

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLového
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2003-139**
 (22) Přihlášeno: **16.07.2001**
 (30) Právo přednosti: **18.07.2000 DE 10034825**
 20.09.2000 DE 10046672
 17.04.2001 DE 10118814
 23.04.2001 DE 10119933
 (40) Zveřejněno: **18.06.2003**
 (Věstník č. 6/2003)
 (47) Uděleno: **23.12.2009**
 (24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **03.02.2010**
 (Věstník č. 5/2010)
 (86) PCT číslo: **PCT/EP2001/008178**
 (87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2002/006199**

(11) Číslo dokumentu:

301 370

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

B01J 23/00 (2006.01)
B01J 23/16 (2006.01)
B01J 23/20 (2006.01)
B01J 23/22 (2006.01)
B01J 23/28 (2006.01)
B01J 27/057 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
C07C 45/33 (2006.01)
C07C 45/35 (2006.01)
C07C 51/215 (2006.01)
C07C 57/04 (2006.01)
C07C 57/05 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

JP 11-285 637; EP 0 962 253; EP 0 608 838; EP 1 090 684.

(73) Majitel patentu:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE

(72) Původce:

Borgmeier Frieder, Mannheim, DE
 Tenten Andreas, Maikammer, DE
 Hibst Hartmut, Schriesheim, DE
 Müller-Engel Klaus Joachim, Stutensee, DE
 Unverricht Signe, Mannheim, DE
 Cox Gerhard, Bad Dürkheim, DE

(74) Zástupce:

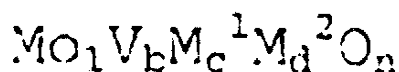
JUDr. Petr Kalenský, Hálkova 2, Praha 2, 12000

(54) Název vynálezu:

**Způsob přípravy kyseliny akrylové heterogenně
 katalyzovanou oxidací propanu v plynné fázi**

(57) Anotace:

Způsob přípravy kyseliny akrylové oxidací propanu přes
 materiál více-kovového oxidu obecného vzorce I se
 specifickým rentgenogramem a použití tohoto materiálu jako
 katalyzátoru pro přípravu kyseliny akrylové.



(I)

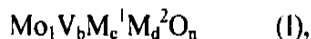
CZ 301370 B6

Způsob přípravy kyseliny akrylové heterogenně katalyzovanou oxidací propanu v plynné fázi

5 **Oblast techniky**

Vynález se týká způsobu přípravy kyseliny akrylové heterogenně katalyzovanou oxidací propanu v plynné fázi molekulovým kyslíkem při zvýšených teplotách přes alespoň jeden materiál více-

10



ve kterém

- 15 M^1 představuje Te a/nebo Sb,
 M^2 představuje alespoň jeden z prvků ze skupiny zahrnující Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si a In,
 b je v rozsahu 0,01 až 1,
 c je v rozsahu > 0 až 1, výhodně v rozsahu 0,01 až 1,
 20 d je v rozsahu > 0 až 1, výhodně v rozsahu 0,01 až 1 a
 n je číslo, které je určeno valencí a frekvencí prvků jiných než kyslík v obecném vzorci I,

jehož rentgenogram má odrazy h, i a k, jejichž maxima jsou v difrakčních úhlech (2θ) $22,2 \pm 0,4^\circ$ (h), $27,3 \pm 0,4^\circ$ (i) a $28,2 \pm 0,4^\circ$ (k),

25

- přičemž odraz h je nejintenzivnější odraz v rentgenogramu a má poloviční šířku ne více než $0,5^\circ$,
- intenzita P_i odrazu i a intenzity P_k odrazu k splňující vztah $0,65 \leq R \leq 0,85$, kde R je poměr

30

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

a

35

- poloviční šířka jak odrazu i, tak odrazu k, je $\leq 1^\circ$.

Dosavadní stav techniky

40

Materiály více-kovového oxidu, které mají stechiometrii odpovídající obecnému vzorci I jsou známy (srov. například EP-A 608838, EP-A 529853, JP-A 7-232071, JP-A 10-57813, JP-A 2000-37623, JP-A 10-36311, WO 00/29105, Proceedings ISO'99, Rimini (Italy), 10-11. září 1999, G. Centi a S. Perathoner Ed., SCI Pub. 1999, EP-A 767164, Catalysis Today 49 (1999), strany 141-153, EP-A 962253, Applied Catalysis A: General 194 až 195 (2000), strany 479 až 485, JP-A 11/169716, EP-A 895809, DE-A 19835247, DE-A 10029338, JP-A 8-57319, JP-A 10-28862, JP-A 11-43314, JP-A 11-57479, WO 00/29106, JP-A 10-330343, JP-A 11-285637, JP-A 10-310539, JP-A 11-42434, JP-A 11-343261, JP-A 11-343262, WO 99/03825, JP-A 7-53448, JP-A 2000-51693, JP-A 11-263745 a předchozí přihlášky DE-A 10046672 a DE-A 10118814).

50

Ve výše uvedeném dosavadním stavu techniky jsou materiály více-kovového oxidu, které mají stechiometrii obecného vzorce I, doporučované primárně jako katalyzátory pro heterogenně kataly-

lyzovanou oxidací a/nebo amoxidací nasycených uhlovodíků v plynné fázi na α,β -ethylenicky nenasycené karboxylové kyseliny a/nebo jejich nitrily (např. propan $\rightarrow$ kyselina akrylová).

Vyhodnocený dosavadní stav techniky také popisuje, že materiály více-kovového oxidu, které mají stechiometrii obecného vzorce I se vyskytují ve formě dvou krystalických fází, které se od sebe liší a často se označují jako i-fáze a k-fáze (srov. například JP-A 11-43314, DE-A 10046672 a DE-A 10118814). Pouze poslední výzkumy vedly ke zjištění, že rentgenogram těchto dvou fází má odraz nejsilnější intenzity na pozici maxima $2\theta = 22,2 \pm 0,4^\circ$. Dále, rentgenogram i-fáze, narozdíl od k-fáze, obsahuje odraz s pozicí maxima $2\theta = 27,3 \pm 0,4^\circ$, zatímco rentgenogram k-fáze, narozdíl od i-fáze, obsahuje odraz s pozicí maxima $2\theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$. Obě fáze mají navíc odraz s pozicí maxima $2\theta = 28,2 \pm 0,4^\circ$.

Podle WO 00/29106 a WO 00/29105 jsou materiály více-kovového oxidu se stechiometrií obecného vzorce I vhodné jako katalyzátory pro heterogenně katalyzovanou oxidaci plynné fáze, když mají v podstatě amorfni strukturu, která vytváří rentgenogram ve formě velmi širokých odrazů.

Oproti tomu EP-A 529853 a EP-A 608838, pokud je to nezbytné, jak pro použití jako katalyzátory pro heterogenně katalyzovanou oxidaci propanu v plynné fázi na kyselinu akrylovou, tak pro použití jako katalyzátory pro heterogenně katalyzovanou oxidaci propanu v plynné fázi na akrylonitril, pro materiály více-kovového oxidu se stechiometrií obecného vzorce I, aby měly specifickou krystalickou strukturu, která vytváří rentgenogram ve formě velmi úzkých odrazů, mezi kterými odraz na 2θ pozici maxima $50,0 \pm 0,3^\circ$ je strukturálně charakteristické hlavní difrakční maximum. Podle EP-A 529853 a EP-A 608838 jsou další strukturálně charakteristické hlavní difrakční maxima odrazy na 2θ pozicích maxim $22,1 \pm 0,3^\circ$, $28,2 \pm 0,3^\circ$, $36,2 \pm 0,3^\circ$ a $45,2 \pm 0,3^\circ$.

Narozdíl od EP-A 529853 a EP-A 608838, JP-A 11-169716 podobně vyžaduje specifickou krystalovou strukturu materiálů více-kovového oxidu, která se podobně objevuje ve formě velmi úzkých odrazů v rentgenogramu, aby byly materiály více-kovového oxidu relevantního složení schopny uvedení do odpovídajícího použití, ale navíc k odrazům vyžadovaným v EP-A 529853 a v EP-A 608838, JP-A 11-169716 také zvažuje jako podstatnou přítomnost odrazů, které mají 2θ pozice maxima při $9,0 \pm 0,3^\circ$, $27,3 \pm 0,3^\circ$, $29,2 \pm 0,3^\circ$ a $35,4 \pm 0,3^\circ$ v rentgenogramu. JP-A 11-169716 zvažuje především současnou přítomnost dvou odrazů se 2θ pozicemi maxima na $28,2 \pm 0,3^\circ$ a $27,3 \pm 0,3^\circ$ s vyváženou intenzitou jak je potřeba pro uspokojivé provedení amoxidace katalyzátorem, přičemž dostatečná konverze propanu je přisuzována zejména odrazu, který má 2θ pozici maxima na $27,3 \pm 0,3^\circ$ a dostatečná selektivita tvorby akrylonitrilu je přisuzována zejména odrazu, který má 2θ pozici maxima na $28,2 \pm 0,3^\circ$.

V publikaci Ammoxidation of propane over Mo-V-Nb-Te mixed oxide catalysts from Spillover and Migration of Surface on Catalysts, vydané Can Li a Quin Xin, Elsevier Science B. V. (1997), strana 473 a následující, původci JP-A 11-169716 dále popisují, že podle jejich teoretického názoru reprezentuje každý ze dvou výše uvedených odrazů krystalickou fázi. Materiál více-kovového oxidu se považuje za ideální jako katalyzátor v přesně vyvážené směsi dvou fází, přičemž jedna fáze je zodpovědná výlučně za aktivaci propanu a druhá fáze je zodpovědná za selektivní převedení propanu aktivovaného prostřednictvím aktivační fáze na akrylonitril.

DE-A 19835247 podporuje výše uvedený pohled v tom, že tvrdí, že intenzity rentgenových odrazů se 2θ pozicemi maxima na $27,3 \pm 0,3^\circ$ a $28,2 \pm 0,3^\circ$ musí být v rozmezí specifických poměrů pro rozumnou výkonnost katalyzátoru v amoxidaci propanu na akrylonitril.

EP-A 895809, který je členem patentové rodiny DE-A 19835247, popisuje materiály více-kovového oxidu, které mají stechiometrii odpovídající obecnému vzorci I a které jsou získatelné procesy, které jsou také popsány v DE-A 19835247, jako katalyzátory také vhodné pro heterogenně

katalyzovanou oxidací propanu v plynné fázi na kyselinu akrylovou. Rentgenogram katalyzátoru z příkladu 2 v EP-A 895809 má znaky podle nároků této specifikace.

Pro porovnání JP-A 7-232071 popisuje, že v podstatě pouze materiály více-kovového oxidu, které mají stechiometrii obecného vzorce I a jsou přítomné pouze ve fázi reprezentované odrazem s 2θ pozicí maxima při $27,3 \pm 0,3^\circ$, jsou také vhodné jako katalyzátory pro heterogenně katalyzovanou amoxidaci propanu na akrylonitril.

JP-A 8-57319 popisuje, že materiály více-kovového oxidu obsahující Mo a/nebo V mohou být aktivovány zpracováním s kyselinou.

Podle EP-A 1090684, materiály více-kovového oxidu obecného vzorce I vhodné pro katalytickou oxidaci propanu v plynné fázi na kyselinu akrylovou mají odraz na pozici maxima $2\theta = 50,0^\circ$.

Přehled obrázků na výkresech

Obr. 1: rotační sférická pec pro kalcinaci prekursoru katalyzátoru.

Obr. 2: rentgenogram více-kovového oxidu připraveného v prvním porovnávacím příkladě.

Obr. 3: rentgenogram více-kovového oxidu připraveného ve druhém porovnávacím příkladě.

Obr. 4: rentgenogram více-kovového oxidu připraveného v prvním příkladě podle tohoto vynálezu.

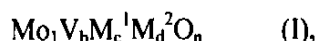
Obr. 5: rentgenogram více-kovového oxidu připraveného ve druhém příkladě podle tohoto vynálezu.

Obr. 6: rentgenogram více-kovového oxidu připraveného ve třetím příkladě podle tohoto vynálezu.

Podstata vynálezu

Předmětem tohoto vynálezu se zřetelem na výše uvedený dosavadní stav techniky je zajistit způsob přípravy kyseliny akrylové heterogenně katalytickou oxidací propanu v plynné fázi s molekulárním kyslíkem při zvýšených teplotách přes materiál více-kovového oxidu, jak je definován v úvodu, obecného vzorce I, který ukazuje, že tyto materiály více-kovového oxidu nemusí být ani amorfni, ani nemusí obsahovat podíly druhé fáze k tomu, aby byl vhodný jako katalyzátory pro heterogenně katalyzovanou oxidaci propanu v plynné fázi molekulárním kyslíkem při zvýšených teplotách na kyselinu akrylovou.

Zjistili jsme, že tohoto cíle je dosaženo způsobem přípravy kyseliny akrylové heterogenně katalyzovanou oxidací propanu v plynné fázi s molekulovým kyslíkem při zvýšených teplotách přes alespoň jeden materiál více-kovového oxidu obecného vzorce I



ve kterém

M^1 představuje Te a/nebo Sb,

M^2 představuje alespoň jeden z prvků ze skupiny zahrnující Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si a In,

b je v rozsahu 0,01 až 1,

c je v rozsahu > 0 až 1, výhodně v rozsahu 0,01 až 1,

5 d je v rozsahu > 0 až 1, výhodně v rozsahu 0,01 až 1 a

n je číslo, které je určeno valencí a frekvencí prvků jiných než kyslík v obecném vzorci I,

jehož rentgenogram má odrazy h, i a k, jejichž maxima jsou v difrakčních úhlech (2θ) $22,2 \pm 0,4^\circ$ (h), $27,3 \pm 0,4^\circ$ (i) a $28,2 \pm 0,4^\circ$ (k),

10 -- přičemž odraz h je nejintenzivnější odraz v rentgenogramu a má poloviční šířku ne více než $0,5^\circ$,

– intenzita P_i odrazu i a intenzity P_k odrazu k splňující vztah $0,65 \leq R \leq 0,85$, kde R je poměr intenzit definovaný vzorcem

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

a

20 – poloviční šířka jak odrazu i, tak odrazu k, je $\leq 1^\circ$,

kde alespoň jeden materiál I více-kovového oxidu je takový, jehož rentgenogram nemá žádný odraz s pozicí maxima $2\theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$, tj. jedná se o takový, který neobsahuje žádnou k-fázi.

25 Významnost nepřítomnosti výše uvedeného odrazu jako důkaz nepřítomnosti k-fáze ještě nebyla v přihlášce z dosavadního stavu techniky DE-A 10046672 rozeznána.

30 Velikost koeficientu R byla spíše považována za podstatně jediný indikátor složení fází. Velmi nedávné výsledky výzkumů však ukázaly, že R se může měnit v jistém rozsahu, i když je přítomna pouze i-fáze.

Podle tohoto vynálezu je výhodně $0,67 \leq R \leq 0,75$ a výhodněji R je v rozsahu 0,70 až 0,75 nebo R je 0,72.

35 Překvapivě bylo zjištěno, že materiály více-kovových oxidů obecného vzorce I, které se mají použít podle tohoto vynálezu, mají pro tento způsob vyšší aktivitu a také mají za následek vyšší selektivitu co se týče tvorby kyseliny akrylové.

40 Podle tohoto vynálezu se upřednostňuje použití materiálů více-kovových oxidů obecného vzorce I, ve kterém M^1 je Te. Dále materiály více-kovového oxidu obecného vzorce I, které jsou výhodné pro nový proces jsou ty, ve kterých M^2 je Nb, Ta, W a/nebo Ti. M_2 je výhodně Nb. Stechiometrický koeficient b aktivních materiálů více-kovového oxidu obecného vzorce I, které se mají použít podle tohoto vynálezu, je výhodně v rozsahu 0,1 až 0,6. Podle toho je upřednostňovaný rozsah stochiometrického koeficientu c v rozmezí 0,01 až 1 nebo v rozmezí 0,05 až 0,4, a výhodné hodnoty d jsou v rozmezí 0,01 až 1 nebo v rozmezí 0,1 až 0,6. Zvláště výhodné materiály více-kovových oxidů obecného vzorce I, které se mají použít podle tohoto vynálezu, jsou ty, ve kterých stochiometrické koeficienty b, c a d jsou současně ve výše uvedených rozmezích. Další vhodné stochiometrie podle tohoto vynálezu jsou stochiometrie popsány v publikacích z dosavadního výše uvedeného stavu techniky, zejména v JP-A 7-53448.

50 Konkrétní způsob přípravy materiálů více-kovového oxidu obecného vzorce I, které se mají používat podle tohoto vynálezu, je popsán například v JP-A 11-43314 a přihlášce z dosavadního

stavu techniky DE-A 10118814, ve které jsou relevantní materiály více-kovových oxidů obecného vzorce I doporučovány jako katalyzátory pro heterogenně katalyzovanou oxidační dehydrogenaci ethanu na ethylen a jako katalyzátory pro heterogenně katalyzovanou oxidaci propanu v plynné fázi na kyselinu akrylovou.

5

Způsobem, který je sám o sobě znám a který je popsán ve většině uvedených publikací z dosavadního stavu techniky (např. také popsáný v přihlášce z dosavadního stavu techniky DE-A 10033121), se tudíž nejdříve vyrobí materiál více-kovového oxidu se stechiometrií obecného vzorce I, který je směsí i-fáze a jiných fází (např. k-fáze). V této směsi může být poměr i-fáze pak zvýšen, například odstraněním zbylých fází, například k-fáze, pod mikroskopem nebo promytím materiálu více-kovového oxidu vhodnými kapalinami. Vhodné kapaliny tohoto typu jsou například vodné roztoky organických kyselin, (například kyselina šťavelová, kyselina mravenčí, kyselina octová, kyselina citrónová a kyselina vinná), anorganické kyseliny (například kyselina dusičná), alkoholy a vodné roztoky peroxidu vodíku. Dále JP A 7-232071 také popisuje způsob přípravy materiálů obecného vzorce I více-kovového oxidu, které se mají používat podle tohoto vynálezu.

15

Méně systematickým způsobem jsou materiály více-kovového oxidu obecného vzorce I, které se mají používat podle tohoto vynálezu, získatelné způsobem přípravy zveřejněným v DE-A 19835247. Podle něj je velmi dokonalá, přednostně rozmělněná suchá směs vyrobena z vhodných zdrojů jejích elementárních složek a uvedená suchá směs je tepelně zpracována při teplotě 350 až 700 °C nebo v rozmezí 400 až 650 °C nebo v rozmezí teplot 400 až 600 °C. Tepelné zpracování může být v principu provedeno v oxidující, redukující nebo inertní atmosféře. Vhodná oxidující atmosféra je například vzduch, vzduch obohacený molekulárním kyslíkem, nebo vzduch ochuzený o kyslík. Tepelné zpracování se přednostně provádí v inertní atmosféře, např. pod molekulárním dusíkem a/nebo inertním plynem. Tepelné zpracování se obvykle provádí při atmosférickém tlaku (101,325 kPa) (1 atm). Tepelné zpracování může být samozřejmě také provedeno za sníženého tlaku nebo přetlaku.

20

25

Pokud se tepelné zpracování provádí pod plynou atmosférou, může se jednat buďto o stacionární nebo o proudící. Celkem může tepelné zpracování trvat až 24 hodin nebo více.

30

Tepelné zpracování se přednostně provede nejdříve v oxidující (kyslík obsahující) atmosféře (např. ve vzduchu) při 150 až 400 °C nebo v rozmezí 250 až 350 °C. Poté tepelné zpracování výhodně pokračuje v inertním plynu v rozmezí teplot 350 až 700 °C nebo v rozmezí 400 až 650 °C nebo v rozmezí 400 až 600 °C. Tepelné zpracování může samozřejmě být také provedeno takovým způsobem, že se výchozí materiál katalyzátoru před jeho tepelným zpracováním nejdříve zformuje do tablet (v případě potřeby poté, co se z něj vytvoří prášek a v případě potřeby s přidáním hmotnostního podílu 0,5 až 20 rozmělněného grafitu) a pak se podrobí tepelnému zpracování a následně se převede na drť.

35

40

Důkladné promíchání počátečních sloučenin při přípravě materiálů více-kovového oxidu obecného vzorce I, který se má použít podle tohoto vynálezu, může být provedeno v suché nebo mokré formě.

45

Pokud se uskuteční v suché formě, použijí se výchozí sloučeniny výhodně ve formě rozmělněných prášků a podrobí se kalcinaci (tepelnému zpracování) po smísení, a v případě potřeby lisování.

50

Přednostně se však dokonalé promíchávání uskutečňuje v mokré formě. Výchozí sloučeniny se obvykle spolu smíchávají ve formě vodného roztoku a/nebo suspenze. Vodný roztok se pak vysuší a kalcinuje po vysušení. Vodný roztok materiálu je výhodně vodný roztok nebo vodná suspenze. Proces sušení se přednostně provádí okamžitě po přípravě vodné směsi sušením rozprašováním (výstupní teploty jsou zpravidla v rozmezí 100 až 150 °C; rozprašování lze provádět souběž-

ným nebo protiproudým způsobem), který vyžaduje zvláště dokonale suchou směs, zejména když vodný roztok materiálu, který se má rozprašováním vysušit, je vodný roztok nebo suspenze.

- 5 Vhodné zdroje elementárních složek pro provádění výše popsaného způsobu pro přípravu materiálů více-kovových oxidů obecného vzorce I, které se mají použít podle tohoto vynálezu, jsou všechny ty, které jsou schopné tvorby oxidů a/nebo hydroxidů po zahřátí (v případě potřeby ve vzduchu). Samozřejmě mohou být použity oxidy a/nebo hydroxidy elementárních složek samy o sobě doprovodem nebo výlučně jako tyto výchozí sloučeniny.
- 10 Zdroje prvku Mo, které jsou vhodné podle tohoto vynálezu jsou například, oxidy molybdenu, jako například oxid molybdenový, molybdenany, jako například tetrahydrát heptamolybdenanu amonného a halogenidy molybdenu, jako například chlorid molybdenu.
- 15 Vhodné výchozí sloučeniny prvku V, které se mají průvodně použít podle tohoto vynálezu jsou například vanadyl acetylacetonát, vanadičnany, jako například metavanadičnan amonný, oxidy vanadu, jako například oxid vanadičný (V_2O_5), halogenidy vanadu, jako například chlorid vanadičitý (VCl_4), a oxyhalogenidy vanadia, jako například $VOCl_3$. Další výchozí sloučeniny vanadia, které lze doprovodem použít jsou ty, které obsahují vanad ve oxidačním stavu +4.
- 20 Podle tohoto vynálezu jsou vhodné zdroje prvku tellur oxidy telluru, jako například oxid teluritý, kovový tellur, halogenidy telluru, jako například $TeCl_2$ a také kyseliny tellurové, jako například kyselina orthotelurová H_6TeO_6 .
- 25 Výhodné výchozí sloučeniny antimonu jsou halogenidy antimonu, jako například $SbCl_3$, oxidy antimonu, jako například oxid antimonitý (Sb_2O_3), kyseliny antimonické, jako například $HSb(OH)_6$, a také soli oxidu antimonitého, jako například sulfát oxidu antimonitého $(SbO)_2SO_4$.
- 30 Zdroje niobu vhodné podle tohoto vynálezu jsou například oxidy niobu, jako například oxid niobitý (Nb_2O_5), oxyhalogenidy niobu, jako například $NbOCl_3$, halogenidy niobu, jako například $NbCl_5$, a také komplexní sloučeniny niobu a organických karboxylových kyselin a/nebo dikarboxylových kyselin, např. oxalátů a alkoholátů. Roztoky obsahující Nb použité v EP-A 895 809 jsou samozřejmě také vhodné jako zdroj niobu.
- 35 Co se týče všech ostatních možných prvků M^2 , jejich halogenidy, nitráty, formiáty, oxaláty, acetyáty, karbonáty a/nebo hydroxidy, jsou výchozí sloučeniny, které jsou zejména vhodné podle tohoto vynálezu. Vhodné výchozí sloučeniny jsou také často jejich oxosloučeniny, jako například wolframany nebo kyseliny od nich odvozené. Často se také jako výchozí sloučeniny používají amonné soli.
- 40 Další vhodné výchozí sloučeniny pro přípravu nových materiálů I více-kovových oxidů jsou polyaniony Andersonova typu, jak je popsáno např. v publikaci Polyhedron 6, č. 2 (1987), 213–218. Další vhodný zdroj literatury pro polyaniony Andersonova typu je Kinetics and Catalysis 40, č. 3 (1999), 401 až 404.
- 45 Další vhodné polyaniony jako výchozí sloučeniny jsou např. Dawsonova nebo Kegginaova typu. Výchozí sloučeniny, které se přednostně používají podle tohoto vynálezu jsou ty, které se převedou na své oxidy při zvýšených teplotách, buďto za přítomnosti nebo za nepřítomnosti kyslíku, eventuálně s uvolňováním plynných sloučenin.
- 50 Materiály více-kovových oxidů obecného vzorce I, které jsou získatelné jak bylo popsáno a které se mají používat podle tohoto vynálezu, mohou být použity jako takové (např. jako prášek nebo po vytvoření tablet z prášku (často s přidáním podílu 0,5 až 2 % hmotn. rozmělněného grafitu)) a následně přeměně na drť nebo ve formě výlisků pro nový proces. Vrstva katalyzátoru může být pevná vrstva, pohyblivá vrstva nebo fluidní vrstva.

Tvarování výlisků může být provedeno například nanesením na nosič, jak je popsáno v přihlášce z dosavadního stavu techniky DE-A 10051419.

5 Nosiče na použití pro materiály I více-kovových oxidů podle tohoto vynálezu jsou přednostně chemicky inertní, tj. v podstatě se neúčastní průběhu katalytické oxidace propanu v plynné fázi na kyselinu akrylovou, která je katalyzována aktivními materiály více-kovového oxidu, které se mají použít podle tohoto vynálezu.

10 Podle tohoto vynálezu jsou zejména vhodné materiály pro nosiče oxid hlinitý, oxid křemičitý, křemičitany, jako například hlinka, kaolin, steatit, pemza, křemičitan hlinitý a křemičitan hořečnatý, karbid křemíku, oxid zirkoničitý a oxid thoričitý.

15 Povrch nosiče může být buďto hladký, nebo hrubý. Povrch nosiče je výhodně hrubý, protože výrazná hrubost povrchu má obecně za následek větší adhezni sílu aplikované vrstvy aktivního materiálu.

Často je hrubost povrchu Rz nosiče v rozmezí 5 až 200 μm , často v rozmezí 20 až 100 μm (stanoveno podle DIN 4768, list 1, použitím testovacího zařízení Hommel pro měření parametrů povrchu DIN-ISO, Hommelwerke, Německo).

20 Dále může být materiál nosiče porézní nebo neporézní. Materiál nosiče je výhodně neporézní (celkový objem pórů $< 1\%$ objemu, založeném na objemu nosiče).

25 Tloušťka vrstvy aktivního materiálu oxidu přítomného na nových potažených katalyzátorech je obvykle v rozmezí 10 až 1000 μm . Může však také být v rozmezí 50 až 700 μm , v rozmezí 100 až 600 μm nebo v rozmezí 150 až 400 μm . Další možné tloušťky vrstev jsou v rozmezí 10 až 500 μm , v rozmezí 100 až 500 μm nebo v rozmezí 150 až 300 μm .

30 V podstatě jsou pro nový proces vhodné libovolné požadované geometrie nosičů. Jejich nejdelší rozměr je zpravidla stanoven v rozmezí 1 až 10 mm. Přednostně se však jako nosiče používají koule nebo válce, zejména duté válce. Výhodné průměry pro sférické nosiče jsou 1,5 až 4 mm. Pokud jsou jako nosiče použity válce, jejich délka je přednostně 2 až 10 mm a jejich vnější průměr přednostně 4 až 10 mm. V případě kruhů, je tloušťka stěny dále obvykle v rozmezí 1 až 4 mm. Vhodné kruhové nosiče podle tohoto vynálezu mohou také mít délku v rozmezí 3 až 6 mm, vnější průměr 4 až 8 mm a tloušťku stěny v rozmezí 1 až 2 mm. Geometrie nosného prstenu 7 mm x 3 mm x 4 mm nebo 5 mm x 3 mm x 2 mm (vnější průměr x délka x vnitřní průměr) je však také možný.

40 Příprava potažených katalyzátorů, které se mají používat podle tohoto vynálezu, může být provedena velmi jednoduše předlisováním materiálů oxidu, které se mají použít podle tohoto vynálezu a které mají obecný vzorec I, jejich převedením do rozmělněné formy a nakonec jejich nanesením na povrch nosiče pomocí kapalného pojiva. Za tímto účelem se povrch nosiče velmi jednoduše navlhčí kapalným pojivem a způsobí se přilnutí vrstvy aktivního materiálu na navlhčený povrch dotykem s rozmělněným aktivním materiálem oxidu obecného vzorce I. Nakonec se 45 pokrytý nosič vysuší. Tento proces se může samozřejmě opakovat periodicky pro získání větší tloušťky vrstvy. V tom případě se obalené těleso stane novým nosičem, atd.

Jemnost katalyticky aktivního materiálu oxidu obecného vzorce I, který se má aplikovat na povrch nosiče, je samozřejmě přizpůsobena požadované tloušťce povlaku. Pro rozsah tloušťky povlaku 100 až 500 μm , jsou vhodné prášky aktivního materiálu např. takové, ve kterých alespoň 50 500 z celkového počtu částeczek prášku projde sítím s velikostí ok 1 až 20 μm , jejichž číselný podíl částic, které mají nejdelší rozměr nad 50 μm , je menší než 10%. Zpravidla rozložení nejdelších rozměrů částeczek prášku odpovídá Gausovému rozložení následkem přípravy. Často je rozložení velikosti částeczek následující:

D (μm)	1	1.5	2	3	4	6	8	12	16	24	32
x	80,5	76,3	67,1	53,4	41,6	31,7	23	13,1	10,8	7,7	4
y	19,5	23,7	32,9	46,6	58,4	68,3	77	86,9	89,2	92,3	96

D (μm)	48	64	96	128
x	2,1	2	0	0
y	97,9	98	100	100

Kde:

5

D = průměr částice,

x = procentní podíl částic, jejichž průměr je $\geq D$ a

y = procentní podíl částic, jejichž průměr je $< D$.

- 10 Aby bylo možné provádět popsany proces nanášení povlaku v průmyslovém měřítku, je například účelné používat princip popsany v DE-A 2909671 a princip popsany v DE-A 10051419, tj. nosiče, které se mají opatřit vrstvou, se zpočátku vpraví do přednostně nakloněné (úhel náklonu je zpravidla $\geq 0^\circ$ a $\leq 90^\circ$, obecně $\geq 30^\circ$ a $\leq 90^\circ$; úhel naklonění je úhel centrální osy otáčející se nádoby vzhledem k horizontále) otáčející se nádobě (například otáčející se mísa nebo nanášecí buben). Otáčející se nádoba dopravuje nosiče, které jsou například sférické nebo válcové, pod
- 15 dvě dávkovací zařízení uspořádaná od sebe v určité vzdálenosti. První ze dvou dávkovacích zařízení výhodně odpovídá trysce (např. rozprašovací trysce poháněné pomocí stlačeného vzduchu), kterou jsou nosiče převalující se v otáčející se míse postříkovány kapalným pojivem a řízeně navlhčovány. Druhé dávkovací zařízení je umístěno vně rozprašovacího kužele vstřikujícího
- 20 kapalného pojivo a slouží k dodávání rozmělněného oxidového aktivního materiálu (například prostřednictvím vibračního dopravníku nebo šroubu s práškem). Řízeně navlhčené nosičové koule nabírají dodávaný prášek aktivního materiálu, který je otáčivým pohybem slisován do souvislého povlaku na vnějším povrchu nosiče, který je např. válcový nebo sférický.

- 25 V případě potřeby nosič takto opatřený základním povlakem prochází rozprašovacími tryskami znovu během následného otáčení a je jimi řízeně navlhčen, aby byl schopen nabrat další povlak rozmělněného oxidového aktivního materiálu během dalšího pohybu, atd. (sušení meziproductu není zpravidla nutné). Rozmělněný oxidový aktivní materiál a kapalné pojivo jsou obecně přiváděny spojitě a současně.

30

Odstranění kapalného pojiva může být provedeno po dokončení nanášení povlaku, např. působením horkých plynů, jako například N_2 nebo vzduchu. Je pozoruhodné, že popsany proces nanášení povlaku má za následek zcela dostatečnou adhezi po sobě jdoucích povlaků na sobě i základního povlaku k povrchu nosiče.

35

Důležité pro výše popsany způsob nanášení povlaku je to, že navlhčování povrchu nosiče, který se má opatřit povlakem, se provádí řízeně. Stručně řečeno to znamená, že povrch nosiče je výhodně navlhčen takovým způsobem, aby adsorboval kapalné pojivo, ale žádná kapalná fáze jako taková nebyla viditelná na povrchu nosiče. Je-li povrch nosiče příliš vlhký, pak se rozmělněný katalyticky aktivní materiál oxidu shlukuje do samostatných shluků místo toho, aby byl adsorbován na povrch. Podrobnosti o těchto souvislostech lze najít v DE-A 2909671 a DE-A 10051419.

40

Výše uvedené konečné odstranění použitého kapalného pojiva se může provádět řízeně, například odpařováním a/nebo sublimací. V nejjednodušším případě to může být provedeno působením horkých plynů odpovídající teploty (často 50 až 300 °C, často 150 °C). Je však možné provést pouze předběžné sušení působením horkých plynů. Pak lze provést konečné sušení, například v sušárně libovolného vhodného typu (například pásová sušárna) nebo v reaktoru. Působící teplota by neměla být vyšší než teplota kalcinace použitá k přípravě oxidového aktivního materiálu. Samozřejmě sušení může být také provedeno výlučně v sušárně.

Bez ohledu na typ a geometrii nosiče může být následně použito jako pojivo pro proces nanášení povlaku: voda, jednosytné alkoholy, jako například ethanol, methanol, propanol a butanol, více-sytné alkoholy, jako například ethylenglykol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol nebo glycerol, jedno-sytné nebo vícesytné organické karboxylové kyseliny, jako například kyselina propionová, kyselina oxalová, kyselina malonová, kyselina glutarová nebo kyselina maleinová, aminoalkoholy, jako například ethanolamin nebo diethanolamin a monofunkční nebo polyfunkční organické amidy, jako například formamid. Další výhodná pojiva jsou roztoky skládající se z 20 až 90 % hmotn. vody a 10 až 80 % hmotn. organické sloučeniny, která je rozpuštěná ve vodě, a jejíž teplota varu nebo sublimační teplota při atmosférickém tlaku (101,325 kPa) (1 atm) je > 100 °C, výhodně > 150 °C. Výhodně je organická sloučenina zvolena z výše uvedeného seznamu možných organických pojiv. Organický obsah výše uvedených vodných pojivých roztoků je přednostně 10 až 50, zvláště výhodně 20 až 30 % hmotn. Další vhodné organické složky jsou monosacharidy a oligosacharidy, jako například glukóza, fruktóza, sacharóza nebo laktóza, a polyethylen-oxidy a polyakryláty.

Důležité je, že příprava potažených katalyzátorů vhodných podle tohoto vynálezu může být provedena nikoli pouze aplikací připravených, jemně drcených aktivních materiálů oxidů obecného vzorce I na navlhčený povrch nosiče.

Místo aktivního materiálu oxidu lze spíše aplikovat jeho rozmělněný materiál prekurzoru na zvlhčený povrch nosiče (použitím stejného procesu nanášení povlaku a pojiva) a kalcinace může být provedena po vysušení potaženého nosiče.

Vhodný rozmělněný materiál prekurzoru tohoto typu je např. takový materiál, který je získatelný nejdříve vyrobením velmi velice dokonalé, přednostně rozmělněné, suché směsi ze zdrojů elementárních složek požadovaného materiálu aktivního oxidu obecného vzorce I (například sušením v rozprašovací sušárně vodné suspenze nebo roztoku zdrojů) a podrobení této rozmělněné suché směsi (v případě potřeby po vytvoření tablet přidáním 0,5 až 2 % hmotn. rozmělněného grafitu) tepelnému zpracování při teplotě 150 až 350 °C, přednostně 250 až 350 °C, v oxidující (kyslík obsahující) atmosféře (např. ve vzduchu) po několik hodin a nakonec podrobení, v případě potřeby, drcení.

Po potažení nosičů prekurzorovým materiálem se pak přednostně provede kalcinace v atmosféře inertního plynu (veškeré jiné atmosféry jsou také vhodné) při teplotě 360 až 700 °C nebo 400 až 650 °C nebo 400 až 600 °C.

Tvarování materiálů více-kovových oxidů obecného vzorce I, které mohou být použity podle tohoto vynálezu se může samozřejmě také provádět extruzí a/nebo tabletováním jak rozmělněného materiálu více-kovového oxidu obecného vzorce I, tak rozmělněného materiálu prekurzoru materiálu více-kovového oxidu obecného vzorce I.

Vhodné geometrie jsou koule, plné válce a duté válce (kruhy). Nejdelší rozměr výše uvedených geometrií je zpravidla 1 až 10 mm. Co se týče válců, jejich délka je přednostně 2 až 10 mm a jejich externí průměr přednostně 4 až 10 mm. Co se týče kruhů, tloušťka stěny je dále obvykle 1 až 4 mm. Kruhové nepodporované katalyzátory vhodné podle tohoto vynálezu mohou mít také délku 3 až 6 mm, vnější průměr 4 až 8 mm a tloušťku stěny 1 až 2 mm. Nepodporovaný katalyzá-

tor v kruhové formě může však mít také geometrii 7 mm x 3 mm x 4 mm nebo 5 mm x 3 mm x 2 mm (vnější průměr x délka x vnitřní průměr).

5 Pro tento způsob jsou vhodné geometrie aktivních materiálů více-kovového oxidu obecného vzorce I, které se mají použít samozřejmě také všechny geometrie z DE-A 10101695.

Podle tohoto vynálezu je důležité, aby materiály více-kovových oxidů, které se mají použít podle tohoto vynálezu, měly rentgenogram (v tomto dokumentu vždy založený na CuK_α záření), který má odrazy h, i a k, jejichž maxima jsou v difrakčních úhlech (2θ) $22,2 \pm 0,4^\circ$ (h), $27,3 \pm 0,4^\circ$ (i) 10 a $28,2 \pm 0,4^\circ$ (k),

– odraz h je nejintenzivnější odraz v rentgenogramu a má poloviční šířku ne více než $0,5^\circ$,

– intenzita P_i odrazu i a intenzita P_k odrazu k splňující vztah $0,65 \leq R \leq 0,85$, kde R je poměr 15 intenzit definovaný vzorcem

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

a

20

– poloviční šířka odrazu i a poloviční šířka odrazu k jsou $\leq 1^\circ$.

Současně by rentgenogram neměl mít žádný odraz s pozicí maxima $2\theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$.

25 V tomto dokumentu je definice intenzity odrazu v rentgenogramu založena na definici popsané v DE-A 19835247 a definici popsané v DE-A 10051419 a DE-A 10046672.

To znamená, že pokud A^1 je maximum odrazu l a B^1 je nejbližší zřetelné minimum (minima s odrazovými rameny se neberou v úvahu) vlevo od maxima A^1 , na přímce rentgenogramu při pohledu podél osy intenzity kolmo na osu 2θ , a odpovídajícím způsobem je B^2 nejbližší výrazné minimum napravo od maxima A^1 a C^1 je bod, ve kterém přímka vedoucí z maxima A^1 kolmá na osu 2θ protíná přímku spojující body B^1 a B^2 , pak intenzita odrazu l je délka lineárního úseku A^1C^1 , který prochází od maxima A^1 do bodu C^1 . Výraz minimum označuje bod, ve kterém se 30 náklon tečny ke křivce v základní oblasti odrazu l mění ze záporné hodnoty na kladnou hodnotu nebo bod, ve kterém se náklon blíží nule, souřadnice osy 2θ a osy intenzity se používají k určení 35 náklonu.

V tomto dokumentu je poloviční šířka, odpovídajícím způsobem, délka lineárního úseku mezi těmito uvedenými dvěma průsečíky H^1 a H^2 pokud je přímka rovnoběžná s osou 2θ vedena uprostřed lineárního úseku A^1C^1 , kde H^1 a H^2 jsou v uvedeném pořadí první průsečík této rovnoběžky 40 s výše definovanou přímkou, rentgenogramu nalevo a napravo od A^1 .

Vzorový způsob pro určení poloviční šířky a intenzity je také známa z obrázku 6 dokumentu DE-A 10046672. 45

Kromě odrazů h, i a k, rentgenogram výhodných materiálů více-kovového oxidu obecného vzorce I, které se mají použít podle tohoto vynálezu, také zpravidla obsahuje další odrazy, jejichž maxima jsou na následujících difrakčních úhlech (2θ):

50 $9,0 \pm 0,4^\circ$ (l),
 $6,7 \pm 0,4^\circ$ (o) a
 $7,9 \pm 0,4^\circ$ (p).

Je výhodné, pokud rentgenogram katalyticky aktivních materiálů oxidů obecného vzorce I navíc obsahuje odraz, jehož maxima jsou v následujícím difrakčním úhlu (2θ):

45,2 $\pm$ 0,4° (q).

5

Často rentgenogram aktivního materiálů více-kovového oxidu I také obsahuje odrazy 29,2 $\pm$ 0,4° (m) a 35,4 $\pm$ 0,4° (n).

10

Pokud je intenzita 100 přiřazena odrazu h, je výhodné podle tohoto vynálezu když odrazy i, l, m, n, o, p a q mají následující intenzity na stejné stupnici intenzit:

i: 5 až 95, často 5 až 80, v některých případech 10 až 60;

l: 1 až 30;

m: 1 až 40;

15

n: 1 až 40;

o: 1 až 30;

p: 1 až 30 a

q: 5 až 60.

20

Pokud rentgenogram obsahuje kterýkoli z výše uvedených dalších odrazů, jeho poloviční šířka je zpravidla $\leq 1^\circ$.

25

Veškerá data v tomto dokumentu, která jsou založena na rentgenogramu se týkají rentgenogramu vytvořeného pomocí záření Cu-K α (Siemens difraktometru Theta-Theta D-5000, napětí elektronky: 40 kV, proud elektronky: 40 mA, otvor V20 (proměnný), kolimátor V20 (proměnný), sekundární monochromátor (0,1 mm), otvor detektoru (0,6 mm), měřící rozsah (2θ): 0,02°, doba měření kroku: 2,4 s, detektor: scintilační počítač).

30

Specifická oblast povrchu materiálů více-kovových oxidů obecného vzorce I, který se má použít podle tohoto vynálezu, je často 1 až 30 m²/g (plocha povrchu BET, dusík).

35

Jinak může být tento způsob prováděn stejně jako způsoby popsané v EP-A 608838, WO 00/29106 a JP A 10-36311. Jako zdroj požadovaného molekulárního kyslíku může být použit například vzduch, vzduch obohacený kyslíkem nebo ochuzený o kyslík nebo čistý kyslík.

40

Nový způsob je výhodný zejména když počáteční směs reakčního plynu neobsahuje žádný inertní plyn, zejména žádné helium, jako inertní plynné ředidlo. Jinak počáteční směs reakčního plynu může samozřejmě obsahovat inertní plynná ředidla, např. N₂, CO a CO₂, navíc kromě propanu a molekulárního kyslíku. Pára jako složka směsi reakčního plynu je podle tohoto vynálezu výhodná.

45

To znamená, že výchozí sloučenina reakčního plynu, která má být zavedena na nový aktivní materiál více-kovového oxidu při teplotách reakce např. 200 až 550 °C nebo 230 až 480 °C nebo 300 až 440 °C může mít například následující složení:

1 až 15, přednostně 1 až 7 % objemových propanu,

44 až 99 % objemových vzduchu a 0 až 55 % objemových páry.

50

Upřednostňují se výchozí sloučeniny reakčního plynu obsahující páru.

Jiná možná složení výchozích sloučenin reakčního plynu jsou:

70 až 95 % objemových propanu,

5 až 30 % objemových molekulárního kyslíku a 0 až 25 % objemových páry.

5 Samozřejmě se novým procesem získá výsledná plynná směs, která se neskládá výlučně z kyseliny akrylové. Kromě nepřeměněného propanu spíše výsledná plynná směs obsahuje sekundární složky, jako například propylen, akrolein, CO_2 , CO , H_2O , kyselinu octovou, kyselinu propionovou, atd., od kterých musí být kyselina akrylová oddělena.

10 To může být provedeno způsobem známým z heterogenně katalyzované oxidace propenu v plynné fázi na kyselinu akrylovou.

15 To znamená, že přítomná kyselina akrylová může být vybrána ze směsi výsledných plynů absorpcí vodou nebo absorpcí inertním hydrofóbním organickým rozpouštědlem s vysokým bodem varu (například směs difenyletheru a dipylu, které mohou také obsahovat aditiva, jako například dimethylftalát). Výsledná směs absorbentu a kyseliny akrylové může pak být zpracována způsobem, který je sám o sobě znám jako frakční destilace, extrakce a/nebo krystalizace pro získání čisté kyseliny akrylové. Alternativně může být základní oddělení kyseliny akrylové od směsi

20 plynného produktu také provedeno frakční kondenzací, jak je například popsáno v DE-A 19 924 532.

Výsledný vodný kondenzát kyseliny akrylové pak může být dále vyčištěn, například frakční krystalizací (například suspenzní krystalizací a/nebo vrstvenou krystalizací).

25 Zbytková směs plynu zůstávající během základního oddělování kyseliny akrylové obsahuje zejména nepřeměněný propan. Ten může být oddělen od zbytkové směsi plynu, například frakční destilací za přetlaku a pak znovu použit k nové oxidaci plynné fáze. Je však výhodnější uvést zbytkový plyn do kontaktu (např. jeho průchodem) s hydrofóbním organickým rozpouštědlem schopným přednostně absorbovat propan, v extrakčním přístroji.

30 Následnou desorpcí a/nebo vyjmutím vzduchem může být absorbovaný propan opět uvolněn a může být znovu použit do nového procesu. Tímto způsobem lze dosáhnout ekonomických celkových přeměn propanu. Propan vytvořený jako sekundární složka se zpravidla neodděluje od propanu a cirkuluje s ním.

35 Podle tohoto vynálezu je překvapivé, že pomocí materiálů více-kovových oxidů, které se mají použít podle tohoto vynálezu, a které mají stechiometrii obecného vzorce I, jako katalyzátory pro katalytickou oxidaci propanu v plynné fázi na kyselinu akrylovou, má rozhodující význam i-fáze a nikoli k-fáze a nikoli současná přítomnost i-fáze a k-fáze, narozdíl od názoru zastávaného v dosavadním stavu techniky. Neočekávané je také to, že použijí-li se jako katalyzátory pro heterogenně katalyzovanou oxidaci propanu v plynné fázi na kyselinu akrylovou materiály více-

40 kovového oxidu obecného vzorce I přítomné v i-fázi, mají vyšší aktivitu než když jsou přítomny v k-fázi. Vyšší selektivita vzhledem ke tvorbě kyseliny akrylové je také překvapivá.

45 Dále je překvapivé, že materiály více-kovového oxidu obecného vzorce I, které se mají použít podle tohoto vynálezu, mají dostatečnou stabilitu, pokud jsou použity jako katalyzátory pro heterogenně katalyzované oxidace propanu v plynné fázi na kyselinu akrylovou.

50 Materiály více-kovových oxidů obecného vzorce I, které se mají použít podle tohoto vynálezu, mohou být samozřejmě také použity v novém procesu ve formě rozředěné rozmělněnými, například koloidními, materiály, jako je například oxid křemičitý, oxid titaničitý, oxid hlinitý, oxid zirkoničitý nebo oxid niobnatý.

Hmotnostní poměr ředění může být až 9 (ředidlo) : 1 (aktivní materiál), tj. možné hmotnostní poměry ředění jsou např. 6 (ředidlo) : 1 (aktivní materiál) a 3 (ředidlo) : 1 (aktivní materiál).

55 Ředidla mohou být vpravena před a/nebo po kalcinaci. Pokud se vpravení provede před kalcinací,

je nutné zvolit ředidlo tak, aby bylo jako takové během kalcinace podstatně zachováno. To obecně platí v případě oxidů kalcinovaných při příslušně vysokých teplotách.

5 Materiály více-kovových oxidů, které se mají použít podle tohoto vynálezu jsou také vhodné jako katalyzátory pro katalytickou oxidační přípravu v plynné fázi kyseliny methakrylové z jejích C_4 prekurzorů, např. n-butan nebo izobutan.

10 Materiály I více-kovových oxidů, které se mají použít podle tohoto vynálezu, jsou také vhodné pro katalytickou oxidaci akroleinu v plynné fázi a propenu na kyselinu akrylovou metakroleinu a dalších C_4 prekurzorů, např. izobutenu nebo izobutanu, na kyselinu metakrylovou. Samozřejmě jsou také vhodné pro katalytickou amoxidaci propenu a/nebo propanu v plynné fázi na akrylonitril. Katalyzátory spotřebované v novém procesu mohou být opakovaně regenerovány zahrnutím plyny obsahujícími kyslík, například vzduchem nebo vzduchem očištěným o kyslík nebo obohaceným kyslíkem, do kterého mohla být také přidána pára, při teplotách $\leq$ reakční teplotě.

15 Příklady provedení vynálezu

20 Zkratka „S.T.P.“ znamená „Standard Temperature and Pressure“, za standardní teploty a tlaku, tj. za 0°C a 100 kPa (1 bar).

A) Příprava katalyzátorů

a) Porovnání

25 1. 706,2 g Hydrátu heptamolybdenanu amonného, s obsahem MoO_3 81,53 % hmotn. (ideální sloučenina: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, od Starck) se při teplotě 80°C rozpustilo za stálého míchání v 6000 ml vody. Zatímco se teplota udržovala na 80°C , postupně se přidávalo 141,0 g metavanadičnanu amonného (obsah V_2O_5 77,4 % hmotn., ideální sloučenina: NH_4VO_3 , od G. f. E. Nurnberg) a pak se postupně přidalo 211,28 g kyseliny tellurové (99 % hmotn. H_6TeO_6 , od Fluka), do výsledného čírého bezbarvého roztoku. Obdržel se roztok A. Roztok A se nechal ochladit na 30°C . Vodný roztok niobium-oxalátu sestávajícího z 221,28 g niobium-oxalátu (od H. C. Starck, Goslar, Germany, obsah Nb = 20,1 % hmotn.) a 2000 ml vody se při teplotě 30°C za stálého míchání přidalo k čírému červenému roztoku A ochlazenému na teplotu 30°C .

35 Získaná směs se vysušila v rozprašovací sušárně (zařízení od Niro, DE, $T^{\text{vstup}}=350^\circ\text{C}$, $T^{\text{výstup}}=105^\circ\text{C}$). 150 g výsledné pevné látky se zahřálo z 25°C na 275°C rychlostí zahřívání $5^\circ\text{C}/\text{min}$ v rotační sférické peci podle obrázku 1 (koule z křemenného skla s vnitřním objemem 1 litr; 1 = pouzdro pece, 2 = rotující baňka, 3 = zahřívání prostor, 4 – proud dusíku/vzduchu) v proudě vzduchu (10 l/h). Okamžitě poté se provedlo zahřátí z 275°C na 650°C rychlostí zahřívání $2^\circ\text{C}/\text{min}$ pod proudem molekulárního dusíku (10 l(S.T.P.)/h) a směs se udržovala při této teplotě pod proudem dusíku po dobu 6 hodin. Pak se nechala zchladit na 25°C současně s udržováním proudu dusíku.

45 Kalcinovaný černý materiál M měl chemické složení $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,33}\text{Te}_{0,14}\text{Nb}_{0,11}\text{O}_x$. Související rentgenogram je ukázán na obrázku 2. Ukazuje směs i-fáze a k-fáze. Poměr R je 0,35.

Kalcinovaný materiál se rozdrtil mlýnem Retsch (odstředivý mlýn, typ ZM 100, od Retsch, Germany) (velikost částic $\leq 0,12$ mm).

50 75 g výsledného prášku bylo aplikováno na 162 g sférických nosičů s průměrem 2,2 až 3,2 mm ($R_z = 45\ \mu\text{m}$, materiál nosiče = steatit od Ceramtec, Německo, celkový objem pórů nosiče $\leq 1\%$ objemových, vzhledem k celkovému objemu nosiče). K tomuto účelu byl nosič zpočátku vpraven do nanášecího bubnu s vnitřním objemem 2 l (úhel sklonu centrální osy bubnu vzhledem k horizontální ose = 30°C). Bubnem se otáčelo rychlostí 25 otáček za minutu. Na nosič se nastříkalo

přibližně 30 ml směsi glycerolu a vody (hmotnostní poměr glycerol:voda = 1:3) za 60 minut naprašovací tryskou poháněnou 300 l(S.T.P.)/h stlačeného vzduchu. Tryska byla instalována tak, aby postřikovací kužel navlhlčoval nosiče přenášené v bubnu kovovými naváděcími deskami do nejhornějšího bodu nakloněného bubnu, v horní polovině točící se oblasti. Rozmělněný prášek aktivní látky se vpravil do bubnu prostřednictvím práškového šroubu, přičemž bod přidání prášku je v otáčející se oblasti nebo pod naprašovacím kuželem. Periodickým opakováním vlhčení a dávkování prášku se nosič opatřený základním povlakem v následující periodě sám stává nosičem.

Po dokončení nanášení povlaku se nanesený nosič vysušil po dobu 16 hodin při teplotě 120 °C v sušárně s průběžnou cirkulací (od Binder, Německo, vnitřní objem 53 l). Glycerol se odstranil tepelným zpracováním po dobu dvou hodin při 150 °C ve vzduchu. Obdržel se srovnávací potažený katalyzátor Sa.

b) Porovnání

128,0 g Metavanadičnanu amonného (obsah V_2O_5 77,4 % hmotn., ideální sloučenina: NH_4VO_3 , od G. f. E. Nurnberg) se rozpustilo při teplotě 80 °C ve 2925 ml vody v nádobě z nerezové oceli. Výsledný žlutavý čirý roztok se ochladil na teplotu 60 °C. Poté se postupně přidalo 304,5 g kyseliny telurové (99 % hmotn. H_6TeO_6 , od Fluka) a 585,0 g heptamolybdenanu amonného (81,53 % hmotn. MoO_3 , od Starck, ideální sloučenina: $(NH_4)_6Mo_7SO_{24} \cdot 4H_2O$) do tohoto roztoku za míchání a při udržování teploty 60 °C. Výsledný tmavě červený roztok A se ochladil na teplotu 30 °C.

Odděleně od něj, ve druhé nádobě z nerezové oceli, 69,6g kyseliny niobičné (obsah Nb 48,6 % hmotn., od Starck), spolu s 343,5 g dihydrátu kyseliny oxalové, se rozpustilo při teplotě 60 °C v 750 ml vody. Výsledný roztok B se ochladil na teplotu 30 °C. Roztoky A a B se sloučily při teplotě 30 °C, přičemž roztok B se vmíchal do roztoku A. Přidávání bylo provedeno v průběhu 3 minut. Vznikla oranžově-červená suspenze. Tato suspenze se pak rozprašováním vysušila (rozprašovací věž od Nipolosa; teplota jímky se udržovala při teplotě 30 °C, $T^{vstupni}=330$ °C, $T^{výstupni}=110$ °C; doba trvání sušení: 2 h). Výsledný rozprašováním vysušený materiál byl homogenní olivově zelený prášek.

100 g rozprašováním vysušeného prášku bylo kalcinováno v rotační sférické peci podle obrázku 1. Za tímto účelem se během 27,5 minut nejdříve provedlo zahřívání lineárně, pod proudem vzduchu 50 l(S.T.P.)/h, z teploty 25 °C na teplotu 275 °C a tato teplota se udržovala po dobu 1 hodiny a současně se udržoval proud vzduchu. Potom se proud vzduchu nahradil proudem dusíku 50 l(S.T.P.)/h a provedlo se zahřívání během 32,5 minut lineárně z teploty 275 °C na teplotu 600 °C. Tato teplota a proud dusíku se udržovaly po 2 hodiny. Nakonec se provedlo ochlazení na teplotu 25 °C ponecháním stát a současně se udržoval proud dusíku. Kalcinovaný materiál se pak rozdrtil mlýnem Retsch (odstředivý mlýn, typ ZM 100, od Retsch, Německo) (velikost částic $\leq 0,12$ mm). Výsledkem je černý prášek s chemickým složením $Mo_{1,0}V_{0,33}Te_{0,41}Nb_{0,11}O_x$. Související rentgenogram je ukázán na obrázku 3 ($R = 0$). Obrázek ukazuje v podstatě čistou k-fázi. Srovnávací potažený katalyzátor Sb byl připraven stejně jako v a) použitím 75 g prášku.

c) Podle tohoto vynálezu

Nejdříve se připravilo 230 g černého kalcinovaného materiálu M z a). Ten se přidal při 70 °C do 2300 g 10% hmotn. vodného roztoku kyseliny dusičné (HNO_3) a získaná suspenze se 7 hodin míchala při udržování teploty 70 °C. Pak se ochladila na teplotu 25 °C. Pevná látka přítomná v černé suspenzi se oddělila od vodné fáze filtrací, promytím vodou se zbavila dusičnanů, a pak se vysušila přes noc v sušárně s cirkulací při teplotě 120 °C. Po výše uvedeném zpracování zůstalo z použitých 230 g 181,4 g (= 78,7 % hmotn.). Chemická analýza získané pevné látky poskytla složení $Mo_1V_{0,26}Te_{0,09}Nb_{0,14}O_x$. Související rentgenogram je ukázán na obrázku 4. Obrázek ukazuje výlučně i-fázi. Poměr R je 0,74.

Vysušený materiál se pak rozdrtil jako v bodě a) mlýnem Retsch (velikost částic $\leq 0,12$ mm) a zpracoval se jako v bodě a) pro získání potaženého katalyzátoru Sc, který se má použít podle tohoto vynálezu.

5 d) Podle tohoto vynálezu

Potažený katalyzátor Sd se připravil způsobem podle bodu c). Místo 10% hmotn. vodného roztoku kyseliny dusičné se však použil 20% hmotn. vodný roztok kyseliny dusičné. Související rentgenogram je ukázán na obrázku 5. Obrázek ukazuje výlučně i-fázi. Poměr R je 0,74.

10

e) Podle tohoto vynálezu

Potažený katalyzátor Se se připravil podle bodu c). Místo 10% hmotn. silného vodného roztoku kyseliny dusičné se však použil 30% hmotn. silný vodný roztok kyseliny dusičné. Související rentgenogram je ukázán na obrázku 6. Obrázek ukazuje výlučně i-fázi. Poměr R je 0,73.

15

B) Testování katalyzátorů

Reakční trubice V2A z nerezové oceli (délka = 140 cm, vnější průměr = 60 mm, vnitřní průměr = 8,5 mm) se naplnila každým z potažených katalyzátorů z bodu A). Délka naplnění byla zvolena jako 52 cm. Předběžně 30 cm dlouhá vrstva steatitových zrněk (průměr: 2,2 – 3,2 mm, Ceramtec) sloužila k zahřátí výchozí směsi reakčního plynu. Reakční trubice se nakonec naplnila stejnými steatitovými zrnky za katalyzátorovou oblastí. Reakční trubka se zahřála z vnějšku po celé své délce pomocí elektrických vyhřívacích vložek. Teplota vložek byla zvolena 340 °C. Reakce se provedla při absolutním tlaku 200 kPa (2 bary) a s dobou trvání (podle vrstvy katalyzátoru) 2,4 sekund s použitím přísunu (počáteční směs reakčního plynu) s molárním složením propan:vzduch:voda = 1:15:14. Výsledky uvedené v tabulce se získaly v závislosti na použitém potaženém katalyzátoru. C [mol %] = přeměna propanu v jediném průchodu reakční trubici. S [mol %] = selektivita co se týče tvorby kyseliny akrylové v jediném průchodu reakční trubici.

30

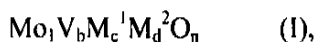
Tabulka

Potažený katalyzátor	C [mol %]	S [mol %]
Sa	12	40
Sb	5	12
Sc	18	69
Sd	28	72
Se	24	67

35

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Způsob přípravy kyseliny akrylové heterogenně katalyzovanou oxidací propanu v plynné fázi molekulárním kyslíkem při zvýšených teplotách přes alespoň jeden materiál více-kovového oxidu obecného vzorce I,



10

kde

M^1 představuje Te a/nebo Sb,

15 M^2 představuje alespoň jeden z prvků ze skupiny zahrnující Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si a In,

b je v rozsahu 0,01 až 1,

c je v rozsahu > 0 až 1, výhodně v rozsahu 0,01 až 1,

d je v rozsahu > 0 až 1, výhodně v rozsahu 0,01 až 1 a

20 n je číslo, které je určeno valencí a frekvencí prvků jiných než kyslík v obecném vzorci I,

jehož rentgenogram má odrazy h, i a k, jejichž maxima jsou v difrakčních úhlech (2θ) $22,2 \pm 0,4^\circ$

(h), $27,3 \pm 0,4^\circ$ (i) a $28,2 \pm 0,4^\circ$ (k),

25 – průměrný odraz h je nejintenzivnější odraz v rentgenogramu a nemá poloviční šířku větší než $0,5^\circ$,

– intenzita P_i odrazu i a intenzita P_k odrazu k splňují vztah

30 $0,65 \leq R \leq 0,85$, kde R je poměr intenzit definovaný vzorcem

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

a

35 – poloviční šířka odrazu i a poloviční šířka odrazu k jsou každá $\leq 1^\circ$,

vyznačující se tím, že alespoň jeden materiál více-kovového oxidu obecného vzorce I je takový, že jeho rentgenogram nemá žádný odraz s pozicí maxima $2\theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$.

40 2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že M^1 je Te.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že M^2 je Nb.

45 4. Způsob podle nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že b je v rozmezí 0,1 až 0,6.

5. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že c je v rozmezí 0,01 až 1.

50 6. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že d je v rozmezí 0,01 až 1.

7. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že $0,67 \leq R \leq 0,75$.

8. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 6, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že R je v rozmezí 0,70 až 0,75.

5 9. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 8, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se provádí na fluidním loži.

10. Použití materiálu více-kovového oxidu obecného vzorce I,



ve kterém

M^1 představuje Te a/nebo Sb,

15 M^2 představuje alespoň jeden z prvků ze skupiny zahrnující Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si a In,

b je v rozsahu 0,01 až 1,

c je v rozsahu > 0 až 1, výhodně v rozsahu 0,01 až 1,

d je v rozsahu > 0 až 1, výhodně v rozsahu 0,01 až 1 a

20 n je číslo, které je určeno valencí a frekvencí prvků jiných než kyslík v obecném vzorci I, jehož rentgenogram má odrazy h, i a k, jejichž maxima jsou v difrakčních úhlech (2θ) $22,2 \pm 0,4^\circ$ (h), $27,3 \pm 0,4^\circ$ (i) a $28,2 \pm 0,4^\circ$ (k),

25 – přičemž odraz h je nejintenzivnější odraz v rentgenogramu a nemá poloviční šířku větší než $0,5^\circ$,

– intenzita P_i odrazu i a intenzity P_k [mezera] odrazu k splňují vztah

$0,65 \leq R \leq 0,85$, kde R je poměr intenzit definovaný vzorcem

30
$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

a

35 – poloviční šířka odrazu i a poloviční šířka odrazu k jsou každá $\leq 1^\circ$ a

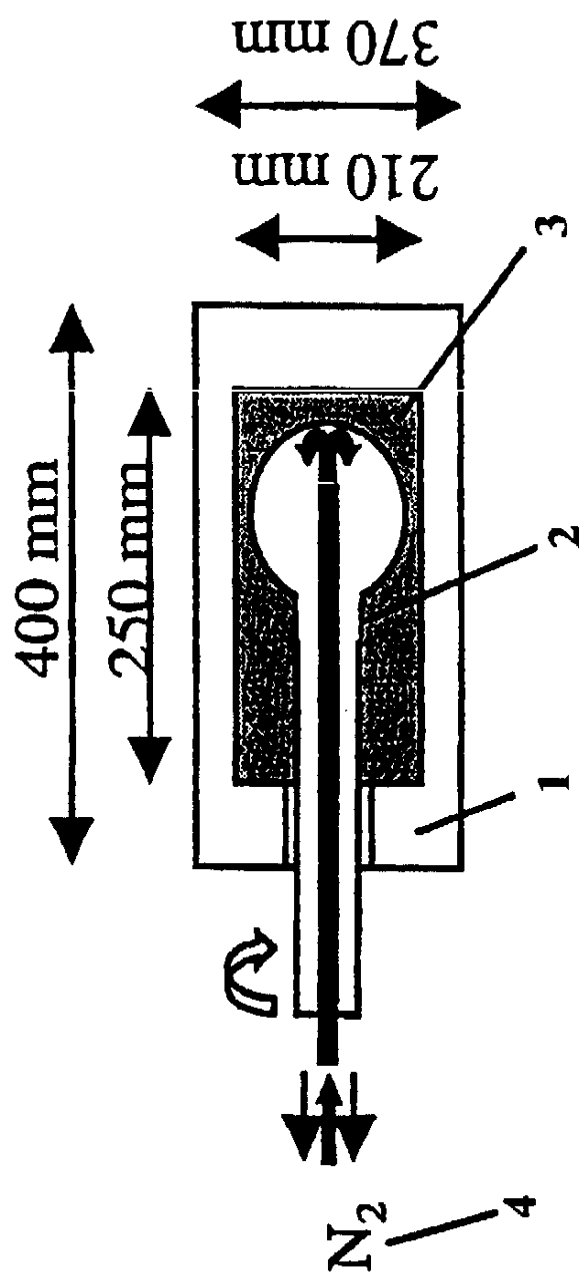
– rentgenogram nemá žádný odraz s pozicí maxima $2\theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$

jako katalyzátoru pro katalytickou oxidační přípravu kyseliny akrylové z propanu v plynné fázi.

40

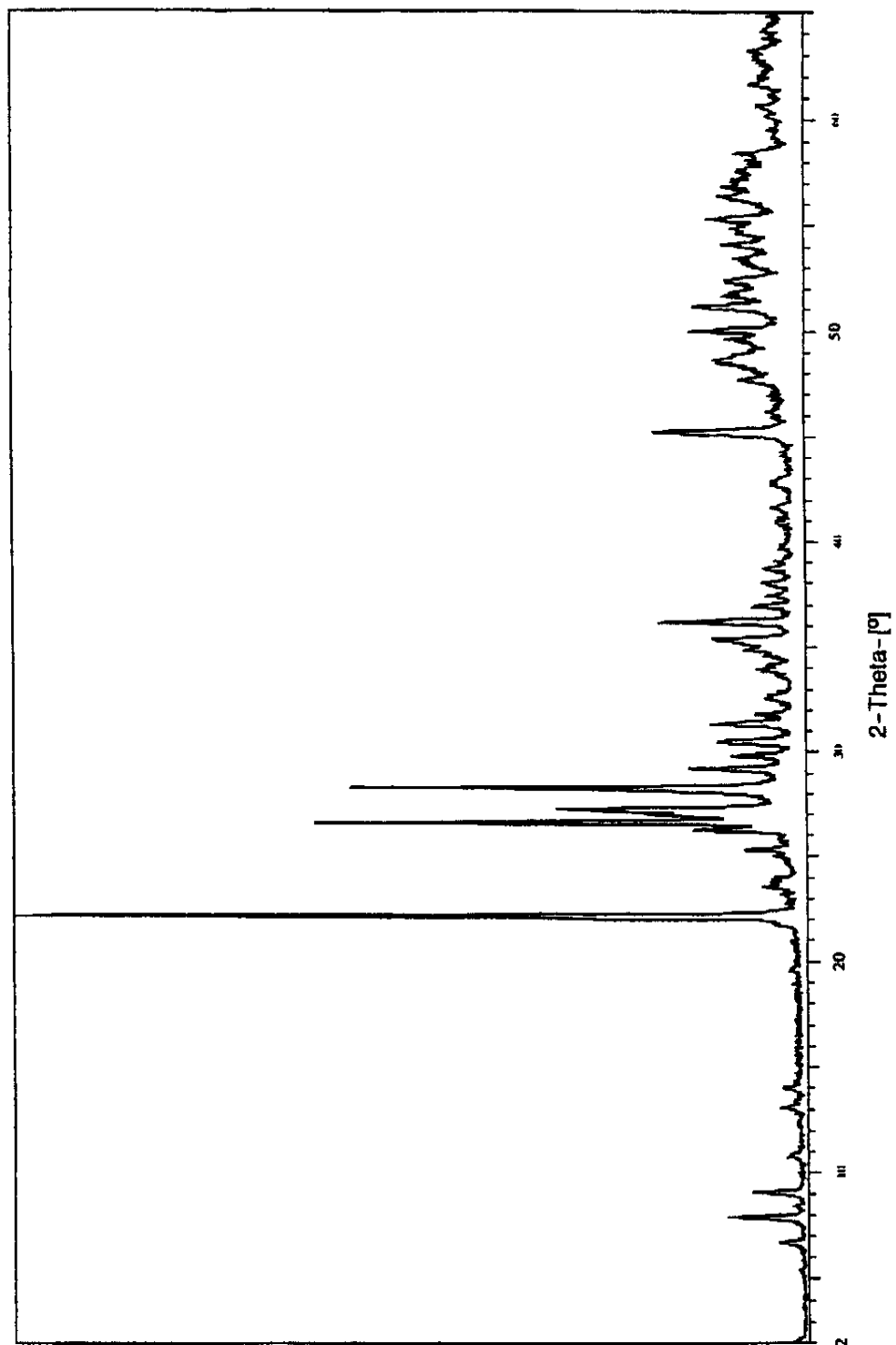
6 výkresů

45

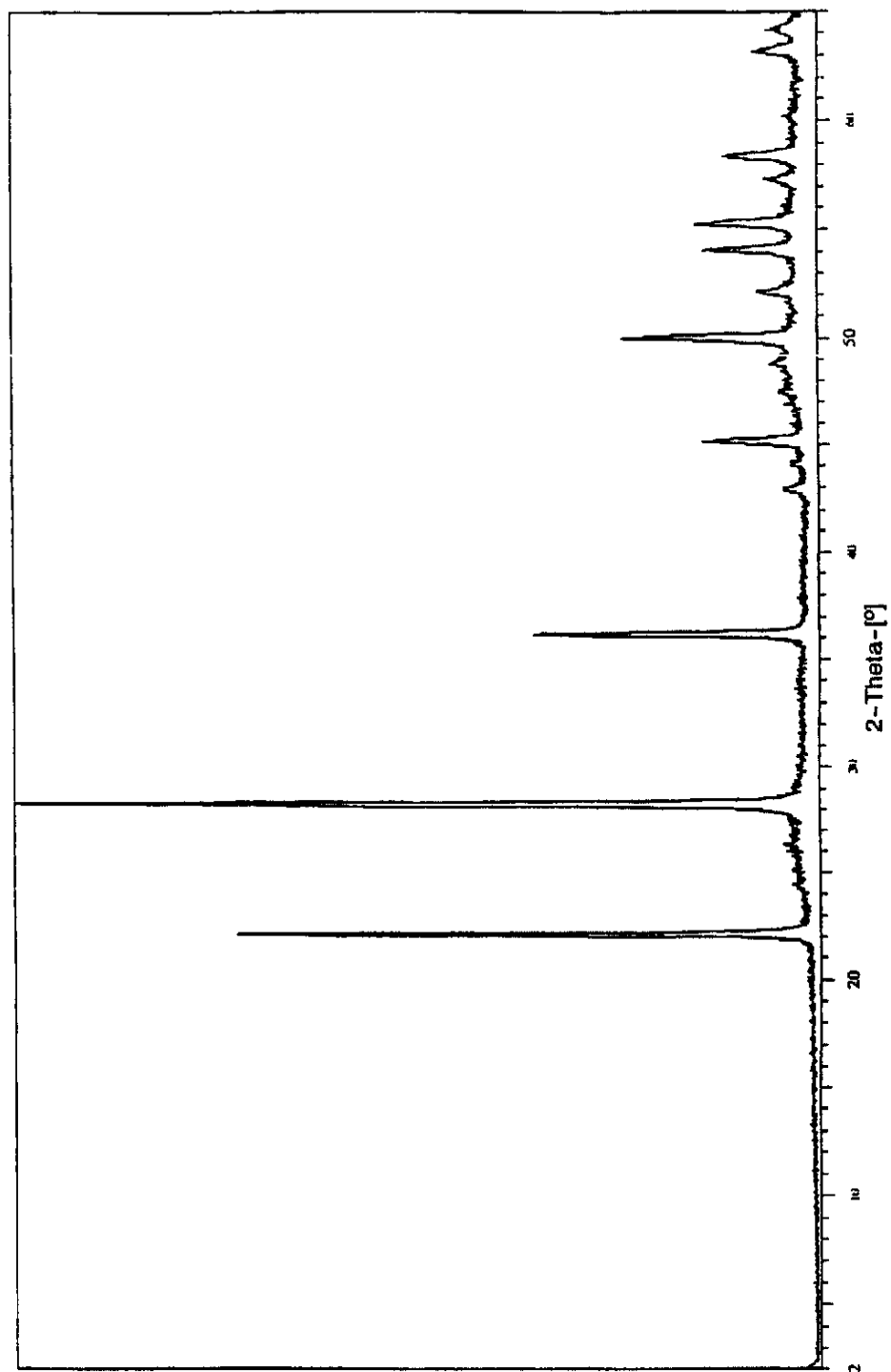


OBR. 1

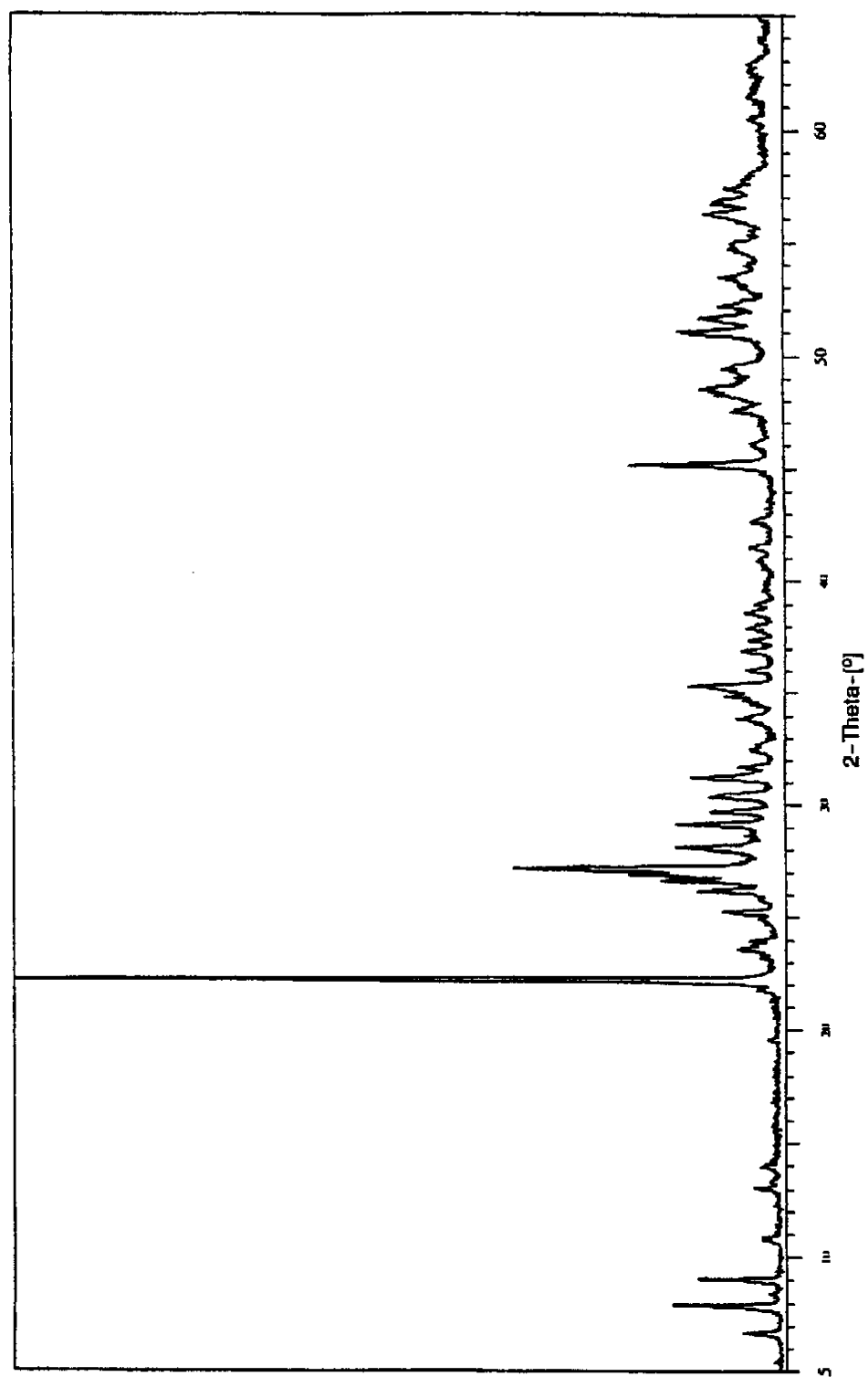
OBR. 2



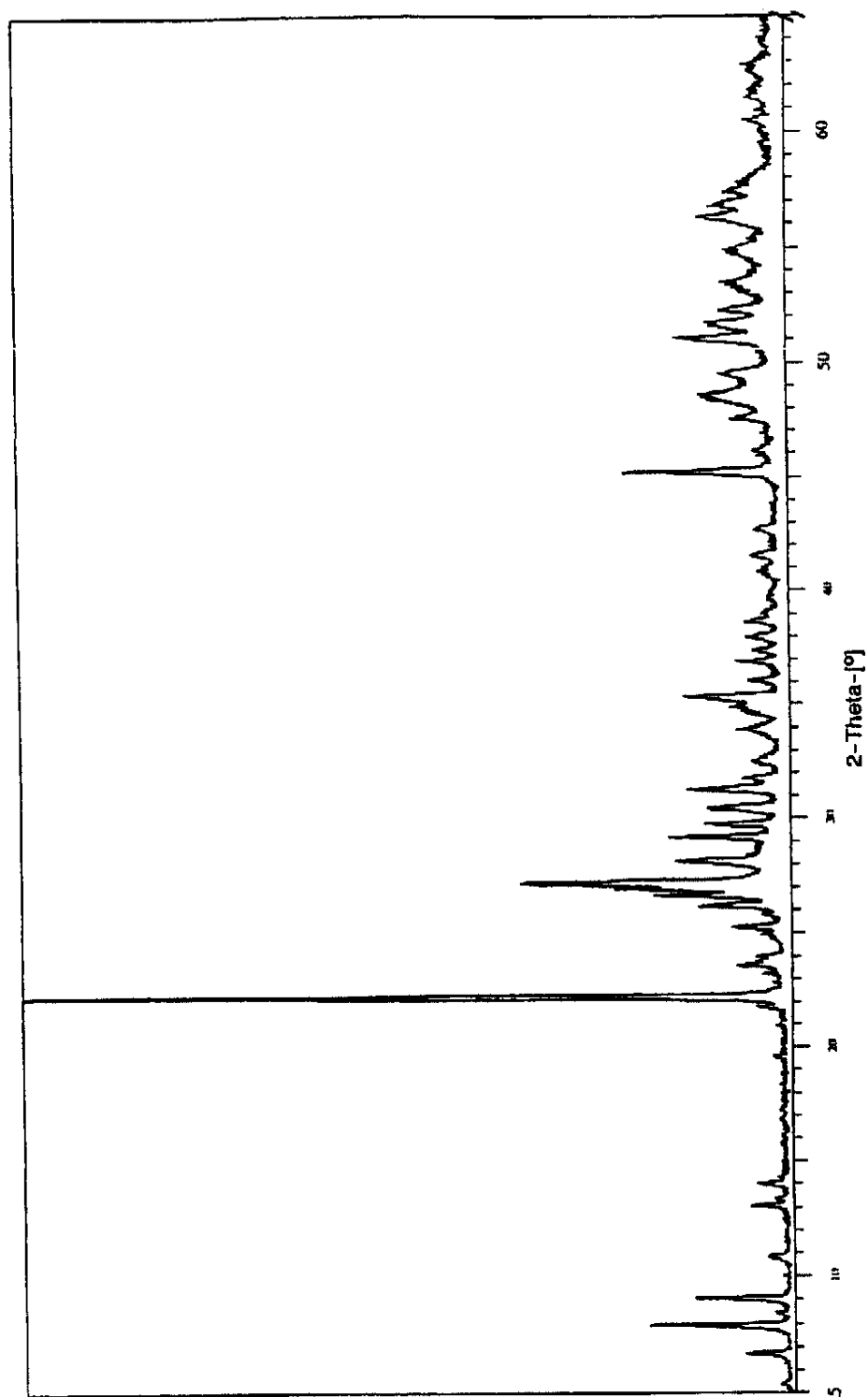
OBR. 3



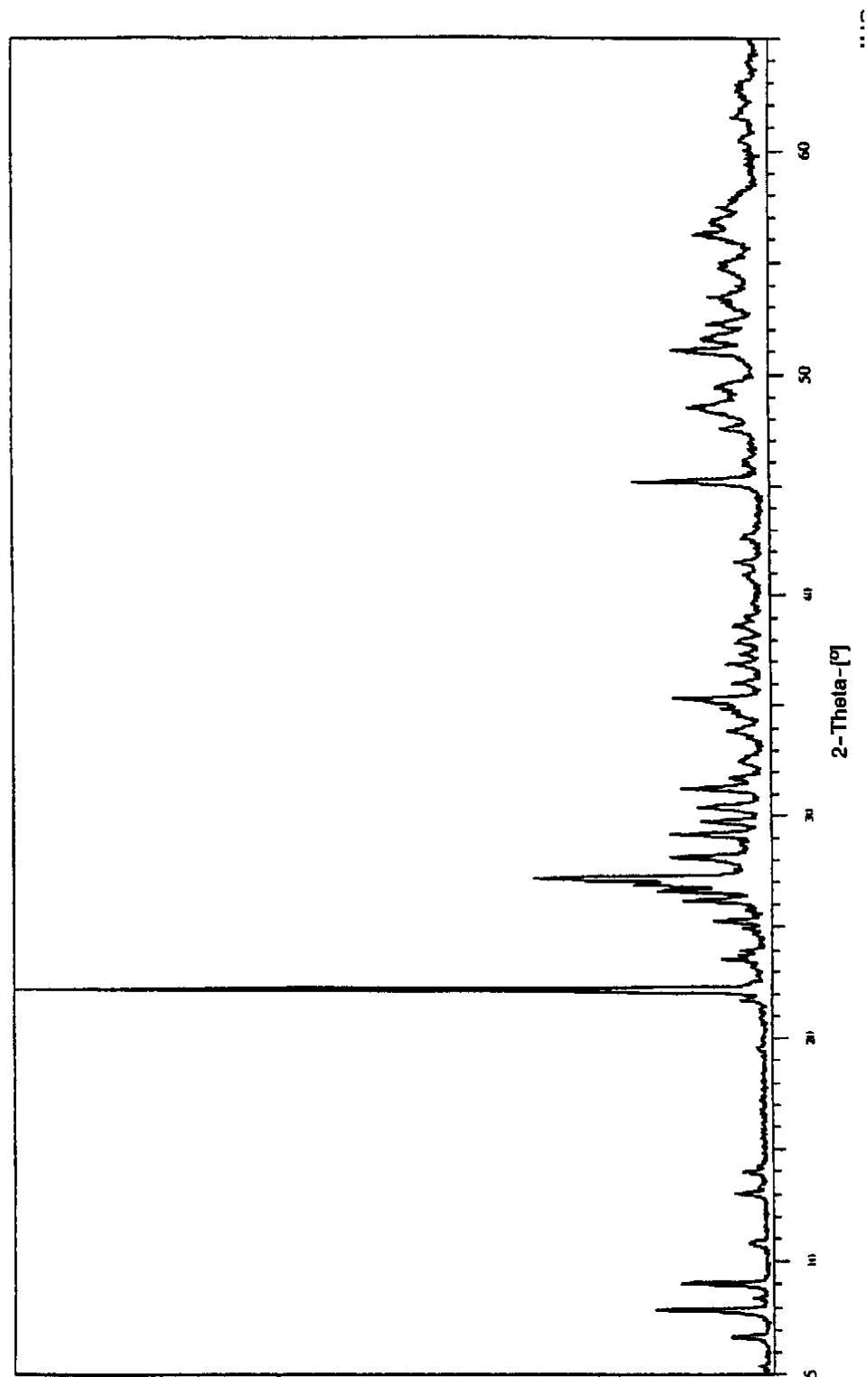
OBR. 4



OBR. 5



OBR. 6



Konec dokumentu
