

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **12.01.2002**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **15.01.2001**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **2001/10101695**
(33) Země priority: **DE**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17.12.2003**
(Věstník č. 12/2003)
(86) PCT číslo: **PCT/EP02/00234**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO02/062737**

(21) Číslo dokumentu:

2003 - 1943

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 07 C 45/35
C 07 C 47/22
C 07 C 51/25
C 07 C 57/04
B 01 J 35/02
B 01 J 23/887
B 01 J 23/28
B 01 J 23/31

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

(72) Původce:
Felder Raimund, Neustadt, DE;
Unverricht Signe, Mannheim, DE;
Arnold Heiko, Mannheim, DE;
Petzoldt Jochen, Mannheim, DE;

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

(54) Název přihlášky vynálezu:
**Způsob heterogenně katalyzované parciální
oxidace prekursorů (meth)akrylové kyseliny v
plynné fázi**

(57) Anotace:

Způsob heterogenně katalyzované parciální oxidace
prekursorů (meth)akrylové kyseliny v plynné fázi na nehybné
vrstvě katalyzátoru, která jako katalyzátor obsahuje aktivní
látku ze směsného oxidu vytvarovanou do geometricky
uspořádaného základního tělesa, do jehož povrchu je zavedena
nejméně jedna dutina a poměr objemu geometrického tvaru
tělesa V_B k objemu geometrického tvaru základního tělesa
 V_{BA} je menší nebo roven 0,63 a poměr vnějšího povrchu
geometrického tvaru tělesa A_B k V_B je větší nebo roven 22 cm²

29.09.03

Způsob heterogenně katalyzované parciální oxidace prekurzorů (meth)akrylové kyseliny v plynné fázi

Oblast techniky

Přítomný vynález se týká způsobu heterogenně katalyzované parciální oxidace prekurzoru (meth)akrylové kyseliny na (meth)akrolein a/nebo (meth)akrylovou kyselinu průchodem výchozí směsi reakčního plynu obsahující prekurzor, molekulární kyslík a, je-li to potřeba, plyn, který je inertní vzhledem k parciální oxidaci v plynné fázi, při zvýšené teplotě přes nehybnou vrstvu katalyzátoru, která obsahuje, jako katalyzátor, aktivní látku ze směsného oxidu vytvarovanou do tělesa geometrického tvaru, přičemž toto těleso geometrického tvaru je základním tělesem geometrického tvaru do jehož povrchu byla zavedena nejméně jedna dutina.

Dosavadní stav techniky

V této publikaci, výraz (meth)akrylová kyselina je používán jako zkrácené označení pro methakrylovou kyselinu nebo akrylovou kyselinu. V této publikaci, výraz (meth)akrolein je používán jako zkrácené označení pro methakrolein nebo akrolein.

(Meth)akrylová kyselina buď jako taková nebo ve formě svých esterů, je zvláště důležitá pro přípravu polymerů pro velmi široký rozsah aplikací, například pro použití jako lepidel.

V této publikaci, prekurzory (meth)akrylové kyseliny jsou chápány velmi obecně jako výraz pro organické sloučeniny, z kterých je (meth)akrylovou kyselinu možno získat pomocí

heterogenně katalyzované parciální oxidace v plynné fázi. Jsou jimi obvykle alkany, alkanoly, alkeny nebo alkenaly, které obsahují 3 nebo 4 atomy uhlíku. (Meth)akrylovou kyselinu je možno zvláště výhodně získat, například heterogenně katalyzovanou parciální oxidací propanu, propenu, terc-butanolu, isobutenu, isobutanu, isobutyraldehydu nebo (meth)akroleinu v plynné fázi. Avšak jinými možnými prekurzory jsou takové sloučeniny, ze kterých skutečný C₃-/C₄-prekurzor je jako jediný vytvářen jako meziprodukt v průběhu heterogenně katalyzované parciální oxidace v plynné fázi. Příkladem je methylether terc-butanolu.

Při heterogenně katalyzované parciální oxidaci v plynné fázi, výše popsané prekurzory jsou vedeny, jako výchozí plyny, zpravidla zředěné inertními plyny, jako je molekulární kyslík, oxid uhelnatý, oxid uhličitý, inertní uhlovodíky a/nebo pára, jako směs s molekulárním kyslíkem, při zvýšených teplotách (obvykle od 200 do 450 °C) a, je-li to žádoucí za přetlaku, přes aktivní látky ze směsných oxidů přechodných kovů (např. obsahujících molybden, měď a fosfor nebo molybden, bismut a železo nebo molybden, vanad a wolfram nebo molybden, vanad, telur a niob (kde není fosfor uveden, není zpravidla přítomen)) a jsou přeměněny oxidací buď přímo na (meth)akrylovou kyselinu nebo v prvním kroku na její prekurzor (meth)akrolein (porovnej například DE-A 4 405 059, EP-A 253 409, EP-A 92 097, DE-A 4 431 957, DE-A 4 431 949, CN-A 1 105 352, WO 97/36849, EP-A 608 838, EP-A 714 700, EP-A 700 893, EP-A 700 714, DE-A 19 815 279, DE-A 10 046 672 a DE-A 10 034 825).

Aktivní látky ze směsných oxidů jsou tvarovány do výlisků, které mají velmi široký rozsah geometrických tvarů a výlisky jsou spojovány tak, aby utvořily nehybnou vrstvu, přes kterou

je výchozí směs reakčního plynu obsahujícího prekurzor vedena při zvýšených teplotách. Během kontaktu s aktivní látkou ze směsného oxidu se uskutečňuje požadovaná parciální oxidace. Je-li to žádoucí, katalyzátorové výlisky mohou být také zředěny inertními výlisky.

Tvarování aktivní látky ze směsného oxidu může být provedeno, například stlačováním aktivní látky ze směsného oxidu ve formě prášku pro získání požadovaného geometrického tvaru katalyzátoru (například tabletováním nebo vytlačováním). Výsledné katalyzátory jsou označovány jako beznosičové katalyzátory. Pro přípravu beznosičových katalyzátorů, mohou být přítomné, je-li to potřeba, pomocné složky, např. grafit nebo stearová kyselina jako mazadla a/nebo pomocná činidla pro lisování a zpevňovací činidla, jako jsou skleněná mikrovlákná, asbest, karbid křemíku nebo titaničitán draselný, kromě aktivní látky katalyzátoru ze směsného oxidu ve formě prášku.

Samozřejmě, tvarování může také být provedeno, například nanášením aktivní látky ze směsného oxidu v práškové formě na předem vytvarované inertní nebo aktivní nosiče katalyzátoru vhodného geometrického tvaru. Tím jsou získány povlečené katalyzátory.

Popsané způsoby tvarování vycházející z prekurzorů aktivních látek ze směsných oxidů mohou také být použity. Přeměna na aktivní katalyzátory je provedena zpravidla později pomocí tepelného zpracování při zvýšených teplotách.

Konečně nosičové katalyzátory, ve kterých aktivní látka z oxidu kovu je absorbovaná v pórech inertních nosičů a/nebo vyrobené v tomto duchu mohou také být zmíněny. Podrobné popisy postupů výroby výlisků katalyzátorů z materiálů katalyzátorů

ze směsného oxidu vhodných podle tohoto vynálezu jsou uvedeny, například v EP-A 700 893, DE-A 10 063 162, DE-A 10 046 957, DE-A 19 948 523, EP-A 700 714, EP-A 417 723, DE-A 3 300 044, EP-A 552 287, EP-A 714 700, DE-A 10 059 713 a DE-A 10 051 419.

Katalyzátorové výlisky, buď jako takové nebo jako směs s inertními výlisky (například inertními nosiči, které mohou být použity pro výrobu povlékaných katalyzátorů), mohou být přeměněny na nehybné katalyzátorové vrstvy. Tyto nehybné katalyzátorové vrstvy mohou být přítomné, například v trubkách trubkových svazkových reaktorů (porovnej například EP-A 700 893 a EP-A 700 714) nebo na patrech patrových reaktorů.

Kuličky a válečky jsou doporučované jako typické geometrické tvary výlisků beznosičových katalyzátorů, povlékaných katalyzátorů a nosičových katalyzátorů v relevantním dosavadním stavu techniky, pokud jde o dotčenou parciální oxidaci v plynné fázi.

Před velmi krátkou dobou, bylo také doporučeno použití výlisků katalyzátoru, jejichž geometrickým tvarem tělesa je kroužek, tj. váleček (jako geometrický tvar základního tělesa), který má do svého povrchu zavedený trubkovitý průduch jako dutinu, pro způsob heterogenně katalyzované parciální oxidace prekurzorů (meth)akrylové kyseliny na (meth)akrolein a/nebo (meth)akrylovou kyselinu v plynné fázi (porovnej například DE-A 19 948 523, DE-A 10 063 162, EP-A 184 790, DE-C 3 300 044 a EP-A 714 700).

Podobným způsobem EP-A 417 723 a EP-A 355 664 také doporučují použití geometrických tvarů těles katalyzátoru, které odpovídají geometrickému tvaru základního tělesa do jehož povrchu byla zavedena nejméně jedna dutina. Například

válečky, krychle nebo hranoly jsou považovány za možné geometrické tvary základních těles.

Avšak nevýhodou výše zmíněných geometrických tvarů těles katalyzátoru, která jsou doporučována v dosavadním stavu techniky pro způsob heterogenně katalyzované parciální oxidace prekurzorů (meth)akrylové kyseliny na (meth)akrolein a/nebo (meth)akrylovou kyselinu v plynné fázi a která se liší od kuliček a válečků je to, že ve všech případech, buď poměr objemu geometrického tvaru tělesa katalyzátoru (V_B) k objemu geometrického tvaru základního tělesa (V_{BA}), tj. $V_B : V_{BA}$, je $>0,6$ a/nebo poměr vnějšího povrchu geometrického tvaru tělesa katalyzátoru (A_B) k V_B , tj. $A_B : V_B$, je $<22 \text{ cm}^{-1}$.

To je nevýhodné v tom, že selektivita tvorby požadovaných produktů dosažená použitím takových geometrických tvarů těles katalyzátoru není úplně uspokojivá.

Podstata vynálezu

Předmětem přítomného vynálezu je poskytnout způsob heterogenně katalyzované parciální oxidace prekurzorů (meth)akrylové kyseliny na (meth)akrolein a/nebo (meth)akrylovou kyselinu v plynné fázi průchodem výchozí směsi reakčního plynu obsahujícího prekurzor, molekulární kyslík a, je-li to potřeba, plyn, který je inertní vzhledem ke katalyzované parciální oxidaci v plynné fázi, při zvýšených teplotách, přes nehybnou vrstvu katalyzátoru, která jako katalyzátor obsahuje, aktivní látku ze směsného oxidu tvarovanou do tělesa geometrického tvaru, přičemž tento geometrický tvar tělesa je geometrickým tvarem základního tělesa do jehož povrchu je zavedena nejméně jedna dutina,

kterýžto způsob zajišťuje zlepšenou selektivitu vzhledem k tvorbě žádoucích produktů.

Původci zjistili, že tohoto předmětu je dosaženo způsobem heterogenně katalyzované parciální oxidace prekurzorů (meth)akrylové kyseliny na (meth)akrolein a/nebo (meth)akrylovou kyselinu v plynné fázi průchodem výchozí směsi reakčního plynu obsahujícího prekurzor, molekulární kyslík a je-li to potřeba, plyn, který je inertní vzhledem ke katalyzované parciální oxidaci v plynné fázi, při zvýšených teplotách, přes nehybnou vrstvu katalyzátoru, která jako katalyzátor obsahuje aktivní látku ze směsného oxidu tvarovanou do tělesa geometrického tvaru, přičemž tento geometrický tvar tělesa je geometrickým tvarem základního tělesa do jehož povrchu je zavedena nejméně jedna dutina, a ve kterém poměr objemu geometrického tvaru tělesa V_B k objemu geometrického tvaru základního tělesa V_{BA} je menší nebo roven 0,63 a poměr vnějšího povrchu geometrického tvaru tělesa A_B k V_B je větší nebo roven 22 cm^{-1} .

Podle tohoto vynálezu, poměr A_B k V_B tak může být větší nebo roven 23 cm^{-1} nebo větší nebo roven 24 cm^{-1} nebo větší nebo roven 25 cm^{-1} nebo větší nebo roven 26 cm^{-1} nebo větší nebo roven 27 cm^{-1} .

Při novém způsobu poměr A_B k V_B je zpravidla menší nebo roven 30 cm^{-1} .

Mimoto poměr $V_B : V_{BA}$ může být, podle tohoto vynálezu, menší nebo roven 0,62 nebo menší nebo roven 0,61 nebo menší nebo roven 0,60 nebo menší nebo roven 0,58 nebo menší nebo roven 0,56 nebo menší nebo roven 0,54 nebo menší nebo roven 0,52 nebo menší nebo roven 0,50 nebo menší nebo

roven 0,48 nebo menší nebo roven 0,45. Při novém způsobu je poměr $V_B : V_{BA}$ zpravidla větší nebo roven 0,30, často větší nebo roven 0,35 nebo větší nebo roven 0,40.

Podle tohoto vynálezu je výhodné, jestliže poměr A_B k V_B je velmi velký a poměr $V_B : V_{BA}$ je velmi malý.

Podle tohoto vynálezu je důležité, že V_B , V_{BA} a A_B jsou takové objemy a povrchy, které je oko schopné vizuálně vnímat, když pozoruje geometrický tvar tělesa, tj. vnitřní objemy a povrchy, které pocházejí z jemně rozptýlených pórů a/nebo trhlin v materiálu geometrického tělesa nejsou zahrnuty ve V_B , V_{BA} a A_B .

Při novém způsobu, výhodně nejméně 25 % (z množství), lépe nejméně 50 %, zvláště nejméně 75 %, zvláště výhodně 100 % z celkového množství látky ze směsného oxidu obsažené v nehybné vrstvě katalyzátoru je tvarováno do těles geometrických tvarů, pro které jsou výše uvedené podmínky splněny, tj. pro které poměr $V_B : V_{BA}$ je menší nebo roven 0,63 a pro které poměr A_B k V_B je větší nebo roven 22 cm^{-1} . Jestliže nehybná vrstva katalyzátoru používaná pro nový způsob navíc obsahuje výlisky za účelem zředění, je výhodné, podle tohoto vynálezu, jestliže mimoto nejméně 25 % (z množství), lépe nejméně 50 %, zvláště nejméně 75 %, zvláště výhodně nejméně 100 %, ze všech přítomných inertních výlisků jsou tělesa geometrického tvaru, pro která jsou splněny výše uvedené podmínky, tj. pro která $V_B : V_{BA}$ je menší nebo roven 0,63 a pro která A_B k V_B je větší nebo roven 22 cm^{-1} .

Vhodné geometrické tvary základních těles pro nový způsob jsou všechny takové tvary, které jsou diskutovány v EP-A

552 287. Těmi jsou zvláště válečky, jehlany, kužely, krychle, kvádry, hranoly, kuličky, komolé kužely a komolé jehlany.

Přehled obrazů na výkrese

Obrázky připojené k této publikaci ukazují některé nové geometrické tvary těles, které jsou v zásadě vhodné. Těmi jsou následující, zvláštní provedení:

- Obr. 1A, B: válec jako geometrický tvar základního tělesa; vybrání jako zaoblené žlábký procházející v podstatě svisle od vrchu ke spodku, zavedené rovnoběžně do povrchu základního tělesa; obr. 1B, ukazuje pohled z nadhledu.
- Obr. 2A, B: tento obrázek ukazuje variace geometrického uspořádání zobrazeného v obr. 1A, B.
- Obr. 3A, B: tento obrázek ukazuje variace geometrického uspořádání zobrazeného v obr. 1A, B a navíc obsahuje středový otvor.
- Obr. 4A, B: válec jako geometrický tvar základního tělesa; dutina vedená jako středový otvor. Obr. 4B zobrazuje nadhled.
- Obr. 5A, B: tento obrázek ukazuje variace geometrického uspořádání zobrazeného v obr. 1A, B. Rohové žlábký.
- Obr. 6A, B: válec jako geometrický tvar základního tělesa; dutina jako středový otvor a šroubovice zavedená

do povrchu základního tělesa. Obr. 6B zobrazuje pohled z nadhledu.

Obr. 7A, B: válec jako geometrický tvar základního tělesa; dutina jako zaoblený žlábek vedoucí v podstatě svisle od vrchu ke spodku a spojená se středovým otvorem. Obr. 7B zobrazuje pohled z nadhledu.

Obr. 8A, B: jehlan se čtvercovou základnou jako základní těleso; vybrání jako zaoblené žlábký vedené ve stejných vzdálenostech po vnějším povrchu v hranách jehlanu. Obr. 8B zobrazuje pohled z nadhledu.

Obr. 9A, B: jehlan se čtvercovou základnou jako základní těleso; vybrání jako zaoblené žlábký vedené ve stejných vzdálenostech po vnějším povrchu ve stranách jehlanu a vedoucí šikmo od základny k vrcholu. Obr. 9B zobrazuje pohled z nadhledu.

Obr. 10A, B: kužel s kruhovou základnou jako základní těleso. Vybrání jako zaoblené žlábký vedené ve stejných vzdálenostech po vnějším povrchu kuželu a vedoucí šikmo od základny k vrcholu. Obr. 10B zobrazuje pohled z nadhledu.

Obr. 11A, B: krychle jako základní těleso; vybrání jako rohové žlábký vedené ve stejné vzdálenosti po vnějším povrchu základního tělesa, ve stěnách, a vedoucí v podstatě svisle od vrchu k základně. Obr. 11B zobrazuje pohled z nadhledu.

Obr. 12A, B: krychle jako základní těleso; vybrání jako rohové žlábký na vnějším povrchu základního tělesa, zavedené do protilehlých stěn, a vedoucí v podstatě svisle od vrchu k základně. Obr. 12B zobrazuje pohled z nadhledu.

Obr. 13A, B: krychle jako základní těleso; dutiny jako zaoblená vybrání zavedená ve stejných vzdálenostech do vnějšího povrchu základního tělesa, do stěn, povrchu horních stěn a povrchu dolních stěn. Obr. 13B zobrazuje pohled z nadhledu.

Obr. 14A, B: kulička jako základní těleso; dutiny jako zaoblená vybrání zavedená ve stejných vzdálenostech do vnějšího povrchu. Obr. 14B zobrazuje průřez v rovině dělící těleso na dvě stejné části.

Materiály katalyzátorů ze směsných oxidů vytvarované do kroužků jsou výhodně používány jako katalyzátory pro nový způsob. Jestliže jsou používány ve formě zředěné inertními výlisky, mají inertní výlisky výhodně také kroužkový geometrický tvar. Výhodně, geometrický tvar inertního výlisku a geometrický tvar tělesa katalyzátoru jsou identické,

Podle tohoto vynálezu, jsou výhodné následující geometrické tvary kroužků (v každém případě vnější průměr x výška x vnitřní průměr):

5,5 mm x 3 mm x 3,5 mm ($A_B : V_B = 26,7$; $V_B : V_{BA} = 0,595$);

6 mm x 3 mm x 4 mm ($A_B : V_B = 26,7$; $V_B : V_{BA} = 0,556$);

7 mm x 3 mm x 4,5 mm ($A_B : V_B = 22,7$; $V_B : V_{BA} = 0,587$);

7 mm x 3 mm x 5 mm ($A_B : V_B = 26,7$; $V_B : V_{BA} = 0,490$).

Koncové strany kroužků mohou také být zakřivené, jak je popsáno v EP-A 184 790, například takovým způsobem, že poloměr zakřivení je výhodně od 0,4-násobku do 5-násobku vnějšího průměru. Avšak všechna geometrická uspořádání, která jsou zmíněna jednotlivě v EP-A 552 287 a pro která poměr $A_B : V_B$ je větší nebo roven 22 a poměr $V_B : V_{BA}$ je menší nebo roven 0,6 jsou ovšem také vhodné.

Mimoto je pro nový způsob výhodné, jestliže nezaplňný objem použité nehybné vrstvy katalyzátoru (to je součet objemu částí nehybné vrstvy katalyzátoru, které nejsou zaplněny pevnou látkou, když je nehybná vrstva zkoumána) je větší nebo roven 50 % objemovým, vztaženo na celkový objem použité nehybné vrstvy katalyzátoru (to je součet částí objemu z nehybné vrstvy katalyzátoru, které jsou zaplněny buď pevnou látkou nebo plynem, když je nehybná vrstva zkoumána) a vztaženo na teplotu 25 °C a tlak 101,325 kPa na vrstvu.

Podle tohoto vynálezu, nezaplňný objem použité nehybné vrstvy katalyzátoru může tudíž být větší nebo roven 52 % objemovým nebo větší nebo roven 55 % objemovým nebo větší nebo roven 57 % objemovým nebo větší nebo roven 60 % objemovým nebo větší nebo roven 62 % objemovým nebo větší nebo roven 65 % objemovým nebo větší nebo roven 67 % objemovým. Při novém způsobu, nezaplňný objem použité nehybné vrstvy katalyzátoru není zpravidla větší než 70 % objemových.

Jestliže těleso katalyzátoru použité podle tohoto vynálezu pro nový způsob má průchozí otvor a jestliže nehybná vrstva

katalyzátoru obsahující tato katalyzátorová tělesa je přítomna ve vnitřku trubky, je podle tohoto vynálezu vhodné, jestliže poměr vnitřního průměru trubky k nejdelšímu průřezu otvorem je menší nebo roven 7,5, výhodněji menší nebo roven 7, výhodně menší nebo roven 6,5, často menší nebo roven 6, velmi často menší nebo roven 5,5. Zpravidla tento poměr je větší nebo roven 4, obecně větší nebo roven 4,5, často větší nebo roven 5.

Nový způsob je zvláště výhodný, když použité aktivní látky ze směsného oxidu jsou takové, že při jednom průchodu přes nehybnou vrstvu katalyzátoru při novém způsobu je výsledkem konverze prekurzoru (meth)akrylové kyseliny z více než nebo 90 % molárních, přičemž selektivita výsledné tvorby žádoucích produktů (meth)akroleinu a/nebo (meth)akrylové kyseliny je často nejméně 50 % molárních, výhodně nejméně 75 % molárních, zvláště výhodně nejméně 85 % molárních.

Nový způsob je zvláště vhodný pro následující heterogenně katalyzované parciální oxidace v plynné fázi prekurzorů (meth)akrylové kyseliny (prováděné v každém případě v jedné oxidační fázi):

- a) propenu na akrolein;
- b) propenu na akrylovou kyselinu;
- c) akroleinu na akrylovou kyselinu;
- d) propanu na akrolein;
- e) propanu na akrylovou kyselinu;
- f) isobutenu na methakrolein;
- g) isobutenu na methakrylovou kyselinu;
- h) methakroleinu na methakrylovou kyselinu;
- i) isobutanu na methakrolein;
- j) isobutanu na methakrylovou kyselinu.

Aktivní látky ze směsného oxidu potřebné jako katalyzátory pro tyto heterogenně katalyzované oxidace v plynné fázi a způsoby jejich tvarování do geometricky uspořádaných těles vhodných podle tohoto vynálezu jsou popsány v dosavadním stavu techniky, například který je citován v této publikaci.

Velké množství aktivních látek ze směsných oxidů vhodných pro heterogenně katalyzovanou parciální oxidaci propenu na akrolein v plynné fázi může být shrnuto pod obecný vzorec I



kde

- X^1 je nikl a/nebo kobalt,
- X^2 je thallium, alkalický kov a/nebo kov alkalické zeminy,
- X^3 je zinek, fosfor, arsen, bor, antimon, cín, cer, olovo a/nebo wolfram,
- X^4 je křemík, hliník, titan a/nebo zirkonium,
- a je od 0,5 do 5,
- b je od 0,01 do 5, výhodně od 2 do 4,
- c je od 0 do 10, výhodně od 3 do 10,
- d je od 0 do 2, výhodně od 0,02 do 2,
- e je od 0 do 8, výhodně od 0 do 5,
- f je od 0 do 10, a
- n je číslo, které je určeno mocenstvím a četností prvků jiných než kyslík v obecném vzorci I.

Je možno je získat způsobem o sobě známým (porovnej například DE-A 4 023 239) a mohou být použity podle tohoto vynálezu, například buď jako takové v tvaru kroužků nebo ve

formě kroužkového povlékaného katalyzátoru, tj. inertních nosičů předem vytvarovaných do kroužků a povlečených aktivní látkou ze směsného oxidu.

V zásadě, vhodné aktivní látky ze směsného oxidu obecného vzorce I mohou být připraveny jednoduchým způsobem výrobou ze vhodných zdrojů jejich základních složek, velmi dobře promísených, výhodně jemně rozmělněné suché směsi, která má složení odpovídající jejich stechiometrii a žiháním uvedené suché směsi při teplotě od 350 do 650 °C. Žihání může být prováděno buď v atmosféře inertního plynu nebo oxidační atmosféře, např. vzduchu (směs inertního plynu a kyslíku) nebo redukční atmosféře (například směsi inertního plynu, amoniaku, oxidu uhelnatého a/nebo vodíku). Trvání žihání může být od několika minut do několika hodin a obvykle se snižuje se zvyšující se teplotou. Vhodnými zdroji základních složek aktivních látek ze směsných oxidů obecného vzorce I jsou takové sloučeniny, které již jsou oxidy a/nebo takové sloučeniny, které mohou být na oxidy přeměněny zahříváním, při nejmenším za přítomnosti kyslíku.

Navíc k oxidům, jsou takovými vhodnými výchozími sloučeninami zvláště halogenidy, dusičnany, mravenčany, šťavelany, citrany, octany, uhličitany, aminové komplexy, amonné soli a/nebo hydroxidy (sloučeniny jako jsou hydroxid amonný, uhličitán amonný, dusičnan amonný, mravenčan amonný, octová kyselina, octan amonný a/nebo šťavelan amonný, které se rozkládají a/nebo mohou být rozloženy při nejmenším v průběhu následného žihání na sloučeniny a které zcela uniknou v plynné formě, mohou být dodatečně začleněny do dobře promísené suché směsi).

Pečlivé promíchání výchozích sloučenin pro přípravu aktivní látky ze směsného oxidu obecného vzorce I může být provedeno v suché nebo vlhké formě. Jestliže je prováděno v suché formě, výchozí sloučeniny jsou vhodně používány ve formě jemně rozemletých prášků a po míchání, a je-li to potřeba, stlačení, jsou vystaveny žíhání. Avšak pečlivé promíchání je výhodně prováděno ve vlhké formě. Obvykle jsou výchozí sloučeniny míchány navzájem ve formě vodných roztoků a/nebo suspenzí. Zvláště dobře promísené suché směsi jsou získány při popsaném postupu míchání, když použitými výchozími materiály jsou výlučně zdroje základních složek přítomné v rozpuštěné formě. Výhodně používaným rozpouštědlem je voda. Získaná vodná látka je potom sušena, proces sušení je výhodně prováděn sušením rozprašováním vodné směsi při výstupních teplotách od 100 do 150 °C.

Aktivní látky ze směsného oxidu obecného vzorce I mohou být použity pro nový způsob, například ve formě geometrického uspořádání katalyzátoru do tvaru kroužku, kde vytvarování může být provedeno před nebo po závěrečném žíhání. Například kroužkové beznosičové katalyzátory mohou být připraveny z práškové formy aktivní látky nebo jejího nežíhaného a/nebo částečně vyžíhaného prekurzoru stlačením pro získání požadovaného geometrického uspořádání katalyzátoru (například vytlačováním) a, je-li to potřeba, mohou být přidány pomocné přísady, např. grafit nebo stearová kyselina jako mazadla a/nebo pomocné přísady pro lisování a zpevňovací činidla, jako jsou skleněná mikrovlákná, asbest, karbid křemíku nebo titaničitan draselný.

Tvarování práškovité aktivní látky ze směsného oxidu nebo jeho práškovitého, dosud nežíhaného a/nebo částečně vyžíhaného prekurzoru může ovšem také být prováděno nanášením na inertní

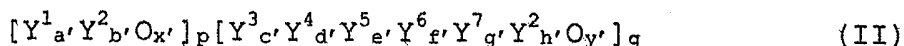
nosiče katalyzátoru předem vytvarované do formy kroužků. Povlékání do kroužku vytvarovaných nosičů pro výrobu povlékaných katalyzátorů je prováděno zpravidla ve vhodném otáčivém zásobníku, jak je popsáno, například v DE-A

2 909 671, EP-A 293 859 nebo EP-A 714 700. Pro povlékání do kroužku vytvarovaných nosičů je práškovitá látka, která má být nanášena na nosič vhodně zvlhčována a po nanášení se suší, například horkým vzduchem. Tloušťka povlaku z práškovité látky naneseného na do kroužku vytvarovaný nosič je vhodně zvolena tak, že je v rozmezí od 10 do 1000 μm , výhodně od 50 do 500 μm , zvláště výhodně od 150 do 250 μm .

Používanými materiály nosičů mohou být běžné porézní nebo neporézní oxid hliníku (alumina), oxid křemičitý (silika), oxid thoričitý, oxid zirkoničitý, karbid křemíku nebo silikáty, jako je křemičitan hořečnatý nebo křemičitan hlinitý. Nosiče, které mají výraznou drsnost povrchu jsou výhodné. Použití v podstatě neporézních, do kroužku tvarovaných steatitových nosičů, které mají drsný povrch je vhodné. Jemnost katalyticky aktivních látek ze směsných oxidů, které mají být nanášeny na povrch nosiče je ovšem přizpůsobena k požadované tloušťce povlaku (porovnej EP-A 714 700).

Alternativně za účelem tvarování, kroužkový nosič může také být napuštěn roztokem a/nebo suspenzí obsahující výchozí sloučeniny základních složek relevantní aktivní látky ze směsného oxidu, sušen a nakonec, jak je popsáno, žíhán pro získání nosičových katalyzátorů.

Výhodné aktivní látky ze směsných oxidů, které mají být použity podle tohoto vynálezu pro novou parciální oxidaci propenu na akrolein jsou mimoto ještě látkami obecného vzorce II



kde

- Y¹ je bismut, tellur, antimon, cín a/nebo měď,
 Y² je molybden a/nebo wolfram,
 Y³ je alkalický kov, thallium a/nebo samarium,
 Y⁴ je kov alkalické zeminy, nikl, kobalt, měď, mangan, zinek, cín, kadmium a/nebo rtuť,
 Y⁵ je železo, chrom, cer a/nebo vanad,
 Y⁶ je fosfor, arsen, bor a/nebo antimon,
 Y⁷ je kov vzácné zeminy, titan, zirkonium, niob, tantal, rhenium, ruthenium, rhodium, stříbro, zlato, hliník, gallium, indium, křemík, germanium, olovo, thorium a/nebo uran,

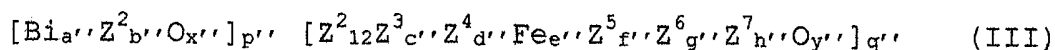
- a' je od 0,01 do 8,
 b' je od 0,1 do 30,
 c' je od 0 do 4,
 d' je od 0 do 20,
 e' je od 0 do 20,
 f' je od 0 do 6,
 g' je od 0 do 15,
 h' je od 8 do 16,
 x' a y' jsou každé číslo, které je určeno mocenstvím a četností prvků jiných než kyslík v obecném vzorci II,
 a
 p a q jsou čísla, jejichž poměr p/q je od 0,1 do 10,

obsahující trojrozměrné oblasti chemického složení Y^1_a, Y^2_b, O_x , které jsou vymezeny z jejich místního okolí vzhledem k jejich složení odlišujícimu se od jejich místního okolí a jejichž

maximální průměr (nejdelší vzdálenost procházející skrz těžiště oblasti a spojující dva body na povrchu (rozhraní) oblasti) je od 1 nm do 100 μm , často od 10 nm do 500 nm nebo od 1 μm do 50 nebo 25 μm .

Zvláště výhodné nové aktivní látky ze směsných oxidů obecného vzorce II jsou ty, ve kterých Y^1 je bismut.

Mezi těmito je řada takových, které odpovídají obecnému vzorci III



kde

- Z^2 je molybden a/nebo wolfram,
- Z^3 je nikl a/nebo kobalt,
- Z^4 je thallium, alkalický kov a/nebo kov alkalické zeminy,
- Z^5 je fosfor, arsen, bor, antimon, cín, cer a/nebo olovo,
- Z^6 je křemík, hliník, titan a/nebo zirkonium,
- Z^7 je měď, stříbro a/nebo zlato,

- a'' je od 0,1 do 1,
- b'' je od 0,2 do 2,
- c'' je od 3 do 10,
- d'' je od 0,02 do 2,
- e'' je od 0,01 do 5, výhodně od 0,1 do 3,
- f'' je od 0 do 5,
- g'' je od 0 do 10,
- h'' je od 0 do 1,
- x'' a y'' jsou každé číslo, které je určeno mocenstvím a četností prvků jiných než kyslík v obecném vzorci III, a

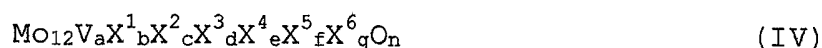
p'' a q'' jsou čísla, jejichž poměr p''/q'' je od 0,1 do 5, výhodně od 0,5 do 2,

jsou výhodné, zvláště velice výhodné látky obecného vzorce III jsou takové, ve kterých $Z_{b''}^2$ je (wolfram) $_{b''}$ a Z_{12}^2 je (molybden) $_{12}$.

Je také výhodné jestliže nejméně 25 % molárních (výhodně nejméně 50 % molárních, zvláště výhodně nejméně 100 % molárních) z celé části $[Y_{a'}^1 Y_{b'}^2 O_{x'}]_p$ ($[Bi_{a''} Z_{b''}^2 O_{x''}]_{p''}$) z aktivních látek ze směsného oxidu obecného vzorce II (aktivních látek ze směsného oxidu obecného vzorce III) je přítomno v těchto aktivních látkách ze směsného oxidu ve formě třírozměrných oblastí chemického složení $Y_{a'}^1 Y_{b'}^2 O_{x'}$ ($Bi_{a''} Z_{b''}^2 O_{x''}$), které jsou vymezeny z místního okolí vzhledem k jejich chemickému složení odlišujícím se od jejich místního okolí a jejichž největší průměr je od 1 nm do 100 μ m.

Ohledně tvarování, konstatování učiněná v případě aktivních látek ze směsných oxidů obecného vzorce I jsou použitelná pokud se týče aktivních látek ze směsných oxidů obecného vzorce II.

Velké množství aktivních látek ze směsných oxidů vhodných pro heterogenně katalyzovanou parciální oxidaci akroleinu na akrylovou kyselinu v plynné fázi může být shrnuto pod obecným vzorcem IV



kde

X^1 je wolfram, niob, tantal, chrom a/nebo cer,

X^2 je měď, nikl, kobalt, železo, mangan a/nebo zinek,

X^3 je antimon a/nebo bismut,

X^4 je jeden nebo více alkalických kovů,

X^5 je jeden nebo více kovů alkalických zemin,

X^6 je křemík, hliník, titan a/nebo zirkonium,

a je od 1 do 6,

b je od 0,2 do 4,

c je od 0,5 do 18,

d je od 0 do 40,

e je od 0 do 2,

f je od 0 do 4,

g je od 0 do 40, a

n je číslo, které je určeno mocenstvím a četností prvků jiných než kyslík v obecném vzorci IV.

Výhodná ztělesnění v rámci aktivních látek ze směsných oxidů obecného vzorce IV jsou taková, která jsou popsána pomocí následujících významů proměnných v obecném vzorci IV:

X^1 je wolfram, niob a/nebo chrom,

X^2 je měď, nikl, kobalt a/nebo železo,

X^3 je antimon,

X^4 je sodík a/nebo draslík,

X^5 je vápník, stroncium a/nebo barium,

X^6 je křemík, hliník a/nebo titan,

a je od 1,5 do 5,

b je od 0,5 do 2,

c je od 0,5 do 3,

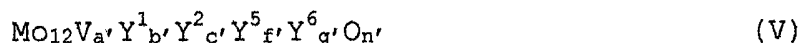
d je od 0 do 2,

e je od 0 do 0,2,

f je od 0 do 1, a

n je číslo, které je určeno mocenstvím a četností prvků jiných než kyslík v obecném vzorci IV.

Avšak zvláště velmi výhodné aktivní látky ze směsných oxidů obecného vzorce IV jsou látky obecného vzorce V



kde

Y^1 je wolfram a/nebo niob,

Y^2 je měď a/nebo nikl,

Y^5 je vápník a/nebo stroncium,

Y^6 je křemík a/nebo hliník,

a' je od 2 do 4,

b' je od 1 do 1,5,

c' je od 1 do 3,

f' je od 0 do 0,5,

g' je od 0 do 8, a

n' je číslo, které je určeno mocenstvím a četností prvků jiných než kyslík v obecném vzorci V.

Aktivní látky ze směsných oxidů (IV) vhodné podle tohoto vynálezu je možno podle tohoto vynálezu získat způsobem o sobě známým, například popsáním v DE-A 4 335 973 nebo v EP-A 714 700.

V zásadě, aktivní látky ze směsných oxidů vhodné podle tohoto vynálezu a obecného vzorce IV mohou být připraveny jednoduchým způsobem výrobou z vhodných zdrojů jejich základních složek, velmi dobře promísené, výhodně jemně rozmělněné suché směsi, která má složení odpovídající jejich

stechiometrii a žiháním uvedené suché směsi při teplotě od 350 do 600 °C. Žihání může být prováděno buď v atmosféře inertního plynu nebo oxidační atmosféře, např. vzduchu (směs inertního plynu a kyslíku) nebo redukční atmosféře (např. směsi inertního plynu a redukujících plynů jako jsou vodík, amoniak, oxid uhelnatý, methan a/nebo akrolein nebo uvedené redukující plyny samotné). Trvání žihání může být od několika minut do několika hodin a obvykle se snižuje se zvyšující se teplotou. Vhodnými zdroji základních složek aktivních látek ze směsných oxidů obecného vzorce IV jsou takové sloučeniny, které již jsou oxidy a/nebo takové sloučeniny, které mohou být na oxidy přeměněny zahříváním, při nejmenším za přítomnosti kyslíku.

Pečlivé promíchání výchozích sloučenin pro přípravu aktivních látek ze směsného oxidu obecného vzorce IV může být provedeno v suché nebo vlhké formě. Jestliže je prováděno v suché formě, výchozí sloučeniny jsou vhodně používány ve formě jemně rozemletých prášků a po míchání, a je-li to potřeba stlačení, jsou vystaveny žihání. Avšak pečlivé promíchání je výhodně prováděno ve vlhké formě.

Obvykle, výchozí sloučeniny jsou míchány navzájem ve formě vodných roztoků a/nebo suspenzí. Zvláště dobře promísené suché směsi jsou získány při popsaném postupu míchání, když použitými výchozími látkami jsou výlučně zdroje základních složek přítomné v rozpuštěné formě. Výhodně používaným rozpouštědlem je voda. Získaná vodná látka je potom sušena, přičemž proces sušení je výhodně prováděn sušením rozprašováním vodné směsi při výstupních teplotách od 100 do 150 °C.

Aktivní látky ze směsných oxidů obecného vzorce IV vhodné podle tohoto vynálezu mohou být použity pro nový způsob,

například po vytvarování pro získání geometrického uspořádání katalyzátoru do kroužků, kde tvarování může být provedeno před nebo po závěrečném žíhání, způsobem plně odpovídajícím způsobu v případě aktivních látek ze směsných oxidů obecného vzorce I. Například kroužkové beznosičové katalyzátory mohou být připraveny zcela analogicky z práškové formy aktivní látky nebo jejího nežíhaného a/nebo částečně vyžíhaného prekurzoru stlačením pro získání požadovaného geometrického uspořádání katalyzátoru (například vytlačováním) kde, je-li to potřeba mohou být přidány pomocné přísady, např. grafit nebo stearová kyselina jako mazadla a/nebo pomocné přísady pro lisování a zpevňovací činidla, jako jsou skleněná mikrovlákná, asbest, karbid křemíku nebo titaničitan draselný.

Tvarování práškovité aktivní látky nebo jejího práškovitého, dosud nežíhaného prekurzoru může ovšem také být prováděno nanášením na inertní nosič katalyzátoru předem vytvarovaný do formy kroužku. Povlékání nosičů pro výrobu povlékaných katalyzátorů je prováděno zpravidla ve vhodném otáčivém zásobníku, jak je popsáno, například v DE-A 2 909 671, EP-A 293 859 nebo EP-A 714 700.

Pro povlékání nosičů je práškovitá látka, která má být nanášena na nosič vhodně zvlhčena a po nanášení je sušena, například horkým vzduchem. Tloušťka povlaku z práškovité látky naneseného na nosič je vhodně zvolena tak, že je v rozmezí od 10 do 1000 μm , výhodně od 50 do 500 μm , zvláště výhodně od 150 do 250 μm .

Používanými materiály nosičů mohou být běžné porézní nebo neporézní oxid hliníku (alumina), oxid křemičitý (silika), oxid thoričitý, oxid zirkoničitý, karbid křemíku nebo silikáty, jako je křemičitan hořečnatý nebo křemičitan

hlinitý. Nosiče, které mají výraznou drsnost povrchu jsou výhodné. Jemnost katalyticky aktivních látek ze směsných oxidů, které mají být nanášeny na povrch nosiče je ovšem přizpůsobena k požadované tloušťce povlaku (porovnej EP-A 714 700).

Podle tohoto vynálezu aktivní látky ze směsných oxidů obecného vzorce IV mohou ovšem také být vytvarovány pro získání nosičového katalyzátoru ve tvaru kroužků.

Výhodné aktivní látky ze směsných oxidů, které mají být použity podle tohoto vynálezu pro parciální oxidaci akroleinu na akrylovou kyselinu v plynné fázi jsou mimoto látky obecného vzorce VI



kde

- D je $MO_{12}V_{a''}Z^1_{b''}Z^2_{c''}Z^3_{d''}Z^4_{e''}Z^5_{f''}Z^6_{g''}O_{x''}$,
 E je $Z^7_{12}Cu_{h''}H_{i''}O_{y''}$,
 Z^1 je wolfram, niob, tantal, chrom a/nebo cer,
 Z^2 je měď, nikl, kobalt, železo, mangan a/nebo zinek,
 Z^3 je antimon a/nebo bismut,
 Z^4 je lithium, sodík, draslík, rubidium, cesium a/nebo vodík,
 Z^5 je hořčík, vápník, stroncium a/nebo baryum,
 Z^6 je křemík, hliník, titan a/nebo zirkonium,
 Z^7 je molybden, wolfram, vanad, niob a/nebo tantal,

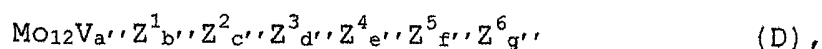
- a'' je od 1 do 8,
 b'' je od 0,2 do 5,
 c'' je od 0 do 23,
 d'' je od 0 do 50,

e'' je od 0 do 2,
 f'' je od 0 do 5,
 g'' je od 0 do 50,
 h'' je od 4 do 30,
 i'' je od 0 do 20, a
 x'' a y'' jsou každé číslo, které je určeno mocenstvím a četností prvků jiných než kyslík v obecném vzorci VI, a
 p a q jsou čísla, která se liší od nuly a jejichž poměr p/q je od 160 : 1 do 1 : 1,

které je možno získat pomocí odděleného předběžného zpracování látky z multimetalického oxidu E



v jemně rozemleté formě (výchozí látka 1) a potom začleněním zpracované pevné výchozí látky 1 do vodného roztoku, vodné suspenze nebo jemně rozemleté suché směsi zdrojů složek, kterými jsou molybden, vanad, Z^1 , Z^2 , Z^3 , Z^4 , Z^5 a Z^6 , a které obsahují výše uvedené složky v stechiometrickém složení D



(výchozí látka 2), v žádoucím poměru $p : q$, vysušením jakékoliv výsledné vodné směsi a žíháním výsledného suchého prekurzoru při teplotě od 250 do 600 °C před čímž nebo potom je tvarován pro získání požadovaného geometrického uspořádání katalyzátoru.

Aktivní látky ze směsného oxidu obecného vzorce VI, kde zpracovaná výchozí látka 1 je začleněna do vodné výchozí látky 2 při teplotě <70 °C jsou výhodné. Podrobný popis přípravy

aktivní látky obsahující směsný oxid VI se uvádí například v EP-A 668 104, DE-A 19 736 105 a DE-A 19 528 646.

Pokud jde o tvarování, konstatování učiněná v případě aktivních látek obsahujících směsný oxid obecného vzorce IV jsou použitelné pokud se týče aktivních látek obsahujících směsný oxid obecného vzorce VI.

Aktivní látky ze směsných oxidů zvláště vhodné pro heterogenně katalyzovanou parciální oxidaci methakroleinu na methakrylovou kyselinu v plynné fázi jsou popsány například v DE-A 19 815 279 a v dosavadním stavu techniky citovaném v této publikaci.

Aktivní látky ze směsných oxidů zvláště vhodné pro heterogenně katalyzovanou parciální oxidaci propanu na akrylovou kyselinu v plynné fázi jsou popsány například v DE-A 10 051 419 a v dosavadním stavu techniky citovaném v této publikaci.

Jako ve všech ostatních případech, tvarování potřebné pro nový způsob může být prováděno v případě výše uvedených aktivních látek ze směsných oxidů také pomocí povlékání vhodných nosičů nebo například pomocí procesů vytlačování.

Nový způsob je výhodně prováděn v trubkových svazkových reaktorech naplněných katalyzátorem, jak je popsáno například v EP-A 700 714 a EP-A 700 893 a v literatuře citované v těchto publikacích.

Ve výše uvedených trubkových svazkových reaktorech, jsou kontaktní trubky obvykle vyrobeny z ferritické oceli a typicky mají tloušťku stěny od 1 do 3 mm. Vnitřní průměr je zpravidla

od 20 do 30 mm, často od 21 do 26 mm. V podmínkách použité technologie, počet kontaktních trubek umístěných v plášti trubkového svazkového reaktoru je nejméně 5000, výhodně nejméně 10 000. Často je počet kontaktních trubek umístěných v plášti reaktoru od 15 000 do 30 000. Trubkové svazkové reaktory, které mají více než 40 000 kontaktních trubek mají sklon k tomu být výjimkou. Ve vnitřku pláště jsou kontaktní trubky obvykle homogenně rozmístěny, rozmístění je výhodně zvolené tak, že vzdálenost mezi středními vnitřními osami sousedních kontaktních trubek (tj. vzdálenost kontaktních trubek) je od 35 do 45 mm (srovnej například EP-B 468 290).

Zvláště vhodná media pro výměnu tepla jsou fluidní media. Použití tavenin a solí, jako je dusičnan draselný, dusitan draselný, dusitan sodný a/nebo dusičnan sodný nebo kovů s nízkou teplotou tání, jako je sodík, rtuť a slitiny z různých kovů, je zvláště výhodné.

Podrobné informace o reakčních podmínkách, které mají být výhodně dodržovány pro různé nové heterogenně katalyzované parciální oxidace prekurzorů (meth)akrylové kyseliny v plynné fázi je možné najít v dosavadním stavu techniky citovaném výše.

Nový způsob je zvláště vhodný pro provádění heterogenně katalyzované parciální oxidace prekurzorů (meth)akrylové kyseliny v plynné fázi, která je prováděna s vysokou zátěží nehybné vrstvy katalyzátoru prekurzorem, jak je prováděno například v DE-A 19 948 523.

Takové parciální oxidace v plynné fázi s vysokou zátěží jsou výhodně uskutečňovány ve vícezónovém (výhodně dvouzónovém) trubkovém svazkovém reaktoru podle DE-A 19 948 523.

Výhodou nového způsobu je za prvé zvýšená selektivita tvorby žádoucích produktů, zvláště s použitím vysokých zátěží nehybné vrstvy katalyzátoru s prekurzorem (meth)akrylové kyseliny.

Velikost katalyzátorových tělísek používaných podle tohoto vynálezu je zpravidla taková, že nejdelší rozměr (nejdelší čára spojující dva body na povrchu nosiče katalyzátoru) je od 2 do 12 mm, často od 4 do 8 mm.

Příklady provedení vynálezu

A) Příprava aktivní látky z více metalického oxidu vhodného pro heterogenně katalyzovanou parciální oxidaci propenu na akrolein v plynné fázi a její tvarování do kroužků různých rozměrů

Při 60 °C se rozpustí 213 kg heptamolybdenátu amonného po částech v 600 litrech vody. 0,97 kg 46,8% hmotnostně vodného roztoku hydroxidu draselného o teplotě 20 °C se vmíchá do tohoto roztoku zatímco se udržuje teplota 60 °C (získá se roztok A). Druhý roztok B se připraví přidáním 116,25 kg vodného roztoku dusičnanu železnatého (14,2 % hmotnostních železa) k 333,7 kg vodného roztoku dusičnanu kobaltnatého (12,4 % hmotnostních kobaltu) při 30 °C za míchání. Po konci přidávání se provádí míchání po dalších 30 minut při 30 °C. 112,3 kg vodného roztoku dusičnanu bismutitého (11,2 % hmotnostních bismutu) se potom vmíchá při 60 °C, čímž se získá roztok B. Roztok B se vmíchá do roztoku A při 60 °C během 30 minut. 15 minut po konci vmíchávání, 19,16 kg koloidního roztoku kyseliny křemičité (46,80 % hmotnostních oxidu křemičitého, specifická hmotnost: od 1,36 do 1,42 g/ml, pH od 8,5 do 9,5, obsah alkálií ne větší než 0,5 % hmotnostního) se

přidává do vznikající suspenze při 60 °C. Míchání se provádí po dalších 15 minut zatímco se udržuje teplota 60 °C. Získaná suspenze se potom suší rozprašováním protiproudým způsobem (teplota přiváděného plynu: 400±10 °C, teplota odváděného plynu 140±5 °C) a získá se rozprašováním vysušený prášek, jehož ztráta žíháním (3 hodiny při 600 °C ve vzduchu) je 30 % jeho hmotnosti.

V každém případě 1,5 % hmotnostního jemně rozemletého grafitu (sítová analýza: min. 50 % hmotnostních <24 µm, max. 10 % hmotnostních >24 µm a <48 µm, max. 5 % hmotnostních >48 µm, měření povrchu metodou BET: od 6 do 13 m²/g) se dodatečně po částech vmíchá do výsledného rozprašováním vysušeného prášku (velikost částic rozprašováním vysušeného prášku je asi 30 µm.

Suchá směs vznikající v každém případě se stlačuje (lisuje) za získání dutých válečků (kroužků) různého geometrického uspořádání tak, že výsledná specifická hmotnost je asi 2,5 mg/mm³ a výsledná laterální pevnost v tlaku kroužků je asi 10 N.

Pro závěrečné žíhání, v každém případě 1900 g vytvarovaných kroužků se nasype do komory vyhřívatelné průchodní cirkulací (0,12 m³ vnitřní objem, 2 m³ (za standardní teploty a tlaku (S.T.P.) vzduchu za minutu). Teplota ve vrstvě se potom mění následujícím způsobem:

- zvyšuje se z 25 °C na 160 °C o 1 °C/min;
- potom se udržuje na 160 °C po 100 min;
- potom se zvyšuje ze 160 °C na 200 °C o 3 °C/min;
- potom se udržuje na 200 °C po 100 min;
- potom se zvyšuje z 200 °C na 230 °C o 2 °C/min;

- potom se udržuje na 230 °C po 100 min;
- potom se zvyšuje z 230 °C na 270 °C o 3 °C/min;
- potom se udržuje na 270 °C po 100 min;
- potom se zvyšuje na 380 °C o 1 °C/min;
- potom se udržuje na 380 °C po 4,5 h;
- potom se zvyšuje na 430 °C o 1 °C/min;
- potom se udržuje na 430 °C po 4,5 h;
- potom se zvyšuje na 500 °C o 1 °C/min;
- potom se udržuje na 500 °C po 9 h;
- potom se snižuje ochlazením na 25 °C v průběhu 4 h.

Získají se tělíska katalyzátoru ve tvaru kroužků.

B) Heterogenně katalyzovaná parciální oxidace propenu na akrolein v plynné fázi

Reakční trubka (nerezová ocel V2A, 30 mm vnější průměr, tloušťka stěny 2 mm, 26 mm vnitřní průměr, délka 439 cm) se naplní ode dna po vrch, v pásu držícím katalyzátor (44 cm dlouhý), nejprve steatitovými kuličkami, které mají drsný povrch (o průměru od 4 do 5 mm); inertním materiálem pro zahřívání reakčního plynu (výchozí směs) v délce 30 cm a potom v každém případě kroužky katalyzátoru připravenými podle příkladu A) v délce 270 cm (nehybná vrstva katalyzátoru), před tím než se naplnění dokončí výše uvedenými steatitovými kuličkami jako dále po proudu položeným ložem v délce 30 cm. Zbývající délka kontaktní trubky se nechá volná.

Ta část reakční trubky, která je naplněna pevným materiálem je termostatována prostřednictvím 11 válcových hliníkových bloků, které jsou sestaveny kolem trubky, každý má délku 30 cm a je vytápěn elektrickými topnými páskami (srovnávací pokusy používají odpovídající reakční trubku

zahřívanou prostřednictvím solné lázně přes kterou je probubláván dusík a ukazují, že termostatování pomocí aluminiových bloků je schopné napodobit termostatování pomocí solné lázně). Ty konce reakční trubky, které jsou prosté pevného materiálu se udržují na teplotě 220 °C pomocí páry o tlaku vyšším než je atmosférický.

Reakční trubka popsaná výše je kontinuálně zásobována výchozí směsí reakčního plynu, která má následující složení:

6,5 % objemového propenu,
3,5 % objemového vody,
0,5 % objemového oxidu uhelnatého,
1,2 % objemového oxidu uhličitého,
0,04 % objemového akroleinu, a
10,7 % objemového kyslíku,
zbývající množství do 100 % objemových tvoří molekulární dusík.

Plnění nehybné vrstvy katalyzátoru se zvolí jako 100 l (standardní teplota a tlak (S.T.P.)) propenu/l x h. Malý vzorek plynné směsi produktu se odebere u výstupu pro plynovou chromatografickou analýzu. Teplota všech hliníkových bloků se nastaví ve všech případech na standardní hodnotu, takže konverze propenu ve všech případech je 95 % molárních při jednom průchodu. Teplota potřebná pro tento účel je asi 330 °C.

Níže uvedená tabulka ukazuje dosaženou selektivitu tvorby akroleinu (S_A) jako funkci použitého geometrického uspořádání katalyzátoru. Písmeno C naznačuje, že je to srovnávací příklad, zatímco písmeno E ukazuje, že je to příklad podle tohoto vynálezu.

Jinými symboly jsou: Ex = vnější průměr,
H = výška, a
In = vnitřní průměr
pro kroužek katalyzátoru.

Navíc tabulka ukazuje, jako příklad E5 výsledek, kdy se používá těleso katalyzátoru, které má geometrické uspořádání podle obr. 1.

Příprava se provádí jako v případě kroužků katalyzátoru, s tím rozdílem, že se materiál prekurzoru lisuje pro získání jiného geometrického uspořádání.

Průměr a výška základního tělesa je 4 mm.

Hloubka vybrání je asi 0,5 mm. Vzdálenost konců vybrání je asi 0,9 mm.

Tabulka

	Vnější průměr (mm)	Výška (mm)	Vnitřní průměr (mm)	V_B (cm ³)	V_{BA} (cm ³)	A_B (cm ²)	A_B/V_B (cm ⁻¹)	V_B/V_{BA}	S_A (%) molární)
C1	5	3	2	0,049	0,059	0,990	20	0,84	86,4
C2	5	3	2,5	0,044	0,059	1,001	22,7	0,75	87,9
C3	5	3	3	0,038	0,059	1,005	26,7	0,64	89,1
C4	5	2	2	0,033	0,039	0,770	23,3	0,84	85,3
C5	5	2	2,5	0,029	0,039	0,766	26,0	0,75	88
C6	5	2	3	0,025	0,039	0,754	30,0	0,64	89,1
C7	5,5	3	2,5	0,057	0,071	1,131	20,0	0,79	88,3
C8	5,5	3	3	0,050	0,071	1,135	22,7	0,70	90,1
E1	5,5	3	3,5	0,042	0,071	1,131	26,7	0,59	91,2
C9	6	3	3	0,064	0,085	1,272	20,0	0,75	89,6
E2	6	3	4	0,047	0,085	1,257	26,7	0,56	92,2
C10	7	3	3	0,094	0,115	1,571	16,7	0,82	87,6
C11	7	3	4	0,078	0,115	1,555	20,0	0,67	89,8
E3	7	3	4,5	0,068	0,115	1,535	22,7	0,59	91,9
E4	7	3	5	0,057	0,115	1,508	26,7	0,49	92,4
E5	-	-	-	0,031	0,050	0,828	27,0	0,61	92,5

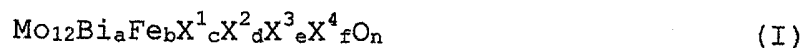
2000

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob heterogenně katalyzované parciální oxidace prekurzorů (meth)akrylové kyseliny na (meth)akrolein a/nebo (meth)akrylovou kyselinu v plynné fázi průchodem výchozí směsi reakčního plynu obsahujícího prekurzor, molekulární kyslík a, je-li to potřeba obsahuje plyn, který je inertní vzhledem ke katalyzované parciální oxidaci v plynné fázi, při zvýšených teplotách, přes nehybnou vrstvu katalyzátoru, jako katalyzátor, aktivní látku ze směsného oxidu tvarovanou do tělesa geometrického tvaru, přičemž tento geometrický tvar tělesa je geometrickým tvarem základního tělesa do jehož povrchu je zavedena nejméně jedna dutina, **v y z n a č u - j í c í s e t í m**, že poměr objemu geometrického tvaru tělesa V_B k objemu geometrického tvaru základního tělesa V_{BA} je menší nebo roven 0,63 a poměr vnějšího povrchu geometrického tvaru tělesa A_B k V_B je větší nebo roven 22 cm^{-1} .
2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že poměr $A_B : V_B$ je větší nebo roven 24 cm^{-1} .
3. Způsob podle nároku 1 nebo nároku 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že poměr $V_B : V_{BA}$ je menší nebo roven 0,60.
4. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, **v y z n a č u - j í c í s e t í m**, že geometrický tvar základního tělesa se vybere ze souboru zahrnujícího válečky, jehľany, kužely, krychle, kvádry, hranoly, kuličky, komolé kužely a komolé jehľany.
5. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, **v y z n a č u - j í c í s e t í m**, že geometrickým tvarem základního tělesa je kroužek.

6. Způsob podle nároku 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že geometrické uspořádání kroužku (vnější průměr x výška x vnitřní průměr) se vybere z:
- a) 5,5 mm x 3 mm x 3,5 mm;
 - b) 6 mm x 3 mm x 4 mm;
 - c) 7 mm x 3 mm x 4,5 mm; a
 - d) 7 mm x 3 mm x 5 mm.
7. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že nezaplněný objem nehybné vrstvy katalyzátoru je větší nebo roven 50 % objemovým.
8. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 7, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že aktivní látkou ze směsného oxidu je taková látka, která obsahuje
- a) prvky molybden, měď a fosfor, nebo
 - b) prvky molybden, bismut a železo, nebo
 - c) prvky molybden, vanad a wolfram, nebo
 - d) prvky molybden, vanad, telur a niob.
9. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 8, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že při jednom průchodu směsi reakčního plynu přes nehybnou vrstvu katalyzátoru, konverze prekurzoru (meth)akrylové kyseliny je větší nebo rovna 90 % molárním.
10. Způsob podle nároku 9, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že selektivita tvorby (meth)akroleinu a/nebo (meth)akrylové kyseliny je větší nebo rovna 50 % molárním.
11. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 10, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že je heterogenně katalyzovanou

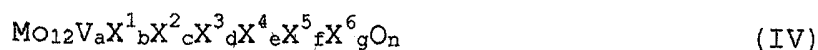
parciální oxidací propenu na akrolein v plynné fázi a kde aktivní látkou ze směsného oxidu je látka obecného vzorce I



kde

- X^1 je nikl a/nebo kobalt,
 X^2 je thallium, alkalický kov a/nebo kov alkalické zeminy,
 X^3 je zinek, fosfor, arsen, bor, antimon, cín, cer, olovo a/nebo wolfram,
 X^4 je křemík, hliník, titan a/nebo zirkonium,
a je od 0,5 do 5,
b je od 0,01 do 5,
c je od 0 do 10,
d je od 0 do 2,
e je od 0 do 8,
f je od 0 do 10, a
n je číslo, které je určeno mocenstvím a četností prvků jiných než kyslík v obecném vzorci I.

12. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 10, **v y z n a ě u-
j í c í s e t í m**, že je heterogenně katalyzovanou parciální oxidací akroleinu na akrylovou kyselinu v plynné fázi a kde aktivní látkou ze směsného oxidu je látka obecného vzorce IV



kde

- X^1 je wolfram, niob, tantal, chrom a/nebo cer,
 X^2 je měď, nikl, kobalt, železo, mangan a/nebo zinek,

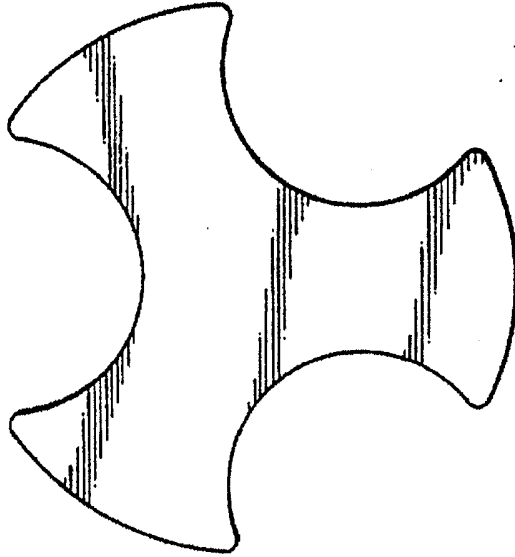
- X^3 je antimon a/nebo bismut,
 X^4 je jeden nebo více alkalických kovů,
 X^5 je jeden nebo více kovů alkalických zemin,
 X^6 je křemík, hliník, titan a/nebo zirkonium,
a je od 1 do 6,
b je od 0,2 do 4,
c je od 0,5 do 18,
d je od 0 do 40,
e je od 0 do 2,
f je od 0 do 4,
g je od 0 do 40, a
n je číslo, které je určeno mocenstvím a četností prvků jiných než kyslík v obecném vzorci IV.

13. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 12, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se provádí při teplotě od 200 do 450 °C.

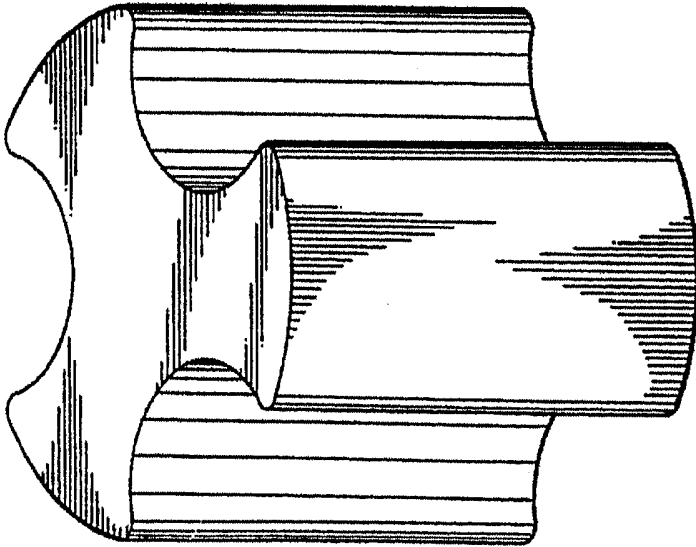
14. Aktivní látka ze směsného oxidu vytvarovaná do tělesa geometrického tvaru, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že toto těleso geometrického tvaru je základním tělesem geometrického tvaru, do jehož povrchu je zavedena nejméně jedna dutina, ve kterém poměr objemu geometrického tvaru tělesa V_B k objemu geometrického tvaru základního tělesa V_{BA} je menší nebo roven 0,63 a poměr vnějšího povrchu geometrického tvaru tělesa A_B k V_B je větší nebo roven 22 cm⁻¹ a ve kterém aktivní látka ze směsného oxidu je látkou, která obsahuje

- a) prvky molybden, měď a fosfor, nebo
- b) prvky molybden, bismut a železo, nebo
- c) prvky molybden, vanad a wolfram, nebo
- d) prvky molybden, vanad, telur a niob.

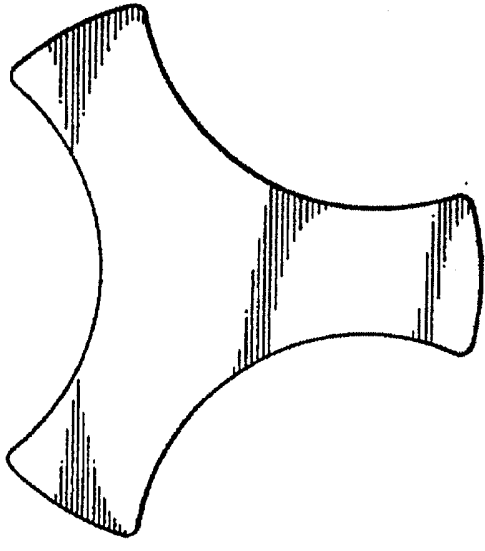
15. Použití (meth)akrylové kyseliny připravené způsobem podle nároku 1 pro přípravu esterů (meth)akrylové kyseliny nebo pro přípravu polymerů.



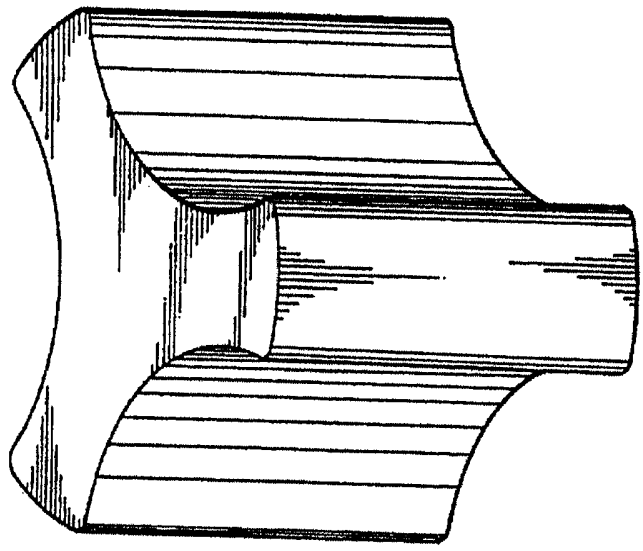
Obr. 1B



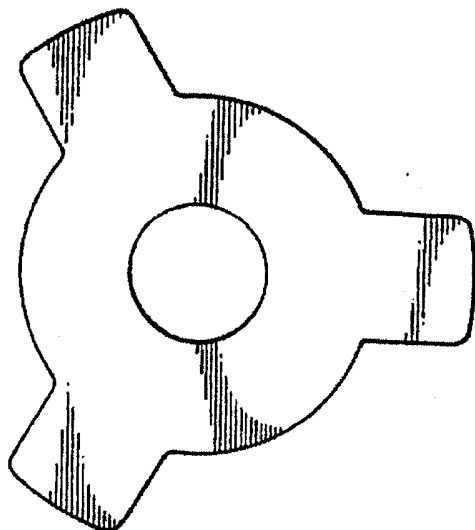
Obr. 1A



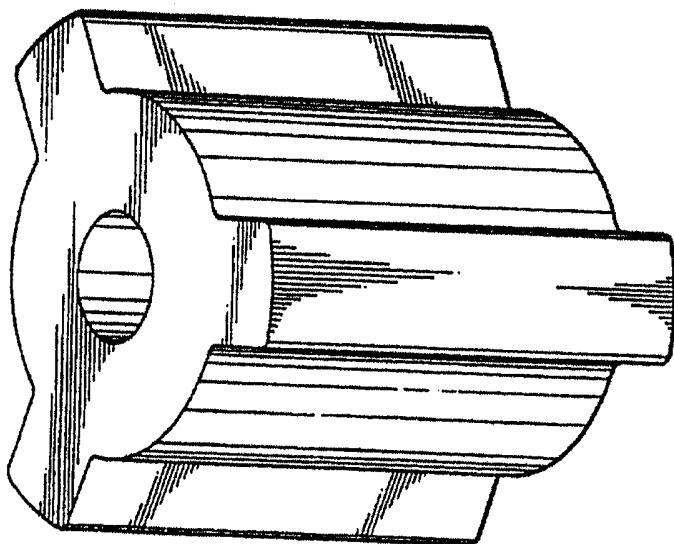
Obr. 2B



Obr. 2A

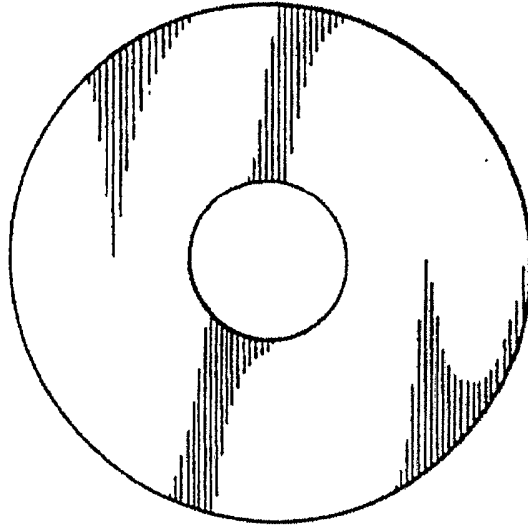


Obr. 3B

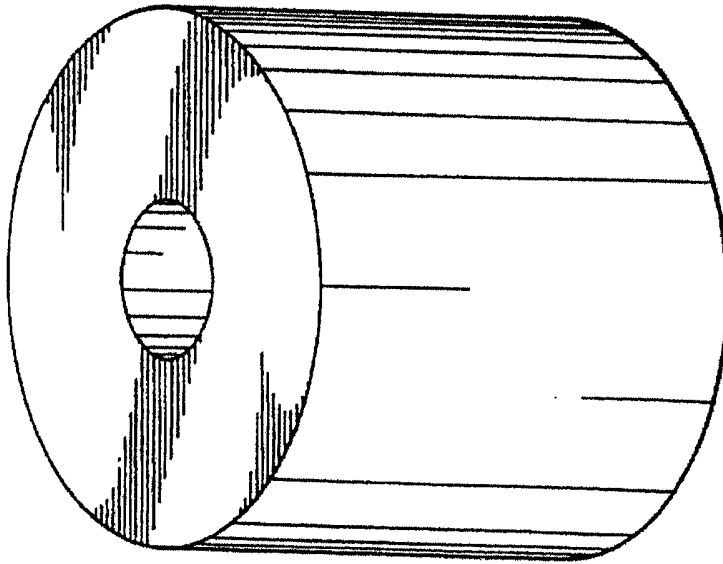


Obr. 3A

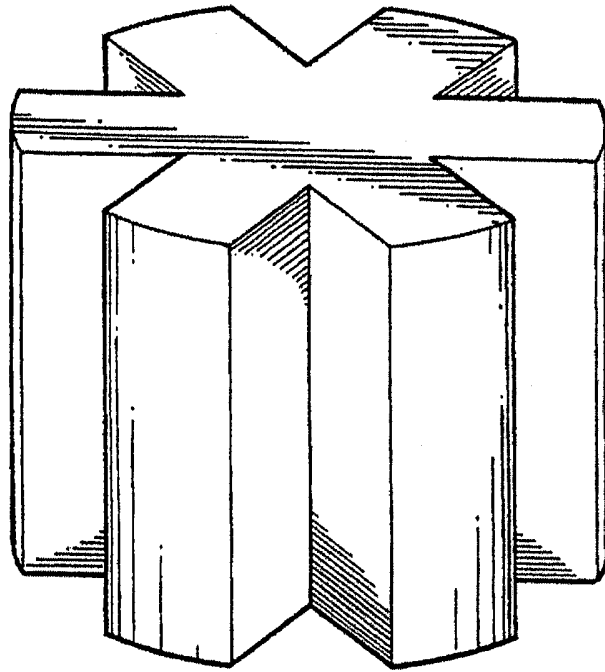
29.09.03 TV 2003-1943



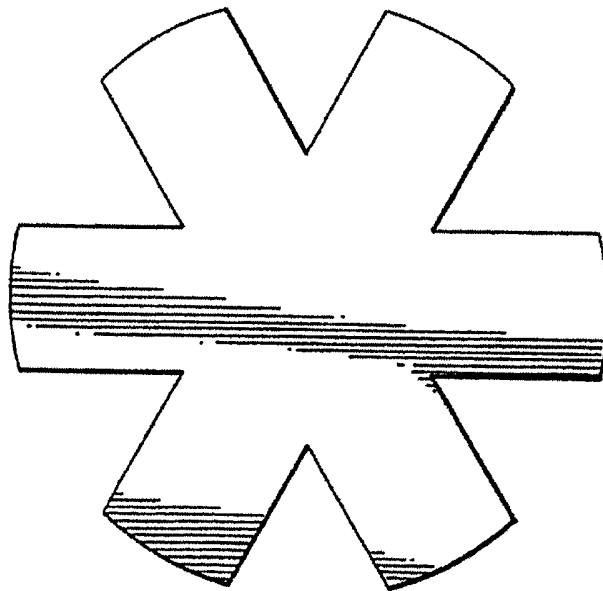
Obr. 4B



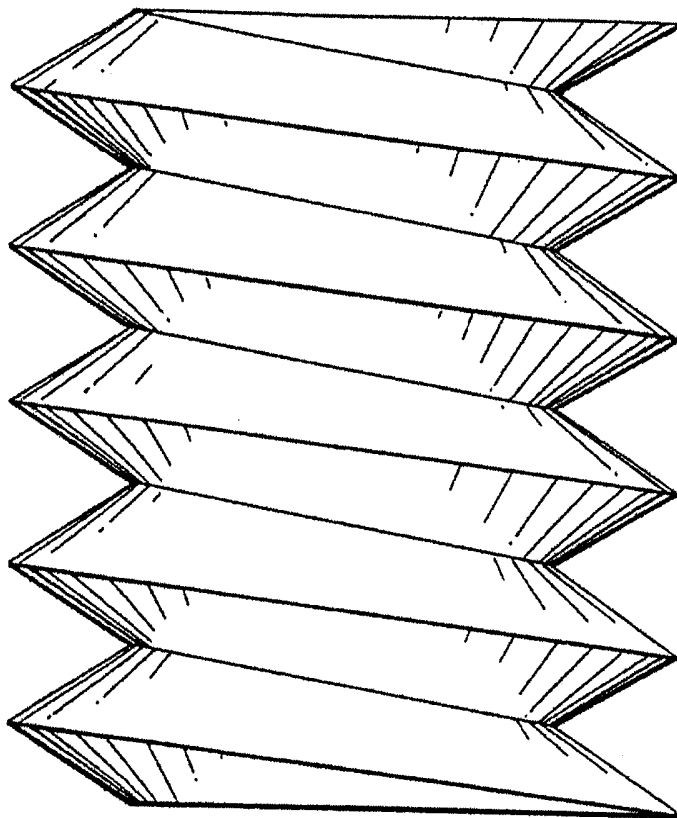
Obr. 4A



Obr. 5A

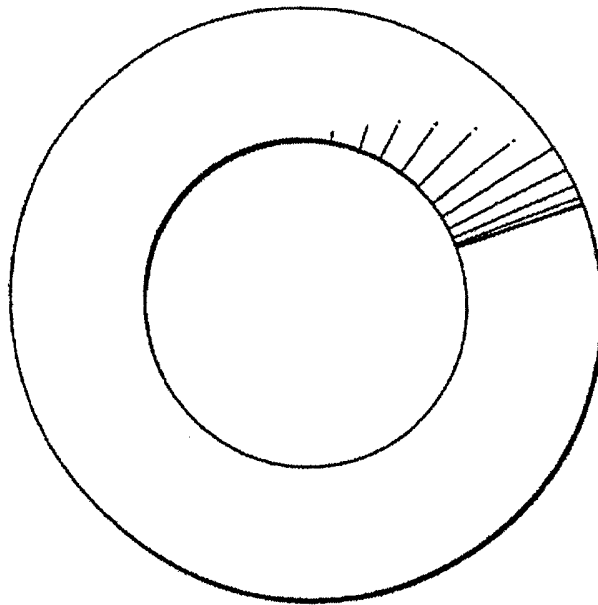


Obr. 5B

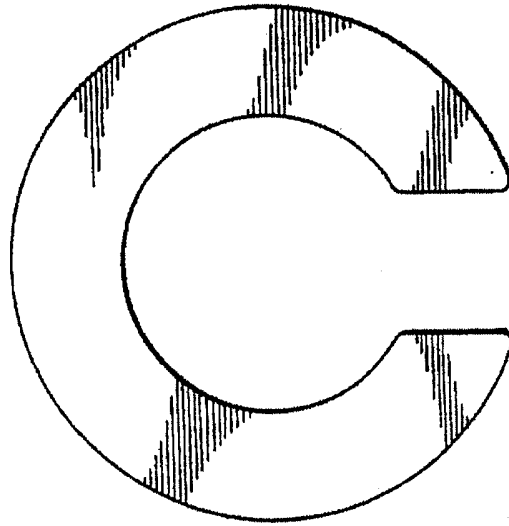


Obr. 6A

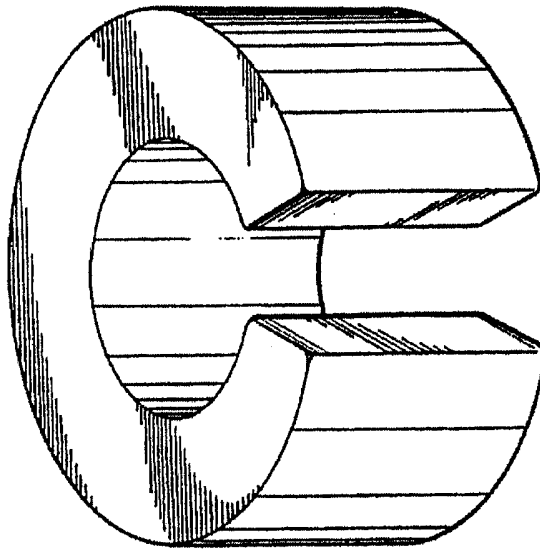
29.09.03 PV2003-1443



Obr. 6B

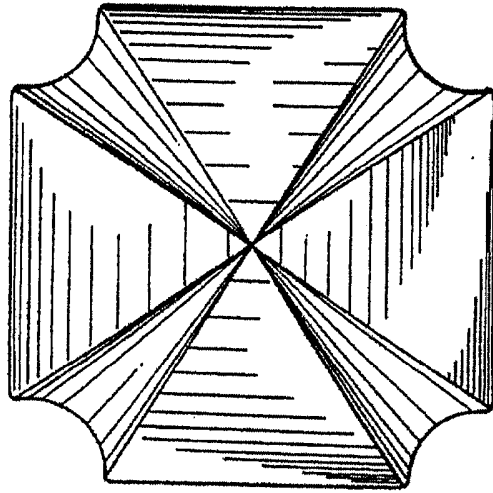


Obr. 7B

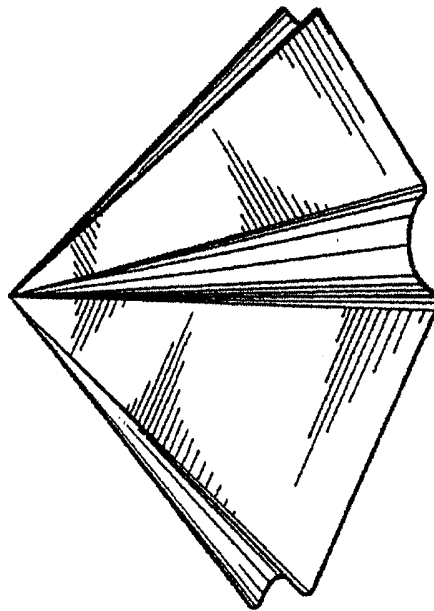


Obr. 7A

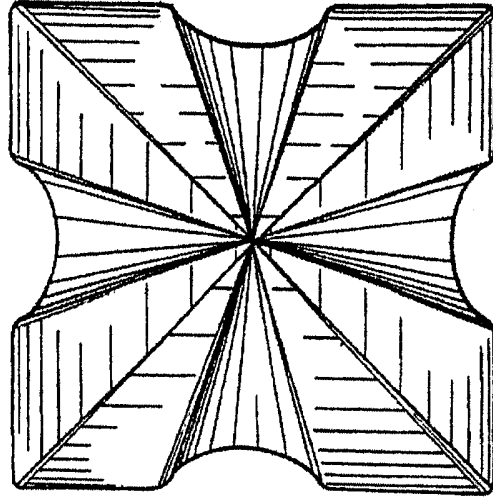
PV 2003-1943
29.09.03



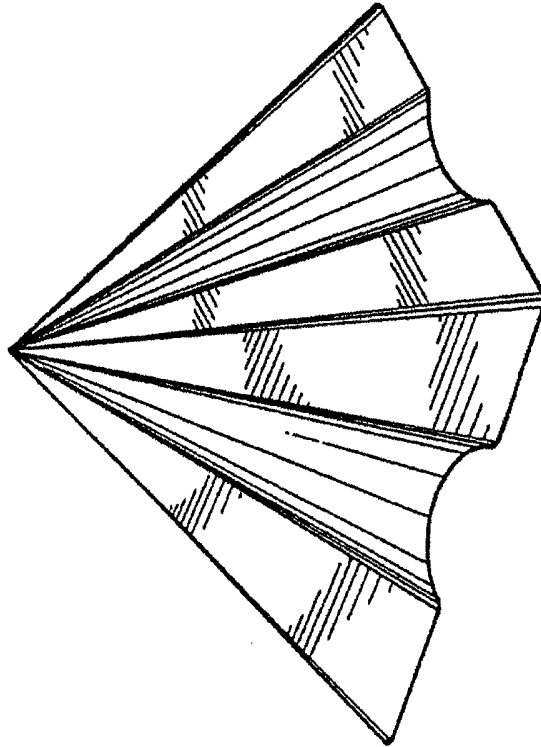
Obr. 8B



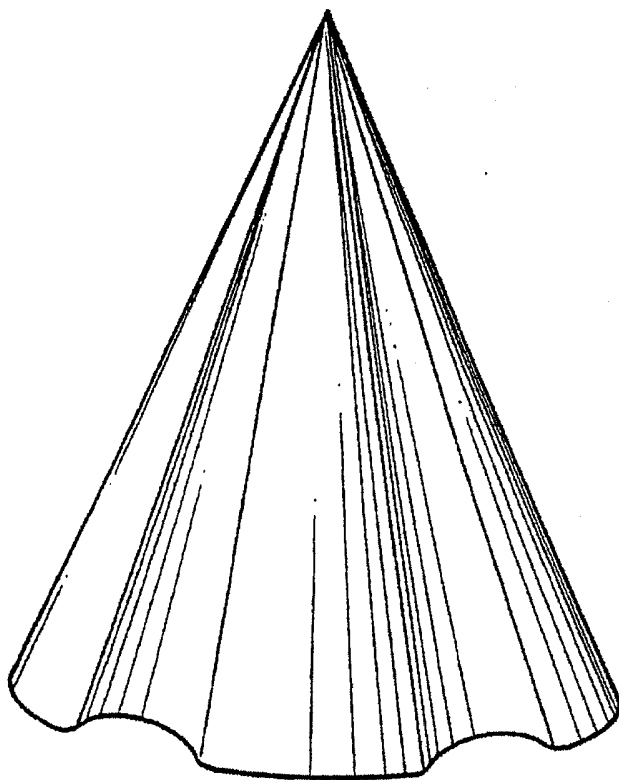
Obr. 8A



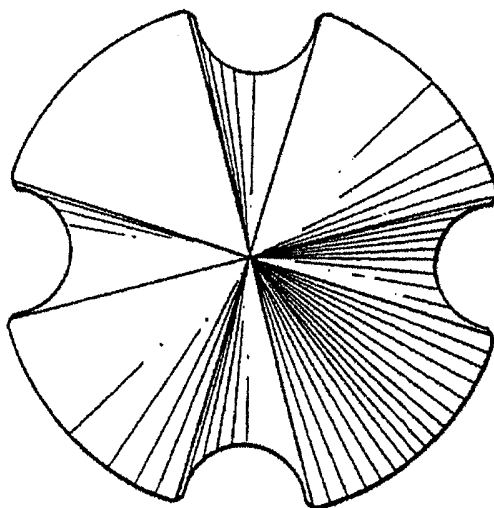
Obr. 9B



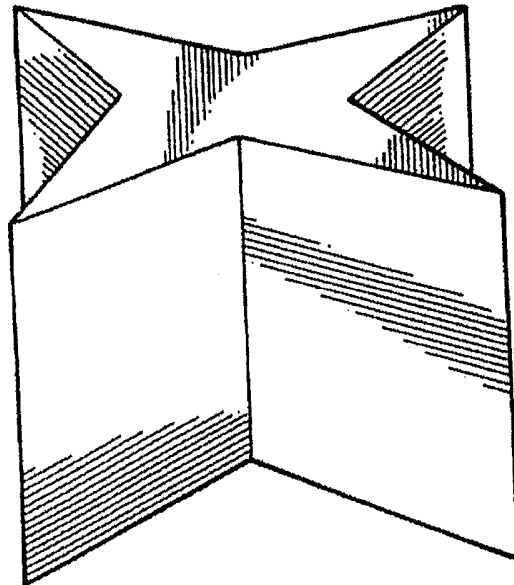
Obr. 9A



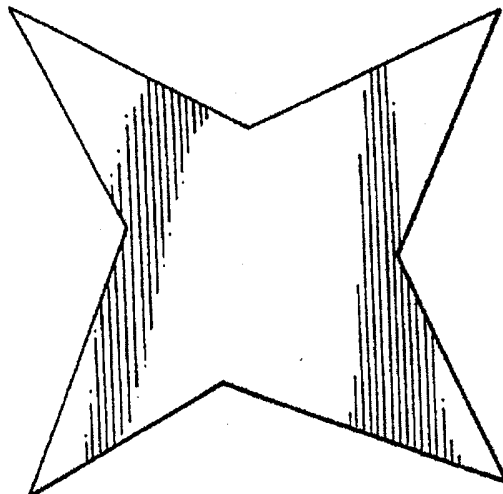
Obr. 10A



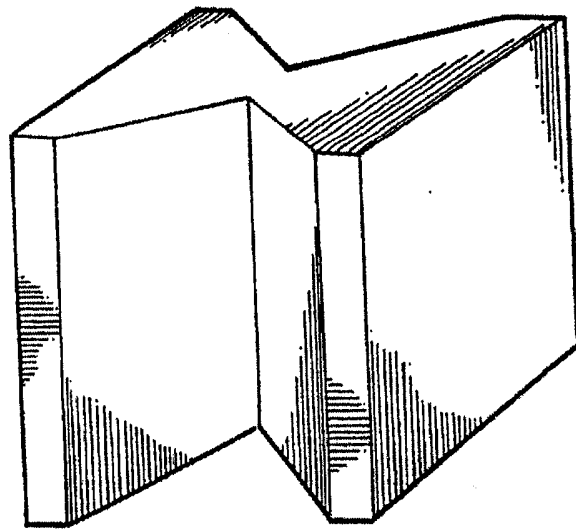
Obr. 10B



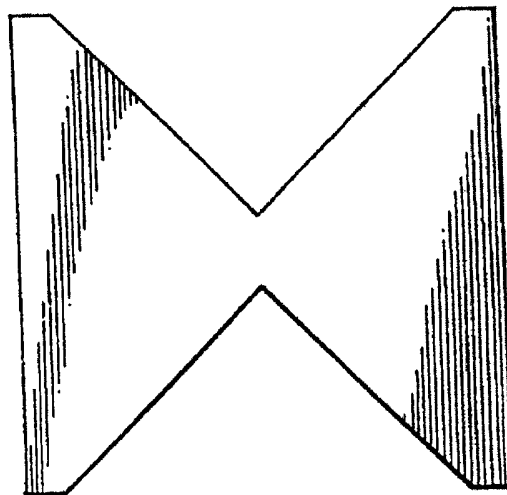
Obr. 11A



Obr. 11B



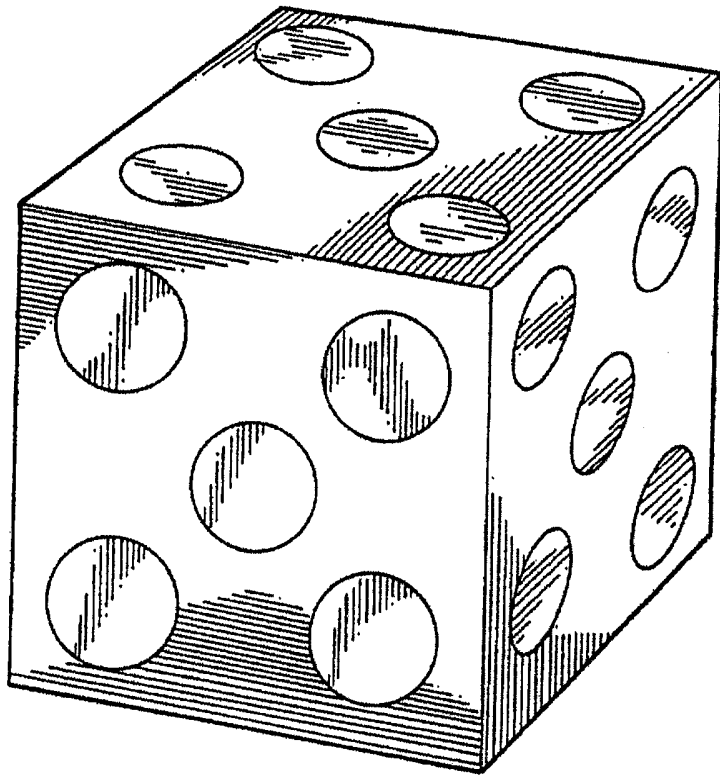
Obr. 12A



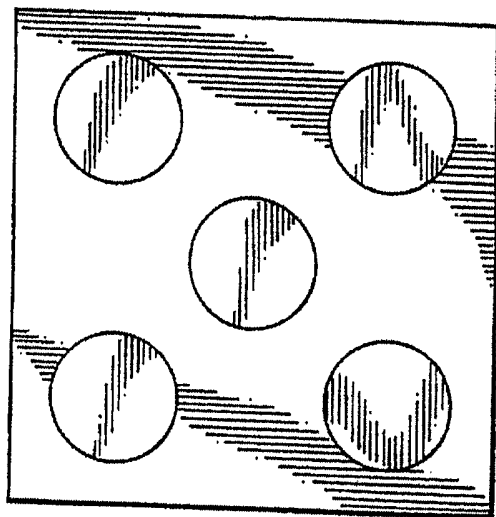
Obr. 12B

29.09.03

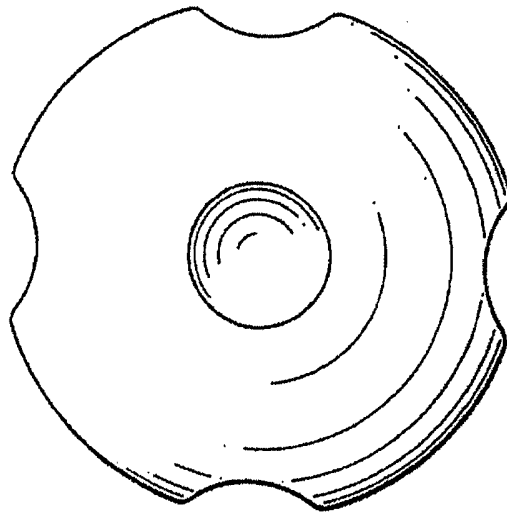
PV2003-192



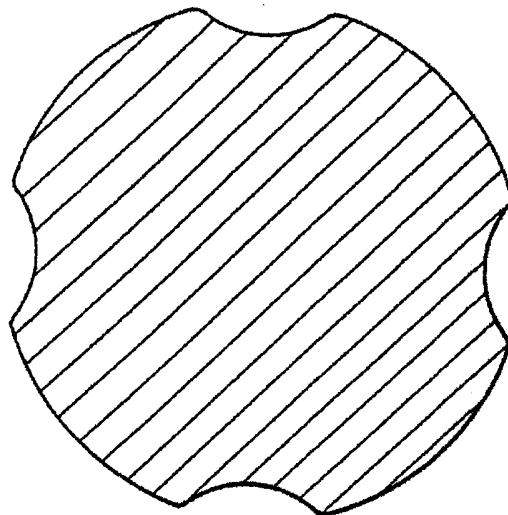
Obr. 13A



Obr. 13B



Obr. 14A



Obr. 14B