\geq 90$  mol. %, načež se případně snižuje teplota směsi produkčních plynů opouštějících první reakční stupeň přímým  
a/nebo nepřímým chlazením a ke směsi produkčního plynu se případně přidává molekulární kyslík a/nebo inertní plyn a potom se směs produkčních plynů jako druhá výchozí směs reakčních  
plynů, obsahující akrolein, molekulární kyslík a alespoň jeden inertní plyn, která obsahuje molekulární kyslík a akrolein v molárním poměru  $O_2 : C_3H_4O \geq 0,5$ , vede do druhého reakčního  
55 stupně při zvýšené teplotě přes druhý pevně uložený katalyzátor, jehož aktivní hmota je tvořena

alespoň jedním molybden a vanad obsahujícím multikovovým oxidem, tak, že obrat akroleinu při jednonásobném průchodu  $\geq 90$  mol. % a selektivita přes oba reakční stupně bilancovaného vzniku kyseliny akrylové, vztaženo na zreagovaný propen, činí  $\geq 80$  mol. %, vyznačující se tím, že

5 a) zatížení prvního pevně uloženého katalyzátoru propenem obsaženým v první výchozí směsi reakčního plynu činí  $\geq 160$  Nl propenu/l katalyzátorového zásypu . h,

b) zatížení druhého pevně uloženého katalyzátoru akroleinem obsaženým v druhé výchozí směsi reakčního plynu činí  $\geq 140$  Nl akroleinu/l katalyzátorového zásypu l h a

10 c) jak geometrie katalyzátorového tvarového tělesa prvního pevně uloženého katalyzátoru, tak také geometrie katalyzátorového tvarového tělesa druhého pevně uloženého katalyzátoru je prstencovitá s tím, že

– vnější průměr prstence činí 2 až 11 mm,

15 – délka prstence činí 2 až 11 mm a

– tloušťka stěny prstence činí 1 až 5 mm a

d) alespoň jeden inertní plyn z první výchozí směsi reakčního plynu a druhé výchozí směsi reakčního plynu obsahuje alespoň 70 % objemových molekulárního dusíku.

20 Dalším předmětem předloženého vynálezu je způsob katalytické oxidace plynných fází propenu na akrolein a/nebo kyselinu akrylovou, u něhož se propen, molekulární kyslík a alespoň jeden inertní plyn obsahující první výchozí směs reakčního plynu, která obsahuje molekulární kyslík a propen v molárním poměru  $O_2 : C_3H_6 \geq 1$ , vede v prvním reakčním stupni při zvýšené teplotě přes první pevně uložený katalyzátor, jehož aktivní hmota je tvořena alespoň jedním multikovovým oxidem obsahujícím molybden a/nebo wolfram a rovněž bismut, telur, antimon, cín a/nebo měď, tak, že obrat propenu při jednonásobném přechodu činí  $\geq 90$  mol. % a z toho vyplývající selektivita vzniku akroleinu a rovněž vzniku vedlejšího produktu kyseliny akrylové úhrnem činí  $\geq 90$  mol. %, vyznačující se tím že

30 a) zatížení prvního pevně uloženého katalyzátoru propenem obsaženým v první výchozí směsi reakčního plynu činí  $\geq 160$  Nl propenu/l katalyzátorového zásypu . h,

35 b) geometrie katalyzátorového tvarového tělesa pevně uloženého katalyzátoru je prstencovitá s tím že

– vnější průměr prstence činí 2 až 11 mm,

– délka prstence činí 2 až 11 mm a

– tloušťka stěny prstence činí 1 až 5 mm a

40 c) alespoň jeden inertní plyn z první výchozí směsi reakčního plynu obsahuje alespoň 70 % objemových molekulárního dusíku.

45 Podle vynálezu vhodné prstencovité geometrie katalyzátorových tvarových těles obou pevně uložených katalyzátorů jsou takové, které jsou popsány v EP-A 184 790, DE-A 31 13 179, DE-A 33 00 044 a EP-A 714 700.

50 Rovněž mohou být podle vynálezu vhodnými prstencovitými katalyzátorovými tělesy obou reakčních stupňů jak plné katalyzátory (sestavující výlučně z katalyticky aktivní hmoty z multikovového oxidu), skořepinové katalyzátory (prstencovité nosné těleso obsahuje na své vnější ploše absorpčně nanesenou skořepinu katalyticky aktivní hmoty z multikovového oxidu), jakož také nosné katalyzátory (prstencovité nosné těleso obsahuje absorbát katalyticky aktivní hmoty multikovového oxidu).

Přednostně se u způsobu podle vynálezu v prvním reakčním stupni používají prstencové plné katalyzátory a ve druhém reakčním stupni prstencové skořepinové katalyzátory. Samozřejmě se mohou také použít v obou za sebou následujících reakčních stupních kombinace "skořepinový katalyzátor/plný katalyzátor", nebo "plný katalyzátor/plný katalyzátor", nebo "skořepinový katalyzátor/skořepinový katalyzátor".

V případě skořepinových katalyzátorů jsou podle vynálezu přednostně takové, jejichž nosné prstence mají délku 2 až 10 mm (respektive 3 až 6 mm), vnější průměr 2 až 10 mm (respektive 4 až 8 mm) a tloušťku stěny 1 až 4 mm (respektive 1 až 2 mm). Zvláště přednostně mají nosné prstence vnější průměr 7 mm, délku 3 mm a vnější průměr 4 mm). Tloušťka katalyticky aktivní oxidační hmoty nanesené jako skořepina na prstencové nosné těleso činí 10 až 1000  $\mu\text{m}$ . Přednostní jsou tloušťky 50 až 500  $\mu\text{m}$ , zvláště přednostně 100 až 500  $\mu\text{m}$ , zejména 150 až 250  $\mu\text{m}$ .

Vpředu uvedené pro přednostní geometrii nosných prstenců skořepinových katalyzátorů podle vynálezu platí stejně také pro nosné katalyzátory podle vynálezu.

V případě podle vynálezu vhodných plných katalyzátorových prstenců přichází do úvahy zejména takové, pro které platí vnitřní průměr činí 0,1 až 0,7 násobek vnějšího průměru a délka 0,5 až 2 násobek vnějšího průměru.

Podle vynálezu použitelné plné katalyzátorové prstence mají vnější průměr 2 až 10 mm (případně 3 až 7 mm) vnitřní průměr prstence nejméně 1,0 mm, tloušťka stěny 1 až 2 mm (respektive nejvíce 1,5 mm) a délka 2 až 10 mm (respektive 3 až 6 mm.). U podle vynálezu vhodných plných katalyzátorových prstenců činí vnější průměr 4 až 5 mm, vnitřní průměr 1,5 až 2,5 mm, tloušťka stěny 1,0 až 1,5 mm a délka 3 až 6 mm.

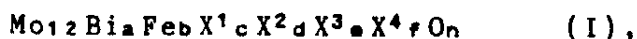
To znamená, že podle vynálezu vhodné rozměry dutých válců plných katalyzátorů jsou následující rozměry (vnější průměr x výška x vnitřní průměr) 5 mm x 3 mm x 2 mm, 5 mm x 2 mm x 2 mm, 5 mm x 3 mm x 3 mm, 6 mm x 3 mm x 3 mm, nebo 7 mm x 3 mm x 4 mm.

Jako první pevně uložené katalyzátory přichází pro způsob podle vynálezu do úvahy všechny takové, jejichž aktivní hmotu tvoří alespoň jeden multikovový oxid obsahující Mo, Bi a Fe.

To znamená, že se v principu mohou jako aktivní hmoty pro první pevně uložené katalyzátory použít všechny multikovové oxidy, které jsou zveřejněny ve spisech DE-C 33 38 380, DE-A 199 02 562, EP-A 15 565, DE-C 23 80 765, EP-A 807 465, EP-A 279 374, DE-A 33 00 044, EP-A 575 897, US-A 4 438 217, DE-A 198 55 913, WO 98/24746, DE-A 197 46 210 (obecného vzorce II), JP-A 91/294239, EP-A 293 224 a EP-A 700 714. Toto platí zejména pro příkladná provedení v těchto spisech, z nichž jsou zvláště přednostní z EP-dA 15 565, EP-A 575 897, DE-A 197 46 210 a DE-A 198 55 913. Zvláště jsou v této souvislosti vyzdvihovány aktivní hmota multikovového oxidu podle příkladu 1c z EP-A 15 565 a rovněž příslušným způsobem vyrobená aktivní hmota, která však má složení  $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{6,5}\text{Zn}_2\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{P}_{0,0065}\text{K}_{0,06}\text{OX} \cdot 10\text{SiO}_2$ .

Jako podle vynálezu vhodné pevně uložené katalyzátory jsou vyzdvihovány z příkladu č. 3 z DE-A 198 55 913 (stechiometrie:  $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_3\text{BiO}$ ,  $6\text{Ko}$ ,  $0_8\text{Si}_1$ ,  $6\text{Ox}$ ), dutý válec plného katalyzátoru s rozměry (vnější průměr x délka x vnitřní průměr) 5 mm x 3 mm x 2 mm a rovněž plný katalyzátor z multikovového oxidu II podle příkladu 1 z DE-A 197 46 210. Rovněž se uvádí prstencové kovové katalyzátory z multikovového oxidu z US-A 4 438 217. To platí zejména tehdy, když má tento dutý válec rozměry (vnější průměr x délka x vnitřní průměr) 5 mm x 2 mm x 2 mm, nebo 5 mm x 3 mm x 2 mm, nebo 6 mm x 3 mm x 3 mm, nebo 7 mm x 3 mm x 4 mm.

Množství oxidačních hmot z multikovového oxidu, vhodných pro první pevně uložené katalyzátory lze popsat obecným vzorcem I



ve kterém mají proměnné následující význam:

- $\text{X}^1$  nikl a/nebo kobalt,
- 5  $\text{X}^2$  thalium, alkalický kov a/nebo kov alkalických zemin,
- $\text{X}^3$  zinek, fosfor, arsen, bor, antimon, cín, cer, olovo a/nebo wolfram,
- $\text{X}^4$  křemík, hliník, titan a/nebo zirkonium,
- a 0,5 až 5,
- b 0,01 až 5, přednostně 2 až 4,
- 10 c 0 až 10, přednostně 3 až 10,
- d 0 až 2, přednostně 0,02 až 2,
- e 0 až 8, přednostně 0 až 5,
- f 0 až 10 a
- n číslo, které se stanoví pomocí mocenství a četnosti prvků odlišných od kyslíku ve vzorci I.

15 Lze je získat známým způsobem (viz například DE-A 40 23 239) a používají se podle vynálezu například buď v substantii tvarované do prstence, nebo v podobě prstencových skořepinových katalyzátorů, to znamená aktivní hmotou převrstvená prstencově tvarovaná inertní nosná tělesa.

20 V principu se mohou pro první pevně uložené katalyzátory vhodné aktivní hmoty, zejména obecného vzorce I, vyrobit jednoduchým způsobem tím, že se z vhodných zdrojů jejich elementárních součástí vyrobí přednostně jemná, jejich stechiometrii odpovídající suchá směs a tato se kalcinuje při teplotách 350 až 650 °C. Kalcinace se může provést jak pod inertním plynem, tak také pod oxidační atmosférou jako například vzduchem (směs z inertního plynu a kyslíku) a rovněž také

25 pod redukční atmosférou (například směs z inertního plynu,  $\text{NH}_3$ , CO a/nebo  $\text{H}_2$ ). Doba kalcinace může činit několik minut až několik hodin a obvykle se snižuje s teplotou. Jako zdroje pro elementární součásti prvních aktivních hmot multikovových oxidů přichází do úvahy takové sloučeniny, u nichž se již jedná o oxidy a/nebo o takové sloučeniny, které se mohou ohřevem, alespoň v přítomnosti kyslíku, převést na oxidy.

30 Vedle oxidů přichází jako takové výchozí sloučeniny do úvahy především halogenidy, dusičnany, mravenčany, citráty, octany, uhličitany, aminokomplexy, amonné soli a/nebo hydroxidy (sloučeniny jako  $\text{NH}_4\text{OPH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{CHO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  a/nebo oxalát amonný, které se později při pozdější kalcinaci mohou rozpadnout a/nebo rozložit na plně plynné sloučeniny, se mohou doplnkově zapracovat do suché směsi).

35

Smíchání výchozích sloučenin k výrobě prvních směsí multikovových oxidů může nastat v suché, nebo mokré formě. Jestliže to nastane v suché formě, tak se výchozí sloučeniny přednostně používají jako jemný prášek a po smíchání a případně zahuštění se podrobí kalcinaci. Přednostně však nastává smíchání v mokré formě. Obvykle se přitom navzájem smíchají výchozí sloučeniny ve formě vodného roztoku a/nebo suspenze. Zejména vroucí suché směsi se při popsáném mísicím postupu obdrží tehdy, když se vychází výlučně ze zdrojů elementárních konstituentů v rozpouštěné formě. Jako rozpouštědlo se přednostně používá voda. Následně se získaná vodná hmota suší, přičemž se sušicí proces provádí rozprašovacím sušením vodné směsi s výstupními teplotami 100 až 150 °C.

40

45

Směsi multikovového oxidu vhodné pro první pevně uložené katalyzátory podle vynálezu, zejména obecného vzorce I, se používají pro způsob podle vynálezu vytvarované do prstencového tvaru katalyzátoru, přičemž tvarování může nastat před, nebo pop připojení kalcinaci. Například se mohou prstencové plně katalyzátory vyrobit z práškové formy aktivní hmoty, nebo její nekalcinované a/nebo parciálně kalcinované předběžné hmoty zhutněním do požadovaného tvaru kataly-

50

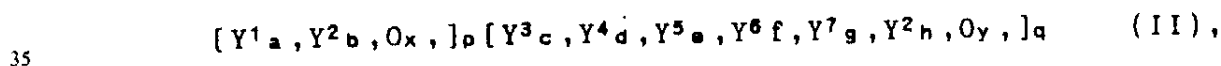
zátoru (například extrudací), přičemž se případně mohou přidat pomocné prostředky jako například grafit nebo kyselina stearová jako maziva a/nebo pomocné tvarovací prostředky a ztužovala jako mikrovlákná ze skla, azbestu, karbidu křemičitého, nebo titaničitanu draselného.

5 Samozřejmě se může tvarování práškové aktivní hmoty nebo její práškové, ještě nekalcinované a/nebo parciálně kalcinované předběžné hmoty provádět také nanášením na prstencové inertní katalyzátorové nosiče. Převrstvení prstencových nosných těles k výrobě skořepinových katalyzátorů se zpravidla provádí ve vhodné otočné nádobě, jaká je známa například z DE-A 29 06 671, EP-A 293 859, nebo z EP-A 714 700. K převrstvení prstencových nosných těles je účelné  
10 nanášenou práškovou hmotu, respektive nosná tělesa vlhčit a po nanesení, například teplým vzduchem, opět sušit. Tloušťka vrstvy práškové hmoty nanesené na prstencovité nosné těleso se přednostně volí v rozsahu 10 až 1000  $\mu\text{m}$ , přednostně v rozsahu 50 až 500  $\mu\text{m}$  a zvláště přednostně v rozsahu 150 až 250  $\mu\text{m}$ .

15 Jako nosné materiály se mohou přitom použít obvyklé porézní, neporézní oxidy hliníku, oxid křemičitý, oxid thoričitý, oxid zirkoničitý, karbid křemíku, nebo křemičitany, jako křemičitan hořečnatý, nebo křemičitan hlinitý. Přednostní jsou nosná tělesa se zřetelnou povrchovou drsností. Vhodné je použití v podstatě neporézních, prstencových nosičů s drsným povrchem ze steatitu. Účelně je použití prstencových válců jako nosných těles, jejichž délka činí 2 až 10 mm a vnější  
20 průměr 4 až 10 mm. Tloušťka stěny činí obvykle 1 až 4 mm. Podle vynálezu je přednostní, když mají použítá prstencová nosná tělesa délku 3 až 6 mm, vnější průměr 4 až 8 mm a tloušťku stěny 1 až 2 mm. Podle vynálezu jsou vhodné také prstence stěny 1 až 2 mm. Podle vynálezu jsou vhodné také prstence s rozměry vnější průměr x délka x vnitřní průměr 7 mm x 3 mm x 4 mm. Zrnitost na povrch nosného tělesa nanesených katalyticky aktivních oxidačních hmot se přizpůsobuje požadované tloušťce skořepiny (viz EP-A 714 700).

Alternativně se může za účelem tvarování prstencového nosného tělesa také napouštět roztokem a/nebo suspenzí obsahujícími výchozí sloučeniny elementárních konstituentů příslušných hmot multikovového oxidu, sušit a následně, jak je popsáno, za obdržení nosných katalyzátorů, kalci-  
30 novat.

Příznivé aktivní hmoty multikovového oxidu, používané pro první pevně uložené katalyzátory, jsou rovněž hmoty s obecným vzorcem II



ve kterém mají proměnné následující význam:

- Y<sup>1</sup> bismut, telur, antimon, cín a/nebo měď,  
Y<sup>2</sup> molybden a/nebo wolfram,  
40 Y<sup>3</sup> alkalický kov, thalium a/nebo samarium,  
Y<sup>4</sup> alkalických zemin, nikl, kobalt, měď, mangan, zinek, cín, kadmium a/nebo rtuť,  
Y<sup>5</sup> železo, chrom, cer a/nebo vanad,  
Y<sup>6</sup> fosfor, arsen, bor a/nebo antimon,  
Y<sup>7</sup> vzácný kov alkalických zemin, titan, zirkonium, niob, tantal, rhenium, ruthenium, rhodium,  
45 stříbro, zlato, hliník, gallium, indium, křemík, germanium, olovo, thorium a/nebo uran,  
a) 0,01 až 8,  
b) 0,1 až 30,  
c) 0 až 4,  
d) 0 až 20,  
50 e) 0 až 20,

- f) 0 až 6,  
g) 0 až 15,  
h) 8 až 16,

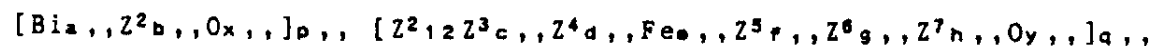
x), y) čísla, která se stanoví pomocí mocenství a četnosti prvků odlišných od kyslíku ve vzorci II a

p, q čísla, jejichž poměr p/q činí 0,1 a 10,

obsahující třírozměrně roztažitelné, svým lokálním prostředím na základě svého od svého lokálního prostředí odlišného složení ohraničené oblasti chemického složení  $Y^1_a, Y^2_b, O_x$ , jejichž největší průměr (nejdelší spojnice procházející těžištěm oblasti dvou bodů nacházejících se na povrchu (hraniční ploše oblastí) činí 1 nm až 100  $\mu m$ , obvykle 10 nm až 500 nm, nebo 1  $\mu m$  až 50, respektive 25  $\mu m$ .

Zvláště podle vynálezu výhodné hmoty II multikovového oxidu jsou takové, v nichž je  $Y^1$  bismut.

Mezi nimi jsou opět přednostní hmoty, které odpovídají obecnému vzorci III



ve kterém mají proměnné následující význam:

$Z^2$  molybden a/nebo wolfram,

$Z^3$  nikl a/nebo kobalt,

$Z^4$  thalium, alkalický kov a/nebo kov alkalických zemin,

$Z^5$  fosfor, arsen, bor, antimon, cín, cer a/nebo olovo,

$Z^6$  křemík, hliník, titan a/nebo zirkonium,

$Z^7$  měď, stříbro a/nebo zlato,

a)) 0,1 až 1,

b)) 0,2 až 2,

c)) 3 až 10,

d)) 0,02 až 2,

e)) 0,01 až 5, přednostně 0,1 až 3,

f)) 0 až 5,

g)) 0 až 10,

h)) 0 až 1,

x), y)) čísla, která se stanoví pomocí mocenství a četnosti prvků odlišných od kyslíku ve vzorci III a

p), q)) čísla, jejichž poměr p/q)), činí 0,1 až 5, přednostně 0,5 až 2,

přičemž jsou zvláště přednostní hmoty vzorce III, v nichž je  $Z^2_{12}$  (wolfram)<sub>b1</sub>)  $Z^2_{12}$  (molybden)<sub>12</sub>.

Rovněž je výhodné, když je k dispozici alespoň 25 mol. % (přednostně alespoň 50 mol. % a zvláště přednostně alespoň 100 mol. %) z celého podílu  $(y^1_a, y^2_b, O_x)_p ((Bi_a)(Z^1_b)(O_x)_p)$  hmot II multikovového oxidu (hmot III multikovového oxidu), vhodných podle vynálezu jako první pevně uložené katalyzátory, ve formě trojrozměrně roztažných svých lokálních prostředím, na základě svého od svého lokálního prostředí odlišného složení ohraničených oblastí chemického složení  $y^1_a, y^2_b, O_x, [Bi_a, Z^2_b, O_x,]$ , jejichž největší průměr leží v oblasti 1 až 100  $\mu m$ .

Z hlediska tvarování platí ve vztahu ke katalyzátorům hmoty II multikovového oxidu to, co bylo řečeno u katalyzátorů z hmoty I multikovových oxidů.

5 Výroba hmot II z multikovových oxidů je popsána například v EP-A 575 897 a rovněž v DE-A 198 55 913.

První reakční stupeň způsobu podle vynálezu se obvykle provádí v prstencem katalyzátory převrstveném trubkovém reaktoru, jaký je například popsán v EP-A 700 714.

10 To znamená, že v nejjednodušším provedení se nachází podle vynálezu používaný první pevně uložený katalyzátor v kovových trubkách trubkového reaktoru a kolem kovových trubek je vedeno tepelné médium, zpravidla tavenina soli. Tavenina soli a směs reakčního plynu přitom mohou být vedeny v jednoduchém souproudu, nebo protiproudu. Tavenina soli (teplotní médium) může  
15 být ale také vedena, jak je pozorováno v reaktoru, meandrovitě kolem svazku trubek, takže, pozorováno po celém reaktoru, existuje pouze sou proud, nebo protiproud se směrem proudění směsí reakčního plynu. rychlost proudění tepelného média (prostředku tepelné výměny) se obvykle stanoví tak, že nárůst teploty (podmíněný exotermií reakce) prostředku tepelné výměny od vstupního místa do reaktoru až k výstupnímu místu z reaktoru činí  $\geq 0$  až  $10^{\circ}\text{C}$ , zpravidla  $\geq 2$  až  $8^{\circ}\text{C}$ , často  $\geq 3$  až  $6^{\circ}\text{C}$ . Vstupní teplota prostředku tepelné výměny do trubkového reaktoru činí  
20 zpravidla  $310$  až  $360^{\circ}\text{C}$ , zpravidla  $320$  až  $340^{\circ}\text{C}$ .

Jako prostředky tepelné výměny jsou vhodné zejména fluidní tepelné média. Zvláště příznivé je použití tavenin soli jako dusičnanu draselného, dusitanu draselného, dusitanu sodného a/nebo dusičnanu sodného, nebo nízkotavicích kovů jako dusíku, rtuti a rovněž slitin.

25 Přednostně se první výchozí směs reakčních plynů prvního katalyzátorového zásypu přivádí předehřátá na reakční teplotu. Ta činí u rovněž popsané varianty prvního reakčního stupně zpravidla  $310$  až  $360^{\circ}\text{C}$ , přednostně  $320$  až  $340^{\circ}\text{C}$ .

30 V přednostním provedení se první reakční stupeň způsobu podle vynálezu provádí ve dvouzónovém trubkovém reaktoru. Přednostní variantu podle vynálezu použitelného dvouzónového reaktoru zveřejňuje DE-C 28 30 765. Také ale v DE-C 25 13 405, US-A 3 147 084, DE-A 22 01 528, EP-A 383 224 a DE-A 29 03 218 zveřejněné dvoufázové trubkové reaktory jsou vhodné pro provedení prvního reakčního stupně způsobu podle vynálezu.

35 To znamená, že v nejjednodušším provedení se nachází podle vynálezu používaný první pevně uložený katalyzátor v kovových trubkách trubkového reaktoru a kolem kovových trubek jsou vedena dvě navzájem v podstatě prostorově oddělená tepelná média, zpravidla taveniny soli. Trubkový úsek, na kterém je solná lázeň, reprezentuje podle vynálezu reakční zónu. To znamená,  
40 že v nejjednodušším provedení obtéká solná lázeň A příslušný úsek trubky (reakční zóna A), ve které se provádí oxidační reakce propenu (při jednom průchodu) až k dosažení obratu v rozsahu  $40$  až  $80$  mol. % a solná lázeň B obtéká úsek trubky (reakční zóna b), ve kterém se provádí připojená reakce propenu (při jednom průchodu) až k dosažení hodnoty obratu alespoň  $90$  mol. % (podle potřeby se na podle vynálezu používané reakční zóny A, B připojí další reakční zóny,  
45 které jsou udržovány na příslušných teplotách).

Přednostně nezahrnuje první reakční stupeň podle způsobu podle vynálezu žádné další reakční zóny. To znamená, že solná lázeň B obtéká přednostně úsek trubky, ve kterém se provádí oxidační připojená reakce propenu (při jednom průchodu až k obratu  $\geq 92$  mol. %, nebo  $\geq 94$  mol. %, nebo více.  
50

Obvykle leží začátek reakční zóny za bodem topného maxima reakční zóny A. Maximum reakční zóny B leží běžně pod teplotou bodu topného maxima reakční zóny A.

Obě solné lázně A, B podle vynálezu jsou vedeny prostorem obklopujícím reakční trubky relativně ke směru proudění reakčními trubkami proudící směrem reakčního plynu v souproudu, nebo v protiproudu. Samozřejmě se může podle vynálezu použít také v reakční zóně A souproud a v reakční zóně B protiproud (nebo naopak).

5

Samozřejmě se může ve všech vpředu uvedených variantách překrýt uvnitř reakční zóny relativně s reakčními trubkami rovnoběžné proudění taveniny soli ještě příčným prouděním, takže jednotlivá reakční zóna odpovídá trubkovému reaktoru popsanému v EP-A 700 714, nebo v EP-A 700 893 a v podélném řezu kontaktním svazkem trubek z toho vyplývá meandrovitý průběh proudění prostředku tepelné výměny.

10

Přednostně se první výchozí směs reakčního plynu prvního zásypu katalyzátoru přivádí předehřátá na reakční teplotu.

15

Obvykle jsou ve vpředu uvedených reaktorech (toto platí také pro jednotrubkové reaktory) kontaktní trubky zhotoveny z feritických ocelí a mají tloušťku stěny 1 až 3 mm. Jejich vnitřní průměr činí zpravidla 20 až 30 mm, obvykle 21 až 26 mm. Přednostně činí počet kontaktních trubek umístěných v nádobě pro svazek trubek nejméně 5000, přednostně nejméně 10 000. Zpravidla činí počet kontaktních trubek umístěných v reakční nádobě 15 000 až 30 000. Trubkové reaktory s počtem kontaktních trubek ležících nad 40 000 tvoří spíše výjimku. Uvnitř nádoby jsou kontaktní trubky v běžném případě rozmístěny rovnoměrně, přičemž se rozmístění přednostně volí tak, že odstup středových vnitřních os nejbližších ležících kontaktních trubek (tak zvaná rozteč kontaktních trubek) činí 35 až 45 mm (viz EP-B 468 290).

20

Jako prostředky tepelné výměny jsou vhodná zejména fluidní tepelná média. Zvláště příznivé jsou použití tavenin solí, jako dusičnanu draselného, dusitanu draselného, dusitanu sodného a/nebo dusičnanu sodného, nebo nízkotavicích kovů, jako sodíku, rtuti, a slitin různých kovů.

Zpravidla se u všech vpředu uvedených variant vedení proudění a trubkových reaktorech se dvěma zónami volí rychlost toku uvnitř obou potřebných okruhů prostředků tepelné výměny tak, že teplota prostředku tepelné výměny od vstupního místa v reakční zóně až do výstupního místa z reakční zóny (podmíněno exotermií reakce) stoupne o 0 až 15 °C. To znamená, že vpředu uvedené  $\Delta T$  podle vynálezu činí 1 až 10 °C, nebo 2 až 8 °C, nebo 3 až 6 °C.

35

Vstupní teplota prostředku tepelné výměny v reakční zóně činí podle vynálezu běžně 310 až 340 °C. Vstupní teplota prostředku tepelné výměny v reakční zóně B činí podle vynálezu běžně jednak 315 až 380 °C a leží jednak souběžně alespoň 5 °C nad vstupní teplotou prostředku tepelné výměny vstupního do reakční zóny A.

40

Přednostně leží vstupní teplota prostředku tepelné výměny v reakční zóně B alespoň 10 °C nad vstupní teplotou prostředku tepelného média vstupujícího do reakční zóny A. Rozdíl mezi vstupními teplotami v reakční zóně A, respektive B tím může podle vynálezu činit až 20 °C, až 25 °C, až 30 °C, až 40 °C, až 45 °C, nebo až 50 °C. Běžně ale vpředu uvedený teplotní rozdíl nečiní více než 50 °C. Běžně ale vpředu uvedený teplotní rozdíl nečiní více než 50 °C. Čím vyšší se u způsobu podle vynálezu volí propenové zatížení prvního katalyzátorového zásypu, o to vyšší musí být rozdíl mezi vstupní teplotou prostředku tepelné výměny v reakční zóně A a vstupní teplotou prostředku tepelné výměny v reakční zóně B.

45

S výhodou činí vstupní teplota prostředku tepelné výměny v reakční zóně B podle vynálezu 330 až 370 °C a zvláště výhodně 340 až 370 °C.

50

Samozřejmě mohou být u způsobu podle vynálezu realizovány obě reakční zóny A, B také v prostorově navzájem oddělených trubkových reaktorech. V případě potřeby se může mezi obě reakční zóny umístit také tepelný výměník. Obě reakční zóny A, B mohou být také opatřeny fluidním lóžem.

55

Rovněž se mohou u způsobu podle vynálezu (jak u varianty s jednou zónou, tak také u varianty se dvěma zónami) také použít první katalyzátorové zásypy, jejichž měrná objemová aktivita ve směru proudění první výchozí směsi reakčního plynu kontinuálně, skokově, nebo stupňovitě stoupá (to se může provádět například tak, jak je popsáno ve WO 98/24746 nebo v JP-  
 5 a 91/294239, nebo také zředěním inertním materiálem.). Rovněž se mohou vedle dusíku, vodní páry a/nebo oxidu uhlíku použít v EP-A 293 224 a v EP-B 257 565 doporučené inertní ředící plyny (například jen propan nebo jen methan a podobně). V případě potřeby je také možná kombinace s ve směru proudění směsi reakčního plynu narůstající objemovou měrnou aktivitou katalyzátorového zásypu.  
 10

Na tomto místě se ještě jednou odkazuje na to, že se pro provedení prvního reakčního stupně způsobu podle vynálezu může zejména také použít typ trubkového reaktoru se dvěma zónami, popsanými v DE-AS 22 01 528, který zahrnuje možnost odvádět z teplejšího prostředí tepelné výměny reakční zóny B dílčí množství do reakční zóny A k případnému přihřátí studené výchozí směsi reakčního plynu nebo studeného oběžného plynu. Rovněž může být dosažena charakteristika trubkového svazku uvnitř individuální reakční zóny, jak je popsáno v EP-A 382 098.  
 15

Podle vynálezu se jeví jako účelné směs produkčního plynu, opouštějící první reakční stupeň, před vstupem do druhé reakční zóny ochladit, aby se tak potlačilo vypálení částí akroleinu vznikajícího v prvním reakčním stupni. Obvykle se proto mezi oba reakční stupně zařadí chladič. Tím může být v nejjednodušším případě nepřímý trubkový nosič tepla. Směs produkčního plynu se přitom zpravidla vede trubkou a kolem trubky se vede médium výměny tepla, jehož typ může odpovídat médiu výměny tepla, doporučenému pro trubkové reaktory. S výhodou se vnitřek trubky vyplní tělísky inertního plniva (například spirálami z ušlechtilé oceli, prstenci ze steatitu, kuličkami ze steatitu a podobně). Totéž zlepší tepelnou výměnu a zachytí případně z pevně uloženého katalyzátorového zásypu prvního reakčního stupně sublimující oxid molybdeničitý před jeho vstupem do druhého reakčního stupně. Je výhodné, když je chladič zhotoven z nerezové oceli převrstvené barvou z křemičitanu zinečnatého.  
 20  
 25

Zpravidla činí na jediný průchod vztažený obrát propenu u způsobu vynálezu v prvním reakčním stupni  $\geq 92$  mol. % nebo  $\geq 94$  mol. %. V prvním reakčním stupni při jednom průchodu vznikající selektivita vzniku akroleinu a rovněž vzniku vedlejších produktů kyseliny akrylové přitom zpravidla činí  $\geq 92$  mol. %, nebo  $\geq 94$  mol. %, často  $\geq 95$  mol. %, nebo  $\geq 96$  mol. %, případně  $\geq 97$  mol. %.  
 30  
 35

Způsob podle vynálezu je vhodný pro propenová zatížení prvního katalyzátorového zásypu  $\geq 165$  Nl/l.h, nebo  $\geq 170$  Nl/l.h, respektive  $\geq 175$  Nl/l.h, nebo  $\geq 180$  Nl/l.h, ale také pro propenová zatížení prvního katalyzátorového zásypu  $\geq 185$  Nl/l.h, nebo  $\geq 190$  Nl/l.h, respektive  $\geq 200$  Nl/l.h, nebo  $\geq 210$  Nl/l.h a rovněž pro hodnoty zatížení  $\geq 220$  Nl/l.h, nebo  $\geq 230$  Nl/l.h, respektive  $\geq 240$  Nl/l.h, nebo  $\geq 250$  Nl/l.h.  
 40

Přitom může pro první výchozí směs reakčního plynu podle vynálezu používaný inertní plyn sestávat z  $\geq 20$  objemových %, nebo  $\geq 30$  objemových %, nebo  $\geq 40$  objemových %, nebo  $\geq 50$  objemových %, nebo  $\geq 60$  objemových %, nebo  $\geq 70$  objemových %, nebo  $\geq 80$  objemových %, nebo  $\geq 90$  objemových %, nebo  $\geq 95$  objemových % molekulárního dusíku.  
 45

U propenového zatížení prvního katalyzátorového zásypu nad 250 nll/h se však pro způsob podle vynálezu doporučuje pro první výchozí směs reakčního plynu použít inertních ředících plynů (inertní ředící plyny zde obecně musí být takové, které se při jednom průchodu reakčním stupněm zreagují z méně než 5 %, přednostně z méně než 2 %) jako propan, ethan, methan, pentan, butan, CO<sub>2</sub>, CO, vodní pára a/nebo vzácné plyny. Samozřejmě se mohou tyto plyny a jejich směsi používat v první výchozí směsi reakčního plynu také již při malých propenových zatíženích podle vynálezu, nebo jako samostatné zředovací plyny. Je překvapivé, že se způsob podle  
 50

vynálezu může obecně provádět s dobrou selektivitou také při homogenním, to znamená chemicky jednotném, prvním katalyzátorovém zásypu.

5 S narůstajícím propenovým zatížením je v prvním reakčním stupni oproti popsanému jednozónovému postupu přednostní dvouzónový postup.

10 Běžně při způsobu podle vynálezu nepřekračuje propenové zatížení prvního pevně uloženého katalyzátoru hodnotu 600 Nl/l.h. V typickém postupu činí propenová zatížení prvního pevně uloženého katalyzátoru při způsobu podle vynálezu  $\leq 300$  Nl/l.h, zpravidla  $\leq 250$  Nl/l.h.

15 Pracovní tlak může při způsobu podle vynálezu v prvním reakčním stupni ležet jak pod tlakem okolí (například až 50 kPa), tak také nad tlakem okolí. Typický pracovní tlak má v prvním reakčním stupni hodnoty 100 až 500 kPa, zpravidla 150 až 350 kPa. Normálně reakční tlak v prvním reakčním stupni nepřekračuje 10 MPa.

20 Molární poměr  $O_2:C_3H_6$  v první výchozí směsi reakčního plynu činí podle vynálezu  $\geq 1$ . Obvykle tento poměr činí  $\leq 3$ . Zpravidla činí molární poměr  $O_2:C_3H_6$  v první výchozí směsi reakčního plynu podle vynálezu  $\geq 1,5$  a  $\leq 2,0$ .

25 Jako zdroj pro v prvním reakčním stupni potřebný molekulární kyslík přichází do úvahy jak vzduch, tak i vzduch se sníženým obsahem molekulárního dusíku (například  $\geq 0$  objemových %  $O_2$ ,  $\leq 10$  objemových %  $N_2$ ).

30 Propenový podíl v první výchozí směsi reakčního plynu může podle vynálezu činit například 4 až 15 objemových %, zpravidla 5 až 12 objemových %, respektive 5 až 8 objemových % (vztaheno na celkový objem).

35 Zpravidla se způsob podle vynálezu provádí při objemovém poměru v první výchozí směsi reakčního plynu propen : kyslík : indifferntní plyny (včetně vodní páry) 1 : (1,0 až 3,0) : (5 až 25), přednostně 1 : (1,5 až 2,3) : (10 až 15).

Zpravidla neobsahuje první výchozí směs vedle uvedených složek v podstatě žádné další komponenty.

40 Z technických důvodů je účelné směs produkčního plynu z prvního stupně reakce ochladit v již uvedeném chladiči na teplotu 210 až 290 °C, zpravidla 220 až 260 °C, nebo 225 až 245 °C. Přitom se může chlazení směsi produkčního plynu prvního reakčního stupně provádět na teploty, které leží pod teplotu druhého reakčního stupně. Popsané chlazení však není v žádném případě nezbytné a může odpadnout zejména zpravidla tehdy, když je cesta směsi reakčního produktu z prvního reakčního stupně do druhého reakčního stupně udržována krátká. Obvykle je rovněž způsob podle vynálezu uskutečněn tak, že spotřeba kyslíku ve druhém reakčním stupni není kryta příslušně velkým obsahem kyslíku v první výchozí směsi reakčního plynu, nýbrž se potřebný kyslík přidává oblasti mezi prvním a druhým reakčním stupněm. To se může provést před, po a/nebo k chlazení. Jako zdroje pro ve druhém reakčním stupni potřebný molekulární kyslík přichází do úvahy jak čistý kyslík, tak také směsi z kyslíku a inertního plynu, například vzduch nebo vzduch se sníženým obsahem molekulárního dusíku (například  $\geq 90$  objemových %  $O_2$ ,  $\leq 10$  objemových %  $N_2$ ). Přídavek kyslíku nastává pravidelně ve formě komprimované na reakční tlak.

50 Podíl akroleinu v takto vyrobené druhé výchozí směsi reakčního plynu může činit 3 až 15 objemových %, zpravidla 4 až 10 objemových %, respektive 5 až 8 objemových % (vztaheno na celkový objem).

Podle vynálezu musí molární poměr  $O_2$  : akrolein ve druhé výchozí směsi reakčního plynu činit  $\geq 0,5$ , případně 1. Obvykle činí tento poměr  $\leq 3$ . Zpravidla činí molární poměr  $O_2$  : akrolein ve druhé výchozí směsi reakčního plynu podle vynálezu 1 až 2, případně 1 a 1,5. Zpravidla se způsob podle vynálezu provádí s objemovým poměrem (N1) ve druhé výchozí směsi reakčního plynu akrolein : kyslík : vodní pára : inertní plyn 1 (0,5, respektive 1 až 3): (0 až 20) : (3 až 30), přednostně 1 : (1 až 3) : (0,5 až 10) : (7 až 10).

Pracovní tlak může ve druhém reakčním stupni ležet jak pod tlakem okolí (například až 50 kPa), tak také nad tlakem okolí. Obvykle pracovní tlak ve druhém reakčním stupni podle vynálezu činí 100 až 500 kPa, zpravidla 100 až 300 kPa. Obvykle reakční tlak ve druhém reakčním stupni nepřekračuje 10 MPa. Rovněž jako první reakční stupeň může být i druhý reakční stupeň podle vynálezu tvořen trubkovým reaktorem, překrytým, prstencovými katalyzátory, jak je popsáno například v EP-A 700 893.

To znamená, že v nejjednodušší variantě se podle vynálezu používány druhý pevný uložený katalyzátor nachází v kovových trubkách trubkového reaktoru a kolem kovových trubek se vede tepelné médium (jednozónový provoz), zpravidla tavenina soli. Tavenina soli a směs reakčního plynu se přitom mohou vést v jednoduchém souproudu, nebo protiproudu. Tepelné médium může být ale také, jak je pozorováno v reaktoru, vedeno kolem svazku trubek meandrovitě, takže, pozorováno po celém reaktoru, existuje pouze souproud, nebo protiproud se směrem proudění směsi reakčního plynu. Objemové proudění tepelného média (prostředku tepelné výměny) se přitom obvykle stanoví tak, že nárůst teploty (podmíněný exotermií reakce) prostředku tepelné výměny činí od místa vstupu do reaktoru až k výstupnímu místu z reaktoru činí  $\geq 0$  až  $10^\circ\text{C}$ , zpravidla  $\geq 2$  až  $8^\circ\text{C}$ , často  $\geq 3$  až  $6^\circ\text{C}$ . Vstupní teplota prostředku tepelné výměny do trubkového reaktoru činí zpravidla  $23^\circ\text{C}$  až  $300^\circ\text{C}$ , zpravidla  $245$  až  $285^\circ\text{C}$ , respektive  $245$  až  $265^\circ\text{C}$ . Jako prostředek tepelné výměny jsou přitom vhodná stejná fluidní tepelné média, jaká byla již popsána pro první reakční stupeň.

Přednostně se druhá výchozí směs reakčního plynu přivádí na druhý katalyzátorový zásyp předehřátá na reakční teplotu. Tato reakční teplota činí u podle vynálezu popsané varianty druhého reakčního stupně zpravidla  $23^\circ\text{C}$  až  $300^\circ\text{C}$ , přednostně  $245$  až  $285^\circ\text{C}$ , respektive  $245$  až  $265^\circ\text{C}$ .

Jednozónový provoz prvního reakčního stupně se zpravidla kombinuje s jednozónovým provozem druhého reakčního stupně, přičemž relativní vedení proudění směsi reakčního plynu a tepelného média se volí v obou stupních identické.

Samozřejmě se ale také může realizovat druhý reakční stupeň způsobu podle vynálezu podobně jako první reakční stupeň jako dvě prostorově navzájem následující reakční zóny c, d, přičemž teplota reakční zóny C přednostně činí  $23^\circ\text{C}$  až  $270^\circ\text{C}$  a teplota reakční zóny D činí  $250$  až  $300^\circ\text{C}$  a současně leží alespoň  $10^\circ\text{C}$  nad teplotou reakční zóny C.

Přednostně se docílí v reakční zóně C až 65 až 80 mol. % obratu akroleinu. Kromě toho činí teplota reakční zóny C s výhodou  $245$  až  $260^\circ\text{C}$ . Teplota reakční zóny D leží přednostně alespoň  $20^\circ\text{C}$  nad teplotou reakční zóny C a činí výhodně  $265$  až  $285^\circ\text{C}$ .

Čím vyšší je u způsobu podle vynálezu voleno akroleinové zatížení druhého katalyzátorového zásypu, o to větší se musí volit rozdíl mezi teplotou reakční zóny C a teplotou reakční zóny D. Běžně ale vpředu uvedený teplotní rozdíl u způsobu podle vynálezu nečiní ale více než  $40^\circ\text{C}$ . To znamená, že rozdíl mezi teplotou reakční zóny a teplotou reakční zóny D může podle vynálezu činit až  $15^\circ\text{C}$ , až  $25^\circ\text{C}$ , až  $30^\circ\text{C}$ , až  $35^\circ\text{C}$ , nebo až  $40^\circ\text{C}$ .

Obecně může u způsobu podle vynálezu činit obrat akroleinu, vztaženo na jeden průchod druhým reakčním stupněm,  $\geq 92$  % mol. %, nebo  $\geq 94$  mol. %, nebo 96 mol. %, nebo 98 mol. % a zpravidla dokonce  $\geq 99$  mol. %. Selektivita vzniku kyseliny akrylové, vztaženo na zreagovaný akro-

lein, může přitom zpravidla činit  $\geq 92$  mol. %, případně  $\geq 94$  mol. %, zpravidla  $\geq 95$  mol. %, nebo  $\geq 96$  mol. %, respektive  $\geq 97$  mol. %.

5 Způsob podle vynálezu je vhodný pro akroleinová zatížení druhého katalyzátorového zásypu  $\geq 140$  Nl/l.h, respektive  $\geq 150$  Nl/l.h, nebo  $\geq 160$  Nl/l.h, respektive  $\geq 170$  Nl/l.h, nebo v 175 Nl/l.h, respektive  $\geq 180$  Nl/l.h, ale také pro akroleinová zatížení druhého katalyzátorového zásypu  $\geq 185$  Nl/l.h, nebo  $\geq 190$  Nl/l.h, respektive  $\geq 200$  Nl/l.h, nebo  $\geq 210$  Nl/l.h a rovněž pro hodnoty zatížení  $\geq 220$  Nl/l.h, nebo  $\geq 230$  Nl/l.h, respektive  $\geq 240$  Nl/l.h, nebo  $\geq 250$  Nl/l.h.

10 Přitom může ve druhém reakčním stupni podle vynálezu používaný inertní plyn sestávat z  $\geq 30$  objemových %, nebo  $\geq 40$  objemových %, nebo  $\geq 50$  objemových %, nebo  $\geq 60$  objemových %, nebo  $\geq 70$  objemových %, nebo  $\geq 80$  objemových %, nebo  $\geq 90$  objemových %, nebo  $\geq 95$  objemových % z molekulárního dusíku.

15 Kromě složek uvedených v tomto spise neobsahuje druhá výchozí směs reakčního plynu běžně v podstatě žádné další komponenty.

20 U akroleinového zatížení druhého katalyzátorového zásypu nad 250 Nl/l.h, se pro druhou výchozí směs reakčního plynu doporučuje použití inertních ředících plynů, jako propan, ethan, methan, butan, pentan,  $\text{CO}_2$ , CO, vodní pára a/nebo vzácné plyny. Samozřejmě se mohou tyto plyny používat také již při malých akroleinových zatíženích. Obecně se může způsob podle vynálezu provádět při dobrých selektivitách s homogenním, to znamená chemicky jednotným druhým katalyzátorovým zásypem.

25 Běžně při způsobu podle vynálezu nepřekračuje akroleinové zatížení druhého katalyzátorového zásypu hodnotu 600 Nl/l.h. V typickém postupu činí akroleinové zatížení druhého katalyzátorového zásypu při způsobu podle vynálezu bez zjiitelné ztráty obratu a selektivity  $\leq 300$  Nl/l.h, zpravidla  $\leq 250$  Nl/l.h.

30 Zpravidla při způsobu podle vynálezu leží akroleinové zatížení druhého katalyzátorového zásypu 10 Nl/l.h, zpravidla 20, respektive 25 n/l.h pod propenovým zatížením prvního katalyzátorového zásypu. Toto primárně vede zpět k tomu, že v prvním reakčním stupni nedosahují jak obrat, tak i selektivita akroleinu zpravidla 100 %. Rovněž spotřeba kyslíku ve druhém reakčním stupni se obvykle kryje vzduchem. S narůstajícím akroleinovým zatížením je popsán dvouzónový pro-  
35 voz přednostní oproti uvedenému jednozónovému provozu v druhém reakčním stupni.

Pozoruhodně může mít u způsobu podle vynálezu přes oba reakční stupně bilancovaná selektivita vzniku kyseliny akrylové, vztaženo na zreagovaný propen, i při nejvyšších propenových a akroleinových zatíženích zpravidla hodnotu  $\geq 83$  mol. % obvykle  $\geq 85$  mol. %, nebo  $\geq 88$  mol. %, často  $\geq 90$  mol. %, nebo  $\geq 93$  mol. %.

45 Jak podle vynálezu používané prstencovité druhé pevně uložené katalyzátory přichází pro katalytickou oxidaci plynné fáze akroleinu ve druhém reakčním stupni do úvahy katalyzátory, jejichž aktivní hmota je tvořena multikovovým oxidem obsahujícím Mo a V.

50 Takovéto vhodné aktivní hmoty z multikovových oxidů lze zjistit například z US-A 3 775 474, US-A 3 954 855, US-A 3 893 951 a US-A 4 339 355. Rovněž jsou vhodné aktivní hmoty z multikovových oxidů podle EP-A 427 508, DE-A 29 09 671, DE-C 31 51 805, DE-AS 26 26 887, DE-A 43 02 991, EP-A 700 893, EP-A 714 700 a DE-A 197 36 105. Zvláště přednostní jsou v této souvislosti příkladná provedení v EP-A 714 700 a rovněž DE-A 197 36 105.

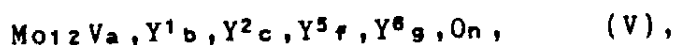
Množství oxidačních hmot z multikovového oxidu, vhodných pro druhé pevně uložené katalyzátory, lze sestavit na základě obecného vzorce IV



ve kterém mají proměnné následující význam:

- 5  $X^1$  W, Nb, Ta, Cr a/nebo Ce,  
 $X^2$  Cu, Ni, Co, Fe, Mn a/nebo Zn,  
 $X^3$  Sb a/nebo Bi,  
 $X^4$  jeden, nebo více alkalických kovů,  
 $X^5$  jeden, nebo více kovů alkalických zemin,  
10  $X^6$  Si, Al, Ti a/nebo Zr,  
a 1 až 6,  
b 0,2 až 4,  
c 0,5 až 18,  
d 0 až 40,  
15 e 0 až 2,  
f 0 až 4,  
g 0 až 40 a  
n číslo, které se stanoví pomocí mocenství a četnosti prvků odlišných od kyslíku ve vzorci IV.
- 20 Přednostní provedení aktivních multikovových oxidů vzorce jsou taková, kde mají proměnné ze vzorce IV následující význam:  
 $X^1$  W, Nb a/nebo Cr,  
 $X^2$  Cu, Ni, Co a/nebo Fe,  
 $X^3$  Sb,  
25  $X^4$  Na a/nebo K,  
 $X^5$  Ca, Sr a/nebo Ba,  
 $X^6$  Si, Al, a/nebo Ti,  
a 1,5 až 5,  
b 0,5 až 2,  
30 c 0,5 až 3,  
d 0 až 2,  
e 0 až 0,2,  
f 0 až 1 a  
g 0 až 40 a  
35 n číslo, které se stanoví pomocí mocenství a četnosti prvků odlišných od kyslíku ve vzorci IV.

Zvláště přednostní multikovové oxidy IV mají obecný vzorec V



40

ve kterém mají proměnné následující význam:

- $Y^1$  W a/nebo Nb,  
 $Y^2$  Cu a/nebo Ni,

Y<sup>5</sup> Ca a/nebo Sr,

Y<sup>6</sup> Si a/nebo Al,

a' 2 až 4,

b' 1 až 1,5,

5 c' 1 až 3,

f' 0 až 0,5,

g' 0 až 8 a

n' číslo, které se stanoví pomocí mocenství a četnosti prvků odlišných od kyslíku ve vzorci IV.

- 10 Podle vynálezu vhodné aktivní hmoty IV multikovových oxidů lze získat známým, například v DE-A 43 35 973, nebo v PE-A 714 700 zveřejněným způsobem.

V principu se mohou podle vynálezu pro druhé pevně uložené katalyzátory vhodné aktivní hmoty z multikovového oxidu, zejména obecného vzorce IV, vyrobit jednoduchým způsobem tím, že se z vhodných zdrojů jejich elementárních součástí vyrobí přednostně jemná, jejich stechiometrii odpovídající suchá směs a tato se kalcinuje při teplotách 350 až 650 °C. Kalcinace se může provést jak pod inertním plynem, tak také pod oxidační atmosférou jako například vzduchem (směs z inertního plynu a kyslíku) a rovněž také pod redukční atmosférou (například směs z inertního plynu a redukčních plynů jako H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO, methan a/nebo akrolein). Doba kalcinace může činit 15 několik minut až několik hodin a obvykle se snižuje s teplotou. Jako zdroje pro elementární součásti aktivních hmot IV multikovových oxidů přichází do úvahy takové sloučeniny, u nichž se již 20 jedná o oxidy a/nebo o takové sloučeniny, které se mohou ohřevem, alespoň v přítomnosti kyslíku, převést na oxidy.

- 25 Smíchání výchozích sloučenin k výrobě aktivních hmot IV multikovového oxidu může nastat v suché, nebo mokré formě. Jestliže to nastane v suché formě, tak se výchozí sloučeniny přednostně používají jako jemný prášek a po smíchání a případně zahuštění se podrobí kalcinaci. Přednostně však nastává smíchání v mokré formě.

- 30 Obvykle se přitom navzájem smíchají výchozí sloučeniny ve formě vodného roztoku a/nebo suspenze. Zejména vroucí suché směsi se při popsaném mísicím postupu obdrží tehdy, když se vychází výlučně ze zdrojů elementárních konstituentů v rozpuštěné formě. Jako rozpouštědlo se přednostně používá voda. Následně se získaná vodnatá hmota suší, přičemž se sušicí proces provádí rozprašovacím sušením vodné směsi a výstupními teplotami 100 až 150 °C.

- 35 Hmoty z multikovového oxidu, vhodné pro druhé pevně uložené katalyzátory, zejména obecného vzorce IV, se pro způsob podle vynálezu tvarují do prstencovitého tvaru, přičemž tvarování může probíhat podobně jako u prvních pevně uložených katalyzátorů před, nebo po připojené kalcinaci. Například se mohou zcela analogicky z práškové formy aktivní hmoty, nebo její nekalcinované 40 hmoty, vyrobit zahuštěním do požadovaného tvaru (například extrudací) prstencovité plné katalyzátory, přičemž se rovněž mohou přidat pomocné prostředky jako například grafit, nebo kyselina stearová jako mazivo a/nebo pomocné tvarovací prostředky a zhušťovadla, jako mikrovlákná ze skla, azbestu, karbidu křemičitého, nebo titaničitanu draselného. Vhodný tvar plného katalyzátoru představuje, jak již bylo uvedeno, dutý válec s vnějším průměrem a délkou 2 až 10 mm. 45 Přitom je přednostní tloušťka stěny 1 až 3 mm.

- Samozřejmě se může tvarování práškovité aktivní hmoty nebo její práškovité, ještě nekalcinované předběžné hmoty provádět také nanášením na prstencové inertní katalyzátorové nosiče. Převrstvení nosných těles k výrobě skořepinových katalyzátorů se zpravidla provádí ve vhodné 50 otočné nádobě, jaká je známa například z DE-A 29 09 671, EP-A 293 859, nebo z EP-A 714 700.

Přednostně se k převrstvení nosných těles práškovitá hmota navlhčí a po nanesení se, například teplým vzduchem, opět suší. Tloušťka vrstvy práškovité hmoty nanesené na nosné těleso se přednostně volí z rozsahu 10 až 1000  $\mu\text{m}$ , přednostně v rozsahu 50 až 500  $\mu\text{m}$  a zvláště přednostně v rozsahu 150 až 250  $\mu\text{m}$ .

5

Jako nosné materiály se mohou přitom použít obvyklé porézní nebo neporézní oxidy hliníku, oxid křemičitý, oxid thoričitý, oxid zirkoničitý, karbid křemíku, nebo křemičitany, jako křemičitan hořečnatý, nebo křemičitan hlinitý. Přednostní jsou nosná tělesa se zřetelnou povrchovou drsností. Vhodné je použití dutých válců jako nosných těles, jejichž délka činí 2 až 10 mm a vnější průměr 4 až 10 mm. Tloušťka stěny činí obvykle 1 až 4 mm. podle vynálezu je přednostní, když mají použita prstencová nosná tělesa délku 3 až 6 mm, vnější průměr 4 až 8 mm a tloušťku stěny 1 až 2 mm. Podle vynálezu jsou vhodné jako nosná tělesa také prstence s rozměry vnější průměr  $\times$  délka  $\times$  vnitřní průměr 7 mm  $\times$  3 mm  $\times$  4 mm. Tloušťka na povrch nosného tělesa nanesených katalytických aktivních oxidačních hmot se samozřejmě přizpůsobuje požadované tloušťce skořepiny (viz EP-A 714 700).

15

Samozřejmě se mohou aktivní hmoty multikovového oxidu druhých pevně uložených katalyzátorů také vytvarovat do prstencovitých nosných katalyzátorů.

20

Příznivě z hlediska vynálezu jako druhé pevně uložené katalyzátory používané aktivní hmoty jsou rovněž hmoty obecného vzorce VI



25

kde mají proměnné následující význam:

D  $\text{Mo}_{12}\text{V}_a, \text{Z}^1_b, \text{Z}^2_c, \text{Z}^3_d, \text{Z}^4_e, \text{Z}^5_f, \text{Z}^6_g, \text{O}_x,$

E  $\text{Z}^7_{12}, \text{Cu}_h, \text{H}_i, \text{O}_y,$

$\text{Z}^1$  W, Nb, Ta, Cr a/nebo Ce,

$\text{Z}^2$  Cu, Ni, Co, Fe, Ni a/nebo Zn,

30

$\text{Z}^3$  Sb a/nebo Bi,

$\text{Z}^4$  Li, Na, K, Rb, Cs a/nebo H,

$\text{Z}^5$  Ng, Ca, Sr a/nebo Ba,

$\text{Z}^6$  Si, Al, Ti a/nebo Zr,

$\text{Z}^7$  Mo, W, V, Nb a/nebo Ta,

35

$a''$  1 až 8,

$b''$  0,2 až 5,

$c''$  0 až 23,

$d''$  0 až 50,

$e''$  0 až 2,

40

$f''$  0 až 5,

$g''$  0 až 50,

$h''$  4 až 30,

$i''$  0 až 20 a

$x'', y''$  čísla, která se stanoví pomocí mocností a četností prvků odlišných od kyslíku ve vzorci

45

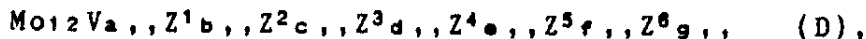
IVa

p a q čísla různá od nuly, jejichž poměr  $p/q$  činí 160: až 1:1.

a které lze získat tím, že se odděleně v jemné formě vytvoří hmota multikovového oxidu E (první výchozí hmota)



a následně se vytvořená pevná první výchozí hmota zapracuje do vodného roztoku, vodné suspenze, nebo do jemné suché směsi prvků Mo, V,  $Z^1$ ,  $Z^2$ ,  $Z^3$ ,  $Z^4$ ,  $Z^5$ ,  $Z^6$ , která obsahuje uvedené prvky ve stechiometrii D (druhá výchozí hmota)



v požadovaném množstevním poměru p:q, přitom vznikající vodná směs se suší a takto získaná suchá hmota se před nebo po svém tvarování do požadovaného tvaru katalyzátoru kalcinuje při teplotách 250 až 600 °C.

Přednostní jsou hmoty vzorce VI multikovových oxidů, u nichž nastává zapracování předem vytvořené pevné první výchozí hmoty do vodné druhé výchozí hmoty při teplotě  $\leq 70$  °C. Detailní popis výroby aktivních hmot z multikovového oxidu vzorce VI obsahují například EP-A 668 104, DE-A 197 36 105 a DE-A 195 28 646.

Z hlediska tvarování platí ve vztahu k aktivním hmotám z multikovových oxidů vzorce VI to, co již bylo řečeno u aktivních hmot z multikovových oxidů vzorce IV.

V přednostním provedení se druhý reakční stupeň způsobu podle vynálezu provádí ve dvouzónovém trubkovém reaktoru. Přednostní variantu podle vynálezu pro druhý reakční stupeň použitelného dvouzónového trubkového reaktoru zveřejňuje DE-C 28 30 765. Také ale v DE-C 25 13 405, US-A 3 147 084, DE-A 22 01 528, EP-A 383 224 a DE-A 29 03 582 zveřejněné dvouzónové trubkové reaktory jsou vhodné pro provedení druhého reakčního stupně způsobu podle vynálezu.

To znamená, že v nejjednodušším provedení se nachází podle vynálezu používaný pevně uložený katalyzátor v kovových trubkách trubkového reaktoru a kolem kovových trubek jsou vedena dvě navzájem v podstatě prostorově oddělená tepelná média, zpravidla taveniny soli. Trubkový úsek, ve kterém je solná lázeň, reprezentuje podle vynálezu reakční zónu.

To znamená, že v nejjednodušším provedení obtéká solná lázeň C příslušný úsek trubky (reakční zóna c), ve které se provádí oxidační reakce akroleinu (při jednom průchodu) až k dosažení obrátu v rozsahu 55 až 85 mol. % a solná lázeň D obtéká úsek trubky (reakční zóna D), ve kterém se provádí připojená oxidační reakce akroleinu (při jednom průchodu) až k dosažení hodnoty obrátu alespoň 90 mol. % (podle potřeby se k podle vynálezu používaným reakčním zónám C, D připojí další reakční zóny, které jsou udržovány na příslušných teplotách).

Přednostně nezahrnuje první reakční stupeň podle způsobu podle vynálezu žádné další reakční zóny. To znamená, že solná lázeň D obtéká přednostně úsek trubky, ve kterém se provádí připojená oxidační reakce akroleinu (při jednom průchodu) až k obrátu  $\geq 92$  mol. %, nebo  $\geq 94$  mol. %, nebo  $\geq 96$  mol. %, nebo  $\geq 98$  mol. %, nebo více.

Obvykle leží začátek reakční zóny D za bodem topného maxima reakční zóny c. Maximám reakční zóny D leží běžně pod teplotou bodu topného maxima reakční zóny C.

Obě solné lázně C, D podle vynálezu jsou uvedeny prostorem obklopujícím reakční trubky relativně ke směru proudění reakčními trubkami proudící směsí reakčního plynu v souproudu, nebo

v protiproudu. Samozřejmě se může podle vynálezu použít také v reakční zóně c souproud a v reakční zóně d protiproud (nebo naopak).

5 Samozřejmě se může ve všech vpředu uvedených variantách překrýt uvnitř reakční zóny relativně s reakčními trubkami rovnoběžné proudění taveniny soli ještě příčným prouděním, takže jednotlivá reakční zóna odpovídá trubkovému reaktoru popsanému v EP-A 700 714, nebo v EP-A 700 893 a v podélném řezu kontaktním svazkem trubek z toho vyplývá meandrovitý průběh proudění prostředku tepelné výměny.

10 Obvykle jsou ve vpředu uvedených trubkových reaktorech (rovněž jako v trubkových reaktorech s jednozónovým provozem) kontaktní trubky zhotoveny z feritických ocelí a mají tloušťku stěny 1 až 3 mm. Jejich vnitřní průměr činí zpravidla 20 až 30 mm, obvykle 21 až 26 mm. Přednostně činí počet kontaktních trubek u umístěných v nádobě pro svazek trubek nejméně 5000, přednostně nejméně 10 000. Zpravidla činí počet kontaktních trubek umístěných v reakční nádobě 15 000 až 15 30 000. Trubkové reaktory s počtem kontaktních trubek ležících nad 40 000 tvoří spíše výjimku. Uvnitř nádoby jsou kontaktní trubky v běžném případě rozmístěny rovnoměrně, přičemž se rozmístění přednostně volí tak, že odstup středových vnitřních os nejbližších ležících kontaktních trubek (takzvaná rozteč kontaktních trubek) činí 35 až 45 mm (viz EP-B 468 290).

20 Jako prostředky tepelné výměny jsou vhodná zejména fluidní tepelná média. Zvláště příznivé je použití tavenin solí, jako dusičnanu draselného, dusitanu draselného, dusitan sodného a/nebo dusičnanu sodného, nebo nízkotavitelných kovů, jako sodíku, rtuti a slitin různých kovů.

25 Zpravidla se u všech vpředu uvedených variant vedení proudění v trubkových reaktorech se dvěma zónami volí rychlost toku uvnitř obou potřebných okruhů prostředků tepelné výměny tak, že teplota prostředku tepelné výměny od vstupního místa do reakční zóny až do výstupního místa z reakční zóny (podmíněno exotermií reakce) stoupne o 0 až 15 °C. To znamená, že vpředu uvedená delta t podle vynálezu činí 1 až 10 °C, nebo 2 až 8 °C, nebo 3 až 6 °C.

30 Vstupní teplota prostředku tepelné výměny v reakční zóně C činí u dvouzónového provozu podle vynálezu ve druhém reakčním stupni běžně 230 až 270 °C. Vstupní teplota prostředku tepelné výměny v reakční zóně D běžně přitom činí podle vynálezu jednak 250 až 300 °C a jednak současně leží alespoň 10 °C nad vstupní teplotou prostředku tepelné výměny vstupujícího do reakční zóny C.

35 Přednostně leží vstupní teplota prostředku tepelné výměny v reakční zóně D alespoň 20 °C nad vstupní teplotou prostředku tepelného média vstupujícího do reakční zóny C. Rozdíl mezi vstupními teplotami do reakční zóny C, respektive D tím může podle vynálezu činit až 15 °C, až 25 °C, až 30 °C až 35 °C, nebo až 40 °C. Běžně ale vpředu s uvedený teplotní rozdíl nečiní více 40 než 50 °C. Čím vyšší se u způsobu podle vynálezu volí akroleinové zatížení druhého katalyzátorového zásypu, o to vyšší musí být rozdíl mezi vstupní teplotou prostředku tepelné výměny do reakční zóny C a vstupní teplotou prostředku tepelné výměny do reakční zóny D. Přednostně činí vstupní teplota prostředku tepelné výměny do reakční zóny C 245 až 260 °C a vstupní teplota do reakční zóny D 265 až 285 °C.

45 Samozřejmě mohou být u způsobu podle vynálezu realizovány obě reakční zóny C, D také v prostorově navzájem oddělených trubkových reaktorech. V případě potřeby se může mezi obě reakční zóny C, D umístit také tepelný výměník. Samozřejmě mohou být obě reakční zóny C, D také opatřeny fluidním ložem.

50 Rovněž se mohou u způsobu podle vynálezu zcela obecně také použít druhé katalyzátorové zásypy, jejichž měrná objemová aktivita ve směru proudění směsi reakčního plynu kontinuálně, skokově, nebo stupňovitě stoupá (to se může provádět zředěním inertním materiálem, nebo variací aktivity multikovového oxidu).

55

Rovněž se mohou pro druhý reakční stupeň způsobu podle vynálezu použít v EP-A 293 224 a v EP-B 257 565 doporučené inertní ředící plyny (například jen propan nebo jen methan a podobně). V případě potřeby je také možná kombinace s ve směru proudění směsi reakčního plynu narůstající objemovou měrnou aktivitou druhého katalyzátorového zásypu.

Na tomto místě se ještě jednou odkazuje na to, že se pro provedení druhého reakčního stupně způsobu podle vynálezu může zejména také použít typ trubkového reaktoru se dvěma zónami, popsanými v E-AS 22 01 5218, který zahrnuje možnost odvádět z teplejšího prostředí tepelné výměny reakční zóny D dílčí množství do reakční zóny C k případnému přehřátí studené druhé výchozí směsi reakčního plynu nebo studeného oběžného plynu. Rovněž může být dosažena charakteristika trubkového svazku uvnitř individuální reakční zóny, jak je popsáno v EP-A 382 098.

Samozřejmě lze způsob podle vynálezu realizovat také v jediném dvouzónovém trubkovém reaktoru, jaký je popsán například v DE-C 28 30 765, EP-A 911 313 a rovněž v EP-A 383 224, tak, že se první reakční stupeň uskuteční v první reakční zóně a druhý reakční stupeň ve druhé reakční zóně dvouzónového trubkového reaktoru.

Způsob podle vynálezu je vhodný zejména ke kontinuálnímu provedení. Je překvapivé, že se při jediném průchodu při vyšším zatížení pevně uložených katalyzátorů eduktem umožňuje dobrá selektivita vzniku požadovaného produktu.

Při způsobu podle vynálezu se neobdrží čistá kyselina akrylová, nýbrž směs, z níž vedlejší komponent se známým způsobem (například rektifikačně a/nebo krystalizačně) oddělí kyselina akrylová. Nezareagovaný akrolein, propen a rovněž použitý a/nebo v průběhu reakce vznikající inertní zředovací plyn se mohou vést zpět do oxidace plynné fáze. Při podle vynálezu dvoustupňové, z propenu vycházející oxidaci plynné fáze nastává zpětné vedení přednostně do prvního oxidačního stupně. Přirozeně se může způsob podle vynálezu použít také v případě konvenčních zátěžích propenem.

V tomto spise jsou obrat, selektivita a prodleva, pokud se neuvádí něco jiného, definovány následně:

$$\text{obrat eduktu (\%)} = \frac{\text{molové číslo zreagovaného eduktu}}{\text{molové číslo použitého eduktu}} \times 100$$

$$\frac{\text{selektivita vzniku produktu}}{\text{molové číslo eduktu reagujícího na produkt}} = \frac{\text{molové číslo eduktu zreagovaného eduktu}}{\text{molové číslo použitého eduktu}} \times 100$$

$$\text{prodleva (s)} = \frac{\text{katalyzátorem vyplněný prázdný objem reaktoru (l)}}{\text{procházející množství výchozí směsi reakčního plynu (Nl/h)}} \times 3600$$

#### Příklady provedení vynálezu

##### a) Výroba prvního pevně uloženého katalyzátoru podle vynálezu

##### 1. Výroba první výchozí směsi

V 775 kg vodného roztoku dusičnanu bismutitého v kyselině dusičné (11,2 hmotn. % Bi, volná kyselina, dusičná 3 až 5 hmotn. %, hustota 1,22 až 1,27 g/ml) se při 25 °C v dávkách zamíchalo

209,3 kg kyseliny wolframové (72,94 hmotn. % W). Výsledná vodná směs byla následně 2 hodiny při 25 °C míchána a následně sušena pomocí rozprašovacího sušení.

5 Rozprašovací sušení se provádělo v rotační rozstříkovací koloně v souproudu při vstupní teplotě plynu  $300 \pm 10$  °C a výstupní teplotě plynu  $100 \pm 10$  °C. Získaný prášek se následně kalcinoval při teplotě v rozsahu 780 až 810 °C (v rotační trubkové peci, kterou proudí vzduch (vnitřní objem 1,54 m<sup>3</sup>, 200 Nm<sup>3</sup> vzduchu/h)). Při přesném nastavení teploty kalcinace je podstatné, aby přispívala k orientaci na požadované složení fází produktu kalcinace. Jestliže jsou požadovány fáze WO<sub>3</sub> (monoklin) a Bi<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, je nežádoucí existence  $\tau$ -Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> (russelit). Proto jestliže je sloučenina  $\tau$ -Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> po kalcinaci ještě prokazatelná pomocí reflexe v práškovém rentgenovém difraktogramu v reflexním úhlu  $2\theta = 28,4^\circ$  (CuK $\alpha$  záření), preparace se opakuje a kalcinační teplota se uvnitř uvedeného rozsahu teplot zvýší, až se docílí odstranění reflexe. Takto získaná směs kalcinovaných oxidů se mlela, takže hodnota X<sub>50</sub> (viz Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. vydání (1998) Electronic Release, kapitola 3.1.4, nebo DIN 66141) výsledné zrnitosti činila 5  $\mu$ m. Melivo se potom smíchalo s 1 hmotn. % (vztaženo na melivo) jemného SiO<sub>2</sub> (hmotnost zahuštěná vibracemi 150 g/l, hodnota X<sub>50</sub> částic SiO<sub>2</sub> činila 10  $\mu$ m, BET povrch činil 100 m<sup>2</sup>/g).

## 2. Výroba druhé výchozí hmoty

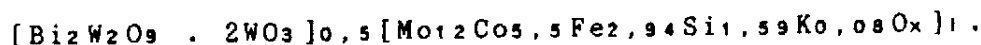
20 Roztok A se vyrobil tím, že se při 60 °C za míchání v 600 l vody rozpustilo 213 kg heptamolybdenanu amonného a k výslednému roztoku se za udržování teploty na hodnotě 60 °C a míchání se přidalo 0,97 kg vodného roztoku hydroxidu draselného (46,8 hmotn. % KOH) o teplotě 20 °C.

25 Roztok B se vyrobil tím, že se při 60 °C do 262,9 kg vodného roztoku dusičnan kobaltu (12,4 hmotn. % Co) přidalo 116,25 kg vodného roztoku dusičnanu železa (14,2 hmotn. % Fe). Následně se čerpal za udržování teploty 60 °C roztok B po dobu 30 minut kontinuálně do roztoku A. Následně se 15 minut míchalo při teplotě 60 °C. Potom se k výsledné vodné směsi přidalo 19,16 kg křemičitého gelu (46,80 hmotn. % SiO<sub>2</sub>, hustota: 1,36 až 1,42 g/ml, pH 8,5 až 9,5, obsah alkálií max. 0,5 hmotn. %) a potom se ještě dalších 15 minut míchalo při 60 °C.

Následně se sušilo v rotační rozstříkovací kolně v souproudu (vstupní teplota plynu:  $400 \pm 10$  °C, výstupní teplota plynu:  $140 \pm 5$  °C). Vzniklý prášek měl ztrátu žiháním cca 30 hmotn. % (žiháno 3 h při 600 °C).

## 3. Výroba aktivní hmoty multikovového oxidu

První výchozí hmota se homogenně smíchala s druhou výchozí směsí v množství potřebném pro aktivní hmotu multikovového oxidu se stechiometrií



Přídavně se homogenně přimísilo, vztaženo na vpředu uvedenou celkovou hmotu, 1,5 hmotn. % jemného grafitu (síťová analýza: min. 50 hmotn. % méně než 24  $\mu$ m, max. 10 hmotn. % více než 24  $\mu$ m a méně než 48  $\mu$ m a max. 5 hmotn. % více než 48  $\mu$ m, BET povrch: 6 až 13 m<sup>2</sup>/g). Výsledná suchá směs se slisovala do dutých válců s délkou 3 mm, vnějším průměrem 5 mm a tloušťkou stěny 1,5 a následně se tepelně zpracovala, jak je uvedeno dále.

50 V muflové peci (60 l vnitřní objem, 1 l/h vzduchu na gram předběžné aktivní hmoty), kterou proudí vzduch, se ohřívala s rychlostí ohřevu 180 °C/h z teploty okolí na teplotu 190 °C. Tato teplota se udržovala 1 h a potom se s rychlostí ohřevu 60 °C/h ohřívala na 210 °C. Teplota 210 °C se opět udržovala během 1 h, než se zvýšila s rychlostí ohřevu 60 °C/h na 230 °C. Tato teplota se rovněž udržovala 1 h, než se opět s rychlostí ohřevu 60 °C/h zvýšila na teplotu 265 °C. Teplota 265 °C se opět následně udržovala během 1 h. Potom se nejprve ochladila na teplotu

okolí a tím se v podstatě ukončila fáze rozkladu. Potom se ohřívalo s rychlostí ohřevu 180 °C/h na 465 °C a tato kalcinační teplota se udržovala během 4 hodin. Zásyp z výsledných plných katalyzátorových prstenců tvořil první pevně uložený katalyzátor podle vynálezu.

5 b) Výroba druhého stupně uloženého katalyzátoru podle vynálezu

1. Výroba katalyticky aktivní hmoty oxidu  $\text{Mo}_{12}\text{W}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{2,4}\text{O}_n$

10 190 g monohydrátu octanu měďnatého se rozpustilo ve 2700 g vody do roztoku I. V 5500 g vody se při 95 °C po sobě rozpustilo 860 g tetrahydrátu heptamolybdenanu amonného, 143 g metavanadičnanu amonného a 126 g heptahydrátu parawolframanu do roztoku II. Následně se roztok I najednou zamíchal do roztoku II a následně se přidal 25 hmotn. % vodný roztok  $\text{NH}_3$ , až opět vznikl roztok. Tento roztok se sušil rozstříkem při výstupní teplotě 110 °C. Vzniklý prášek se zahřel na kg prášku s 0,25 kg 30 hmotn. % vodného roztoku kyseliny octové hnětačem od firmy  
15 Werner & Pfleiderer, typ ZS1-80, a následně se sušilo při teplotě 110 °C během 10 h v sušárně.

700 g takto získané katalyzátorové frakce se ve směsi vzduch/dusík ((200 l  $\text{N}_2$ /15 l vzduchu)/h) kalcinovalo v rotační trubkové peci (délka 50 cm, vnitřní průměr 12 cm). V rámci kalcinace se  
20 hnětená hmota nejprve během jedné hodiny kontinuálně ohřívala z teploty okolí (cca 25 °C) na 325 °C. Následně se během 4 h udržovala na této teplotě. Potom se během 15 min. ohřívala na 400 °C, při této teplotě se udržovala během 1 h a potom se ochlazovala na teplotu okolí.

Kalcinovaný katalyticky aktivní materiál se rozemlel na jemný prášek, z něhož 50 % částic pro-  
25 šlo sítím o velikosti oka 1 až 10  $\mu\text{m}$  a jehož rozdíl částic s délkovým rozměrem na 50  $\mu\text{m}$  činil méně než 1 %.

2. Výroba skořepinového katalyzátoru

28 kg prstencových nosných těles (vnější průměr 7 mm, délka 3 mm, vnitřní průměr 4 mm, steatit  
30 s drsností povrchu Rz podle EP-B 714 700 45  $\mu\text{m}$  a s porézností, vztaženo na objem nosného tělesa,  $\leq 1$  objemové %, výrobce Caramtec, SRN) se naplnilo do dražovacího kotle (úhel sklonu 90°, Hicoater od firmy Lödige, SRN) o vnitřním objemu 200 l. Následně se dražovací kotel uvedl do rotace se 16 ot./min. Tryskou se během 25 min na nosná tělesa rozstříklo 2000 g roztoku ses-  
35 távajícího ze 75 hmotn. %  $\text{H}_2\text{O}$  a 25 hmotn. % glycerinu. Současně se v témže intervalu konti- nuálně přidalo 7 kg katalyticky aktivního oxidového prášku z a) pomocí násypného žlabu mimo nástřikový kužel rozstřikovací trysky. Během převrstvení se přiváděný prášek úplně zachytil na povrchu nosného tělesa, přičemž aglomerace jemné oxidické aktivní hmoty nebyla pozorována. Po ukončení přídavku prášku a vodného roztoku se při rychlosti otáčení 2 otáčky/min. po dobu 20  
40 min. foukal do dražovacího kotle 110 °C teplý vzduch. Následně se ještě 2 hodiny sušilo při 250 °C v klidném zásypu (kontaktní příhradová pec) pod vzduchem. Obdržely se prstencové skořepinové katalyzátory, jejichž podíl oxidické aktivní látky, vztaženo na celkovou hmotnost, činil 20 hmotn. %. Tloušťka skořepiny, jak na povrchu jednoho nosného tělesa, tak i na povrchu různých nosných těles, činila  $230 \pm 25 \mu\text{m}$ . Druhý pevně uložený katalyzátor podle vynálezu tvořil zásyp za vzniklých skořepinových katalyzátorových prstenců.  
45

c) Výroba prvního srovnávacího kulovitě pevně uloženého katalyzátoru

1. Výroba první výchozí hmoty

50 V 775 kg vodného roztoku dusičnanu bismutitého v kyselině dusičné (11,2 hmotn. % Bi, volná kyselina dusičná 3 až 5 hmotn. %, hustota 1,22 až 1,27 g/ml) se při 25 °C v dávkách zamíchalo 209,3 kg kyseliny wolframové (72,94 hmotn. % W). Výsledná vodná směs byla následně 2 hodi-  
ny při 25 °C míchána a následně sušena pomocí rozprašovacího sušení.

Rozprašovací sušení se provádělo v rotační rozstříkovací koloně v souproutu při vstupní teplotě plynu  $300 \pm 10$  °C a výstupní teplotě plynu  $100 \pm 10$  °C. Získaný prášek se následně kalcinoval při teplotě v rozsahu 780 až 810 °C (v rotační trubkové peci, kterou proudí vzduch (vnitřní objem 1,54 m<sup>3</sup>, 200 Nm<sup>3</sup> vzduchu/h)). Při přesném nastavení teploty kalcinace je podstatné, aby přispívala k orientaci na požadované složení fází produktu kalcinace. Jestliže jsou požadovány fáze WO<sub>3</sub> (monoklin) a Bi<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, je nežádoucí existence  $\tau$ -Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> (russelit). Proto jestliže je sloučenina  $\tau$ -Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> po kalcinaci ještě prokazatelná pomocí reflexe v práškovém rentgenovém difraktogramu v reflexním úhlu  $2\theta = 28,4^\circ$  (CuK $\alpha$  záření), preparace se opakuje a kalcinační teplota se uvnitř uvedeného rozsahu teplot zvýší, až se docílí odstranění reflexe. Takto získaná směs kalcinovaných oxidů se mlela, takže hodnota X<sub>50</sub> (viz Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. vydání (1998) Electronic Release, kapitola 3.1.4, nebo DIN 66141) výsledné zrnitosti činila 5  $\mu$ m. Melivo se potom smíchalo s 1 hmotn. % (vztaheno na melivo) jemného SiO<sub>2</sub> (hmotnost zahuštěná vibracemi 150 g/l, hodnota X<sub>50</sub> částic SiO<sub>2</sub> činila 10  $\mu$ m, BET povrch činil 100 m<sup>2</sup>/g).

15

## 2. Výroba druhé výchozí hmoty

Roztok A se vyrobil tím, že se při 60 °C za míchání v 600 l vody rozpustilo 213 kg heptamolybdenanu amonného a k výslednému roztoku se za udržování teploty na hodnotě 60 °C a míchání se přidalo 0,97 kg vodného roztoku hydroxidu draselného (46,8 hmotn. % KOH) o teplotě 20 °C.

20

Roztok B se vyrobil tím, že se při 60 °C do 262,9 kg vodného roztoku dusičnanu kobaltu (12,4 hmotn. % Co) přidalo 116,25 kg vodného roztoku dusičnanu železa (14,2 hmotn. % Fe). Následně se čerpal za udržování teploty 60 °C roztok B po dobu 30 minut kontinuálně do roztoku A. Následně se 15 minut míchalo při teplotě 60 °C. Potom se k výsledné vodné směsi přidalo 19,16 kg křemičitého gelu (46,80 hmotn. % SiO<sub>2</sub>, hustota: 1,36 až 1,42 g/ml, pH 8,5 až 9,5, obsah alkálií max. 0,5 hmotn. %) a potom se ještě dalších 15 minut míchalo při 60 °C.

25

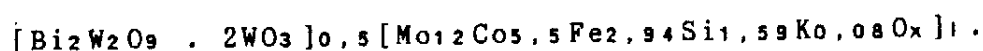
Následně se sušilo v rotační rozstříkovací koloně v souproutu (vstupní teplota plynu:  $400 \pm 10$  °C, výstupní teplota plynu:  $140 \pm 5$  °C). Vzniklý prášek měl ztrátu žiháním cca 30 hmotn. % (žiháno 3 h při 600 °C).

30

## 3. Výroba aktivní hmoty multikovového oxidu

První výchozí hmota se homogenně smíchala s druhou výchozí směsí v množství potřebném pro aktivní hmotu multikovového oxidu se stechiometrií

35



Přidavně se homogenně přimísilo, vztaheno na vpředu uvedenou celkovou hmotu, 1,5 hmotn. % jemného grafitu (síťová analýza: min. 50 hmotn. % méně než 24  $\mu$ m, max. 10 hmotn. % více než 24  $\mu$ m a méně než 48  $\mu$ m a max. 5 hmotn. % více než 48  $\mu$ m, BET povrch: 6 až 13 m<sup>2</sup>/g). Výsledná suchá směs se slisovala do dutých válců s délkou 3 mm, vnějším průměrem 5 mm a tloušťkou stěny 1,5 a následně se tepelně zpracovala, jak je uvedeno dále.

45

V muflové peci (60 l vnitřní objem, 1 l/h vzduchu na gram předběžné aktivní hmoty), kterou proudí vzduch, se ohřívala s rychlostí ohřevu 180 °C/h z teploty okolí na teplotu 190 °C. Tato teplota se udržovala 1 h a potom se s rychlostí ohřevu 60 °C/h ohřívala na 210 °C. Teplota 210 °C se opět udržovala během 1 h, než se zvýšila s rychlostí ohřevu 60 °C/h na 230 °C. Tato teplota se rovněž udržovala 1 h, než se opět s rychlostí ohřevu 60 °C/h zvýšila na teplotu 265 °C. Teplota 265 °C se opět následně udržovala během 1 h. Potom se nejprve ochladila na teplotu okolí a tím se v podstatě ukončila fáze rozkladu. Potom se ohřívalo s rychlostí ohřevu 180 °C/h na 465 °C a tato kalcinační teplota se udržovala během 4 hodin.

50

Kalcinovaný katalyticky aktivní materiál se rozemlel na jemný prášek, z něhož 50 % částic prošlo sítím o velikosti oka 1 až 10  $\mu\text{m}$  a jehož podíl částic s délkovým rozměrem na 50  $\mu\text{m}$  činil méně než 1 %.

#### 5 4. Výroba skořepinového katalyzátoru

30 kg kulovitých nosných těles (průměr 4 až 5 mm, s drsností povrchu Rz podle EP-B 714 700 45  $\mu\text{m}$  a s porézností, vztaženo na objem nosného tělesa,  $\leq 1$  objemové %, výrobce Caramtec, SRN) se naplnilo do dražovacího kotle (úhel sklonu 90°, Hicoater od firmy Lödige, SRN) o vnitřním objemu 200 l. Následně se dražovací kotel uvedl do rotace se 16 ot./min. Tryskou se během 25 min na nosná tělesa rozstříklo 2500 g roztoku sestávajícího ze 75 hmotn. %  $\text{H}_2\text{O}$  a 25 hmotn. % glycerinu. Současně se v témže intervalu kontinuálně přidalo 13 kg katalyticky aktivního oxidového prášku z a) pomocí násypného žlabu mimo nástřikový kužel rozstřikovací trysky. Během převrstvení se přiváděný prášek úplně zachytil na povrchu nosného tělesa, přičemž aglomerace jemné oxidické aktivní hmoty nebyla pozorována. Po ukončení přidavku prášku a vodného roztoku se při rychlosti otáčení 2 otáčky/min. po dobu 20 min. foukal do dražovacího kotle 110 °C teplý vzduch. Následně se ještě 2 hodiny sušilo při 250 °C v klidném zásypu (kontaktní příhradová pec) pod vzduchem. Obdržely se kulovité skořepinové katalyzátory, jejichž podíl oxidické aktivní látky, vztaženo na celkovou hmotnost, činil 30 hmotn. %. Tloušťka skořepiny, jak na povrchu jednoho nosného tělesa, tak i na povrchu různých nosných těles, činila  $280 \pm 25 \mu\text{m}$ . První srovnávací kulovitý pevně uložený katalyzátor tvořil zásyp ze vzniklých skořepinových katalyzátorových kuliček.

#### 25 d) Výroba druhého srovnávacího kulovitého pevně uloženého katalyzátoru

##### 1. Výroba katalyticky aktivní hmoty oxidu $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_n$

190 g monohydrátu octanu měďnatého se rozpustilo ve 2700 g vody do roztoku I. V 5500 g vody se při 95 °C po sobě rozpustilo 860 g tetrahydrátu heptamolybdenanu amonného, 143 g metavanadičnanu amonného a 126 g heptahydrátu parawolframanu do roztoku II. Následně se roztok I najednou zamíchal do roztoku II a následně se přidal 25 hmotn. % vodný roztok  $\text{NH}_3$ , až opět vznikl roztok. Tento roztok se sušil rozstříkem při výstupní teplotě 110 °C. Vzniklý prášek se zahnětl na kg prášku s 0,25 kg 30 hmotn. % vodného roztoku kyseliny octové hnětačem od firmy Werner & Pfleiderer, typ ZS1-80, a následně se sušilo při teplotě 110 °C během 10 h v sušárně.

700 g takto získané katalyzátorové frakce se ve směsi vzduch/dusík ((200 l  $\text{N}_2$ /15 l vzduchu)/h) kalcinovalo v rotační trubkové peci (délka 50 cm, vnitřní průměr 12 cm). V rámci kalcinace se hnětaná hmota nejprve během jedné hodiny kontinuálně ohřívala z teploty okolí (cca 25 °C) na 325 °C. Následně se během 4 h udržovala na této teplotě. Potom se během 15 min. ohřívala na 400 °C, při této teplotě se udržovala během 1 h a potom se ochlazovala na teplotu okolí.

Kalcinovaný katalyticky aktivní materiál se rozemlel na jemný prášek, z něhož 50 % částic prošlo sítím o velikosti oka 1 až 10  $\mu\text{m}$  a jehož podíl částic s délkovým rozměrem na 50  $\mu\text{m}$  činil méně než 1 %.

#### 45 2. Výroba skořepinového katalyzátoru

30 kg kulovitých nosných těles (průměr 4 až 5 mm, steatit s drsností povrchu Rz podle EP-B 714 700 45  $\mu\text{m}$  a s porézností, vztaženo na objem nosného tělesa,  $\leq 1$  objemové %, výrobce Caramtec, SRN) se naplnilo do dražovacího kotle (úhel sklonu 90°, Hicoater od firmy Lödige, SRN) o vnitřním objemu 200 l. Následně se dražovací kotel uvedl do rotace se 16 ot./min. Tryskou se během 25 min na nosná tělesa rozstříklo 1600 g roztoku. Současně se v témže intervalu kontinuálně přidalo 5,3 kg katalyticky aktivního oxidového prášku z a) pomocí násypného žlabu mimo nástřikový kužel rozstřikovací trysky. Během převrstvení se přiváděný prášek úplně

zachytil na povrchu nosného tělesa, přičemž aglomerace jemné oxidické aktivní hmoty nebyla pozorována. Po ukončení přidavku prášku a vodného roztoku se při rychlosti otáčení 2 otáčky/-min. po dobu 20 min. foukal do dražovacího kotle 110 °C teplý vzduch. Obdržely se kulovité skořepinové katalyzátory, jejichž podíl oxidické aktivní látky, vztaženo na celkovou hmotnost, činil 15 hmotn. %. Tloušťka skořepiny, jak na povrchu jednoho nosného tělesa, tak i na povrchu různých nosných těles, činila  $210 \pm 5 \mu\text{m}$ . Druhý kulovitý srovnávací pevně uložený katalyzátor podle vynálezu tvořil zásyp ze vzniklých skořepinových katalyzátorových kuliček.

e) Výroba prvního srovnávacího pevně uloženého katalyzátoru v podobě plného válce

#### 1. Výroba první výchozí hmoty

V 775 kg vodného roztoku dusičnanu bismutitého v kyselině dusičné (11,2 hmotn. % Bi, volná kyselina dusičná 3 až 5 hmotn. %, hustota 1,22 až 1,27 g/ml) se při 25 °C v dávkách zamíchalo 209,3 kg kyseliny wolframové (72,94 hmotn. % W). Výsledná vodná směs byla následně 2 hodiny při 25 °C míchána a následně sušena pomocí rozprašovacího sušení.

Rozprašovací sušení se provádělo v rotační rozstříkovací koloně v souproudu při vstupní teplotě plynu  $300 \pm 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$  a výstupní teplotě plynu  $100 \pm 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Získaný prášek se následně kalcinoval při teplotě v rozsahu 780 až 810 °C (v rotační trubkové peci, kterou proudí vzduch (vnitřní objem  $1,54 \text{ m}^3$ ,  $200 \text{ Nm}^3$  vzduchu/h)). Při přesném nastavení teploty kalcinace je podstatné, aby přispívala k orientaci na požadované složení fází produktu kalcinace. Jestliže jsou požadovány fáze  $\text{WO}_3$  (monoklin) a  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ , je nežádoucí existence  $\tau\text{-Bi}_2\text{WO}_6$  (russelit). Proto jestliže je sloučenina  $\tau\text{-Bi}_2\text{WO}_6$  po kalcinaci ještě prokazatelná pomocí reflexe v práškovém rentgenovém difraktogramu v reflexním úhlu  $2\theta = 28,4^{\circ}$  ( $\text{CuK}\alpha$  záření), preparace se opakuje a kalcinační teplota se uvnitř uvedeného rozsahu teplot zvýší, až se docílí odstranění reflexe. Takto získaná směs kalcinovaných oxidů se mlela, takže hodnota  $X_{50}$  (viz Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. vydání (1998) Electronic Release, kapitola 3.1.4, nebo DIN 66141) výsledné zrnitosti činila  $5 \mu\text{m}$ . Melivo se potom smíchalo s 1 hmotn. % (vztaženo na melivo) jemného  $\text{SiO}_2$  (hmotnost zahuštěná vibracemi 150 g/l, hodnota  $X_{50}$  částic  $\text{SiO}_2$  činila  $10 \mu\text{m}$ , BET povrch činil  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

#### 2. Výroba druhé výchozí hmoty

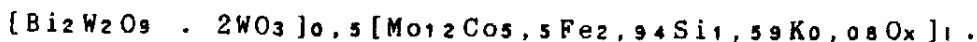
Roztok A se vyrobil tím, že se při 60 °C za míchání v 600 l vody rozpustilo 213 kg heptamolybdenanu amonného a k výslednému roztoku se za udržování teploty na hodnotě 60 °C a míchání se přidalo 0,97 kg vodného roztoku hydroxidu draselného (46,8 hmotn. % KOH) o teplotě 20 °C.

Roztok B se vyrobil tím, že se při 60 °C do 262,9 kg vodného roztoku dusičnanu kobaltu (12,4 hmotn. % Co) přidalo 116,25 kg vodného roztoku dusičnanu železa (14,2 hmotn. % Fe). Následně se čerpal za udržování teploty 60 °C roztok B po dobu 30 minut kontinuálně do roztoku A. Následně se 15 minut míchalo při teplotě 60 °C. Potom se k výsledné vodné směsi přidalo 19,16 kg křemičitého gelu (46,80 hmotn. %  $\text{SiO}_2$ , hustota: 1,36 až 1,42 g/ml, pH 8,5 až 9,5, obsah alkálií max. 0,5 hmotn. %) a potom se ještě dalších 15 minut míchalo při 60 °C.

Následně se sušilo v rotační rozstříkovací koloně v souproudu (vstupní teplota plynu:  $400 \pm 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , výstupní teplota plynu:  $140 \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Vzniklý prášek měl ztrátu žiháním cca 30 hmotn. % (žiháno 3 h při 600 °C).

#### 3. Výroba aktivní hmoty multikovového oxidu

První výchozí hmota se homogenně smíchala s druhou výchozí směsí v množství potřebném pro aktivní hmotu multikovového oxidu se stechiometrií



Přidavně se homogenně přimísilo, vztažen na vpředu uvedenou celkovou hmotu, 1,5 hmotn. % jemného grafitu (síťová analýza: min. 50 hmotn. % méně než 24  $\mu$ m, max. 10 hmotn. % více než 24  $\mu$ m a méně než 48  $\mu$ m a max. 5 hmotn. % více než 48  $\mu$ m, BET povrch: 6 až 13 m<sup>2</sup>/g). Výsledná suchá směs se slisovala do dutých válců s délkou 3 mm, vnějším průměrem 5 mm a následně se tepelně zpracovala, jak je uvedeno dále.

V muflové peci (60 l vnitřní objem, 1 l/h vzduchu na gram předběžné aktivní hmoty), kterou proudí vzduch, se ohřívala s rychlostí ohřevu 150 °C/h z teploty okolí (25 °C) na teplotu 180 °C. Tato teplota se udržovala 1,5 h a potom se s rychlostí ohřevu 60 °C/h ohřívala na 200 °C. Tato teplota se opět udržovala během 1,5 h, než se zvýšila s rychlostí ohřevu 60 °C/h na 230 °C. Teplota 250 °C se následně rovněž udržovala 1,5 h. Potom se nejprve ochladila na teplotu okolí a tím se v podstatě ukončila fáze rozkladu. Potom se ohřívalo s rychlostí ohřevu 180 °C/h na 465 °C a tato kalcinační teplota se udržovala během 4 hodin. Zásyp ze vzniklého plného katalyzátoru tvořil první srovnávací pevně uložený katalyzátor v podobě plného válce.

b) Výroba druhého srovnávacího pevně uloženého katalyzátoru v podobě plného válce

1. Výroba katalyticky aktivní hmoty oxidu  $Mo_{12}V_3W_{1,2}Cu_{2,4}O_n$

190 g monohydrátu octanu měďnatého se rozpustilo ve 2700 g vody do roztoku I. V 5500 g vody se při 95 °C po sobě rozpustilo 860 g tetrahydrátu heptamolybdenanu amonného, 143 g metavanadičnanu amonného a 126 g heptahydrátu parawolframanu do roztoku II. Následně se roztok I najednou zamíchal do roztoku II a následně se přidal 25 hmotn. % vodný roztok  $NH_3$ , až opět vznikl roztok. Tento roztok se sušil rozstříkem při výstupní teplotě 110 °C. Vzniklý prášek se zahnětl na kg prášku s 0,25 kg 30 hmotn. % vodného roztoku kyseliny octové hnětačem od firmy Werner & Pfleiderer, typ ZS1-80, a následně se sušilo při teplotě 110 °C během 10 h v sušárně.

700 g takto získané katalyzátorové frakce se ve směsi vzduch/dusík ((200 l  $N_2$ /15 l vzduchu)/h) kalcinovalo v rotační trubkové peci (délka 50 cm, vnitřní průměr 12 cm). V rámci kalcinace se hnětená hmota nejprve během jedné hodiny kontinuálně ohřívala z teploty okolí (cca 25 °C) na 325 °C. Následně se během 4 h udržovala na této teplotě. Potom se během 15 min. ohřívala na 400 °C, při této teplotě se udržovala během 1 h a potom se ochlazovala na teplotu okolí.

Kalcinovaný katalyticky aktivní materiál se rozemlel na jemný prášek, z něhož 50 % částic prošlo sítím o velikosti oka 1 až 10  $\mu$ m a jehož podíl částic s délkovým rozměrem na 50  $\mu$ m činil méně než 1 %.

Takto získaný katalyticky aktivní materiál se po zamísení 3 hmotn. % (vztaženo na aktivní hmotu) grafitu lisoval na plné válce s délkou 3 mm a vnějším průměrem 5 mm. Zásyp z výsledných plných katalyzátorů tvořil druhý srovnávací pevně uložený katalyzátor v podobě plného válce.

g) Katalytická oxidace plynné fáze propenu na kyselinu akrylovou

1. První reakční stupeň

První reakční trubka (ocel V2A, vnější průměr 30 mm, tloušťka stěny 2 mm, vnitřní průměr 26 mm, délka 439 cm a rovněž ke středu reakční trubky vystředěná termotrubka (vnější průměr 4 mm) k uložení termoprůvku, pomocí kterého se může zjistit teplota v reakční trubce) se převrstvila zdola nahoru na kontaktním stole (délka 44 cm) nejprve na délce 30 cm steatitovými kuličkami majícími drsný povrch (průměr 4 až 5 mm, materiál inertní z hlediska ohřevu první výchozí směsi reakčního plynu) a následně na délce 300 cm prvním pevně uloženým katalyzátorem vyrobeným v bodě a) (respektive v bodě c), nebo v bodě e)) předtím, než se zakončilo převrstvení na

délce 30 cm vpředu uvedenými steatitovými kuličkami. Zůstávajících 35 cm kontaktní trubky zůstalo prázdných.

Část první reakční trubky, která byla převrstvena pevnou látkou, byla termostatizována pomocí 12 hliníkových bloků o délce 30 cm ve tvaru válce, litých kolem trubky, které se ohřívaly pomocí elektrických topných pásků (srovnávací pokusy s příslušně pomocí dusíkem profukované solné lázně ohřívání reakční trubky ukázaly, že termostabilizace hliníkovými bloky může simulovat termostabilizaci solnou lázní). Prvních šest hliníkových bloků ve směru proudění definovalo reakční zónu A a zbývající hliníkové bloky definovaly reakční zónu B. Volné konce reakční trubky bez pevné látky byly udržovány pod zvýšeným tlakem se nacházející vodní párou na teplotu 220 °C.

## 2. Druhý reakční stupeň

Druhá reakční trubka (ocel V2A, vnější průměr 30 mm, tloušťka stěny 2 mm, vnitřní průměr 26 mm, délka 439 cm a rovněž ke středu reakční trubky vystředěná termotrubka (vnější průměr 4 mm) k uložení termoprůvku, pomocí kterého se může zjistit teplota v reakční trubce) se převrstvila zdola nahoru na kontaktním stole (délka 44 cm) nejprve po délce 30 cm steatitovými kuličkami majícími drsný povrch (průměr 4 až 5 mm, materiál inertní z hlediska teploty druhé výchozí směsi reakčního plynu) a následně na délce 300 cm druhým pevně uloženým katalyzátorem vyrobeným v bodě b) (respektive v bodě d), nebo v bodě f)) předtím, než se zakončilo převrstvení na délce 30 cm vpředu uvedenými steatitovými kuličkami. Zůstávajících 35 cm kontaktní trubky zůstalo prázdných.

Část druhé reakční trubky, která byla převrstvena pevnou látkou, byla termostatizována pomocí 12 hliníkových bloků o délce 30 cm ve tvaru válce, litých kolem trubky (srovnávací pokusy s příslušně pomocí dusíkem profukované solné lázně ohřívání reakční trubky ukázaly, že termostabilizace hliníkovými bloky může simulovat termostabilizaci solnou lázní). Prvních šest hliníkových bloků ve směru proudění definovalo reakční zónu C a zbývajících šest hliníkových bloků definovalo reakční zónu D. Volné konce reakční trubky bez pevné látky byly udržovány pod zvýšeným tlakem se nacházející vodní párou na teplotě 220 °C.

## 3. Oxidace plynné fáze

Vpředu popsaná první reakční trubka se kontinuálně převrství výchozí směsí reakčního plynu následujícího složení, přičemž zatížení a termostatizace první reakční trubky se měnily takto:

6 až 6,5 objemových % propenu,

3 až 3,5 objemových % H<sub>2</sub>O,

0,3 až 0,5 objemových % CO,

0,8 až 1,2 objemových % CO<sub>2</sub>,

0,025 až 0,04 objemových % akroleinu,

10,4 až 10,7 objemových % O<sub>2</sub> a

jako zbytek do 100 % molekulární dusík.

Ze směsi produkčního plynu z prvního reakčního stupně se odebere na výstupu z první reakční trubky malý vzorek pro plynovou chromatografickou analýzu. Obvykle se směs produkčního plynu vede pomocí vzduchu majícího teplotu 25 °C bezprostředně do následujícího stupně akroleinové oxidace. Z produkční směsi ze stupně akroleinové oxidace se odebere malý vzorek pro plynovou chromatografickou analýzu. Akrylová kyselina se ze směsi produkčního plynu z druhého reakčního stupně oddělila známým postupem a část zůstávajícího zbytkového plynu se znovu používá ve stupni propenové oxidace (jako tak zvaný cirkulující plyn), což objasňuje obsah akroleinu v uvedeném plynu a malé změny ve vstupním složení.

Tlak na vstupu první reakční trubky se měnil v závislosti na zvoleném propanovém zatížení v rozsahu 300 až 90 kPa. Na konci reakčních zón A, C se rovněž nacházelo analyzační místo. Tlak na vstupu druhé reakční trubky se měnil v závislosti na akroleinovém zatížení v rozsahu 200 až 50 kPa.

5

Pro různé katalyzátorové zásypy v závislosti na zvolených zatíženích a zvolené termostatizaci a rovněž přívodu vzduchu (po prvním reakčním stupni) docílené výsledky jsou uvedeny v následujících tabulkách (předchozí příklady se mohou podle vynálezu provádět příslušným způsobem (to znamená například při stejné zátěži) také v jednozónových trubkových reaktorech, teplota v prvním stupni potom musí přednostně činit 320 až 360 °C a ve druhém stupni 245 až 275 °C, v prvním reakčním stupni je příslušně doporučováno nahradit 300 cm převrstvení prvním pevně uloženým katalyzátorem následujícím, jen na délce 270 cm se nacházejícím převrstvením:

10

ve směru proudění je nejprve na délce 100 cm směs ze 65 objemových % prvního pevně uloženého katalyzátoru a 35 objemových % steatinových prstenců (vnější průměr x vnitřní průměr x délka = 5 mm x 3 mm x 2 mm) a v návaznosti na to je na délce 170 cm směs z 90 objemových % prvního pevně uloženého katalyzátoru a 10 objemových % shora uvedených steatinových prstenců, kromě toho se doporučuje příslušně nahradit 300 cm převrstvení druhým pevně uloženým katalyzátorem následujícím, převrstvením příslušné délky:

15

ve směru proudění je nejprve na délce 100 cm směs ze 70 objemových % druhého pevně uloženého katalyzátoru a 30 objemových % steatinových prstenců (vnější průměr x vnitřní průměr x délka = 7 mm x 3 mm x 4 mm) a v návaznosti na to je 200 cm čistého druhého pevně uloženého katalyzátoru).

20

$T_A$ ,  $T_B$ ,  $T_C$ ,  $T_D$  značí teplotu hliníkových bloků v reakčních zónách A, B, C a D.

25

$U_{PA}$  je propenový obrat na konci reakční zóny A.

$U_{PB}$  je propenový obrat na konci reakční zóny B.

$S_{WP}$  je selektivita vzniku akroleinu a rovněž vzniku vedlejších produktů kyseliny akrylové úhrnem po prvním reakčním stupni a vztaženo na zreagovaný propen.

$U_{AC}$  je obrat akroleinu na konci reakční zóny C.

30

$U_{AD}$  je obrat akroleinu na konci reakční zóny D.

$U_{PD}$  je obrat propenu na konci reakční zóny D.

$S_{AS}$  je selektivita vzniku kyseliny akrylové po druhém reakčním stupni a vztaženo na zreagovaný propen.

$RZA_{AS}$  je výtěžek kyseliny akrylové v čase a prostoru na výstupu z druhé reakční trubky.

35

$V$  je molární poměr molekulárního kyslíku k akroleinu ve druhé výchozí reakční směsi.

$M$  je množství vzduchu přidané po prvním reakčním stupni.

Tabulka I

Pokrytí katalyzátorem: první pevně uložený katalyzátor podle  
vynálezu/ druhý pevně uložený  
katalyzátor podle vynálezu

| [Nl Propen/1·h] | T <sub>A</sub> [°C] | T <sub>B</sub> [°C] | U <sub>PA</sub> (%) | U <sub>PB</sub> (%) | S <sub>WP</sub> (%) | M (Nl/h) | V    |
|-----------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------|------|
| 160             | 319                 | 329                 | 69,3                | 94,5                | 94,4                | 420      | 1,39 |
| 175             | 325                 | 336                 | 74,8                | 94,55               | 95,5                | 520      | 1,49 |
| 200             | 333                 | 344                 | 72,7                | 94,4                | 95,5                | 640      | 1,54 |

| [Nl Akrolein/1·h] | T <sub>C</sub> [°C] | T <sub>D</sub> [°C] | U <sub>AC</sub> (%) | U <sub>AD</sub> (%) | U <sub>PD</sub> (%) | S <sub>AS</sub> (%) | RZ <sub>AS</sub><br>(g/1·h) |
|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|
| 139               | 255                 | 276                 | 50,9                | 99,2                | 94,4                | 95,2                | 228                         |
| 152               | 261                 | 277                 | 77,3                | 99,2                | 94,5                | 95,8                | 255                         |
| 173               | 261                 | 281                 | 72,6                | 99,3                | 94,4                | 95,7                | 291                         |

Tabulka 2

Pokrytí katalyzátorem: první srovnávací pevně uložený skořepinový  
katalyzátor/druhý srovnávací pevně uložený  
skořepinový katalyzátor

| [Nl Propen/l·h] | T <sub>A</sub> [°C] | T <sub>B</sub> [°C] | U <sub>PA</sub> (%) | U <sub>PB</sub> (%) | S <sub>WP</sub> (%) | M (Nl/h) | V    |
|-----------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------|------|
| 160             | 342                 | 366                 | 65,2                | 93,4                | 93,1                | 410      | 1,47 |
| 175             | 350                 | 380                 | 73,1                | 93,0                | 92,9                | 515      | 1,52 |
| 200             | 360                 | 385                 | 69,7                | 92,8                | 92,5                | 645      | 1,59 |

| [Nl Akrolein/l·h] | T <sub>C</sub> [°C] | T <sub>D</sub> [°C] | U <sub>AC</sub> (%) | U <sub>AD</sub> (%) | U <sub>PD</sub> (%) | S <sub>AS</sub> (%) | RZ <sub>AS</sub><br>(g/l·h) |
|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|
| 130               | 255                 | 268                 | 59,1                | 99,1                | 93,4                | 94,3                | 206                         |
| 141               | 263                 | 279                 | 67,2                | 98,9                | 93,0                | 94,0                | 220                         |
| 159,6             | 265                 | 285                 | 69,1                | 98,7                | 92,8                | 93,8                | 248                         |

Tabulka 3

pokrytí katalyzátorem: první srovnávací pevně uložený katalyzátor  
ve tvaru plného válce/druhý srovnávací  
pevně uložený katalyzátor ve tvaru plného  
válce

| [Nl Propen/l·h] | T <sub>A</sub> [°C] | T <sub>B</sub> [°C] | U <sub>PA</sub> (%) | U <sub>PB</sub> (%) | S <sub>WP</sub> (%) | M (Nl/h) | V    |
|-----------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------|------|
| 160             | 304                 | 310                 | 63,4                | 94,3                | 89,2                | 470      | 1,47 |
| 175             | 308                 | 315                 | 69,3                | 94,3                | 90,1                | 550      | 1,56 |
| 200             | 310                 | 320                 | 68,2                | 94,4                | 89,8                | 700      | 1,64 |

| {Nl Akrolein/l·h} | T <sub>C</sub> [°C] | T <sub>D</sub> [°C] | U <sub>AC</sub> (%) | U <sub>AD</sub> (%) | U <sub>PD</sub> (%) | S <sub>AS</sub> (%) | RZ <sub>AS</sub><br>(g/l·h) |
|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|
| 131               | 250                 | 259                 | 72,3                | 99,3                | 94,3                | 93,1                | 205                         |
| 142               | 254                 | 263                 | 67,3                | 99,3                | 94,3                | 93,3                | 223                         |
| 160               | 258                 | 267                 | 69,2                | 99,3                | 94,4                | 92,8                | 250                         |

## PATENTOVÉ NÁROKY

5 1. Způsob katalytické oxidace plynných fází propenu na kyselinu akrylovou, u něhož se propen, molekulární kyslík a alespoň jeden inertní plyn obsahující první výchozí směs reakčního plynu, která obsahuje molekulární kyslík a propen v molárním poměru  $O_2 : C_3H_6 \geq 1$ , nejprve vede v prvním reakčním stupni při zvýšené teplotě přes první pevně uložený katalyzátor, jehož  
 10 aktivní hmota je tvořena alespoň jedním multikovovým oxidem obsahujícím molybden a/nebo wolfram a rovněž bismut, telur, antimon, cín a/nebo měď, tak, že obrat propenu při jednonásobném průchodu činí  $\geq 90$  mol. % a z toho vyplývající selektivita vzniku akroleinu a rovněž vzniku vedlejšího produktu kyseliny akrylové úhrnem činí  $\geq 90$  mol. %, načež se případně snižuje teplota směsi produkčních plynů opouštějících první reakční stupeň přímým a/nebo nepřímým chlazením a ke směsi produkčního plynu se případně přidává molekulární kyslík a/nebo inertní plyn a  
 15 potom se směs produkčních plynů jako druhá výchozí směs reakčního plynu, obsahující akrolein, molekulární kyslík a alespoň jeden inertní plyn, která obsahuje molekulární kyslík a akrolein v molárním poměru  $O_2 : C_3H_4O \geq 0,5$ , vede do druhého reakčního stupně při zvýšené teplotě přes druhý pevně uložený katalyzátor, jehož aktivní hmota je tvořena alespoň jedním molybden a vanad obsahujícím multikovovým oxidem, tak, že obrat akroleinu při jednonásobném průchodu  
 20 činí  $\geq 90$  mol. % a selektivita přes oba reakční stupně bilancovaného vzniku kyseliny akrylové, vztaženo na zreagovaný propen, činí  $\geq 80$  mol. %, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že

- a) zatížení prvního pevně uloženého katalyzátoru propenem obsaženým v první výchozí směsi reakčního plynu činí  $\geq 160$  Nl propenu/l katalyzátorového zásypu  $\cdot h$ ,
- 25 b) zatížení druhého pevně uloženého katalyzátoru akroleinem obsaženým v druhé výchozí směsi reakčního plynu činí  $\geq 140$  Nl akroleinu/l katalyzátorového zásypu  $\cdot h$ ,
- c) jak geometrie katalyzátorového tvarového tělesa prvního pevně uloženého katalyzátoru, tak také geometrie katalyzátorového tvarového tělesa druhého pevně uloženého katalyzátoru je prstencovitá s tím, že  
 30 – vnější průměr prstence činí 2 až 11 mm a  
 – délka prstence činí 2 až 11 mm a  
 – tloušťka stěny prstence činí 1 až 5 mm a
- 35 d) alespoň jeden inertní plyn z první výchozí směsi reakčního plynu a druhé výchozí směsi reakčního plynu obsahuje alespoň 70 % objemových molekulárního dusíku.

40 2. Způsob katalytické oxidace plynných fází propenu na akrolein a/nebo kyselinu akrylovou, u něhož se propen, molekulární kyslík a alespoň jeden inertní plyn obsahující první výchozí směs reakčního plynu, která obsahuje molekulární kyslík a propen v molárním poměru  $O_2 : C_3H_6 \geq 1$ , vede v prvním reakčním stupni při zvýšené teplotě přes první pevně uložený katalyzátor, jehož aktivní hmota je tvořena alespoň jedním multikovovým oxidem obsahujícím molybden a/nebo wolfram a rovněž bismut, telur, antimon, cín a/nebo měď, tak, že obrat propenu při jednonásobném průchodu činí  $\geq 90$  mol. % a z toho vyplývající selektivita vzniku akroleinu a rovněž vzniku  
 45 vedlejšího produktu kyseliny akrylové úhrnem činí  $\geq 90$  mol. %, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že

- a) zatížení prvního pevně uloženého katalyzátoru propenem obsaženým v první výchozí směsi reakčního plynu činí  $\geq 160$  Nl propenu/l katalyzátorového zásypu  $\cdot h$ ,
- 50 b) geometrie katalyzátorového tvarového tělesa pevně uloženého katalyzátoru je prstencovitá s tím, že

- vnější průměr prstence činí 2 až 11 mm,
  - délka prstence činí 2 až 11 mm a
  - tloušťka stěny prstence činí 1 až 5 mm a
- 5 c) alespoň jeden inertní plyn z první výchozí směsi reakčního plynu obsahuje alespoň 70 % objemových molekulárního dusíku.

10

---

Konec dokumentu

---