

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2002-4057**
(22) Přihlášeno: **08.06.2001**
(30) Právo přednosti: **14.06.2000 DE 10028582**
(40) Zveřejněno: **14.05.2003**
(**Věstník č. 5/2003**)
(47) Uděleno: **22.07.2013**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **28.08.2013**
(**Věstník č. 35/2013**)
(86) PCT číslo: **PCT/EP2001/006528**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2001/096270**

(11) Číslo dokumentu:

304 023

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C07C 45/33 (2006.01)
C07C 45/35 (2006.01)
C07C 47/22 (2006.01)
C07C 51/215 (2006.01)
C07C 51/25 (2006.01)
C07C 57/04 (2006.01)
C07C 57/04 (2006.01)
C07C 5/333 (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

EP 0 731 077; US 5 198 578; GB 2 118 939; DE 19 622 331.

(73) Majitel patentu:

BASF AKTIENGESSELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE

(72) Původce:

Machhammer Otto Dr., Mannheim, DE
Schindler Goetz-Peter Dr., Mannheim, DE
Tenten Andreas Dr., Maikammer, DE
Harth Klaus Dr., Altleiningen, DE
Zehner Peter Dr., Ludwigshafen, DE
Müller-Engel Klaus Joachim Dr., Stutensee, DE
Rosowski Frank Dr., Mannheim, DE
Borgmeier Frieder Dr., Mannheim, DE

(74) Zástupce:

JUDr. Otakar Švorčík, Hálkova 2, Praha 2, 12000

(54) Název vynálezu:

**Způsob přípravy akroleinu nebo kyseliny
akrylové nebo jejich směsi z propanu**

(57) Anotace:

Způsob přípravy akroleinu nebo kyseliny akrylové nebo jejich směsi z propanu, při kterém se propan podrobí v první reakční etapě částečné dehydrogenaci za podmínek heterogenní katalýzy pro získání propenu, ze složek obsažených v produktové plynné směsi, vytvořené v první reakční etapě, jiných než propen a propan, se potom odseparuje alespoň část přítomného molekulárního vodíku z uvedené směsi a produktová plynná směs se potom používá pro přípravu akroleinu a/nebo kyseliny akrylové katalytickou oxidací propylenu v plynné fázi, přičemž molekulární dusík je přítomen pro zředění reakční plynné směsi během oxidace propylenu.

CZ 304023 B6

Způsob přípravy akroleinu nebo kyseliny akrylové nebo jejich směsi z propanuOblast techniky

5

Předložený vynález se týká způsobu přípravy akroleinu nebo kyseliny akrylové nebo jejich směsi z propanu, ve kterém

- 10 A) v první etapě A se propan podrobí částečné dehydrogenaci za podmínek heterogenní katalýzy plynné fázi s vytvářením produktové plynné směsi A, která obsahuje molekulární vodík, propylen nepřeměněný propan,
- 15 B) ze složek obsažených v produktové plynné směsi A z etapy A, obsahující molekulární vodík, propylen a nepřeměněný propan, se odseparuje alespoň část molekulárního vodíku, směs se potom používá jako produktová plynná směs A' v druhé etapě B pro plnění alespoň jednoho oxidačního reaktoru a v alespoň jednom oxidačním reaktoru se propylen vystaví selektivní částečné oxidaci v plynné fázi molekulárním kyslíkem za podmínek heterogenní katalýzy pro získání produktové plynné směsi B, která obsahuje akrolein nebo kyselinu akrylovou nebo jejich směs jako požadovaný produkt, a
- 20 C) ve třetí etapě C se požadovaný produkt odseparuje z produktové plynné směsi B získané při částečné oxidaci propylenu v etapě B a alespoň nepřeměněný propan obsažený v produktové plynné směsi etapy B se recykluje do dehydrogenační etapy A.

25

Dosavadní stav techniky

Kyselina akrylová je klíčová chemická látka, která se používá mezi jiným jako monomer pro přípravu polymerů, které se používají jako vazebná činidla, například ve formě disperzí ve vodném médiu. Akrolein je klíčový meziprodukt, například pro přípravu glutardialdehydu, methioninu, kyseliny listové a kyseliny akrylové.

35 EP-A 117 146, DE-A 3 313 573 a US-A 3 161 670 popisují způsob přeměny propanu na akrolein a/nebo kyselinu akrylovou (v dalším textu je uvedena reference pouze na EP-A 117 146 jako na reprezentativní dokument).

V první etapě způsobu výroby se propan podrobí částečné dehydrogenaci v plynné fázi za podmínek heterogenní katalýzy. Vytvořený propylen se potom vystaví v druhé etapě způsobu výroby částečné oxidaci v plynné fázi za podmínek heterogenní katalýzy pro získání akroleinu a/nebo kyseliny akrylové. Typickým znakem EP-A 117 146 je, že hlavní složky přítomné kromě propylenu v produktové plynné směsi dehydrogenace propanu, jako je molekulární vodík, jsou v zásadě inertní vzhledem k následné částečné oxidaci propylenu v plynné fázi za podmínek heterogenní katalýzy, takže produktová plynná směs dehydrogenace propanu způsobem podle EP-A 117 146 může být převedena bez podstatných nevýhod celá do následné etapy oxidace propylenu a co se týče inertních složek, alespoň nepřeměněný propan může být recyklován do etapy dehydrogenace propanu. DE-A 19 508 558 ukazuje, že EP-A 117 146 je nevýhodný v tom, že podle něj je přítomnost inertních ředících plynů různých od propanu v druhé etapě způsobu výroby podle EP-A 117 146 nevýhodná. Typický znak DE-A 19 508 558, proto zahrnuje odseparování alespoň molekulárního vodíku a páry z produktové plynné směsi první etapy způsobu výroby EP-A 117 146 před dalším použitím v druhé etapě způsobu výroby a použití čistého kyslíku jako zdroje kyslíku pro druhou etapu způsobu výroby.

55 Jako výsledek intenzivní výzkumné činnosti však bylo zjištěno, že procedura doporučená v DE-A 19 508 558 v druhé etapě způsobu výroby vede na zvýšené vytváření vedlejších produktů ve formě propionaldehydu a/nebo kyseliny propionové. Posledně jmenovaná látka je nevýhod-

ná tím, že (viz například zveřejněná japonská patentová přihláška H11-35519) na jedné straně nasycené vedlejší produkty částečné C_3 oxidace je velmi obtížné odseparovat od požadovaných α,β -ethylenově nenasycených produktů částečné C_3 oxidace v důsledku jejich chemické podobnosti, a na druhé straně, v důsledku jejich pronikavému zápachu, přinášejí velké problémy dokonce i v malých množstvích, pokud jsou požadované produkty částečné C_3 oxidace komerčně využívány.

Předložený vynález se proto týká způsobu výroby, který je zlepšen ve srovnání se způsoby výroby podle dokumentů EP-A 117 146 a DE-A 19 508 558.

V tomto směru jsou například způsoby podle DE-A 19 837 517, DE-A 19 837 519 a DE-A 19 837 520, ve kterých je krok částečné dehydrogenace za podmínek heterogenní katalýzy nahrazen částečnou oxydehydrogenací za podmínek homogenní a/nebo heterogenní katalýzy, neuspokojivé (ačkoli vzniklá dehydrogenační směs neobsahuje vodík) protože vyžadují přítomnost značných množství molekulárního kyslíku dokonce i v dehydrogenační etapě.

Podstata vynálezu

Předložený vynález se týká způsobu přípravy akroleinu nebo kyseliny akrylové nebo jejich směsi z propanu, ve kterém

A) v první etapě A se propan podrobí částečné dehydrogenaci za podmínek heterogenní katalýzy v plynné fázi s vytvářením produktové plynné směsi A, která obsahuje molekulární vodík, propylen a nepřeměněný propan,

B) ze složek obsažených v produktové plynné směsi A z etapy A, obsahující molekulární vodík, propylen a nepřeměněný propan, se odseparuje alespoň část molekulárního vodíku, směs se potom používá jako produktová plynná směs A' v druhé etapě B pro plnění alespoň jednoho oxidačního reaktoru a v alespoň jednom oxidačním reaktoru se propylen vystaví selektivní částečné oxidaci v plynné fázi molekulárním kyslíkem za podmínek heterogenní katalýzy pro získání produktové plynné směsi B, která obsahuje akrolein nebo kyselinu akrylovou nebo jejich směs jako požadovaný produkt, a

C) ve třetí etapě C se požadovaný produkt odseparuje z produktové plynné směsi B získané při částečné oxidaci propylenu v etapě B a alespoň nepřeměněný propan obsažený v produktové plynné směsi etapy B se recykluje do dehydrogenační etapy A,

přičemž molekulární dusík je přítomen jako plynné ředidlo během částečné oxidace propylenu v etapě B.

To znamená, že zatímco plyn, který v zásadě obsahuje pouze propylen, molekulární kyslík a propan, se přivádí do kyslíkové etapy B při postupu podle způsobu DE-A 19 508 558, plyn, který nutně obsahuje propylen, molekulární kyslík, propan a molekulární dusík, se přivádí do oxidační etapy B ve způsobu podle předloženého vynálezu. Volba výše uvedených složek přiváděné plynné směsi oxidační etapy B zajišťuje, že při postupu podle předloženého vynálezu je nejenom v oxidační etapě B přiváděna plynná směs, jejíž limitní koncentrace kyslíku (pro definici viz DE-A 19 508 558) je plně uspokojivá vzhledem k používané technologii, ale uvedená přiváděná plynná směs současně dovoluje snížení vytváření nežádoucích vedlejších produktů propionaldehydu a/nebo kyseliny propionové.

Plynná směs přiváděná do oxidační etapy B ve způsobu podle předloženého vynálezu může kromě výše uvedených složek obsahovat také další složky, například CO , CO_2 , H_2O , inertní vzácné plyny jako je He a/nebo Ar, vodík, methan, ethylen, ehtan, butany, buteny, butiny, pentany, propiny, alleny a/nebo akrolein. Podíl molekulárního dusíku v plynné směsi přiváděné

do oxidační etapy B by v zásadě neměl být podle předloženého vynálezu méně než 5 % mol, vztaženo k množství propylenu obsaženého v přiváděné plynne směsi. To znamená, že v novém způsobu podíl molekulárního dusíku v přiváděné plynne směsi oxidační etapy B může být alespoň 10 % mol nebo alespoň 15 % mol nebo alespoň 20 % mol nebo alespoň 25 % mol nebo alespoň 50 % mol, ale také alespoň 100 % mol nebo alespoň 200 % mol nebo alespoň 500 % mol nebo alespoň 750 % mol nebo alespoň 1000 % mol, vztaženo k množství přítomného propylenu. Podle předloženého vynálezu je však poměr molárního množství molekulárního dusíku, obsaženého v přiváděné plynne směsi oxidační etapy B k molárnímu množství propylenu, obsaženého v uvedené směsi, obvykle nejvýše 40 : 1, často nejvýše 30 : 1, v mnoha případech nejvýše 20 : 1 a často nejvýše 10 : 1. Je výhodné, jestliže v novém způsobu je podíl molekulárního dusíku v přiváděné plynne směsi oxidační etapy B v rozmezí od 600 do 1600 % mol, vztaženo k množství přítomného propylenu.

V novém způsobu molární poměr množství molekulárního dusíku obsaženého v přiváděné plynne směsi oxidační etapy B k množství propanu obsaženého v uvedené směsi v zásadě není menší než 0,05. Obvykle však tento poměr také není vyšší než pět, tj. podle předloženého vynálezu molární podíl množství molekulárního dusíku obsaženého v přiváděné plynne směsi oxidační etapy B k množství propanu obsaženého v uvedené směsi může být v rozmezí od 0,05 do 5, nebo v rozmezí od 0,1 do 4, nebo v rozmezí od 0,5 do 3 nebo v rozmezí od 1 do 2,5, nebo okolo 2.

V novém způsobu je složení přiváděné plynne směsi oxidační etapy B často voleno tak, že spadá do následujícího rozsahu molárních poměrů:

Propan : propen : N_2 : O_2 : H_2O : další látky = od 0,5 do 20 : 1 : od 0,1 do 40 : od 0,1 do 10 : od 0 do 20 : od 0 do 1.

Podle předloženého vynálezu jsou výše uvedené molární poměry výhodně od 2 do 10 : 1 : od 0,5 do 20 : od 0,5 do 5 : od 0,01 do 10 : od 0 do 1.

Podle přeloženého vynálezu je také výhodné, jestliže výše uvedené molární poměry jsou od 3 do 6 : 1 : od 1 do 10 : od 1 do 3 : od 0,1 do 2 : od 0 do 0,5.

Základní znak nového způsobu výroby je to, že produktová plyná směs A z etapy A, na rozdíl od částečné oxydehydrogenace propanu za podmínek homogenní a/nebo heterogenní katalýzy, obsahuje molekulární vodík a že před použitím produktové plynne směsi A pro naplnění alespoň jednoho oxidačního reaktoru v etapě B se alespoň část tohoto molekulárního vodíku odseparuje z produktové plynne směsi A na rozdíl od EP-A 117 146, a na rozdíl od DE-A 196 508 558 se nahradí molekulárním dusíkem pro omezení vytváření vedlejších produktů propionaldehydu a/nebo kyseliny propionové.

V novém způsobu je molární poměr propylenu obsaženého v produktové plynne směsi A k molekulárnímu vodíku, obsaženému v uvedené směsi nejvýše 100, obvykle nejvýše 75, běžně nejvýše 50, často nejvýše 40, v mnoha případech nejvýše 30 nebo nejvýše 25 nebo nejvýše 20.

To znamená, že nové způsoby zahrnují obzvláště ty způsoby, ve kterých molární poměr propylenu obsaženého v produktové plynne směsi A k molekulárnímu vodíku obsaženému v uvedené směsi je nejvýše 15 nebo nejvýše 10 nebo nejvýše 5 nebo nejvýše 3 nebo nejvýše 2 nebo nejvýše 1.

Převrácená hodnota výše uvedeného poměru obvykle nepřekračuje 20.

To znamená, že v novém způsobu je molární poměr propylenu obsaženého v produktové plynne směsi A k molekulárnímu vodíku obsaženému v uvedené směsi obvykle nejméně 0,05, obecně nejméně 0,025, často nejméně 0,1, běžně nejméně 0,25, v mnoha případech nejméně 0,5 nebo nejméně 0,75 nebo nejméně 0,9.

Pro dosažení požadovaného stupně přeměny, vztaženo k jednotlivému kroku, v etapě A v částečné dehydrogenaci prováděné podle předloženého vynálezu při heterogenní katalýze je třeba zpravidla používat relativně vysoké reakční teploty (typicky jsou tyto reakční teploty v rozmezí od 300 do 700 °C). Jelikož dehydrogenace (štěpení C–H) je kineticky nevýhodné ve srovnání s krakováním (štěpení C–C), dochází k němu na selektivních katalyzátorech. Zpravidla se vytvoří jedna molekula vodíku jako vedlejší produkt na jednu vytvořenou molekulu propylenu. Vzhledem k použití selektivní katalyzátorů, které jsou obvykle takové, že vykazují významný stupeň dehydrogenace v nepřítomnosti kyslíku za výše uvedených teplot (například 600 °C) (při propa-
nové zátěži katalyzátorů například 1000 h⁻¹ je použitý propylen obecně alespoň 30 % mol v jednom kroku (vzhledem k použitému propanu)), vedlejší produkty jako je methan, etylen a ethan se vytvářejí pouze v malých množstvích.

Jelikož dehydrogenační reakce vzrůstá s objemem, přeměna může být zvýšena snížením parciálního tlaku produktů. Toho může být dosaženo jednoduchým způsobem, například dehydrogenací za sníženého tlaku a/nebo přimícháním v zásadě inertních ředidel, například páry, která je obvykle inertním plynem pro dehydrogenační reakci. Zředění párou má další výhodu v tom, že se obecně sníží koksování použitého katalyzátoru, protože pára reaguje s vytvořenou koksovou kůrou podle principu zplyňování uhlí. Kromě toho může být pára přítomna jako plynné ředidlo v následné oxidační etapě B. Pára však také může být snadno částečně nebo úplně odseparována z produktové plynné směsi v etapě A nového způsobu výroby (například kondenzací), což umožňuje, aby v případě, že získaná produktová plynná směs A' se dále používá v oxidační etapě B, se zvýšil podíl ředícího plynného N₂, který je podstatný pro předložený vynález. Podle předloženého vynálezu je naprosto dobře možné současně používat úplné množství nebo pouze část molekulárního dusíku, který má být přítomen podle předloženého vynálezu v oxidační etapě B, také pro ředění v etapě A. Další ředící plyny vhodné pro etapu A jsou například CO, CO₂ a vzácné plyny jako je He, Ne a Ar. Všechna uvedená ředidla mohou být přítomna v etapě A buď sama o sobě nebo ve formě různých směsí. Podle předloženého vynálezu je výhodné, jestliže ředidla vhodná pro etapu A jsou zpravidla také ředidla vhodná pro oxidační etapu B. Obecně jsou výhodná ředidla, která jsou inertní v odpovídající etapě (tj. chemická změna méně než 5, výhodně méně než 3, výhodněji méně než 1 % mol). V zásadě jsou pro novou etapu A vhodné všechny hydrogenační katalyzátory, které jsou známy ze stavu techniky. Tyto katalyzátory mohou být obecně rozděleny do dvou skupin, tj. katalyzátory, které jsou povahy oxidů (například oxidy chromu a/nebo hliníku) a katalyzátory, které obsahují alespoň jeden kov, zpravidla relativně vzácný (například platina), nanesené na nosiči, zpravidla na nosiči tvořeném oxidem.

Mezi jiným tedy mohou být v nové etapě A použity dehydrogenační katalyzátory, které jsou doporučovány v WO 99/46039, US-A 4, 788,371, EP-A 705136, WO 99/29420, US-A 5 220 091, US-A 5 430 220, US-A 5 877 369, EP-A 117 146, DE-A 19 937 106, DE-A 19 937 105 a DE-A 19 937 107. Obzvláště katalyzátor podle Příkladu 1, katalyzátor podle Příkladu 2, katalyzátor podle Příkladu 3 a katalyzátor podle Příkladu 4 z DE-A 19 937 107 mohou být použity pro všechny varianty dehydrogenačních způsobů diskutovaných v této publikaci v nové etapě A.

Jedná se o dehydrogenační katalyzátory, které obsahují od 10 do 99,9 % hmotn. oxidu zirkoničitého, od 0 do 60 % hmotn. oxidu hlinitého, oxidu křemičitého a/nebo oxidu titaničitého a od 0,1 do 10 % hmotn. alespoň jednoho prvku první nebo druhé hlavní skupiny, prvku třetí podskupiny, prvku osmé podskupiny periodické tabulky prvků, lanthanu a/nebo cínu, s tím, že součet procentních obsahů dává dohromady 100 % hmotn.

Pro provádění etapy A nového způsobu jsou v zásadě vhodné všechny typy reaktorů a varianty způsobů známé ze stavu techniky. Například všechny publikace zmíněné jako popis stavu techniky vzhledem k dehydrogenačním katalyzátorům obsahují popis takových variant způsobů výroby.

Relativně detailní popis způsobů dehydrogenace, vhodných podle předloženého vynálezu, je také obsažen v „Catalytical Studies Division, Oxidative Dehydrogenation and Alternative Dehydrogenation Processes, Study Number 4192 OD, 1993, 430 Ferguson Drive, Mountain View, California, 94043–5272 U.S.A.

5

Typické pro částečnou dehydrogenaci propanu za podmínek heterogenní katalýzy je, že tato reakce je endotermická, tj. teplo (energie) nutné pro dosažení požadované reakční teploty musí být dodáváno buď těsně před reakcí a/nebo v průběhu katalytické dehydrogenace.

10

Pro dehydrogenaci propanu za podmínek heterogenní katalýzy je také typické, v důsledku vysokých požadovaných reakčních teplot, že se v malých množstvích vytvářejí organické sloučeniny s vysokou teplotou varu a vysokou molekulární hmotností, obsahující uhlík, a usazují se na povrchu katalyzátoru a tím jej deaktivují. Pro minimalizaci tohoto nevýhodného průvodního jevu je možné, jak bylo uvedeno výše, zředit propan, přicházející pro katalytickou dehydrogenaci za zvýšených teplot, na povrchu katalyzátoru parou. Za dosažených podmínek se ukládání uhlíku částečně nebo úplně eliminuje na základě principu zplyňování uhlí.

15

20

Další možnost eliminace ukládání uhlíkatých sloučenin zahrnuje občasný průchod plynu, obsahujícího kyslík, přes dehydrogenační katalyzátor za zvýšené teploty a tím oddělení usazeného uhlíku. Potlačení vytváření uhlíkatých nánosů je však také možné přidáním molekulárního vodíku k propanu, který má být katalyticky dehydrogenován, před jeho průchodem za zvýšené teploty přes dehydrogenační katalyzátor.

25

Je ovšem také možné přidat páru a molekulární vodík ve formě směsi k propanu, který má být katalyticky dehydrogenován. Přidání molekulárního vodíku při katalytické dehydrogenaci propanu také snižuje nežádoucí vytváření allenu a acetyleny jako vedlejších produktů.

30

35

40

Vhodné provedení reaktoru pro novou etapu A je trubkový reaktor nebo reaktor se svazkem trubek s pevným ložem, tedy dehydrogenační katalyzátor je přítomen jako pevné lože v reakční trubce nebo ve svazku reakčních trubek. Reakční trubky se zahřívají spalováním plynu, například uhlovodíku jako je methan, v prostoru oklopujícím reakční trubky. Je výhodné používat tuto přímou formu zahřívání trubek s katalyzátorem pouze po prvních přibližně 20 až 30% pevného lože a zahřívát zbývající část délky lože na požadovanou reakční teplotu vyzařovaným teplem, které se vyvíjí v průběhu spalování. Tímto způsobem může být dosaženo prakticky izotermické reakční procedury. Vhodné vnitřní průměry reakční trubky jsou od přibližně 10 do 15 cm. Typický reaktor se svazkem dehydrogenačních trubek zahrnuje od 300 do 1000 reakčních trubek. Teplota uvnitř reakční trubky je od 300 do 700 °C. Výhodně se reakční plyn předeřívá na reakční teplotu před přivedením do trubkového reaktoru. Běžně produktová plynná směs opouští reakční trubku za teploty, která je o od 50 do 100 °C nižší. Ve výše uvedeném způsobu je vhodné použití oxidových dehydrogenačních katalyzátorů založených na oxidech chromu a/nebo hliníku. Běžně není přítomný žádný ředidlový plyn; namísto toho se používá jako počáteční reakční plyn v zásadě čistý propan. Dehydrogenační katalyzátor je také obecně používán nezředěný.

45

Při výrobě v průmyslovém měřítku budou současně provozovány přibližně tři reaktory se svazkem trubek a dva z těchto reaktorů budou obecně pracovat v módu dehydrogenace, zatímco náplň katalyzátoru se regeneruje v jednom z reaktorů.

50

Výše uvedený způsob se používá například ve způsobu dehydrogenace propanu BASF–Linde, který je znám z literatury.

55

Způsob je dále používán v způsobu parního aktivního přetváření (steam aktivní reforming – STAR), který vyvinula společnost Philips Petroleum Co. (viz např. US–A 4 902 849, US–A 4 996 387 a US–A 5 389 342). Platina obsahující promotor na zinkovém (hořčíkovém) spinelu jako nosiči se výhodně používá jako dehydrogenační katalyzátor ve způsobu STAR (viz například US–A 5 073 662). Na rozdíl od způsobu dehydrogenace propanu BASF–Linde se propan,

který má být dehydrogenován, ředí ve způsobu STAR parou. Molární poměr páry k propanu v rozmezí od 4 do 6 je typický. Operační tlak je běžně od 0,3 do 0,8 MPa a reakční teplota se výhodně volí v rozmezí od 480 do 620 °C. Typická náplň katalyzátoru s úplnou reakční plynnou směsí je od 0.5 do 10 h⁻¹.

5

Nová etapa A může pochopitelně také být navržena s pohyblivým ložem. Například může být pohyblivé katalyzátorové lože umístěno v reaktoru s radiálním tokem. Katalyzátor se v reaktoru pohybuje pomalu od vrchní ke spodní části, zatímco reakční plynná směs proudí radiálně. Tento způsob se používá například ve způsobu dehydrogenace UOP Oleflex. Jelikož při tomto způsobu jsou reaktory provozovány v zásadě adiabaticky, je snadné operovat v soustavě reaktorů, spojených do série (typicky až čtyři). To umožňuje vyloučit příliš velké rozdíly mezi teplotou reakční

10

plynné směsi na vstupu reaktoru a na výstupu reaktoru (při adiabatickém způsobu provozu výchozí reakční plynná směs působí jako médium pro přenos tepla, na jehož obsahu tepla závisí reakční teplota) a přesto se dosahuje zajímavého stupně přeměny.

Jakmile katalyzátorové lože opustí reaktor s pohyblivým ložem, je odvedeno pro regeneraci a potom opět použito. Například může být použit jako dehydrogenační katalyzátor pro tento způsob kulový dehydrogenační katalyzátor, který v zásadě obsahuje platinu na kulovitém nosiči z oxidu hlinitého. Ve variantě UOP se k propanu, který má být dehydrogenován, přidává vodík, aby se předešlo předčasnému stárnutí katalyzátoru. Operační tlak je typicky od 0.2 do 0,5 MPa. Poměr molárního vodíku k propanu je vhodně v rozmezí od 0.1 do 1. Reakční teploty jsou výhodně od 550 do 650 °C a zátěž katalyzátoru reakční plynnou směsí je zvolena přibližně 2 až 6 h⁻¹.

20

V popsaném způsobu s pevným ložem může být geometrie katalyzátoru také sférická, ale může být také cylindrická (dutá nebo pevná).

25

Jako další varianta způsobu pro novou etapu A je v Proceedings de Witt, Petrochem. Review, Houston Texas, 1992 a, N1, popsána možnost dehydrogenace propanu za podmínek heterogenní katalýzy s fluidním ložem, ve kterém propan není ředěn.

30

V tomto způsobu jsou výhodně dvě fluidní lože provozována vedle sebe, přičemž jedno je obecně ve stavu regenerace. Aktivní materiál, který je používán, je oxid chromičitý na oxidu hlinitém. Operační tlak je typicky od 0.1 do 0,15 MPa a dehydrogenační teplota je zpravidla od 550 do 600 °C. Teplo požadované pro dehydrogenaci se přivádí do reakčního systému předběžným zahříváním dehydrogenačního katalyzátoru na reakční teplotu. Operační tlak je obvykle od 0,1 do 0,2 MPa a reakční teplota je typicky od 550 do 600 °C. Výše uvedený dehydrogenační způsob je také znám v literatuře jako způsob Snamprogetti-Yarsintez.

35

Alternativně k výše popsaným způsobům může být nová etapa A také prováděna způsobem, který byl vyvinut v ABB Lummus Crest (viz Proceedings De Witt, Petrochem. Review, Houston, Texas, 1992, P1).

40

Společným znakem způsobů dehydrogenace propanu za podmínek heterogenní katalýzy, které byly do současné doby popsány, je to, že pracují se stupněm přeměny propanu více než 30 % mol (zpravidla nejvýše 60 % mol) (vztaheno na jeden průchod reaktorem).

45

Výhoda způsobu podle předloženého vynálezu spočívá v tom, že při novém způsobu postačí, aby se v etapě A dosáhlo stupně přeměny propanu alespoň 5 až do 30 % mol nebo do 25 % mol. To znamená, že podle předloženého vynálezu může být etapa A také provozována se stupněm přeměny propanu velikosti od 10 do 20 % mol (přeměna je vztahena k jednomu průchodu reaktoru). To je způsobeno mezi jiným tím, že zbývající množství nepřeměněného propanu se zředí molekulárním dusíkem v následné oxidační etapě B, což snižuje vytváření vedlejších produktů propionaldehydu a/nebo kyseliny propionové.

50

55

Pro dosažení výše uvedeného stupně přeměny propanu je výhodné provádět nový způsob dehydrogenace propanu v etapě A za operačního tlaku od 30 do 200 kPa. Dále je výhodné, pokud se propan určený k dehydrogenaci zředí parou. Na jedné straně tak tepelná kapacita vody umožňuje kompenzovat částečně účinek endotermické povahy dehydrogenace a na druhé straně zředění parou snižuje parciální tlak výchozích látek a produktu, což má příznivý účinek na rovnováhu při dehydrogenaci. Kromě toho, jak bylo uvedeno výše, přítomnost páry má také výhodný účinek na dobu použitelnosti dehydrogenačního katalyzátoru. Je-li to požadováno, může být také jako další složka přidán molekulární vodík. Molární poměr molekulárního vodíku k propanu je zpravidla nejvýše 5. V souladu s tím varianta etapy A s relativně nízkým stupněm přeměny propanu od alespoň 0 do 30 může používat molární poměr páry k propanu vhodně od 0,1 do 2, výhodně od 0,5 do 1. Ukázalo se také jako výhodné pracovat s nízkým stupněm přeměny propanu, ale potom v jednom průchodu reakčního plynu reaktorem se spotřebuje pouze relativně malé množství tepla a relativně nízké reakční teploty jsou dostatečné pro dosažení požadované přeměny v jediném průchodu reaktorem.

Je proto výhodné při postupu podle předloženého vynálezu provádět ve variantě etapy A dehydrogenaci propanu (v zásadě) adiabaticky s relativně nízkým stupněm přeměny propanu. To znamená, že výchozí reakční plynná směs se zpravidla zahřívá na teplotu od 500 do 700 °C (například přímým zahříváním obklopující stěny) nebo na teplotu od 550 do 650 °C. Obvykle je potom pro dosažení požadovaného stupně přeměny dostatečný jediný adiabatický průchod katalyzátorovým ložem, přičemž reakční plynná směs se ochladí o teplotu od přibližně 30 °C do 200 °C (v závislosti na stupni přeměny). Přítomnost páry jako média pro přenos tepla je také výhodná z hlediska provádění adiabatické procedury. Nižší reakční teplota dovoluje delší dobu použití katalyzátorového lože.

Principiálně může být také varianta nové etapy A s relativně nízkým stupněm přeměny propanu prováděna, buď adiabaticky nebo isotermicky, jak v reaktoru s pevným ložem, tak i v reaktoru s pohyblivým nebo fluidním ložem.

Je vhodné si povšimnout, že pro provádění uvedené varianty, obzvláště při adiabatické operaci, je reaktor s jednou šachtou dostatečný jako reaktor s pevným ložem, kterým reakční plynná směs proudí axiálně a/nebo radiálně.

V nejjednodušším případě je reaktor představován jedinou reakční trubicí, jejíž vnitřní průměr je od 0,1 do 10 m, možná také od 0,5 do 5 m, ve které je pevné katalyzátorové lože upevněno na nosném zařízení (například mřížce). Reakční trubicí, která je naplněna katalyzátorem a je tepelně izolována v adiabatické operaci, protéká axiálně horký reakční plyn obsahující propan. Geometrie katalyzátoru může být buď sférická, nebo prstencová. Ve výše uvedeném případě však katalyzátor může být výhodně také ve tvaru zlomků. Pro dosažení radiálního proudění reakčního plynu obsahujícího propan může reaktor spočívat například ve dvou válcových mřížkách, uložených v plášti a umístěných koncentricky jedna v druhé a katalyzátorové lože může být uloženo v prstencové dutině mezi nimi. V adiabatickém případě plášť reaktoru bude tepelně izolován.

Obzvláště vhodné provedení katalyzátorové náplně ve variantě nové etapy A s relativně nízkým stupněm přeměny propanu v jednom průchodu spočívá v použití katalyzátorů popsanych v DE-A 19 937 107, obzvláště těch, které jsou uvedeny jako příklad.

Po dlouhé době operace mohou být výše uvedené katalyzátory regenerovány například jednoduchým způsobem, ve kterém se nejprve v první etapě regenerace vzduch zředěný dusíkem nechává přecházet přes katalyzátorové lože za teploty od 300 do 600 °C, běžně od 400 do 500 °C. Zatížení katalyzátoru regeneračním plynem může být například od 50 do 10 000 h⁻¹ a obsah kyslíku v regeneračním plynu může být od 0,5 do 20 % obj.

V následujících regeneračních stupních může být jako regenerační plyn používán vzduch za jinak identických regeneračních podmínek. Vzhledem k aplikační technologii je vhodné propláchnout katalyzátor inertním plynem (například N_2) před jeho regenerací.

- 5 Dále je také obecně vhodné provádět regeneraci čistým molekulárním vodíkem nebo molekulárním vodíkem zředěným inertním plynem (obsah vodíku by měl být alespoň 1 % obj.) za jinak identických podmínek.

10 Varianta nové etapy A s relativně nízkým stupněm přeměny propanu (ne více než 30 % mol) může být prováděna ve všech případech se stejnou náplní katalyzátoru (vzhledem jak k celkovému reakčnímu plynu, tak i k propanu, který je v něm obsažen) jako varianta s vysokým stupněm přeměny propanu (více než 30 % mol). Přívod reakčního plynu může být například od 100 do 10 000 h^{-1} , běžně od 100 do 3000 h^{-1} , to znamená v mnoha případech od přibližně 100 do 2000 h^{-1} .

15 Varianta nové etapy A s relativně nízkým stupněm přeměny propanu může být realizována obzvláště elegantním způsobem v příhradovém reaktoru.

20 Takový reaktor obsahuje prostorově za sebou více než jedno katalyzátorové lože katalyzující dehydrogenaci. Počet katalyzátorových loží může být od 1 do 20, vhodně od 2 do 8, ale také od 4 do 6. Katalyzátorová lože jsou výhodně uspořádána radiálně nebo axiálně jedno za druhým. Vzhledem k aplikační technologii je vhodné zvolit katalyzátor s pevným ložem jako příhradový reaktor.

25 V nejjednodušším případě jsou pevná katalyzátorová lože uspořádána v šachtovém reaktoru axiálně nebo v prstencových prostorách umístěných koncentricky jedna v druhé.

30 Ve výhodném způsobu se reakční plynná směs vystaví zahřívání meziprojektu v příhradovém reaktoru při jeho přechodu z jednoho katalyzátorového lože na druhé, například přechodem přes žebra výměníku tepla zahřívána horkým plynem nebo průchodem trubkami zahřívány horkými plynými spaliny.

35 Jestliže se příhradový reaktor provozuje adiabaticky, je pro dosažení požadovaného stupně přeměny propanu (nejvýše 30 % mol) dostatečné, obzvláště při použití katalyzátorů popsaných v DE-A 19 937 107, obzvláště v příkladech provedení, aby reakční plynná směs byla přehřívána na teplotu od 450 do 550 °C před jejím přiváděním do dehydrogenačního reaktoru a aby byla držena v tomto teplotním rozmezí v příhradovém reaktoru. To znamená, že celková dehydrogenace propanu se tímto způsobem dosahuje při extrémně nízkých teplotách, což je obzvláště výhodné pro dobu použití pevných katalyzátorových loží.

40 Ještě elegantnější je provádět zahřívání meziprojektu, popsané výše, přímými způsoby. K tomuto účelu se omezené množství molekulárního kyslíku přidá k reakční plynné směsi před jejím průchodem přes první katalyzátorové lože a/nebo mezi výstupy z katalyzátorových loží. V závislosti na použitém dehydrogenačním katalyzátoru se takto provádí omezené spalování uhlovodíků
45 obsažených v reakční plynné směsi, jakýchkoli uhlík obsahujících nebo uhlíkatých sloučenin usazených na povrchu katalyzátor a/nebo vodíku vytvořeného v průběhu dehydrogenace propanu a/nebo přidaných k reakční plynné směsi (vzhledem k aplikační technologii může být také vhodné vložit do příhradového reaktoru katalyzátorová lože, obsahující katalyzátor, který specificky (selektivně) katalyzuje spalování vodíku (a/nebo uhlovodíku) (příklady vhodných katalyzátorů
50 tohoto typu jsou katalyzátory uvedené v US-A 4 788 371, US-A 4 886 928, US-A 5 430 209, US-A 5 530 1714, US-A 5 527 979 a US-A 5 563 314); taková katalyzátorová lože mohou být například uložena v příhradovém reaktoru střídavým způsobem s loži obsahujícími dehydrogenační katalyzátor). Takto uvolněné reakční teplo dovoluje v zásadě autotermálním způsobem v zásadě isotermický průběh dehydrogenace propanu za podmínek heterogenní katalýzy. Jak
55 roste zvolená doba pobytu reakčního plynu v katalyzátorovém loži, je možné provádět dehydro-

genaci propanu za nižší a v podstatě konstantní teploty, což dovoluje obzvláště dlouhou dobu používání katalyzátoru.

Zpravidla by mělo být přivádění kyslíku, popsané výše, prováděno takovým způsobem, aby obsah kyslíku v reakční plyné směsi byl od 0,5 do 10 % obj., vztaženo k množství propanu a propylenu v ní obsaženému. Vhodný zdroj kyslíku je buď čistý molekulární kyslík nebo kyslík zředěný inertním plynem, například CO, CO₂, N₂ nebo vzácnými plyny, ale obzvláště vzduch. Výsledné spalitelné plyny mají obecně dodatečný ředící účinek a tedy podporující dehydrogenaci propanu za podmínek heterogenní katalýzy.

Isotermické vlastnosti dehydrogenace propadu za podmínek heterogenní katalýzy se dále zlepší připevněním uzavřených vložek (například prstencových) evakuovaných před jejich vložením do příhradového reaktoru do prostorů mezi katalyzátorovými loži. Přírozeně mohou takové vložky být také umístěny v jednotlivých katalyzátorových ložích. Tyto vložky obsahující vhodné pevné látky nebo kapaliny, které se odpařují nebo tají při teplotách nad jistou specifickou teplotou a tak spotřebovávají teplo a znovu kondenzují, pokud teplota poklesne pod danou teplotu a tím uvolňují teplo.

Jedna z možností zahřívání reakční plyné směsi v etapě A nového způsobu výroby na požadovanou reakční teplotu je vystavení části propanu a/nebo H₂ v ní obsaženého spalování za pomoci molekulárního kyslíku (například nad vhodnými specifickými spalovacími katalyzátory, například při prostém přechodu a/nebo průchodu) a provádění zahřívání na požadovanou reakční teplotu prostřednictvím takto uvolněného tepla. Výsledné produkty spalování, jako je CO₂ a H₂O, a N₂, který může doprovázet molekulární kyslík požadovaný pro spalování, výhodně představují inertní plynná ředidla.

Podle předloženého vynálezu je podstatné, aby propan použitý v etapě A nebyl čistý propan. Použitý propan by naopak měl obsahovat až do 50 % obj. dalších plynů jako je ethan, methan, ethylen, butany, buteny, propin, acetylen, H₂S, SO₂, pentany a pod. Je vhodné, aby použitý surový propan obsahoval alespoň 60, výhodně alespoň 70, výhodně alespoň 80, obzvláště výhodně alespoň 90, mimořádně výhodně alespoň 95 % obj. propanu. Obzvláště může být v nové etapě A použita také směs propanu, propylenu a recyklovaného plynu, pocházejícího z oxidační etapy.

Produktová plynná směs vystupující z etapy A v novém způsobu obsahuje jako složky alespoň propan, propen a molekulární vodík. Kromě toho obecně také obsahuje plyny ze souboru, tvořeného N₂, H₂O, methanem, ethanem, ethylenem, CO a CO₂.

Směs má zpravidla tlak od 30 kPa do 1 MPa a běžně teplotu od 400 do 550 °C, ve výhodných případech od 450 do 500 °C.

Podle předloženého vynálezu je podstatné odseparovat alespoň část vodíku, obsaženého v produktové plyné směsi A, předtím, než se produktová plynná směs A', která se získá tímto způsobem, použije v etapě B pro plnění alespoň jednoho oxidačního reaktoru. To může být prováděno například průchodem produktové plyné směsi A, je-li to nutné, tak po ochlazení v nepřímém výměníku tepla (je vhodné takto odebrané teplo použít pro zahřívání přivodního plynu požadovaného pro nový způsob) na membráně, která je obecně vytvořena v trubce a je prostupná pouze pro molekulární vodík. Takto odseparovaný molekulární vodík může být, je-li to požadováno, částečně recyklován do etapy A nebo použit jinak. V nejjednodušším případě může být spalován v palivových člancích.

Alternativně může také být požadovaná alespoň částečná separace vodíku prováděna částečnou kondenzací, adsorpcí a/nebo rektifikací (výhodně pod tlakem).

Podle předloženého vynálezu se zpravidla alespoň 10 nebo alespoň 25, běžně alespoň 35 nebo alespoň 50, v mnoha případech alespoň 75 % mol a často celé množství molekulárního vodíku, obsaženého v produktové plyné směsi A, odseparuje před jejím použitím jako produktová plyná směs A' v etapě B podle předloženého vynálezu pro plnění alespoň jednoho oxidačního reaktoru.

Je-li to požadováno, mohou být přirozeně i další složky produktové plyné směsi A, jiné než propan a propylen, odseparovány v průběhu odstraňování molekulárního vodíku.

Nejjednodušší možnost odseparování v zásadě všech složek produktové plyné směsi A jiných než propan a propylen spočívá v přivedení výhodně ochlazené produktové plyné směsi A (výhodně za teplot od 10 do 70 °C), například za tlaku od 10 kPa do 5 MPa a teploty od 0 do 100 °C, do kontaktu (například prostým přechodem) s organickým rozpouštědlem s vysokou teplotou varu (výhodně hydrofobním), ve kterém se propan a propen výhodně absorbují. Následnou desorpci, rektifikaci a/nebo stripováním plynem, který je inertní vzhledem k nové oxidační etapě B a/nebo molekulárním kyslíkem (například vzduchem) se propan a propen ve směsi získají zpět a jsou použity pro plnění alespoň jednoho oxidačního reaktoru etapy B. Absorpční výstupní plyn, obsahující molekulární vodík, může být například vystaven opět membránové separaci a potom, je-li to požadováno, může být odseparovaný vodík být současně použit v etapě A. Výhodně by teplota varu organického absorbentu neměla být větší nebo rovna 100 °C, obzvláště větší nebo rovna 180 °C. Absorpce může být prováděna jak v kolonách, tak i v rotačních absorbérech. Může být použit souběžný i protisměrný způsob. Vhodné absorpční kolony jsou například příhradové kolony (s bublinovými, centrifugovými a/nebo síťovými příhradami), kolony obsahující strukturovanou náplň (například náplň tvořenou kovovými listy se specifickým povrchem od 100 do 500 m²/m³, například Mellapak® 250 Y) a kolony obsahující sypanou náplň (například plněné Raschigovou náplní). Přirozeně mohou být použity také zkrápené a rozprašovací věžové pračky, grafitové blokové absorbéry, povrchové absorbéry, jako jsou tlustovrstvé absorbéry a tenkovrstvé absorbéry a rotační kolony, talířové, rozstřikovací a rotační pračky plynu.

Podle předloženého vynálezu je výhodné, jestliže používaný organický absorbent splňuje výše uvedená doporučení týkající se teploty varu na jedné straně a současně na druhé straně nemá příliš vysokou molekulární hmotnost. Výhodně je molekulární hmotnost absorbentu nejvýše 300 g/mol.

Absorbenty vhodné podle předloženého vynálezu jsou například relativně nepolární organická rozpouštědla, která výhodně neobsahují vnějším způsobem aktivní polární skupiny. Příklady jsou alifatické uhlovodíky (například C₈ až C₁₈-alkany) nebo aromatické uhlovodíky, například střední olejové frakce destilace parafinu nebo ethery, které mají na atomu kyslíku objemné skupiny nebo jejich směsi, přičemž je možné přidat polární rozpouštědlo, například 1,2-dimethylftalát popsáný v DE-A 4 308 087, do uvedených relativně nepolárních rozpouštědel. Vhodné jsou také estery kyseliny benzoové a kyseliny ftalové s alkanoly s přímým řetězcem s 1 až 8 uhlíkovými atomy, jako je n-butybenzoát, methylbenzoát, ethylbenzoát, dimethylftalát a diethylftalát a oleje přenášející teplo, jako je bifenylyl, difenylether a směsi bifenylylu a difenyletheru nebo jejich chlorovaných derivátů a triarylkalenů, například 4-methyl-4'-benzylbifenylylmethan a jeho izomery 2-methyl-2'-benzylbifenylylmethan, 2-methyl-4'-benzylbifenylylmethan a 4-methyl-2'-benzylbifenylylmethan a směsi takových izomerů. Vhodný absorbent je směs rozpouštědel, obsahující bifenylyl a difenylether, výhodně v azeotropní kompozici, obzvláště obsahující přibližně 25 % hmotn. bifenylylu a přibližně 75 % hmotn. difenyletheru, například komerčně dostupný Diphyl®. Běžně tato směs rozpouštědel obsahuje dodatečně rozpouštědlo jako je dimethylftalát v množství od 0,1 do 25 % hmotn., vztaženo k celkové směsi rozpouštědel. Oktany, nosany, dekany, undekany, dodekany, tridekany, tetradekany, pentadekany, hexadekany, heptadekany a oktadekany by měly také být uvedeny jako možné absorbenty.

Nakonec by mělo být uvedeno, že částečná nebo úplná separace molekulárního vodíku z produktové plyné směsi A může také být prováděna jeho selektivním spalováním molekulárním kyslíkem za podmínek heterogenní katalýzy. Katalyzátory vhodné pro tento účel jsou popsány například v US-A 4 788 371, US-A 4 886 928, US-A 5 430 209, US-A 5 530 171, US-A 5 527 979 a US-A 5 563 314.

Při alespoň částečné separaci molekulárního vodíku obsaženého v produktové plyné směsi A, prováděné podle předloženého vynálezu, může být získaná produktová plyná směs A' použita v druhé etapě B, požadované podle předloženého vynálezu pro plnění alespoň jednoho oxidačního reaktoru a v alespoň jednom oxidačním reaktoru může být propylen vystaven selektivní částečné oxidaci v plyné fázi molekulárním kyslíkem za podmínek heterogenní katalýzy pro získání produktové plyné směsi B obsahující akrolein a/nebo kyselinu akrylovou. Je-li to požadováno, produktová plyná směs A' se předem zahřeje nepřímou výměnou tepla na reakční teplotu požadovanou v alespoň jednom oxidačním reaktoru.

V principu se částečná oxidace propyleny v plyné fázi na kyselinu akrylovou molekulárním kyslíkem za podmínek heterogenní katalýzy provádí ve dvou po sobě jdoucích krocích za reakčních podmínek, z nichž první vede na akrolein a druhá z akroleinu na kyselinu akrylovou.

Tato reakční posloupnost dvou reakčních kroků následujících po sobě v čase přináší možnost, která je sama o sobě známá, provádět etapu B nového způsobu ve dvou oxidačních oblastech uspořádaných jedna za druhou, přičemž je možné, aby používaný oxidový katalyzátor byl upraven optimalizovaným způsobem pro obě oxidační oblasti. Například je zpravidla katalyzátor založený na oxidech více kovů, obsahující prvky kombinace Mo-V, výhodný pro první oxidační oblast (propylen → akrolein), zatímco katalyzátory založené na oxidech více kovů, obsahující prvky kombinace Mo-V jsou obvykle výhodné pro druhou oxidační oblast (akrolein → kyselina akrylová).

Odpovídající katalyzátory založené na oxidech více kovů pro dvě oxidační oblasti byly již dříve podrobně popsány a jsou dobře známy odborníkům v oboru. Například strana 5 dokumentu EP-A 253 409 obsahuje reference na odpovídající US patenty.

Výhodné katalyzátory pro dvě oxidační oblasti jsou také popsány v DEA 4 431 957 a DE-A 4431949. To se týká konkrétně katalyzátorů obecného vzorce I ve dvou výše uvedených publikacích. Zpravidla se produktová směs z první oxidační oblasti převádí do druhé oxidační oblasti bez zpracování meziprojektu.

Nejjednodušší implementace dvou oxidačních oblastí je proto reaktor se svazkem trubek, ve kterém se náplň katalyzátoru mění v závislosti na jednotlivých katalyzačních trubkách pro ukončení prvního kroku reakce (takové částečné oxidace propyleny, vhodné jako etapa B podle předloženého vynálezu, jsou popsány například v EP-A 911313, EP-A 979813, EP-A 990636 a DE-A 2830765). Je-li to požadováno, náplň katalyzátoru v katalyzátorových trubkách může být přerušena inertním ložem.

Dvě oxidační oblasti jsou však provedeny ve formě dvou systémů se svazkem trubek, které jsou spojeny do série. Ty mohou být přítomny v reaktoru, přičemž převod z jednoho svazku trubek do druhého svazku trubek je proveden (snadno proveditelným) ložem inertního materiálu, který není uložen v katalyzátorových trubkách. Zatímco zpravidla médium pro přenos tepla protéká okolo katalyzátorových trubek, uvedené médium pro přenos tepla nedosahuje k inertnímu loži instalovanému výše uvedeným způsobem. Dva svazky katalyzátorových trubek se proto výhodně uloží v reaktorech navzájem prostorově odděleny. Zpravidla se mezi dva reaktory se svazkem trubek vloží kondenzátor meziprojektu pro snížení spalování akroleinu v produktové plyné směsi po výstupu z první oxidační etapy. Namísto reaktorů se svazkem trubek je také možno používat reaktory ve formě deskových výměníků tepla s chlazením solí a/nebo odpařovacím chlazením popsané například v DE-A 19 929 487 a DE-A 19 952 964.

Reakční teplota v první oxidační oblasti je zpravidla od 300 do 450 °C, výhodně od 320 do 390 °C. Reakční teplota v druhé oxidační oblasti je zpravidla od 200 do 300 °C, běžně od 220 do 290 °C. Reakční tlak v obou oxidačních oblastech je výhodně od 0,05 do 0,5, výhodně od 0,1 do 0,3 MPa. Zatížení oxidačních katalyzátorů reakčním plynem (uváděné v normových litrech (Nl) na jeden litr katalyzátoru za hodinu) v odpovídajících dvou oxidačních oblastech je běžně od 1500 do 2500 h⁻¹ a až do 4000 h⁻¹.

V principu oxidační oblasti nového způsobu mohou být navrženy tak, jak je popsáno například v DE-A 19 837 517, DE-A 19 910 506, DE-A 19 910 508 a DE-A 19 837 519. Obvykle se externí zahřívání dvou oxidačních oblastí, je-li to požadováno, v multizónových reaktorových systémech, upraví způsobem, který je sám o sobě známý, pro specifické složení reakční plynné směsi a náplň katalyzátoru.

Molekulární kyslík, požadovaný jako oxidační činidlo pro etapu B podle předloženého vynálezu, může být úplně přidán předem do vstupní směsi etapy B. Další kyslík, však přirozeně může také být přidán po první oxidační oblasti.

Výhodně se v první oxidační oblasti ustaví molární poměr propylen : molekulární kyslík v rozmezí od 1 : 1 do 1 : 3, běžně od 1 : 1,5 do 1 : 2. Stejně numerické hodnoty jsou vhodné pro molární poměr akrolein : molekulární kyslík v druhé oxidační oblasti.

Ve dvou oxidačních oblastech má obecně přebytek molekulárního kyslíku výhodný účinek na kinetiku oxidace v plynné fázi. Na rozdíl od podmínek v etapě A podle předloženého vynálezu, termodynamické podmínky nejsou v zásadě ovlivněny molárním poměrem reakčních složek, protože částečná oxidace propylenu v plynné fázi na kyselinu akrylovou za podmínek heterogenní katalýzy je podrobena kinetické kontrole. V zásadě proto může být propylen také použit na počátku v molárním přebytku vzhledem k molekulárnímu kyslíku, například v první oxidační oblasti. V tomto případě přebytek propylenu ve skutečnosti plní roli ředidla.

V principu však částečná oxidace propylenu v plynné fázi na kyselinu akrylovou za podmínek heterogenní katalýzy může být také prováděna v jediné oxidační oblasti. V tomto případě se oba reakční kroky provádějí v oxidačním reaktoru, který je naplněn katalyzátorem schopným katalyzovat reakce v obou reakčních krocích. Náplň katalyzátoru se může pochopitelně také spojitě nebo náhle měnit závislosti na reakčních souřadnicích v oxidační oblasti. V jednom provedení etapy B podle předloženého vynálezu a ve formě dvou oxidačních oblastí spojených do série může být oxid uhelnatý, obsažený v produktové plynné směsi, vycházející z první oxidační oblasti a vytvořený jako vedlejší produkt v první oxidační oblasti a pára, je-li to požadováno, částečně nebo úplně separovány od uvedené produktové plynné směsi před dalším postupem do druhé oxidační oblasti. Podle přeloženého vynálezu se výhodně volí způsob, který nevyžaduje takovou separaci.

Vhodné zdroje molekulárního kyslíku, které jsou požadované v oxidační etapě B a jsou smíchány s produktovou plynnou směsí A' před jejím použitím pro oxidační etapu B jsou jak čistý molekulární kyslík, tak i molekulární kyslík zředěný inertním plynem, jako CO₂, CO, vzácný plyn, N₂ a/nebo nasycené uhlovodíky.

Vhodně se jako zdroj kyslíku používá vzduch alespoň pro pokrytí části potřeby molekulárního kyslíku, protože tímto způsobem může být přiveden do reakčního systému molekulární dusík současně používaný podle podloženého vynálezu v etapě B.

V novém způsobu produktová plynná směs A' výhodně zahrnuje v zásadě pouze propan a propylen (množství různých složek představuje nejvýše 5 % obj. respektive nejvýše 2 % obj.) a samotný vzduch je použit jako zdroj molekulárního kyslíku v následné etapě B.

Odměrováním studeného vzduchu do horké produktové plyné směsi A' může být v novém způsobu také prováděno chlazení produktové plyné směsi A' přímým způsobem.

Jestliže akrolein je požadovaný produkt, druhá oxidační oblast je výhodně nepoužita v etapě B.

5

Produktová plyná směs B, vycházející z etapy B podle předloženého vynálezu, se zpravidla v zásadě skládá z požadovaného produktu akroleinu nebo kyseliny akrylové nebo její směsi s akroleinem, nepřeměněného molekulárního kyslíku, propanu, molekulárního dusíku, páry vytvořené jako vedlejší produkt a/nebo přítomné jako plyné ředidlo, oxidů uhlíku, ještě přítomným jako vedlejší produkt a/nebo jako plyné ředidlo a malých množství dalších nižších aldehydů, uhlovodíků a dalších inertních plyných ředidel.

10

Požadovaný produkt může být separován z produktové plyné směsi B způsobem, který je sám o sobě známý (například částečnou kondenzací kyseliny akrylové nebo absorpcí kyseliny akrylové ve vodě nebo v hydrofobních organických rozpouštědlech s vysokou teplotou varu nebo absorpcí akroleinu ve vodě nebo ve vodných roztocích nižších karboxylových kyselin a následným zpracováním absorbovaných látek; alternativně může být produktová plyná směs také vystavena frakční kondenzaci; viz například EP-A 117146, DE-A 4308087, DE-A 4335172, DE-A 4436243, DE-A 19 924 532 a DE-A 19 924 533).

20

Nepřeměněný propylen a/nebo akrolein mohou také být, je-li to požadováno, odseparováni a recyklováni do etapy B.

25

Jinak mohou být složky jiné než kyselina akrylová a akrolein ve zbytkovém plynu, který zůstává po izolaci požadovaných produktů, v závislosti na požadavcích a na použitém dehydrogenačním katalyzátoru, odseparovány v každém případě a/nebo recyklovány s propanem jako recyklovatelným plynem pro dehydrogenační etapu A pro ovlivnění popsané dehydrogenační přeměny. Nepřeměněný propan však může pochopitelně být také recyklován jako směs s nepřeměněným propylenem v etapě A. Pokud se nový způsob provádí kontinuálně, dochází ke kontinuální přeměně propanu na kyselinu akrylovou a/nebo akrolein.

30

Separace propanu a propenu ze zbytkového plynu, který zůstává po izolaci požadovaného produktu (uvedený zbytkový plyn obsahuje zpravidla O_2 , CO , CO_2 , H_2O , N_2 , vzácné plyny a další nižší aldehydy a uhlovodíky), může být, jak je popsáno výše, prováděna absorpcí s následnou desorpací a/nebo stripováním (a recyklací absorbentu) v hydrofobních organických rozpouštědlech s vysokou teplotou varu. Další možné způsoby separace jsou adsorpce, rektifikace a částečná kondenzace.

35

Při použití dehydrogenačních katalyzátorů, které jsou citlivé na kyslík nebo kyslíkaté sloučeniny, mohou být tyto látky s obsahem kyslíku odděleny z recyklovaného plynu před jeho recyklováním do etapy A. Taková separace kyslíku může také být užitečná pro zabránění oxidace propanu v dehydrogenační etapě A. Dehydrogenační katalyzátory podle DE-A 19 937 107 nejsou citlivé na oxygenáty (obzvláště katalyzátory podle Příkladů 1 až 4 v DE-A).

40

Další možností separace je frakční destilace, jak již bylo uvedeno výše. Výhodně se frakční destilace provádí za superatmosférického tlaku za nízkých teplot. Použitelný tlak může být například od 1 do 10 MPa. Použitelné rektifikační kolony mohou být kolony obsahující sypanou náplň, dnové kolony nebo kolony obsahující plněnou náplň. Vhodné dnové kolony jsou kolony s dvouproudovými dny, kloboučkové kolony nebo kolony s ventilovými dny. Refluxní poměr může být například od 1 do 10. Další možné způsoby separace jsou například tlaková extrakce, adsorpce se střídavým tlakem, tlakové praní, částečná kondenzace a tlaková extrakce.

50

Podle přeloženého vynálezu může být veškeré množství zbytkového plynu pochopitelně také recyklováno do etapy A. V tomto případě mohou být složky jiné než propan, propen a molekulár-

ní kyslík odváděny výhradně mezi produktovou plynou směsí A a produktovou plynou směsí A'.

5 Další odvádění složek může pochopitelně být prováděno po izolaci požadovaného produktu. Jestliže recyklovaný plyn z dehydrogenace propanu obsahuje oxid uhelnatý, tento může být katalyticky spálen na CO_2 před přidáním čerstvého propanu. Teplo této reakce může být použito pro zahřívání na dehydrogenační teplotu.

10 Katalytické dodatečné spalování CO obsaženého ve zbytkovém plynu pro získání CO_2 může také být hodné doporučení, pokud je požadováno oddělit oxidy uhlíku od zbytkového plynu před jeho recyklováním jako recyklovaného plynu z dehydrogenace propanu, neboť CO_2 se může odseparovat relativně snadno (například praní bazickou kapalinou).

15 Je pochopitelně také možné vytvořit způsob, ve kterém část zbytkového plynu se recykluje nezměněna do dehydrogenace propanu a pouze ze zbývajících částí se odseparuje propan a propen jako směs a jsou také recyklovány do dehydrogenace propanu a/nebo do etapy B. V posledním případě se zbývajících část zbytkového plynu výhodně zkombinuje s produktovou plynou směsí A.

20 Při frakční destilaci zbytkového plynu může být hranice oddělování nastavena například tak, aby v zásadě všechny složky, jejichž teplota varu je nižší, než teplota varu propenu byly odseparovány v horní části rektifikační kolony. Tyto složky jsou primárně oxidy uhlíku CO a CO_2 a nezreagovaný kyslík a ethylen stejně tak jako methan a N_2 .

25 Běžně se nový způsob provádí takovým způsobem, že v produktové plyné směsi B alespoň 70, výhodně alespoň 80 % mol molekulárního kyslíku přivedeného do různých etap způsobu vstoupí do reakce.

30 V novém způsobu se výhodně v druhé oxidační oblasti etapy B používá molární poměr akroleinu k molekulárnímu kyslíku a k páře a k propanu a molekulárnímu dusíku a k dalším ředidlům v rozmezí 1 : od 0,5 do 1 : od 0,1 do 1 : 0,5 do 6 : od 1 do 10 : od 0 do 5.

35 Výhoda předloženého vynálezu spočívající ve sníženém vytváření vedlejších produktů propionaldehydu a/nebo kyseliny propionové se dosahuje v zásadě nezávisle na tom, který katalyzátor založený na oxidech více kovů se používá v etapě B podle předloženého vynálezu. Dosahuje se jí také v zásadě nezávisle na tom, zda objemově specifický účinek katalyzátoru v etapě B se udržuje konstantní nebo je volen tak, aby rostl se souřadnicemi reakce.

40 Výhod předloženého vynálezu se dosahuje obzvláště, pokud se v první oxidační oblasti etapy B používají katalyzátory na bázi oxidů více kovů, které mají obecný vzorec I nebo II nebo III uvedený v DE-A 19 910 506 a pokud se v druhé oxidační oblasti etapy B používají katalyzátory na bázi oxidů více kovů, které mají obecný vzorec I nebo I' nebo II uvedený v DE-A 19 910 508.

45 Geometrie katalyzátorů podle předloženého vynálezu pro první nebo druhou oxidační oblast etapy B předloženého vynálezu jsou ty, které jsou doporučovány v DE-A 19 910 506 nebo DE-A 19 910 508.

50 Kromě toho, vzhledem k toku reakčního plynu a zahřívacího média (například solná lázeň), mohou být reaktory se svazkem trubek, doporučené pro etapu B, provozovány jak se souběžnými proudy, tak i s protisměrnými proudy. Může být také pochopitelně použito křížení proudů. Meandrující tok zahřívacího média okolo trubek katalyzátoru, které může být z pohledu reaktoru souběžné nebo protisměrné vzhledem k reakční plyné směsi, je obzvláště výhodné.

55 V nové etapě A se zpravidla používají reaktory s pasivovanými vnitřními povrchy. Pasivace může být provedena například použitím sintrovaného oxidu hlinitého na vnitřní povrch před

dehydrogenací. Může však také být provedena *in situ* přidáním malých množství pasivačních pomocných činidel (například sulfidů) do reakční plynné směsi.

Podle předloženého vynálezu je také možno použít způsob, ve kterém se do zařízení pro výrobu kyseliny akrylové dodává propen z jiného zdroje (například krakovacího zařízení, potrubí nebo nádrže) v průběhu doby, kdy je náplň katalyzátoru pro dehydrogenaci propanu regenerována. V tomto případě není potřebný žádný dodatečný dehydrogenační reaktor pro fázi regenerace.

Nakonec je třeba uvést, že nový způsob je také uvažován tak, že zahrnuje ty způsoby, ve kterých alespoň část vodíku, vytvořeného v etapě A, se odstraňuje (například spaluje) kontinuálně více či méně *in situ* způsobem, který je integrován v etapě A, například oxidace na páru reducibilním oxidem kovu, přidáním navíc k dehydrogenačnímu katalyzátoru, jak je popsáno například v EP-A 832 056.

15 Příklady provedení vynálezu

A) Příprava katalyzátoru na bázi oxidů více kovů pro první oxidační oblast etapy B

20 1. Příprava výchozího materiálu 1

209,3 kg kyseliny wolframové (72,94 % hmotn. W) bylo vmícháno po částech při teplotě 25 °C do 775 kg vodného roztoku dusičnanu bizmutitého (11,2 % hmotn. Bi, od 3 do 5 % hmotn. volné kyseliny dusičné; hustota od 1,22 do 1,27 g/ml). Výsledná vodná směs byla míchána po další 25 2 hodiny za teploty 25 °C a potom sušena rozprašováním.

Sušení rozprašováním bylo prováděno v rozprašovací věži s rotačními disky protiproudovým způsobem s teplotou vstupního plynu 300 ± 10 °C a teplotou výstupního plynu 100 ± 10 °C. Prášek získaný sušením rozprašováním byl potom kalcinován za teploty od 780 do 810 °C (v rotační trubkové peci, kterou proudil vzduch ($1,54 \text{ m}^3$ vnitřní objem, 200 m^3 vzduchu za hodinu)). Vzhledem k nastavení správné kalcinační teploty je důležité, že musí být vztažena k požadovanému složení kalcinovaného produktu. Požadované fáze jsou WO_3 (monoklinická) a $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$; přítomnost $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ (rubelit) je nežádoucí. Z toho důvodu, jestliže po kalcinaci je sloučenina $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ stále detekovatelná na základě reflexe při práškové rentgenové difrakci s reflexním úhlem $2\Theta = 28,4^\circ$ (záření $\text{CuK}\alpha$), přípravu je třeba opakovat a kalcinační teplota by měla být zvýšena nad uvedené rozmezí teplot, dokud reflexe nezmizí. Předem vytvořený kalcinovaný smíšený oxid, získaný tímto způsobem, byl rozemlet tak, aby hodnota X_{50} (viz Ullmannova Encyclopædia o Industrial Chemistry, 6. Vydání (1998), elektronické vydání, oddíl 3,1.4 nebo DIN 66141) výsledného rozdělení velikosti částic bylo 5 μm . Rozemletý materiál byl potom 40 smíšen s 1 % hmotn. (vztaženo k rozemletému materiálu) SiO_2 s malou velikostí částic (objemová hustota 150 g/l; hodnota X_{50} částic SiO_2 byla 10 μm , povrch BET byl 100 m^2/g).

2. Příprava výchozího materiálu 2

45 Roztok A byl připraven rozpuštěním 213 kg heptamolybdenanu amonného v 600 l vody za teploty 60 °C za míchání a 0,97 kg vodného roztoku hydroxidu draselného (46,8 hmotn. KOH) bylo přidáno za teploty 20 °C do výsledného roztoku a udržováno za teploty 60 °C za míchání.

Roztok B byl připraven vložением 116,25 kg vodného roztoku dusičnanu železnatého (14,2 % hmotn. Co) za teploty 60 °C. Roztok B byl potom kontinuálně pumpován do původně vytvořeného roztoku A po dobu 30 minut při teplotě 60 °C. Míchání bylo potom prováděno po dobu 15 minut za teploty 60 °C. Potom bylo 19,16 kg silikagelu (46,80 % hmotn. SiO_2 , hustota od 1,36 do 1,42 g/ml, pH od 8,5 do 9,5, alkalický obsah nejvýše 0,5 % hmotn.) přidáno do výsledné vodné směsi a míchání potom pokračovalo po dalších 15 minut za teploty 60 °C.

55

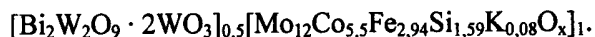
Sušení rozprašováním bylo potom prováděno v rozprašovací věži s rotačními disky protiproudovým způsobem (teplota vstupního plynu $400 \pm 10^\circ\text{C}$, teplota výstupního plynu $140 \pm 5^\circ\text{C}$). Výsledný prášek sušený rozprašováním vykazoval ztrátu po žhání přibližně 30 % hmotn. (žhání po 3 hodiny za teploty 600°C).

5

3. Příprava aktivního materiálu na bázi oxidů více kovů a katalyzátoru

Výchozí materiál 1 byl homogenně smíchán s výchozím materiálem 2 v množství požadovaném pro aktivní materiál na bázi oxidů více kovů se stechiometrií

10



Kromě toho bylo homogenně přimícháno 1,5 % hmotn., vztaženo k výše uvedenému celkovému materiálu, jemně rozděleného grafitu (analýza prosíváním: min. 50 % hmotn. < $24\ \mu\text{m}$, max. 10 % hmotn. > $24\ \mu\text{m}$ a < $48\ \mu\text{m}$, max. 5 % hmotn. > $48\ \mu\text{m}$, povrch BET od 6 do $13\ \text{m}^2/\text{g}$). Výsledná suchá směs byla odlita do dutých válců o délce 3 mm, vnější průměr 5 mm a tloušťku stěny 1,5 mm a potom tepelně zpracovány následujícím způsobem.

15

V muflové peci, kterou proudil vzduch (60 l vnitřní objem, 1 l/h vzduchu na jeden gram aktivního prekurzorového materiálu) bylo prováděno zahřívání počínaje od teploty okolí (25°C) s rychlostí zahřívání $180^\circ\text{C}/\text{h}$ až na 190°C . Tato teplota byla udržována po 1 hodinu a potom zvýšena na 210°C s rychlostí zahřívání $60^\circ\text{C}/\text{h}$. Teplota 210°C byla udržována po 1 hodinu před zvýšením s rychlostí zahřívání $60^\circ\text{C}/\text{h}$ na 230°C . Tato teplota byla také udržována po 1 hodinu před dalším zvýšením na teplotu 265°C s rychlostí zahřívání $60^\circ\text{C}/\text{h}$. Teplota 265°C byla potom také udržována po 1 hodinu. Potom bylo provedeno nejprve ochlazení na teplotu okolí a dekompoziční fáze tím byla v zásadě ukončena. Poté bylo provedeno zahřívání s rychlostí zahřívání $180^\circ\text{C}/\text{h}$ na teplotu 165°C a tato kalcinační teplota byla udržována po 4 hodiny. Takto byly vytvořeny katalyzátorové prstence V bez nosiče, vhodné pro první oxidační oblast etapy B.

20

25

B) Příprava katalyzátoru na bázi oxidů více kovů pro druhou oxidační oblast etapy B

30

1. Příprava katalysy aktivního oxidového materiálu $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{2,4}\text{O}_n$

190 g monohydrátu octanu měďnatého bylo rozpuštěno v 2700 g vody pro získání roztoku I. 860 g tetrahydrátu heptamolybdenanu amonného, 143 g metavanadičnanu amonného a 126 g parawolframanu amonného bylo postupně rozpuštěno za teploty 95°C v 5500 g vody pro získání roztoku II. Potom byl roztok I vmíchán najednou do roztoku II a potom bylo přidáváno 25 % hmotn. vodného roztoku NH_3 , dokud se znovu nevytvořil roztok. Roztok byl sušen rozprašováním s výstupní teplotou 110°C . Výsledný rozprašováním sušený prášek byl prohněten s 0,25 kg 30 % hmotn. vodného roztoku kyseliny octové na jeden kg prášku s použitím hnětače ZS1-80 společnosti Werner & Pfleiderer a potom sušen v sušicí peci za teploty 110°C po dobu 10 hodin.

35

40

700 g takto získaného prekurzoru katalyzátoru bylo kalcinováno ve směsi vzduch/dusík [(200 l $\text{N}_2/15\ \text{l}$ vzduchu)/h] v rotační trubkové peci /50 cm dlouhá, 12 cm vnitřní průměr). Během kalcinace byl prohnětený materiál nejprve kontinuálně zahříván od teploty okolí (přibližně 25°C) na 325°C v průběhu jedné hodiny. Tato teplota byla potom udržována po 4 hodiny. Zahřívání bylo potom prováděno při 400°C v průběhu 15 minut, tato teplota byla udržována po 1 hodinu a potom bylo provedeno ochlazení na teplotu okolí.

45

Kalcinovaný katalyticky aktivní materiál byl rozemlet na jemný prášek, ve kterém 50 % částic prášku prošlo sítím s velikostí ok od 1 do $10\ \mu\text{m}$ a podíl částic s maximálním rozměrem nad $50\ \mu\text{m}$ byl menší než 1 %.

50

2. Příprava potahovaných katalyzátorů

28 kg prstencových nosičů (7 mm průměr, 3 mm délka, 4 mm vnitřní průměr, steatit, s povrchovou hrubostí Rz podle EP-B 714700 45 μm a s celkovým objemem pórů, vztaženo k objemu nosičů, nejvýše 1 % obj., výrobce: Ceramtec DE) bylo vloženo do potahovací pánve (úhel náklonu 90°; Hicoater společnosti Lödige, DE) s vnitřním objemem 200 l. Potahovací pánve byla potom otáčena rychlostí 16 ot./min. 2000 g vodného roztoku obsahujícího 75 % hmotn. H_2O a 25 % hmotn. glycerolu byly potom rozprášeny na nosiče tryskou v průběhu 25 minut. Současně bylo 7,35 kg katalyticky aktivního prášku oxidu z bodu a) kontinuálně odměřeno vibračním kanálem mimo rozprašovací kužel trysky atomizéru. Během potahování byl prášek úplně adsorbován na povrch nosiče a nebyla pozorována žádná aglomerace jemného práškového oxidového aktivního materiálu. Na konci přidávání prášku a vodného roztoku byl za teploty 110 °C na potahovací pánve foukán horký vzduch po 20 minut při rychlosti otáčení 2 ot./min. Sušení bylo potom prováděno pod proudem vzduchu po další 2 hodiny za teploty 250 °C se stacionárním ložem (příhradová pec). Byly získány prstencové potahované katalyzátory S, které jsou vhodné pro druhou oxidační oblast etapy B a jejichž podíl oxidového aktivního materiálu byl 21 % hmotn., vztaženo k celkovému materiálu. Tloušťka povlaku byla $240 \pm 25 \mu\text{m}$, jak na povrchu jednoho nosiče, tak i na površích různých nosičů.

C) Náplň reakčního trubkového systému R vhodného pro etapu B a temperování uvedeného systému

1. Náplň první reakční trubky

Reakční trubka (nerezová ocel V2A; 30 mm vnější průměr; 2 mm tloušťka stěn; 26 mm vnitřní průměr, délka 439 cm a která obsahuje termotrubku (6 mm průměr) umístěnou ve středu reakční trubky a určenou pro držení termočlánku, jehož prostřednictvím může být určena teplota v reakční trubce) se naplní odspodu nahoru na kontaktní vrstvě (32 cm délka) nejprve steatitovými kuličkami s hrubým povrchem (průměr od 4 do 5 mm; inertní materiál pro zahřívání výchozí směsi reakčního plynu) v délce 30 cm. Potom následuje 100 cm dlouhá náplň, spočívající v homogenní směsi 373 g beznosičových katalyzátorových prstenců V z A) a 160 g steatitových prstenců o rozměrech 5 mm x 3 mm x 2 mm (vnější průměr x délka x tloušťka stěny). Náplň reakční trubky se doplní nejprve 1701 cm dlouhým ložem beznosičových katalyzátorových prstenců V z A) a potom 107 cm dlouhým ložem výše uvedených steatitových kuliček s hrubým povrchem (průměr od 4 do 5 mm).

2. Náplň druhé reakční trubky

Reakční trubka (nerezová ocel V2A; 30 mm vnější průměr; 2 mm tloušťka stěn; 26 mm vnitřní průměr, délka: 441 cm a která obsahuje termotrubku (6 mm průměr) umístěnou ve středu reakční trubky a určenou pro držení termočlánku, jehož prostřednictvím může být určena teplota v reakční trubce) se naplní odspodu nahoru na kontaktní vrstvě (34 cm dlouhá) nejprve potahovaným katalyzátorem S z B) v délce 200 cm a potom potahovaným katalyzátorem S' (připraven stejným způsobem jako potahovaný katalyzátor S, ale s množstvím oxidového aktivního materiálu zvoleného pouze jako 17 % hmotn., vztaženo k celkovému materiálu) v délce 100 cm. 56 cm dlouhá náplň sestávající ze steatitových kuliček s hrubým povrchem (průměr od 4 do 5 mm) zakončuje náplň reakční trubky.

3. Spojovací trubka

První a druhá reakční trubka se spojí vzájemně na svých koncích opačných ke kontaktní vrstvě spojovací trubkou (nerezová ocel V2A; 1 m délka; vnitřní průměr 9 mm). Spojovací trubka má uprostřed možnost přidávání plynu obsahujícího molekulární kyslík.

4. Zahřívání systému reakčních trubek

Pumpování roztavené soli se používá pro zahřívání reakčních trubek. Pumpováním roztavené soli se první reakční trubka udržuje za teploty X °C. Pumpováním roztavené soli se druhá reakční trubka udržuje za teploty Y °C. Spojovací trubka se udržuje za teploty 200 °C (pomocí elektrického zahřívání).

D) Provádění oxidace v plynné fázi

1. Složení reakční plynné směsi A:

5,5 % obj. propenu

9,7 % obj. O_2 ,

10 % obj. H_2O a

74,8 % obj. N_2 .

2. Složení reakční plynné směsi B:

5,5 % obj. propenu

9,7 % obj. O_2 ,

10 % obj. H_2O a

74,8 % obj. propanu.

3. Složení reakční plynné směsi C:

5,5 % obj. propenu

9,7 % obj. O_2 ,

10 % obj. H_2O a

37,8 % obj. propanu a

37,0 % obj. N_2 .

Reakční trubkový systém z C) se v každém případě naplní reakční plynnou směsí A nebo reakční plynnou směsí B nebo reakční plynnou směsí C. Reakční plynná směs se přivádí do první reakční trubky a konkrétně do konce trubky s kontaktní vrstvou.

Náplň katalyzátorového lože první reakční trubky je zvolena v každém případě jako 100 l propenu/l katalyzátoru h (h^{-1}). Ve spojovací trubce se ve všech třech případech přimíchá 75 l/h za teploty okolí.

Termostatování systému reakčních trubek se zvolí tak, aby ve všech třech případech, vztaženo na jediný průchod, docházelo k přeměně propenu 94 % mol v první reakční trubce a přeměně 97,5 % mol akroleinu vytvořeného v první reakční trubce v druhé reakční trubce.

Po uplynutí operační doby 10 hodin se produktová směs vycházející z druhé reakční trubky analyzuje ve všech případech pro určení obsahu kyseliny propionové (vztaženo k celkovému obsahu kyseliny akrylové).

Následující tabulka ukazuje výsledky.

1. Reakční plynná směs A

X = 328 °C

Y = 270 °C

5 Obsah kyseliny propionové: 0,02 % mol

2. Reakční plynná směs B

X = 358 °C

10 Y = 295 °C

Obsah kyseliny propionové: 0,14 % mol

3. Reakční plynná směs C

15 X = 343 °C

Y = 281 °C

Obsah kyseliny propionové: 0,08 % mol

20 To znamená, že vytváření kyseliny propionové je více než šestkrát větší v případě B než v případě A, což ukazuje, že použití molekulárního dusíku jako plynného ředidla je schopno snížit vytváření kyseliny propionové jako vedlejšího produktu.

E) Katalytické dodatečné spalování CO na CO₂ v produktové plynné směsi B), ze které byly odseparovány požadované produkty.

25 Plynná směs, obsahující 2,5 % obj. CO, 1 % obj. propenu, 82 % obj. propanu a 14,5 % obj. směsi H₂O, N₂ a CO₂ byla ponechána procházet za teploty 212 °C (zahřívání bylo prováděno pomocí bloku oxidu hlinitého, spočívajícího na reakční trubce a zahříváního elektricky), po přidání dvojnásobku stechiometrického množství, vztaženo k CO, molekulárního O₂ přes fixní lože (vnitřní průměr trubky: 20,5 mm, tepelný rukáv pro vnitřní termočlánek s vnějším průměrem 4 mm byl centricky uložen v trubce, délka lože 19 cm) komerčně dostupného katalyzátoru BASF z vzácných kovů RO 20 (kuličky o průměru 3 mm, Al₂O₃ jako nosič, Pd aktivní složka vzácného kovu) (se zátěží katalyzátoru plynovou směsí 1680 h⁻¹). 94 % mol CO obsaženého v plynné směsi bylo
30 spaleno na CO₂. Další plynné složky zůstaly v zásadě nezměněny. Následná separace propanu a propenu z plynné směsi frakční destilací pod tlakem může být prováděna jednodušším způsobem.
35

40

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy akroleinu nebo kyseliny akrylové nebo jejich směsi z propanu, při kterém

45

A) v první etapě A se propan podrobí částečné dehydrogenaci za podmínek heterogenní katalýzy v plynné fázi s vytvářením produktové plynné směsi A, která obsahuje molekulární vodík, propylen a nepřeměněný propan,

50

B) ze složek obsažených v produktové plynné směsi A z etapy A, obsahující molekulární vodík, propylen a nepřeměněný propan, se odseparuje alespoň část molekulárního vodíku, směs se potom používá jako produktová plynná směs A' v druhé etapě B pro plnění alespoň jednoho oxidačního reaktoru a v alespoň jednom oxidačním reaktoru se propylen vystaví selektivní

částečné oxidaci v plynné fázi molekulárním kyslíkem za podmínek heterogenní katalýzy pro získání produktové plynné směsi B, která obsahuje akrolein nebo kyselinu akrylovou nebo jejich směs jako požadovaný produkt, a

- 5 C) ve třetí etapě C se požadovaný produkt odseparuje z produktové plynné směsi B získané při částečné oxidaci propylenu v etapě B a alespoň nepřeměněný propan obsažený v produktové plynné směsi etapy B se recykluje do dehydrogenační etapy A, **vyznačující se tím**, že při částečné oxidaci propylenu v etapě B je přítomen molekulární dusík jako plynné ředidlo.
- 10 2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že plynná směs přiváděná do alespoň jednoho oxidačního reaktoru v druhé etapě B obsahuje alespoň 5 % mol molekulárního dusíku, vztaženo k obsahu propylenu.
- 15 3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že plynná směs přiváděná do alespoň jednoho oxidačního reaktoru v druhé etapě B obsahuje alespoň 50 % mol molekulárního dusíku, vztaženo k obsahu propylenu.
- 20 4. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že plynná směs přiváděná do alespoň jednoho oxidačního reaktoru v druhé etapě B obsahuje alespoň 100 % mol molekulárního dusíku, vztaženo k obsahu propylenu.
- 25 5. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že molární poměr množství molekulárního dusíku obsaženého v plynné směsi přiváděné do alespoň jednoho oxidačního reaktoru v druhé etapě B k množství propanu obsaženého v uvedené přiváděné plynné směsi je alespoň 0,05.
- 30 6. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že molární poměr množství molekulárního dusíku obsaženého v plynné směsi přiváděné do alespoň jednoho oxidačního reaktoru v druhé etapě B k množství propanu obsaženého v uvedené přiváděné plynné směsi je od 0,05 do 5.
- 35 7. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že molární poměr množství molekulárního dusíku obsaženého v plynné směsi přiváděné do alespoň jednoho oxidačního reaktoru v druhé etapě B k množství propanu obsaženého v uvedené přiváděné plynné směsi je od 0,5 do 3.
- 40 8. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že složení plynné směsi přiváděné do alespoň jednoho oxidačního reaktoru v druhé etapě B má následující molární poměry: propan : propen : N_2 : O_2 : H_2O : další složky = od 0,5 do 20 : 1 : od 0,1 do 40 : od 0,1 do 10 : od 0 do 20 : od 0 do 1.
- 45 9. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že složení plynné směsi přiváděné do alespoň jednoho oxidačního reaktoru v druhé etapě B má následující molární poměry: propan : propen : N_2 : O_2 : H_2O : další složky = od 2 do 10 : 1 : od 0,5 do 20 : od 0,5 do 5 : od 0,01 do 10 : od 0 do 1.
- 50 10. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že složení plynné směsi přiváděné do alespoň jednoho oxidačního reaktoru v druhé etapě B má následující molární poměry: propan : propen : N_2 : O_2 : H_2O : další složky = od 3 do 6 : 1 : od 1 do 10 : od 1 do 3 : od 0,1 do 2 : od 0 do 0,5.
- 55 11. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 10, **vyznačující se tím**, že molární poměr propylenu obsaženého v produktové plynné směsi A k molekulárnímu vodíku obsaženému v produktové plynné směsi A je nejvýše 100.

12. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 10, **vyznačující se tím**, že molární poměr propylenu obsaženého v produktové plyné směsi A k molekulárnímu vodíku obsaženému v produktové plyné směsi A je nejvýše 50.
13. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 10, **vyznačující se tím**, že molární poměr propylenu obsaženého v produktové plyné směsi A k molekulárnímu vodíku obsaženému v produktové plyné směsi A je nejvýše 10.
14. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 13, **vyznačující se tím**, že molární poměr propylenu obsaženého v produktové plyné směsi A k molekulárnímu vodíku obsaženému v produktové plyné směsi A je alespoň 0,05.
15. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 14, **vyznačující se tím**, že stupeň přeměny propanu dosažený v etapě A je od 5 do 25 % mol, vztaženo k jednomu průchodu.
16. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 14, **vyznačující se tím**, že stupeň přeměny propanu dosažený v etapě A je od 10 do 20 % mol, vztaženo k jednomu průchodu.
17. Způsob podle nároku 15 nebo 16, **vyznačující se tím**, že propan určený k dehydrogenaci je zředěn v etapě A vodní parou.
18. Způsob podle nároku 17, **vyznačující se tím**, že molární poměr vodní páry k propanu určenému k dehydrogenaci je od 0,1 do 2.
19. Způsob podle nároku 15 nebo 16, **vyznačující se tím**, že k propanu určenému k dehydrogenaci se přidává molekulární vodík.
20. Způsob podle nároku 19, **vyznačující se tím**, že molární poměr molekulárního vodíku k propanu určenému k dehydrogenaci je větší než 0 a je nejvýše 5.
21. Způsob podle kteréhokoli z nároků 15 až 20, **vyznačující se tím**, že částečná dehydrogenace propanu za podmínek heterogenní katalýzy v etapě A se provádí adiabaticky.
22. Způsob podle kteréhokoli z nároků 15 až 21, **vyznačující se tím**, že částečná dehydrogenace propanu za podmínek heterogenní katalýzy v etapě A se provádí v reaktoru s pevným ložem s axiálním nebo radiálním průtokem.
23. Způsob podle kteréhokoli z nároků 15 až 21, **vyznačující se tím**, že částečná dehydrogenace propanu za podmínek heterogenní katalýzy v etapě A se provádí v příhradovém reaktoru.
24. Způsob podle nároku 23, **vyznačující se tím**, že teplota reakční plyné směsi v příhradovém reaktoru je 450 až 550 °C.
25. Způsob podle nároku 23 nebo 24, **vyznačující se tím**, že příhradový reaktor obsahuje od 2 do 8 prostorově po sobě následujících katalyzátorových loží.
26. Způsob podle kteréhokoli z nároků 23 až 25, **vyznačující se tím**, že v průběhu částečné dehydrogenace propanu za podmínek heterogenní katalýzy v etapě A se k reakční plyné směsi přidává molekulární kyslík.
27. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 26, **vyznačující se tím**, že z produktové plyné směsi A se před jejím dalším použitím jako produktové plyné směsi A' odseparuje alespoň část v ní obsaženého molekulárního vodíku.

28. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 26, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že z produktové plyné směsi A se před jejím dalším použitím jako produktové plyné směsi A' odseparují složky jiné než propan a propylen.
- 5
29. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 26, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že složky jiné než propan a propylen se odseparují z produktové plyné směsi A přivedením produktové plyné směsi A do kontaktu s organickým rozpouštědlem, adsorbujícím do sebe selektivně propan a propylen, jejich uvolněním v následné desorpci a jejich použitím jako produktové plyné směsi A' pro naplnění alespoň jednoho oxidačního reaktoru v etapě B.
- 10
30. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 29, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se současně do alespoň jednoho oxidačního reaktoru v etapě B přivádí vzduch.
- 15
31. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 30, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že akrolein a/nebo kyselina akrylová, obsažené v produktové plyné směsi B, se odseparují z uvedené směsi a alespoň část zbývajících zbytkového plynu se recykluje do dehydrogenační etapy A.
- 20
32. Způsob podle nároku 28, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že akrolein a/nebo kyselina akrylová, obsažené v produktové plyné směsi B, se odseparují z uvedené směsi a veškeré množství zbývajících zbytkového plynu se recykluje do dehydrogenační etapy A.
- 25
33. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 30, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se nejprve akrolein a/nebo kyselina akrylová, obsažené v produktové plyné směsi B, odseparují z uvedené směsi, ze zbývajících zbytkového plynu se odseparují složky jiné než propan a propylen a zbývajících propan a propen se recyklují do dehydrogenační etapy A.
- 30
34. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 33, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že v etapě B se používají dva reaktory se svazkem trubek, spojené do série.
- 35
35. Způsob podle nároku 23, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že příhradový reaktor obsahuje alespoň jedno katalyzátorové lože, které katalyzuje spalování vodíku.
- 40
36. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se provádí jako způsob přípravy akroleinu.
- 45
37. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se provádí jako způsob přípravy kyseliny akrylové.

Konec dokumentu
