



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01J 27/18 (2019.05); B01J 23/04 (2019.05); C07C 51/377 (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2018102580, 29.08.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
29.08.2016

Дата регистрации:
18.07.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
28.08.2015 US 62/211,008

(45) Опубликовано: 18.07.2019 Бюл. № 20

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 28.03.2018

(86) Заявка РСТ:
US 2016/049221 (29.08.2016)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2017/040383 (09.03.2017)

Адрес для переписки:
105215, Москва, а/я 26, Рыбина Н. А.

(72) Автор(ы):

ВЕЛАСКЕС, Хуан, Эстебан (US),
КОЛЛИАС, Димитрис, Иоаннис (US),
ГОДЛЕВСКИЙ, Джейн, Эллен (US),
УИРЕКО Фред Кристиан (US)

(73) Патентообладатель(и):

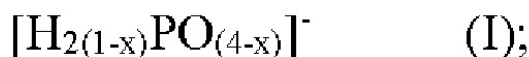
ДЗЕ ПРОКТЕР ЭНД ГЭМБЛ КОМПАНИ
(US)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: WO 2013/155297 A2, 17.10.2013-15.
WO 2013/155298 A1, 17.10.2013. US 2015105584
A1, 16.04.2015. WO 2013/155245 A2, 17.10.2013.
US 2013274515 A1, 17.10.2013.

(54) Катализаторы для дегидратации гидроксипропионовой кислоты и ее производных

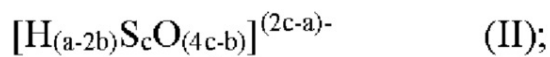
(57) Реферат:

Предложен катализатор дегидратации гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей, состоящий из одной или более аморфных фосфатных солей; где указанные одна или более аморфных фосфатных солей состоят из одного или более одновалентных катионов, причем указанные один или более одновалентных катионов выбраны из группы, состоящей из Na⁺, K⁺, Cs⁺ и их смесей, и одного или более фосфат-анионов, выбранных из группы, представленной эмпирической формулой (I):



где x представляет собой любое действительное число, которое равно или больше 0 и равно или меньше 1; и где указанные одна или более аморфных фосфатных солей указанного катализатора дегидрирования являются нейтрально заряженными, причем катализатор дополнительно содержит аморфный оксид кремния (SiO₂); где указанный аморфный оксид кремния является химически инертным по отношению к указанным одной или более аморфным фосфатным солям, и/или катализатор дополнительно содержит одну или более солей кислородсодержащих кислот; где указанные соли кислородсодержащих кислот содержат один или более многовалентных катионов и один или более кислородсодержащих анионов; где указанные

кислородсодержащие анионы выбраны из группы, представленной молекулярными формулами (II) и (III):



где а и b представляют собой положительные целые числа или нуль; где с, d и e представляют собой положительные целые числа; где (а-2b) равно или больше нуля; где (2с-а) больше нуля;

где указанные одна или более солей кислородсодержащих кислот являются нейтрально заряженными; и где указанные одна или более солей кислородсодержащих кислот являются химически инертными по отношению к указанным одной или более аморфным фосфатным солям. Технический результат – высокий выход и избирательность в отношении акриловой кислоты. 8 з.п. ф-лы, 2 ил., 10 табл., 29 пр.

RU 2 6 9 4 8 9 7 C 1

RU 2 6 9 4 8 9 7 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B01J 27/18 (2019.05); **B01J 23/04** (2019.05); **C07C 51/377** (2019.05)(21)(22) Application: **2018102580, 29.08.2016**(24) Effective date for property rights:
29.08.2016Registration date:
18.07.2019

Priority:

(30) Convention priority:
28.08.2015 US 62/211,008(45) Date of publication: **18.07.2019** Bull. № 20(85) Commencement of national phase: **28.03.2018**(86) PCT application:
US 2016/049221 (29.08.2016)(87) PCT publication:
WO 2017/040383 (09.03.2017)Mail address:
105215, Moskva, a/ya 26, Rybina N. A.

(72) Inventor(s):

**VELASQUEZ, Juan, Esteban (US),
COLLIAS, Dimitris, Ioannis (US),
GODLEWSKI, Jane, Eileen (US),
WIREKO, Fred, Christian (US)**

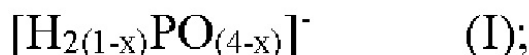
(73) Proprietor(s):

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (US)(54) **CATALYSTS FOR DEHYDRATION OF HYDROXYPROPIONIC ACID AND DERIVATIVES THEREOF**

(57) Abstract:

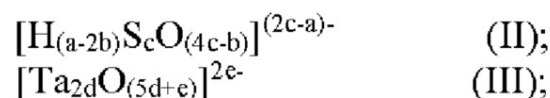
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: disclosed is a hydroxypropionic acid dehydration catalyst, hydroxypropionic acid derivatives or mixtures thereof, consisting of one or more amorphous phosphate salts; where said one or more amorphous phosphate salts consist of one or more monovalent cations, wherein said one or more monovalent cations are selected from a group consisting of Na⁺, K⁺, Cs⁺ and mixtures thereof, and one or more phosphate anions selected from a group represented by empirical formula (I):



where x is any real number which is equal to or greater than 0 and is equal to or less than 1; and where

said one or more amorphous phosphate salts of said dehydration catalyst are neutrally charged, wherein catalyst further comprises amorphous silicon oxide (SiO₂); wherein said amorphous silicon oxide is chemically inert with respect to said one or more amorphous phosphate salts, and/or the catalyst further contains one or more salts of oxygen-containing acids; wherein said oxygen-containing acid salts contain one or more multivalent cations and one or more oxygen-containing anions; wherein said oxygen-containing anions are selected from a group represented by molecular formulas (II) and (III):



where a and b are positive integers or zero; where

c, d and e are positive integers; where (a-2b) is equal to or greater than zero; where (2c-a) is greater than zero; wherein said one or more oxygen-containing acids are neutrally charged; and wherein said one or more oxygen-containing acid salts are chemically inert with

respect to said one or more amphophosphate salts.

EFFECT: technical result is high output and selectivity with respect to acrylic acid.

9 cl, 2 dwg, 10 tbl, 29 ex

R U 2 6 9 4 8 9 7 C 1

R U 2 6 9 4 8 9 7 C 1

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение в целом относится к катализаторам дегидратации, пригодным для конверсии гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей в акриловую кислоту, производные акриловой кислоты или их смеси. Настоящее изобретение также относится к способам получения таких катализаторов дегидратации.

ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Акриловая кислота, производные акриловой кислоты или их смеси характеризуются рядом промышленных применений, причем, как правило, они потребляются в форме полимеров. В свою очередь, такие полимеры широко используются в изготовлении, среди прочего, клейких материалов, связующих, покрытий, красок, лаков, моющих средств, флокулянтов, диспергирующих средств, тиксотропных веществ, секвестрантов и сверхвпитывающих полимеров (SAP), которые применяют во впитывающих изделиях одноразового использования, включающих в себя, например, салфетки и гигиенические продукты. Акриловую кислоту обычно получают из источников нефтяного происхождения. Например, акриловую кислоту уже давно получают посредством каталитического окисления пропилена. Такие и другие способы получения акриловой кислоты из источников нефтяного происхождения описаны в Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, pgs. 342-369 (5th Ed., John Wiley & Sons, Inc., 2004). Поскольку нефтехимические ресурсы становятся все более и более дефицитными, более дорогостоящими и подлежат регулированию в отношении выбросов CO₂, существует растущая потребность в акриловой кислоте, производных акриловой кислоты биологического происхождения или их смесях, которые могут служить в качестве альтернативы акриловой кислоте, производным акриловой кислоты нефтяного происхождения или их смесям.

За последние 80 лет было предпринято множество попыток получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты биологического происхождения или их смесей из источников не нефтяного происхождения, таких как молочная кислота (также известная как 2-гидроксипропионовая кислота), производные молочной кислоты (например, алкил-2-ацетокси-пропионат и 2-ацетокси-пропионовая кислота), 3-гидроксипропионовая кислота, глицерин, монооксид углерода и этиленоксид, диоксид углерода, а также этилен и кротоновая кислота. Сегодня из таких источников не нефтяного происхождения с высоким выходом получают только молочную кислоту из сахара ($\geq 90\%$ от теоретического выхода или, что эквивалентно, $\geq 0,9$ г молочной кислоты на г сахара). Кроме того, чистота и экономические характеристики товарной молочной кислоты говорят в пользу получения акриловой кислоты, стоимость которой будет конкурентоспособной по сравнению со стоимостью акриловой кислоты нефтяного происхождения. Соответственно, молочная кислота или лактат предоставляют реальную возможность использования в качестве исходного сырья для акриловой кислоты, производных акриловой кислоты биологического происхождения или их смесей. Также ожидается, что 3-гидроксипропионовая кислота будет вырабатываться в промышленном масштабе в течение нескольких лет и, соответственно, 3-гидропропионовая кислота будет представлять собой еще одну реальную возможность использования в качестве исходного сырья для акриловой кислоты, производных акриловой кислоты биологического происхождения или их смесей. Сульфатные соли, фосфатные соли, смеси сульфатных и фосфатных солей, основания, цеолиты или модифицированные цеолиты, оксиды металлов или модифицированные оксиды металлов, а также сверхкритическая вода представляют собой главные катализаторы, которые с

переменным успехом в прошлом применялись для дегидратации молочной кислоты или лактата до акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей.

Например, в патенте США №4786756 (выданном в 1988 г.) описывают дегидратацию молочной кислоты или лактата аммония в паровой фазе до акриловой кислоты с применением фосфата алюминия (AlPO_4), обработанного водным неорганическим основанием, в качестве катализатора. В качестве примера, в патенте ...756 описывают максимальный выход акриловой кислоты, составляющий 43,3%, когда в реактор подавали молочную кислоту при примерно атмосферном давлении, и соответствующий выход, составляющий 61,1%, когда в реактор подавали лактат аммония. В обоих примерах получали ацетальдегид при значениях выхода, составляющих 34,7% и 11,9% соответственно, и при этом в больших количествах также присутствовали другие побочные продукты, такие как пропионовая кислота, CO и CO_2 . Отсутствие основной обработки приводило к увеличению количества побочных продуктов. Другой пример представлен Hong et al., Appl. Catal. A: General 396:194-200 (2011), которые разработали и испытали композиционные катализаторы, изготовленные из солей $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Ca}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ с применением способа смешивания в суспензии. Катализатор, соответствующий наивысшему выходу акриловой кислоты из метиллактата, являлся катализатором 50%-50% (по массе). Он обеспечивал выход 68% акриловой кислоты, приблизительно 5% метилакрилата и приблизительно 14% ацетальдегида при 390°C. Тот же катализатор обеспечивал достижение 54% выхода акриловой кислоты, 14% выхода ацетальдегида и 14% выхода пропионовой кислоты из молочной кислоты.

Группа проф. D. Miller в Университете штата Мичиган (MSU) опубликовала множество статей о дегидратации молочной кислоты или сложных эфиров молочной кислоты до акриловой кислоты и 2,3-пентандиона, таких как Gunter et al., J. Catalysis 148:252-260 (1994); и Tam et al., Ind. Eng. Chem. Res. 38:3873-3877 (1999). Наилучшие значения выхода акриловой кислоты, которые сообщаются группой, составляли приблизительно 33%, когда молочную кислоту дегидрировали при 350°C над диоксидом кремния с низкими площадью поверхности и объемной пористостью, пропитанным NaOH. В том же эксперименте выход ацетальдегида составлял 14,7%, а выход пропионовой кислоты составлял 4,1%. Примеры других катализаторов, испытываемых группой, представляли собой Na_2SO_4 , NaCl, Na_3PO_4 , NaNO_3 , Na_2SiO_3 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_2HAsO_4 , $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3$, NaOH, CsCl, Cs_2SO_4 , KOH, CsOH и LiOH. Во всех случаях вышеуказанные катализаторы испытывали в реакциях в газовой фазе при низких значениях парциального давления воды, как обычно предполагается в данной области техники для реакций дегидратации. В конечном итоге группа пришла к выводу, что выход акриловой кислоты повышается (а значения выхода побочного продукта снижаются), когда площадь поверхности подложки из диоксида кремния является низкой, температура реакции является высокой, реакционное давление является низким, и время пребывания реагирующих веществ в слое катализатора является коротким.

В конечном итоге в заявке на патент Китая 200910054519.7 описывают применение молекулярных сит ZSM-5, модифицированных водным раствором щелочи (такой как NH_3 , NaOH и Na_2CO_3) или солью фосфорной кислоты (такой как NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , LiH_2PO_4 , LaPO_4 и т.д.). Наилучший выход акриловой кислоты, достигнутый при дегидратации молочной кислоты, составлял 83,9%, однако данный выход достигался при очень длительных значениях времени пребывания.

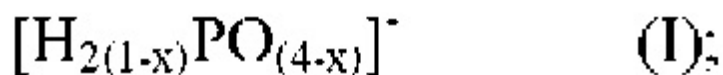
Таким образом, изготовление акриловой кислоты, производных акриловой кислоты

или их смесей из молочной кислоты или лактата посредством способов, в частности описанных в литературе, приведенной выше, продемонстрировало: 1) значения выхода акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей, не превышающие 70% при коротких значениях времени пребывания; 2) низкие показатели избирательности в отношении акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей, то есть существенные количества нежелательных побочных продуктов, таких как ацетальдегид, 2,3-пентандион, пропионовая кислота, СО и СО₂; 3) длительные значения времени пребывания в слоях катализатора и 4) деактивацию катализатора за короткое время в потоке (TOS). Побочные продукты могут осаждаться на катализаторе, что приводит к засорению, а также преждевременной и быстрой деактивации катализатора. Дополнительно после осаждения такие побочные продукты могут катализировать другие нежелательные реакции. Помимо осаждения на катализаторах такие побочные продукты, даже если они присутствуют лишь в небольших количествах, приводят к дополнительным затратам при обработке акриловой кислоты (когда присутствуют в выходящем потоке продукта реакции), например, при изготовлении SAP. Такие недостатки способов и катализаторов предшествующего уровня техники делают их коммерчески нежизнеспособными.

Соответственно, существует необходимость в катализаторах, способах получения катализаторов и способах дегидратации гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей до акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей с высоким выходом и избирательностью в отношении акриловой кислоты эффективным способом (то есть с коротким значением времени пребывания), а также с подходящим сроком службы катализатора.

ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В одном варианте осуществления настоящего изобретения предлагается катализатор дегидратации. Катализатор дегидратации содержит: (а) одну или более аморфных фосфатных солей, по существу состоящих из: i) одного или более одновалентных катионов; и ii) одного или более фосфат-анионов, выбранных из группы, представленной эмпирической формулой (I):



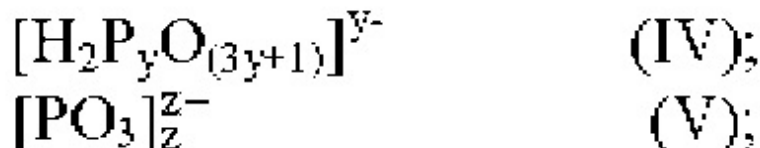
где x представляет собой любое действительное число, которое равно или больше 0 и равно или меньше 1; и где указанные одна или более аморфных фосфатных солей указанного катализатора дегидратации являются нейтрально заряженными; и (b) одно или более соединений, не относящихся к фосфатам; и где указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, по существу являются химически инертными по отношению к указанным одной или более аморфным фосфатным солям.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения предлагается катализатор дегидратации. Катализатор дегидратации содержит: (а) одну или более аморфных фосфатных солей, представленных эмпирической формулой $KH_{2(1-x)}PO_{(4-x)}$, где x представляет собой любое действительное число, которое равно или больше 0 и равно или меньше 1; и (b) аморфный диоксид кремния.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения предлагается способ получения катализатора дегидратации. Способ включает приведение в контакт:

(а) смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, содержащей одну или более фосфатных солей-предшественников и одно или более

соединений, не относящихся к фосфатам; где указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, по существу являются химически инертными по отношению к указанным одной или более фосфатным солям-предшественникам; где указанные одна или более фосфатных солей-предшественников по существу состоят из: i) одного или более одновалентных катионов; и ii) одного или более фосфат-анионов, выбранных из группы, представленной молекулярными формулами (IV) и (V):



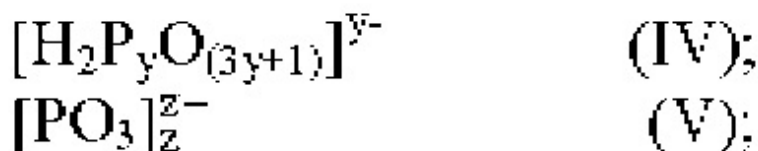
где у представляет собой любое целое число, которое равно или больше 1, и z представляет собой любое целое число, которое равно или больше 3; где указанные одна или более фосфатных солей-предшественников являются нейтрально заряженными;

(b) газообразной смесью, содержащей водяные пары;

где парциальное давление воды в указанной газообразной смеси равно или больше парциального давления воды в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более фосфатных солей-предшественников; где указанную стадию приведения в контакт указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, с указанной газообразной смесью осуществляют при температуре, которая равна или больше температуры в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более фосфатных солей-предшественников; где одну или более аморфных фосфатных солей получают в результате приведения в контакт указанных одной или более фосфатных солей-предшественников с указанными водяными парами.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения предлагается способ получения катализатора дегидратации. Способ включает приведение в контакт:

(a) смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, содержащей одну или более фосфатных солей-предшественников и одно или более соединений, не относящихся к фосфатам; и где указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, по существу являются химически инертными по отношению к указанным одной или более фосфатным солям-предшественникам; где указанные одна или более фосфатных солей-предшественников по существу состоят из: i) одного или более одновалентных катионов; и ii) одного или более фосфат-анионов, выбранных из группы, представленной молекулярными формулами (IV) и (V):



где у представляет собой любое целое число, которое равно или больше 1, и z представляет собой любое целое число, которое равно или больше 3; где указанные одна или более фосфатных солей-предшественников являются нейтрально заряженными;

(b) газообразной смесью, содержащей водяные пары;

где парциальное давление воды в указанной газообразной смеси равно или больше приблизительно 400 кПа (приблизительно 4 бар); где указанную стадию приведения в контакт указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора

дегидратации, с указанной газообразной смесью осуществляют при температуре, которая равна или больше приблизительно 250°C; где одну или более аморфных фосфатных солей получают в результате приведения в контакт указанных одной или более фосфатных солей-предшественников с указанными водяными парами.

В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения предлагается способ получения катализатора дегидратации. Способ включает приведение в контакт:

(а) смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, содержащей: i) KN_2PO_4 или $(\text{KPO}_3)_n$; и ii) аморфный диоксид кремния; с

(b) газообразной смесью, содержащей водяные пары;

где парциальное давление воды в указанной газообразной смеси равно или больше приблизительно 80 кПа (0,8 бар); где указанную стадию приведения в контакт указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, с указанной газообразной смесью осуществляют при температуре, которая равна или больше приблизительно 250°C; где одну или более аморфных фосфатных солей получают в результате приведения в контакт указанных одной или более фосфатных солей-предшественников с указанными водяными парами.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Для более полного понимания раскрытия следует сделать ссылку на следующее подробное описание и графические материалы.

На ФИГ. 1 проиллюстрирован расчет содержания аморфного вещества в катализаторе дегидратации с применением метода XRD. Отдельные доли аморфного вещества (I_A) и кристаллического вещества (I_C) на диаграмме рассеяния определяют с применением метода подгонки профиля после соответствующего вычитания фона.

На ФИГ. 2 проиллюстрирована типичная диаграмма состояния парциального давления воды в зависимости от температуры для катализатора дегидратации (аморфная фосфатная соль) и его фосфатных солей-предшественников (кристаллический фосфатных солей). Тройная точка расположена на пересечении граничных кривых для трех фаз.

M^I представляет собой одновалентный катион. Приведенные значения парциального давления воды представляют собой лишь иллюстрацию и не являются реальными значениями для каждого конкретного катализатора дегидратации, описанного в контексте настоящего изобретения.

Несмотря на то, что раскрытые катализаторы и способы допускают варианты осуществления в различных формах, на фигурах проиллюстрированы (и будут описаны далее в данном документе) конкретные варианты осуществления изобретения, исходя из предположения, что раскрытие предназначено для иллюстрации и не предназначено для ограничения настоящего изобретения конкретными вариантами осуществления, описанными и проиллюстрированными в данном документе.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

I. Определения

Применяемый в данном документе термин материал «биологического происхождения» относится к возобновляемому материалу.

Применяемый в данном документе термин «возобновляемый материал» относится к материалу, который получают из возобновляемого ресурса.

Применяемый в данном документе термин «возобновляемый ресурс» относится к ресурсу, который образуется в результате природного процесса со скоростью, сопоставимой со скоростью его потребления (например, в пределах 100-летнего временного интервала). Ресурс может быть восполнен естественным путем или с

помощью сельскохозяйственных методов. Не имеющие ограничительного характера примеры возобновляемых ресурсов включают растения (например, сахарный тростник, свеклу, кукурузу, картофель, цитрусовые, древесные растения, лигноцеллюлозу, гемицеллюлозу и отходы целлюлозы), животных, рыб, бактерии, грибы и продукцию лесного хозяйства. Такие ресурсы могут представлять собой организмы, встречающиеся в природе, гибриды или организмы, созданные методами генетической инженерии. Природные ресурсы, такие как сырая нефть, уголь, природный газ и торф, на образование которых необходимо более 100 лет, не считаются возобновляемыми ресурсами. Поскольку по меньшей мере часть материала в соответствии с настоящим изобретением получают из возобновляемого ресурса, который может обеспечить секвестрацию диоксида углерода, применение материала может снизить потенциал глобального потепления и потребление ископаемого топлива.

Применяемый в данном документе термин материал «нефтяного происхождения» относится к материалу, который получают из ископаемого материала, такого как нефтепродукт, природный газ, уголь и т.д.

Применяемый в данном документе термин «катализатор» относится либо к предшественнику катализатора реакции (также называемому смесью, представляющей собой предшественник катализатора), либо к катализатору in-situ. Предшественник катализатора реакции представляет собой катализатор, загруженный в химический реактор, а катализатор in-situ представляет собой катализатор, присутствующий в реакторе во время реакции. В целом катализатор повышает скорость реакции без расхода в реакции. В конечном итоге предшественник катализатора реакции может оставаться неизменным во время реакции или может подвергаться физическим или химическим преобразованиям in-situ во время реакции, которые могут изменить его физические и химические свойства, и стать катализатором in-situ.

Применяемый в данном документе термин «монофосфат» или «ортофосфат» относится к любой соли, чья анионная частица, $[\text{PO}_4]^{3-}$, образована четырьмя атомами кислорода, расположенными в практически правильной тетраэдрической решетке вокруг центрального атома фосфора.

Применяемый в данном документе термин «конденсированный фосфат» относится к любым солям, содержащим одну или несколько связей P-O-P, образованных с общим углом тетраэдра PO_4 .

Применяемый в данном документе термин «полифосфат» относится к любым конденсированным фосфатам с линейной структурой; то есть содержащим линейные мостики P-O-P с общим углом тетраэдра PO_4 , что приводит к образованию конечных цепей.

Применяемый в данном документе термин «циклофосфат» относится к любому конденсированному фосфату с циклической структурой.

Применяемый в данном документе термин «гидратированный» относится к гидратированной кристаллической соли или гидратированному кристаллическому соединению, которые содержат конкретное число молекул воды на звено в формуле соли или соединения.

Применяемый в данном документе термин «одновалентный катион» относится к любому катиону с положительным зарядом, составляющим +1.

Применяемый в данном документе термин «многовалентный катион» относится к любому катиону с положительным зарядом, который равен или больше +2.

Применяемый в данном документе термин «анион» относится к любому атому или

группе ковалентно связанных атомов, имеющих отрицательный заряд.

Применяемый в данном документе термин «гетерополианион» относится к любому аниону с ковалентно связанными полиэдрами XO_p и YO_t , который, таким образом, содержит связи X-O-Y и, возможно, X-O-X и Y-O-Y , где X и Y представляют собой
любые атомы и где p и t представляют собой любые положительные целые числа.

Применяемый в данном документе термин «гетерополифосфат» относится к любому гетерополианиону, где X представляет собой фосфор (P), а Y представляет собой любой другой атом.

Применяемый в данном документе термин «фосфатный аддукт» относится к любому соединению с одним или более фосфат-анионами и одним или более анионами, не относящимися к фосфатным, которые не соединены ковалентной связью.

Применяемый в данном документе термин «аморфный» относится к состоянию любого материала конденсированной фазы, при котором отсутствует характеристика дальнего порядка для кристаллического материала. Аморфный материал может представлять собой либо аморфное твердое вещество, либо аморфное жидкое вещество. В контексте настоящего изобретения материалы с содержанием аморфного вещества, составляющим более 50 масс. %, рассматриваются как аморфные материалы.

Применяемый в данном документе термин «кристаллический» относится к состоянию любого материала конденсированной фазы, составляющие которого расположены в высокоупорядоченной микроскопической структуре с образованием кристаллической решетки с дальним порядком. В контексте настоящего изобретения материалы с содержанием аморфного вещества, составляющим менее 50 масс. %, рассматриваются как кристаллические материалы.

Применяемый в данном документе термин «химически инертные» материалы относится к материалам, которые остаются в той же химической форме в условиях равновесия при приведении в контакт с другим материалом или материалами. В контексте настоящего изобретения более приблизительно 90 масс. % материала должно оставаться в той же химической форме для того, чтобы рассматривать материал как «по существу химически инертный» материал, и более приблизительно 98 масс. % материала должно оставаться в той же химической форме для того, чтобы рассматривать материал как «главным образом химически инертный» материал.

Применяемый в данном документе термин «антиоксидант» относится к молекуле, способной прерывать радикально-цепные процессы либо выступая донором атома водорода, либо путем обеспечения реакции этиленовой связи с образованием стабилизированного органического радикала и прерыванием таким образом радикально-цепных процессов. Не имеющие ограничительного характера примеры антиоксидантов включают тиолы, полифенолы, бутилированный гидрокситолуол (ВНА) и бутилированный гидроксианизол (ВНА).

Применяемые в данном документе термин «LA» относится к молочной кислоте, термин «AA» относится к акриловой кислоте, термин «AcH» относится к ацетальдегиду, термин «PA» относится к пропионовой кислоте, термин «LAC» относится к конверсии LA в мол. %, термин «AAY» относится к выходу AA в мол. %, термин «AAS» относится к избирательности в отношении AA в мол. %, термин «PAS» относится к избирательности в отношении PA в мол. %, термин «AcHY» относится к выходу ацетальдегида в мол. %, и термин «23PDY» относится к выходу 2,3-пентандиона в мол. %.

Применяемый в данном документе термин «конверсия» в % определяют как [расход на входе гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей (моль/мин) - расход на выходе гидроксипропионовой кислоты,

производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей (моль/мин)] / [расход на входе гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей (моль/мин)] $\times 100$. Для целей настоящего изобретения термин «конверсия» означает молярную конверсию, если не указано иное.

5 Применяемый в данном документе термин «выход» в % определяют как [расход продукта на выходе (моль/мин) / расход на входе гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей (моль/мин)] $\times 100$. Для целей настоящего изобретения термин «выход» означает молярный выход, если не указано иное.

10 Применяемый в данном документе термин «избирательность» в % определяют как [выход / конверсия] $\times 100$. Для целей настоящего изобретения термин «избирательность» означает молярную избирательность, если не указано иное.

Применяемый в данном документе термин «общий баланс углерода» определяют как: [(моль монооксида углерода на выходе + моль диоксида углерода на выходе +
15 моль метана на выходе) + (2 $\times$ (моль уксусной кислоты на выходе + моль ацетальдегида на выходе + моль этана на выходе + моль этилена на выходе)) + (3 $\times$ (моль акриловой кислоты на выходе + моль пропионовой кислоты на выходе + моль гидроксипропионовой кислоты на выходе + моль гидроксиацетона на выходе) + (5 $\times$ моль 2,3 пентандиона на выходе) + (6 $\times$ моль димера акриловой кислоты на выходе)) /
20 (3 $\times$ моль гидроксипропионовой кислоты на входе)] $\times 100$. Если вместо гидроксипропионовой кислоты применяют производное гидроксипропионовой кислоты, вышеуказанную формулу необходимо откорректировать в соответствии с числом атомов углерода в производном гидроксипропионовой кислоты.

Применяемый в данном документе термин «часовая объемная скорость газа», или
25 «GHSV», в ч^{-1} определяют как $60 \times$ [общий расход газа (мл/мин) / объем пустого слоя катализатора (мл)]. Общий расход газа рассчитывают в условиях при стандартных температуре и давлении (STP; 0°C и 1 атм).

Применяемый в данном документе термин «часовая объемная скорость на единицу
30 массы», или «WHSV», в ч^{-1} определяют как $60 \times$ [общий расход LA (г/мин) / масса катализатора (г)].

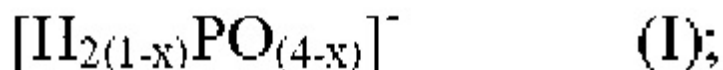
Применяемый в данном документе термин «часовая объемная скорость жидкости», или «LHSV», в ч^{-1} определяют как $60 \times$ [общий расход жидкости (мл/мин) / объем слоя катализатора (мл)].

35 II. Катализаторы для конверсии гидроксипропионовой кислоты или ее производных до акриловой кислоты или ее производных

Неожиданно было обнаружено, что катализаторы, содержащие смесь частично дегидратированных дигидромонофосфатов одновалентных катионов в аморфном состоянии могут обеспечивать дегидратацию гидроксипропионовой кислоты,
40 производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей до акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей с высокими показателями: 1) выхода и избирательности в отношении акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей, то есть при низком количестве и незначительном числе побочных продуктов; 2) эффективности, то есть производительности при коротком времени
45 пребывания; и 3) долговечности. В качестве не имеющего ограничительного характера примера такие аморфные фосфатные соли могут быть образованы обратимо, когда кристаллические фосфатные соли (например, монофосфаты, полифосфаты или циклофосфаты) одновалентных катионов при молярном отношении фосфора к катионам,

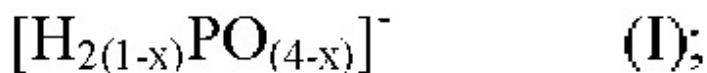
составляющем приблизительно 1, приводят в контакт с водой при повышенных парциальном давлении воды и температуре. Заявители также неожиданно обнаружили, что с целью дегидратации гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей до акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей катализатору дегидратации в соответствии с настоящим изобретением необходимо находиться в присутствии достаточного количества водяных паров, вопреки распространенному мнению из предшествующего уровня техники в отношении проведения реакций дегидратации в сухих условиях. Однако без ограничения какой-либо теорией заявители предположили, что водяные пары необходимы для исключения полного дегидратации дигидромонофосфатных солей до конденсированных фосфатов при рабочих условиях с поддержанием кислотных центров Бренстеда, которые необходимы для избирательного катализируемого кислотой дегидратации гидроксипропионовой кислоты и ее производных до акриловой кислоты и ее производных.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения катализатор дегидратации содержит одну или более аморфных фосфатных солей; где указанные одна или более аморфных фосфатных солей по существу состоят из: (а) одного или более катионов; и (b) одного или более фосфат-анионов, выбранных из группы, представленной эмпирической формулой (I):



где x представляет собой любое действительное число, которое равно или больше 0 и равно или меньше 1; и где указанные одна или более аморфных фосфатных солей указанного катализатора дегидратации являются нейтрально заряженными. В другом варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна из указанных одной или более аморфных фосфатных солей заменена одной или более кристаллическими фосфатными солями, по существу состоящими из: (а) одного или более катионов; и (b) одного или более фосфат-анионов, выбранных из группы, представленной эмпирической формулой (I); где x представляет собой любое действительное число, которое равно или больше 0 и равно или меньше 1, таким образом, что соль является кристаллической; и где указанные одна или более кристаллических фосфатных солей указанного катализатора дегидратации являются нейтрально заряженными. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные один или более катионов выбраны из группы, состоящей из одновалентных катионов, многовалентных катионов и их смесей. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные один или более катионов выбраны из группы, состоящей из одновалентных катионов.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения катализатор дегидратации содержит одну или более аморфных фосфатных солей; где указанные одна или более аморфных фосфатных солей по существу состоят из: (а) одного или более одновалентных катионов; и (b) одного или более фосфат-анионов, выбранных из группы, представленной эмпирической формулой (I):



где x представляет собой любое действительное число, которое равно или больше

0 и равно или меньше 1; и где указанные одна или более аморфных фосфатных солей указанного катализатора дегидратации являются нейтрально заряженными. В другом варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна из указанных одной или более аморфных фосфатных солей заменена одной или более

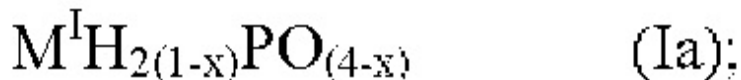
5 кристаллическими фосфатными солями, по существу состоящими из: (а) одного или более одновалентных катионов; и (b) одного или более фосфат-анионов, выбранных из группы, представленной эмпирической формулой (I); где x представляет собой любое действительное число, которое равно или больше 0 и равно или меньше 1, таким образом, что соль является кристаллической; где указанные одна или более
10 кристаллических фосфатных солей указанного катализатора дегидратации являются нейтрально заряженными.

Аморфные фосфатные соли, которые содержат один или более фосфат-анионов, представленных эмпирической формулой (I), могут представлять собой смесь аморфных монофосфатов и полифосфатов различной длины (например, $M^I H_2 PO_4$, $M^I_2 H_2 P_2 O_7$,
15 $M^I_3 H_2 P_3 O_{10}$, $M^I_4 H_2 P_4 O_{13}$, ... $M^I_n H_2 P_n O_{(3n+1)}$; где M^I представляет собой одновалентный катион). В качестве не имеющего ограничительного характера примера данная смесь может быть получена посредством частичного дегидратации дигидромонофосфатов или посредством частичного гидролиза конденсированных фосфатов при молярном
20 отношении фосфора к катионам, составляющем приблизительно 1. Аморфные фосфатные соли также могут включать любую гидратированную форму указанных монофосфатов и полифосфатов. В контексте настоящего изобретения переменная x в эмпирической формуле (I) относится либо к составу одного соединения в указанной смеси монофосфатов и полифосфатов, либо к среднему составу указанной смеси.

В контексте настоящего изобретения фосфатная соль или смесь фосфатных солей с содержанием аморфного вещества, составляющим более 50 масс. % (или содержанием кристаллического вещества, составляющим менее 50 масс. %), рассматриваются как аморфные фосфатные соли. Содержание аморфного вещества может быть определено посредством любого способа, известного специалисту в данной области техники,
30 например, в качестве примера и без ограничения, с помощью рентгеновской дифракции (XRD), инфракрасной спектроскопии (IR), рамановской спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) или твердотельной ядерной магнитно-резонансной (NMR) спектроскопии. В качестве иллюстрации, в способе на основе метода XRD (см. Фиг. 1) доли отдельных кристаллического вещества (I_C) и
35 аморфного вещества (I_A) на диаграмме рассеяния рентгеновских лучей определяют с применением метода подгонки профиля. Данное устранение искажений на диаграмме рассеяния для отдельных долей может осуществляться с применением функций Гаусса, Лоренца, Фойгта или подобных функций, известных специалисту в данной области техники. Затем определяют содержание аморфного вещества, X_A , посредством расчета
40 отношения площади интенсивности рассеянного излучения для доли аморфного вещества (I_A) к площади общей интенсивности рассеянного излучения (доля кристаллического вещества плюс доля аморфного вещества, $I_T = I_C + I_A$) для заданного диапазона углов Брэгга (например, 2θ от 5° до 50° , излучение Cu при $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ в
45 контексте настоящего изобретения), то есть

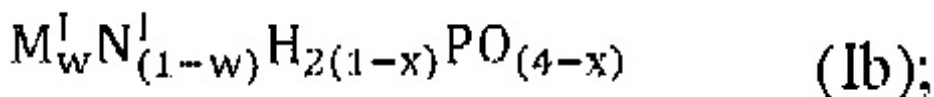
$$X_A = \frac{I_A}{I_C + I_A} \times 100 \text{ масс. \%}.$$

В одном варианте осуществления настоящего изобретения катализатор дегидратации содержит одну или более аморфных фосфатных солей, представленных эмпирической формулой (Ia):



где M^I представляет собой одновалентный катион; где x представляет собой любое действительное число, которое равно или больше 0 и равно или меньше 1. В другом варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна из указанных одной или более аморфных фосфатных солей заменена одной или более кристаллическими фосфатными солями, представленными эмпирической формулой (Ia); где M^I представляет собой одновалентный катион; где x представляет собой любое действительное число, которое равно или больше 0 и равно или меньше 1.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения катализатор дегидратации содержит одну или более аморфных фосфатных солей, представленных эмпирической формулой (Ib):



где M^I и N^I представляют собой два разных одновалентных катиона; где x представляет собой любое действительное число, которое равно или больше 0 и равно или меньше 1; где w представляет собой любое действительное число, которое больше 0 и меньше 1. В другом варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна из указанных одной или более аморфных фосфатных солей заменена одной или более кристаллическими фосфатными солями, представленными эмпирической формулой (Ib); где M^I и N^I представляют собой два разных одновалентных катиона; где x представляет собой любое действительное число, которое равно или больше 0 и равно или меньше 1; где w представляет собой любое действительное число, которое больше 0 и меньше 1.

В контексте настоящего изобретения термин «один или более катионов» относится к разным типам катионов, а термин «один или более анионов» относится к разным типам анионов. Не имеющие ограничительного характера примеры катионов представляют собой металлические катионы, органо-металлические катионы, аммоний, замещенный аммоний, кислородсодержащие катионы и другие катионы, известные специалисту в данной области техники. Не имеющие ограничительного характера примеры замещенного аммония и других катионов представляют собой изопропиламмоний, этилендиаммоний, саркозиний, L-гистидиний, глициний и 4-аминопиридиний. Не имеющие ограничительного характера примеры кислородсодержащих катионов представляют собой перванадил- и ванадил-ионы.

Не имеющие ограничительного характера примеры одновалентных катионов указанных одной или более аморфных фосфатных солей представляют собой катионы щелочных металлов, органо-металлические катионы, аммоний, замещенный аммоний, кислородсодержащие катионы (например, перванадил) и другие катионы, известные

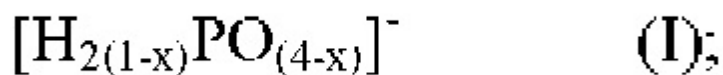
специалисту в данной области техники. В одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные один или более одновалентных катионов указанных одной или более аморфных фосфатных солей выбраны из группы, состоящей из Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Tl^+ и их смесей. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные один или более одновалентных катионов указанных одной или более аморфных фосфатных солей выбраны из группы, состоящей из Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ и их смесей. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные один или более одновалентных катионов указанных одной или более аморфных фосфатных солей представляют собой K^+ .

В другом варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна из указанных одной или более аморфных фосфатных солей состоит из двух или более разных одновалентных катионов, выбранных из группы, состоящей из Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ и Tl^+ . В другом варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна из указанных одной или более аморфных фосфатных солей состоит из двух или более разных одновалентных катионов, выбранных из группы, состоящей из Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ .

В одном варианте осуществления настоящего изобретения аморфные фосфатные соли выбраны из группы, состоящей из $\text{LiH}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, $\text{NaH}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, $\text{KH}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, $\text{RbH}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, $\text{CsH}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, любых их гидратированных форм и их смесей; где x представляет собой любое действительное число, которое равно или больше 0 и равно или меньше 1. В другом варианте осуществления настоящего изобретения аморфная фосфатная соль представляет собой $\text{KH}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$; где x представляет собой любое действительное число, которое равно или больше 0 и равно или меньше 1.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения аморфные фосфатные соли выбраны из группы, состоящей из $\text{Li}_w\text{Na}_{(1-w)}\text{H}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, $\text{Li}_w\text{K}_{(1-w)}\text{H}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, $\text{Li}_w\text{Rb}_{(1-w)}\text{H}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, $\text{Li}_w\text{Cs}_{(1-w)}\text{H}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, $\text{Na}_w\text{K}_{(1-w)}\text{H}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, $\text{Na}_w\text{Rb}_{(1-w)}\text{H}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, $\text{Na}_w\text{Cs}_{(1-w)}\text{H}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, $\text{K}_w\text{Rb}_{(1-w)}\text{H}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, $\text{K}_w\text{Cs}_{(1-w)}\text{H}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, $\text{Rb}_w\text{Cs}_{(1-w)}\text{H}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, любых их гидратированных форм и их смесей; где x представляет собой любое действительное число, которое равно или больше 0 и равно или меньше 1; и где w представляет собой любое действительное число, которое больше 0 и меньше 1.

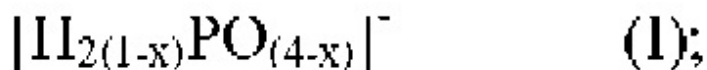
В одном варианте осуществления настоящего изобретения катализатор дегидратации содержит: (а) одну или более аморфных фосфатных солей, по существу состоящих из: i) одного или более катионов; и ii) одного или более фосфат-анионов, выбранных из группы, представленной эмпирической формулой (I):



где x представляет собой любое действительное число, которое равно или больше 0 и равно или меньше 1; и где указанные одна или более аморфных фосфатных солей указанного катализатора дегидратации являются нейтрально заряженными; и (b) одно или более соединений, не относящихся к фосфатам; где указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, по существу являются химически инертными

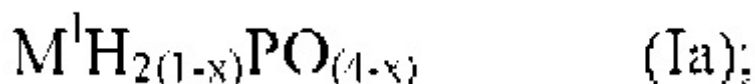
по отношению к указанным одной или более аморфным фосфатным солям. В другом варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна из указанных одной или более аморфных фосфатных солей заменена одной или более кристаллическими фосфатными солями, по существу состоящими из: i) одного или более катионов; и ii) одного или более фосфат-анионов, выбранных из группы, представленной эмпирической формулой (I); где x представляет собой любое действительное число, которое равно или больше 0 и равно или меньше 1; где указанные одна или более кристаллических фосфатных солей указанного катализатора дегидратации являются нейтрально заряженными. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные один или более катионов выбраны из группы, состоящей из одновалентных катионов, многовалентных катионов и их смесей. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные один или более катионов выбраны из группы, состоящей из одновалентных катионов.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения катализатор дегидратации содержит: (a) одну или более аморфных фосфатных солей, по существу состоящих из: i) одного или более одновалентных катионов; и ii) одного или более фосфат-анионов, выбранных из группы, представленной эмпирической формулой (I):



где x представляет собой любое действительное число, которое равно или больше 0 и равно или меньше 1; и где указанные одна или более аморфных фосфатных солей указанного катализатора дегидратации являются нейтрально заряженными; и (b) одно или более соединений, не относящихся к фосфатам; где указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, по существу являются химически инертными по отношению к указанным одной или более аморфным фосфатным солям. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, по существу являются химически инертными по отношению к указанным одной или более аморфным фосфатным солям. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, являются химически инертными по отношению к указанным одной или более аморфным фосфатным солям. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна из указанных одной или более аморфных фосфатных солей заменена одной или более кристаллическими фосфатными солями, по существу состоящими из: i) одного или более одновалентных катионов; и ii) одного или более фосфат-анионов, выбранных из группы, представленной эмпирической формулой (I); где x представляет собой любое действительное число, которое равно или больше 0 и равно или меньше 1; где указанные одна или более кристаллических фосфатных солей указанного катализатора дегидратации являются нейтрально заряженными.

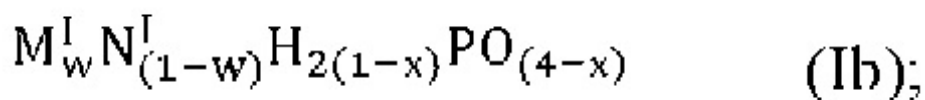
В одном варианте осуществления настоящего изобретения катализатор дегидратации содержит: (a) одну или более аморфных фосфатных солей, представленных эмпирической формулой (Ia):



где M^I представляет собой одновалентный катион; где x представляет собой любое

действительное число, которое равно или больше 0 и равно или меньше 1; и (b) одно или более соединений, не относящихся к фосфатам; где указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, по существу являются химически инертными по отношению к указанным одной или более аморфным фосфатным солям. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, по существу являются химически инертными по отношению к указанным одной или более аморфным фосфатным солям. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, являются химически инертными по отношению к указанным одной или более аморфным фосфатным солям. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна из указанных одной или более аморфных фосфатных солей заменена одной или более кристаллическими фосфатными солями, представленными эмпирической формулой (Ia); где M^I представляет собой одновалентный катион; где x представляет собой любое действительное число, которое равно или больше 0 и равно или меньше 1.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения катализатор дегидратации содержит: (a) одну или более аморфных фосфатных солей, представленных эмпирической формулой (Ib):



где M^I и N^I представляют собой два разных одновалентных катиона; где x представляет собой любое действительное число, которое равно или больше 0 и равно или меньше 1; где w представляет собой любое действительное число, которое больше 0 и меньше 1; и (b) одно или более соединений, не относящихся к фосфатам; где указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, по существу являются химически инертными по отношению к указанным одной или более аморфным фосфатным солям. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, по существу являются химически инертными по отношению к указанным одной или более аморфным фосфатным солям. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, являются химически инертными по отношению к указанным одной или более аморфным фосфатным солям. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна из указанных одной или более аморфных фосфатных солей заменена одной или более кристаллическими фосфатными солями, представленными эмпирической формулой (Ib); где M^I и N^I представляют собой два разных одновалентных катиона; где x представляет собой любое действительное число, которое равно или больше 0 и равно или меньше 1; где w представляет собой любое действительное число, которое больше 0 и меньше 1.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения массовое отношение общего количества указанных одной или более аморфных фосфатных солей к общему количеству указанных одного или более соединений, не относящихся к фосфатам, составляет от приблизительно 1:10 до приблизительно 4:1.

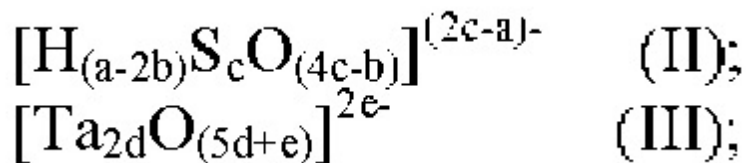
В одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, включают оксид кремния (SiO_2). В другом

варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, состоят главным образом из оксида кремния (SiO_2). В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанный оксид кремния выбран из группы, состоящей из аморфного диоксида кремния, кварца, тридимита, кристобалита, могоanita, коэсита и их смесей. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанный оксид кремния представляет собой аморфный диоксид кремния. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения указанный оксид кремния характеризуется удельной площадью поверхности, составляющей менее приблизительно $10 \text{ м}^2/\text{г}$.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одна или более аморфных фосфатных солей выбраны из группы, состоящей из $\text{LiH}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, $\text{NaH}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, $\text{KH}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, $\text{RbH}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, $\text{CsH}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, любых их гидратированных форм и их смесей, где x представляет собой любое действительное число, которое равно или больше 0 и равно или меньше 1; и указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, выбраны из группы, состоящей из аморфного диоксида кремния, кварца и их смесей. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одна или более аморфных фосфатных солей представляют собой $\text{KH}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, где x представляет собой любое действительное число, которое равно или больше 0 и равно или меньше 1; и указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, представляют собой аморфный диоксид кремния.

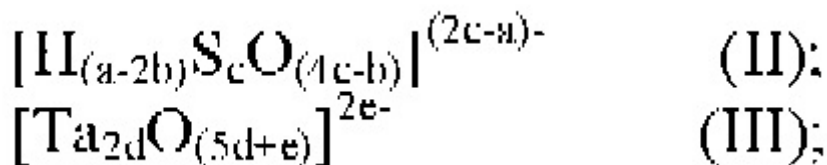
В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одна или более аморфных фосфатных солей выбраны из группы, состоящей из $\text{Li}_w\text{Na}_{(1-w)}\text{H}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, $\text{Li}_w\text{K}_{(1-w)}\text{H}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, $\text{Li}_w\text{Rb}_{(1-w)}\text{H}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, $\text{Li}_w\text{Cs}_{(1-w)}\text{H}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, $\text{Na}_w\text{K}_{(1-w)}\text{H}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, $\text{Na}_w\text{Rb}_{(1-w)}\text{H}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, $\text{Na}_w\text{Cs}_{(1-w)}\text{H}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, $\text{K}_w\text{Rb}_{(1-w)}\text{H}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, $\text{K}_w\text{Cs}_{(1-w)}\text{H}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, $\text{Rb}_w\text{Cs}_{(1-w)}\text{H}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, любых их гидратированных форм и их смесей; где x представляет собой любое действительное число, которое равно или больше 0 и равно или меньше 1; где w представляет собой любое действительное число, которое больше 0 и меньше 1; и указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, выбраны из группы, состоящей из аморфного диоксида кремния, кварца и их смесей.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, включают одну или более солей кислородсодержащих кислот, содержащих: (а) один или более многовалентных катионов; и (б) один или более кислородсодержащих анионов, выбранных из группы, представленной молекулярными формулами (II) и (III):



где a и b представляют собой положительные целые числа или нуль; где c , d и e представляют собой положительные целые числа; где $(a-2b)$ равно или больше нуля; где $(2c-a)$ больше нуля; где указанные одна или более солей кислородсодержащих кислот являются нейтрально заряженными. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, дополнительно включают оксид кремния (SiO_2).

В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, включают одну или более солей кислородсодержащих кислот, содержащих: (а) один или более многовалентных катионов; (b) один или более одновалентных катионов; и (с) один или более кислородсодержащих анионов, выбранных из группы, представленной молекулярными формулами (II) и (III):

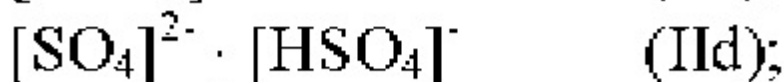


где а и b представляют собой положительные целые числа или нуль; где с, d и e представляют собой положительные целые числа; где (a-2b) равно или больше нуля; где (2c-a) больше нуля; где указанные одна или более солей кислородсодержащих кислот являются нейтрально заряженными. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, дополнительно включают оксид кремния (SiO₂).

Не имеющие ограничительного характера примеры указанных одного или более многовалентных катионов указанных одной или более солей кислородсодержащих кислот представляют собой катионы щелочноземельных металлов, переходных металлов, постпереходных или легких металлов и металлоидов; органо-металлические катионы, катионы замещенного аммония, кислородсодержащие катионы (например, ванадил) и другие катионы, известные специалисту в данной области техники. В одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные один или более многовалентных катионов указанных одной или более солей кислородсодержащих кислот выбраны из группы, состоящей из катионов металлов Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и их смесей. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные один или более многовалентных катионов указанных одной или более солей кислородсодержащих кислот выбраны из группы, состоящей из катионов металлов Mg, Ca, Sr, Ba, Y, Mn, Al, Er и их смесей. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные один или более многовалентных катионов указанных одной или более солей кислородсодержащих кислот выбраны из группы, состоящей из двухвалентных катионов, трехвалентных катионов, четырехвалентных катионов, пятивалентных катионов и их смесей. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные один или более многовалентных катионов указанных одной или более солей кислородсодержащих кислот выбраны из группы, состоящей из Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Sc³⁺, Y³⁺, Ti³⁺, Ti⁴⁺, Zr²⁺, Zr⁴⁺, Hf⁴⁺, V³⁺, V⁴⁺, Nb³⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Mo³⁺, Mo⁴⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Re⁴⁺, Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺, Si⁴⁺, Ge⁴⁺, Sn⁴⁺, Pb⁴⁺, Sb³⁺, Sb⁵⁺, Bi³⁺, La³⁺, Ce³⁺, Ce⁴⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺, Lu³⁺ и их смесей. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные один или более многовалентных катионов указанных одной или более солей кислородсодержащих кислот выбраны из группы, состоящей из Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Y³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Al³⁺, Er³⁺ и их смесей. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные один или более многовалентных катионов указанных одной или более солей кислородсодержащих кислот представляют собой Ba²⁺.

Не имеющие ограничительного характера примеры указанного одного или более одновалентных катионов указанных одной или более солей кислородсодержащих кислот представляют собой катионы щелочных металлов. В одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные один или более одновалентных катионов указанных одной или более солей кислородсодержащих кислот выбраны из группы, состоящей из катионов металлов Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl и их смесей; и указанные один или более многовалентных катионов указанных одной или более солей кислородсодержащих кислот выбраны из группы, состоящей из катионов металлов Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и их смесей. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные один или более одновалентных катионов указанных одной или более солей кислородсодержащих кислот выбраны из группы, состоящей из катионов металлов K, Rb, Cs и их смесей; и указанные один или более многовалентных катионов указанных одной или более солей кислородсодержащих кислот выбраны из группы, состоящей из катионов металлов Mg, Ca, Sr, Ba, Y, Mn, Al, Er и их смесей.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные один или более кислородсодержащих анионов указанных одной или более солей кислородсодержащих кислот выбраны из группы, представленной молекулярными формулами (IIa)-(IIId), (IIIa)-(IIIg) и их смесями:



В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные один или более кислородсодержащих анионов указанных одной или более солей кислородсодержащих кислот выбраны из группы, представленной молекулярными формулами (IIa), (IIIa) и их смесями:



5

Не имеющие ограничительного характера примеры указанных одной или более солей кислородсодержащих кислот представляют собой сульфаты щелочноземельных металлов, танталаты щелочноземельных металлов, сульфаты смесей щелочного и щелочноземельного металлов и танталаты смесей щелочного и щелочноземельного металлов. В одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные одна или более солей кислородсодержащих кислот выбраны из группы, состоящей из CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , $\text{SrK}_2(\text{SO}_4)_2$, $\text{SrRb}_2(\text{SO}_4)_2$, $\text{Ca}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ca}_2\text{Rb}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ca}_2\text{Cs}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$, $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$, $\text{BaTa}_4\text{O}_{11}$, MgTa_2O_6 , CaTa_2O_6 , SrTa_2O_6 , BaTa_2O_6 , $\text{Mg}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, $\text{SrK}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$, $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Ba}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Ca}_5\text{Ta}_2\text{O}_{10}$, $\text{Ca}_2\text{KTa}_3\text{O}_{10}$, $\text{Ca}_2\text{RbTa}_3\text{O}_{10}$, $\text{Ca}_2\text{CsTa}_3\text{O}_{10}$, $\text{Sr}_2\text{KTa}_3\text{O}_{10}$, $\text{Sr}_2\text{RbTa}_3\text{O}_{10}$, $\text{Sr}_2\text{CsTa}_3\text{O}_{10}$, $\text{Mg}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$, $\text{Sr}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$, $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$, $\text{Sr}_2\text{KTa}_5\text{O}_{15}$, $\text{Ba}_2\text{KTa}_5\text{O}_{15}$, $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$, любых их гидратированных форм и их смесей. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одна или более солей кислородсодержащих кислот выбраны из группы, состоящей из CaSO_4 , CaTa_2O_6 , SrSO_4 , SrTa_2O_6 , BaSO_4 , BaTa_2O_6 , любых их гидратированных форм и их смесей. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные одна или более солей кислородсодержащих кислот выбраны из группы, состоящей из BaSO_4 , BaTa_2O_6 , любых их гидратированных форм и их смесей.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одна или более аморфных фосфатных солей выбраны из группы, состоящей из $\text{KH}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, $\text{RbH}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, $\text{CsH}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, любых их гидратированных форм и их смесей; где x представляет собой любое действительное число, которое равно или больше 0 и равно или меньше 1; и указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, выбраны из группы, состоящей из CaSO_4 , CaTa_2O_6 , SrSO_4 , SrTa_2O_6 , BaSO_4 , BaTa_2O_6 , любых их гидратированных форм и их смесей. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одна или более аморфных фосфатных солей представляют собой $\text{KH}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, где x представляет собой любое действительное число, которое равно или больше 0 и равно или меньше 1; и указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, представляют собой BaSO_4 .

В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одна или более аморфных фосфатных солей выбраны из группы, состоящей из $\text{K}_w\text{Rb}_{(1-w)}\text{H}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, $\text{K}_w\text{Cs}_{(1-w)}\text{H}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, $\text{Rb}_w\text{Cs}_{(1-w)}\text{H}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$, любых их гидратированных форм и их смесей; где x представляет собой любое действительное число, которое равно или больше 0 и равно или меньше 1; где w представляет собой любое действительное число, которое больше 0 и меньше 1; и указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, выбраны из группы, состоящей из CaSO_4 , CaTa_2O_6 , SrSO_4 , SrTa_2O_6 , BaSO_4 , BaTa_2O_6 , любых их гидратированных форм и их смесей.

45

Переменная x в формулах (I), (Ia) и (Ib) представляет собой любое действительное число, которое равно или больше 0 и равно или меньше 1. В одном варианте осуществления настоящего изобретения x равно приблизительно 0. В другом варианте

осуществления настоящего изобретения x равно приблизительно 1. В другом варианте осуществления настоящего изобретения x составляет менее приблизительно 0,8. В другом варианте осуществления настоящего изобретения x составляет менее приблизительно 0,6. В другом варианте осуществления настоящего изобретения x составляет менее приблизительно 0,5. В другом варианте осуществления настоящего изобретения x составляет от приблизительно 0,1 до приблизительно 0,5. В другом варианте осуществления настоящего изобретения x составляет от приблизительно 0,25 до приблизительно 0,45. В другом варианте осуществления настоящего изобретения x равно приблизительно 0,4. В еще одном варианте осуществления x равно приблизительно

0,4 и указанные один или более одновалентных катионов представляют собой Cs^+ . Переменная w в формуле (Ib) представляет собой любое действительное число, которое больше 0 и меньше 1. В одном варианте осуществления настоящего изобретения w составляет менее приблизительно 0,2 или более приблизительно 0,8. В другом варианте осуществления настоящего изобретения w составляет менее приблизительно 0,1 или более приблизительно 0,9.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения катализатор дегидратации содержит одну или более аморфных фосфатных солей; где указанные одна или более аморфных фосфатных солей по существу состоят из: (а) одного или более одновалентных катионов; и (b) фосфат-аниона, представленного молекулярной формулой (Ic):



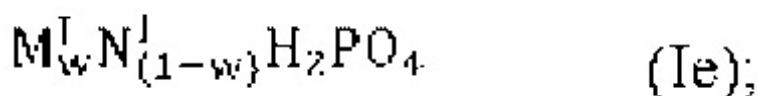
где указанные одна или более аморфных фосфатных солей указанного катализатора дегидратации являются нейтрально заряженными. В другом варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна из указанных одной или более аморфных фосфатных солей заменена одной или более кристаллическими фосфатными солями, по существу состоящими из: (а) одного или более одновалентных катионов; и (b) фосфат-аниона, представленного молекулярной формулой (Ic).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения катализатор дегидратации содержит одну или более аморфных фосфатных солей, представленных молекулярной формулой (Id):



где M^{I} представляет собой одновалентный катион. В другом варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна из указанных одной или более аморфных фосфатных солей заменена одной или более кристаллическими фосфатными солями, представленными молекулярной формулой (Id).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения катализатор дегидратации содержит одну или более аморфных фосфатных солей, представленных молекулярной формулой (Ie):



где M^{I} и N^{I} представляют собой два разных одновалентных катиона; где w

представляет собой любое действительное число, которое больше 0 и меньше 1. В другом варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна из указанных одной или более аморфных фосфатных солей заменена одной или более кристаллическими фосфатными солями, представленными молекулярной формулой (Ie).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения катализатор дегидратации содержит одну или более аморфных фосфатных солей; где указанные одна или более аморфных фосфатных солей по существу состоят из: (a) одного или более одновалентных катионов; и (b) фосфат-аниона, представленного эмпирической формулой (If):



где указанные одна или более аморфных фосфатных солей указанного катализатора дегидратации являются нейтрально заряженными. В другом варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна из указанных одной или более аморфных фосфатных солей заменена одной или более кристаллическими фосфатными солями, по существу состоящими из: (a) одного или более одновалентных катионов; и (b) фосфат-аниона, представленного эмпирической формулой (If). В контексте настоящего изобретения анион, представленный эмпирической формулой (If), может относиться либо к аниону циклофосфатных солей, либо к аниону длинноцепочечных линейных полифосфатных солей, описанным в "Phosphoric Acids and Phosphates, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology" David R. Gard (опубликовано в Интернете 15 июля 2005 г.) и "Phosphorus: Chemistry, Biochemistry and Technology" D.E.C. Corbridge (2013). Когда эмпирическая формула (If) относится к аниону длинноцепочечных полифосфатных солей, эмпирическая формула не является точной, поскольку она не включает незначительное отклонение избыточного отрицательного заряда из-за двух атомов кислорода в концевой группе.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения катализатор дегидратации содержит одну или более аморфных фосфатных солей, представленных эмпирической формулой (Ig):



где M^{I} представляет собой одновалентный катион. В другом варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна из указанных одной или более аморфных фосфатных солей заменена одной или более кристаллическими фосфатными солями, представленными эмпирической формулой (Ig).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения катализатор дегидратации содержит одну или более аморфных фосфатных солей, представленных эмпирической формулой (Ih):



где M^{I} и N^{I} представляют собой два разных одновалентных катиона; где w представляет собой любое действительное число, которое больше 0 и меньше 1. В

другом варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна из указанных одной или более аморфных фосфатных солей заменена одной или более кристаллическими фосфатными солями, представленными эмпирической формулой (Ih). В контексте настоящего изобретения соли, представленные эмпирической формулой (Ig) или (Ih), могут относиться либо к циклофосфатным солям, либо к длинноцепочечным линейным полифосфатным солям, описанным в "Phosphoric Acids and Phosphates, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology" David R. Gard (опубликовано в Интернете 15 июля 2005 г.) и "Phosphorus: Chemistry, Biochemistry and Technology" D.E.C. Corbridge (2013). Когда соли, представленные эмпирическими формулами (Ig) или (Ih), относятся к длинноцепочечным полифосфатным солям, эмпирические формулы не являются точными, поскольку они не включают незначительное количество либо протонов, либо избыточных одновалентных катионов, необходимых для получения структуры с нейтральным зарядом, из-за двух атомов кислорода в концевой группе.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения катализатор дегидратации содержит: (a) одну или более аморфных фосфатных солей, по существу состоящих из: i) одного или более одновалентных катионов; и ii) фосфат-аниона, представленного молекулярной формулой (Ic):



где указанные одна или более аморфных фосфатных солей указанного катализатора дегидратации являются нейтрально заряженными; и (b) одно или более соединений, не относящихся к фосфатам; где указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, по существу являются химически инертными по отношению к указанным одной или более аморфным фосфатным солям. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, по существу являются химически инертными по отношению к указанным одной или более аморфным фосфатным солям. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, являются химически инертными по отношению к указанным одной или более аморфным фосфатным солям. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна из указанных одной или более аморфных фосфатных солей заменена одной или более кристаллическими фосфатными солями, по существу состоящими из: i) одного или более одновалентных катионов; и ii) фосфат-аниона, представленного молекулярной формулой (Ic).

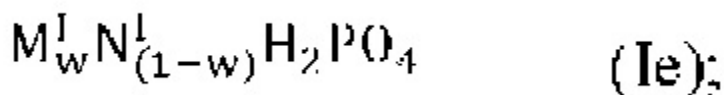
В одном варианте осуществления настоящего изобретения катализатор дегидратации содержит: (a) одну или более аморфных фосфатных солей, представленных молекулярной формулой (Id):



где M^{I} представляет собой одновалентный катион; и (b) одно или более соединений, не относящихся к фосфатам; где указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, по существу являются химически инертными по отношению к указанным одной или более аморфным фосфатным солям. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к

фосфатам, по существу являются химически инертными по отношению к указанным одной или более аморфным фосфатным солям. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, являются химически инертными по отношению к указанным одной или более аморфным фосфатным солям. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна из указанных одной или более аморфных фосфатных солей заменена одной или более кристаллическими фосфатными солями, представленными молекулярной формулой (Id).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения катализатор дегидратации содержит: (а) одну или более аморфных фосфатных солей, представленных молекулярной формулой (Ie):



где M^I и N^I представляют собой два разных одновалентных катиона; где w представляет собой любое действительное число, которое больше 0 и меньше 1; и (b) одно или более соединений, не относящихся к фосфатам; где указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, по существу являются химически инертными по отношению к указанным одной или более аморфным фосфатным солям. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, по существу являются химически инертными по отношению к указанным одной или более аморфным фосфатным солям. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, являются химически инертными по отношению к указанным одной или более аморфным фосфатным солям. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна из указанных одной или более аморфных фосфатных солей заменена одной или более кристаллическими фосфатными солями, представленными молекулярной формулой (Ie).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения катализатор дегидратации содержит: (а) одну или более аморфных фосфатных солей, по существу состоящих из: i) одного или более одновалентных катионов; и ii) фосфат-аниона, представленного эмпирической формулой (If):



где указанные одна или более аморфных фосфатных солей указанного катализатора дегидратации являются нейтрально заряженными; и (b) одно или более соединений, не относящихся к фосфатам; где указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, по существу являются химически инертными по отношению к указанным одной или более аморфным фосфатным солям. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, по существу являются химически инертными по отношению к указанным одной или более аморфным фосфатным солям. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, являются химически инертными по отношению к указанным одной или более аморфным фосфатным солям. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна из указанных одной или более аморфных фосфатных

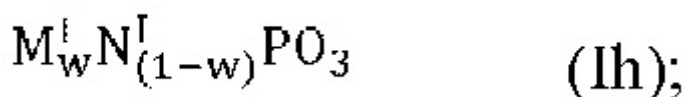
солей заменена одной или более кристаллическими фосфатными солями, по существу состоящими из: i) одного или более одновалентных катионов; и ii) фосфат-аниона, представленного эмпирической формулой (If).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения катализатор дегидратации содержит: (a) одну или более аморфных фосфатных солей, представленных эмпирической формулой (Ig):



где M^I представляет собой одновалентный катион; и (b) одно или более соединений, не относящихся к фосфатам; где указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, по существу являются химически инертными по отношению к указанным одной или более аморфным фосфатным солям. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, по существу являются химически инертными по отношению к указанным одной или более аморфным фосфатным солям. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, являются химически инертными по отношению к указанным одной или более аморфным фосфатным солям. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна из указанных одной или более аморфных фосфатных солей заменена одной или более кристаллическими фосфатными солями, представленными эмпирической формулой (Ig).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения катализатор дегидратации содержит: (a) одну или более аморфных фосфатных солей, представленных эмпирической формулой (Ih):



где M^I и N^I представляют собой два разных одновалентных катиона; где w представляет собой любое действительное число, которое больше 0 и меньше 1; и (b) одно или более соединений, не относящихся к фосфатам; где указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, по существу являются химически инертными по отношению к указанным одной или более аморфным фосфатным солям. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, по существу являются химически инертными по отношению к указанным одной или более аморфным фосфатным солям. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, являются химически инертными по отношению к указанным одной или более аморфным фосфатным солям. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна из указанных одной или более аморфных фосфатных солей заменена одной или более кристаллическими фосфатными солями, представленными эмпирической формулой (Ih).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна из указанных одной или более аморфных фосфатных солей указанного катализатора дегидратации представляет собой гидратированную соль. В другом варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна из указанных одной

или более кристаллических фосфатных солей указанного катализатора дегидратации представляет собой гидратированную соль. В другом варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна из указанных одной или более солей кислородсодержащих кислот указанного катализатора дегидратации представляет собой гидратированную соль. В другом варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одно из указанных одного или более соединений, не относящихся к фосфатам, указанного катализатора дегидратации представляет собой гидратированное соединение. Гидратированные соль или соединение содержат конкретное число молекул воды на звено в формуле соли или соединения. Не имеющие ограничительного характера примеры гидратированных солей или соединений представляют собой полугидратированные, моногидратированные, сесквигидратированные, дегидратированные, тригидратированные, тетрагидратированные, пентагидратированные, гексагидратированные, гептагидратированные, октагидратированные, нонагидратированные, нонагидратированные и декагидратированные соли или соединения.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, указанного катализатора дегидратации включают одну или более инертных подложек. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, указанного катализатора дегидратации состоят главным образом из одной или более инертных подложек. Не имеющие ограничительного характера примеры инертных подложек представляют собой диоксид кремния или силикаты, оксид алюминия или алюминаты, алюмосиликаты, оксид титана или титанаты, оксид циркония или цирконаты, угли (такие как активированный уголь, алмаз, графит, или фуллерены), сульфаты, фосфаты, танталаты, оксид церия, другие оксиды металлов и их смеси. В контексте реакций, точно описанных в данном документе, в одном варианте осуществления настоящего изобретения инертная подложка состоит главным образом из оксида кремния (SiO_2). В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанный оксид кремния выбран из группы, состоящей из аморфного диоксида кремния, кварца, тридимита, кристобалита, могонита, коэсита и их смесей. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанный оксид кремния представляет собой аморфный диоксид кремния. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанный оксид кремния характеризуется удельной площадью поверхности, составляющей менее приблизительно $10 \text{ м}^2/\text{г}$. Когда присутствует инертная подложка, она составляет по количеству от приблизительно 20 масс. % до приблизительно 90 масс. % в пересчете на общую массу катализатора дегидратации.

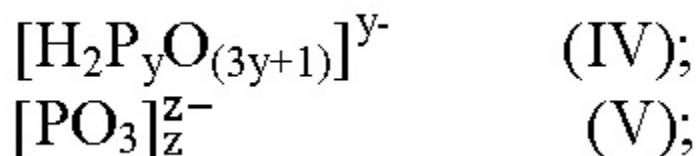
Альтернативные катализаторы, содержащие: а) один или более анионов, выбранные из группы, состоящей из не содержащих фосфора анионов, гетерополианионов и фосфатных аддуктов; и б) один или более одновалентных катионов, где катализатор является нейтрально заряженным, могут использоваться для дегидратации гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей до акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей. Не имеющие ограничительного характера примеры не содержащих фосфора анионов представляют собой арсенаты, конденсированные арсенаты, нитраты, сульфаты, конденсированные сульфаты, бораты, карбонаты, хроматы, конденсированные хроматы, ванадаты, ниобаты, танталаты, селенаты, конденсированные силикаты, конденсированные алюминаты, германаты, конденсированные германаты, молибдаты, конденсированные молибдаты и другие мономерные кислородсодержащие анионы или

кислородсодержащие полианионы, которые могут быть очевидны специалисту в данной области техники. Не имеющие ограничительного характера примеры гетерополианионов представляют собой гетерополифосфаты, такие как арсенатофосфаты, фосфоалюминаты, фосфобораты, фосфохроматы, фосфомолибдаты, фосфосиликаты, фосфосульфаты, фосфовольфраматы, и другие, которые могут быть очевидны специалисту в данной области техники. Не имеющие ограничительного характера примеры фосфатных аддуктов представляют собой аддукты фосфат-анионов с теллуровой кислотой, галогенидами, боратами, карбонатами, нитратами, сульфатами, хроматами, силикатами, оксалатами, их смеси или другие, которые могут быть очевидны специалисту в данной области техники.

III. Способы получения катализатора

В одном варианте осуществления настоящего изобретения способ получения катализатора дегидратации включает приведение в контакт:

(а) смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, содержащей одну или более фосфатных солей-предшественников; где указанные одна или более фосфатных солей-предшественников по существу состоят из: i) одного или более катионов; и ii) одного или более фосфат-анионов, выбранных из группы, представленной молекулярными формулами (IV) и (V):



где у представляет собой любое целое число, которое равно или больше 1, и z представляет собой любое целое число, которое равно или больше 3; где указанные одна или более фосфатных солей-предшественников являются нейтрально заряженными;

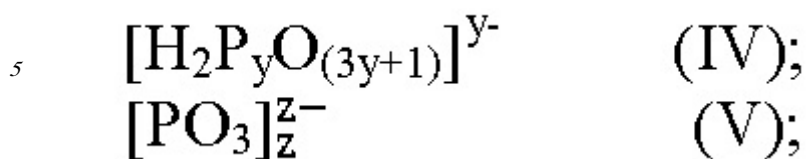
(b) газообразной смесью, содержащей водяные пары;

где парциальное давление воды в указанной газообразной смеси равно или больше парциального давления воды в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более фосфатных солей-предшественников; где указанную стадию приведения в контакт указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, с указанной газообразной смесью осуществляют при температуре, которая равна или больше температуры в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более фосфатных солей-предшественников; где одну или более аморфных фосфатных солей получают в результате приведения в контакт указанных одной или более фосфатных солей-предшественников с указанными водяными парами. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные один или более катионов выбраны из группы, состоящей из одновалентных катионов, многовалентных катионов и их смесей. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные один или более катионов выбраны из группы, состоящей из одновалентных катионов.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения способ получения катализатора дегидратации включает приведение в контакт:

(а) смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, содержащей одну или более фосфатных солей-предшественников; где указанные одна или более фосфатных солей-предшественников по существу состоят из: i) одного или

более одновалентных катионов; и ii) одного или более фосфат-анионов, выбранных из группы, представленной молекулярными формулами (IV) и (V):



где у представляет собой любое целое число, которое равно или больше 1, и z представляет собой любое целое число, которое равно или больше 3; где указанные одна или более фосфатных солей-предшественников являются нейтрально заряженными;

с (b) газообразной смесью, содержащей водяные пары;

где парциальное давление воды в указанной газообразной смеси равно или больше парциального давления воды в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более фосфатных солей-предшественников; где указанную стадию приведения в контакт указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, с указанной газообразной смесью осуществляют при температуре, которая равна или больше температуры в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более фосфатных солей-предшественников; где одну или более аморфных фосфатных солей получают в результате приведения в контакт указанных одной или более фосфатных солей-предшественников с указанными водяными парами. В контексте настоящего изобретения анион, представленный молекулярной формулой (V), может относиться либо к аниону циклофосфатных солей, либо к аниону длинноцепочечных линейных полифосфатных солей, описанным в "Phosphoric Acids and Phosphates, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology" David R. Gard (опубликовано в Интернете 15 июля 2005 г.) и "Phosphorus: Chemistry, Biochemistry and Technology" D.E.C. Corbridge (2013). Когда молекулярная формула (V) относится к аниону длинноцепочечных полифосфатных солей, молекулярная формула не является точной, поскольку она не включает незначительное отклонение избыточного отрицательного заряда из-за двух атомов кислорода в концевой группе.

В контексте настоящего изобретения тройная точка представляет собой температуру и парциальное давление воды, при которых три фазы: кристаллический дигидромонофосфат или дигидродифосфатная соль, кристаллическая полифосфатная соль и аморфная фосфатная соль находятся одновременно в термодинамическом равновесии. В качестве примера и без ограничения, тройная точка может быть расположена при определении пересечения граничных кривых двух фаз (из трех) на диаграмме состояния, на которой представлено парциальное давление воды в зависимости от температуры (см. Фиг. 2):

кривая А: граница фаз между i) кристаллической дигидромонофосфатной или кристаллической дигидродифосфатной солью; и ii) кристаллической полифосфатной солью при низких температурах и значениях парциального давления воды (например, ниже приблизительно 248°C и 85 кПа (0,85 бар) для калиевых солей, ниже приблизительно 267°C и 35 кПа (0,35 бар) цезиевых солей);

кривая В: граница фаз между i) кристаллической полифосфатной солью; и ii) аморфной фосфатной солью при высоких температурах и умеренных значениях парциального давления воды (например, выше приблизительно 248°C и 85 кПа (0,85 бар) для калиевых солей, выше приблизительно 267°C и 35 кПа (0,35 бар) для цезиевых солей); и

кривая С: граница фаз между i) кристаллической дигидромонофосфатной или кристаллической дигидродифосфатной солью; и ii) аморфной фосфатной солью при высоких температурах и высоких значениях парциального давления воды.

Граничные кривые фаз могут быть определены посредством любого способа, известного специалисту в данной области техники, такого как, в качестве примера и без ограничения, рентгеновская дифракция (XRD) in-situ, термический анализ (например, термогравиметрический анализ, дифференциальный термический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия), рамановская спектроскопия, инфракрасная (IR) спектроскопия, ядерная магнитно-резонансная (NMR) спектроскопия, или с помощью способов, описанных в Taninouchi, Y.-k., et al., J. Electrochem. Soc. 156: B572-B579 (2009); или Ikeda, A. and Haile, S.M., Solid State Ionics 2012, 213:63-71 (2012) (все из которых включены в данный документ посредством ссылки). В качестве иллюстрации, в способе на основе метода XRD in-situ фосфатную соль-предшественник приводят в контакт при высокой температуре (например, 450°C) с газовым потоком, состоящим из инертного газа (например, азота, гелия или воздуха) и водяных паров, при конкретном парциальном давлении воды, пока не будет достигнуто равновесие. Затем температуру постепенно снижают при наблюдении изменений на дифрактограммах, пока не будет наблюдаться фазовый переход. Такую же процедуру повторяют при различных значениях парциального давления воды и фиксируют температуры фазового перехода. Значения парциального давления воды (в логарифмическом масштабе) наносят на график в зависимости от температур фазового перехода (в линейном масштабе) и аппроксимируют по уравнению Аррениуса: $(\log_{10}(P_{H_2O})=A+B/T)$. В конечном итоге тройную точку рассчитывают посредством определения точки пересечения граничных кривых двух фаз (то есть кривой А и кривой В на Фиг. 2).

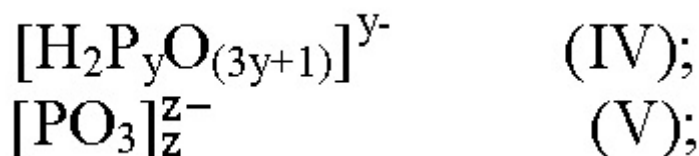
В одном варианте осуществления настоящего изобретения температура во время указанной стадии приведения в контакт указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, с указанной газообразной смесью равна или больше температуры в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более фосфатных солей-предшественников. В другом варианте осуществления настоящего изобретения температура во время указанной стадии приведения в контакт указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, с указанной газообразной смесью равна или больше самой низкой температуры тройной точки для указанных одной или более фосфатных солей-предшественников. В другом варианте осуществления настоящего изобретения температура во время указанной стадии приведения в контакт указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, с указанной газообразной смесью равна или больше наивысшей температуры тройной точки для указанных одной или более фосфатных солей-предшественников. В другом варианте осуществления настоящего изобретения температура во время указанной стадии приведения в контакт указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, с указанной газообразной смесью равна или больше средней температуры между самой низкой температурой тройной точки и наивысшей температурой тройной точки для указанных одной или более фосфатных солей-предшественников. В другом варианте осуществления настоящего изобретения температура во время указанной стадии приведения в контакт указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, с указанной газообразной смесью на по меньшей мере 10°C выше температуры в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более фосфатных

солей-предшественников. В другом варианте осуществления настоящего изобретения температура во время указанной стадии приведения в контакт указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, с указанной газообразной смесью на по меньшей мере 50°C выше температуры в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более фосфатных солей-предшественников. В другом варианте осуществления настоящего изобретения температура во время указанной стадии приведения в контакт указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, с указанной газообразной смесью на по меньшей мере 100°C выше температуры в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более фосфатных солей-предшественников.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения парциальное давление воды в указанной газообразной смеси равно или больше парциального давления воды в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более фосфатных солей-предшественников. В другом варианте осуществления настоящего изобретения парциальное давление воды в указанной газообразной смеси равно или больше самого низкого парциального давления воды в тройной точке для указанных одной или более фосфатных солей-предшественников. В другом варианте осуществления настоящего изобретения парциальное давление воды в указанной газообразной смеси равно или больше наивысшего парциального давления воды в тройной точке для указанных одной или более фосфатных солей-предшественников. В другом варианте осуществления настоящего изобретения парциальное давление воды в указанной газообразной смеси равно или больше среднего парциального давления воды между самым низким парциальным давлением воды в тройной точке и наивысшим парциальным давлением воды в тройной точке для указанных одной или более фосфатных солей-предшественников. В одном варианте осуществления настоящего изобретения парциальное давление воды в указанной газообразной смеси на по меньшей мере 100 кПа (1 бар) больше парциального давления воды в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более фосфатных солей-предшественников. В одном варианте осуществления настоящего изобретения парциальное давление воды в указанной газообразной смеси на по меньшей мере 200 кПа (2 бар) больше парциального давления воды в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более фосфатных солей-предшественников. В одном варианте осуществления настоящего изобретения парциальное давление воды в указанной газообразной смеси на по меньшей мере 500 кПа (5 бар) больше парциального давления воды в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более фосфатных солей-предшественников.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения способ получения катализатора дегидратации включает приведение в контакт:

(а) смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, содержащей одну или более фосфатных солей-предшественников; где указанные одна или более фосфатных солей-предшественников по существу состоят из: i) одного или более одновалентных катионов; и ii) одного или более фосфат-анионов, выбранных из группы, представленной молекулярными формулами (IV) и (V):



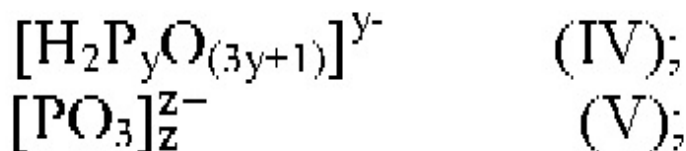
где y представляет собой любое целое число, которое равно или больше 1, и z представляет собой любое целое число, которое равно или больше 3; где указанные одна или более фосфатных солей-предшественников являются нейтрально заряженными;

(b) газообразной смесью, содержащей водяные пары, при парциальном давлении, которое равно или больше приблизительно 400 кПа (4 бар);

где указанную стадию приведения в контакт указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, с указанной газообразной смесью осуществляют при температуре, которая равна или больше приблизительно 250°C; где одну или более аморфных фосфатных солей получают в результате приведения в контакт указанных одной или более фосфатных солей-предшественников с указанными водяными парами.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения способ получения катализатора дегидратации включает приведение в контакт:

(a) смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, содержащей одну или более фосфатных солей-предшественников; где указанные одна или более фосфатных солей-предшественников по существу состоят из: i) одного или более одновалентных катионов, выбранных из группы, состоящей из Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ и их смесей; и ii) одного или более фосфат-анионов, выбранных из группы, представленной молекулярными формулами (IV) и (V):



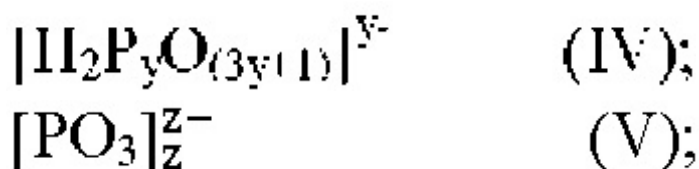
где y представляет собой любое целое число, которое равно или больше 1, и z представляет собой любое целое число, которое равно или больше 3; где указанные одна или более фосфатных солей-предшественников являются нейтрально заряженными;

(b) газообразной смесью, содержащей водяные пары, при парциальном давлении, которое равно или больше приблизительно 80 кПа (0,8 бар);

где указанную стадию приведения в контакт указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, с указанной газообразной смесью осуществляют при температуре, которая равна или больше приблизительно 250°C; где одну или более аморфных фосфатных солей получают в результате приведения в контакт указанных одной или более фосфатных солей-предшественников с указанными водяными парами.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения способ получения катализатора дегидратации включает приведение в контакт:

(a) смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, содержащей одну или более фосфатных солей-предшественников и одно или более соединений, не относящихся к фосфатам; где указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, по существу являются химически инертными по отношению к указанным одной или более фосфатным солям-предшественникам; где указанные одна или более фосфатных солей-предшественников по существу состоят из: i) одного или более катионов; и ii) одного или более фосфат-анионов, выбранных из группы, представленной молекулярными формулами (IV) и (V):



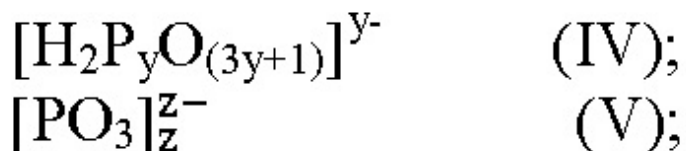
где у представляет собой любое целое число, которое равно или больше 1, и z представляет собой любое целое число, которое равно или больше 3; где указанные одна или более фосфатных солей-предшественников являются нейтрально заряженными;

(b) газообразной смесью, содержащей водяные пары;

где парциальное давление воды в указанной газообразной смеси равно или больше парциального давления воды в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более фосфатных солей-предшественников; где указанную стадию приведения в контакт указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, с указанной газообразной смесью осуществляют при температуре, которая равна или больше температуры в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более фосфатных солей-предшественников; где одну или более аморфных фосфатных солей получают в результате приведения в контакт указанных одной или более фосфатных солей-предшественников с указанными водяными парами. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные один или более катионов выбраны из группы, состоящей из одновалентных катионов, многовалентных катионов и их смесей. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные один или более катионов выбраны из группы, состоящей из одновалентных катионов.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения способ получения катализатора дегидратации включает приведение в контакт:

(a) смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, содержащей одну или более фосфатных солей-предшественников и одно или более соединений, не относящихся к фосфатам; где указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, по существу являются химически инертными по отношению к указанным одной или более фосфатным солям-предшественникам; где указанные одна или более фосфатных солей-предшественников по существу состоят из: i) одного или более одновалентных катионов; и ii) одного или более фосфат-анионов, выбранных из группы, представленной молекулярными формулами (IV) и (V):



где у представляет собой любое целое число, которое равно или больше 1, и z представляет собой любое целое число, которое равно или больше 3; где указанные одна или более фосфатных солей-предшественников являются нейтрально заряженными;

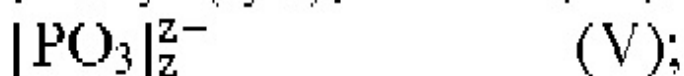
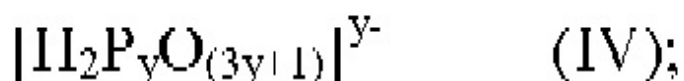
(b) газообразной смесью, содержащей водяные пары;

где парциальное давление воды в указанной газообразной смеси равно или больше парциального давления воды в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более фосфатных солей-предшественников; где указанную стадию приведения в контакт указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора

дегидратации, с указанной газообразной смесью осуществляют при температуре, которая равна или больше температуры в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более фосфатных солей-предшественников; где одну или более аморфных фосфатных солей получают в результате приведения в контакт указанных одной или более фосфатных солей-предшественников с указанными водяными парами. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, по существу являются химически инертными по отношению к указанным одной или более фосфатным солям-предшественникам. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, являются химически инертными по отношению к указанным одной или более фосфатным солям-предшественникам.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения способ получения катализатора дегидратации включает приведение в контакт:

(а) смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, содержащей одну или более фосфатных солей-предшественников и одно или более соединений, не относящихся к фосфатам; где указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, по существу являются химически инертными по отношению к указанным одной или более фосфатным солям-предшественникам; где указанные одна или более фосфатных солей-предшественников по существу состоят из: i) одного или более одновалентных катионов; и ii) одного или более фосфат-анионов, выбранных из группы, представленной молекулярными формулами (IV) и (V):



где у представляет собой любое целое число, которое равно или больше 1, и z представляет собой любое целое число, которое равно или больше 3; где указанные одна или более фосфатных солей-предшественников являются нейтрально заряженными;

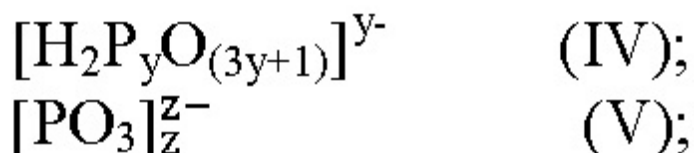
(b) газообразной смесью, содержащей водяные пары;

где парциальное давление воды в указанной газообразной смеси равно или больше приблизительно 400 кПа (4 бар); где указанную стадию приведения в контакт указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, с указанной газообразной смесью осуществляют при температуре, которая равна или больше приблизительно 250°C; где одну или более аморфных фосфатных солей получают в результате приведения в контакт указанных одной или более фосфатных солей-предшественников с указанными водяными парами. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, по существу являются химически инертными по отношению к указанным одной или более фосфатным солям-предшественникам. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, являются химически инертными по отношению к указанным одной или более фосфатным солям-предшественникам.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения способ получения катализатора дегидратации включает приведение в контакт:

(а) смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, содержащей одну или более фосфатных солей-предшественников и одно или более

соединений, не относящихся к фосфатам; где указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, по существу являются химически инертными по отношению к указанным одной или более фосфатным солям-предшественникам; где указанные одна или более фосфатных солей-предшественников по существу состоят из: i) одного или более одновалентных катионов, выбранных из группы, состоящей из Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ и их смесей; и ii) одного или более фосфат-анионов, выбранных из группы, представленной молекулярными формулами (IV) и (V):



где y представляет собой любое целое число, которое равно или больше 1, и z представляет собой любое целое число, которое равно или больше 3; где указанные одна или более фосфатных солей-предшественников являются нейтрально заряженными;

(b) газообразной смесью, содержащей водяные пары;

где парциальное давление воды в указанной газообразной смеси равно или больше приблизительно 80 кПа (0,8 бар); где указанную стадию приведения в контакт указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, с указанной газообразной смесью осуществляют при температуре, которая равна или больше приблизительно 250°C; где одну или более аморфных фосфатных солей получают в результате приведения в контакт указанных одной или более фосфатных солей-предшественников с указанными водяными парами. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, по существу являются химически инертными по отношению к указанным одной или более фосфатным солям-предшественникам. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, являются химически инертными по отношению к указанным одной или более фосфатным солям-предшественникам.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения массовое отношение общего количества указанных одной или более фосфатных солей-предшественников к общему количеству указанных одного или более соединений, не относящихся к фосфатам, в указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, составляет от приблизительно 1:10 до приблизительно 4:1.

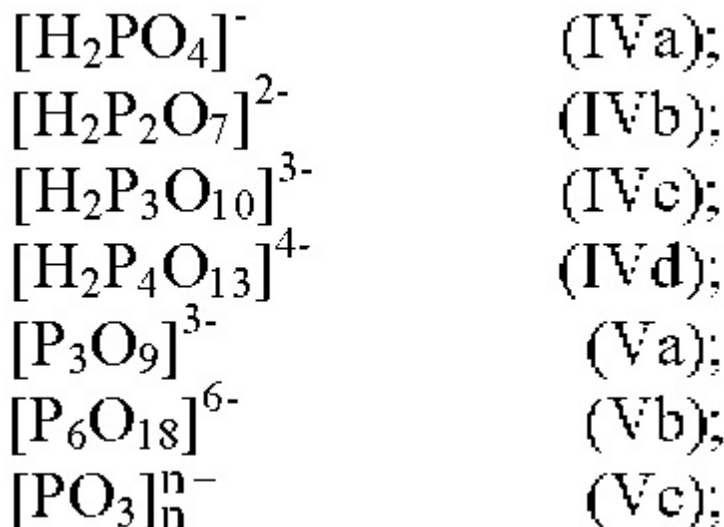
В контексте настоящего изобретения термин «один или более катионов» относится к разным типам катионов, и при этом термин «один или более анионов» относится к разным типам анионов. Не имеющие ограничительного характера примеры катионов представляют собой металлические катионы, органо-металлические катионы, аммоний, замещенный аммоний, кислородсодержащие катионы и другие катионы, известные специалисту в данной области техники. Не имеющие ограничительного характера примеры замещенного аммония и других катионов представляют собой изопропиламмоний, этилендиаммоний, саркозиний, L-гистидиний, глициний и 4-аминопиридиний. Не имеющие ограничительного характера примеры кислородсодержащих катионов представляют собой перванадил- и ванадил-ионы.

Не имеющие ограничительного характера примеры одновалентных катионов указанных одной или более фосфатных солей-предшественников представляют собой

катионы щелочных металлов, органо-металлические катионы, аммоний, замещенный аммоний, кислородсодержащие катионы (например, перванадил) и другие катионы, известные специалисту в данной области техники. В одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные один или более одновалентных катионов указанных одной или более фосфатных солей-предшественников выбраны из группы, состоящей из Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Tl^+ и их смесей. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные один или более одновалентных катионов указанных одной или более фосфатных солей-предшественников выбраны из группы, состоящей из Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ и их смесей. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные один или более одновалентных катионов представляют собой K^+ .

В другом варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна из указанных одной или более фосфатных солей-предшественников состоит из двух или более разных одновалентных катионов, выбранных из группы, состоящей из Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ и Tl^+ . В другом варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна из указанных одной или более фосфатных солей-предшественников состоит из двух или более разных одновалентных катионов, выбранных из группы, состоящей из Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ .

В одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные один или более фосфат-анионов указанных одной или более фосфатных солей-предшественников выбраны из группы, представленной молекулярными формулами (IVa), (IVb), (IVc), (IVd), (Va), (Vb), (Vc) и их смесями:



где n представляет собой любое целое число, которое равно или больше 3. В контексте настоящего изобретения анион, представленный молекулярной формулой (Vc), может относиться либо к аниону циклофосфатных солей, либо к аниону длинноцепочечных линейных полифосфатных солей, описанным в "Phosphoric Acids and Phosphates, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology" David R. Gard (опубликовано в Интернете 15 июля 2005 г.) и "Phosphorus: Chemistry, Biochemistry and Technology" D.E.C. Corbridge (2013). Когда молекулярная формула (Vc) относится к аниону длинноцепочечных полифосфатных солей, молекулярная формула не является точной, поскольку она не включает незначительное отклонение избыточного отрицательного заряда из-за двух

атомов кислорода в концевой группе.

Не имеющие ограничительного характера примеры фосфатных солей-предшественников представляют собой дигидромонофосфаты, дигидродифосфаты, дигидротрифосфаты, дигидротетрафосфаты, трициклофосфаты, тетрациклофосфаты, пентациклофосфаты, гексациклофосфаты, октациклофосфаты, декациклофосфаты и линейные полифосфаты щелочных металлов или смесей щелочных металлов. В одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные одна или более фосфатных солей-предшественников выбраны из группы, состоящей из LiH_2PO_4 , $\text{Li}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_3\text{P}_3\text{O}_9$, $\text{Li}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, $\text{Li}_8\text{P}_8\text{O}_{24}$, $(\text{LiPO}_3)_n$, NaH_2PO_4 , $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, $\text{Na}_5\text{P}_5\text{O}_{15}$, $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, $\text{Na}_8\text{P}_8\text{O}_{24}$, $\text{Na}_{12}\text{P}_{12}\text{O}_{36}$, $(\text{NaPO}_3)_n$, KH_2PO_4 , $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{K}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{K}_4\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$, $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_9$, $\text{K}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{K}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, $\text{K}_8\text{P}_8\text{O}_{24}$, $\text{K}_{10}\text{P}_{10}\text{O}_{30}$, $(\text{KPO}_3)_n$, RbH_2PO_4 , $\text{Rb}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Rb}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{Rb}_4\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$, $\text{Rb}_3\text{P}_3\text{O}_9$, $\text{Rb}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{Rb}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, $\text{Rb}_8\text{P}_8\text{O}_{24}$, $(\text{RbPO}_3)_n$, CsH_2PO_4 , $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Cs}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{Cs}_4\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$, $\text{Cs}_3\text{P}_3\text{O}_9$, $\text{Cs}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{Cs}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, $\text{Cs}_8\text{P}_8\text{O}_{24}$, $(\text{CsPO}_3)_n$, $\text{NaK}_3(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{LiK}_2\text{P}_3\text{O}_9$, $\text{LiNa}_2\text{P}_3\text{O}_9$, $\text{Na}_2\text{KP}_3\text{O}_9$, $\text{Na}_2\text{RbP}_3\text{O}_9$, $\text{Na}_2\text{CsP}_3\text{O}_9$, $\text{Na}_3\text{K}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{Na}_2\text{K}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{Na}_2\text{Rb}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{Na}_3\text{CsP}_4\text{O}_{12}$, $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$, $\text{Li}_3\text{K}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$, $\text{Li}_2\text{K}_4\text{P}_6\text{O}_{18}$, $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$, $\text{Li}_3\text{K}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$, $\text{Li}_3\text{Rb}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$, $\text{Li}_3\text{Cs}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$, $\text{Na}_4\text{Rb}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$, $\text{Na}_4\text{Cs}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$, $\text{LiNa}_7\text{P}_8\text{O}_{24}$, $\text{Na}_6\text{K}_4\text{P}_{10}\text{O}_{30}$, $(\text{LiK}(\text{PO}_3)_2)_n$, $(\text{LiRb}(\text{PO}_3)_2)_n$, $(\text{Li}_2\text{Rb}(\text{PO}_3)_3)_n$, $(\text{LiCs}(\text{PO}_3)_2)_n$, $(\text{Li}_2\text{Cs}(\text{PO}_3)_3)_n$, любых их гидратированных форм и их смесей. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одна или более фосфатных солей-предшественников выбраны из группы, состоящей из LiH_2PO_4 , $(\text{LiPO}_3)_n$, NaH_2PO_4 , $(\text{NaPO}_3)_n$, KH_2PO_4 , $(\text{KPO}_3)_n$, RbH_2PO_4 , $(\text{RbPO}_3)_n$, CsH_2PO_4 , $(\text{CsPO}_3)_n$, любых их гидратированных форм и их смесей. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные одна или более фосфатных солей-предшественников выбраны из группы, состоящей из KH_2PO_4 , $(\text{KPO}_3)_n$, любых их гидратированных форм и их смесей. В контексте настоящего изобретения фосфатные соли-предшественники, представленные формулами $(\text{M}^{\text{I}}\text{PO}_3)_n$,

$(\text{M}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}}(\text{PO}_3)_2)_n$ или $(\text{M}^{\text{I}}_2\text{N}^{\text{I}}(\text{PO}_3)_3)_n$, где M^{I} и N^{I} представляют собой два разных одновалентных катиона, могут представлять собой либо циклофосфаты, либо длинноцепочечные линейные полифосфаты.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, включают оксид кремния (SiO_2). В одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, состоят главным образом из оксида кремния (SiO_2). В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанный оксид кремния выбран из группы, состоящей из аморфного диоксида кремния, кварца, тридимита, кристобалита, могоanita, коэсита и их смесей. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанный оксид кремния представляет собой аморфный диоксид кремния. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения указанный оксид кремния характеризуется удельной площадью поверхности, составляющей менее приблизительно $10 \text{ м}^2/\text{г}$.

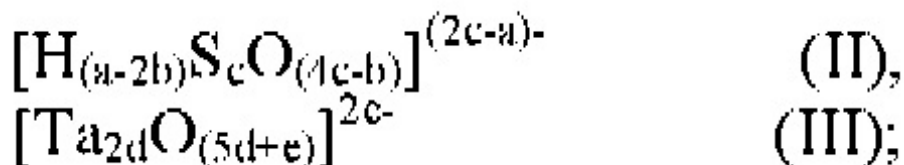
В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одна или более фосфатных солей-предшественников выбраны из группы, состоящей из LiH_2PO_4 , $(\text{LiPO}_3)_n$, NaH_2PO_4 , $(\text{NaPO}_3)_n$, KH_2PO_4 , $(\text{KPO}_3)_n$, RbH_2PO_4 , $(\text{RbPO}_3)_n$, CsH_2PO_4 , $(\text{CsPO}_3)_n$, любых их гидратированных форм и их смесей; и указанные одно или более соединений,

не относящихся к фосфатам, выбраны из группы, состоящей из аморфного диоксида кремния, кварца и их смесей. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одна или более фосфатных солей-предшественников представляют собой KN_2PO_4 или $(\text{KPO}_3)_n$ и указанные одно или более соединений, не относящихся к

фосфатам, представляют собой аморфный диоксид кремния.

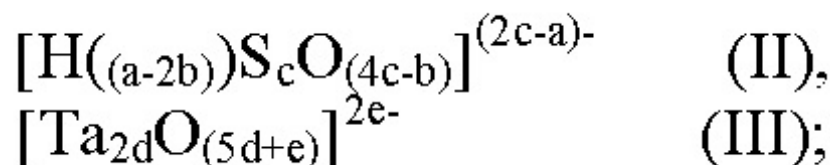
В одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, включают одну или более солей кислородсодержащих кислот, содержащих: (а) один или более многовалентных катионов; и (b) один или более кислородсодержащих анионов, выбранных из группы,

представленной молекулярными формулами (II) и (III):



где а и b представляют собой положительные целые числа или нуль; где с, d и e представляют собой положительные целые числа; где (a-2b) равно или больше нуля; где (2c-a) больше нуля; где указанные одна или более солей кислородсодержащих кислот являются нейтрально заряженными. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, дополнительно включают оксид кремния (SiO_2).

В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, включают одну или более солей кислородсодержащих кислот, содержащих: (а) один или более многовалентных катионов; (b) один или более одновалентных катионов; и (с) один или более кислородсодержащих анионов, выбранных из группы, представленной молекулярными формулами (II) и (III):



где а и b представляют собой положительные целые числа или нуль; где с, d и e представляют собой положительные целые числа; где (a-2b) равно или больше нуля; где (2c-a) больше нуля; где указанные одна или более солей кислородсодержащих кислот являются нейтрально заряженными. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, дополнительно включают оксид кремния (SiO_2).

Не имеющие ограничительного характера примеры указанных одного или более многовалентных катионов указанных одной или более солей кислородсодержащих кислот представляют собой катионы щелочноземельных металлов, переходных металлов, постпереходных или легких металлов и металлоидов; органо-металлические катионы, катионы замещенного аммония, кислородсодержащие катионы (например, ванадил) и другие катионы, известные специалисту в данной области техники. В одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные один или более многовалентных катионов указанных одной или более солей кислородсодержащих кислот выбраны из группы, состоящей из катионов металлов Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y,

Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и их смесей. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные один или более многовалентных катионов указанных одной или более солей кислородсодержащих кислот выбраны из группы, состоящей из

5 катионов металлов Mg, Ca, Sr, Ba, Y, Mn, Al, Er и их смесей. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные один или более многовалентных катионов указанных одной или более солей кислородсодержащих кислот выбраны из группы, состоящей из двухвалентных катионов, трехвалентных катионов, четырехвалентных катионов, пятивалентных катионов и их смесей. В другом варианте

10 осуществления настоящего изобретения указанные один или более многовалентных катионов указанных одной или более солей кислородсодержащих кислот выбраны из группы, состоящей из Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{2+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , V^{3+} , V^{4+} , Nb^{3+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Mo^{3+} , Mo^{4+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Re^{4+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} ,

15 Pb^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Bi^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} и их смесей. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные один или более многовалентных катионов указанных одной или более солей кислородсодержащих кислот выбраны из группы, состоящей из Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ,

20 Y^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Al^{3+} , Er^{3+} и их смесей. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные один или более многовалентных катионов указанных одной или более солей кислородсодержащих кислот представляют собой Ba^{2+} .

Не имеющие ограничительного характера примеры указанного одного или более

25 одновалентных катионов указанных одной или более солей кислородсодержащих кислот представляют собой катионы щелочных металлов. В одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные один или более одновалентных катионов указанных одной или более солей кислородсодержащих кислот выбраны из группы, состоящей из катионов металлов Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl и их смесей; и указанные

30 один или более многовалентных катионов указанных одной или более солей кислородсодержащих кислот выбраны из группы, состоящей из катионов металлов Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и их смесей. В другом варианте

35 осуществления настоящего изобретения указанные один или более одновалентных катионов указанных одной или более солей кислородсодержащих кислот выбраны из группы, состоящей из катионов металлов K, Rb, Cs и их смесей; и указанные один или более многовалентных катионов указанных одной или более солей кислородсодержащих кислот выбраны из группы, состоящей из катионов металлов Mg, Ca, Sr, Ba, Y, Mn, Al, Er и их смесей.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные один или

40 более кислородсодержащих анионов указанных одной или более солей кислородсодержащих кислот выбраны из группы, представленной молекулярными формулами (IIa)-(IId), (IIIa)-(IIIg) и их смесями:



В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные один или более кислородсодержащих анионов указанных одной или более солей кислородсодержащих кислот выбраны из группы, представленной молекулярными формулами (IIa), (IIIa) и их смесями:



Не имеющие ограничительного характера примеры указанных одной или более солей кислородсодержащих кислот представляют собой сульфаты щелочноземельных металлов, танталаты щелочноземельных металлов, сульфаты смесей щелочного и щелочноземельного металлов и танталаты смесей щелочного и щелочноземельного металлов. В одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные одна или более солей кислородсодержащих кислот выбраны из группы, состоящей из CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , $\text{SrK}_2(\text{SO}_4)_2$, $\text{SrRb}_2(\text{SO}_4)_2$, $\text{Ca}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ca}_2\text{Rb}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ca}_2\text{Cs}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$, $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$, $\text{BaTa}_4\text{O}_{11}$, MgTa_2O_6 , CaTa_2O_6 , SrTa_2O_6 , BaTa_2O_6 , $\text{Mg}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, $\text{SrK}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$, $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Ba}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Ca}_5\text{Ta}_2\text{O}_{10}$, $\text{Ca}_2\text{KTa}_3\text{O}_{10}$, $\text{Ca}_2\text{RbTa}_3\text{O}_{10}$, $\text{Ca}_2\text{CsTa}_3\text{O}_{10}$, $\text{Sr}_2\text{KTa}_3\text{O}_{10}$, $\text{Sr}_2\text{RbTa}_3\text{O}_{10}$, $\text{Sr}_2\text{CsTa}_3\text{O}_{10}$, $\text{Mg}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$, $\text{Sr}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$, $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$, $\text{Sr}_2\text{KTa}_5\text{O}_{15}$, $\text{Ba}_2\text{KTa}_5\text{O}_{15}$, $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$, любых их гидратированных форм и их смесей. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одна или более солей кислородсодержащих кислот выбраны из группы, состоящей из CaSO_4 , CaTa_2O_6 , SrSO_4 , SrTa_2O_6 , BaSO_4 , BaTa_2O_6 , любых их

гидратированных форм и их смесей. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные одна или более солей кислородсодержащих кислот выбраны из группы, состоящей из BaSO_4 , BaTa_2O_6 , любых их гидратированных форм и их смесей.

5 В одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные одна или более фосфатных солей-предшественников выбраны из группы, состоящей из LiH_2PO_4 , $(\text{LiPO}_3)_n$, NaH_2PO_4 , $(\text{NaPO}_3)_n$, KH_2PO_4 , $(\text{KPO}_3)_n$, RbH_2PO_4 , $(\text{RbPO}_3)_n$, CsH_2PO_4 , $(\text{CsPO}_3)_n$, любых их гидратированных форм и их смесей; и указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, выбраны из группы, состоящей из CaSO_4 , CaTa_2O_6 , SrSO_4 ,
10 SrTa_2O_6 , BaSO_4 , BaTa_2O_6 , любых их гидратированных форм и их смесей. В другом примере в соответствии с настоящим изобретением указанные одна или более фосфатных солей-предшественников представляют собой KH_2PO_4 или $(\text{KPO}_3)_n$ и указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, представляют собой BaSO_4 .

15 В одном варианте осуществления настоящего изобретения способ получения катализатора дегидратации включает:

(а) смешивание двух или более разных фосфатных соединений-предшественников, выбранных из группы, включающей:

20

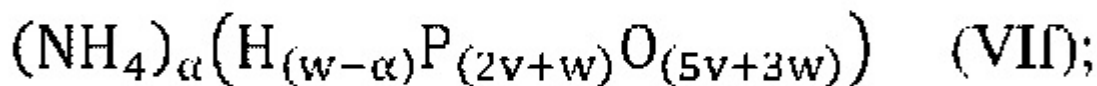
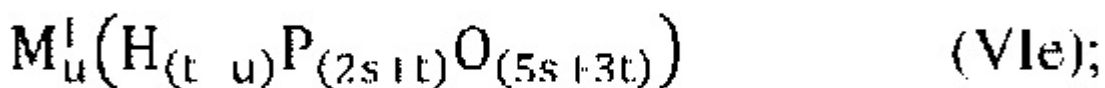
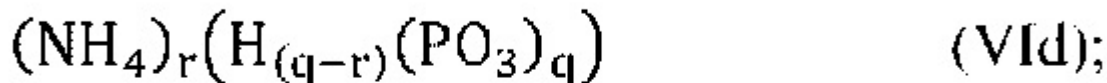
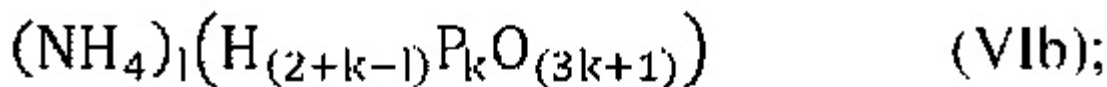
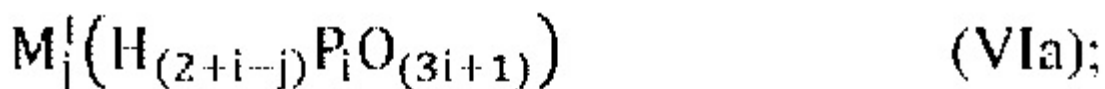
25

30

35

40

45



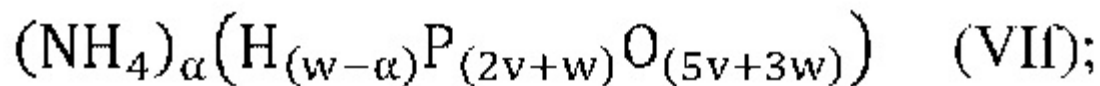
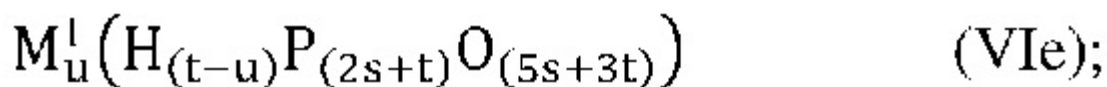
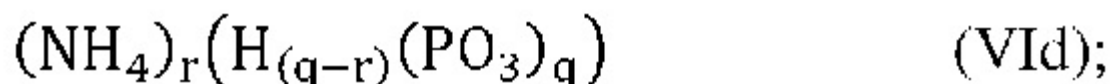
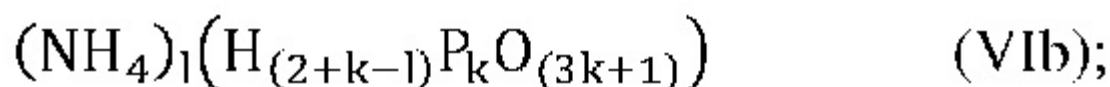
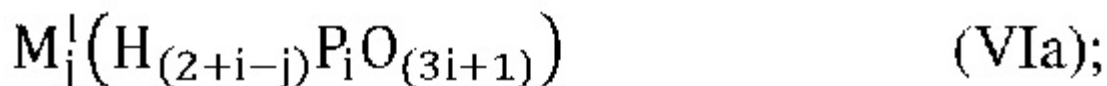
с получением смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации; где M^I представляет собой одновалентный катион; где указанный одновалентный катион выбран из группы, состоящей из Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Tl^+ и их смесей; где i , k , m , q , s и v представляют собой целые числа, которые больше нуля; где j , l , p , r , u и α представляют собой действительные числа, которые равны или больше нуля; где t , w и β представляют собой целые числа, которые равны или больше нуля; где $(2+i-j)$, $(2+k-l)$, $(m-p)$, $(q-r)$, $(t-u)$ и $(w-\alpha)$ равны или больше нуля; где молярное отношение общего количества фосфора (P) к общему количеству указанных одного или более одновалентных катионов (M^I) в указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, составляет приблизительно 1; и

(b) приведение в контакт указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, с газообразной смесью, содержащей водяные пары, с получением одной или более аморфных фосфатных солей; где парциальное давление

воды в указанной газообразной смеси равно или больше парциального давления воды в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более аморфных фосфатных солей; и где указанную стадию приведения в контакт указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, с указанной газообразной смесью осуществляют при температуре, которая равна или больше температуры в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более аморфных фосфатных солей.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения способ получения катализатора дегидратации включает:

(а) смешивание двух или более разных фосфатных соединений-предшественников, выбранных из группы, включающей:



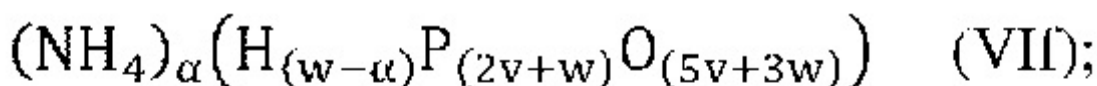
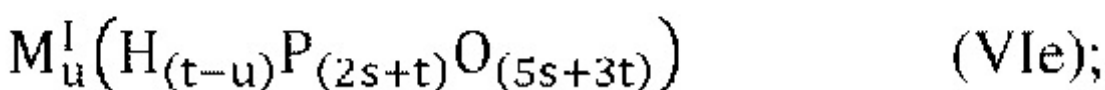
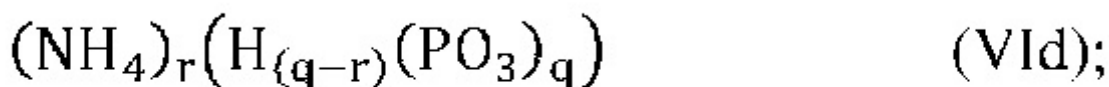
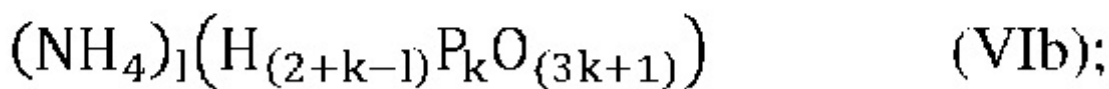
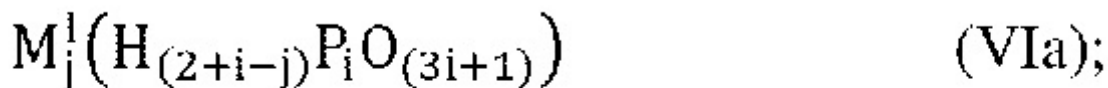
с получением смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации; где M^I представляет собой одновалентный катион; где указанный одновалентный катион выбран из группы, состоящей из Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Tl^+

и их смесей; где i , k , m , q , s и v представляют собой целые числа, которые больше нуля; где j , l , p , r , u и α представляют собой действительные числа, которые равны или больше нуля; где t , w и β представляют собой целые числа, которые равны или больше нуля; где $(2+i-j)$, $(2+k-l)$, $(m-p)$, $(q-r)$, $(t-u)$ и $(w-\alpha)$ равны или больше нуля; где отношение общего молярного количества фосфора (P) к общему молярному количеству указанных одного или более одновалентных катионов (M^I) в указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, составляет приблизительно 1; и

(b) приведение в контакт указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, с газообразной смесью, содержащей водяные пары, при парциальном давлении, которое равно или больше приблизительно 400 кПа (4 бар); где указанную стадию приведения в контакт указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, с указанной газообразной смесью осуществляют при температуре, которая равна или больше приблизительно 250°C; где одну или более аморфных фосфатных солей получают в результате приведения в контакт указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, с указанными водяными парами.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения способ получения катализатора дегидратации включает:

(a) смешивание двух или более разных фосфатных соединений-предшественников, выбранных из группы, включающей:



с получением смеси, представляющей собой предшественник катализатора

дегидратации; где M^I представляет собой одновалентный катион; где указанный

одновалентный катион выбран из группы, состоящей из Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ и их смесей;

где i , k , m , q , s и v представляют собой целые числа, которые больше нуля; где j , l , p , r ,

u и α представляют собой действительные числа, которые равны или больше нуля; где

t , w и β представляют собой целые числа, которые равны или больше нуля; где $(2+i-j)$,

$(2+k-l)$, $(m-p)$, $(q-r)$, $(t-u)$ и $(w-\alpha)$ равны или больше нуля; где отношение общего молярного

количества фосфора (P) к общему молярному количеству указанных одного или более

одновалентных катионов (M^I) в указанной смеси, представляющей собой

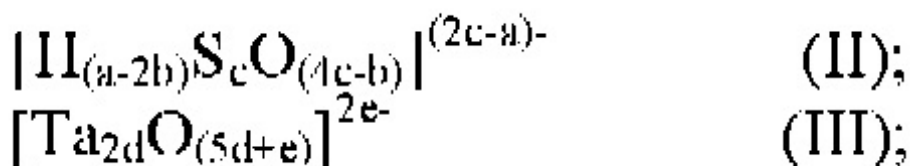
предшественник катализатора дегидратации, составляет приблизительно 1; и

(b) приведение в контакт указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, с газообразной смесью, содержащей водяные пары, при

парциальном давлении, которое равно или больше приблизительно 80 кПа (0,8 бар); где указанную стадию приведения в контакт указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, с указанной газообразной смесью осуществляют при температуре, которая равна или больше приблизительно 250°C; где
 5 одну или более аморфных фосфатных солей получают в результате приведения в контакт указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, с указанными водяными парами.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные два или более разных фосфатных соединений-предшественников выбраны из группы, состоящей из
 10 H_3PO_4 , $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, P_2O_5 , Li_2HPO_4 , Li_3PO_4 , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Li_2O , LiOH , LiNO_3 , Li_2CO_3 , $(\text{CH}_3\text{COO})\text{Li}$, HCOOLi , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Na_2O , NaOH , NaNO_3 , Na_2CO_3 , $(\text{CH}_3\text{COO})\text{Na}$, HCOONa , K_2HPO_4 , K_3PO_4 , $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, K_2O , KOH , KNO_3 , K_2CO_3 , $(\text{CH}_3\text{COO})\text{K}$, HCOOK , Rb_2HPO_4 , Rb_3PO_4 , $\text{Rb}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Rb_2O , RbOH , RbNO_3 , Rb_2CO_3 , (CH_3COO)
 15 Rb , HCOORb , Cs_2HPO_4 , Cs_3PO_4 , $\text{Cs}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Cs_2O , CsOH , CsNO_3 , Cs_2CO_3 , $(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cs}$, HCOOCs , любых их гидратированных форм и их смесей.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения способ получения катализатора дегидратации дополнительно включает смешивание одного или более соединений, не относящихся к фосфатам, с указанными двумя или более разными
 20 фосфатными соединениями-предшественниками перед указанной стадией приведения в контакт; где указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, по существу являются химически инертными по отношению к указанным двум или более разным фосфатным соединениям-предшественникам. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к
 25 фосфатам, по существу являются химически инертными по отношению к указанным двум или более разным фосфатным соединениям-предшественникам. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, являются химически инертными по отношению к указанным
 30 двум или более разным фосфатным соединениям-предшественникам. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, включают оксид кремния (SiO_2). В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, состоят главным образом из оксида кремния (SiO_2). В другом
 35 варианте осуществления настоящего изобретения указанный оксид кремния выбран из группы, состоящей из аморфного диоксида кремния, кварца, тридимита, кристобалита, могоanita, коэсита и их смесей. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, включают одну или более солей кислородсодержащих кислот, содержащих: (а) один
 40 или более многовалентных катионов; и (b) один или более кислородсодержащих анионов, выбранных из группы, представленной молекулярными формулами (II) и (III):



где а и b представляют собой положительные целые числа или нуль; где с, d и e представляют собой положительные целые числа; где (a-2b) равно или больше нуля;

где (2с-а) больше нуля; где указанные одна или более солей кислородсодержащих кислот являются нейтрально заряженными.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные два или более разных фосфатных соединений-предшественников выбраны из группы, состоящей из
 5 H_3PO_4 , $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, P_2O_5 , Li_2HPO_4 , Li_3PO_4 , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Li_2O , LiOH , LiNO_3 , Li_2CO_3 , $(\text{CH}_3\text{COO})\text{Li}$, HCOOLi , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Na_2O , NaOH , NaNO_3 , Na_2CO_3 , $(\text{CH}_3\text{COO})\text{Na}$, HCOONa , K_2HPO_4 , K_3PO_4 , $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, K_2O , KOH , KNO_3 , K_2CO_3 , $(\text{CH}_3\text{COO})\text{K}$, HCOOK , Rb_2HPO_4 , Rb_3PO_4 , $\text{Rb}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Rb_2O , RbOH , RbNO_3 , Rb_2CO_3 , (CH_3COO)
 10 Rb , HCOORb , Cs_2HPO_4 , Cs_3PO_4 , $\text{Cs}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Cs_2O , CsOH , CsNO_3 , Cs_2CO_3 , $(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cs}$, HCOOCs , любых их гидратированных форм и их смесей; и указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, выбраны из группы, состоящей из аморфного диоксида кремния, кварца и их смесей.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные два или более разных фосфатных соединений-предшественников выбраны из группы, состоящей из
 15 H_3PO_4 , $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, P_2O_5 , Li_2HPO_4 , Li_3PO_4 , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Li_2O , LiOH , LiNO_3 , Li_2CO_3 , $(\text{CH}_3\text{COO})\text{Li}$, HCOOLi , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Na_2O , NaOH , NaNO_3 , Na_2CO_3 , $(\text{CH}_3\text{COO})\text{Na}$, HCOONa , K_2HPO_4 , K_3PO_4 , $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, K_2O , KOH , KNO_3 , K_2CO_3 , $(\text{CH}_3\text{COO})\text{K}$, HCOOK , Rb_2HPO_4 , Rb_3PO_4 , $\text{Rb}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Rb_2O , RbOH , RbNO_3 , Rb_2CO_3 , (CH_3COO)
 20 Rb , HCOORb , Cs_2HPO_4 , Cs_3PO_4 , $\text{Cs}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Cs_2O , CsOH , CsNO_3 , Cs_2CO_3 , $(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cs}$, HCOOCs , любых их гидратированных форм и их смесей; и указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, выбраны из группы, состоящей из CaSO_4 ,
 25 CaTa_2O_6 , SrSO_4 , SrTa_2O_6 , BaSO_4 , BaTa_2O_6 , любых их гидратированных форм и их смесей.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна из указанных одной или более фосфатных солей-предшественников указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, представляет собой гидратированную соль. В другом варианте осуществления настоящего изобретения
 30 по меньшей мере одно из указанных одного или более соединений, не относящихся к фосфатам, указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, представляет собой гидратированное соединение. В другом варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна из указанных одной или более солей кислородсодержащих кислот указанной смеси, представляющей собой
 35 предшественник катализатора дегидратации, представляет собой гидратированную соль. В другом варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одно из указанных двух или более разных фосфатных соединений-предшественников указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, представляет собой гидратированное соединение. Гидратированные соль или соединение
 40 содержат конкретное число молекул воды на звено в формуле соли или соединения. Не имеющие ограничительного характера примеры гидратированных солей или соединений представляют собой полугидратированные, моногидратированные, сесквигидратированные, дегидратированные, тригидратированные, тетрагидратированные, пентагидратированные, гексагидратированные, гептагидратированные, октагидратированные, нонагидратированные,
 45 нонагидратированные и декагидратированные соли или соединения.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения способ получения катализатора дегидратации дополнительно включает смешивание одной или более инертных подложек с указанными одной или более фосфатными солями-

предшественниками, указанными двумя или более разными фосфатными соединениями-предшественниками или указанной смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, перед указанной стадией приведения в контакт с указанной газообразной смесью. В другом варианте осуществления настоящего изобретения

5 указанные одно или более соединений, не относящихся к фосфатам, в указанном способе получения катализатора дегидратации по существу состоят из одной или более инертных подложек. Не имеющие ограничительного характера примеры инертных подложек представляют собой диоксид кремния или силикаты, оксид алюминия или алюминаты, алюмосиликаты, оксид титана или титанаты, оксид циркония или цирконаты, угли

10 (такие как активированный уголь, алмаз, графит, или фуллерены), фосфаты, сульфаты, танталаты, оксид церия, другие оксиды металлов и их смеси. В контексте реакций, точно описанных в данном документе, в одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные одна или более инертных подложек включают оксид кремния (SiO_2). В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одна или

15 более инертных подложек состоят главным образом из оксида кремния (SiO_2). В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанный оксид кремния выбран из группы, состоящей из аморфного диоксида кремния, кварца, тридимита, кристобалита, могоanita, коэсита и их смесей. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанный оксид кремния представляет собой аморфный диоксид кремния.

20 В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанный оксид кремния характеризуется удельной площадью поверхности, составляющей менее приблизительно $10 \text{ м}^2/\text{г}$.

Способ получения катализатора дегидратации включает приведение в контакт

25 указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, с газообразной смесью, содержащей водяные пары. В одном варианте осуществления настоящего изобретения парциальное давление воды в указанной газообразной смеси равно или больше приблизительно 40 кПа (0,4 бар). В другом варианте осуществления настоящего изобретения парциальное давление воды в указанной газообразной смеси

30 равно или больше приблизительно 80 кПа (0,8 бар). В другом варианте осуществления настоящего изобретения парциальное давление воды в указанной газообразной смеси равно или больше приблизительно 400 кПа (4 бар). В другом варианте осуществления настоящего изобретения парциальное давление воды в указанной газообразной смеси составляет от приблизительно 500 кПа до приблизительно 3500 кПа (от 5 бар до

35 приблизительно 35 бар). В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанную стадию приведения в контакт осуществляют при общем давлении, которое равно или больше приблизительно 100 кПа (1 бар). В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанную стадию приведения в контакт осуществляют при общем давлении, которое равно или больше приблизительно 400 кПа (4 бар). В еще

40 одном варианте осуществления настоящего изобретения указанную стадию приведения в контакт осуществляют при общем давлении от приблизительно 400 кПа до приблизительно 3500 кПа (от 4 бар до приблизительно 35 бар).

В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанную стадию приведения в контакт указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, с указанной газообразной смесью осуществляют при

45 температуре, которая равна или больше приблизительно 250°C . В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанную стадию приведения в контакт указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации,

с указанной газообразной смесью осуществляют при температуре от приблизительно 300°C до приблизительно 450°C.

Способ получения катализатора дегидратации может включать смешивание двух или более разных материалов. Данную стадию смешивания могут осуществлять
5 посредством любого способа, известного специалисту в данной области техники, такого как, в качестве примера и без ограничения: смешивание в твердой фазе, пропитывание или совместное осаждение. В способе смешивания в твердой фазе различные компоненты физически смешивают вместе с необязательным измельчением с применением любого
10 способа, известного специалисту в данной области техники, такого как, в качестве примера и без ограничения, сдвиговое измельчение, измельчение растяжением, смешивающее измельчение, экструзионное измельчение, шаровое измельчение и другие, и, в качестве альтернативы, с последующей любой дополнительной стадией обработки или активации. В способе пропитывания суспензию нерастворимого материала (например, инертной подложки) обрабатывают раствором растворимых ингредиентов
15 катализатора и полученный в результате материал затем обрабатывают или активируют при условиях, при которых будет происходить преобразование смеси в более активное или предпочтительное состояние. В способе совместного осаждения гомогенный раствор ингредиентов катализатора осаждают посредством добавления дополнительных ингредиентов с последующей необязательной фильтрацией и нагреванием с удалением
20 растворителей и летучих веществ (например, воды, азотной кислоты, диоксида углерода, аммиака или уксусной кислоты).

Смешивание компонентов катализатора с поверхностно-активными веществами с последующим нагреванием может обеспечить увеличение площади поверхности катализатора. В одном варианте осуществления настоящего изобретения способ
25 получения катализатора дегидратации дополнительно включает смешивание одного или более поверхностно-активных веществ с указанными одной или более фосфатными солями-предшественниками, указанными двумя или более разными фосфатными соединениями-предшественниками или указанной смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, перед указанной стадией приведения в
30 контакт с указанной газообразной смесью. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные одно или более поверхностно-активных веществ являются катионными или цвиттер-ионными. Не имеющие ограничительного характера примеры поверхностно-активных веществ представляют собой бромид миристилтриметиламмония, бромид гексадецилтриметиламмония, бромид
35 додецилтриметиламмония, бромид децилтриметиламмония и бромид октадецилтриметиламмония.

Нагревание может способствовать протеканию химических реакций, процессов термического разложения, процессов фазового перехода и/или удалению летучих веществ. В одном варианте осуществления настоящего изобретения способ получения
40 катализатора дегидратации дополнительно включает нагревание указанных одной или более фосфатных солей-предшественников, указанных двух или более разных фосфатных соединений-предшественников или указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора, дегидратации при температуре, которая равна или больше 180°C, перед указанной стадией приведения в контакт с указанной газообразной
45 смесью. В другом варианте осуществления настоящего изобретения способ получения катализатора дегидратации дополнительно включает нагревание указанных одной или более фосфатных солей-предшественников, указанных двух или более разных фосфатных соединений-предшественников или указанной смеси, представляющей собой

предшественник катализатора, дегидратации при температуре, которая равна или больше 300°C, перед указанной стадией приведения в контакт с указанной газообразной смесью. В другом варианте осуществления настоящего изобретения способ получения катализатора дегидратации дополнительно включает нагревание указанных одной или более фосфатных солей-предшественников, указанных двух или более разных фосфатных соединений-предшественников или указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора, дегидратации при температуре от приблизительно 350°C и приблизительно 650°C перед указанной стадией приведения в контакт с указанной газообразной смесью. В другом варианте осуществления настоящего изобретения способ получения катализатора дегидратации дополнительно включает нагревание указанных одной или более фосфатных солей-предшественников, указанных двух или более разных фосфатных соединений-предшественников или указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора, дегидратации при температуре от приблизительно 400°C и приблизительно 450°C перед указанной стадией приведения в контакт с указанной газообразной смесью. Указанную стадию нагревания, как правило, осуществляют с применением любого способа, известного специалисту в данной области техники, такого как, в качестве примера и без ограничения, конвекционное, контактное, радиационное, микроволновое нагревание и другие. Стадию нагревания осуществляют с помощью оборудования, такого как, в качестве примера и без ограничения, печи, распылители или реакторы различных конструкций, включающие в себя шахтные печи, вращающиеся печи, подовые печи, реакторы с псевдоожиженным слоем, распылительные сушилки. Продолжительность указанной стадии нагревания составляет в одном варианте осуществления настоящего изобретения от приблизительно одного часа до приблизительно семидесяти двух часов. В другом варианте осуществления продолжительность указанной стадии нагревания составляет от приблизительно двух часов до приблизительно двенадцати часов. В еще одном варианте осуществления продолжительность указанной стадии нагревания составляет приблизительно четыре часа. В одном варианте осуществления диапазон температур на указанной стадии нагревания составляет от приблизительно 0,5°C/мин до приблизительно 20°C/мин. В другом варианте осуществления диапазон температур на указанной стадии нагревания составляет приблизительно 10°C/мин.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения способ получения катализатора дегидратации дополнительно включает формование частиц указанных одной или более фосфатных солей-предшественников, указанных двух или более разных фосфатных соединений-предшественников или указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, перед указанной стадией приведения в контакт с указанной газообразной смесью. Не имеющие ограничительного характера примеры операций формования представляют собой грануляцию, агломерирование, уплотнение, пеллетирование и экструдирование. В другом варианте осуществления настоящего изобретения способ получения катализатора дегидратации дополнительно включает уменьшение размера или измельчение частиц указанных одной или более фосфатных солей-предшественников, указанных двух или более разных фосфатных соединений-предшественников или указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, перед указанной стадией приведения в контакт с указанной газообразной смесью. В одном варианте осуществления настоящего изобретения способ получения катализатора дегидратации дополнительно включает просеивание частиц указанных одной или более фосфатных солей-предшественников, указанных двух или более разных фосфатных соединений-предшественников или

указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, для отбора материала по конкретному гранулометрическому составу перед указанной стадией приведения в контакт с указанной газообразной смесью. В другом варианте осуществления настоящего изобретения способ получения катализатора дегидратации дополнительно включает просеивание частиц указанных одной или более фосфатных солей-предшественников, указанных двух или более разных фосфатных соединений-предшественников или указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, до медианного размера частиц от приблизительно 50 мкм до приблизительно 500 мкм. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения способ получения катализатора дегидратации дополнительно включает просеивание частиц указанных одной или более фосфатных солей-предшественников, указанных двух или более разных фосфатных соединений-предшественников или указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, до медианного размера частиц от приблизительно 100 мкм до приблизительно 200 мкм.

В другом варианте осуществления катализатор дегидратации получают посредством следующих стадий, которые включают: (а) смешивание KN_2PO_4 и аморфного диоксида кремния при массовом отношении от приблизительно 2:1 до приблизительно 1:8 с получением смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации; (b) нагревание указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, от приблизительно 200°C до приблизительно 650°C в течение от приблизительно одного часа до приблизительно двенадцати часов с получением кальцинированной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации; (с) необязательно измельчение и просеивание указанной кальцинированной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, с получением измельченной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации; и (d) приведение в контакт указанной кальцинированной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, или указанной измельченной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, с газообразной смесью, содержащей азот и водяные пары; где парциальное давление воды в указанной газообразной смеси составляет от приблизительно 500 кПа до приблизительно 1500 кПа (от приблизительно 5 бар до приблизительно 15 бар) и где указанную стадию приведения в контакт осуществляют при температуре от приблизительно 325°C до приблизительно 425°C с получением указанного катализатора дегидратации.

В другом варианте осуществления катализатор дегидратации получают посредством следующих стадий, которые включают: (а) смешивание KN_2PO_4 и BaSO_4 при массовом отношении от приблизительно 2:1 до приблизительно 1:8 с получением смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации; (b) нагревание указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, от приблизительно 200°C до приблизительно 650°C в течение от приблизительно одного часа до приблизительно двенадцати часов с получением кальцинированной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации; (с) необязательно измельчение и просеивание указанной кальцинированной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, с получением измельченной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации; и (d) приведение в контакт указанной кальцинированной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, или указанной измельченной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, с газообразной смесью, содержащей азот

и водяные пары; где парциальное давление воды в указанной газообразной смеси составляет от приблизительно 500 кПа до приблизительно 1500 кПа (от приблизительно 5 бар до приблизительно 15 бар) и где указанную стадию приведения в контакт осуществляют при температуре от приблизительно 325°C до приблизительно 425°C с

получением указанного катализатора дегидратации.

В другом варианте осуществления катализатор дегидратации получают посредством следующих стадий, которые включают: (а) смешивание K_2HPO_4 , $(NH_4)_2HPO_4$ и аморфного диоксида кремния при массовом отношении от приблизительно 1,3:1,0:16,1 до приблизительно 1,3:1,0:1,2 с получением смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации; (b) нагревание указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, от приблизительно 200°C до приблизительно 650°C в течение от приблизительно одного часа до приблизительно двенадцати часов с получением кальцинированной смеси, представляющей собой предшественник; (с) необязательно измельчение и просеивание указанной кальцинированной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, с получением измельченной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации; и (d) приведение в контакт указанной кальцинированной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации или указанной измельченной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, с газообразной смесью, содержащей азот и водяные пары; где парциальное давление воды в указанной газообразной смеси составляет от приблизительно 500 кПа до приблизительно 1500 кПа (от приблизительно 5 бар до приблизительно 15 бар) и где указанную стадию приведения в контакт осуществляют при температуре от приблизительно 325°C до приблизительно 425°C с получением указанного катализатора дегидратации.

После получения катализатор может использоваться для обеспечения катализа нескольких химических реакций. Не имеющие ограничительного характера примеры реакций представляют собой дегидратацию молочной кислоты до акриловой кислоты (как описано в более подробно ниже); дегидратацию 3-гидроксипропионовой кислоты, или 3-производных гидроксипропионовой кислоты, или их смесей до акриловой кислоты; дегидратацию глицерина до акролеина; изомеризацию молочной кислоты до 3-гидроксипропионовой кислоты в присутствии воды; восстановление гидроксипропионовой кислоты до пропионовой кислоты или 1-пропанола в присутствии газообразного водорода; дегидрирование алифатических спиртов до алкенов или олефинов; дегидрогенизацию алифатических спиртов до простых эфиров; другие реакции дегидрогенизации, гидролиза, алкилирования, деалкилирования, окисления, диспропорционирования, этерификации, циклизации, изомеризации, конденсации, ароматизации, полимеризации; другие реакции, которые могут быть очевидны специалисту в данной области техники.

IV. Способы получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что способ дегидратации гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей может обеспечивать достижение высокого выхода и избирательности в отношении акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей, когда катализатор дегидратации получают в соответствии с настоящим изобретением и реакцию дегидратации осуществляют при парциальном давлении воды, составляющем более приблизительно 40 кПа (0,4 бар). Без ограничения какой-либо теорией, авторы

настоящего изобретения полагают, что повышенное парциальное давление воды повышает активность катализатора за счет образования (или сохранения) кислотных центров Бренстеда из менее протонированных предшественников катализатора. Таким образом, авторы настоящего изобретения также неожиданно обнаружили, что процесс дегидратации гидроксипропионовой кислоты может быть более эффективным при повышенном парциальном давлении воды, нежели при низком парциальном давлении воды или атмосферных условиях, обычно предпочтительных в предшествующем уровне техники.

Предлагается способ дегидратации гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей до акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей. В одном варианте осуществления настоящего изобретения указанная гидроксипропионовая кислота выбрана из группы, состоящей из молочной кислоты (2-гидроксипропионовой), 3-гидроксипропионовой кислоты и их смесей; и при этом указанные производные гидроксипропионовой кислоты выбраны из группы, состоящей из производных молочной кислоты, производных 3-гидроксипропионовой кислоты и их смесей. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанная гидроксипропионовая кислота представляет собой молочную кислоту и указанные производные гидроксипропионовой кислоты представляют собой производные молочной кислоты.

Молочная кислота может представлять собой D-молочную кислоту, L-молочную кислоту или их смесь. Производные молочной кислоты могут представлять собой соли металлов или аммония с молочной кислотой, алкиловые сложные эфиры молочной кислоты, олигомеры молочной кислоты, циклические сложные диэфиры молочной кислоты, ангидрид молочной кислоты, 2-алкоксипропионовые кислоты или их алкиловые сложные эфиры, 2-арилоксипропионовые кислоты или их алкиловые сложные эфиры, 2-ацилоксипропионовые кислоты или их алкиловые сложные эфиры или их смеси. Не имеющие ограничительного характера примеры солей металла с молочной кислотой представляют собой лактат натрия, лактат калия и лактат кальция. Не имеющие ограничительного характера примеры алкиловых сложных эфиров молочной кислоты представляют собой метиллактат, этиллактат, бутиллактат, 2-этилгексиллактат и их смеси. Не имеющий ограничительного характера пример циклических сложных диэфиров молочной кислоты представляет собой дилактид. Не имеющие ограничительного характера примеры 2-алкоксипропионовых кислот представляют собой 2-метоксипропионовую кислоту и 2-этоксипропионовую кислоту. Не имеющий ограничительного характера пример 2-арилоксипропионовой кислоты представляет собой 2-феноксипропионовую кислоту. Не имеющий ограничительного характера пример 2-ацилоксипропионовой кислоты представляет собой 2-ацетоксипропионовую кислоту. В одном варианте осуществления настоящего изобретения производное молочной кислоты представляет собой метиллактат. Метиллактат может быть беспримесным или может находиться в растворе с водой, метанолом или их смесями.

Производные 3-гидроксипропионовой кислоты могут представлять собой соли металла или аммония с 3-гидроксипропионовой кислотой, алкиловые сложные эфиры 3-гидроксипропионовой кислоты, олигомеры 3-гидроксипропионовой кислоты, 3-алкоксипропионовые кислоты или их алкиловые сложные эфиры, 3-арилоксипропионовые кислоты или их алкиловые сложные эфиры, 3-ацилоксипропионовые кислоты или их алкиловые сложные эфиры или их смеси. Не имеющие ограничительного характера примеры солей металла с 3-гидроксипропионовой кислотой представляют собой 3-гидроксипропионат натрия, 3-гидроксипропионат

калия и 3-гидроксипропионат кальция. Не имеющие ограничительного характера примеры алкиловых сложных эфиров гидроксипропионовой кислоты представляют собой метил-3-гидроксипропионат, этил-3-гидроксипропионат, бутил-3-гидроксипропионат, 2-этилгексил-3-гидроксипропионат и их смеси. Не имеющие ограничительного характера примеры 3-алкоксипропионовых кислот представляют собой 3-метоксипропионовую кислоту и 3-этоксипропионовую кислоту. Не имеющий ограничительного характера пример 3-арилоксипропионовой кислоты представляет собой 3-феноксипропионовую кислоту. Не имеющий ограничительного характера пример 3-ацилоксипропионовой кислоты представляет собой 3-ацетоксипропионовую кислоту.

Производные акриловой кислоты могут представлять собой соли металла или аммония с акриловой кислотой, алкиловые сложные эфиры акриловой кислоты, олигомеры акриловой кислоты или их смеси. Не имеющие ограничительного характера примеры солей металла с акриловой кислотой представляют собой акрилат натрия, акрилат калия и акрилат кальция. Не имеющие ограничительного характера примеры алкиловых сложных эфиров акриловой кислоты представляют собой метилакрилат, этилакрилат, бутилакрилат, 2-этилгексилакрилат или их смеси.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения способ получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей включает приведение в контакт: а) гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей; б) водяных паров; с) любым катализатором дегидратации, описанным в разделе II («Катализаторы для конверсии гидроксипропионовой кислоты или ее производных до акриловой кислоты или ее производных»), или любой смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, описанной в разделе III («Способ получения катализатора»), в соответствии с настоящим изобретением; где парциальное давление воды во время указанной стадии приведения в контакт равно или больше парциального давления воды в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более аморфных фосфатных солей или указанных одной или более фосфатных солей-предшественников в указанном катализаторе дегидратации или указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации; где указанную стадию приведения в контакт осуществляют при температуре, которая равна или больше температуры в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более аморфных фосфатных солей или указанных одной или более фосфатных солей-предшественников в указанном катализаторе дегидратации или указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации; и посредством чего получают указанную акриловую кислоту, производные акриловой кислоты или их смеси в результате приведения в контакт указанных водяных паров и указанной гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей с указанным катализатором дегидратации или указанной смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные гидроксипропионовая кислота, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси в указанном способе получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей представляют собой молочную кислоту, производные молочной кислоты или их смеси.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения способ получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей включает приведение в контакт: а) гидроксипропионовой кислоты, производных

гидроксипропионовой кислоты или их смесей; б) водяных паров; с с) любым катализатором дегидратации, описанным в разделе II («Катализаторы для конверсии гидроксипропионовой кислоты или ее производных до акриловой кислоты или ее производных»), или любой смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, описанной в разделе III («Способ получения катализатора»), в соответствии с настоящим изобретением; где парциальное давление воды во время указанной стадии приведения в контакт равно или больше приблизительно 400 кПа (4 бар); где указанную стадию приведения в контакт осуществляют при температуре, которая равна или больше приблизительно 250°C; и посредством чего получают указанную акриловую кислоту, производные акриловой кислоты или их смеси в результате приведения в контакт указанных водяных паров и указанной гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей с указанным катализатором дегидратации или указанной смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные гидроксипропионовая кислота, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси в указанном способе получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей представляют собой молочную кислоту, производные молочной кислоты или их смеси.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения способ получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей включает приведение в контакт: а) гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей; б) водяных паров; с с) любым катализатором дегидратации, описанным в разделе II («Катализаторы для конверсии гидроксипропионовой кислоты или ее производных до акриловой кислоты или ее производных»), или любой смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, описанной в разделе III («Способ получения катализатора»), в соответствии с настоящим изобретением, где указанные один или более одновалентных катионов выбраны из группы, состоящей из Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ и их смесей; где парциальное давление воды во время указанной стадии приведения в контакт равно или больше приблизительно 80 кПа (0,8 бар); где указанную стадию приведения в контакт осуществляют при температуре, которая равна или больше приблизительно 250°C; и посредством чего получают указанную акриловую кислоту, производные акриловой кислоты или их смеси в результате приведения в контакт указанных водяных паров и указанной гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей с указанным катализатором дегидратации или указанной смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные гидроксипропионовая кислота, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси в указанном способе получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей представляют собой молочную кислоту, производные молочной кислоты или их смеси.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения способ получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей включает приведение в контакт: а) гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей; б) водяных паров; с) по существу химически инертного газа или по существу химически инертной жидкости; с d) любым катализатором дегидратации, описанным в разделе II («Катализаторы для конверсии гидроксипропионовой кислоты или ее производных до акриловой кислоты или ее производных»), или любой смесью, представляющей собой предшественник

катализатора дегидратации, описанной в разделе III («Способ получения катализатора»), в соответствии с настоящим изобретением; где парциальное давление воды во время указанной стадии приведения в контакт равно или больше парциального давления воды в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более аморфных фосфатных солей или указанных одной или более фосфатных солей-предшественников в указанном катализаторе дегидратации или указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации; где указанную стадию приведения в контакт осуществляют при температуре, которая равна или больше температуры в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более аморфных фосфатных солей или указанных одной или более фосфатных солей-предшественников в указанном катализаторе дегидратации или указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации; и посредством чего получают указанную акриловую кислоту, производные акриловой кислоты или их смеси в результате приведения в контакт указанных водяных паров и указанной гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей с указанным катализатором дегидратации или указанной смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные гидроксипропионовая кислота, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси в указанном способе получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей представляют собой молочную кислоту, производные молочной кислоты или их смеси.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения способ получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей включает приведение в контакт: а) гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей; б) водяных паров; с) по существу химически инертного газа или по существу химически инертной жидкости; с d) любым катализатором дегидратации, описанным в разделе II («Катализаторы для конверсии гидроксипропионовой кислоты или ее производных до акриловой кислоты или ее производных»), или любой смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, описанной в разделе III («Способ получения катализатора»), в соответствии с настоящим изобретением; где парциальное давление воды во время указанной стадии приведения в контакт равно или больше приблизительно 400 кПа (4 бар); где указанную стадию приведения в контакт осуществляют при температуре, которая равна или больше приблизительно 250°C; и посредством чего получают указанную акриловую кислоту, производные акриловой кислоты или их смеси в результате приведения в контакт указанных водяных паров и указанной гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей с указанным катализатором дегидратации или указанной смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные гидроксипропионовая кислота, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси в указанном способе получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей представляют собой молочную кислоту, производные молочной кислоты или их смеси.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения способ получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей включает приведение в контакт: а) гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей; б) водяных паров; с) по существу химически инертного газа или по существу химически инертной жидкости; с d) любым

катализатором дегидратации, описанным в разделе II («Катализаторы для конверсии гидроксипропионовой кислоты или ее производных до акриловой кислоты или ее производных»), или любой смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, описанной в разделе III («Способ получения катализатора»), в соответствии с настоящим изобретением, где указанные один или более одновалентных катионов выбраны из группы, состоящей из Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ и их смесей; где парциальное давление воды во время указанной стадии приведения в контакт равно или больше приблизительно 80 кПа (0,8 бар); где указанную стадию приведения в контакт осуществляют при температуре, которая равна или больше приблизительно 250°C; и посредством чего получают указанную акриловую кислоту, производные акриловой кислоты или их смеси в результате приведения в контакт указанных водяных паров и указанной гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей с указанным катализатором дегидратации или указанной смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные гидроксипропионовая кислота, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси в указанном способе получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей представляют собой молочную кислоту, производные молочной кислоты или их смеси.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные гидроксипропионовая кислота, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси находятся в газовой фазе, по меньшей мере частично, во время указанной стадии приведения в контакт с указанным катализатором дегидратации или указанной смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные гидроксипропионовая кислота, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси находятся в жидкой фазе, по меньшей мере частично, во время указанной стадии приведения в контакт с указанным катализатором дегидратации или указанной смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения предлагается способ получения акриловой кислоты. Способ включает приведение в контакт: (а) газообразной смеси, содержащей: i) гидроксипропионовую кислоту, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси; и ii) водяные пары; с (b) любым катализатором дегидратации, описанным в разделе II («Катализаторы для конверсии гидроксипропионовой кислоты или ее производных до акриловой кислоты или ее производных»), или любой смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, описанной в разделе III («Способ получения катализатора»), в соответствии с настоящим изобретением; где парциальное давление воды во время указанной стадии приведения в контакт в указанной газообразной смеси равно или больше парциального давления воды в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более аморфных фосфатных солей или указанных одной или более фосфатных солей-предшественников в указанном катализаторе дегидратации или указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации; где указанную стадию приведения в контакт осуществляют при температуре, которая равна или больше температуры в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более аморфных фосфатных солей или указанных одной или более фосфатных солей-предшественников в указанном катализаторе дегидратации или указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации; и посредством чего получают указанную акриловую кислоту,

производные акриловой кислоты или их смеси в результате приведения в контакт указанных водяных паров и указанной гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей с указанным катализатором дегидратации или указанной смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные гидроксипропионовая кислота, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси в указанном способе получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей представляют собой молочную кислоту, производные молочной кислоты или их смеси.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения предлагается способ получения акриловой кислоты. Способ включает приведение в контакт: (а) газообразной смеси, содержащей: i) гидроксипропионовую кислоту, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси; и ii) водяные пары; с (b) любым катализатором дегидратации, описанным в разделе II («Катализаторы для конверсии гидроксипропионовой кислоты или ее производных до акриловой кислоты или ее производных»), или любой смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, описанной в разделе III («Способ получения катализатора»), в соответствии с настоящим изобретением; где парциальное давление воды во время указанной стадии приведения в контакт в указанной газообразной смеси равно или больше приблизительно 400 кПа (4 бар); где указанную стадию приведения в контакт осуществляют при температуре, которая равна или больше приблизительно 250°C; и посредством чего получают указанную акриловую кислоту, производные акриловой кислоты или их смеси в результате приведения в контакт указанных водяных паров и указанной гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей с указанным катализатором дегидратации или указанной смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные гидроксипропионовая кислота, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси в указанном способе получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей представляют собой молочную кислоту, производные молочной кислоты или их смеси.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения способ получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей включает приведение в контакт: (а) газообразной смеси, содержащей: i) гидроксипропионовую кислоту, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси; и ii) водяные пары; с (b) любым катализатором дегидратации, описанным в разделе II («Катализаторы для конверсии гидроксипропионовой кислоты или ее производных до акриловой кислоты или ее производных»), или любой смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, описанной в разделе III («Способ получения катализатора»), в соответствии с настоящим изобретением, где указанные один или более одновалентных катионов выбраны из группы, состоящей из Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ и их смесей; где парциальное давление воды во время указанной стадии приведения в контакт в указанной газообразной смеси равно или больше приблизительно 80 кПа (0,8 бар); где указанную стадию приведения в контакт осуществляют при температуре, которая равна или больше приблизительно 250°C; и посредством чего получают указанную акриловую кислоту, производные акриловой кислоты или их смеси в результате приведения в контакт указанных водяных паров и указанной гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей с указанным катализатором дегидратации или указанной смесью, представляющей собой предшественник

катализатора дегидратации. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные гидроксипропионовая кислота, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси в указанном способе получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей представляют собой молочную кислоту, производные молочной кислоты или их смеси.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения способ получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей включает приведение в контакт: (а) жидкой смеси, содержащей гидроксипропионовую кислоту, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси; и (b) газообразной смеси, содержащей водяные пары; с (с) любым катализатором дегидратации, описанным в разделе II («Катализаторы для конверсии гидроксипропионовой кислоты или ее производных до акриловой кислоты или ее производных»), или любой смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, описанной в разделе III («Способ получения катализатора»), в соответствии с настоящим изобретением; где парциальное давление воды во время указанной стадии приведения в контакт в указанной газообразной смеси равно или больше парциального давления воды в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более аморфных фосфатных солей или указанных одной или более фосфатных солей-предшественников в указанном катализаторе дегидратации или указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации; где указанную стадию приведения в контакт осуществляют при температуре, которая равна или больше температуры в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более аморфных фосфатных солей или указанных одной или более фосфатных солей-предшественников в указанном катализаторе дегидратации или указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации; и посредством чего получают указанную акриловую кислоту, производные акриловой кислоты или их смеси в результате приведения в контакт указанных водяных паров и указанной гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей с указанным катализатором дегидратации или указанной смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные гидроксипропионовая кислота, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси в указанном способе получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей представляют собой молочную кислоту, производные молочной кислоты или их смеси.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения способ получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей включает приведение в контакт: (а) жидкой смеси, содержащей гидроксипропионовую кислоту, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси; и (b) газообразной смеси, содержащей водяные пары; с (с) любым катализатором дегидратации, описанным в разделе II («Катализаторы для конверсии гидроксипропионовой кислоты или ее производных до акриловой кислоты или ее производных»), или любой смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, описанной в разделе III («Способ получения катализатора»), в соответствии с настоящим изобретением; где парциальное давление воды во время указанной стадии приведения в контакт в указанной газообразной смеси равно или больше приблизительно 400 кПа (4 бар); где указанную стадию приведения в контакт осуществляют при температуре, которая равна или больше приблизительно 250°C; и посредством чего получают указанную акриловую кислоту, производные акриловой кислоты или их смеси в

результате приведения в контакт указанных водяных паров и указанной гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей с указанным катализатором дегидратации или указанной смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные гидроксипропионовая кислота, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси в указанном способе получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей представляют собой молочную кислоту, производные молочной кислоты или их смеси.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения способ получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей включает приведение в контакт: (а) жидкой смеси, содержащей гидроксипропионовую кислоту, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси; и (b) газообразной смеси, содержащей водяные пары; с (с) любым катализатором дегидратации, описанным в разделе II («Катализаторы для конверсии гидроксипропионовой кислоты или ее производных до акриловой кислоты или ее производных»), или любой смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, описанной в разделе III («Способ получения катализатора»), в соответствии с настоящим изобретением, где указанные один или более одновалентных катионов выбраны из группы, состоящей из Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ и их смесей; где парциальное давление воды во время указанной стадии приведения в контакт в указанной газообразной смеси равно или больше приблизительно 80 кПа (0,8 бар); где указанную стадию приведения в контакт осуществляют при температуре, которая равна или больше приблизительно 250°C; и посредством чего получают указанную акриловую кислоту, производные акриловой кислоты или их смеси в результате приведения в контакт указанных водяных паров и указанной гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей с указанным катализатором дегидратации или указанной смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные гидроксипропионовая кислота, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси в указанном способе получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей представляют собой молочную кислоту, производные молочной кислоты или их смеси.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанная газообразная смесь дополнительно содержит по существу химически инертный газ. В контексте настоящего изобретения по существу химически инертный газ представляет собой любой газ, который является по существу химически инертным по отношению к указанным гидроксипропионовой кислоте, производным гидроксипропионовой кислоты или их смесям, но не обязательно по отношению к указанному катализатору дегидратации или указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации. Не имеющие ограничительного характера примеры по существу химически инертных газов представляют собой азот, гелий, аргон, диоксид углерода, монооксид углерода, воздух, водяные пары и их смеси. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанный по существу химически инертный газ включает азот. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения указанный по существу химически инертный газ состоит главным образом из азота.

В другом варианте осуществления указанная жидкая смесь, содержащая гидроксипропионовую кислоту, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси, может дополнительно содержать одну или более по существу химически инертных жидкостей. Не имеющие ограничительного характера примеры по существу химически

инертных жидкостей представляют собой воду, углеводороды, хлорированные углеводороды, фторированные углеводороды, бромированные углеводороды, сложные эфиры, эфиры, кетоны, альдегиды, кислоты, спирты или их смеси. Не имеющие ограничительного характера примеры углеводородов представляют собой линейные и разветвленные C5-C8 алканы. Не имеющий ограничительного характера пример сложных эфиров представляет собой этилацетат. Не имеющий ограничительного характера пример эфиров представляет собой дифениловый эфир. Не имеющий ограничительного характера пример кетонов представляет собой ацетон. Не имеющие ограничительного характера примеры спиртов представляют собой метанол, этанол и линейные и разветвленные C3-C8 спирты. В одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные одна или более по существу химически инертных жидкостей включают воду. В одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные одна или более по существу химически инертных жидкостей состоят главным образом из воды.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения жидкая смесь, содержащая гидроксипропионовую кислоту, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси, подают в испаритель перед каталитическим реактором для жидкой смеси с целью преобразования в газообразную смесь, по меньшей мере частично, перед приведением в контакт указанного катализатора дегидратации или указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации. В другом варианте осуществления настоящего изобретения жидкую смесь, содержащую гидроксипропионовую кислоту, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси, подают непосредственно в каталитический реактор и приводят в контакт с указанным катализатором дегидратации или указанной смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации. В другом варианте осуществления настоящего изобретения по существу химически инертный газ или по существу химически инертную жидкость подают в испаритель или в каталитический реактор. Жидкая смесь, содержащая гидроксипропионовую кислоту, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси и по существу химически инертный газ или по существу химически инертная жидкость могут быть поданы в указанный испаритель или указанный каталитический реактор вместе или по отдельности. Не имеющие ограничительного характера примеры по существу химически инертных газов представляют собой азот, гелий, воздух, аргон, диоксид углерода, монооксид углерода, водяные пары и их смеси. Не имеющие ограничительного характера примеры по существу химически инертных жидкостей представляют собой воду, углеводороды, хлорированные углеводороды, фторированные углеводороды, бромированные углеводороды, сложные эфиры, эфиры, кетоны, альдегиды, кислоты, спирты или их смеси.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения способ получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей включает: а) получение жидкой смеси, содержащей гидроксипропионовую кислоту, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси; б) необязательно объединение указанной жидкой смеси с по существу химически инертным газом с образованием смеси жидкость/газ; и с) приведение в контакт указанной жидкой смеси или указанной смеси жидкость/газ с любым катализатором дегидратации, описанным в разделе II («Катализаторы для конверсии гидроксипропионовой кислоты или ее производных до акриловой кислоты или ее производных»), или любой смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, описанной в разделе III («Способ получения катализатора»), при парциальном давлении воды, составляющем приблизительно 40 кПа (0,4 бар) или

более, с получением смеси на основе акриловой кислоты, содержащей указанные акриловую кислоту, производные акриловой кислоты или их смеси.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения способ получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей включает: а) 5 получение жидкой смеси, содержащей водный раствор гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей; б) необязательно объединение указанной жидкой смеси с по существу химически инертным газом с образованием смеси жидкость/газ; и с) приведение в контакт указанной жидкой смеси или указанной смеси жидкость/газ с любым катализатором дегидратации, описанным 10 в разделе II («Катализаторы для конверсии гидроксипропионовой кислоты или ее производных до акриловой кислоты или ее производных»), или любой смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, описанной в разделе III («Способ получения катализатора»), при парциальном давлении воды, составляющем приблизительно 40 кПа (0,4 бар) или более, с получением смеси на основе 15 акриловой кислоты, содержащей указанные акриловую кислоту, производные акриловой кислоты или их смеси.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения способ получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей включает: а) получение жидкой смеси, содержащей водный раствор гидроксипропионовой кислоты, 20 производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей; б) необязательно объединение указанной жидкой смеси с по существу химически инертным газом с образованием смеси жидкость/газ; с) выпаривание указанной жидкой смеси или указанной смеси жидкость/газ с получением газообразной смеси; и d) приведение в 25 контакт указанной газообразной смеси с любым катализатором дегидратации, описанным в разделе II («Катализаторы для конверсии гидроксипропионовой кислоты или ее производных до акриловой кислоты или ее производных»), или любой смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, описанной в 30 разделе III («Способ получения катализатора»), при парциальном давлении воды, составляющем приблизительно 40 кПа (0,4 бар) или более, с получением смеси на основе акриловой кислоты, содержащей указанные акриловую кислоту, производные акриловой кислоты или их смеси.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения способ получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей включает: а) 35 получение жидкой смеси, содержащей водный раствор гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей, где гидроксипропионовая кислота главным образом представлена в мономерной форме в водном растворе; б) необязательно объединение указанной жидкой смеси с по существу химически инертным газом с образованием смеси жидкость/газ; с) выпаривание указанной жидкой смеси или 40 указанной смеси жидкость/газ с получением газообразной смеси; и d) приведение в контакт указанной газообразной смеси с любым катализатором дегидратации, описанным в разделе II («Катализаторы для конверсии гидроксипропионовой кислоты или ее производных до акриловой кислоты или ее производных»), или любой смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, описанной в 45 разделе III («Способ получения катализатора»), при парциальном давлении воды, составляющем приблизительно 40 кПа (0,4 бар) или более, с получением смеси на основе акриловой кислоты, содержащей указанные акриловую кислоту, производные акриловой кислоты или их смеси.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения способ получения

акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей включает: а) получение жидкой смеси, содержащей водный раствор гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей, где гидроксипропионовая кислота главным образом представлена в мономерной форме в водном растворе и где гидроксипропионовая кислота, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси составляют от приблизительно 10 масс. % до приблизительно 25 масс. % водного раствора; б) необязательно объединение указанной жидкой смеси с по существу химически инертным газом с образованием смеси жидкость/газ; в) выпаривание указанной жидкой смеси или указанной смеси жидкость/газ с получением газообразной смеси; и д) приведение в контакт указанной газообразной смеси с любым катализатором дегидратации, описанным в разделе II («Катализаторы для конверсии гидроксипропионовой кислоты или ее производных до акриловой кислоты или ее производных»), или любой смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, описанной в разделе III («Способ получения катализатора»), при парциальном давлении воды, составляющем приблизительно 40 кПа (0,4 бар) или более, с получением смеси на основе акриловой кислоты, содержащей указанные акриловую кислоту, производные акриловой кислоты или их смеси.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения способ получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей включает: а) получение жидкой смеси, содержащей водный раствор гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей, где гидроксипропионовая кислота представляет собой олигомеры в водном растворе; б) нагревание указанной жидкой смеси при температуре от приблизительно 50°C до приблизительно 100°C для обеспечения гидролиза олигомеров гидроксипропионовой кислоты и с получением жидкой смеси, содержащей мономерную гидроксипропионовую кислоту; в) необязательно объединение указанной жидкой смеси, содержащей мономерную гидроксипропионовую кислоту, с по существу химически инертным газом с образованием смеси жидкость/газ; д) выпаривание указанной жидкой смеси, содержащей мономерную гидроксипропионовую кислоту, или указанной смеси жидкость/газ с получением газообразной смеси; и е) приведение в контакт указанной газообразной смеси с любым катализатором дегидратации, описанным в разделе II («Катализаторы для конверсии гидроксипропионовой кислоты или ее производных до акриловой кислоты или ее производных»), или любой смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, описанной в разделе III («Способ получения катализатора»), при парциальном давлении воды, составляющем приблизительно 40 кПа (0,4 бар) или более, с получением смеси на основе акриловой кислоты, содержащей указанные акриловую кислоту, производные акриловой кислоты или их смеси.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения способ получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей включает: а) получение жидкой смеси, содержащей водный раствор гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей; б) необязательно объединение жидкой смеси с по существу химически инертным газом с образованием смеси жидкость/газ; в) выпаривание указанной жидкой смеси или указанной смеси жидкость/газ с получением газообразной смеси; д) приведение в контакт указанной газообразной смеси с любым катализатором дегидратации, описанным в разделе II («Катализаторы для конверсии гидроксипропионовой кислоты или ее производных до акриловой кислоты или ее производных»), или любой смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, описанной в разделе III («Способ получения

катализатора»), при парциальном давлении воды, составляющем приблизительно 40 кПа (0,4 бар) или более, с получением смеси на основе акриловой кислоты, содержащей акриловую кислоту, производные акриловой кислоты или их смеси; и е) охлаждение указанной смеси на основе акриловой кислоты с получением жидкого состава на основе акриловой кислоты, содержащего акриловую кислоту, производные акриловой кислоты или их смеси.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения концентрация гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей в указанной жидкой смеси составляет от приблизительно 2 масс. % до приблизительно 95 масс. %. В другом варианте осуществления настоящего изобретения концентрация гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей в указанной жидкой смеси составляет от приблизительно 5 масс. % до приблизительно 60 масс. %. В другом варианте осуществления настоящего изобретения концентрация гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей в указанной жидкой смеси составляет от приблизительно 10 масс. % до приблизительно 40 масс. %. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения концентрация гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей в указанной жидкой смеси составляет приблизительно 20 масс. %.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения жидкая смесь содержит водный раствор гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей. В другом варианте осуществления настоящего изобретения жидкая смесь содержит водный раствор молочной кислоты, производных молочной кислоты или их смесей. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные производные молочной кислоты в указанном водном растворе выбраны из группы, состоящей из солей металлов или аммония с молочной кислотой, алкиловых сложных эфиров молочной кислоты, олигомеров молочной кислоты, циклических сложных диэфиров молочной кислоты, ангидрида молочной кислоты, 2-алкоксипропионовых кислот или их алкиловых сложных эфиров, 2-арилоксипропионовых кислот или их алкиловых сложных эфиров, 2-ацилоксипропионовых кислот или их алкиловых сложных эфиров или их смесей.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения концентрация молочной кислоты, производных молочной кислоты или их смесей в указанном водном растворе составляет от приблизительно 2 масс. % до приблизительно 95 масс. %. В другом варианте осуществления настоящего изобретения концентрация молочной кислоты, производных молочной кислоты или их смесей в указанном водном растворе составляет от приблизительно 5 масс. % до приблизительно 60 масс. %. В другом варианте осуществления настоящего изобретения концентрация молочной кислоты, производных молочной кислоты или их смесей в указанном водном растворе составляет от приблизительно 10 масс. % до приблизительно 40 масс. %. В другом варианте осуществления настоящего изобретения концентрация молочной кислоты, производных молочной кислоты или их смесей в указанном водном растворе составляет приблизительно 20 масс. %. В другом варианте осуществления настоящего изобретения жидкая смесь содержит водный раствор молочной кислоты наряду с производными молочной кислоты. В другом варианте осуществления настоящего изобретения жидкая смесь содержит менее приблизительно 30 масс. % производных молочной кислоты в пересчете на общую массу жидкой смеси. В другом варианте осуществления настоящего изобретения жидкая смесь содержит менее приблизительно 10 масс. % производных

молочной кислоты в пересчете на общую массу жидкой смеси. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения жидкая смесь содержит менее приблизительно 5 масс. % производных молочной кислоты в пересчете на общую массу жидкой смеси.

Молочная кислота может быть представлена в мономерной форме или в виде олигомеров в указанном водном растворе молочной кислоты, производных молочной кислоты или их смесей. В одном варианте осуществления настоящего изобретения олигомеры молочной кислоты в указанном водном растворе молочной кислоты, производных молочной кислоты или их смесей составляют менее приблизительно 30 масс. % в пересчете на общее количество молочной кислоты, производных молочной кислоты или их смесей. В другом варианте осуществления настоящего изобретения олигомеры молочной кислоты в указанном водном растворе молочной кислоты, производных молочной кислоты или их смесей составляют менее приблизительно 10 масс. % в пересчете на общее количество молочной кислоты, производных молочной кислоты или их смесей. В другом варианте осуществления настоящего изобретения олигомеры молочной кислоты в указанном водном растворе молочной кислоты, производных молочной кислоты или их смесей составляют менее приблизительно 5 масс. % в пересчете на общее количество молочной кислоты, производных молочной кислоты или их смесей. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения молочная кислота представлена главным образом в мономерной форме в указанном водном растворе молочной кислоты, производных молочной кислоты или их смесей.

Способ для удаления олигомеров из водного раствора молочной кислоты, производных молочной кислоты и их смесей может включать стадию очистки или гидролиза после стадии нагревания. В одном варианте осуществления настоящего изобретения стадия нагревания может включать нагревание водного раствора молочной кислоты, производных молочной кислоты или их смесей при температуре от приблизительно 50°C до приблизительно 100°C для обеспечения гидролиза олигомеров молочной кислоты. В другом варианте осуществления настоящего изобретения стадия нагревания может включать нагревание водного раствора молочной кислоты, производных молочной кислоты или их смесей при температуре от приблизительно 95°C до приблизительно 100°C для обеспечения гидролиза олигомеров молочной кислоты. В другом варианте осуществления настоящего изобретения стадия нагревания может включать нагревание водного раствора молочной кислоты, производных молочной кислоты или их смесей при температуре от приблизительно 50°C до приблизительно 100°C для обеспечения гидролиза олигомеров молочной кислоты и для получения водного раствора на основе мономерной молочной кислоты, содержащего по меньшей мере 80 масс. % молочной кислоты в мономерной форме в пересчете на общее количество молочной кислоты, производных молочной кислоты или их смесей. В другом варианте осуществления настоящего изобретения стадия нагревания может включать нагревание водного раствора молочной кислоты, производных молочной кислоты или их смесей при температуре от приблизительно 50°C до приблизительно 100°C для обеспечения гидролиза олигомеров молочной кислоты и для получения водного раствора на основе мономерной молочной кислоты, содержащего по меньшей мере 95 масс. % молочной кислоты в мономерной форме в пересчете на общее количество молочной кислоты, производных молочной кислоты или их смесей. В другом варианте осуществления настоящего изобретения водного раствора молочной кислоты, производных молочной кислоты или их смесей разбавляют водой и гидролизуют олигомеры с получением водного раствора на основе приблизительно 20 масс. % молочной кислоты. Олигомеры

молочной кислоты могут привести к снижению избирательности в отношении акриловой кислоты из-за их высокой точки кипения. По мере того, как содержание воды уменьшается в водном растворе, увеличивается потеря подаваемого материала в реакции с катализатором из-за потерь на стадии выпаривания. Кроме того, олигомеры молочной кислоты могут приводить к спеканию, деактивации катализатора и засорению реактора.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения жидкая смесь, содержащая гидроксипропионовую кислоту, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси, может дополнительно содержать один или более антиоксидантов. В другом варианте осуществления настоящего изобретения жидкая смесь, содержащая гидроксипропионовую кислоту, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси, дополнительно включает бутилированный гидрокситолуол (ВНТ), бутилированный гидроксианизол (ВНА) или их смеси. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения жидкая смесь, содержащая гидроксипропионовую кислоту, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси, дополнительно включает этиленгликоль, этандитиол, метанол, метантиол или их смеси.

Жидкая смесь может быть введена в испаритель или в каталитический реактор с помощью простой трубы или через распылительные форсунки. Не имеющие ограничительного характера примеры распылительных форсунок включают веерные форсунки, работающие под давлением вихревые форсунки, форсунки с аэродинамическим распылом, пневмораспылители, ротационные форсунки и форсунки с диоксидом углерода в сверхкритическом состоянии. В одном варианте осуществления настоящего изобретения капли водного раствора в диаметре составляют менее приблизительно 500 мкм. В другом варианте осуществления настоящего изобретения капли водного раствора в диаметре составляют менее приблизительно 200 мкм. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения капли водного раствора в диаметре составляют менее приблизительно 100 мкм.

На стадии выпаривания указанную жидкую смесь или указанную смесь жидкость/газ нагревают с получением газообразной смеси. В одном варианте осуществления настоящего изобретения температура во время стадии выпаривания составляет от приблизительно 165°C до приблизительно 450°C. В другом варианте осуществления настоящего изобретения температура во время стадии выпаривания составляет от приблизительно 200°C до приблизительно 400°C. В другом варианте осуществления настоящего изобретения температура во время стадии выпаривания составляет от приблизительно 250°C до приблизительно 375°C. В одном варианте осуществления настоящего изобретения время пребывания в испарителе во время указанной стадии выпаривания составляет от приблизительно 0,5 с до приблизительно 10 с. В другом варианте осуществления настоящего изобретения время пребывания в испарителе во время указанной стадии выпаривания составляет от приблизительно 1 с до приблизительно 5 с.

Стадия выпаривания может быть осуществлена под вакуумом, при атмосферном давлении или при давлении более высоком, чем атмосферное давление. В одном варианте осуществления настоящего изобретения стадию выпаривания осуществляют при общем давлении, составляющем по меньшей мере приблизительно 100 кПа (1 бар). В другом варианте осуществления настоящего изобретения стадию выпаривания осуществляют при общем давлении от приблизительно 500 кПа до приблизительно 4000 кПа (от приблизительно 5 бар до приблизительно 40 бар). В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения стадию выпаривания осуществляют при давлении от

приблизительно 100 кПа до приблизительно 3500 кПа (от приблизительно 10 бар до приблизительно 35 бар). В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения стадию выпаривания осуществляют при общем давлении, составляющем приблизительно 2500 кПа (25 бар).

5 Стадия выпаривания может быть осуществлена в испарителях различных типов, таких как, без ограничения, распылитель, теплообменник пластинчатого типа, пустой реактор проточного типа и реактор проточного типа с неподвижным слоем. Стадия выпаривания может быть осуществлена в испарителе с жидкой смесью, стекающей вниз, или поднимающейся вверх, или стекающей горизонтально. В одном варианте
10 осуществления настоящего изобретения стадию выпаривания осуществляют в испарителе с жидкостью, стекающей вниз. Также стадия выпаривания может быть выполнена в периодическом режиме.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения материал внутренней поверхности испарителя выбран из группы, состоящей из аморфного диоксида кремния, кварца, других оксидов кремния, боросиликатного стекла, кремнезема и их смесей. В
15 еще одном варианте осуществления настоящего изобретения материал внутренней поверхности испарителя представляет собой аморфный диоксид кремния или боросиликатное стекло.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения стадии выпаривания и
20 приведения в контакт объединяют в одну стадию. В другом варианте осуществления настоящего изобретения стадии выпаривания и приведения в контакт осуществляют последовательно в одном реакторе. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения стадии выпаривания и приведения в контакт осуществляют последовательно в тандемном реакторе.

25 Газообразную смесь, содержащую гидроксипропионовую кислоту, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси, или жидкую смесь, содержащую гидроксипропионовую кислоту, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси, превращают в акриловую кислоту, производные акриловой кислоты и их смесь посредством приведения в контакт указанных смесей с катализатором дегидратации
30 или смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации. Катализатор дегидратации может быть выбран из группы, включающей фосфаты, сульфаты, танталаты, оксиды металлов, алюминаты, силикаты, алюмосиликаты (например, цеолиты), арсенаты, нитраты, ванадаты, ниобаты, селенаты, арсенатофосфаты, фосфоалюминаты, фосфобораты, фосфохромы, фосфомолибдаты,
35 фосфосиликаты, фосфосульфаты, фосфовольфраматы и их смеси, а также другие, которые могут быть очевидны специалисту в данной области техники. Катализатор дегидратации может содержать одну или более инертных подложек. Не имеющие ограничительного характера примеры инертных подложек представляют собой диоксид кремния или силикаты, оксид алюминия или алюминаты, алюмосиликаты, оксид титана
40 или титанаты, оксид циркония или цирконаты, угли (такие как активированный уголь, алмаз, графит, или фуллерены), сульфаты, фосфаты, танталаты, оксид церия, другие оксиды металлов и их смеси. В одном варианте осуществления настоящего изобретения катализатор дегидратации представляет собой любой катализатор дегидратации, описанный в разделе II («Катализаторы для конверсии гидроксипропионовой кислоты или ее производных до акриловой кислоты или ее производных»), или любую смесь, представляющую собой предшественник катализатора дегидратации, описанную в
45 разделе III («Способ получения катализатора»).

В контексте настоящего изобретения «приведение в контакт» относится к действию,

приводящему указанные гидроксипропионовую кислоту, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси в непосредственную близость к поверхности указанного катализатора дегидратации или смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации. Гидроксипропионовая кислота, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси должны приводиться в контакт с поверхностью катализатора дегидратации или смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, при скорости, которая является достаточно низкой для протекания реакции дегидратации, но достаточно высокой для того, чтобы избежать разложения гидроксипропионовой кислоты, акриловой кислоты или их производных до нежелательных продуктов при температуре указанной стадии приведения в контакт. Для описания скорости указанной стадии приведения в контакт могут применяться несколько параметров, такие как, в качестве примера и без ограничения, WHSV, GHSV, LHSV и массовый расход на единицу доступной площади поверхности катализатора (WVSA), которая может быть рассчитана как отношение WHSV к удельной площади поверхности катализатора дегидратации (SA), ($WVSA = WHSV/SA$); причем в единицах $г/м^2 \cdot ч$; где г относятся к г молочной кислоты. Ряд способов, основанных на поглощении инертного газа, может применяться для определения доступной площади поверхности, включая, без ограничения, статические способы объемного и гравиметрического определения и динамический способ, которые хорошо известны специалисту в данной области техники.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения гидроксипропионовую кислоту, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси приводят в контакт с катализатором дегидратации или смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, при WVSA от приблизительно $10^4 г \cdot м^{-2} \cdot ч^{-1}$ до приблизительно $10^{-4} г \cdot м^{-2} \cdot ч^{-1}$. В другом варианте осуществления настоящего изобретения гидроксипропионовую кислоту, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси приводят в контакт с катализатором дегидратации или смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, при WVSA от приблизительно $10^2 г \cdot м^{-2} \cdot ч^{-1}$ до приблизительно $10^{-2} г \cdot м^{-2} \cdot ч^{-1}$. В другом варианте осуществления настоящего изобретения гидроксипропионовую кислоту, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси приводят в контакт с катализатором дегидратации или смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, при WVSA от приблизительно $10 г \cdot м^{-2} \cdot ч^{-1}$ до приблизительно $0,1 г \cdot м^{-2} \cdot ч^{-1}$.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения гидроксипропионовую кислоту, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси приводят в контакт с катализатором дегидратации или смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, при WHSV от приблизительно $0,02 ч^{-1}$ до приблизительно $10 ч^{-1}$. В другом варианте осуществления настоящего изобретения гидроксипропионовую кислоту, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси приводят в контакт с катализатором дегидратации или смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, при WHSV от приблизительно $0,2 ч^{-1}$ до приблизительно $1 ч^{-1}$. В другом варианте осуществления настоящего изобретения гидроксипропионовую кислоту, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси приводят в контакт с катализатором дегидратации или смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, при WHSV от приблизительно $0,4 ч^{-1}$ до приблизительно

0,7 ч⁻¹. В другом варианте осуществления настоящего изобретения гидроксипропионовую кислоту, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси приводят в контакт с катализатором дегидратации или смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, при WHSV, составляющей

5 приблизительно 0,5 ч⁻¹.

Когда гидроксипропионовая кислота, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси находятся в газовой фазе во время указанной стадии приведения в контакт с указанным катализатором дегидратации или указанной смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, то в другом варианте осуществления

10 настоящего изобретения газообразную смесь, содержащую гидроксипропионовую кислоту, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси, приводят в контакт с катализатором дегидратации или смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, при GHSV от приблизительно 720 ч⁻¹ до приблизительно

15 36000 ч⁻¹. В другом варианте осуществления настоящего изобретения газообразную смесь, содержащую гидроксипропионовую кислоту, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси, приводят в контакт с катализатором дегидратации или смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, при GHSV от

20 приблизительно 1800 ч⁻¹ до приблизительно 9000 ч⁻¹. В другом варианте осуществления настоящего изобретения газообразную смесь, содержащую гидроксипропионовую кислоту, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси, приводят в контакт с катализатором дегидратации или смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, при GHSV от приблизительно 3600 ч⁻¹ до приблизительно

25 6000 ч⁻¹. В другом варианте осуществления настоящего изобретения газообразную смесь, содержащую гидроксипропионовую кислоту, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси, приводят в контакт с катализатором дегидратации или смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, при GHSV,

30 составляющей приблизительно 4500 ч⁻¹.

Когда гидроксипропионовая кислота, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси находятся в газовой фазе во время указанной стадии приведения в контакт с указанным катализатором дегидратации или указанной смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, то в одном варианте осуществления

35 настоящего изобретения концентрация гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей перед реакцией дегидратации, причем в пересчете на общее число молей в газообразной смеси (рассчитанная в условиях STP), составляет от приблизительно 0,5 мол. % до приблизительно 50 мол. %. В другом варианте осуществления настоящего изобретения концентрация гидроксипропионовой

40 кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей перед реакцией дегидратации, причем в пересчете на общее число молей в газообразной смеси (рассчитанная в условиях STP), составляет от приблизительно 1 мол. % до приблизительно 10 мол. %. В другом варианте осуществления настоящего изобретения концентрация гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой

45 кислоты или их смесей перед реакцией дегидратации, причем в пересчете на общее число молей в газообразной смеси (рассчитанная в условиях STP), составляет от приблизительно 1,5 мол. % до приблизительно 3,5 мол. %. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения концентрация гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей перед реакцией дегидратации,

аморфных фосфатных солей или указанных одной или более фосфатных солей-предшественников. В одном варианте осуществления настоящего изобретения парциальное давление воды во время указанной стадии приведения в контакт с катализатором дегидратации или смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, на по меньшей мере 100 кПа (1 бар) больше парциального давления воды в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более аморфных фосфатных солей или указанных одной или более фосфатных солей-предшественников. В одном варианте осуществления настоящего изобретения парциальное давление воды во время указанной стадии приведения в контакт с катализатором дегидратации или смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, на по меньшей мере 200 кПа (2 бар) больше парциального давления воды в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более аморфных фосфатных солей или указанных одной или более фосфатных солей-предшественников. В одном варианте осуществления настоящего изобретения парциальное давление воды во время указанной стадии приведения в контакт с катализатором дегидратации или смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, на по меньшей мере 500 кПа (5 бар) больше парциального давления воды в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более аморфных фосфатных солей или указанных одной или более фосфатных солей-предшественников.

Стадия приведения в контакт с катализатором дегидратации или смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, может быть осуществлена под вакуумом, при атмосферном давлении или при давлении более высоком, чем атмосферное давление. В одном варианте осуществления настоящего изобретения стадию приведения в контакт с катализатором дегидратации или смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, осуществляют при общем давлении, составляющем по меньшей мере приблизительно 100 кПа (1 бар). В другом варианте осуществления настоящего изобретения стадию приведения в контакт с катализатором дегидратации или смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, осуществляют при общем давлении от приблизительно 500 кПа до приблизительно 4000 кПа (от приблизительно 5 бар до приблизительно 40 бар). В другом варианте осуществления настоящего изобретения стадию приведения в контакт с катализатором дегидратации или смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, осуществляют при общем давлении от приблизительно 1000 кПа до приблизительно 3500 кПа (от приблизительно 10 бар до приблизительно 35 бар). В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения стадию приведения в контакт с катализатором дегидратации или смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, осуществляют при общем давлении, составляющем приблизительно 2500 кПа (25 бар).

Когда гидроксипропионовая кислота, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси находятся в газовой фазе, то в другом варианте осуществления настоящего изобретения стадию приведения в контакт с катализатором дегидратации или смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, осуществляют в каталитическом реакторе с газообразной смесью, направляющейся вниз, поднимающейся снизу или направляющейся горизонтально. В другом варианте осуществления настоящего изобретения стадию приведения в контакт с катализатором дегидратации или смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, осуществляют в каталитическом реакторе с газообразной смесью, направляющейся

вниз. Также стадия приведения в контакт с катализатором дегидратации или смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, может быть выполнена в периодическом режиме. В другом варианте осуществления настоящего изобретения катализатор дегидратации или смесь, представляющую собой

предшественник катализатора дегидратации, суспендируют в по существу химически инертной жидкости. Стадия приведения в контакт с катализатором дегидратации или смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, может быть осуществлена с применением различных каталитических реакторов, известных специалисту в данной области техники, таких как, в качестве примера и без ограничения, статический реактор, реактор с мешалкой, реактор с рециркуляцией, реактор проточного типа с разрыхленным слоем и их комбинации.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения стадию приведения в контакт с катализатором дегидратации или смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, осуществляют в аппарате, который находится под давлением для обеспечения того, чтобы все главные компоненты находились в жидкой фазе. В другом варианте осуществления настоящего изобретения стадию приведения в контакт с катализатором дегидратации или смесью,

представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, осуществляют в аппарате, который эксплуатируют при низкой температуре для обеспечения того, чтобы все главные компоненты находились в жидкой фазе. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения жидкая смесь содержит по существу химически инертную жидкость. Когда все главные компоненты находятся в жидкой фазе, стадия приведения в контакт с катализатором дегидратации или смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, может быть осуществлена с

применением различных каталитических реакторов, известных специалисту в данной области техники, таких как, в качестве примера и без ограничения, статический реактор, реактор с неподвижным слоем, одноступенчатый реактор с мешалкой,

многоступенчатый реактор с мешалкой, многоступенчатая дистилляционная колонна и их комбинации. Стадия приведения в контакт может быть проведена в периодическом или непрерывном режиме. Стадия приведения в контакт с катализатором дегидратации или смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, может быть осуществлена в каталитическом реакторе с жидкой смесью, содержащей

гидроксипропионовую кислоту, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси, стекающей вниз, поднимающейся вверх или стекающей горизонтально. В другом

варианте осуществления настоящего изобретения стадию приведения в контакт с катализатором дегидратации или смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, осуществляют в каталитическом реакторе с жидкой смесью, содержащей гидроксипропионовую кислоту, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси, поднимающейся вверх.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения реакции дегидратации или изомеризации гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей осуществляют в водной фазе, по меньшей мере частично, и при этом рН реакции составляет от приблизительно 3 до приблизительно 8. В другом варианте осуществления настоящего изобретения рН реакции в водной фазе составляет от приблизительно 4 до приблизительно 7. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения рН реакции в водной фазе составляет от приблизительно 5 до приблизительно 6.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения гидроксипропионовая

кислота, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси и водяные пары приводят в контакт с катализатором дегидратации или смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, в каталитическом реакторе с материалом внутренней поверхности, выбранным из группы, состоящей из аморфного диоксида кремния, кварца, других оксидов кремния, боросиликатного стекла, кремнезема и их смесей. В другом варианте осуществления настоящего изобретения гидроксипропионовая кислота, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси и водяные пары приводят в контакт с катализатором дегидратации или смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, в каталитическом реакторе с материалом внутренней поверхности, выбранным из группы, состоящей из аморфного диоксида кремния, кварца, боросиликатного стекла и их смесей. В другом варианте осуществления настоящего изобретения гидроксипропионовая кислота, производные гидроксипропионовой кислоты или их смеси и водяные пары приводят в контакт с катализатором дегидратации или смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, в каталитическом реакторе с материалом внутренней поверхности, по существу состоящим из боросиликатного стекла.

Смесь на основе акриловой кислоты, содержащую акриловую кислоту, производные акриловой кислоты или их смеси, полученную на указанной стадии приведения в контакт с катализатором дегидратации или смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, охлаждают с получением жидкого состава на основе акриловой кислоты в качестве потока продукта. Время, необходимое для охлаждения смеси на основе акриловой кислоты, следует регулировать для устранения полимеризации или разложения акриловой кислоты до этилена. В одном варианте осуществления настоящего изобретения время пребывания смеси на основе акриловой кислоты на стадии охлаждения составляет менее приблизительно 30 с. В другом варианте осуществления настоящего изобретения время пребывания смеси на основе акриловой кислоты на стадии охлаждения составляет от приблизительно 0,1 с до приблизительно 10 с.

Жидкий состав на основе акриловой кислоты, содержащий акриловую кислоту, производные акриловой кислоты или их смеси, полученный в соответствии с настоящим изобретением, может быть очищен с применением некоторых или всех способов экстракции, высушивания, дистилляции, охлаждения, частичного плавления и декантирования, описанных в документе US 20130274518 A1 (включенном в данный документ посредством ссылки), с получением сырой и ледяной акриловой кислоты. После очистки сырая и ледяная акриловая кислота может быть полимеризована с получением сверхвпитывающего полимера с применением способов, которые аналогичны таковым, описанным в документе US 20130274697 A1 (включенном в данном документе посредством ссылки).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения указанную сырую акриловую кислоту этерифицируют спиртом с получением акрилатного мономера. Не имеющие ограничительного характера примеры спиртов представляют собой метанол, этанол, бутанол (н-бутиловый спирт), 2-этилгексанол, изобутанол, трет-бутиловый спирт, гексиловый спирт, октиловый спирт, изооктиловый спирт, лауриловый спирт, пропиловый спирт, изопропиловый спирт, гидроксиэтиловый спирт, гидроксипропиловый спирт и полиолы, такие как гидроксиалкил и алкилалканоламин. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанную сырую акриловую кислоту этерифицируют метанолом, этанолом, н-бутиловым спиртом или 2-этилгексанолом с получением метилакрилатного мономера, этилакрилатного мономера,

н-бутилакрилатного мономера или 2-этилгексилакрилатного мономера соответственно. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения указанные метилакрилатный мономер, этилакрилатный мономер, н-бутилакрилатный мономер или 2-этилгексилакрилатный мономер полимеризуют с получением метилакрилатного полимера, этилакрилатного полимера, н-бутилакрилатного полимера или 2-этилгексилакрилатного полимера соответственно. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения указанный метилакрилатный мономер, этилакрилатный мономер, н-бутилакрилатный мономер или 2-этилгексилакрилатный мономер сополимеризуют с другим мономером с получением метилакрилатного сополимера, этилакрилатного сополимера, н-бутилакрилатного сополимера или 2-этилгексилакрилатного сополимера соответственно. Не имеющие ограничительного характера примеры других мономеров представляют собой винилацетат и этилен. В одном варианте осуществления настоящего изобретения указанный метилакрилатный полимер, этилакрилатный полимер, н-бутилакрилатный полимер или 2-этилгексилакрилатный полимер смешивают с метилметакрилатом (ММА) с получением смесей ММА и метилакрилатного полимера, смесей ММА и этилакрилатного полимера, смесей ММА и н-бутилакрилатного полимера или смесей ММА и 2-этилгексилакрилатного полимера соответственно. Не имеющие ограничительного характера области применения полимеров, сополимеров или смесей относятся к покрытиям для защиты поверхностей, краскам, смолам, клейким материалам, пластмассе и дисперсиям. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанный спирт представляет собой спирт биологического происхождения. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения указанный другой мономер представляет собой мономер биологического происхождения. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения указанный ММА представляет собой ММА биологического происхождения.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения способ получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей включает приведение в контакт указанной гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты и их смесей и указанных водяных паров с указанным катализатором дегидратации или указанной смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, в условиях, достаточных для получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей, с выходом, составляющим по меньшей мере 50%. В другом варианте осуществления настоящего изобретения способ включает приведение в контакт указанной гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты и их смесей и указанных водяных паров с указанным катализатором дегидратации или указанной смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, в условиях, достаточных для получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей, с выходом, составляющим по меньшей мере приблизительно 70%. В другом варианте осуществления настоящего изобретения способ включает приведение в контакт указанной гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты и их смесей и указанных водяных паров с указанным катализатором дегидратации или указанной смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, в условиях, достаточных для получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей, с выходом, составляющим по меньшей мере приблизительно 80%. В другом варианте осуществления настоящего изобретения условия способа являются достаточными для получения акриловой кислоты, производных акриловой

кислоты или их смесей с избирательностью, составляющей по меньшей мере приблизительно 50%. В другом варианте осуществления настоящего изобретения условия способа являются достаточными для получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей с избирательностью, составляющей по

5 меньшей мере приблизительно 70%. В другом варианте осуществления настоящего изобретения условия способа являются достаточными для получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей с избирательностью, составляющей по

10 меньшей мере приблизительно 80%. В другом варианте осуществления настоящего изобретения условия способа являются достаточными для получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей с пропионовой кислотой в качестве примеси, где избирательность в отношении пропионовой кислоты составляет менее

15 приблизительно 5%. В другом варианте осуществления настоящего изобретения условия способа являются достаточными для получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей с пропионовой кислотой в качестве примеси, где избирательность в отношении пропионовой кислоты составляет менее приблизительно

20 1%. В другом варианте осуществления настоящего изобретения условия способа являются достаточными для получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей при конверсии указанных гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей, составляющей более

25 приблизительно 50%. В другом варианте осуществления настоящего изобретения условия способа являются достаточными для получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей при конверсии указанных гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей, составляющей более приблизительно 80%.

К ряду преимуществ, достигаемых с помощью вышеприведенных вариантов осуществления, относится низкий выход побочных продуктов. В одном варианте осуществления настоящего изобретения условия являются достаточными для получения пропионовой кислоты с выходом, составляющим менее приблизительно 5% от выхода гидроксипропионовой кислоты. В другом варианте осуществления настоящего

30 изобретения условия являются достаточными для получения пропионовой кислоты с выходом, составляющим менее приблизительно 1% от количества гидроксипропионовой кислоты. В одном варианте осуществления настоящего изобретения условия являются достаточными для получения каждого из уксусной кислоты, пировиноградной кислоты, 1,2-пропандиола, гидроксиацетона, димера акриловой кислоты и 2,3-пентандиона с

35 выходом, составляющим менее приблизительно 2% от количества гидроксипропионовой кислоты, присутствующей в газообразной смеси. В другом варианте осуществления настоящего изобретения условия являются достаточными для получения каждого из уксусной кислоты, пировиноградной кислоты, 1,2-пропандиола, гидроксиацетона, димера акриловой кислоты и 2,3-пентандиона с выходом, составляющим менее

40 приблизительно 0,5% от количества гидроксипропионовой кислоты, присутствующей в газообразной смеси. В одном варианте осуществления настоящего изобретения условия являются достаточными для получения ацетальдегида с выходом, составляющим менее приблизительно 8% от количества гидроксипропионовой кислоты, присутствующей в газообразной смеси. В другом варианте осуществления настоящего изобретения условия

45 являются достаточными для получения ацетальдегида с выходом, составляющим менее приблизительно 4% от количества гидроксипропионовой кислоты, присутствующей в газообразной смеси. В другом варианте осуществления настоящего изобретения условия являются достаточными для получения ацетальдегида с выходом, составляющим менее

приблизительно 3% от количества гидроксипропионовой кислоты, присутствующей в газообразной смеси. Такие значения выхода до настоящего момента считались недостижимо низкими. Несмотря на это, такие преимущества являются действительно достижимыми, о чем свидетельствуют примеры, приведенные ниже.

5 В одном варианте осуществления настоящего изобретения способ получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей включает: а) разбавление приблизительно 88 масс. % водного раствора молочной кислоты водой с образованием приблизительно 20 масс. % водного раствора молочной кислоты; b) нагревание приблизительно 20 масс. % водного раствора молочной кислоты при
10 температуре от приблизительно 95°C до приблизительно 100°C для обеспечения гидролиза олигомеров молочной кислоты с получением раствора мономерной молочной кислоты, содержащего по меньшей мере приблизительно 95 масс. % молочной кислоты в мономерной форме в пересчете на общее количество молочной кислоты, производных молочной кислоты или их смесей; c) объединение раствора мономерной молочной
15 кислоты с азотом с образованием смеси жидкость/газ; d) выпаривание смеси жидкость/газ в испарителе с внутренней поверхностью из боросиликатного стекла при времени пребывания, составляющем от приблизительно 0,5 с до приблизительно 0,6 с, при температуре от приблизительно 300°C до приблизительно 375°C с получением газообразной смеси, содержащей приблизительно 2,5 мол. % молочной кислоты и
20 приблизительно 50 мол. % воды; e) приведение в контакт указанной газообразной смеси с любым катализатором дегидратации, описанным в разделе II («Катализаторы для конверсии гидроксипропионовой кислоты или ее производных до акриловой кислоты или ее производных»), или любой смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, описанной в разделе III («Способ получения катализатора»),
25 в каталитическом реакторе с внутренней поверхностью из боросиликатного стекла при GHSV, составляющей приблизительно 4500 ч⁻¹, при температуре от приблизительно 325°C до приблизительно 400°C, при общем давлении от приблизительно 1000 кПа изб. до приблизительно 2500 кПа изб. (от приблизительно 10 бар изб. до приблизительно 25 бар изб.) с получением акриловой кислоты; и f) охлаждение акриловой кислоты при
30 времени пребывания, составляющем от приблизительно 0,1 с до приблизительно 10 с.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения предлагается способ получения акриловой кислоты. Способ включает приведение в контакт: (a) газообразной смеси, содержащей: i) молочную кислоту; ii) воду; и iii) азот, где указанная молочная
35 кислота присутствует в количестве приблизительно 2,5 мол. % и где указанная вода присутствует в количестве приблизительно 50 мол. %, причем в пересчете на общее число молей указанной газообразной смеси; со (b) смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, по существу состоящей из: (KPO₃)_n и SiO₂ при массовом отношении от приблизительно 1:1 до приблизительно 1:7; где указанную
40 стадию приведения в контакт указанной газообразной смеси с указанной смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, осуществляют при температуре от приблизительно 325°C до приблизительно 400°C при WHSV от приблизительно 0,25 (г молочной кислоты / г катализатора · ч) до приблизительно 1,0 (г молочной кислоты / г катализатора · ч) и при общем давлении от приблизительно 1000 кПа изб. до приблизительно 2500 кПа изб. (от приблизительно 10 бар изб. до
45 приблизительно 25 бар изб.) в реакторе с материалом внутренней поверхности, выбранным из группы, состоящей из аморфного диоксида кремния и боросиликатного стекла; посредством чего получают акриловую кислоту в результате приведения в контакт указанной воды и указанной молочной кислоты с указанной смесью,

представляющей собой предшественник катализатора дегидратации.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения предлагается способ получения акриловой кислоты. Способ включает приведение в контакт: (а) газообразной смеси, содержащей: i) молочную кислоту; ii) воду; и iii) азот, где указанная молочная кислота присутствует в количестве приблизительно 2,5 мол. % и где указанная вода присутствует в количестве приблизительно 50 мол. %, причем в пересчете на общее число молей указанной газообразной смеси; со (b) смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, по существу состоящей из: $(\text{KPO}_3)_n$ и BaSO_4 при массовом отношении от приблизительно 1:1,3 до приблизительно 1:3,2; где указанную стадию приведения в контакт указанной газообразной смеси с указанной смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, осуществляют при температуре от приблизительно 325°C до приблизительно 400°C, при WHSV от приблизительно 0,2 (г молочной кислоты / г катализатора · ч) до приблизительно 0,4 (г молочной кислоты / г катализатора · ч) и при общем давлении от приблизительно 1000 кПа изб. до приблизительно 25 кПа изб. (от приблизительно 10 бар изб. до приблизительно 25 бар изб.) в реакторе с материалом внутренней поверхности, выбранным из группы, состоящей из аморфного диоксида кремния и боросиликатного стекла; посредством чего получают акриловую кислоту в результате приведения в контакт указанной воды и указанной молочной кислоты с указанной смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения предлагается способ получения акриловой кислоты. Способ включает приведение в контакт: (а) газообразной смеси, содержащей: i) молочную кислоту; ii) воду; и iii) азот, где указанная молочная кислота присутствует в количестве приблизительно 2,5 мол. % и где указанная вода присутствует в количестве приблизительно 50 мол. %, причем в пересчете на общее число молей указанной газообразной смеси; со (b) смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, по существу состоящей из: $(\text{KPO}_3)_n$ и BaTa_2O_6 при массовом отношении, составляющем приблизительно 1:3,9; где указанную стадию приведения в контакт указанной газообразной смеси с указанной смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, осуществляют при температуре от приблизительно 325°C до приблизительно 400°C, при WHSV, составляющей приблизительно 0,16 (г молочной кислоты / катализатора · ч), и при общем давлении от приблизительно 1000 кПа изб. до приблизительно 2500 кПа изб. (от приблизительно 10 бар изб. до приблизительно 25 бар изб.) в реакторе с материалом внутренней поверхности, выбранным из группы, состоящей из аморфного диоксида кремния и боросиликатного стекла; посредством чего получают акриловую кислоту в результате приведения в контакт указанной воды и указанной молочной кислоты с указанной смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения способ получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей включает приведение в контакт: а) алкиллактатов или раствора, содержащего алкиллактаты и растворитель; б) водяных паров; с) любым катализатором дегидратации, описанным в разделе II («Катализаторы для конверсии гидроксипропионовой кислоты или ее производных до акриловой кислоты или ее производных»), или любой смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, описанной в разделе III («Способ получения катализатора»), в соответствии с настоящим изобретением; где парциальное давление воды во время указанной стадии приведения

в контакт равно или больше парциального давления воды в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более аморфных фосфатных солей или указанных одной или более фосфатных солей-предшественников в указанном катализаторе дегидратации или указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации; где указанную стадию приведения в контакт осуществляют при температуре, которая равна или больше температуры в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более аморфных фосфатных солей или указанных одной или более фосфатных солей-предшественников в указанном катализаторе дегидратации или указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации; и посредством чего получают указанную акриловую кислоту, производные акриловой кислоты или их смеси в результате приведения в контакт указанных водяных паров и указанного алкиллактата с указанным катализатором дегидратации или указанной смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанные алкиллактаты выбраны из группы, состоящей из метиллактата, этиллактата, бутиллактата, 2-этилгексиллактата и их смесей. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанный растворитель выбран из группы, состоящей из воды, метанола, этанола, бутанола, 2-этилгексанола, изобутанола, изооктилового спирта и их смесей.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения способ получения акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей включает: а) получение алкиллактатов или раствора, содержащего алкиллактаты и растворитель; б) необязательно объединение алкиллактатов или раствора, содержащего алкиллактаты и растворитель, с по существу химически инертным газом с образованием смеси жидкость/газ; с) выпаривание указанных алкиллактатов или указанного раствора, содержащего алкиллактаты и растворитель, или указанной смеси жидкость/газ с получением газообразной смеси; и d) приведение в контакт указанной газообразной смеси с любым катализатором дегидратации, описанным в разделе II («Катализаторы для конверсии гидроксипропионовой кислоты или ее производных до акриловой кислоты или ее производных»), или любой смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, описанной в разделе III («Способ получения катализатора»), при парциальном давлении воды, составляющем приблизительно 40 кПа (0,4 бар) или более, с получением указанных акриловой кислоты, производных акриловой кислоты или их смесей.

Предлагается способ дегидратации глицерина до акролеина. Способ включает приведение в контакт: (а) глицерина; (б) водяных паров; с (с) любым катализатором дегидратации, описанным в разделе II («Катализаторы для конверсии гидроксипропионовой кислоты или ее производных до акриловой кислоты или ее производных»), или любой смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, описанной в разделе III («Способ получения катализатора»), в соответствии с настоящим изобретением; где парциальное давление воды во время указанной стадии приведения в контакт равно или больше парциального давления воды в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более аморфных фосфатных солей или указанных одной или более фосфатных солей-предшественников в указанном катализаторе дегидратации или указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации; где указанную стадию приведения в контакт осуществляют при температуре, которая равна или больше температуры в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или

более аморфных фосфатных солей или указанных одной или более фосфатных солей-предшественников в указанном катализаторе дегидратации или указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации; и посредством чего получают указанный акролеин в результате приведения в контакт указанных

5 водяных паров и указанного глицерина с указанным катализатором дегидратации или указанной смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации.

Предлагается способ изомеризации молочной кислоты, производных молочной кислоты или их смесей в 3-гидроксипропионовую кислоту, производные 3-гидроксипропионовой кислоты или их смеси. Способ включает приведение в контакт:

10 (а) 3-гидроксипропионовой кислоты, производных 3-гидроксипропионовой кислоты или их смесей; (b) водяных паров; с (с) любым катализатором дегидратации, описанным в разделе II («Катализаторы для конверсии гидроксипропионовой кислоты или ее производных до акриловой кислоты или ее производных»), или любой смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, описанной в

15 разделе III («Способ получения катализатора»), в соответствии с настоящим изобретением; где парциальное давление воды во время указанной стадии приведения в контакт равно или больше парциального давления воды в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более аморфных фосфатных солей или

20 указанных одной или более фосфатных солей-предшественников в указанном катализаторе дегидратации или указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации; где указанную стадию приведения в контакт осуществляют при температуре, которая равна или больше температуры в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более аморфных фосфатных солей или

25 указанных одной или более фосфатных солей-предшественников в указанном катализаторе дегидратации или указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации; и посредством чего получают указанные 3-гидроксипропионовую кислоту, производные 3-гидроксипропионовой кислоты или их смеси в результате приведения в контакт указанных водяных паров и указанной

30 молочной кислоты, производных молочной кислоты или их смесей с указанным катализатором дегидратации или указанной смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации.

Предлагается способ восстановления гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты и их смесей до пропионовой кислоты, производных пропионовой кислоты, 1-пропанола, производных 1-пропанола или их смесей. Способ

35 включает приведение в контакт: (а) гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты и их смесей; (b) водяных паров; (с) газообразного водорода; с (d) любым катализатором дегидратации, описанным в разделе II («Катализаторы для конверсии гидроксипропионовой кислоты или ее производных до акриловой кислоты или ее производных»), или любой смесью, представляющей собой

40 предшественник катализатора дегидратации, описанной в разделе III («Способ получения катализатора»), в соответствии с настоящим изобретением; где парциальное давление воды во время указанной стадии приведения в контакт равно или больше парциального давления воды в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более аморфных фосфатных солей или указанных одной или более фосфатных солей-

45 предшественников в указанном катализаторе дегидратации или указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации; где указанную стадию приведения в контакт осуществляют при температуре, которая равна или больше температуры в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или

более аморфных фосфатных солей или указанных одной или более фосфатных солей-предшественников в указанном катализаторе дегидратации или указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации; и посредством чего получают указанные пропионовую кислоту, производные пропионовой кислоты, 1-пропанол, производные 1-пропанола или их смеси в результате приведения в контакт указанных водяных паров, указанного газообразного водорода и указанных гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей с указанным катализатором дегидратации или указанной смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации. В другом варианте осуществления настоящего изобретения указанный катализатор дегидратации или указанная смесь, представляющая собой предшественник катализатора дегидратации, дополнительно содержат один или более переходных металлов, выбранных из групп 8-12 периодической таблицы. Производные пропионовой кислоты могут представлять собой соли металлов или аммония с пропионовой кислотой, алкиловые сложные эфиры пропионовой кислоты или их смесь. Не имеющие ограничительного характера примеры солей металла с пропионовой кислотой представляют собой пропионат натрия, пропионат калия и пропионат кальция. Не имеющие ограничительного характера примеры алкиловых сложных эфиров пропионовой кислоты представляют собой метилпропионат, этилпропионат, бутилпропионат, 2-этилгексилпропионат или их смеси. Производное 1-пропанола может представлять собой 1-алкилоксипропанол.

Предлагается способ дегидратации спиртов до алкенов. Способ включает приведение в контакт: (a) одного или более алифатических спиртов; (b) водяных паров; с (c) любым катализатором дегидратации, описанным в разделе II («Катализаторы для конверсии гидроксипропионовой кислоты или ее производных до акриловой кислоты или ее производных»), или любой смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, описанной в разделе III («Способ получения катализатора»), в соответствии с настоящим изобретением; где парциальное давление воды во время указанной стадии приведения в контакт равно или больше парциального давления воды в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более аморфных фосфатных солей или указанных одной или более фосфатных солей-предшественников в указанном катализаторе дегидратации или указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации; где указанную стадию приведения в контакт осуществляют при температуре, которая равна или больше температуры в тройной точке для по меньшей мере одной из указанных одной или более аморфных фосфатных солей или указанных одной или более фосфатных солей-предшественников в указанном катализаторе дегидратации или указанной смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации; и посредством чего получают указанные один или более алкенов в результате приведения в контакт указанных водяных паров и одного или более алифатических спиртов с указанным катализатором дегидратации или указанной смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации. Не имеющие ограничительного характера примеры спиртов представляют собой этанол, н-пропанол, изопропанол, н-бутанол, втор-бутанол, изобутанол, трет-бутанол, пентанол, этилен гликоль, пропиленгликоль, глицерол, другие многоатомные спирты и алициклические спирты.

V. Примеры

Следующие примеры приведены для иллюстрации настоящего изобретения, но не предназначены для ограничения его объема. В примерах 1, 2, 5, 7 и 8 описано получение разных катализаторов в соответствии с различными вариантами осуществления

настоящего изобретения. В примерах 3, 4 и 6 описано получение катализаторов, не соответствующих настоящему изобретению. В примере 9 описана процедура испытания катализаторов из примеров 1-6, в примере 10 описана процедура испытания катализатора из примера 7 и в примере 11 описана процедура испытания катализатора из примера 8. В примерах 12-20 описаны катализаторы на основе $(\text{XPO}_3)_n$ и результаты их испытания, где X представляет собой Cs, K, Na, Li и Ba. В примерах 21-26 описаны катализаторы на основе $\text{K}_x\text{P}_y\text{O}_z$ и результаты их испытания, где x, y и z равняются 5, 3 и 10; 2, 4 и 11 и 4, 2 и 7. Наконец, в примерах 27, 28 и 29 сравнивается производительность катализатора на основе $(\text{KPO}_3)_n$ и аморфного диоксида кремния с катализатором на основе $(\text{KPO}_3)_n$ и оксида алюминия.

ПРИМЕР 1 - катализатор на основе $(\text{KPO}_3)_n$ и BaSO_4

Сульфат бария (BaSO_4 , 100 масс. %, 30,0 г, 128,5 ммоль; от компании Aldrich, г. Сент-Луис, штат Миссури; каталожный №202762) и одноосновный фосфат калия (KH_2PO_4 , 99,995 масс. %, 23,33 г, 171,4 ммоль; от компании Fluka, г. Сент-Луис, штат Миссури; каталожный №60216) объединяли и измельчали вместе в течение 15 мин при 500 об./мин с применением планетарной шаровой мельницы РМ 100 (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №20.540.0003), 125-мл банки для измельчения (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №01.462.0136) и 7 измельчающих шаров (от компании Retsch, г. Хан, Германия, каталожный №05.368.0028) с получением тонкоизмельченного твердого вещества. Твердое вещество переносили в 600-мл аналитический стакан и кальцинировали при 450°C в течение 12 ч со скоростью изменения температуры нагревания, составляющей 2°C/мин, и с применением печи Nabetherm N30/85 НА с регулятором Р300 (от компании Nabetherm, г. Лилиенталь, Германия, каталожный № N30/85 НА). После кальцинирования материал выдерживали внутри печи, пока он не достиг температуры ниже 80°C.

Кальцинированное твердое вещество слегка измельчали с применением ступки и пестика с получением частиц размером менее приблизительно 1 см с последующим измельчением в течение 90 с при 300 об./мин с применением планетарной шаровой мельницы РМ 100 (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №20.540.0003), 125-мл банки для измельчения (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №01.462.0136) и 3 измельчающих шаров (от компании Retsch, г. Хан, Германия, каталожный №05.368.0028). Затем твердые частицы просеивали в течение 5 мин с применением вибрационной просеивающей машины AS 200 control (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №30.018.0001) и сит №70 и 140 (испытательное сито Стандарта США, спецификации ASTM E-11; от компании Gilson Company, г. Льюис Сентер, штат Огайо). Процесс измельчения частиц, удерживаемых на сите №70, с последующим просеиванием повторяли до тех пор, пока весь материал не проходил через сито №70. В конечном итоге твердое вещество, удерживаемое на сите №140, повторно просеивали в течение 30 мин с получением катализатора с размером частиц от 106 мкм до 212 мкм (28,5 г). Материал анализировали посредством XRD и идентифицировали BaSO_4 и T- $(\text{KPO}_3)_n$ в качестве компонентов смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации.

ПРИМЕР 2 - катализатор на основе $(\text{KPO}_3)_n$ и BaSO_4

Сульфат бария (BaSO_4 , 100 масс. %, 50,0 г, 214,2 ммоль; от компании Aldrich, г. Сент-Луис, штат Миссури; каталожный №202762) и одноосновный фосфат калия (KH_2PO_4 , 100 масс. %, 19,44 г, 142,8 ммоль; от компании Fluka, г. Сент-Луис, штат Миссури;

каталожный №60216) объединяли и измельчали вместе в течение 15 мин при 500 об./мин с применением планетарной шаровой мельницы РМ 100 (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №20.540.0003), 125-мл банки для измельчения (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №01.462.0136) и 7 измельчающих шаров (от компании Retsch, г. Хан, Германия, каталожный №05.368.0028) с получением тонкоизмельченного твердого вещества. Твердое вещество переносили в 600-мл аналитический стакан и кальцинировали при 450°C в течение 12 ч со скоростью изменения температуры нагрева, составляющей 2°C/мин, и с применением печи Nabertherm N30/85 НА с регулятором Р300 (от компании Nabertherm, г. Лилиенталь, Германия, каталожный № N30/85 НА). После кальцинирования материал выдерживали внутри печи, пока он не достиг температуры ниже 80°C.

Кальцинированное твердое вещество слегка измельчали с применением ступки и пестика с получением частиц размером менее приблизительно 1 см с последующим измельчением в течение 30 с при 300 об./мин с применением планетарной шаровой мельницы РМ 100 (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №20.540.0003), 125-мл банки для измельчения (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №01.462.0136) и 3 измельчающих шаров (от компании Retsch, г. Хан, Германия, каталожный №05.368.0028). Затем твердые частицы просеивали в течение 5 мин с применением вибрационной просеивающей машины AS 200 control (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №30.018.0001) и сит №70 и 140 (испытательное сито Стандарта США, спецификации ASTM E-11; от компании Gilson Company, г. Льюис Сентер, штат Огайо). Процесс измельчения частиц, удерживаемых на сите №70, с последующим просеиванием повторяли до тех пор, пока весь материал не проходил через сито №70. В конечном итоге твердые частицы, удерживаемые на сите №140, повторно просеивали в течение 30 мин с получением катализатора с размером частиц от 106 мкм до 212 мкм (24,2 г). Материал анализировали посредством XRD и идентифицировали BaSO_4 и $\text{T}-(\text{KPO}_3)_n$ в качестве компонентов смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации.

ПРИМЕР 3 (сравнительный) - катализатор на основе BaSO_4

Сульфат бария (BaSO_4 , 100 масс. %, 30,0 г, 128,5 ммоль; от компании Aldrich, г. Сент-Луис, штат Миссури; каталожный №202762) взвешивали, переносили в 600-мл аналитический стакан и кальцинировали при 450°C в течение 12 ч со скоростью изменения температуры нагрева, составляющей 2°C/мин, и с применением печи Nabertherm N30/85 НА с регулятором Р300 (от компании Nabertherm, г. Лилиенталь, Германия, каталожный № N30/85 НА). После кальцинирования материал выдерживали внутри печи, пока он не достиг температуры ниже 80°C.

Кальцинированное твердое вещество просеивали с применением вибрационной просеивающей машины AS 200 control (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №30.018.0001) и сит №70 и 400 (испытательное сито Стандарта США, спецификации ASTM E-11; от компании Gilson Company, г. Льюис Сентер, штат Огайо) до постоянной массы. Материал с размером частиц свыше 38 мкм (3,4 г) применяли в качестве катализатора. После XRD-анализа в качестве единственного компонента идентифицировали BaSO_4 .

ПРИМЕР 4 (сравнительный) - катализатор на основе $(\text{KPO}_3)_n$ и K_2SO_4

Сульфат калия (K_2SO_4 , 99,99 масс. %, 30,0 г, 172,1 ммоль; от компании Aldrich, г. Сент-Луис, штат Миссури, каталожный №204129) и одноосновный фосфат калия (KH_2PO_4 , 99,995 масс. %, 31,24 г, 229,5 ммоль; от компании Fluka, г. Сент-Луис, штат

Миссури, каталожный №60216) объединяли и измельчали вместе в течение 15 мин при 500 об./мин с применением планетарной шаровой мельницы РМ 100 (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №20.540.0003), 125-мл банки для измельчения (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №01.462.0136) и 7 измельчающих шаров (от компании Retsch, г. Хан, Германия, каталожный №05.368.0028) с получением тонкоизмельченного твердого вещества. Твердое вещество переносили в 600-мл аналитический стакан и кальцинировали при 450°C в течение 12 ч со скоростью изменения температуры нагревания, составляющей 2°C/мин, и с применением печи Nabertherm N30/85 НА с регулятором Р300 (от компании Nabertherm, г. Лилиенталь, Германия, каталожный № N30/85 НА). После кальцинирования материал выдерживали внутри печи, пока он не достиг температуры ниже 80°C.

Кальцинированное твердое вещество слегка измельчали с применением ступки и пестика с получением частиц размером менее приблизительно 1 см с последующим измельчением в течение 90 с при 300 об./мин с применением планетарной шаровой мельницы РМ 100 (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №20.540.0003), 125-мл банки для измельчения (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №01.462.0136) и 3 измельчающих шаров (от компании Retsch, г. Хан, Германия, каталожный №05.368.0028). Затем твердые частицы просеивали в течение 5 мин с применением вибрационной просеивающей машины AS 200 control (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №30.018.0001) и сит №70 и 140 (испытательное сито Стандарта США, спецификации ASTM E-11; от компании Gilson Company, г. Льюис Сентер, штат Огайо). Процесс измельчения частиц, удерживаемых на сите №70, с последующим просеиванием повторяли до тех пор, пока весь материал не проходил через сито №70. В конечном итоге твердое вещество, удерживаемое на сите №140, повторно просеивали до постоянной массы с получением катализатора с размером частиц от 106 мкм до 212 мкм (11,8 г). Материал анализировали посредством XRD и идентифицировали K_2SO_4 и $T-(KPO_3)_n$ в качестве компонентов смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации.

ПРИМЕР 5 - катализатор на основе $(KPO_3)_n$, и $BaTa_2O_6$, и $Ba_3Ta_5O_{15}$, и $Ba_3Ta_2O_8$ Танталат бария ($BaTa_2O_6$, 97,1 масс. %, 40,0 г, 65,3 ммоль; от компании Alfa, г. Уорд Хилл, штат Массачусетс, каталожный №39179) и одноосновный фосфат калия (KH_2PO_4 , 99,995 масс. %, 11,84 г, 87,0 ммоль; от компании Fluka, г. Сент-Луис, штат Миссури, каталожный №60216) объединяли и измельчали вместе в течение 15 мин при 500 об./мин с применением планетарной шаровой мельницы РМ 100 (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №20.540.0003), 125-мл банки для измельчения (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №01.462.0136) и 7 измельчающих шаров (от компании Retsch, г. Хан, Германия, каталожный №05.368.0028) с получением тонкоизмельченного твердого вещества. Твердое вещество переносили в 600-мл аналитический стакан и кальцинировали при 450°C в течение 12 ч со скоростью изменения температуры нагревания, составляющей 2°C/мин, и с применением печи Nabertherm N30/85 НА с регулятором Р300 (от компании Nabertherm, г. Лилиенталь, Германия, каталожный № N30/85 НА). После кальцинирования материал выдерживали внутри печи, пока он не достиг температуры ниже 80°C.

Кальцинированное твердое вещество слегка измельчали с применением ступки и пестика с получением частиц размером менее приблизительно 1 см с последующим измельчением в течение 30 с при 300 об./мин с применением планетарной шаровой мельницы РМ 100 (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №20.540.0003),

125-мл банки для измельчения (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №01.462.0136) и 3 измельчающих шаров (от компании Retsch, г. Хан, Германия, каталожный №05.368.0028). Затем твердые частицы просеивали в течение 5 мин с применением вибрационной просеивающей машины AS 200 control (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №30.018.0001) и сит №70 и 140 (испытательное сито Стандарта США, спецификации ASTM E-11; от компании Gilson Company, г. Льюис Сентер, штат Огайо). Процесс измельчения частиц, удерживаемых на сите №70, с последующим просеиванием повторяли до тех пор, пока весь материал не проходил через сито №70. В конечном итоге твердое вещество, удерживаемое на сите №140, повторно просеивали в течение 30 мин с получением катализатора с размером частиц от 106 мкм до 212 мкм (21,2 г). Материал анализировали посредством XRD и идентифицировали BaTa_2O_6 , $\text{Ba}_3\text{Ta}_5\text{O}_{15}$, $\text{Ba}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$ и $\text{T}-(\text{KPO}_3)_n$ в качестве компонентов смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации.

ПРИМЕР 6 (сравнительный) - катализатор на основе BaTa_2O_6 , и $\text{Ba}_3\text{Ta}_5\text{O}_{15}$, и $\text{Ba}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$

Танталат бария (BaTa_2O_6 , 97,1 масс. %, 40,0 г, 65,3 ммоль; от компании Alfa, г. Уорд Хилл, штат Массачусетс, каталожный №39179) взвешивали, переносили в 600-мл аналитический стакан и кальцинировали при 450°C в течение 12 ч со скоростью изменения температуры нагревания, составляющей $2^\circ\text{C}/\text{мин}$, и с применением печи Nabertherm N30/85 HA с регулятором P300 (от компании Nabertherm, г. Лилиенталь, Германия, каталожный № N30/85 HA). После кальцинирования материал выдерживали внутри печи, пока он не достиг температуры ниже 80°C .

Кальцинированное твердое вещество просеивали с применением вибрационной просеивающей машины AS 200 control (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №30.018.0001) и сит №70 и 400 (испытательное сито Стандарта США, спецификации ASTM E-11; от компании Gilson Company, г. Льюис Сентер, штат Огайо) до постоянной массы. Материал с размером частиц свыше 38 мкм (41,5 г) применяли в качестве катализатора. После XRD-анализа идентифицировали BaTa_2O_6 , $\text{Ba}_3\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ и $\text{Ba}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$ в качестве компонентов смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации.

ПРИМЕР 7 - катализатор на основе $(\text{KPO}_3)_n$ и диоксида кремния из кварца

Одноосновный фосфат калия (KH_2PO_4 , 99,995 масс. %, 20,00 г, 147,0 ммоль; от компании Fluka, г. Сент-Луис, штат Миссури, каталожный №60216) и кварц с оксидом кремния (кристаллический SiO_2 , 49,44 г; от компании Alfa, г. Уорд Хилл, штат Массачусетс, каталожный №13024) объединяли и измельчали вместе с применением ступки и пестика с получением тонкоизмельченного твердого вещества. Затем материал переносили в 600-мл аналитический стакан и кальцинировали при 450°C в течение 12 ч со скоростью изменения температуры нагревания, составляющей $2^\circ\text{C}/\text{мин}$, и с применением печи Nabertherm N30/85 HA с регулятором P300 (от компании Nabertherm, г. Лилиенталь, Германия, каталожный № N30/85 HA). После кальцинирования материал выдерживали внутри печи, пока он не достиг температуры ниже 80°C .

Кальцинированное твердое вещество слегка измельчали с применением ступки и пестика. Затем твердые частицы просеивали в течение 5 мин с применением вибрационной просеивающей машины AS 200 control (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №30.018.0001) и сит №70 и 140 (испытательное сито Стандарта США, спецификации ASTM E-11; от компании Gilson Company, г. Льюис Сентер, штат

Огайо). Процесс измельчения частиц, удерживаемых на сите №70, с последующим просеиванием повторяли до тех пор, пока весь материал не проходил через сито №70. В конечном итоге твердое вещество, удерживаемое на сите №140, повторно просеивали в течение 30 мин с получением катализатора с размером частиц от 106 мкм до 212 мкм (20,7 г). Материал анализировали посредством XRD и идентифицировали T-(KPO₃)_n и SiO₂ в качестве компонентов смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации.

ПРИМЕР 8 - катализатор на основе 26 масс. % (KPO₃)_n и 74 масс. % аморфного диоксида кремния

Дикалия фосфат (K₂HPO₄, 100 масс. %, 40,00 г, 229,6 ммоль; от компании Fluka, г. Сент-Луис, штат Миссури, каталожный №60347), двухосновный фосфат аммония ((NH₄)₂HPO₄, 97,7 масс. %, 31,04 г, 229,6 ммоль; от компании Aldrich, г. Сент-Луис, штат Миссури, каталожный №379980) и аморфный оксид кремния (аморфный диоксид кремния; SiO₂, 154,34 г; от компании Aldrich, г. Сент-Луис, штат Миссури, каталожный №342831) объединяли и измельчали вместе в течение 15 мин при 500 об./мин с применением планетарной шаровой мельницы РМ 100 (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №20.540.0003), 500-мл банки для измельчения (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №01.462.0227) и 25 измельчающих шаров (от компании Retsch, г. Хан, Германия, каталожный №05.368.0093) с получением тонкоизмельченного твердого вещества. Твердое вещество переносили в 1000-мл аналитический стакан и кальцинировали при 450°C в течение 12 ч со скоростью изменения температуры нагревания, составляющей 2°C/мин, и с применением печи Nabertherm N30/85 HA с регулятором Р300 (от компании Nabertherm, г. Лилиенталь, Германия, каталожный № N30/85 HA). После кальцинирования материал выдерживали внутри печи, пока он не достиг комнатной температуры.

Кальцинированное твердое вещество слегка измельчали с применением ступки и пестика с получением частиц размером менее приблизительно 1 см с последующим измельчением в течение 30 с при 300 об./мин с применением планетарной шаровой мельницы РМ 100 (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №20.540.0003), 500-мл банки для измельчения (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №01.462.0227) и 5 измельчающих шаров (от компании Retsch, г. Хан, Германия, каталожный №05.368.0093). Затем твердые частицы просеивали в течение 5 мин с применением вибрационной просеивающей машины AS 200 control (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №30.018.0001) и сит №70 и 140 (испытательное сито Стандарта США, спецификации ASTM E-11; от компании Gilson Company, г. Льюис Сентер, штат Огайо). Процесс измельчения частиц, удерживаемых на сите №70, с последующим просеиванием повторяли до тех пор, пока весь материал не проходил через сито №70. В конечном итоге твердое вещество, удерживаемое на сите №140, повторно просеивали в течение 30 мин с получением катализатора с размером частиц от 106 мкм до 212 мкм (40,14 г). Материал анализировали посредством XRD и идентифицировали T-(KPO₃)_n в качестве компонента смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации.

ПРИМЕР 9

Смеси, представляющие собой предшественник катализатора дегидратации, полученные, как описано в примерах 1-6, испытывали в отношении конверсии молочной кислоты до акриловой кислоты следующим образом. Осуществляли реакции в реакторной системе проточного типа с регуляторами температуры и массового расхода.

Реакторы выполняли из кварца (длина 28 мм × внутренний диаметр 2 мм), размещали в нагревательном блоке и сверху подавали отдельные потоки жидкости и газа через капиллярные трубки из диоксида кремния. Такие потоки поступающего материала смешивали вместе и нагревали постепенно до 375°C при 2500 кПа изб. (25 бар изб.)

5 перед достижением слоя катализатора дегидратации. Применяли объемы смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, составляющие приблизительно 200 мкл, размещенные в изотермической зоне нагрева при 375°C ($\pm 1^\circ\text{C}$). Поток поступающего газа образовывали из азота (N_2 , 6 норм. мл/мин) и гелия (He, 0,15 норм. мл/мин), который добавляли в качестве внутреннего стандарта для анализа
10 методом газовой хроматографии (GC). Поступающий поток жидкости представлял собой водный раствор молочной кислоты (20 масс. % L-молочной кислоты, 5 мкл/мин), полученный посредством смешивания товарного раствора молочной кислоты (ACS reagent, >85 масс. %; от компании Sigma-Aldrich, г. Сент-Луис, штат Миссури, каталожный №252476) с деионизированной водой с последующим нагреванием при 95°C в течение
15 12 ч и охлаждением до комнатной температуры. Парциальное давление воды рассчитывают равным 1,159 МПа (168,1 фунта на кв. дюйм).

Выходящий из реактора поток соединяли с другой линией подачи азота, с помощью которой разбавляли выходящий поток в два раза. С помощью внутреннего стандарта гелия нормализовали любые отклонения данного разбавления для аналитических целей.

20 Катализаторы дегидратации приводили в равновесие в течение 6 ч посредством приведения их в контакт со смешанными поступающими потоками жидкости и газа, после чего конденсированные продукты собирали каждые 6 ч с помощью системы отбора образцов жидкости, охлажденной до 10°C. Как правило, проводили 48-часовые эксперименты и собирали 5 образцов жидкости. Такие образцы жидкости анализировали
25 посредством автономного устройства для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и автономного устройства для газовой хроматографии (GC). Газообразные продукты собирали в верхнем свободном пространстве над продуктом виал для сбора и анализировали с применением клапанов для отбора проб и подключенного к линии устройства для газовой хроматографии (GC).

30 Автономные анализы с помощью метода ВЭЖХ проводили с применением прибора Agilent 1200 Series, оснащенного детектором на диодной матрице (от компании Agilent Technologies, г. Санта-Клара, штат Калифорния) и колонкой Atlantis T3 (длина 250 мм × внутренний диаметр 4,6 мм × 5 микрон; от компании Waters, г. Милфорд, штат Массачусетс), с применением способов, в целом известных специалисту в данной области
35 техники для определения концентраций акриловой кислоты и молочной кислоты.

Автономные анализы с помощью метода GC проводили с применением двухканального газового хроматографа TraceGC (от компании Interscience, г. Бреда, Нидерланды), оснащенного ионизационным детектором и колонкой DB-624 (длина 30 м × внутренний диаметр 0,25 мм × 1,4 мкм; от компании Agilent Technologies, г. Санта-
40 Клара, штат Калифорния), с применением способов, в целом известных специалисту в данной области техники для определения концентраций ацетальдегида, уксусной кислоты, ацетона, акриловой кислоты, димера акриловой кислоты, этанола, гидроксиацетона, 2,3-пентандиона, 3-пентанона, пропаналя, пропионовой кислоты и пропанола.

45 Анализы с помощью метода GC с подключением к линии проводили с применением трехканального газового хроматографа CompactGC (от компании Interscience, г. Бреда, Нидерланды), оснащенного ионизационным детектором, соединенным с колонкой Rtx-624 (длина 30 м × внутренний диаметр 0,25 мм × 1,4 мкм; от компании Restek, г.

Беллефонт, штат Пенсильвания), термокондуктометрическим детектором, соединенным с колонкой Rt Q-bond (длина 30 м × 0,32 мм; от компании Restek, г. Беллефонт, штат Пенсильвания), и термокондуктометрическим детектором, соединенным с колонкой с молекулярным ситом MS5A (10 м, от компании Restek Corp., г. Беллефонт, штат Пенсильвания), с применением способов, в целом известных специалисту в данной области техники для определения концентраций He, CO, CO₂, ацетальдегида, метана, этилена, этана, пропана и пропилена.

ПРИМЕР 10

Смесь, представляющую собой предшественник катализатора дегидратации, полученную, как описано в примере 7, испытывали в отношении конверсии молочной кислоты до акриловой кислоты следующим образом. Футерованную стеклом трубку из нержавеющей стали (длиной 356 мм (14 дюймов), с внутренним диаметром 4 мм; от компании SGE Analytical Science Pty Ltd., г. Рингвуд, Австралия) набивали стекловатой в нижней части (0,64 см³, 51 мм (2 дюйма), с внешней стороны зоны нагрева), затем смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, в средней части (объем слоя 1,9 см³, длина слоя 152 мм (6 дюймов), внутри зоны нагрева) и оставляли свободное пространство в верхней части (0,64 см³, 51 мм (2 дюйма) внутри зоны нагрева; 1,3 см³, 102 мм (4 дюйма) с внешней стороны зоны нагрева). Трубку помещали внутрь алюминиевого блока и двустороннюю печь серии 3210 (от компании Applied Test Systems, г. Батлер, штат Пенсильвания) по нисходящей и нижнюю часть реактора соединяли с покрытой PTFE ловушкой с применением футерованной аморфным диоксидом кремния трубки из нержавеющей стали (внешний диаметр 3,2 мм (1/8 дюйма); от компании Supelco, г. Сент-Луис, штат Миссури) и фитингов Swagelok™. Реактор продували проточным газообразным N₂ (45 мл/мин) при 2500 кПа изб. (360 фунтов на кв. дюйм изб. (25 бар изб.)) с применением регулятора расхода газа от компании Brooks (г. Хатфилд, штат Пенсильвания) и регулятора обратного давления от компании Brooks. Затем реактор нагревали (скорость изменения температуры 1°C/мин), пока не была достигнута конечная температура, составляющая приблизительно 375°C (температура стенки трубки). Подавали жидкий раствор молочной кислоты в воде (20,0 масс. %) в верхнюю часть реактора при 0,045 мл/мин через трубку из полиэфирэфиркетона (PEEK™) (внешний диаметр 1,6 мм (1/16 дюйма); от компании Upchurch Scientific, Ок Харбор, штат Вашингтон) с применением насоса Azura P4.1S от компании Knauer (г. Берлин, Германия). Перед приведением в контакт с катализатором дегидратации концентрации газовой фазы представляли собой следующие: азот: 47,9 мол. %; молочная кислота: 2,5 мол. %; вода: 49,6 мол. %, и при этом парциальное давление воды составляло 1280 кПа (185,8 фунта на кв. дюйм (12,8 бар)). После приведения в контакт с катализатором дегидратации выходящий из реактора поток охлаждали и собирали жидкость в ловушку, и при этом периодически отбирали образцы для анализа посредством автономной ВЭЖХ с применением системы Agilent 1100 (г. Санта-Клара, штат Калифорния), оснащенной детектором на диодной матрице и колонкой Waters Atlantis T3 (длина 250 мм × внутренний диаметр 4,6 мм × 5 микрон; от компании Waters, г. Милфорд, штат Массачусетс), и посредством автономной GC с применением системы Hewlett Packard HP6890 series (г. Санта-Клара, штат Калифорния), оснащенной ионизационным детектором и колонкой Agilent CP-Wax 58 FFAP CB (г. Санта-Клара, штат Калифорния), с применением способов, в целом известных специалисту в данной области техники. Неконденсированные выходящие газообразные потоки периодически

выгружали и анализировали посредством GC с подключением к линии с применением системы Agilent 7890 (г. Санта-Клара, штат Калифорния), оснащенной ионизационным детектором и колонкой Varian CP-Para Bond Q (каталожный № CP7351; г. Санта-Клара, штат Калифорния).

- 5 Время в потоке (TOS) составляло 23 ч, выход акриловой кислоты составлял 80,4 мол. %, конверсия молочной кислоты составляла 100 мол. %, избирательность в отношении акриловой кислоты составляла 80,4 мол. %, и избирательность в отношении пропионовой кислоты составляла 0,7 мол. %.

ПРИМЕР 11

- 10 Смесь, представляющую собой предшественник катализатора дегидратации, полученную, как описано в примере 8, испытывали в отношении конверсии молочной кислоты до акриловой кислоты следующим образом. Образец смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, в ручную смешивали с аморфным оксидом кремния (SiO_2 , 1,37 г; предварительно измельченный и просеянный до 106-212
- 15 мкм; от компании Aldrich, г. Сент-Луис, штат Миссури, каталожный №342831). Футерованную стеклом трубку из нержавеющей стали (длиной 356 мм (14 дюймов), с внутренним диаметром 4 мм; от компании SGE Analytical Science Pty Ltd., г. Рингвуд, Австралия) набивали стекловатой в нижней части ($0,80 \text{ см}^3$, 64 мм (2,5 дюйма), с внешней
- 20 стороны зоны нагрева), затем смесью оксида кремния со смесью, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации, в средней части (объем слоя $2,55 \text{ см}^3$, длина слоя 203 мм (8 дюймов), внутри зоны нагрева) и оставляли свободное
- пространство в верхней части ($1,10 \text{ см}^3$, 89 мм (3,5 дюйма) с внешней стороны зоны нагрева). Трубку помещали внутрь алюминиевого блока и двустворчатую печь серии
- 25 3210 (длина зоны нагрева 20 см (8 дюймов); от компании Applied Test Systems, г. Батлер, штат Пенсильвания) по нисходящей и нижнюю часть реактора соединяли с покрытой PTFE ловушкой с применением футерованной аморфным диоксидом кремния трубки из нержавеющей стали (внешний диаметр 3,2 мм (1/8 дюйма); от компании Supelco,
- 30 г.Сент-Луис, штат Миссури) и фитингов Swagelok™. В реакторе создавали давление 2500 кПа изб. (360 фунтов на кв. дюйм изб. (25 бар изб.)) с применением регулятора расхода газа от компании Brooks (г. Хатфилд, штат Пенсильвания) и регулятора обратного давления от компании Brooks и продували реактор проточным газообразным N_2 (45 мл/мин). Затем реактор нагревали (скорость изменения температуры $1^\circ\text{C}/\text{мин}$),
- 35 пока не была достигнута конечная температура, составляющая приблизительно 375°C (температура стенки трубки). Подавали жидкий раствор молочной кислоты в воде (20,0 масс. %) в верхнюю часть реактора при 0,045 мл/мин через трубку из
- полиэфирэфиркетона (ПЕЕК™) (внешний диаметр 1,6 мм (1/16 дюйма); от компании Aldrich, г. Сент-Луис, штат Миссури, каталожный № ZA227293) с применением насоса Smartline 100 Knauer (г. Берлин, Германия). Перед приведением в контакт с катализатором
- 40 дегидратации концентрации газовой фазы представляли собой следующие: 47,9 мол. % азота, 2,5 мол. % молочной кислоты и 49,6 мол. % воды; и при этом парциальное давление воды составляло 1280 кПа (185,8 фунта на кв. дюйм (12,8 бар)). После приведения в контакт с катализатором дегидратации выходящий из реактора поток
- 45 охлаждали и собирали жидкость в ловушку, и при этом периодически отбирали образцы для анализа посредством автономной ВЭЖХ с применением системы Agilent 1100 (г. Санта-Клара, штат Калифорния), оснащенной детектором на диодной матрице и колонкой Waters Atlantis T3 (длина 250 мм × внутренний диаметр 4,6 мм × 5 микрон; от компании Waters, г. Милфорд, штат Массачусетс), и посредством автономной GC с

применением системы Hewlett Packard HP6890 series (г. Санта-Клара, штат Калифорния), оснащенной ионизационным детектором и колонкой Agilent CP-Wax 58 FFAP CB (г. Санта-Клара, штат Калифорния), с применением способов, в целом известных специалисту в данной области техники. Неконденсированные выходящие газообразные потоки периодически выгружали и анализировали посредством GC с подключением к линии с применением системы Agilent 7890 (г. Санта-Клара, штат Калифорния), оснащенной ионизационным детектором и колонкой Varian CP-Para Bond Q (каталожный № CP7351; г. Санта-Клара, штат Калифорния).

Время в потоке (TOS) составляло 50,4 ч, выход акриловой кислоты составлял 85,1 мол. %, конверсия молочной кислоты составляла 98,3 мол. %, избирательность в отношении акриловой кислоты составляла 86,6 мол. %, и избирательность в отношении пропионовой кислоты составляла 0,3 мол. %.

В таблице 1 описаны результаты для разных реакций конверсии молочной кислоты с применением катализаторов, полученных, как описано в примерах 1-8. В таблице 1 представлено удобное сравнение конверсии молочной кислоты до акриловой кислоты с применением катализаторов в соответствии с настоящим изобретением (то есть из примеров 1, 2, 5, 7 и 8) и с применением таковых, не соответствующих настоящему изобретению (то есть из примеров 3, 4 и 6).

Таблица 1. Результаты испытания разных катализаторов

Пример катализатора	Состав преобладающих катализатора	TOS [ч]	AAV [мол. %]	LAC [мол. %]	AAS [мол. %]	PAS [мол. %]	Парциальное давление воды [фунты на кв. дюйм]
Примеры в соответствии с настоящим изобретением							
1	$(\text{KPO}_3)_n + \text{BaSO}_4$	67	74,7	90,8	82,2	0,7	168,1
2	$(\text{KPO}_3)_n + \text{BaSO}_4$	117	71,0	91,9	77,2	0,8	168,1
5	$(\text{KPO}_3)_n - \text{BaTa}_2\text{O}_6 + \text{Ba}_3\text{Ta}_5\text{O}_{15} - \text{Ba}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$	68	63,3	94,9	67,2	1,7	168,1
7	$(\text{KPO}_3)_n - \text{SiO}_2$ из кварца	23	80,4	100	80,4	0,7	185,8
8	$(\text{KPO}_3)_n - \text{аморфный SiO}_2$	50,4	85,1	98,3	86,6	0,3	185,8
Примеры, не соответствующие настоящему изобретению							
3	BaSO_4	118	2,3	36,2	6,5	6,5	168,1
4	$(\text{KPO}_3)_n - \text{K}_2\text{SO}_4$	117	1,4	30,5	4,5	5,7	168,1
6	$\text{BaTa}_2\text{O}_6 + \text{Ba}_3\text{Ta}_5\text{O}_{15} - \text{Ba}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$	117	2,6	40,9	6,4	9,9	168,1

ПРИМЕР 12 - катализатор на основе 26 масс. % $(\text{CsPO}_3)_n$ и 74 масс. % аморфного диоксида кремния

Нитрат цезия (CsNO_3 , 99,99 масс. %, 30,00 г; от компании Aldrich, г. Сент-Луис, штат Миссури, каталожный №202150), двухосновный фосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 97,7 масс. %, 20,80 г; от компании Aldrich, г. Сент-Луис, штат Миссури, каталожный №379980) и аморфный оксид кремния (SiO_2 , 72,03 г; от компании Aldrich, г. Сент-Луис, штат Миссури, каталожный №342831) объединяли и измельчали вместе в течение 15 мин при 500 об./мин с применением планетарной шаровой мельницы PM 100 (от компании

Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №20.540.0003), 500-мл банки для измельчения (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №01.462.0227) и 25 измельчающих шаров (от компании Retsch, г. Хан, Германия, каталожный №05.368.0093) с получением тонко измельченного твердого вещества. Твердое вещество переносили в 600-мл аналитический стакан и кальцинировали при 450°C в течение 12 ч со скоростью изменения температуры нагревания, составляющей 2°C/мин, и с применением печи Nabertherm N30/85 HA с регулятором P300 (от компании Nabertherm, г. Лилиенталь, Германия, каталожный № N30/85 HA). После кальцинирования материал выдерживали внутри печи, пока он не достиг комнатной температуры.

Кальцинированное твердое вещество слегка измельчали с применением ступки и пестика с получением частиц размером менее приблизительно 1 см с последующим измельчением в течение 30 с при 300 об./мин с применением планетарной шаровой мельницы РМ 100 (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №20.540.0003), 500-мл банки для измельчения (от компании Retsch, г. Хан, Германия) и 6 измельчающих шаров (от компании Retsch, г. Хан, Германия). Затем твердые частицы просеивали в течение 5 мин с применением вибрационной просеивающей машины AS 200 control (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №30.018.0001) и сит №70 и 140 (испытательное сито Стандарта США, спецификации ASTM E-11; от компании Gilson Company, г. Льюис Сентер, штат Огайо). Процесс измельчения частиц, удерживаемых на сите №70, с последующим просеиванием повторяли до тех пор, пока весь материал не проходил через сито №70. В конечном итоге твердое вещество, удерживаемое на сите №140, повторно просеивали в течение 30 мин с получением катализатора с размером частиц от 106 мкм до 212 мкм (34,1 г). Материал анализировали посредством XRD и идентифицировали $(\text{CsPO}_3)_n$ и $\text{Cs}_4\text{P}_2\text{O}_7$ в качестве компонентов смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации.

ПРИМЕР 13

Футерованный стеклом трубчатый реактор из нержавеющей стали (от компании SGE Analytical Science Pty Ltd., г. Рингвуд, Австралия; номер по каталогу: 0827671) с внешним диаметром 6,4 мм (1/4 дюйма), внутренним диаметром 4 мм и длиной 35,6 см (14 дюймов) набивали в 3 зонах следующим образом: 1) нижняя зона: набивали кварцевой ватой с получением длины нижней зоны, составляющей 7,6 см (3 дюйма); 2) средняя зона/зона дегидратации: смешивали 1,4 г катализатора, полученного в примере 12, с 1,4 г аморфного диоксида кремния (от компании Sigma-Aldrich Co., г. Сент-Луис, штат Миссури; каталожный №: 342831; измельченного и просеянного до 102-212 мкм) с образованием катализатора на основе 13 масс. % $(\text{CsPO}_3)_n$ и 87 масс. % аморфного диоксида кремния и затем набивали с получением длины слоя катализатора, составляющей 20,3 см (8 дюймов; объем слоя катализатора 2,5 мл); и 3) верхняя зона/зона испарителя была пустой и составляла 7,6 см (3 дюйма) в длину.

Реактор сначала размещали внутри алюминиевого блока длиной 20,3 см (8 дюймов) таким образом, чтобы верхняя часть слоя катализатора и верхняя часть алюминиевого блока находились на одном уровне. Затем алюминиевый блок и реактор размещали в двустворчатой печи серии 3210 длиной 20,3 см (8 дюймов) (от компании Applied Test Systems, г. Батлер, штат Пенсильвания). Реактор устанавливали по нисходящей и оснащали питающим насосом Knauer Smartline 100 (от компании Knauer GmbH, г. Берлин, Германия), регулятором расхода газа Brooks 0254 (от компании Brooks Instrument LLC, г. Хатфилд, штат Пенсильвания), регулятором обратного давления Brooks и покрытой тефлоном ловушкой. Крышку реактора оборудовали 1,6-мм (1/16 дюйма) линией из нержавеющей стали в качестве линии поступающего потока азота и 1,6-мм (1/16 дюйма)

трубкой из полиэфирэфиркетона (ПЕЕК™) (от компании Supelco Inc., г. Беллефонт, штат Пенсильвания) в качестве линии подачи поступающего потока жидкости, соединенной с питающим насосом. Нижнюю часть реактора соединяли с ловушкой с применением 3,2-мм (1/8 дюйма) футерованной аморфным диоксидом кремния трубки из нержавеющей стали и фитингов Swagelok™. Двусторчатую печь нагревали таким образом, чтобы поддерживать постоянной температуру стенки реактора при приблизительно 375°C во время протекания реакции.

В реактор подавали отдельные потоки поступающей жидкости и газа, которые смешивали вместе перед достижением слоя катализатора. Инертный газ представлял собой азот под давлением 2480 кПа изб. (24,8 бар изб. (360 фунтов на кв. дюйм изб.)), причем его подавали в реактор со скоростью 45 мл/мин (в условиях STP). Поступающий поток жидкости представлял собой водный раствор молочной кислоты (20 масс. % L-молочной кислоты), причем его подавали в реактор со скоростью 0,045 мл/мин. После зоны выпаривания полученный в результате поток поступающего газа имел следующий состав: 49,8 мол. % воды, 47,8 мол. % азота и 2,5 мол. % молочной кислоты. В зоне дегидратации GHSV составляла приблизительно 2,215 ч⁻¹, WHSV составляла приблизительно 0,4 ч⁻¹, и парциальное давление воды составляло приблизительно 1300 кПа (13 бар (186 фунтов на кв. дюйм)).

Газообразный поток продукта охлаждали и анализировали на линии посредством Agilent 7890A GC (от компании Agilent Technologies, Inc., г. Санта-Клара, штат Калифорния), оснащенного ионизационным детектором и колонкой Varian CP-PoraBond Q (от компании Agilent Technologies, Inc., г. Санта-Клара, штат Калифорния; каталожный № CP7351). Жидкий поток продукта собирали в ловушку и анализировали автономно (с применением способов, в целом известных специалисту в данной области техники) с применением прибора для ВЭЖХ Agilent 1100 (от компании Agilent Technologies, Inc., г. Санта-Клара, штат Калифорния), оснащенного детектором на диодной матрице (DAD) и колонкой Atlantis T3 (от компании Waters Corp., г. Милфорд, штат Массачусетс; каталожный № 186003748), и прибора для GC Hewlett Packard HP6890 series (от компании Agilent Technologies, Inc., г. Санта-Клара, штат Калифорния), оснащенного ионизационным детектором и колонкой Agilent CP-Wax 58 FFAP CB (от компании Agilent Technologies, Inc., г. Санта-Клара, штат Калифорния; каталожный № CP7717).

Жидкий поток продукта охлаждали и собирали в течение периода, составляющего приблизительно 3 ч. Общий выход акриловой кислоты (AAU) составлял 83,3 мол. %, избирательность в отношении акриловой кислоты (AAS) составляла 83,3 мол. %, конверсия молочной кислоты (LAC) составляла 100 мол. %, и избирательность в отношении пропионовой кислоты (PAS) составляла 0,21 мол. %.

Затем, при всех остальных условиях, которые оставались такими же, как указано выше, авторы настоящего изобретения изменяли значения парциального давления азота и воды при различных температурах реакции, результаты показаны в таблице 2 ниже. Время в потоке (TOS) для каждого из таких условий составляло приблизительно 3 ч.

Таблица 2. Результаты испытания катализатора: 13 масс. % $(\text{CsPO}_3)_n$ и 87 масс. % аморфного диоксида кремния

<i>T</i> реакции [°C]	Давление азота [кПа]	Парциальное давление воды [кПа]	<i>AAV</i> [мол. %]	<i>LAC</i> [мол. %]	<i>AAS</i> [мол. %]	<i>PAS</i> [мол. %]
350	2500 (360 фунтов на кв. дюйм)	1290 (186,4 фунта на кв. дюйм)	77,7	92,5	84	0,36
	1100 (160 фунтов на кв. дюйм)	599 (86,9 фунта на кв. дюйм)	79,1	89,6	88,3	0,28
	140 (20 фунтов на кв. дюйм)	119 (17,2 фунта на кв. дюйм)	61,8	76,1	81,4	0,40
375	2500 (360 фунтов на кв. дюйм)	1290 (186,4 фунта на кв. дюйм)	83,3	100	83,3	0,21
	1100 (160 фунтов на кв. дюйм)	599 (86,9 фунта на кв. дюйм)	87,4	100	87,4	0,29
	550 (80 фунтов на кв. дюйм)	320 (47 фунтов на кв. дюйм)	88,4	100	88,4	0,42
	280 (40 фунтов на кв. дюйм)	187 (27,1 фунта на кв. дюйм)	85,1	95,9	88,8	0,53
	140 (20 фунтов на кв. дюйм)	119 (17,2 фунта на кв. дюйм)	83,8	95,1	88,2	0,61
400	2500 (360 фунтов на кв. дюйм)	1290 (186,4 фунта на кв. дюйм)	79	100	79	0,82
	1100 (160 фунтов на кв. дюйм)	599 (86,9 фунта на кв. дюйм)	89,3	100	89,3	0,79
	140 (20 фунтов на кв. дюйм)	119 (17,2 фунта на кв. дюйм)	78,7	94	83,8	1,58

ПРИМЕР 14

Смешивали 1,315 г катализатора, полученного в примере 8, с 1,315 г аморфного диоксида кремния (от компании Sigma-Aldrich Co., г. Сент-Луис, штат Миссури; каталожный №: 342831; измельченного и просеянного до 102-212 мкм) с образованием катализатора на основе 13 масс. % $(\text{KPO}_3)_n$ и 87 масс. % аморфного диоксида кремния и испытывали в экспериментальной установке из примера 13 и с применением такой же процедуры, что и в примере 13. Результаты показаны в таблице 3 ниже.

Таблица 3. Результаты испытания катализатора: 13 масс. % $(\text{KPO}_3)_n$ и 87 масс. % аморфного диоксида кремния

<i>T</i> реакции [°C]	Давление азота [кПа]	Парциальное давление воды [кПа]	<i>AAV</i> [мол. %]	<i>LAC</i> [мол. %]	<i>AAS</i> [мол. %]	<i>PAS</i> [мол. %]
350	2500 (360 фунтов на кв. дюйм)	1290 (186,4 фунта на кв. дюйм)	77,6	84,6	91,8	0,05
	1100 (160 фунтов на кв. дюйм)	599 (86,9 фунта на кв. дюйм)	72,7	78,9	92,2	0
375	2500 (360 фунтов на кв. дюйм)	1290 (186,4 фунта на кв. дюйм)	84,7	100	84,7	Н/Д
	1100 (160 фунтов на кв. дюйм)	599 (86,9 фунта на кв. дюйм)	85,8	100	85,8	Н/Д
	550 (80 фунтов на кв. дюйм)	320 (47 фунтов на кв. дюйм)	45,9	56,5	81,2	0,33
400	2500 (360 фунтов на кв. дюйм)	1290 (186,4 фунта на кв. дюйм)	89,4	97,1	92,1	0,18
	1100 (160 фунтов на кв. дюйм)	599 (86,9 фунта на кв. дюйм)	89,8	100	89,8	0,15

ПРИМЕР 15 - катализатор на основе 26 масс. % $(\text{NaPO}_3)_n$ и 74 масс. % аморфного диоксида кремния

Динаатрия фосфат (Na_2HPO_4 , 99,999 масс. %, 20,00 г; от компании Fluka, г. Сент-Луис, штат Миссури, каталожный №71629), двухосновный фосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 97,7 масс. %, 19,04 г; от компании Aldrich, г. Сент-Луис, штат Миссури, каталожный №379980) и аморфный оксид кремния (SiO_2 , 81,77 г; от компании Aldrich, г. Сент-Луис, штат Миссури, каталожный №342831) объединяли и измельчали вместе в течение 15 мин при 500 об./мин с применением планетарной шаровой мельницы РМ 100 (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №20.540.0003), 500-мл банки для

измельчения (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №01.462.0227) и 25 измельчающих шаров (от компании Retsch, г. Хан, Германия, каталожный №05.368.0093) с получением тонко измельченного твердого вещества. Твердое вещество переносили в 600-мл аналитический стакан и кальцинировали при 450°C в течение 12 ч со скоростью

5 изменения температуры нагревания, составляющей 2°C/мин, и с применением печи Nabertherm N30/85 HA с регулятором P300 (от компании Nabertherm, г. Либиенталь, Германия, каталожный № N30/85 HA). После кальцинирования материал выдерживали внутри печи, пока он не достиг комнатной температуры.

Кальцинированное твердое вещество слегка измельчали с применением ступки и

10 пестика с получением частиц размером менее приблизительно 1 см с последующим измельчением в течение 30 с при 300 об./мин с применением планетарной шаровой мельницы РМ 100 (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №20.540.0003), 125-мл банки для измельчения (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №01.462.0136) и 3 измельчающих шаров (от компании Retsch, г. Хан, Германия;

15 каталожный №05.368.0028). Затем твердые частицы просеивали в течение 5 мин с применением вибрационной просеивающей машины AS 200 control (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №30.018.0001) и сит №70 и 140 (испытательное сито Стандарта США, спецификации ASTM E-11; от компании Gilson Company, г. Льюис Сентер, штат Огайо). Процесс измельчения частиц, удерживаемых на сите №70, с

20 последующим просеиванием повторяли до тех пор, пока весь материал не проходил через сито №70. В конечном итоге твердое вещество, удерживаемое на сите №140, повторно просеивали в течение 30 мин с получением катализатора с размером частиц от 106 мкм до 212 мкм (45,0 г). Материал анализировали посредством XRD и идентифицировали $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ и $(\text{NaPO}_3)_n$ в качестве компонентов смеси, представляющей

25 собой предшественник катализатора дегидратации.

ПРИМЕР 16

Смешивали 1,35 г катализатора, полученного в примере 15, с 1,35 г аморфного диоксида кремния (от компании Sigma-Aldrich Co., г. Сент-Луис, штат Миссури; каталожный №: 342831; измельченного и просеянного до 102-212 мкм) с образованием

30 катализатора на основе 13 масс. % $(\text{NaPO}_3)_n$ и 87 масс. % аморфного диоксида кремния и испытывали в экспериментальной установке из примера 13 и с применением такой же процедуры, что и в примере 13. Результаты показаны в таблице 4 ниже.

Таблица 4. Результаты испытания катализатора: 13 масс. % $(\text{NaPO}_3)_n$ и 87 масс. % аморфного диоксида кремния

Т реакции [°C]	Давление азота [кПа]	Парциальное давление воды [кПа]	AAY [мол. %]	LAC [мол. %]	AAS [мол. %]	PAS [мол. %]
350	2500 (360 фунтов на кв. дюйм)	1290 (186,4 фунта на кв. дюйм)	35,6	54,6	65,3	0
	1100 (160 фунтов на кв. дюйм)	599 (86,9 фунта на кв. дюйм)	23,3	40,3	57,8	0
	550 (80 фунтов на кв. дюйм)	320 (47 фунтов на кв. дюйм)	9,3	29,8	31,4	0,21
375	2500 (360 фунтов на кв. дюйм)	1290 (186,4 фунта на кв. дюйм)	56,7	88,6	64,1	0,02
	1100 (160 фунтов на кв. дюйм)	599 (86,9 фунта на кв. дюйм)	42,6	68,4	62,3	0,08
400	3200 (460 фунтов на кв. дюйм)	1629 (236,2 фунта на кв. дюйм)	62	90,9	68,2	0,14
	2500 (360 фунтов на кв. дюйм)	1290 (186,4 фунта на кв. дюйм)	57,2	89,5	63,9	0,12
	1100 (160 фунтов на кв. дюйм)	599 (86,9 фунта на кв. дюйм)	47,3	81,6	57,9	0,12
	550 (80 фунтов на кв. дюйм)	320 (47 фунтов на кв. дюйм)	38,1	79,9	47,6	49,1

Следует отметить, что экстраполяция данных для ААС либо при 400°C, либо при 375°C к более высоким значениям давления азота приводит к ААС, составляющей 90 мол. % при давлении приблизительно 8,3 МПа (1200 фунтов на кв. дюйм) или, эквивалентно, при парциальном давлении воды, составляющем приблизительно 4,17 МПа (605 фунтов на кв. дюйм). Авторы настоящего изобретения полагают, что при таких значениях давления ЛАС будет составлять 100 мол. %, а ААУ будет составлять 90 мол. %.

ПРИМЕР 17 (сравнительный) - катализатор на основе 26 масс. % $(\text{LiPO}_3)_n$ и 74 масс. % аморфного диоксида кремния

Нитрат лития (LiNO_3 , 92,4 масс. %, 20,00 г; от компании Aldrich, г. Сент-Луис, штат Миссури, каталожный №229741), двухосновный фосфат аммония $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 97,7 масс. %, 36,23 г; от компании Aldrich, г. Сент-Луис, штат Миссури, каталожный №379980) и аморфный оксид кремния (SiO_2 , 60,09 г; от компании Aldrich, г. Сент-Луис, штат Миссури, каталожный №342831) объединяли и измельчали вместе в течение 15 мин при 500 об./мин с применением планетарной шаровой мельницы РМ 100 (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №20.540.0003), 500-мл банки для измельчения (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №01.462.0227) и 25 измельчающих шаров (от компании Retsch, г. Хан, Германия, каталожный №05.368.0093) с получением тонкоизмельченного твердого вещества. Твердое вещество переносили в 600-мл аналитический стакан и кальцинировали при 450°C в течение 12 ч со скоростью изменения температуры нагревания, составляющей 2°C/мин, и с применением печи Nabertherm N30/85 НА с регулятором Р300 (от компании Nabertherm, г. Лилиенталь, Германия, каталожный № N30/85 НА). После кальцинирования материал выдерживали внутри печи, пока он не достиг комнатной температуры.

Кальцинированное твердое вещество слегка измельчали с применением ступки и пестика с получением частиц размером менее приблизительно 1 см с последующим измельчением в течение 30 с при 300 об./мин с применением планетарной шаровой мельницы РМ 100 (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №20.540.0003), 125-мл банки для измельчения (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №01.462.0136) и 3 измельчающих шаров (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №05.368.0028). Затем твердые частицы просеивали в течение 5 мин с применением вибрационной просеивающей машины AS 200 control (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №30.018.0001) и сит №70 и 140 (испытательное сито Стандарта США, спецификации ASTM E-11; от компании Gilson Company, г. Льюис Сентер, штат Огайо). Процесс измельчения частиц, удерживаемых на сите №70, с последующим просеиванием повторяли до тех пор, пока весь материал не проходил через сито №70. В конечном итоге твердое вещество, удерживаемое на сите №140, повторно просеивали в течение 30 мин с получением катализатора с размером частиц от 106 мкм до 212 мкм (36,3 г). Материал анализировали посредством XRD и идентифицировали $(\text{LiPO}_3)_n$ в качестве компонента смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации.

ПРИМЕР 18 (сравнительный)

Смешивали 1,44 г катализатора, полученного в примере 17, с 1,44 г аморфного диоксида кремния (от компании Sigma-Aldrich Co., г. Сент-Луис, штат Миссури; каталожный №: 342831; измельченного и просеянного до 102-212 мкм) с образованием катализатора на основе 13 масс. % $(\text{LiPO}_3)_n$ и 87 масс. % аморфного диоксида кремния и испытывали в экспериментальной установке из примера 13 и с применением такой

же процедуры, что и в примере 13 (в данном примере 18 WHSV составляла приблизительно $0,38 \text{ ч}^{-1}$). Результаты показаны в таблице 5 ниже.

Таблица 5. Результаты испытания катализатора: 13 масс. % $(\text{LiPO}_3)_n$ и 87 масс. % аморфного диоксида кремния

<i>T</i> <i>реакции</i> [°C]	<i>Давление азота</i> [кПа]	<i>Парциальное давление воды</i> [кПа]	<i>AAU</i> [мол. %]	<i>LAC</i> [мол. %]	<i>AAS</i> [мол. %]	<i>PAS</i> [мол. %]
350	2500 (360 фунтов на кв. дюйм)	1290 (186,4 фунта на кв. дюйм)	1,3	68,6	1,9	0,13
	1100 (160 фунтов на кв. дюйм)	599 (86,9 фунта на кв. дюйм)	0,8	69,5	1,2	0,18
375	3100 (450 фунтов на кв. дюйм)	1595 (231,3 фунтов на кв. дюйм)	4,7	100	4,7	0,28
	2500 (360 фунтов на кв. дюйм)	1290 (186,4 фунта на кв. дюйм)	11,8	100	11,8	0,03
	1100 (160 фунтов на кв. дюйм)	599 (86,9 фунта на кв. дюйм)	1,6	93,7	1,7	0,35
400	2500 (360 фунтов на кв. дюйм)	1290 (186,4 фунта на кв. дюйм)	6,6	100	6,6	1,1

ПРИМЕР 19 (сравнительный) - катализатор на основе 26 масс. % $(\text{Ba}(\text{PO}_3)_2)_n$ и 74 масс. % аморфного диоксида кремния

Нитрат бария $(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)$, 95,91 масс. %, 25,00 г; от компании Aldrich, г. Сент-Луис, штат Миссури, каталожный №202754), двухосновный фосфат аммония $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$, 97,7 масс. %, 24,80 г; от компании Aldrich, г. Сент-Луис, штат Миссури, каталожный №379980) и аморфный оксид кремния (SiO_2) , 77,10 г; от компании Aldrich, г. Сент-Луис, штат Миссури, каталожный №342831) объединяли и измельчали вместе в течение 15 мин при 500 об./мин с применением планетарной шаровой мельницы РМ 100 (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №20.540.0003), 500-мл банки для измельчения (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №01.462.0227) и 25 измельчающих шаров (от компании Retsch, г. Хан, Германия, каталожный №05.368.0093) с получением тонко измельченного твердого вещества. Твердое вещество переносили в 600-мл аналитический стакан и кальцинировали при 450°C в течение 12 ч со скоростью изменения температуры нагревания, составляющей $2^\circ\text{C}/\text{мин}$, и с применением печи Nabertherm N30/85 НА с регулятором Р300 (от компании Nabertherm, г. Лилиенталь, Германия, каталожный № N30/85 НА). После кальцинирования материал выдерживали внутри печи, пока он не достиг комнатной температуры.

Кальцинированное твердое вещество слегка измельчали с применением ступки и пестика с получением частиц размером менее приблизительно 1 см с последующим измельчением в течение 30 с при 300 об./мин с применением планетарной шаровой мельницы РМ 100 (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №20.540.0003), 125-мл банки для измельчения (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №01.462.0136) и 3 измельчающих шаров (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №05.368.0028). Затем твердые частицы просеивали в течение 5 мин с применением вибрационной просеивающей машины AS 200 control (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №30.018.0001) и сит №70 и 140 (испытательное сито Стандарта США, спецификации ASTM E-11; от компании Gilson Company, г. Льюис Сентер, штат Огайо). Процесс измельчения частиц, удерживаемых на сите №70, с последующим просеиванием повторяли до тех пор, пока весь материал не проходил через сито №70. В конечном итоге твердое вещество, удерживаемое на сите №140, повторно просеивали в течение 30 мин с получением катализатора с размером частиц

от 106 мкм до 212 мкм (22,7 г). Материал анализировали посредством XRD и идентифицировали $(\text{Ba}(\text{PO}_3)_2)_n$ в качестве компонента смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации.

ПРИМЕР 20 (сравнительный)

Смешивали 1,3 г катализатора, полученного в примере 19, с 1,3 г аморфного диоксида кремния (от компании Sigma-Aldrich Co., г. Сент-Луис, штат Миссури; каталожный №: 342831; измельченного и просеянного до 102-212 мкм) с образованием катализатора на основе 13 масс. % $(\text{Ba}(\text{PO}_3)_2)_n$ и 87 масс. % аморфного диоксида кремния и испытывали в экспериментальной установке из примера 13 и с применением такой же процедуры, что и в примере 13 (в данном примере 20 нижняя зона составляла 6,4 см (2,5 дюйма) в длину). Жидкий поток продукта охлаждали и собирали в течение периода, составляющего приблизительно 5 ч. Общий выход акриловой кислоты (ААУ) составлял 2 мол. %, избирательность в отношении акриловой кислоты (ААС) составляла 2 мол. %, конверсия молочной кислоты (LAC) составляла 100 мол. %, избирательность в отношении пропионовой кислоты (PAS) составляла 0,37 мол. %, и выход ацетальдегида составлял приблизительно 95 мол. %.

В таблице 6 ниже показаны выборочные результаты из таблиц 2-5 и примеров 19-20 для сравнения влияния металла X в катализаторе $(\text{XPO}_3)_n$ на производительность.

Таблица 6. Результаты для катализаторов на основе $(\text{XPO}_3)_n$ и аморфного диоксида кремния при 375°C и различных значениях давления

Металл X; катализатор	Давление азота [кПа]	Парциальное давление воды [кПа]	ААУ [мол. %]	LAC [мол. %]	ААС [мол. %]	PAS [мол. %]
Пример, не соответствующий настоящему изобретению						
X = Li; $(\text{LiPO}_3)_n$	2500 (360 фунтов на кв. дюйм)	1290 (186,4 фунта на кв. дюйм)	11,8	100	11,8	0,03
	1100 (160 фунтов на кв. дюйм)	599 (86,9 фунта на кв. дюйм)	1,6	93,7	1,7	0,35
Примеры в соответствии с настоящим изобретением						
X = Na; $(\text{NaPO}_3)_n$	2500 (360 фунтов на кв. дюйм)	1290 (186,4 фунта на кв. дюйм)	56,7	88,6	64,1	0,02
	1100 (160 фунтов на кв. дюйм)	599 (86,9 фунта на кв. дюйм)	42,6	68,4	62,3	0,08
X = K; $(\text{KPO}_3)_n$	2500 (360 фунтов на кв. дюйм)	1290 (186,4 фунта на кв. дюйм)	84,7	100	84,7	Н/Д
	1100 (160 фунтов на кв. дюйм)	599 (86,9 фунта на кв. дюйм)	85,8	100	85,8	Н/Д
X = Cs; $(\text{CsPO}_3)_n$	2500 (360 фунтов на кв. дюйм)	1290 (186,4 фунта на кв. дюйм)	83,3	100	83,3	0,21
	1100 (160 фунтов на кв. дюйм)	599 (86,9 фунта на кв. дюйм)	87,4	100	87,4	0,29
Пример, не соответствующий настоящему изобретению						
X = Ba; $(\text{Ba}(\text{PO}_3)_2)_n$	2500 (360 фунтов на кв. дюйм)	1290 (186,4 фунта на кв. дюйм)	2	100	2	0,37

ПРИМЕР 21 - катализатор на основе 26 масс. % $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ и 74 масс. % аморфного

диоксида кремния

Дикалия фосфат (K_2HPO_4 , 100 масс. %, 30,00 г; от компании Fluka, г. Сент-Луис, штат Миссури, каталожный №60347), двухосновный фосфат аммония $((NH_4)_2HPO_4$, 97,7 масс. %, 4,66 г; от компании Aldrich, г. Сент-Луис, штат Миссури, каталожный №379980) и аморфный оксид кремния (SiO_2 , 87,93 г; от компании Aldrich, г. Сент-Луис, штат Миссури, каталожный №342831) объединяли и измельчали вместе в течение 15 мин при 500 об./мин с применением планетарной шаровой мельницы РМ 100 (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №20.540.0003), 500-мл банки для измельчения (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №01.462.0227) и 25 измельчающих шаров (от компании Retsch, г. Хан, Германия, каталожный №05.368.0093) с получением тонкоизмельченного твердого вещества. Твердое вещество переносили в 600-мл аналитический стакан и кальцинировали при $450^\circ C$ в течение 12 ч со скоростью изменения температуры нагревания, составляющей $2^\circ C/мин$, и с применением печи Nabertherm N30/85 НА с регулятором Р300 (от компании Nabertherm, г. Лилиенталь, Германия, каталожный № N30/85 НА). После кальцинирования материал выдерживали внутри печи, пока он не достиг комнатной температуры.

Кальцинированное твердое вещество слегка измельчали с применением ступки и пестика с получением частиц размером менее приблизительно 1 см с последующим измельчением в течение 30 с при 300 об./мин с применением планетарной шаровой мельницы РМ 100 (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №20.540.0003), 125-мл банки для измельчения (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №01.462.0136) и 3 измельчающих шаров (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №05.368.0028). Затем твердые частицы просеивали в течение 5 мин с применением вибрационной просеивающей машины AS 200 control (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №30.018.0001) и сит №70 и 140 (испытательное сито Стандарта США, спецификации ASTM E-11; от компании Gilson Company, г. Льюис Сентер, штат Огайо). Процесс измельчения частиц, удерживаемых на сите №70, с последующим просеиванием повторяли до тех пор, пока весь материал не проходил через сито №70. В конечном итоге твердое вещество, удерживаемое на сите №140, повторно просеивали в течение 30 мин с получением катализатора с размером частиц от 106 мкм до 212 мкм (12,9 г). Материал анализировали посредством XRD и идентифицировали $K_5P_3O_{10} \cdot 2H_2O$ в качестве компонента смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации.

ПРИМЕР 22

Смешивали 1,155 г катализатора, полученного в примере 21, с 1,155 г аморфного диоксида кремния (от компании Sigma-Aldrich Co., г. Сент-Луис, штат Миссури; каталожный №: 342831; измельченного и просеянного до 102-212 мкм) с образованием катализатора на основе 13 масс. % $K_5P_3O_{10}$ и 87 масс. % аморфного диоксида кремния и испытывали в экспериментальной установке из примера 13 и с применением такой же процедуры, что и в примере 13 (в данном примере 22 WHSV составляла приблизительно $0,47 \text{ ч}^{-1}$). Результаты показаны в таблице 7 ниже.

Таблица 7. Результаты испытания катализатора: 13 масс. % $K_5P_3O_{10}$ и 87 масс. % аморфного диоксида кремния

<i>T</i> <i>реакции</i> [°C]	<i>Давление азота</i> [кПа]	<i>Парциальное давление воды</i> [кПа]	<i>AAY</i> [мол. %]	<i>LAC</i> [мол. %]	<i>AAS</i> [мол. %]	<i>PAS</i> [мол. %]
350	2500 (360 фунтов на кв. дюйм)	1290 (186,4 фунта на кв. дюйм)	25,7	100	25,7	2,57
	1100 (160 фунтов на кв. дюйм)	599 (86,9 фунта на кв. дюйм)	39,8	100	39,8	2,52
375	2500 (360 фунтов на кв. дюйм)	1290 (186,4 фунта на кв. дюйм)	32,5	100	32,5	2,67
	1100 (160 фунтов на кв. дюйм)	599 (86,9 фунта на кв. дюйм)	58,6	100	58,6	3,08
	550 (80 фунтов на кв. дюйм)	320 (47 фунтов на кв. дюйм)	56,4	100	56,4	3,32
	280 (40 фунтов на кв. дюйм)	187 (27,1 фунта на кв. дюйм)	53,8	89,9	59,8	2,59
400	2500 (360 фунтов на кв. дюйм)	1290 (186,4 фунта на кв. дюйм)	32,5	100	32,5	8,23

ПРИМЕР 23 (сравнительный) - катализатор на основе 26 масс. % $K_2P_4O_{11}$ и 74 масс. % аморфного диоксида кремния

Дикалия фосфат (K_2HPO_4 , 100 масс. %, 15,00 г; от компании Fluka, г. Сент-Луис, штат Миссури, каталожный №60347), двухосновный фосфат аммония $((NH_4)_2HPO_4$, 97,7 масс. %, 34,92 г; от компании Aldrich, г. Сент-Луис, штат Миссури, каталожный №379980) и аморфный оксид кремния (SiO_2 , 92,67 г; от компании Aldrich, г. Сент-Луис, штат Миссури, каталожный №342831) объединяли и измельчали вместе в течение 15 мин при 500 об./мин с применением планетарной шаровой мельницы РМ 100 (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №20.540.0003), 500-мл банки для измельчения (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №01.462.0227) и 25 измельчающих шаров (от компании Retsch, г. Хан, Германия, каталожный №05.368.0093) с получением тонкоизмельченного твердого вещества. Твердое вещество переносили в 600-мл аналитический стакан и кальцинировали при 450°C в течение 12 ч со скоростью изменения температуры нагревания, составляющей 2°C/мин, и с применением печи Nabertherm N30/85 HA с регулятором Р300 (от компании Nabertherm, г. Лилиенталь, Германия, каталожный № N30/85 HA). После кальцинирования материал выдерживали внутри печи, пока он не достиг комнатной температуры.

Кальцинированное твердое вещество слегка измельчали с применением ступки и пестика с получением частиц размером менее приблизительно 1 см с последующим измельчением в течение 30 с при 300 об./мин с применением планетарной шаровой мельницы РМ 100 (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №20.540.0003), 125-мл банки для измельчения (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №01.462.0136) и 3 измельчающих шаров (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №05.368.0028). Затем твердые частицы просеивали в течение 5 мин с применением вибрационной просеивающей машины AS 200 control (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №30.018.0001) и сит №70 и 140 (испытательное сито Стандарта США, спецификации ASTM E-11; от компании Gilson Company, г. Льюис Сентер, штат Огайо). Процесс измельчения частиц, удерживаемых на сите №70, с последующим просеиванием повторяли до тех пор, пока весь материал не проходил через сито №70. В конечном итоге твердое вещество, удерживаемое на сите №140, повторно просеивали в течение 30 мин с получением катализатора с размером частиц от 106 мкм до 212 мкм (61,0 г). Материал анализировали посредством XRD и

идентифицировали неизвестную фазу, предположительно $K_2P_4O_{11}$, в качестве компонента смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации.

ПРИМЕР 24 (сравнительный)

Смешивали 1,6 г катализатора, полученного в примере 23, с 1,6 г аморфного диоксида кремния (от компании Sigma-Aldrich Co., г. Сент-Луис, штат Миссури; каталожный №: 342831; измельченного и просеянного до 102-212 мкм) с образованием катализатора на основе 13 масс. % $K_2P_4O_{11}$ и 87 масс. % аморфного диоксида кремния и испытывали в экспериментальной установке из примера 13 и с применением такой же процедуры, что и в примере 13 (в данном примере 24 внешний диаметр трубчатого реактора составлял 1,3 см (1/2 дюйма)). Результаты показаны в таблице 8 ниже.

Таблица 8. Результаты испытания катализатора: 13 масс. % $K_2P_4O_{11}$ и 87 масс. % аморфного диоксида кремния

<i>T</i>	<i>Давление азота</i>	<i>Парциальное давление воды</i>	<i>AAU</i>	<i>LAC</i>	<i>AAS</i>	<i>PAS</i>
<i>реакции</i> [°C]	[kPa]	[kPa]	[мол. %]	[мол. %]	[мол. %]	[мол. %]
250	2500 (360 фунтов на кв. дюйм)	1290 (186,4 фунта на кв. дюйм)	0,7	9,5	7,6	0
	550 (80 фунтов на кв. дюйм)	320 (47 фунтов на кв. дюйм)	1,5	36,3	4,1	0
300	550 (80 фунтов на кв. дюйм)	320 (47 фунтов на кв. дюйм)	7,3	91,6	8	0
375	2500 (360 фунтов на кв. дюйм)	1290 (186,4 фунта на кв. дюйм)	5,8	100	5,8	0
	1100 (160 фунтов на кв. дюйм)	599 (86,9 фунта на кв. дюйм)	13,1	100	13,1	0
	550 (80 фунтов на кв. дюйм)	320 (47 фунтов на кв. дюйм)	17,4	100	17,4	0

ПРИМЕР 25 (сравнительный) - катализатор на основе 26 масс. % $K_4P_2O_7$ и 74 масс. % аморфного диоксида кремния

Дикалия фосфат (K_2HPO_4 , 100 масс. %, 30,00 г; от компании Fluka, г. Сент-Луис, штат Миссури, каталожный №60347) и аморфный оксид кремния (SiO_2 , 80,97 г; от компании Aldrich, г. Сент-Луис, штат Миссури, каталожный №342831) объединяли и измельчали вместе в течение 15 мин при 500 об./мин с применением планетарной шаровой мельницы РМ 100 (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №20.540.0003), 500-мл банки для измельчения (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №01.462.0227) и 25 измельчающих шаров (от компании Retsch, г. Хан, Германия, каталожный №05.368.0093) с получением тонкоизмельченного твердого вещества. Твердое вещество переносили в 600-мл аналитический стакан и кальцинировали при 450°C в течение 12 ч со скоростью изменения температуры нагревания, составляющей 2°C/мин, и с применением печи Nabertherm N30/85 HA с регулятором Р300 (от компании Nabertherm, г. Лилиенталь, Германия, каталожный № N30/85 HA). После кальцинирования материал выдерживали внутри печи, пока он не достиг комнатной температуры.

Кальцинированное твердое вещество слегка измельчали с применением ступки и пестика с получением частиц размером менее приблизительно 1 см с последующим измельчением в течение 30 с при 300 об./мин с применением планетарной шаровой мельницы РМ 100 (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №20.540.0003), 125-мл банки для измельчения (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №01.462.0136) и 3 измельчающих шаров (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №05.368.0028). Затем твердые частицы просеивали в течение 5 мин с

применением вибрационной просеивающей машины AS 200 control (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №30.018.0001) и сит №70 и 140 (испытательное сито Стандарта США, спецификации ASTM E-11; от компании Gilson Company, г. Льюис Сентер, штат Огайо). Процесс измельчения частиц, удерживаемых на сите №70, с последующим просеиванием повторяли до тех пор, пока весь материал не проходил через сито №70. В конечном итоге твердое вещество, удерживаемое на сите №140, повторно просеивали в течение 30 мин с получением катализатора с размером частиц от 106 мкм до 212 мкм (7,9 г). Материал анализировали посредством XRD и идентифицировали $K_4P_2O_7$ в качестве компонента смеси, представляющей собой

предшественник катализатора дегидратации.

ПРИМЕР 26 (сравнительный)

Смешивали 1,2 г катализатора, полученного в примере 25, с 1,2 г аморфного диоксида кремния (от компании Sigma-Aldrich Co., г. Сент-Луис, штат Миссури; каталожный №: 342831; измельченного и просеянного до 102-212 мкм) с образованием катализатора на основе 13 масс. % $K_4P_2O_7$ и 87 масс. % аморфного диоксида кремния и испытывали в экспериментальной установке из примера 13 и с применением такой же процедуры, что и в примере 13 (в данном примере 26 внешний диаметр трубчатого реактора составлял 1,3 см (1/2 дюйма)). Результаты показаны в таблице 9 ниже.

Таблица 9. Результаты испытания катализатора: 13 масс. % $K_4P_2O_7$ и 87 масс. % аморфного диоксида кремния

<i>T</i> <i>реакции</i> <i>[°C]</i>	<i>Давление азота</i> <i>[кПа]</i>	<i>Парциальное давление воды</i> <i>[кПа]</i>	<i>AAY</i> <i>[мол. %]</i>	<i>LAC</i> <i>[мол. %]</i>	<i>AAS</i> <i>[мол. %]</i>	<i>PAS</i> <i>[мол. %]</i>
250	2500 (360 фунтов на кв. дюйм)	1290 (186,4 фунта на кв. дюйм)	1,2	14,5	8,3	0
	550 (80 фунтов на кв. дюйм)	320 (47 фунтов на кв. дюйм)	2,8	41,1	6,8	0
300	550 (80 фунтов на кв. дюйм)	320 (47 фунтов на кв. дюйм)	20,9	88,3	23,7	0
350	1100 (160 фунтов на кв. дюйм)	599 (86,9 фунта на кв. дюйм)	28,9	92	31,4	1
	550 (80 фунтов на кв. дюйм)	320 (47 фунтов на кв. дюйм)	27,6	85,9	32,1	1,04
375	2500 (360 фунтов на кв. дюйм)	1290 (186,4 фунта на кв. дюйм)	30,1	100	30,1	1,32
	1100 (160 фунтов на кв. дюйм)	599 (86,9 фунта на кв. дюйм)	35,6	94	37,9	1,36

В таблице 10 ниже показаны выборочные результаты из таблиц 7, 8 и 9 и примеров 8 и 14 для сравнения влияния молярного отношения К к Р в катализаторе на основе $K_xP_yO_z$ на производительность.

Таблица 10. Результаты для катализаторов на основе $K_xP_yO_z$ при 375 °C и различных значениях давления

<i>Катализатор;</i>	<i>Давление азота</i>	<i>Парциальное</i>	<i>AAY</i>	<i>LAC</i>	<i>AAS</i>	<i>PAS</i>
---------------------	-----------------------	--------------------	------------	------------	------------	------------

	молярное отношение К к Р	[кПа]	давление воды [кПа]	[мол. %]	[мол. %]	[мол. %]	[мол. %]
	Пример, не соответствующий настоящему изобретению						
5	K ₂ P ₄ O ₁₁ ; 0,5	2500 (360 фунтов на кв. дюйм)	1290 (186,4 фунта на кв. дюйм)	5,8	100	5,8	0
		1100 (160 фунтов на кв. дюйм)	599 (86,9 фунта на кв. дюйм)	13,1	100	13,1	0
	Примеры в соответствии с настоящим изобретением						
10	(KPO ₃) _n ; 1	2500 (360 фунтов на кв. дюйм)	1290 (186,4 фунта на кв. дюйм)	84,7	100	84,7	П/Д
		1100 (160 фунтов на кв. дюйм)	599 (86,9 фунта на кв. дюйм)	85,8	100	85,8	П/Д
15	K ₃ P ₃ O ₁₀ ; 1,67	2500 (360 фунтов на кв. дюйм)	1290 (186,4 фунта на кв. дюйм)	32,5	100	32,5	2,67
		1100 (160 фунтов на кв. дюйм)	599 (86,9 фунта на кв. дюйм)	58,6	100	58,6	3,08
	Пример, не соответствующий настоящему изобретению						
20	K ₄ P ₂ O ₇ ; 2	2500 (360 фунтов на кв. дюйм)	1290 (186,4 фунта на кв. дюйм)	30,1	100	30,1	1,32
		1100 (160 фунтов на кв. дюйм)	599 (86,9 фунта на кв. дюйм)	35,6	94	37,9	1,36

ПРИМЕР 27

Испытывали 2,4 г катализатора, полученного в примере 8, в экспериментальной установке из примера 13 и с применением такой же процедуры, что и в примере 13. В данном примере зона дегидратации составляла 22,9 см (9 дюймов) в длину, зона испарителя составляла 30,5 см (12 дюймов) в длину, и при этом ее набивали 5 г аморфного диоксида кремния, измельченного до 425-600 мкм, GHSV составляла 4450 ч⁻¹, WHSV составляла 0,58 ч⁻¹, и TOS составляло приблизительно 213 ч. При TOS, составляющем 21,6 ч, общий выход акриловой кислоты составлял 81,7 мол. %, конверсия молочной кислоты составляла 93,3 мол. %, избирательность в отношении акриловой кислоты составляла 87,6 мол. %, и избирательность в отношении пропионовой кислоты составляла 0,2 мол. %.

ПРИМЕР 28 (сравнительный) - катализатор на основе 26 масс. % $(KPO_3)_n$ и 74 масс. % оксида алюминия

Дикалия фосфат (K_2HPO_4 , 100 масс. %, 20,00 г, 114,8 ммоль; от компании Fluka, г. Сент-Луис, штат Миссури, каталожный №60347), двухосновный фосфат аммония ($(NH_4)_2HPO_4$, 97,7 масс. %, 15,52 г, 114,8 ммоль; от компании Aldrich, г. Сент-Луис, штат Миссури, каталожный №379980) и оксид алюминия (Al_2O_3 , 77,17 г; от компании Alfa, г. Уорд Хилл, штат Массачусетс, каталожный №43833) объединяли и измельчали вместе в течение 15 мин при 500 об./мин с применением планетарной шаровой мельницы РМ 100 (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №20.540.0003), 500-мл банки для измельчения (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №01.462.0227) и 25 измельчающих шаров (от компании Retsch, г. Хан, Германия, каталожный №05.368.0093) с получением тонкоизмельченного твердого вещества. Твердое вещество переносили в 600-мл аналитический стакан и кальцинировали при 450°C в течение 12 ч со скоростью изменения температуры нагревания, составляющей 2°C/мин, и с

применением печи Nabertherm N30/85 HA с регулятором P300 (от компании Nabertherm, г. Лилиенталь, Германия, каталожный № N30/85 HA). После кальцинирования материал выдерживали внутри печи, пока он не достиг комнатной температуры.

Кальцинированное твердое вещество слегка измельчали с применением ступки и пестика с получением частиц размером менее приблизительно 1 см с последующим измельчением в течение 30 с при 300 об./мин с применением планетарной шаровой мельницы РМ 100 (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №20.540.0003), 125-мл банки для измельчения (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №01.462.0136) и 3 измельчающих шаров (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №05.368.0028). Затем твердые частицы просеивали в течение 5 мин с применением вибрационной просеивающей машины AS 200 control (от компании Retsch, г. Хан, Германия; каталожный №30.018.0001) и сит №70 и 140 (испытательное сито Стандарта США, спецификации ASTM E-11; от компании Gilson Company, г. Льюис Сентер, штат Огайо). Процесс измельчения частиц, удерживаемых на сите №70, с последующим просеиванием повторяли до тех пор, пока весь материал не проходил через сито №70. В конечном итоге твердое вещество, удерживаемое на сите №140, повторно просеивали в течение 30 мин с получением катализатора с размером частиц от 106 мкм до 212 мкм (34,9 г). Материал анализировали посредством XRD и идентифицировали $K_3Al_2(PO_4)_3$ и $T-(KPO_3)_n$ в качестве компонентов смеси, представляющей собой предшественник катализатора дегидратации.

ПРИМЕР 29 (сравнительный)

Испытывали 3,46 г катализатора, полученного в примере 28, в экспериментальной установке из примера 13 и с применением такой же процедуры, что и в примере 13. В данном примере нижняя зона составляла 6,4 см (2,5 дюйма) в длину, GHSV составляла 4422 ч⁻¹, WHSV составляла 0,32 ч⁻¹, и TOS составляло 5,7 ч. Общий выход акриловой кислоты составлял 11,3 мол. %, конверсия молочной кислоты составляла 53,5 мол. %, избирательность в отношении акриловой кислоты составляла 21,2 мол. %, и избирательность в отношении пропионовой кислоты составляла 5,05 мол. %.

Вышеприведенное описание представлено только для ясности понимания, и под ним не следует подразумевать какие-либо ненужные ограничения, поскольку модификации в пределах объема настоящего изобретения могут быть очевидны специалисту в данной области техники.

Размеры и величины, описанные в настоящем документе, не следует понимать как строго ограниченные перечисленными точными числовыми значениями. Напротив, если не указано иное, каждый такой размер подразумевает как указанное значение, так и функционально эквивалентный диапазон, в который входит это значение. Например, размер, описанный как «40 мм», подразумевает «примерно 40 мм».

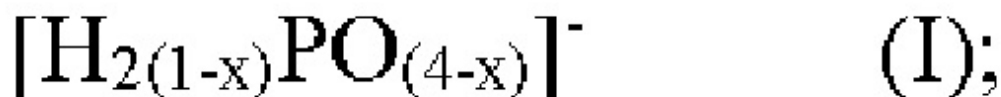
Каждый документ, цитируемый в настоящем документе, включая патент или заявку, родственные или на которые дается перекрестная ссылка, тем самым включен в настоящий документ посредством ссылки во всей своей полноте, за исключением случаев, когда это явно исключено или иным образом ограничено. Упоминание любого документа не является признанием того, что он представляет собой предшествующий уровень техники в отношении любого изобретения, описанного или заявленного в настоящем документе, или что в нем самом или в любой комбинации с любой другой ссылкой или ссылками представлено, предложено или описано любое такое изобретение. Дополнительно, в случае если какое-либо значение или определение термина в настоящем документе противоречит какому-либо значению или определению этого же термина в документе, включенном путем ссылки, приоритетным является значение

или определение, закрепленное за этим термином в настоящем документе.

Несмотря на то, что в настоящем документе показаны и описаны конкретные варианты осуществления настоящего изобретения, специалистам в данной области будет понятно, что допустимы и другие различные изменения и модификации без отступления от сущности и объема изобретения. Таким образом, предполагается, что прилагаемая формула изобретения охватывает все такие изменения и модификации в пределах объема данного изобретения.

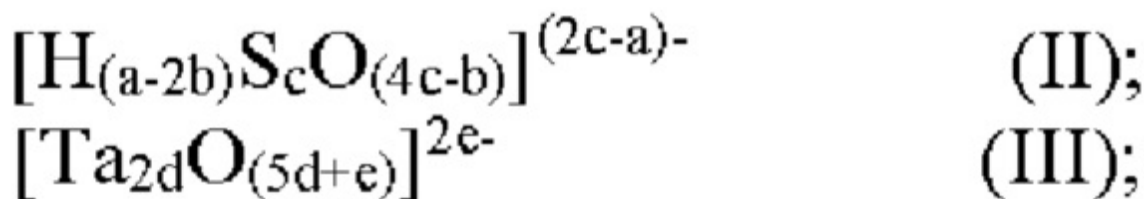
(57) Формула изобретения

1. Катализатор дегидратации гидроксипропионовой кислоты, производных гидроксипропионовой кислоты или их смесей, состоящий из одной или более аморфных фосфатных солей; где указанные одна или более аморфных фосфатных солей состоят из одного или более одновалентных катионов, причем указанные один или более одновалентных катионов выбраны из группы, состоящей из Na^+ , K^+ , Cs^+ и их смесей, и одного или более фосфат-анионов, выбранных из группы, представленной эмпирической формулой (I):



где x представляет собой любое действительное число, которое равно или больше 0 и равно или меньше 1; и где указанные одна или более аморфных фосфатных солей указанного катализатора дегидрирования являются нейтрально заряженными,

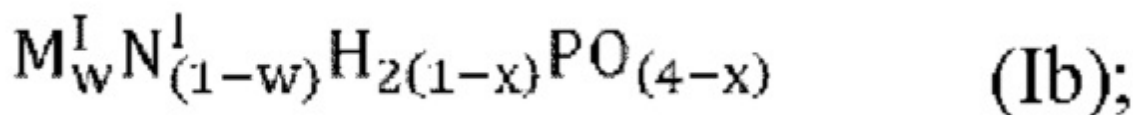
причем катализатор дополнительно содержит аморфный оксид кремния (SiO_2); где указанный аморфный оксид кремния является химически инертным по отношению к указанным одной или более аморфным фосфатным солям, и/или катализатор дополнительно содержит одну или более солей кислородсодержащих кислот; где указанные соли кислородсодержащих кислот содержат один или более многовалентных катионов и один или более кислородсодержащих анионов; где указанные кислородсодержащие анионы выбраны из группы, представленной молекулярными формулами (II) и (III):



где a и b представляют собой положительные целые числа или нуль; где c , d и e представляют собой положительные целые числа; где $(a-2b)$ равно или больше нуля; где $(2c-a)$ больше нуля; где указанные одна или более солей кислородсодержащих кислот являются нейтрально заряженными; и где указанные одна или более солей кислородсодержащих кислот являются химически инертными по отношению к указанным одной или более аморфным фосфатным солям.

2. Катализатор дегидратации по п. 1, где указанные одна или более аморфных фосфатных солей представляют собой $\text{KH}_{2(1-x)}\text{PO}_{(4-x)}$; и где x представляет собой любое действительное число, которое равно или больше 0 и равно или меньше 1.

3. Катализатор дегидратации по п. 1, где указанные одна или более аморфных фосфатных солей выбраны из группы, представленной эмпирической формулой (Ib):



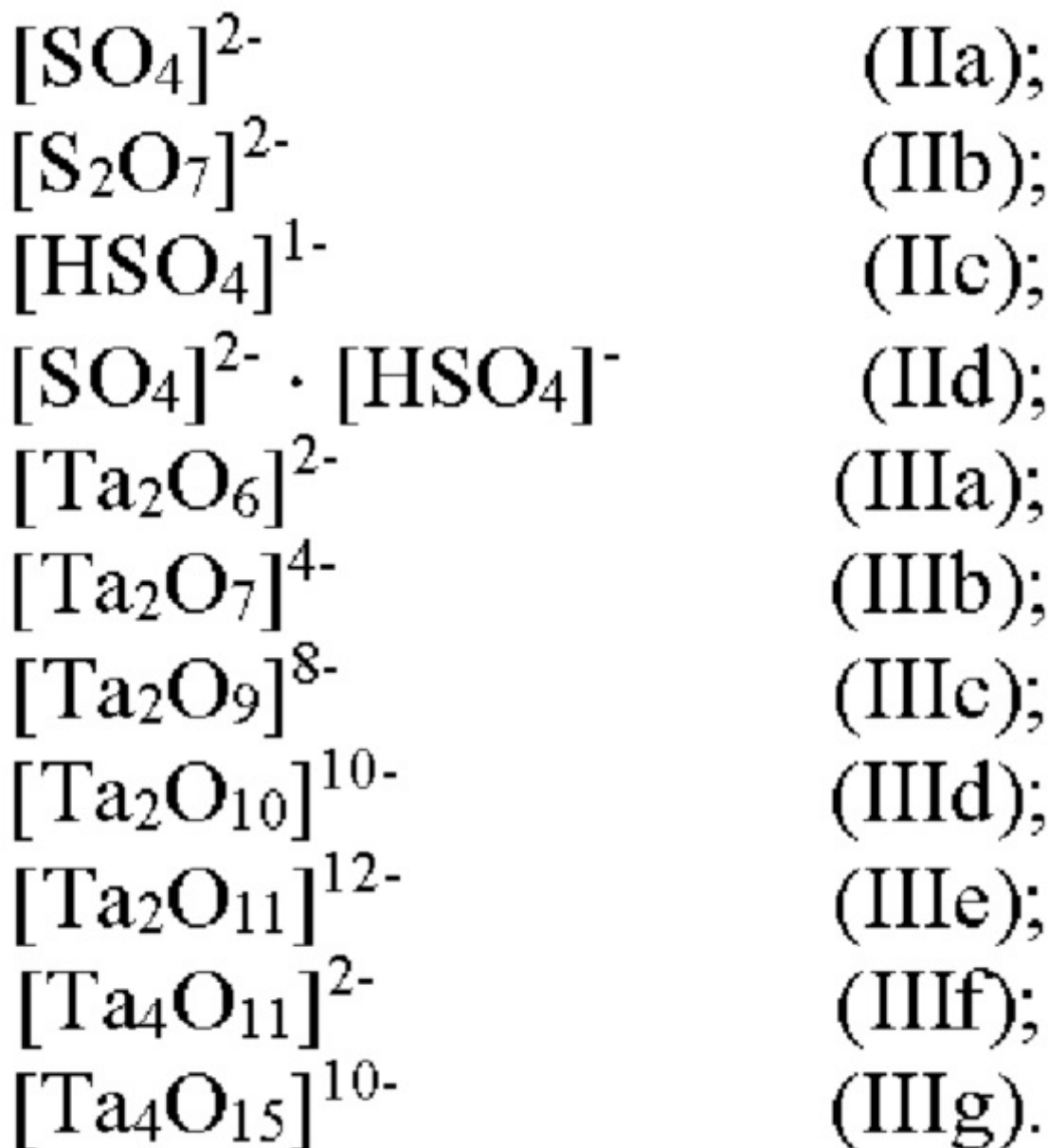
где M^I и N^I представляют собой два разных одновалентных катиона; где x представляет собой любое действительное число, которое равно или больше 0 и равно или меньше 1; и где w представляет собой любое действительное число, которое больше 0 и меньше 1.

4. Катализатор дегидратации по п. 1, где массовое отношение общего количества указанных одной или более аморфных фосфатных солей к общему количеству указанного аморфного оксида кремния составляет от приблизительно 1:10 до приблизительно 4:1.

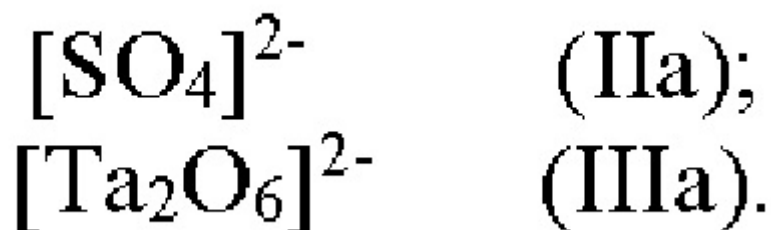
5. Катализатор дегидратации по п. 1, где указанные один или более многовалентных катионов выбраны из группы, состоящей из катионов металлов Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и их смесей.

6. Катализатор дегидратации по п. 5, где указанные один или более многовалентных катионов выбраны из группы, состоящей из катионов металлов Mg, Ca, Sr, Ba, Y, Mn, Al, Er и их смесей.

7. Катализатор дегидратации по п. 1, где указанные один или более кислородсодержащих анионов выбраны из группы, представленной молекулярными формулами (IIa)-(IId), (IIIa)-(IIIg) и их смесями:



8. Катализатор дегидратации по п. 7, где указанные один или более кислородсодержащих анионов выбраны из группы, представленной молекулярными формулами (IIa), (IIIa) и их смесями:



9. Катализатор дегидратации по п. 1, где указанные одна или более солей кислородсодержащих кислот выбраны из группы, состоящей из CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 ,

SrK₂(SO₄)₂, SrRb₂(SO₄)₂, Ca₂K₂(SO₄)₃, Ca₂Rb₂(SO₄)₃, Ca₂Cs₂(SO₄)₃, CaTa₄O₁₁, SrTa₄O₁₁, BaTa₄O₁₁, MgTa₂O₆, CaTa₂O₆, SrTa₂O₆, BaTa₂O₆, Mg₂Ta₂O₇, Ca₂Ta₂O₇, Sr₂Ta₂O₇, SrK₂Ta₂O₇, Ba₂Ta₂O₇, Ba₃Ta₂O₈, Mg₄Ta₂O₉, Ca₄Ta₂O₉, Sr₄Ta₂O₉, Ba₄Ta₂O₉, Ca₅Ta₂O₁₀, Ca₂KTa₃O₁₀, Ca₂RbTa₃O₁₀, Ca₂CsTa₃O₁₀, Sr₂KTa₃O₁₀, Sr₂RbTa₃O₁₀, Sr₂CsTa₃O₁₀, Mg₅Ta₄O₁₅, Sr₅Ta₄O₁₅, Ba₅Ta₄O₁₅, Sr₂KTa₅O₁₅, Ba₂KTa₅O₁₅, Sr₆Ta₂O₁₁, Ba₆Ta₂O₁₁, любых их гидратированных форм и их смесей.

10

15

20

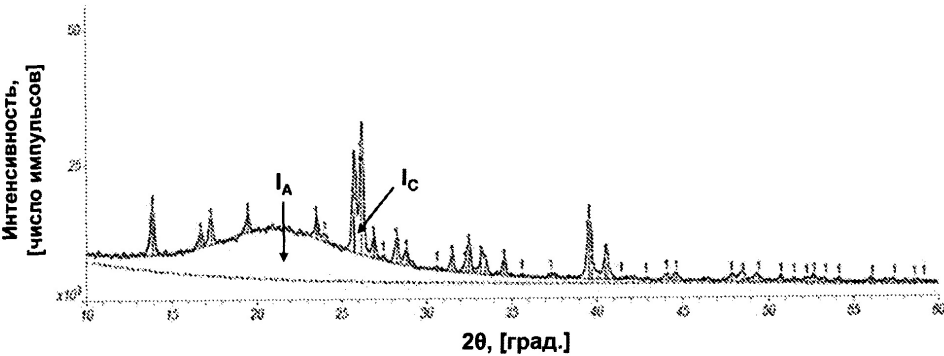
25

30

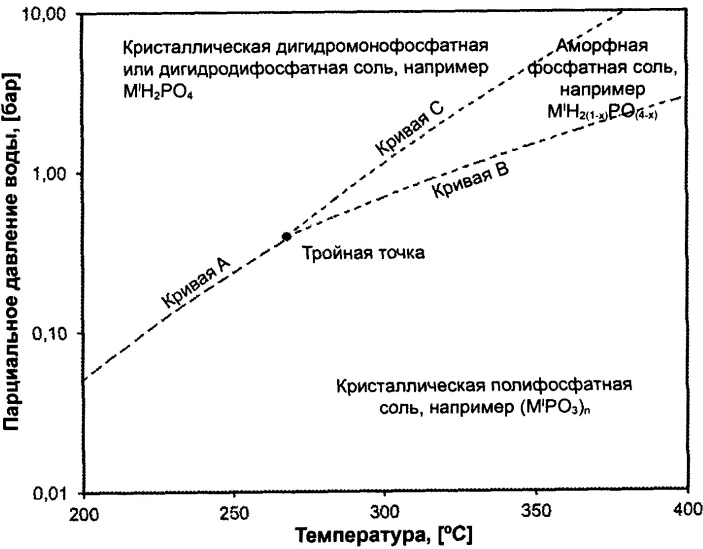
35

40

45



Фиг. 1



Фиг. 2