[19] المملكة العربية السعودية SA
مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

[11] رقم البراءة : ٢١١٠
[45] تاريخ المنح : ١٤٢٩/١١/١٧ هـ
الموافـــق: ٢٠٠٨/١١/١٥ م

[12] براءة اختراع

[72] اسم المخترع: فريدر بـورجمير، مـارتين ديتـرل، هارتموت هيبست

[73] مالك البراءة : بي ايه اس اف اكتنجسلشافت
عنوانه: لودويجشافين، ٧٠٥٦،المانيا
جنسيته: المانية

[74] الوكيل: ناصر علي كدسة

[21] رقم الطلب: ٠٣٢٤٠٣٤٥

[22] تاريخ الإيداع : ١٤٢٤/٠٨/١٩ هـ
الموافق : ٢٠٠٣/١٠/١٥ م

[30] بيانات الأسبقية:
١٠٢٤٨٥٨٤٤ [DE] المانيا ٢٠٠٢/١٠/١٧م
١٠٢٥٤٢٧٩١ [DE] المانيا ٢٠٠٢/١١/٢٠م
١٠٢٥٤٢٧٨٣ [DE] المانيا ٢٠٠٢/١١/٢٠م

[51] التصنيف الدولي(IPC[8]) : B01J 23/00

[56] المراجع:
براءة امريكية ٦٠٣٦٨٨٠ ٢٠٠٠/٠٣/١٤م
براءة امريكية ٦٠٦٣٧٢٨ ٢٠٠٠/٠٥/١٦م

اسم الفاحص: صقر بن ناصر الفطيماني

[54] اسم الاختراع: مواد من أكسيد متعدد المعادن
multimetal oxide materials

[57] الملخص: مادة من أكسيد متعدد المعادن multimetal oxide materials تحتوي على العناصر موليبدنيوم Mo، فاناديوم V وتيتانيوم Te و/ أو أنتيمون Sb وواحد على الأقل من العناصر نيوبيوم Nb، تيتانيوم Ti، تنجستين W، تنتالم Ta وسيريوم Ce ومنشطات ويكون لها نسق معين لحيود الأشعة السينية. وبالإضافة إلى ذلك، فإن تلك المادة التي تحتوي على اكسيد متعدد المعادن multimetal oxide material تستخدم كعامل حفاز catalyst في عمليات التأكسد الجزئي للهيدروكربونات والذي يكون تحفيز مخلط في الطور الغازي heterogeneously catalyzed gas-phase partial oxidations of hydrocarbons.

عدد عناصر الحماية (٢٩)، عدد الأشكال(١٧)

مواد من أكسيد متعدد المعادن

multimetal oxide materials

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق هذا الاختراع بمواد من أكسيد متعدد المعادن multimetal oxide materials بالتركيب التالى I:

$$Mo_1V_aM^1_bM^2_cM^3_dO_n \qquad (I)$$

حيث:

M^1: عبارة عن عنصر واحد على الأقل من العنصرين تيتانيوم Te وأنتيمون Sb؛

M^2 عبارة عن عنصر واحد على الأقل من المجموعة التي تتكون من نيوبيوم Nb، تيتانيوم Ti، تنجستين W، تنتالم Ta وسيريوم Ce؛

M^3: عبارة عن عنصر واحد على الأقل من المجموعة التي تتكون من رصاص، نيكل، كوبلت، بزموث، بلاديوم، فضة، بلاتين، نحاس، ذهب، جالىوم، زنك، قصدير، إنديوم، رينيوم، إريديوم، سمارميوم، سكانديوم، إتريوم، براسوديميوم، نيوديميوم، وتربيوم؛

Pb, Ni, Co, Bi, Pd, Ag, Pt, Cu, Au, Ga, Zn, Sn, In, Re, Ir, Sm, Sc, Y, Pr, Nd and Tb;

a تتراوح من ٠,٠١ إلى ١،

b تتراوح من أعلى من صفر إلى ١؛

c تتراوح من أعلى من صفر إلى ٠,٥ و

n عبارة عن العدد الذي يحدد بواسطة التكافؤ وعدد مرات تكرار العناصر الأخرى غير الأكسجين في (I).

حيث يكون لنسق حيود الأشعة السينية X-ray الانعكاس h، i و k وتكون القمم عند زوايا الحيود (θ٢) ٢٢,٢ + ٠,٥° (h) ٢٧,٣+٠,٥ (i) و٢٨,٢ + ٠,٥° (k).

يكون الانعكاس h ذو أعلى كثافة في نسق حيود الاشعة السينية X-ray ويكون له قيمة FWHH لا تتعدى ٠,٠٥.

تعمل الكثافة Pi للانعكاس i والكثافة Pk للانعكاس k على إتمام العلاقة $0,85 \geq R \geq 0,65$ حيث أن

R هي نسبة الكثافة intensity ratio التي تعرف بالصيغة

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

و

قيمة FWHH للانعكاس i والانعكاس k تكون في كل حالة أقل من او تساوي ١ درجة.

حيث أن هناك واحدة على الأقل من مادة الأكسيد متعددة المعادن multimetal oxide materials (I) يكون لها نسق حيود للاشعة السينية بدون إنعكاس عند موقع القمة $2\theta = 0,50 + 0,3^{\circ}$.

يتعلق هذا الاختراع أيضا بتحضير المواد المكونة من أكاسيد متعددة المعادن multimetal oxide materials (I) واستخدامها في عمليات التأكسد الجزئي المحفز تحفيز مخلط heterogeneously catalyzed partial oxidation و/ أو التفاعل مع الأمونيا والتأكسد لهيدروكربونات مشبعة ammoxidation of saturated و/ او غير مشبعة hydrocarbons unsaturated.

يتم ذكر الأكاسيد متعددة المعادن multimetal oxide materials التي تكون بالتركيب (I) ويكون لها معامل تكويني stoichiometric coefficient d = صفر، والتي يمكن الحصول عليها بتحميص خليط جاف من المكونات العنصرية له في جو يحتوي على أكسجين، على سبيل المثال في البراءة الأوروبية رقم ٠٣١٨٢٩٥. وتلك المركبات تكون ملائمة على سبيل المثال في عمليات تفاعل البروبان أو الأيزوبيوتان مع الأمونيا والتأكسد heterogeneously catalyzed ammoxidation of propane or isobutane لتحضير أكريلونيتريل acrylonitrile أو ميثأكريلونيتريل methacrylonitrile ويكون لها جزء تركيبي عالى الامورفية high amorphous structural fraction.

وتوضح البراءة الأوربية – أ- ٥١٢٨٤٦ أن أداء مركبات الأكاسيد متعددة المعادن multimetal oxide materials المذكورة في البراءة الأوربية أ- ٣١٨٢٩٥ يمكن أن يتحسن بإضافة عناصر تنشيط M3 عندما يراد استخدامها كعوامل حفازة في عمليات الأمينة والتأكسد الجزئي لهيدروكربونات مشبعة.

توضح البراءات الأوروبية – أ- ٥٢٩٨٥٣، -أ- ٦٠٣٨٣٦، أ- ٦٠٨٨٣٨، أ- ٧٦٧١٦٤، أ- ٨٩٥٨٠٩، أ- ٩٦٢٢٥٣ أكاسيد متعددة المعادن multimetal oxide materials بالتركيب (I) ويكون لها معامل تكويني d = صفر، ويتم الحصول عليهما بتحميص خليط جاف من المكونات العنصرية في جو لا يحتوي على أكسجين. وتلك المركبات تكون أكثر ملائمة من الأكاسيد متعددة المعادن multimetal oxide materials المذكورة في البراءة الأوروبية -أ- ٣١٨٣٩٥ والبراءة الأوربية – أ- ٥١٢٨٤٦ كعوامل حفازة لعمليات الأمينة والتأكسد و/ أو تأكسد الهيدروكربونات المشبعة catalysts for the partial ammoxidation of saturated hydrocarbons، وعمليات التأكسد تلك تكون ملائمة على وجه الخصوص عند انتاج الخليط الجاف في صورة عامل حفاز أولى بالتجفيف بالرش catalyst precursor by spray drying.

في البراءات المذكورة، فإن ذلك يعزو لحقيقة أنه نتيجة لعملية التحضير، فإن تلك الأكاسيد متعددة المعادن multimetal oxide materials تكون موجودة في صورة بلورية crystalline ويكون لها تركيب بلوري crystal structure معين، ويكون نسق حيود الأشعة السينية X-ray diffraction pattern لها بمستويات إنعكاس reflections بكثافة قوية strong intensity عند قيمة θ٢ في مواقع ٢٢,١+ ٠,٣°، ٢٨,٢ + ٠,٣°، ٣٦,٢+ ٠,٣°، ٤٥,٢ + ٠,٣° و ٥٠,٠ + ٠,٣°.

تبين البراءاتين الأوربيتين رقمي -أ- ١٩٨٣٥٢٤٧، أ- ١٠٩٠٦٨٤ والبراءة الدولية رقم ٠٢٠٦١٩٩ أن التركيب البلوري السابق الذكر. يكون طور بلوري واحد فقط حيث يمكن أن يأخذ هذا الطور تلك المواد الأكسيدية متعدد المعادن. وهذا الطور البلوري يشار اليه في الاختراعات السابقة كقاعدة بالاسم الطور k.

وهناك تركيب بلوري معين آخر والذي يمكن أن تأخذه الأكاسيد متعددة المعادن وهو يسمى كقاعدة الطور i. ومثالياً، فإن نسق حيود الأشعة السينية، تبعاً للنشرات السابقة الذكر بمستويات إنعكاس عن قيمة θ٢ ٢٢,٢+ ٠,٤°، ٢٧,٣+٠,٤°، ٢٨,٢+٠,٤°، وعلى عكس الطور k لا يكون هناك إنعكاس عند قيمة θ٢ عند الموقع ٥٠+ ٠,٣°.

فمثلاً، فإنه تبعاً للبراءات الأوروبية أرقام أ- ٥٢٩٨٥٣، ٦٠٨٨٣٨، ٦٠٣٨٣٦، فإن الطور k يكون مسئول عند النشاط الحفزي للاكاسيد متعددة المعادن المذكورة هنا.

وطرق التحضير السابقة الذكر لا تعطي عادة طور k نقي ولا طور i نقي ولكنها تعطي محلول صلب بلوري يتضمن خليط من k و i.

في البراءات الأوروبية -أ- ١١٩٢٩٨٧، ١١٩٢٩٨٦، ١١٩٢٩٨٣، ١١٩٢٩٨٢، فإنه يتم تحضير تلك المواد متعددة الأكاسيد في صورة محاليل صلبة solid solutions ويوضح أيضا أن الأداء يمكن أن يحسن بإضافة عناصر تنشيط M3 عندما يتم استخدامها كعوامل حفازة في عمليات الأمينة ammoxidation والتأكسد oxidation و/ او التأكسد للهيدروكربونات المشبعة saturated hydrocarbons، حيث أن الطور k يعزو إلى الدور القاطع (البات) decisive role.

وعلى العكس، فإن البراءة اليابانية -أ- ١٦٩٧١٦- ١١ تعتبر أن كل من الطور k والطور i يلعب دور قاطع في النشاط الحفزي لتلك المواد المكونة من أكاسيد متعددة المعادن في صورة محاليل صلبة في عمليات الأمينة والتأكسد الجزئي للهيدروكربونات المشبعة. وتبعا لتلك النشرة، فإن الطور k phase يكون مسئول عن انتقائية النيتريل nitrile يكون الطور i مسئول عن التحول الكافي للهيدروكربون المشبع.

عند أمينة وتأكسد البروبان Ammoxidation of propane على موليبدنيوم، فاناديوم- نيوبيوم- تيتانيوم المختلط والمذكورة في:

Spillover and Migration of Surface on Catalysts Ed. CanLi and Quin Xin, Elsevies Science B. V.

(١٩٩٧)، الصفحات ٤٧٣ وما بعدها، فإن مخترعوا البراءة اليابانية -أ- ١٦٩٧١٦- ١١ يؤكدون على هذا المفهوم، ويدعم ذلك بواسطة البراءة الألمانية -أ- ١٩٨٣٥٢٤٧ والبراءة الأوربية ٨٩٥٠٨٩.

ومقارنة بذلك، فإن البراءة اليابانية -أ- ٢٣٢٠٧١- ٧ والبراءة الدولية ٠٢٠٦١٩٩ توضح أن الأكاسيد متعددة المعادن الموجودة في تركيب الطور -١ تكون ملائمة أيضا كعوامل حفازة في عمليات الأمينة والتأكسد الجزئي المخلط و/ او التأكسد الجزئي للهيدروكربونات المشبعة.

وبالإضافة إلى ذلك، فقد تم تنفيذ تجارب بالفعل والتي فيها يتضح أن الأكاسيد متعددة المعادن الموجودة في الطور k تكون غير منشطة حفزيا ويدعم ذلك المفهوم المذكور في البراءة اليابانية -أ- ١٦٩٧١٦ والذي فيه يكون الطور i مسئول عن النشاط وأن الطور k يكون مسئول فقط عن زيادة الانتقائية.

توضح البراءات الدولية أرقام ٢٩١٠٦ / ٠٠، ٢٩١٠٥ / ٠٠، ٣٨٨٣٣ / ٠٠، ٦٩٨٠٢/ ٠٠ مواد أكاسيد متعددة المعادن والتي تحتوي على منشطات ويكون لها تركيب أمورفي يمثل بواسطة عمليات انعكاس عريضة جدا في نسق حيود الأشعة السينية والتي ينصح بها كعوامل حفازة في عمليات التأكسد الجزئي.

توضح البراءة الألمانية -أ- ١٠١١٨٨١٤ والبراءة PCT/EP/02/04073 أن الأكسيد المتعدد المعادن الذي يتضمن طور i نقي يكون أيضا عوامل حفازة ملائمة لعمليات التأكسد الجزئية للهيدروكربونات الغير مشبعة.

توضح البراءة اليابانية -أ- ٥٧٣١٩- ٨ أن المواد التي تحتوي على أكاسيد متعددة المعادن والتي تحتوي على موليبدنوم وفاناديوم يمكن أن تنشط بالمعالجة بواسطة حمض.

هناك عيب في الاختراعات السابقة، على أي حال، وهو أنه من ناحية، فإنها لا تجيب على السؤال أن المنشطات تدخل في كل من الطور i والطور k وما إذا كانت تؤثر على النشاط الحفزي لكل الطورين، ومن ناحية أخرى، فإن المواد متعددة

المعادن لا تكون مرضية بالكامل، فيما يخص الانتقائية تجاه تكوين المنتج المرغوب، كعوامل حفازة لعمليات التأكسد الجزئي و/ أو الأمينة والتأكسد للهيدروكربونات المشبعة و/ او الغير مشبعة.

الوصف العام للاختراع

إن أحد أهداف هذا الاختراع هو الإجابة على السؤال الذي لم يجب عليه والإمداد بأكاسيد متعددة المعادن multimetal oxide materials يكون لها صفات محسنة في سياق هذا الهدف.

ولقد وجدنا أنه يمكن الحصول على هذا الهدف بواسطة الأكاسيد متعددة المعادن multimetal oxide materials (I) المعرفة في مستهل هذا الاختراع (كل البيانات المذكورة في تلك الوثيقة والتي تكون على أساس نسق حيود الأشعة السينية X-ray diffraction pattern تكون عبارة عن نسق حيود الأشعة السينية المنتج باستخدام الاشعاع Cu-Kα كأشعة إكس عن طريق جهاز

(Siemens Diffractometer Theta-Theta D-5000,

فرق جهد الأنبوبة: ٤٠ كيلو فولت، التيار في الانبوبة: ٤٠ ملي أمبير، الفتحة ٧٤٥ (متغيرة) عدسة التسديد V20 (متغيرة)، موحد اللون الثانوي (٠,١ مليمتر)، فتحة الكاشف (٠,٦ مليمتر)، مدة القياس (θ٢): ٠,٠٢ درجة، فترة القياس لكل خطوة، ٢,٤ ثانية، الكاشف: عداد وميض، تعريف كثافة الانعكاس في نسق حيود الأشعة السينية يكون في تلك الوثيقة على أساس التعريف الموضح في البراءات الألمانية أرقام أ- ١٩٨٣٥٢٤٧، -أ- ١٠١٢٢٠٢٧، أ- ١٠٠٥١٤١٩، ١٠٠٤٦٦٧٢؛

يطبق ذلك على تعريف كامل العرض عند نصف الارتفاع).

شرح مختصر للرسومات

يوضح الشكل ١ أنه تم تسخين ١٠٠ جرام من المسحوق المجفف بالرش في فرن ذو بصلة دوارة. يتم توضح نسق حيود الأشعة السينية في الشكل ٢.

ولقد كان للمادة النشطة الناتجة التركيب:

$$Mo1\ .\ 0V0\ .\ 29Te0\ .\ 14Nb0\ .\ 13Ni0\ .\ 007OX.$$

يتم توضيح نسق حيود الأشعة السينية في الشكل ٣. ويتم توضيح نسق حيود الأشعة السينية تبعا للمثال المقارن ٢ في الشكل ٤، ويتم توضيح نسق حيود الأشعة السينية تبعا لمثال ٢ في الشكل ٥. ويتم توضيح نسق حيود الأشعة السينية تبعا للمثال المقارن ٣ في الشكل ٦. ويتم توضيح نسق حيود الأشعة السينية تبعا لمثال ٣ في الشكل ٧. ويتم توضيح نسق حيود الأشعة السينية تبعا للمثال المقارن ٤ في الشكل ٨. ويتم توضيح نسق حيود الأشعة السينية تبعا لمثال ٤ في الشكل ٩. ويتم توضيح نسق حيود الأشعة السينية تبعا للمثال المقارن ٥ في الشكل ١٠. ويتم توضيح نسق حيود الأشعة السينية تبعا لمثال ٥ في الشكل ١١. ويتم توضيح نسق حيود الأشعة السينية تبعا للمثال المقارن ٦ في الشكل ١٢. ويتم توضيح نسق حيود الأشعة السينية تبعا لمثال ٦ في الشكل ١٣. ويتم توضيح نسق حيود الأشعة السينية تبعا للمثال المقارن ٧ في الشكل ١٤. ويتم توضيح نسق حيود الأشعة السينية تبعا لمثال ٧ في الشكل ١٥. ويتم توضيح نسق حيود الأشعة السينية تبعا للمثال المقارن ٩ في الشكل ١٧.

الوصف التفصيلي

تبعا لهذا الاختراع، فإنه يفضل أن يكون ٠,٦٧ ≤ R ≤ ٠,٧٥ ويفضل على وجه الخصوص أن R تتراوح من ٠,٦٩ إلى ٠,٧٥ أو R = ٠,٧١ إلى ٠,٧٤ أو R = ٠,٧٢.

وبالإضافة إلى عمليات الانعكاس h، i و k، فإن نسق حيود الأشعة السينية للأكاسيد متعددة المعادن الجديدة X-ray diffraction pattern of novel multimetal oxide materials (I) تحتوي كقاعدة، على عمليات انعكاسات أخرى reflections whose peaks تكون قممها عند زوايا الحيود diffraction angles التالية (θ٢):

(1) ٩,٠ + ٠,٤°

و (O) ٦,٧+٠,٤°

(P) ٧,٩ +٠,٤°.

ويفضل أيضا أن يحتوي نسق حيود الأشعة السينية X-ray diffraction pattern بالإضافة إلى ذلك على عمليات إنعكاس reflection whose peak تكون قممها عند زاوية الحيود diffraction angle (θ٢) ٤٥,٢+٠,٤° (q).

وكثيرا ما يحتوي نسق حيود الأشعة السينية للاكاسيد متعددة المعادن X-ray diffraction pattern of multimetal oxide materials (I) أيضا على عمليات الانعكاس reflections ٢٩,٢+ ٠,٤° (m) و ٣٥,٤+ ٠,٤° (n) (مواقع القمم peak positions).

إذا كانت الكثافة intensity ١٠٠ تعزو إلى الانعكاس h reflection، فإنه يفضل تبعا لهذا الاختراع، أن يكون للانعكاسات i reflections، l، m، n، o، p، q، على نفس مقياس الكثافة، قيم الكثافة intensities التالية:

i : من ٥ إلى ٩٥، ويمكن أن يتراوح من ٥ إلى ٨٠، وفي بعض الأحوال من ١٠ إلى ٦٠، l: من ١ إلى ٣٠، m: من ١ إلى ٤٠، n: من ١ إلى ٤٠، o: من ١ إلى ٣٠؛ p: من ١ إلى ٣٠ و q : من ٥ إلى ٦٠.

وإذا كان نسق حيود الأشعة السينية للاكاسيد متعددة المعادن الجديدة X-ray diffraction pattern of the novel multimetal oxide materials (I) تحتوي على إنعكاسات reflections من الانعكاسات الإضافية additional reflections السابقة الذكر، فإن كامل العرض full width عند نصف الارتفاع half height يكون كقاعدة أقل من أو يساوي ١°.

تكون مساحة السطح المعينة للاكاسيد متعددة المعادن (I) من ١ إلى ٤٠، وكثيرا ما تتراوح من ١١ أو ١٢ إلى ٤٠، وكثيرا ما تتراوح من ١٥ أو ٢٠ إلى ٤٠ أو ٣٠ متر مربع / جرام (ويتم تحديد ذلك بطريقة BET، نيتروجين).

تبعا لهذا الاختراع، فإن المعامل التكويني للاكاسيد متعددة المعادن الجديدة novel multimetal oxide materials (I)، بصرف النظر عن الحدود المفضلة للمعاملات التكوينية الأخرى للاكاسيد متعددة المعادن stoichiometric coefficients of the multimetal oxide materials (I) يفضل ان يتراوح من ٠,٠٥ إلى ٠,٦، ويفضل على وجه الخصوص من ٠,١ إلى ٠,٦ أو ٠,٥.

وبصرف النظر عن الحدود المفضلة للمعاملات التكوينية الأخرى للاكاسيد متعددة المعادن stoichiometric coefficient a of the novel multimetal oxide materials (I)، فإنه يفضل أن يتراوح المعامل التكويني b من ٠,٠١ إلى ١ ويفضل على وجه الخصوص من ٠,٠١ أو ٠,١ إلى ٠,٥ أو ٠,٤.

والمعامل التكويني C للاكاسيد متعددة المعادن الجديدة (I)، باستقلالية عن الحدود المفضلة للمعاملات التكوينية الأخرى، للاكاسيد متعددة المعادن (I)، تتراوح من ٠,٠١ إلى ١، ويفضل على وجه الخصوص من ٠,٠١ أو ٠,١ إلى ٠,٥ أو ٠,٤ وهناك حدود مفضلة على وجه العموم للمعامل التكويني C والتي تكون مستقلة عن الحدود المفضلة للمعاملات التكوينية الأخرى للمواد الجديدة متعددة المعادن (I) يمكن أن تتحد مع كل الحدود المفضلة الأخرى في تلك الوثيقة، وهي تتراوح من ٠,٠٥ إلى ٠,٠٢.

وتبعا لهذا الاختراع، فإن المعامل التكويني d للاكاسيد متعددة المعادن الجديدة (I) والتي تكون مستقلة عن الحدود المفضلة للمعاملات التكوينية الأخرى للاكاسيد متعددة المعادن (I)، يفضل أن تتراوح من ٠,٠٠٠٠٥ أو ٠,٠٠٠٥ إلى ٠,٥، ويفضل على وجه الخصوص من ٠,٠٠١ إلى ٠,٥، ويفضل من ٠,٠٠٢ إلى ٠,٣ وكثيرا ما تتراوح من ٠,٠٠٥ أو ٠,٠١ إلى ٠,١.

يفضل الأكاسيد متعددة المعادن الجديدة (I) والتي تكون معاملاتها التكوينية a، b، c، d في الحدود التالية:

a = تتراوح من ٠,٠٥ إلى ٠,٦، b = تتراوح من ٠,٠١ إلى ١ (أو من ٠,٠١ إلى ٠,٥)؛ c = تتراوح من ٠,٠١ إلى ١ (أو من ٠,٠١ إلى ٠,٥) و d = تتراوح من ٠,٠٠٠٥ إلى ٠,٥ (أو من ٠,٠٠١ إلى ٠,٣).

يفضل جدا الأكاسيد متعددة المعادن الجديدة (I) والتي تكون المعاملات التكوينية لها a، b، c، d في الحدود التالية:

a = تتراوح من ٠,١ إلى ٠,٦؛ b = تتراوح من ٠,١ إلى ٠,٥ ؛ c = تتراوح من ٠,٠١ إلى ٠,٥ و d = تتراوح من ٠,٠٠١ إلى ٠,٥ أو من ٠,٠٠٢ إلى ٠,٣ أو من ٠,٠٠٥ إلى ٠,١.

يفضل أن تكون M^1 تيتانيوم.

يتم تطبيق كل ما سبق أن ذكر على وجه الخصوص عندما تكون نسبة ٥٠% على الأقل، ويفضل على وجه الخصوص من ٧٥ أو ١٠٠% كنسبة مولارية على أساس الكمية الكلية total amount من M^2 تكون نيوبيوم Nb.

وعلى أي حال، فإنه يمكن بصرف النظر عن معنى M^2 فإنه عندما تكون M^3 عبارة عن عنصر واحد على الأقل من المجموعة التي تحتوي على نيكل Ni، كوبلت Co، بزموث Bi، بلاديوم Pd، فضة Ag، ذهب Au، رصاص Pb وجالىوم Ga أو عنصر واحد على الأقل من المجموعة التي تتكون من نيكل Ni، كوبلت Co، بلاديوم Pd، وبزموث Bi، فإنه يتم تطبيق ذلك.

وعلى أي حال، فإنه يتم تطبيق كل ما سبق أن ذكر عندما تكون نسبة ٥٠ على الأقل أو ٧٥ على الأقل أو ١٠٠% على الأقل من النسبة المولارية، على أساس الكمية الكلية من M^2 تكون نيوبيوم وM^3 تكون عنصر واحد على الأقل من المجموعة التي تتكون من نيكل، كوبلت، بزموث، بلاديوم، فضة، ذهب، رصاص وجالىوم.

وعلى أي حال، يتم تطبيق كل ما سبق، أن ذكر أيضا عندما تكون نسبة ٥٠% على الأقل، او ٧٥% على الأقل، أو ١٠٠% على الأقل من النسبة المولارية على أساس الكمية الكلية من M^2 تكون نيوبيوم ومن M^3 تكون عنصر واحد على الأقل من المجموعة التي تتكون من نيكل، كوبلت، بلاديوم وبزموث.

ويفضل على وجه الخصوص ان يكون هناك إمكانية لتطبيق كل ما سبق أن ذكر عندما تكون M^1 عبارة عن تيتانيوم، M^2 عبارة عن نيوبيوم و M^3 عبارة عن عنصر واحد على الأقل يتم اختياره من المجموعة التي تتكون من نيكل، كوبلت وبلاديوم.

والكميات التكوينية الأخرى الملائمة تبعا لهذا الاختراع هي تلك التي تم ذكرها في الأكاسيد متعددة المعادن التي بالنسبة التكوينية (I) في اختراعات سابقة والتي سبق ذكرها هنا.

يتم توضيح اساس الطريقة المحدودة لتحضير الأكاسيد متعددة المعادن الجديدة (I) على سبيل المثال في البراءة الدولية ٠٢٠٦١٩٩ والمراجع المذكورة في تلك البراءة. وتبعا لتلك، فإنه يتم تحضير الأكسيد متعدد المعادن والذي يكون بالنسبة التكوينية (I) ولكن يكون في صورة محلول صلب يتضمن الطور i والأطوار الأخرى (على سبيل المثال: الطور k) اولاً بإسلوب معروف بذاته. ويمكن بعد ذلك فصل الجزء المكون من الطور i من المحلول الصلب بغسل الأطوار الأخرى مثل الطور k، بسوائل ملائمة. والسوائل الملائمة من هذا النوع تتضمن، على سبيل المثال: محاليل مائية من أحماض عضوية (على سبيل المثال: حمض اوكساليك، حمض خليك، حمض ستريك وحمض طرطريك). أحماض غير عضوية (على سبيل المثال: حمض نيتريك)، وكحولات ومحاليل مائية من فوق اكسيد الهيدروجين. وأيضا، فإن البراءة اليابانية -أ- ٢٣٢٠٧١ توضح أيضا طريقة لتحضير مواد عبارة عن أكاسيد متعددة المعادن تتضمن الطور i.

ويتم الحصول على المحاليل الصلبة التي تتضمن الطور i والطور k، كقاعدة، بواسطة طريقة التحضير الموصوفة في اختراعات سابقة (راجع على سبيل المثال البراءة الألمانية رقم -أ- ١٩٨٣٥٢٤٧، أ- ٥٢٩٨٥٣، ٦٠٣٨٣٦، أ- ٦٠٨٨٣٨، أ- ٨٩٥٨٠٩، -أ- ١٩٨٣٥٢٤٧، أ- ٩٦٢٢٥٣، أ- ١٠٨٠٧٨٤، أ- ١٠٩٠٦٨٤، أ- ١٢٢٣٧٣٨، أ- ١١٩٢٩٨٧، أ- ١١٩٢٩٨٦، أ- ١١٩٢٩٨٢، أ- ١١٩٢٩٨٣، ١١٩٢٩٨٨). وتبعا لتلك الطرق، يتم انتاج خليط جاف والذي يفضل أن يكون مجزاء تجزيئي دقيق من مصادر ملائمة من مكونات عنصرية من الأكسيد متعدد المعادن ويتم معالجة الخليط المذكور حراريا عند درجة حرارة تتراوح من ٣٥٠ إلى ٧٠٠°م أو من ٤٠٠ إلى ٦٥٠°م أو من ٤٠٠ إلى ٦٠٠°م.

ويمكن أن تتم عملية المعالجة الحرارية تحت ظروف تأكسد، اختزال او تحت جو خامل. وجود التأكسد الملائم يكون على سبيل المثال الهواء، هواء غني بالاكسجين الجزيئي أو هواء منخفض الاكسجين. وعلى أي حال، فإنه يفضل تنفيذ المعالجة الحرارية تحت جو خامل، على سبيل المثال تحت النيتروجين الجزيئي و/ أو في وجود غاز نبيل. وعادة ما يتم تنفيذ المعالجة الحرارية عند الضغط الجوي (١

ضغط جوي). وبالطبع، فإنه يمكن تنفيذ المعالجة الحرارية تحت ضغط منخفض أو في ضغط أعلى من الضغط الجوي.

وإذا تمت المعالجة الحرارية تحت جو غازي، فإن هذا الغاز يمكن أن يكون غاز ثابت او متدفق. ويفضل أن يكون غاز متدفق. وعلى الرغم من ذلك، فإن المعالجة الحرارية يمكن أن تحتاج لفترة ٢٤ ساعة او أكثر.

يفضل أن يتم تنفيذ عملية المعالجة الحرارية تحت جو مؤكسد (يحتوي على اكسجين) على سبيل المثال: في الهواء، عند درجة حرارة تتراوح من ١٥٠ إلى ٤٠٠°م أو من ٢٥٠ إلى ٣٥٠°م (خطوة تحلل ابتدائية). وبعد ذلك تستمر المعالجة الحرارية تحت غاز خامل عند درجة حرارة تتراوح من ٣٥٠ إلى ٧٠٠°م أو من ٤٠٠ إلى ٦٥٠°م أو من ٤٥٠ إلى ٦٠٠°م. بالطبع، فإن المعالجة الحرارية يمكن أن تنفيذ بحيث أنه قبل المعالجة الحرارية، فإنه يتم تشكيل المادة الأولية الحفزية في صورة كريات (وذلك بعد السحق وإذا كانت هناك ضرورة، مع إضافة كمية تتراوح من ٠,٥ إلى ٢% بالوزن من جرافيت مجزأ تجزيئي دقيق). وبعد ذلك تتم المعالجة الحرارية وبعد ذلك يتم التحويل إلى رقاقات.

يمكن أن تتم عملية الخلط الجيد لمركب البدء في الصورة الجافة أو الصورة المبللة.

وإذا تمت عملية الخلط في الصورة الجافة، فإنه يتم استخدام مركبات البدء في صورة مساحيق مجزأة تجزيئي دقيق، وبعد الخلط، وبعد الضغط، فإنها تدخل في عملية تحميص (معالجة حرارية).

يفضل أن يتم الخلط الجيد في الصورة المبللة. ويفضل أن يتم خلط مركبات البدء مع بعضها البعض في صورة محلول مائي (وإذا كان ذلك ضروريا فإنه يتم في وجود عامل تراكب، راجع على سبيل المثال: البراءة الألمانية رقم -أ- ١٠١٤٥٩٥٨) و/ أو المعلق. وبعد ذلك، يتم تجفيف المادة المائية ثم تحمص. ويفضل أن تكون المادة المائية في صورة محلول مائي أو في صورة معلق مائي.

ويفضل أن يتم تنفيذ عملية التجفيف مباشرة بعد تحضير الخليط المائي (على وجه الخصوص في حالة وجوده في محلول مائي، راجع على سبيل المثال: البراءة

الىابانية -أ- ٣١٥٨٤٢- ٧) وبالتجفيف بالرش (درجات حرارة الخروج تتراوح كقاعدة من ١٠٠ إلى ١٥٠°م؛ يمكن تنفيذ عملية التجفيف بالرش بطريقة عمل التيار في نفس الاتجاه أو في عكس الاتجاه)، ويتطلب ذلك خليط جاف تام الجفاف، وبخاصة عندما تكون المادة المائية المجففة بالرش عبارة عن محلول مائي. او معلق مائي وعلى أي حال، يمكن أيضا التجفيف بالتبخير تحت ضغط منخفض، وذلك بالتجفيف بالتجميد او بعملية تبخير تقليدية.

والمصادر الملائمة للمكونات العنصرية عند تنفيذ عملية التحضير السابقة الذكر للاكاسيد متعددة المعادن التي تتضمن محالىل صلبة في الطور i / الطور k تكون تلك التي يكون لها القدرة على تكوين اكاسيد و/ او هيدروكسيدات عند التسخين (وإذا كانت هناك حاجة فإن ذلك يتم في الهواء). وبالطبع، فإن أكاسيد و/ او هيدروكسيدات المعادن يمكن أن تستخدم بنفسها كمواد بدء، وعلى ذلك فإن كل مركبات البدء المذكورة في تلك النشرة تعتبر ملائمة على وجه الخصوص.

ومصادر الموليبدنيوم العنصري التي تكون ملائمة تبعا لهذا الاختراع تتضمن على سبيل المثال: أكاسيد الموليبدنيوم، مثل ثالث اكسيد الموليبدنيوم، موليبدات، مثل أمونيوم سابع موليبدات رابع هيدرات، وهالىدات الموليبدنيوم، مثل كلوريد الموليبدنيوم.

ومركبات البدء الملائمة التي تستخدم تبعا لهذا الاختراع والتي تحتوي على الفاناديوم تتضمن على سبيل المثال: فاناديوم اوكسي كبريتات هيدرات، فاناديوم اسيتيل اسيتونات، فانادات، مثل أمونيوم ميتافانادات، أكاسيد فاناديوم، مثل خامس أكسيد فاناديوم (V_2O_5)، هالىدات فاناديوم، مثل رابع كلوريد فاناديوم (VCl_4)، وأوكسي هالىدات فاناديوم، مثل $VOCl_3$. تتم أيضا استخدام مركبات بدء تحتوي على فاناديوم بحيث يكون الفاناديوم في حالة التأكسد +٤.

وتبعا لهذا الاختراع، فإن المصادر الملائمة للتلوريوم العنصري تتضمن أكاسيد التلوريوم، مثل ثاني اكسيد التلوريوم، تلوريوم عنصري، هالىدات تلوريوم، مثل كلوريد تلوريوم، وأحماض تيلوريك، مثل حمض أورثو تيلوريك H_6TeO_6.

ويفضل ان تكون مركبات الأنتيمون البادئة عبارة عن هالىدات انتيمون، مثل كلوريد انتيمون $SbCl_3$، أكاسيد انتيمون، مثل ثالث اكسيد انتيمون (Sb_2O_3)، أحماض انتيمونيك، مثل $HSb(OH)_6$، وأملاح أكسيد انتيمون، مثل كبريتات أكسيد انتيمون $(SbO)_2SO_4$.

ومصادر النيوبيوم الملائمة تبعا لهذا الاختراع تتضمن على سبيل المثال أكاسيد النيوبيوم، مثل خامس اكسيد النيوبيوم (Nb_2O_5)، أوكسي هالىدات النيوبيوم، مثل $NbOCl_3$، هالىدات النيوبيوم، مثل $NbCl_3$، ومركبات معقدة من نيوبيوم وأحماض كربوكسيلية عضوية و/ أو احماض ثنائية الكربوكسيل، على سبيل المثال: أوكسالات وكحولات والمحالىل التي تحتوي على نيوبيوم التي تستخدم في البراءة الأوروبية -أ- ٨٩٥٨٠٩ تكون بالطبع ملائمة أيضا كمصدر للنيوبيوم.

فيما يخص كل العناصر الأخرى الممكنة (على وجه الخصوص الرصاص، النيكل، النحاس، الكوبلت، البزموث والبلاديوم)، فإن مركبات البدء المناسبة تكون على وجه الخصوص هالىدات، نيترات، فورمات، أوكسالات، خلات، كربونات، و/ او هيدروكسيدات تلك المواد ومركبات البدء الملائمة. تكون أيضا مركبات الأوكسو منها، على سبيل المثال التنجستات او الأحماض المشتقة منها. وكثيرا ما يتم استخدام أملاح الأمونيوم كمركبات بدء.

وأيضا، فإن مركبات البدء الملائمة تتضمن أيضا بولي أنيونات من نوع أندرسون، وذلك كما هو موصوف، على سبيل المثال في Polyhedron 6 رقم ٢ (١٩٨٧)، الصفحات ٢١٣ – ٢١٨. وهناك مصدر ملائم آخر للبولي أنيونات من نوع أندرسون وهو Kinetics and Catalysis المجلد ٤٠، رقم ٣ (١٩٩٩) الصفحات من ٤٠١ إلى ٤٠٤.

والبولي أنيونات الأخرى التي تفيد كمركبات بدء تتضمن على سبيل المثال تلك التي تنتمي للنوع داوسون أو كاجين. ومركبات البدء تلك تتحول إلى اكاسيدها عند درجات حرارة مرتفعة إما في وجود أو في غياب الأكسجين، مع انطلاق مركبات غازية يمكن أيضا أن تستخدم.

يمكن بعد ذلك تحويل الأكاسيد متعددة المعادن في الطور i / الطـــور k فـــي صورة محاليل صلبة، والتي يتم الحصول عليها بالأسلوب الموصوف (يتم الحصول على الأكاسيد متعددة المعادن النقية في الطور i بالصدفة بواسطة الطرق الموصوفة) إلى أكاسيد متعددة المعادن جديدة (I) وذلـــك بعمليـــات غـــسيل ملائمـــة بالأســـلوب الموصوف.

يتم الحصول على زيادة في نسبة الطور i (وفي الحالات المفضلة الطـــور i في صورة نقية) في عمليات تحضير الأكاسيد متعددة المعادن الأولية (والتي يمكن أن تحول إلى أكاسيد متعددة المعادن جديدة (I) بواسطة عملية الغسيل الموصوفة) عندما يتم تنفيذ عملية التحضير بواسطة طريقة مائية حرارية، كما وصف على سبيل المثال في البراءة الألمانية أ- ١٠٠٢٩٣٣٨، والبراءة اليابانية أ- ١٤٣٢٤٤- ٢٠٠٠.

وعلى أي حال، فإنه يمكن تنفيذ عملية تحضير مواد أكاسيد متعددة المعـــادن (I) بأن يتم أولا انتاج مادة أكسيد متعدد المعادن `I والتي تختلف عن مادة الأكـــسيد المتعدد المعادن (I) فقط في أن d تساوي صفر.

وتلك المادة الاكسيدية متعددة المعادن `I، والتي يفـــضل أن تكـــون مجـــزأة تجزيئي دقيقة، يمكن أن تشرب بواسطة محاليل (على سبيل المثال: محاليل مائيـــة) من العناصر M3 (على سبيل المثال بالرش)، ثم تجفف (يفضل عند درجة حرارة أقل من او تساوي ١٠٠°م) ثم بعد ذلك تحمص كما وصف بالنسبة للاكاسيد متعدد المعادن الأولية (يفضل في تيار غاز خامل) - (هنا يفضل أن يتم التوزيع قبل التحلـــل فـــي الهواء). يفضل على وجه الخصوص استخدام محاليل نيتريت و/ او هاليد مائية من العناصر M^3 و/ أو استخدام محاليل مائية والتي فيها تكون العناصر M^3 موجـــودة في صورة متراكبة مع المركبات العضوية (على سبيل المثـــال: خـــلات أو اســـيتيل أسيتونات) وذلك لتحضير هذا المغاير.

والأكاسيد متعددة المعادن (I) التي يتم الحـــصول عليهـــا بهـــذا الاســـلوب الموصوف يمكن ان تستخدم كما هي [على سبيل المثال في صورة مسحوق او بعـــد تحويل المسحوق إلى حبيبات (وكثيرا ما يتم ذلك مع إضافة نسبة تتراوح من ٠,٥ إلى ٢% بالوزن من جرافيت مجزأ تجزيئي دقيق) ويتم بعد ذلك تحويله إلى رقاقـــات] أو

في صورة تركيبات مشكلة في قوالب للعملية الجديدة. والطبقة السفلية الحفزية يمكن أن تكون طبقة سفلية ثابتة، طبقة سفلية متحركة أو طبقة سفلية مائعة.

يمكن أن تتم عملية تشكيل القوالب، على سبيل المثال بالاستخدام على دعامة، وذلك كما وصف في البراءة الألمانية رقم ١٠١١٨٨١٤ أو البراءة PCT/EP/02/04073 أو البراءة الألمانية -أ- ١٠٠٥١٤١٩.

يفضل أن تكون الدعامات المستخدمة في الأكاسيد متعددة المعادن (I) تبعا لهذا الاختراع خاملة كيميائيا، أي أنها لا تشارك في عملية التأكسد الحفزي في الطور الغازي ولا تشارك في عملية الأمينة والتأكسد للهيدروكربونات (عملية تحويل البروبان و/ أو البروبين إلى حمض أكريليك)، ويتم تحفيز ذلك بواسطة الأكاسيد متعددة المعادن (I) التي تستخدم تبعا لهذا الاختراع.

وتبعا لهذا الاختراع، فإن المواد الملائمة على وجه الخصوص للاستخدام كدعامة تتضمن الومينا، سليكا، سليكات، مثل الصلصال، الكاولين، ستياتيت (يفضل تلك التي تحتوي على مركب قلوي منخفض الذوبان في الماء)، بومايس، سليكات الومنيوم وسليكات ماغنسيوم، كربيد سليكون، ثاني اكسيد زركونيوم وثاني أكسيد ثوريوم.

يمكن أن يكون سطح الدعامة ناعم او خشن. ويفضل ان يكون سطح الدعامة خشن حيث أن زيادة خشونة السطح ينتج عنه على وجه العموم التصاق أعلى للغلاف الموضوع والذي يكون عبارة عن المادة النشطة.

يكون مستوى خشونة السطح R_z للدعامة عن ٥ إلى ٢٠٠ ميكرون، وكثيرا ما يتراوح من ٢٠ إلى ١٠٠ ميكرون (ويتم تحديد ذلك تبعا لما هو مذكور في DIN4768، الورقة ١، باستخدام وحدة اختبار Hommel لمتغيرات السطح التي يتم قياسها DINISO من شركة Hommel Werke، المانيا).

وأيضا، فإن المادة الدعامية يمكن أن تكون مسامية أو غير مسامية. ويفضل أن تكون تلك المادة غير مسامية (يكون الحجم الكلي للمسام، على أساس حجم الدعامية أقل من او يساوي ١% بالحجم).

يكون سمك الأكسيد النشط الموجود في العوامل الحفازة المغلفة من ١٠ إلى ١٠٠٠ ميكرون وعلى أي حال، فقد يتراوح ايضا من ٥ إلى ٧٠٠ ميكرون، من ١٠٠ إلى ٦٠٠ ميكرون أو من ١٥٠ إلى ٤٠٠ ميكرون. والسمك المحتمل أيضا يتراوح من ١٠ إلى ٥٠٠ ميكرون، من ١٠٠ إلى ٥٠٠ ميكرون او من ١٥٠ إلى ٣٠٠ ميكرون.

كقاعدة، فإنه يمكن أن تأخذ الدعامة أي شكل هندسي ملائم في تلك العمليات الجديدة. وتكون الأبعاد الكبيرة كقاعدة من ١ إلى ١٠ مليمتر. وعلى أي حال، فإنه يفضل استخدام الكريات أو الأسطوانات، وعلى وجه الخصوص الأسطوانات المجفوفة كدعامات. والأقطار المفضلة لكريات التدعيم تتراوح من ١,٥ إلى ٤ مليمتر. وإذا تم استخدام الاسطوانات كدعامات، فإن أطوالها يفضل أن تتراوح من ٢ إلى ١٠ مليمتر، ويفضل أن تكون أقطارها الخارجية من ٤ إلى ١٠ مليمتر. وفي حالة الحلقات، فإن سمك الجدار يتراوح عادة من ١ إلى ٤ مليمتر. والدعامات الحلقية الملائمة تبعا لهذا الاختراع يمكن أيضا أن تكون بطول يتراوح من ٣ إلى ٦ مليمتر، وقطر خارجي من ٤ إلى ٨ مليمتر وسمك جدار يتراوح من ١ إلى ٢ مليمتر. وعلى أي حال، فإن الدعامة الحلقية يمكن أن تكون بأبعاد ٧ مليمتر × ٣ مليمتر × ٤ مليمتر أو ٥ مليمتر × ٣ مليمتر × ٢ مليمتر (قطر خارجي × طول × قطر داخلي).

يمكن تنفيذ عملية تحضير العوامل الحفازة المغلفة تبعا لهذا الاختراع بأبسط إسلوب بعمل تشكيل مسبق للاكاسيد التي بالصيغة (I) والتي تستخدم تبعا لهذا الاختراع، حيث يتم تحويلها إلى صورة مجزاءة تجزيئي دقيق ثم يتم استخدام تلك الأجزاء على سطح الدعامة بمساعدة مادة ربط سائلة. ولهذا الهدف، فإن سطح الدعامة يتم ترطيبه بأبسط أسلوب بواسطة مادة الربط السائلة ويتم تلامسه مع مادة اكسيد نشط مجزأءة تجزيئي دقيق بالصيغة (I) وذلك للحصول على طبقة من المادة النشطة تلتصق مع السطح المرطب. وأخيراً، يتم تجفيف الدعامة المغلفة. وبالطبع، فإنه يمكن تكرار تلك العملية بصفة دورية للحصول على سمك أكثر للطبقة. وفي تلك الحالة، فإن المادة التحتية المغلفة تصبح الدعامة الجديدة، إلى آخره.

بالطبع فإنه يتم ضبط دقة الأكسيد النشط حفزياً والذي بالصيغة (I) والذي يطبق على سطح الدعامة على حسب سمك الغلاف المرغوب. فمثلا، فإن المساحيق التي تشكل المادة النشطة والتي فيها تمر نسبة ٥٠% من العدد الكلي لجزيئات المسحوق تمر خلال غربال بمسام ١ إلى ٢٠ ميكرون وحيث ان نسبة الجزيئات التي يكون لها قطر أعلى من ٥٠ ميكرون تكون أقل من ١٠% هي نسبة ملائمة عندما يتراوح سمك الغلاف من ١٠٠ إلى ٥٠٠ ميكرون. وكقاعدة، فإنه نتيجة لعملية التحضير، فإن توزيع اكبر أبعاد جزيئات المسحوق يناظر جاويس. وكثيرا ما يكون توزيع حجم الجزيئات كما يلي:

D	١	١,٥	٢	٣	٤	٦	٨	١٢	١٦	٢٤	٣٢	٤٨	٦٤	٩٦	١٢٨
x	٨٠,٥	٧,٦٣	٦٧,١	٥٣,٤	٤١,٦	٣١,٧	١٣	١٣,١	١٠,٨	٧,٧	٤	٢,١	٢	صفر	صفر
y	١٩,٥	٢٣,٧	٣٢,٩	٤٦,٦	٥٨,٤	٦٨,٣	٧٧	٨٦,٩	٨٩,٢	٩٢,٣	٩٦	٩٧,٩	٩٨	١٠٠	١٠٠

في هذا الجدول:

D = قطر الجزيئي،

x = نسبة الجزيئات التي يكون قطرها أعلى من أو يساوي D،

y= نسبة الجزيئات التي يكون قطرها أقل من D.

ولكي يتم تنفيذ عملية التغليف الموصوفة على مستوى صناعي، فإنه يفضل على سبيل المثال باستخدام الطريقة الأساسية الموضحة في البراءة الألمانية -أ- ٢٩٠٩٦٧١ وتلك الموضحة في البراءة الألمانية -أ- ١٠٠٥١٤١٩ أي أن الدعامات التي تغلف يتم أخذها أساساً بحيث تكون منحنية (وتكون زاوية الانحناء كقاعدة أعلى من او تساوي صفر° وأقل من أو تساوي ٩° وعلى وجه العموم أعلى من أو تساوي ٣٠° وأقل من أو تساوي ٩٠°، وتكون زاوية الانحناء هي الزاوية بين المحور المركزي للوعاء الدوار والمحور الأفقي) على الوعاء الدوار (على سبيل المثال القدر الدوار أو اسطوانة التغليف). والوعاء الدوار يمكن أن يرفع الدعامات، على سبيل المثال الدعامات الكروية أو الاسطوانة، أسفل جهازي أخذ القياس المنظمين بحيث يبعدا عن بعضهما مسافة معينة. يناظر الجهاز الأول منهما لفتحة (على سبيل المثال فتحة رش تعمل بالدواء المضغوط)، وبواسطة تلك الفتحة فإن الدعامات التي تدور في القدر الدوار ترش بواسطة مادة الربط السائلة وتعمل على الترطيب بأسلوب محدود. وجهاز أخذ القياس الثاني يكون خارج مخروط الرش للرابط السائل الذي يرش في ويعمل على تغذية المادة النشطة الأكسيدية المجزأة تجزيئي دقيق (على سبيل المثال عن طريق قناة اهتزاز أو مسمار مسحوق). والدعامات الأسطوانية المرطبة بأسلوب محدودة تعمل على امتصاص المادة النشطة التي تكون في صورة مسحوق وبسبب حركة الدوران، فإنه يحدث تضاغط على السطح الخارجي للدعامة ويكون هذا الضغط اسطواني أو كروي، وذلك للحصول على غلاف لاصق.

وإذا كانت هناك حاجة، فإن الدعامة التي يتم الإمداد بها تمر مرة أخرى خلال فتحة الرش في الدورة التالية، ثم ترطب بأسلوب محدود وذلك لكي تأخذ طبقة أخرى من المادة النشطة الأكسيدية المجزأة تجزيئي في خلال الحركة التالية، إلى آخره (التجفيف في المنتصف ليس ضروري). يتم أيضا تغذية المادة النشطة الأكسيدية والمادة الرابطة السائلة كقاعدة باستمرار وفي نفس الوقت.

يمكن إزالة مادة الربط السائلة بعد إتمام عملية التغليف، وذلك على سبيل المثال، بواسطة الغازات الساخنة، مثل النيتروجين، أو الهواء. ومن الجدير بالملاحظة

أن عملية التغليف الموصوفة ينتجه عنها التصاق تام ومرضي للطبقات المتتالية مع بعضهما البعض بالإضافة إلى الغلاف القاعدي مع سطح الدعامة.

ما يهم في عملية التغليف السابقة الذكر هو أن عملية ترطيب سطح الدعامة المراد تغليفه تنفذ بأسلوب محدود. باختصار، فإن ذلك يعني أن سطح الدعامة يرطب بالطريقة التي بها يتم امتزاز السائل على هذا السطح ولكن لا يشاهد أي طور سائل على سطح الدعامة. وإذا كان سطح الدعامة رطب جدا، فإن الأكسيد النشط المجزأ تجزيئي دقيق يتجمع لتكوين تجمعات بدلا عن الاستخدام على السطح. والمعلومات التفصيلية في هذا السياق موجودة في البراءة الألمانية رقم أ- ٢٩٠٩٦٧١ والبراءة الألمانية رقم أ- ١٠٠٥١٤١٩.

يمكن تنفيذ عملية الإزالة النهائية السابقة الذكر للمادة الرابطة السائلة بأسلوب محدود، حيث يتم ذلك بالتبخير و/ أو التسامي وبأبسط أسلوب، فإن ذلك يمكن أن يتم بواسطة الغازات الساخنة عند درجة حرارة مناظرة (والتي تتراوح من ٥٠ إلى ٣٠٠°م، وكثيرا ما تكون ١٥٠°م). وعلى أي حال، فإنه من الممكن أن يتم تنفيذ عملية تجفيف مسبقة بواسطة تأثير الغازات الساخنة. وبعد ذلك يمكن أن تتم عملية التجفيف النهائية على سبيل المثال في فرن تجفيف من أي نوع من الأنواع المعروفة (على سبيل المثال: المجفف المحتوي على سير) او في مفاعل. يجب ألا تتعدى درجة الحرارة المستخدمة درجة حرارة التحميص المستخدمة في تحضير المادة النشطة الأكسيدية. بالطبع، فإن عملية التجفيف يمكن أيضا ان تنفذ في فرن تجفيف.

وبصرف النظر عن نوع والشكل الهندسي للدعامة، فإنه يمكن استخدام ما يلي كمركبات ربط في عمليات التغليف: الماء، كحولات أحادية الهيدروكسيل، مثل إيثانول، ميثانول، بروبانول وبيوتانول، كحولات عديدة الهيدروكسيل، مثل اثيلين جليكول، ١، ٤- بيوتادايين، ١، ٦- هكسان دايول، أو جلسرول، أحماض كربوكسيلية أحادية القاعدية أو عديدة القاعدية، مثل حمض بروبيونيك، حمض اوكسالك، حمض مالونيك، حمض جلوتاريك، او حمض مالئيك، كحولات أمينية، مثل إيثانولامين او ثاني إيثانولامين، واميدات عضوية أحادية المجموعة الوظيفية او متعددة المجموعات الوظيفية، مثل فورماميد. ومواد الربط المفضلة الأخرى تتضمن محاليل تحتوي على

نسبة تتراوح من ٢٠% إلى ٩٠% بالوزن ماء ومن ١٠ إلى ٨٠% بالوزن من مركب عضوي والذي يكون قابل للذوبان في الماء والذي تكون درجة غليانه أو درجة حرارة التسامي له عند الضغط الجوي (١ ضغط جوي) أعلى من ١٠٠°م، ويفضل أعلى من ١٥٠°م. ويفضل أن يتم اختيار المركب العضوي من مركبات الربط العضوية السابقة الذكرية. وتكون نسبة الجزء العضوي من محاليل الرابط المائية السابقة الذكر من ١٠ إلى ٥٠، ويفضل على وجه الخصوص من ٢٠ إلى ٣٠% بالوزن. والمكونات العضوية الممكنة الأخرى تتضمن من السكريات الأحادية والسكريات المتعددة مثل جلوكوز، فركتوز، سكروز، او لاكتوز، ومركبات بولي اثيلين أكاسيد وبولي أكريلات.

وهناك حقيقة هامة وهي أن تحضير العوامل الحفازة المغلفة الملائمة تبعا لهذا الاختراع يمكن أن تتم بطرق أخرى غير استخدام الأكاسيد النشطة التي تم تحضيرها والمطحونة طحنا دقيقا، والتي تكون بالصيغة (I) إلى سطح الدعامة المرطب.

وبدلا من ذلك، استخدام مادة الأكسيد النشطة، فإنه يمكن أيضا وضع المادة الأولية المجزأة تجزيئي دقيق على سطح الدعامة المرطب (باستخدام نفس طريقة التغليف ونفس الرابط) ويمكن أن يتم تنفيذ عملية التكلس بعد تجفيف الدعامة المغلفة (من الممكن أيضا بالنسبة للدعامات أن تتشرب بواسطة محلول أولي، ثم بعد ذلك تجفف وتحمص. وإذا كان هناك حاجة، فإن الأطوار الأخرى غير الطور i يمكن أن تغسل.

والمادة الأولية المجزاءة تجزيئي دقيق الملائمة من هذا النوع هي تلك المادة التي يمكن الحصول عليها بأن يتم أولا إعداد خليط جاف يفضل أن يكون مجزأ تجزيئي دقيق من مصادر عنصرية من الاكسيد النشط المرغوب الذي بالصيغة (I) (على سبيل المثال بأن يتم التجفيف بالرش للمعلق او المحلول المائي للمصدر) وبعد ذلك يتم إدخال هذا الخليط الجاف المجزأ تجزيئي دقيق (إذا كانت هناك حاجة تكوين حبيبات بإضافة نسبة تتراوح من ٠,٥ إلى ٢% بالوزن من جرافيت مجزأ تجزيئي دقيق) في عملية معالجة حرارية عند درجة حرارة تتراوح من ١٥٠ إلى ٣٥٠°م، ويفضل من ٢٥٠ إلى ٣٥٠°م تحت جو تأكسد (يحتوي على أكسجين) (على سبيل

المثال: تحت الهواء) وذلك لعدة ساعات وبعد ذلك يتم إدخال الخليط الجاف المذكور في عملية طحن، وبعد تغليف الدعامات بواسطة المادة الأولية، يتم بعد ذلك عملية التحميص، ويفضل أن تتم ذلك تحت جو من الغاز الخامل (وأنواع الأجواء الأخرى تكون أيضا ملائمة) عند درجة حرارة تتراوح من ٣٦٠ إلى ٧٠٠°م أو من ٤٠٠ إلى ٦٥٠°م أو من ٤٠٠ إلى ٦٠٠°م.

بالطبع، فإن تشكيل الأكاسيد متعددة المعادن (I) والتي يمكن أن تستخدم تبعا لهذا الاختراع يمكن أن تتم بالبثق و/ أو تكوين حبيبات من كل من مادة أكسيد متعددة المعادن مجزأة تجزيئي دقيق (I) ومادة أولية مجزأة تجزيئي دقيق من أكسيد متعدد المعادن (I) (وإذا كانت هناك حاجة، يتم غسل الأطوار الأخرى غير الطور i في النهاية).

والتركيبات الهندسية الملائمة تتضمن كريات، اسطوانات صلبة واسطوانات مجوفة (حلقات). واكبر الأبعاد الهندسية تتراوح كقاعدة من ١ إلى ١٠ مليمتر. وفي حالة الاسطوانات، فإنه يفضل أن تتراوح أبعادها من ٢ إلى ١٠ مليمتر ويفضل أن تكون أقطارها الخارجة من ٤ إلى ١٠ مليمتر. وفي حالة الحلقات، فإن سمك الجدار يتراوح عادة من ١ إلى ٤ مليمتر. والعوامل الحفازة الغير مدعمة الحلقية الملائمة تبعا لهذا الاختراع يمكن أيضا أن تكون بأطوال تتراوح من ٣ إلى ٦ مليمتر، وبأقطار خارجية تتراوح من ٤ إلى ٨ مليمتر، وبسمك جدار يتراوح من ١ إلى ٢ مليمتر. وعلى أي حال، فإن الحلقات الحفازة الغير مدعمة يمكن أن يكون لها أبعاد ٧ مليمتر × ٣ مليمتر × ٤ مليمتر أو ٥ مليمتر× ٣ مليمتر × ٢ مليمتر (قطر خارجي × طول × قطر داخلي).

والتركيبات الهندسية الملائمة للاكاسيد متعددة المعادن (I) والتي تستخدم في الطريقة الجديدة تكون كل تلك المذكورة في البراءة الألمانية – أ- ١٠١٠٦٩٥.

وكما سبق أن ذكر، فإن المهم تبعا لهذا الاختراع أن تكون الاكاسيد متعددة المعادن (I) المستخدمة تبعا لهذا الاختراع بنسق حيود للأشعة السينية (في هذا الاختراع، فإن ذلك يكون دائما على أساس الإشعاع Cu-Kα) عند قيم انعكاس h، i

و k والتي تكون قممها عند زوايا الحيـود (2θ). ٢٢,٢ + °٠,٥ (h) ٢٧,٣+ °٠,٤ (i) و ٢٨,٢+°٠,٤ (k)،

انعكاس h وهو الذي يكون له أقصى درجة كثافة في داخل نسق حيود الأشعة السينية وبقيمة FWHH لا تتعدى ٥٠,٥،

٥ كثافة P_i للانعكاس i وكثافة P_k للانعكاس k بحيث تحقق العلاقة $R \geq$ ٠,٦٥ $\geq$ ٠,٨٥، حيث R عبارة عن نسبة الكثافة المعرفة بالصيغة:

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

و

قيمة FWHH للانعكاس i والانعكاس k تكون في كل حالـة أقـل مـن او ١٠ تساوي ١ درجة.

وفي نفس الوقت، فإن نسق حيود الأشعة السينية يجب ألا يكون له انعكاس في موقع القيمة θ٢ = ٥٠ + °٠,٣.

وكما سبق أن ذكر، فإن تعريف كثافة الانعكاس في نسق حيود الأشعة السينية يكون في هذا الاختراع على أساس التعريف المـذكور فـي البـراءة الألمانيـة –أ- ١٥ ١٩٨٣٥٢٤٧ والمذكور في البراءة الألمانية ١٠٠٥١٤١٩ والبـراءة الألمانيـة –أ- ١٠٠٤٦٦٧٢.

ويعني ذلك أنه إذا كانت A^1 عبارة عن قيمة الانعكاس ١، وفي خـط نـسق حيود الأشعة السينية، عندما يشاهد على طول محور الكثافة العمودي على المحور ٢ θ، فإن B^1 تكون هي أقرب قيمة دنيا (والقيم الدنيا التي يكون لها أكتاف لا توضع في ٢٠ الاعتبار) الى يسار القمة A^1 وبأسلوب مناظر، فإن B^2، تكون أقرب قيمة دنيا مـن يمين القمة A^1 وتكون C^1 عبارة عن النقطة التي عندها يتم رسم خط مستقيم من القمة A^1 عمودي على محور ٢ θ ويقطع خط مستقيم يربط النقطتين B^1 و B^2 وبعد ذلك فإن كثافة الانعكاس ١ تكون عبارة عن طول قطاع الخط المستقيم A^1C^1 والذي يمتد من القمة A^1 الى النقطة C^1. وأدني قيمة تعبير تعني النقطة التي عندها يكون الممال ٢٥ للمماس على المنحني في المنطقة القاعدية للانعكاس ١ يتغير من القيمة السالبة الـى

القيمة الموجبة، أو النقطة التي عندها يميل الممال الى الصفر، يتم استخدام إحداثيات المنحني ٢ ثيتا وكثافة المنحني لتحديد الميل.

في هذا الاختراع، فإن FWHH بأسلوب مناظر تكون عبارة عن طول القاطع الناتج بين نقطتين القطع H^1 و H^2 إذا تم رسم خط موازي للمحور ٢ θ في منتصف القاطع A^1C^1، حيث أن H^1 و H^2 في كل حالة عبارة عن النقطة الأولي لقطع هذا الخط الموازي مع الخط السابق الذكر لنسق حيود الأشعة السينية على يسار ويمين A^1.

هناك طريقة مثالية لتحديد FWHH ويتم أيضاً توضيح الكثافة في الشكل ٦ من البراءة الألمانية أ – ١٠٠٤٦٦٧٢.

يمكن بالطبع استخدام مواد الأكاسيد متعددة المعادن (I) تبعاً لهذا الاختراع كمادة نشطة حفزياً في صورة مخففة وتكون مجزأة تجزيئي دقيق، على سبيل المثال: مواد غروانية، مثل السليكا، ثاني أكسيد التيتانيوم، الومينا، أكسيد زركونيوم أو أكسيد نيوبيوم.

يمكن أن تصل نسبة التخفيف حتى ٩ (مخفف) : ١ (مادة نشطة) أي أن نسبة كتلة التخفيف يمكن أن تكون، على سبيل المثال ٦ (تخفيف : ١ (مادة نشطة) و ٣ (مخفف) : ١ (مادة نشطة). يمكن أن يتم استخدام المخفف قبل و/أو بعد التحميص، وكقاعدة فإنه يمكن أن يستخدم حتى قبل التجفيف.

وإذا تمت عملية الاتحاد قبل التجفيف أو قبل التحميض، فإنه يجب أن يتم اختيار المخفف بحيث يتم الحفاظ عليه في الوسط المائع (وأثناء التحميض وتلك هي الحالة كقاعدة، على سبيل المثال مع الأكاسيد التي يتم تحميضها عند درجات حرارة مرتفعة نسبياً appropriately-high temperatures.

تكون الأكاسيد متعددة المعادن الجديدة novel multimetal oxide materials (I) ملائمة كما هي أو في صورة مخففة diluted form كما سبق أن وصف، في صورة مواد نشطة في عمليات التأكسد الجزئي في الطور الغازي والمحفزة تحفيز مخلط (بما يتضمن عمليات إزالة الهيدروجين بالتأكسد oxydehydrogenations) و/أو التفاعل مع الأمونيا والتأكسد للهيدروكربونات

المـــشبعة و/أو الغيـــر مـــشبعة ammoxidations of saturated and/or unsaturated hydrocarbons.

وتلك الهيدروكربونات المـــشبعة و/أو الغيـــر مـــشبعة saturated and/or unsaturated hydrocarbons تكون على وجه الخصوص إيثان ethane، إثيلـــين ethylene، بروبان propane، بروبيلين propylene، بيوتان عـــادي n-butane، أيزوبيوتان isobutane وأيزوبيوتين isobutene. والمنتجات المرغوبة تتضمن على وجه الخصوص أكرولين acrolein، حمض أكريليـــك acrylic acid، ميثـــأكرولين methacrolein، حمـــض ميثأكريليـــك methacrylic acid، أكريلونيتريـــل acrylonitrile وميثأكريلونيتريل methacrylonitrile. وتلـــك المركبـــات تكـــون ملائمة أيضاً في عمليات التأكسد الجزئي في الطور الغازي والمحفزة تحفيز مخلـــط و/أو في عمليات الأمينة والاختزال heterogeneously catalyzed partial gas-phase oxidation and/or ammoxidation لمركبات مثل أكرولين وميثأكرولين acrolein and methacrolein.

وعلى أي حال، فإن إثيلين ethylene، بروبيلين propylene وحمض خليك acetic acid يمكن أيضاً أن تكون منتجات مرغوبة desired products.

في هذا الاختراع، فإن التأكسد الكلي للهيدروكربون complete oxidation of the hydrocarbon يعني أن كل ذرات الكربون الموجودة فـــي الهيـــدروكربون hydrocarbon تتحول الى أكاسيد الكربون oxides of carbon (أول وثاني أكسيد الكربون) (CO, CO_2).

وكل تفاعلات الكربون الأخرى غير تلك التفاعلات مع الأكسجين الجزيئـــي molecular oxygen تسمي هنا التأكسد الجزئي. وعند التفاعل مع الأمونيا بالإضافة الى الأكسجين فإن ذلك يسمي الأمينة والتأكسد partial ammoxidation.

ومركبات الأكاسيد متعددة المعـــادن الجديـــدة novel multimetal oxide materials (I) المذكورة في هذا الاختراع تكون ملائمـــة كمـــواد نـــشطة حفزيـــاً catalytic active materials لتحويـــل conversion البروبـــان propane الـــى أكرولين acrolein و/أو حمض أكريليك acrylic acid وتحويل البروبان propane

الى حمض أكريليك acrylic acid و/أو أكريلو نيتريل acrylonitrile، وتحويل البروبيلين propylene الى أكرولين acrolein و/أو حمض أكريليك acrylic acid، وتحويل البروبيلين propylene الى أكريلونيتريل acrylonitrile، وتحويل أيزوبيوتان isobutane الى ميثأكرولين methacrolein و/أو حمض ميثأكريليك methacrylic acid، وتحويل أيزوبيوتان isobutane الى حمض ميثأكريليك methacrylic acid و/أو ميثأكريلو نيتريل methacrylonitrile، وتحويل الإيثان ethane الى إثيلين ethylene، وتحويل الإيثان ethane الى حمض خليك acetic acid وتحويل الإثيلين ethylene الى حمض خليك acetic acid.

وعمليات التأكسد الجزئي partial oxidations و/أو الأمينة والتأكسد ammoxidations (باختيار محتوي الأمونيا في خليط غاز التفاعل، للتحكم فيه بأسلوب معروف بذاته، فإنه يمكن تصميم التفاعل بحيث يكون مجرد تأكسد جزئي أو مجرد أمينة وتأكسد جزئي partial ammoxidation أو التفاعلين مع بعضهما، راجع على سبيل المثال : البراءة الدولية ٩٨/٢٢٤٢١) هي عمليات معروفة بذاتها في المحالىل الصلبة في الطور i والطور k من الاختراعات السابقة ويمكن أن يتم تنفيذ ذلك بإسلوب مناظر تماماً.

إذا كان الهيدروكربون المستخدم عبارة عن بروبان خام أو بروبيلين خام، فإنه يفضل أن يكون له التركيب الموصوف في البراءة الألمانية أ - ١٠٢٤٦١١٩ أو البراءة الألمانية -أ- ١٠١١٨٨١٤ أو البراءة PCT / EP / 02 / 04073. وتلك الطريقة أيضاً يفضل أن تكون كما هي موصوفة في تلك البراءات.

يمكن أن يتم تنفيذ عملية التأكسد الجزئي للبروبان الى حمض أكريليك باستخدام عوامل حفازة تتضمن أكسيد متعدد المعادن catalysts comprising multimetal oxide (I) كمادة نشطة active material، على سبيل المثال كما وصف في البراءة الأوربية -أ- ٦٠٨٨٣٨، البراءة الدولية ٠٠٢٩١٠٦، البراءة اليابانية -أ- ٣٦٣١١ - ١٠، والبراءة الأوربية -أ- ١١٩٢٩٨٧.

يمكن على سبيل المثال استخدام الهواء، هواء غني بالأكسجين أو هواء به كمية أقل من الأكسجين أو الأكسجين النقي كمصدر للأكسجين الجزيئي molecular oxygen المطلوب.

وتلك الطريقة تكون مفضلة عندما لا يحتوي الغاز الداخل في التفاعل على غاز نبيل noble gas، ولا يحتوي على هيليوم helium على وجه الخصوص، كحفاز مخفف خامل inert diluent gas. وإلا، فإن خليط البدء reaction gas starting mixture يمكن أن يتضمن غازات مخففة خاملة inert diluent gases، على سبيل المثال : نيتروجين N_2، أول أكسيد الكربون CO، وثاني أكسيد الكربون CO_2، بالإضافة الى البروبان propane والأكسجين الجزيئي molecular oxygen. ويفضل استخدام بخار الماء كمكون لخليط غاز التفاعل reaction gas mixture تبعاً لهذا الاختراع.

ويعني ذلك أن خليط البدء لغاز التفاعل الذي يجب أن تحمل عليه المادة النشطة وهي عبارة عن الأكسيد متعدد المعادن يجب أن يكون عند درجات حرارة تفاعل تتراوح على سبيل المثال من ٢٠٠ الى ٥٥٠°م أو من ٢٣٠ الى ٤٨٠°م أو من ٣٠٠ الى ٤٤٠°م وعند ضغط يتراوح من ١ الى ١٠ بار أو من ٢ الى ٥ بار ويجب أن يكون بالتركيب التالى:

من ١ الى ١٥، ويفضل من ١ الى ٧% من الحجم بروبان.

من ٤٤ الى ٩٩% بالحجم هواء و

من صفر الى ٥٥% بالحجم بخار ماء.

ويفضل مخاليط البدء التي تحتوي على بخار ماء.

والتركيبات الممكنة الأخرى لخليط البدء لغاز التفاعل تتضمن:

من ٧٠ الى ٩٥% بالحجم بروبان،

من ٥ الى ٣٠% بالحجم أكسجين جزيئي و

من صفر الى ٢٥% بالحجم بخار.

وفي تلك الطريقة، يتم بالطبع الحصول على خليط غاز منتج لا يحتوي على حمض أكريليك acrylic acid. وبالإضافة الى البروبان الغير متحول، فإن خليط

الغاز المنتج يحتوي على نواتج ثانوية، مثل بروبان propene، أكرولين acrolein، ثاني أكسيد الكربون، أول أكسيد الكربون، ماء H_2O، حمض خليك acetic acid، حمض بروبيونيك propionic acid، الى أخره، ومن هذا الخليط يجب فصل حمض أكريليك acrylic acid.

ويمكن أن يتم تنفيذ ذلك بالإسلوب المعروف في عمليات التأكسد في الطور الغازي المحفز تحفيز مخلط في الطور الغازي لتحويل البروبين heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation of propene الى حمض أكريليك acrylic acid.

ويعني ذلك أن حمض الأكريليك الموجود يمكن أن يؤخذ من خليط الغاز المنتج بالامتصاص مع الماء absorption with water أو بالامتصاص على مذيب عضوي طارد للماء خامل عالى الغليان absorption with a high-boiling inert hydrophobic organic solvent (على سبيل المثال خليط من ثاني فنيل إثير mixture of biphenyl ether وثاني فنيل biphenyl) ويمكن أن يحتوي الخليط أيضاً على إضافات مثل ثاني مثيل فثالات dimethyl phthalate). وبعد ذلك يمكن العمل على الخليط الناتج من مادة الامتصاص وحمض أكريليك absorbent and acrylic acid بالتكرير rectification، الاستخلاص extraction و/أو التبلر crystallization بإسلوب معروف بذاته للحصول على حمض أكريليك نقي pure acrylic acid. وبدلاً من ذلك، فإن الفصل القاعدي basic isolation لحمض أكريليك acrylic acid من خليط الغاز المنتج product gas mixture يمكن أن يتم بالتكاثف بالتجزيئي fractional condensation، كما وصف على سبيل المثال في البراءة الألمانية -أ- ١٩٩٢٤٥٣٢.

يمكن بعد ذلك تنقية ناتج تكاثف حمض أكريليك المائي aqueous acrylic acid الناتج وذلك على سبيل المثال بالتبلر بالتجزيئي fractional crystallization (على سبيل المثال بالتبلر بالتعليق suspension crystallization و/أو بالتبلر الطبقي layer crystallization).

والخليط الغازي المتبقي residual gas mixture remaining في عملية الفصل القاعدي basic isolation حمض أكريليك acrylic acid يحتوي على وجه الخصوص على بروبان غير متحول unconverted propane، والذي يفضل أن يعاد تدويره recycled الى عملية التأكسد في الطور الغازي gas-phase oxidation مرة أخري. ولهذا الهدف، فإنه يمكن فصل هذا البروبان جزئياً أو بالكامل partly or completely separated من خليط الغاز المتبقي residual gas mixture، وذلك على سبيل المثال بواسطة التكرير بالتجزيئي fractional rectification عند قيم ضغط أعلى من الضغط الجوي super atmospheric pressure ، وبعد ذلك يعاد التدوير recycled الى عملية التأكسد في الطور الغازي gas-phase oxidation. وعلى أي حال، فإنه من الأفضل أن يتم تلامس الغاز المتبقي residual gas is brought into contact في جهاز استخلاص extraction apparatus، مع مذيب عضوي طارد للماء hydrophobic organic solvent والذي يفضل أن يكون له القدرة على امتصاص البروبان absorbing the propane (وذلك على سبيل المثال بإمرار المذيب passing said solvent المذكور خلال هذا الغاز).

وبعد ذلك بواسطة المج subsequent desorption و/أو التجريد بالهواء stripping with air، فإنه يمكن تحرير البروبان absorbed propane مرة أخرى ويمكن أن يعاد تدويره recycled الى العملية الجديدة novel process. وبتلك الطريقة، فإنه يمكن أن تتم عملية التحويل بالكامل للبروبان total propane conversions وهي الطريقة المفضلة من الناحية الاقتصادية economical. وكما هو الحال في عمليات الفصل separation processes التالية، فإن البروبين المتكون كمنتج ثانوي لا يفصل، أو لا يفصل بالكامل من البروبان ويعاد تدويرهما معاً. ويطبق ذلك أيضاً في حالة الهيدروكربونات المتجانسة المشبعة والأوليفينية homologous saturated and olefinic hydrocarbons. وعلى وجه الخصوص، فإن ذلك يطبق على وجه العموم على عمليات التأكسد الجزئي novel heterogeneously catalyzed partial oxidations و/أو عمليات الأمينة

والتأكسد المحفزة تحفيز مخلط للهيدروكربونات المشبعة ammoxidations of saturated hydrocarbons.

هناك أيضاً مظهر مفضل وهو أن الأكاسيد متعددة المعادن الجديدة novel multimetal oxide materials يكون لها القدرة capable أيضاً على التحفيز المخلط لعملية التأكسد الجزئي heterogeneously catalyzing the partial oxidation و/أو الأمينة والتأكسد للهيدروكربون الأوليفيني ammoxidation of the homologous olefinic hydrocarbon الى نفس المنتج المرغوب.

وعلى ذلك، فإنه يمكن استخدام الأكاسيد متعدد المعادن الجديدة novel multimetal oxide materials (I) كمواد نشطة active materials لتحضير حمض أكريليك acrylic acid عن طريق التأكسد الجزئي في الطور الغازي والمحفز تحفيز مخلط للبروبان heterogeneously catalyzed partial gas-phase oxidation of propene بواسطة الأكسجين الجزئي molecular oxygen، كما وصف في البراءة الأوربية -أ- ١٠١١٨٨١٤ أو البراءة PCT/EP/02/04073 أو البراءة اليابانية -أ- ٥٣٤٤٨ - ٧.

ويعني ذلك أن منطقة تفاعل واحدة single reaction zone أ تكفي sufficient لتنفيذ العملية الجديدة carrying out the novel process. وتكون عوامل الحفز التي تتضمن الأكسيد متعدد المعادن (I) موجودة كمواد نشطة حفزياً في منطقة التفاعل تلك.

ويعتبر ذلك غير مألوف حيث أن عمليات التأكسد في الطور الغازي والتي تحفز تحفيز مخلط لتأكسد البروبين الى حمض أكريليك يتم في خطوتين منفصلتين. حيث في الخطوة الأولي، يتم تأكسد البروبين الى أكرولين وفي الخطوة الثانية، يتم تأكسد الأكرولين المتكون في الخطوة الأولي عادةً الى حمض أكريليك.

وعلى ذلك فإن الطرق التقليدية لإتمام عمليات التأكسد بالتحفيز المخلط في الطور الغازي للبروبين الى حمض أكريليك يتم فيها استخدام نوع معين من العوامل الحفازة مجهز لإتمام خطوة التأكسد لكل خطوة من خطوتي التأكسد السابقة الذكر.

ويعني ذلك أن الطرق التقليدية لإتمام عمليات التأكسد في الطور الغازي بحيث يكون تأكسد مخلط وذلك لتأكسد البروبين الى حمض أكريليك تعمل بواسطة منطقتي تفاعل على عكس الطريقة الجديدة.

وفي الطريقة الجديدة للتأكسد الجزئي للبروبين في منطقة التفاعل أ، فإنه من الممكن أيضاً أن يكون هناك عامل حفاز واحد فقط أو أكثر من عامل حفاز يحتوي على الأكسيد متعدد المعادن (I). وبالطبع، فإن العوامل الحفازة التي تستخدم تبعاً لهذا الاختراع يمكن أن تخفف بواسطة مادة خاملة وينصح بذلك في هذا الاختراع. وتلك المادة الخاملة تعمل أيضاً كمادة تدعيم.

في العملية الجديدة للتأكسد الجزئي للبروبين، فإنه يتم استخدام وسط تسخين ذات درجة حرارة تسخين واحدة، أو يمكن تغيير درجة حرارة التسخين خلال منطقة التفاعل أ، ووسط التسخين المذكور يستخدم في تسخين منطقة التفاعل أ. والتغير في الحرارة يمكن أن يكون زيادة أو نقصان.

إذا تم تنفيذ عملية التأكسد الجزئي للبروبان في صورة تأكسد في طبقة سفلية ثابتة، فإن الطريقة تتم في مفاعل عبارة عن حزمة من أنابيب حيث يتم تحميل تلك الأنابيب بالعامل الحفاز. وعادة ما يتم إمرار سائل والذي يكون عبارة عن حمام ملح، كوسط تسخين حول أنابيب العامل الحفاز.

وعلى ذلك يمكن عمل مجموعة من المناطق الحرارية خلال طول منطقة التفاعل أ بإسلوب بسيط وذلك بإمرار أكثر من حمام ملح حول الأنابيب الحفازة، قطاع وراء قطاع خلال كامل طول الأنابيب الحفازة.

وفوق المفاعل، يتم إمرار خليط غاز التفاعل في أنابيب العامل الحفاز إما في اتجاه أو عكس اتجاه حمام الملح. وحمام الملح نفسه يمكن أن يعطي تدفق نقي موازي بالنسبة للأنابيب الحفازة وعلى أي حال، فإنه يمكن عمل تدفق مستعرض فوق التدفق الموازي. وعلى وجه العموم، فإن حمام الملح يمكن أيضاً أن يعطي تدفق ملتوي حول الأنابيب الحفازة، وهذا التدفق والذي يكون فوق المفاعل، يكون في نفس اتجاه أو عكس اتجاه خليط غاز التفاعل.

في الطريقة الجديدة للتأكسد الجزئي للبروبين، فإن درجة حرارة التفاعل يمكن أن تتراوح من ٢٠٠ الى ٥٠٠°م خلال كامل طول منطقة التفاعل أ. وعادةً ما تتراوح درجة الحرارة من ٢٥٠ الى ٤٥٠°م ويفضل أن تتراوح درجة حرارة التفاعل من ٣٣٠ الى ٤٢٠°م، ويفضل على وجه الخصوص من ٣٥٠ الى ٤٠٠°م.

في الطريقة الجديدة للتأكسد الجزئي للبروبين، فإن ضغط التشغيل يمكن أن يكون ١ بار، أقل من ١ بار أو أعلى من ١ بار. وتبعاً لهذا الاختراع، فإن ضغوط التشغيل المثالية تتراوح من ١,٥ الى ١٠ بار، وكثيراً ما تتراوح من ١,٥ الى ٥ بار.

والبروبين المستخدم في الطريقة الجديدة للتأكسد الجزئي للبروبين ليس من الضروري أن يكون عالى النقاء.

وكما سبق أن ذكر وفيما يخص الطرق ذات المرحلة الواحدة أو الطرق ذات المرحلتين في عمليات التأكسد في الطور الغازي المحفزة تحفيز مخلط للبروبان الى أكرولين و/أو حمض أكريليك على وجه العموم، فإن البروبين (والذي يسمي أيضاً البروبين الخام)، والذي يكون بالخصائص التالية يمكن أن يستخدم بالكامل بدون مشاكل في تلك الطريقة:

(أ) البروبيلين المستخدم في البوليمر Polymer grade propylene:

≤ ٩٩,٦% بالوزن	بروبين Propene
≤ ٠,٤% بالوزن	بروبان Propane
≤ ٣٠٠ جزء في المليون بالوزن	إيثان Ethane و/أو ميثان methane،
≤ ٥ جزء في المليون بالوزن	هيدروكربونات Hydrocarbons تحتوي على ٤ ذرات كربون،
≤ ١ جزء في المليون بالوزن	أسيتيلين Acetylene ،
≤ ٧ أجزاء في المليون بالوزن	إثيلين Ethylene ،
≤ ٥ أجزاء في المليون بالوزن	ماء Water ،
≤ ٢ جزء في المليون بالوزن	أكسجين O_2،
≤ ٢ جزء في المليون بالوزن	مركبات تحتوي على كبريت (يتم حسابها ككبريت Sulfur)،
≤ ١ جزء في المليون بالوزن	مركبات تحتوي على كلور (والتي يتم حسابها ككلور Chlorine)،
≤ ٥ أجزاء في المليون بالوزن	ثاني أكسيد الكربون CO_2،
≤ ٥ أجزاء في المليون بالوزن	أول أكسيد الكربون CO،
≤ ١٠ أجزاء في المليون بالوزن	بروبان حلقي Cyclopropane ،
≤ ٥ أجزاء في المليون بالوزن	بروبادايين Propadiene و/أو بروباين propyne ،
≤ ١٠ أجزاء في المليون بالوزن	هيدروكربونات Hydrocarbons تحتوي على ٥ ذرات كربون فأعلى و
≤ ١٠ أجزاء في المليون بالوزن	مركبات تحتوي على كربونيل Carbonyl (والتي يتم حسابها في صورة $Ni(CO)_4$).

(ب) بروبلين يستخدم في التفاعلات الكيميائية

≤ ٩٤% بالوزن	بروبين Propene
≤ ٦% بالوزن	بروبان Propane
≤ ٠,٢% بالوزن	إيثان Ethane و/أو ميثان methane،
≤ ٥ أجزاء في المليون بالوزن	إثيلين Ethylene ،
≤ ١ جزء في المليون بالوزن	أسيتيلين Acetylene ،
≤ ٢٠ جزء في المليون بالوزن	بروبـــادايين Propadiene و/أو بروبـــاين propyne ،
≤ ١٠٠ جزء في المليون بالوزن	بروبان حلقي Cyclopropane ،
≤ ٥٠ جزء في المليون بالوزن	بيوتين Butene،
≤ ٥٠ جزء في المليون بالوزن	بيوتادايين Butadiene ،
≤ ٢٠٠ جزء في المليون بالوزن	هيدروكربونات Hydrocarbons تحتوي على ٤ ذرات كربون،
≤ ١٠ أجزاء في المليون بالوزن	هيدروكربونات Hydrocarbons تحتوي على ٥ ذرات كربون فأعلى و
≤ ٢ جزء في المليون بالوزن	مركبات تحتوي على كبريت (والتي يتم حسابها ككبريت Sulfur)،
≤ ٠,١ جزء في المليون بالوزن	كبريتيدات (والتي يتم حسابها في صورة كبريتيد هيدروجين H_2S)،
≤ ١ جزء في المليون بالوزن	مركبات تحتوي على كلور (والتي يتم حسابها ككلور)،
≤ ٠,١ جزء في المليون بالوزن	كلوريدات Chlorides (يتم حسابها كأيون كلور chlorine) و
≤ ٣٠ جزء في المليون بالوزن	ماء Water،

بالطبع، فإن كل الشوائب السابقة الذكر التي تكون موجودة مع البروبين يمكن أن تكون موجودة في البروبين الخام بنسبة تتراوح من ٢ الى ١٠ مرات قدر الكمية المذكورة هنا بدون التأثير سلبياً على استخدام البروبان الخام في الطريقة الجديدة أو في الطرق المعروفة في عمليات التأكسد المحفزة تحفيز مخلط ذات المرحلة الواحدة أو ذات المرحلتين للبروبين للحصول على أكرولين و/أو حمض أكريليك على وجه العموم.

ويكون ذلك حقيقياً عندما تكون الهيدروكربونات المشبعة، البخار، وأكاسيد الكربون والأكسجين الجزيئي على أي حال مركبات تدخل في ظاهرة التفاعل إما في صورة غاز مخفف خامل في صورة متفاعلات بكميات كبيرة في الطرق السابقة الذكر. وعادةً، فإن البروبين الخام كما هو مستخدم كخليط مع غاز معاد تدويره، هواء و/أو أكسجين جزيئي و/أو هواء تخفيف و/أو غاز خامل للطريقة الجديدة وكل الطرق الأخرى في عمليات تأكسد البروبين في الطور الغازي المحفزة تحفيز مخلط للبروبين الى أكرولين و/أو حمض أكريليك.

هناك مصدر بروبين ملائم لتلك العملية الجديدة وهو البروبين المتكون كمنتج ثانوي في طريقة تختلف عن الطريقة الجديدة وهي تحتوي على نسبة تصل الى ٤٠% على أساس الوزن من بروبان. ويمكن أن يتم اتحاد هذا البروبين أيضاً مع شوائب أخرى ولكنها لا تمثل مشكلة في العملية الجديدة.

يمكن استخدام كل من الأكسجين النقي والهواء أو الهواء الغني بالأكسجين أو المنخفض الأكسجين كمصدر للأكسجين في الطريقة الجديدة للتأكسد الجزئي للبروبين.

وبالإضافة الى الأكسجين الجزيئي والبروبين، فإن خليط غاز التفاعل المستخدم في الطريقة الجديدة يحتوي أيضاً على غاز تخفيف واحد على الأقل. وغازات التخفيف الملائمة تكون عبارة عن نيتروجين أكاسيد الكربون، غازات نبيلة وهيدروكربونات منخفضة الوزن الجزيئي، مثل ميثان، إيثان، وبروبان (يجب تجنب استخدام الهيدروكربونات عالية الوزن الجزيئي على سبيل المثال الهيدروكربونات التي تحتوي على ٤ ذرات كربون). كثيراً ما يتم استخدام البخار كغاز تخفيف.

ومخاليط الغازات السابقة الذكر تشكل غاز مخفف للطريقة الجديدة لعمليات التأكسد الجزئي للبروبين.

تبعاً لهذا الاختراع، فإن عمليات تأكسد البروبين المحفزة تتم في وجود البروبان.

ويكون لخليط التفاعل الغازي البادئ للطريقة الجديدة التركيب التالى (نسب مولارية): بروبين : أكسجين : ماء : غازات تخفيف أخرى = ١ : (٠,١ – ١٠) : (صفر – ٧٠) : (صفر – ٢٠).

ويفضل أن تكون النسبة السابقة الذكر ١ : (١ – ٥) : (١ – ٤٠) : (صفر : ١٠).

وإذا كان غاز التخفيف المستخدم هو البروبان، فإنه يفضل أن يتم تأكسد هذا البروبان جزئياً الى حمض أكريليك في الطريقة الجديدة، كما وصف.

وتبعاً لهذا الاختراع، فإن خليط غاز التفاعل يكون محتوي أكسجين جزيئي، أول أكسيد الكربون، ثاني أكسيد الكربون، بخار وبروبان كغاز مخفف.

يمكن أن تكون النسبة المولارية للبروبان الى بروبين في الطريقة الجديدة كما يلي: من صفر الى ١٥، وكثيراً ما يكون صفر الى ١٠، أو صفر الى ٥، ومن الملائم أن تتراوح من ٠,٠١ الى ٣.

تكون السرعة الفراغية للبروبين على العامل الحفاز في الطريقة الجديدة للتأكسد الجزئي للبروبين على سبيل المثال من ٤٠ الى ٢٥٠ لتر (عند الضغط ودرجة الحرارة القياسيين) / لتر حجم ساعة. وكثيراً ما تكون السرعة الفراغية لخليط البدء المحتوي على غاز التفاعل من ٥٠٠ الى ١٥٠٠٠، وفي العديد من الحالات من ٦٠٠ الى ١٠٠٠٠، وكثيراً ما تكون من ٧٠٠ الى ٥٠٠٠، لتر (عند الضغط ودرجة الحرارة القياسيين / لتر حجم ساعة).

في الطريقة الجديدة للتأكسد الجزئي للبروبين الى حمض أكريليك، فإنه يتم الحصول على خليط غاز منتج والذي لا يتكون فقط من حمض أكريليك. ولكن هذا الغاز يتكون بالإضافة الى البروبين الغير متحول من نواتج ثانوية أخرى مثل بروبان،

أكرولين، ثاني أكسيد الكربون، أول أكسيد الكربون، ماء، حمض خليك، حمض بروبيونيك، الى آخره، ومن هذا الخليط يجب فصل حمض أكريليك.

ويمكن أن يتم ذلك كما هو موضح على وجه الخصوص في عمليات التأكسد في الطور الغازي ذات المرحلتين والمحفزة تحفيز مخلط للبروبين الى حمض أكريليك (ويتم تنفيذ ذلك في منطقتي تفاعل).

ويعني ذلك أن حمض أكريليك الموجود يمكن أن يؤخذ من خليط الغاز المنتج بالامتصاص مع الماء أو بالامتصاص مع مذيب عضوي طارد للماء خامل عالى الغليان (على سبيل المثال، خليط من ثاني فنيل إثيل وثاني فنيل والذي يمكن إذا كانت هناك حاجة أن يحتوي على إضافات أخرى مثل ثاني مثيل فثالات). يمكن أن يتم العمل على الخليط الناتج من المادة المارة وحمض أكريليك بالتكرير، الاستخلاص و/أو التبلر بأسلوب معروف بذاته للحصول على حمض أكريليك نقي. وبدلاً من ذلك، فإن الفصل القاعدي لحمض أكريليك من خليط الغاز المنتج يمكن أن يتم أيضاً بالتكاثف بالتجزيئي، كما وصف على سبيل المثال في البراءة الألمانية رقم -أ- ١٩٩٢٤٥٣٢.

يمكن بعد ذلك تنقية حمض الأكريليك المائي الناتج، وذلك على سبيل المثال بالتبلر بالتجزيئي (على سبيل المثال، التبلر بالتعليق و/أو تبلر الطبقة).

والخليط الغازي المتبقي في عملية الفصل القاعدي لحمض أكريليك يحتوي على وجه الخصوص على بروبين غير متحول (ومن الممكن أن يكون هناك أيضاً بروبان). ويمكن أن يفصل ذلك عن الخليط الغازي المتبقي، وذلك على سبيل المثال بالتكرير بالتجزيئي تحت ضغط أعلى من الضغط الجوي وبعد ذلك يعاد التدوير الى عملية التأكسد في الطور الغازي. وعلى أي حال، فإنه من الأفضل أن يتم تلامس الغاز المنتقي، في جهاز الاستخلاص، مع مذيب عضوي طارد للماء والذي يكون له القدرة على امتصاص البروبين (وأي كمية من البروبان)، وذلك على سبيل المثال بإمرار المذيب المذكور خلال هذا الخليط الغازي.

وعن طريق المج و/أو التبريد بالهواء، فإنه يمكن إطلاق البروبين الممتز (وأي كمية من البروبان) مرة أخرى ثم يعاد تدويره الى الطريقة الجديدة. وبتلك

الطريقة، يتم تحويل كمية البروبين بالكامل. وإذا تم إدخال البروبين في عملية تأكسد جزئي في وجود بروبان، فإنه يفضل فصل بروبين وبروبان ويعاد تدويرهما معاً.

وبأسلوب مناظر بالكامل، فإن الأكاسيد متعددة المعادن الجديدة (I) يمكن أن تستخدم كعوامل حفازة للتأكسد الجزئي لأيزوبيوتان و/أو أيزوبيوتين الى حمض ميثأكريليك.

يمكن استخدام تلك الأكاسيد في عملية أمينة وتأكسد البروبان و/أو البروبين وذلك على سبيل المثال كما وصف في البراءة الأوربية -أ- ٥٢٩٨٥٣، البراءة الألمانية -أ- ٢٣٥١١٥١، البراءة اليابانية -أ- ١٦٦٦٦٨ - ٦ والبراءة اليابانية - أ- ٢٣٢٠٧١.

يمكن استخدام تلك المركبات في أمينة وتأكسد البيوتان العادي و/أو البيوتين العادي وذلك كما وصف في البراءة اليابانية -أ- ٢١١٧٦٧ - ٦.

ويمكن استخدام تلك المركبات في عمليات التأكسد وإزالة الهيدروجين من الإيثان للحصول على إثيلين أو يمكن أن يستمر التفاعل حتى الوصول الى حمض خليك وذلك كما وصف في البراءة الأمريكية ٤٢٥٠٣٤٦ أو كما وصف في البراءة الأوربية -ب- ٢٦١٢٦٤.

يمكن على أي حال تشريب الأكاسيد متعددة المعادن (I) في مواد أكاسيد متعددة المعادن أخرى (على سبيل المثال بخلط المواد المجزأة تجزيئي دقيق، وإذا كانت هناك حاجة تتم عملية الضغط والتحميص، أو الخلط في صورة رواسب طينية (ويفضل أن تكون مائية)، وبعد ذلك يتم التجفيف والتحميص (على سبيل المثال كما وصف في البراءة الأوربية -أ- ٥٢٩٨٥٣ في الجزء الخاص بالأكاسيد متعددة المعادن (I) حيث d = صفر)). ومرة أخرى، يفضل أن تتم عملية التحميص تحت غاز خامل.

والأكاسيد الناتجة متعددة المعادن (والتي تسمي من الآن فصاعداً كل المواد) يفضل أن تحتوي على نسبة أعلى من أو تساوي ٥٠، ويفضل على وجه الخصوص أعلى من أو تساوي ٧٥، ويفضل على الأخص أعلى من أو تساوي ٩٠ أو ٩٥% من

وزن الأكاسيد متعددة المعادن (I) وتكون بالمثل ملائمة لعمليات التأكسد الجزئي و/أو الأمينة والتأكسد المذكورة في تلك الوثيقة.

وأيضاً، فإنه يفضل ألا تحتوي المواد كلها على موقع قمة انعكاس عند ٢ θ = ٥٠,٠ ± ٠,٣°.

وإذا كانت المواد كلها تحتوي على موقع قمة انعكاس عند ٢ θ = ٥,٠ ± ٠,٣°، فإنه يفضل أن تكون الكمية من وزن الأكاسيد متعددة المعادن الجديدة (I) أعلى من أو تساوي ٨٠ أو أعلى من أو تساوي ٩٠ أو أعلى من أو تساوي ٩٥% بالوزن. ويتم الحصول على تلك المواد، على سبيل المثال بعدم التأثير على الغسل الكمي في عملية التحضير الجديدة للأكاسيد متعددة المعادن (I).

يتم تنفيذ عملية التشكيل الهندسي في حالة المواد الكلية كما وصف في الأكاسيد متعددة المعادن (I).

وميزة الأكاسيد متعددة المعادن الجديدة (I) تكون على أساس الانتقائية فيما يخص المنتج المرغوب. ومن المدهش أن المنشطات M^3 تكون مؤثرة أيضاً في الطور i النقي، وعلى وجه الخصوص فيما يختص كل من التأكسد الجزئي والأمينة والتأكسد الجزئي المذكور في هذا الاختراع.

ولهدف التأكسد الجزئي في الطور الغازي المحفز تحفيز مخلط للبروبان الى حمض أكريليك، فإنه يتم تشغيل الأكاسيد متعددة المعادن (I) والأكاسيد متعددة المعادن أو العوامل الحفازة التي تحتوي علىها كما وصف في البراءة الألمانية -أ- ١٠١٢٢٠٣٧.

الأمثلة

(أ) تحضير عوامل حفازة مغلفة تحتوي على مادة أكسيد عديدة المعادن.

مثال مقارن ١ (تحضير عامل حفاز عبارة عن أكسيد متعدد المعادن يتضمن المادة النشطة $Mo_{1.0}\ V_{0.33}\ Te_{0.19}\ Nb_{0.11}\ Ni_{0.01}\ O_X$ يحتوي على الطور i و الطور k).

أذيب ٨٧,٦١ جرام من ميتافانادات أمونيوم (٧٨,٥٥% من وزن V_2O_5، من G.F.E، نيرونبرن، ألمانيا) عند درجة حرارة ٨٠°م، مع التقليب في ٣٠٤٠ مل من

الماء (دورق ثلاثي الرقمة مع قلاب، ثرمومتر، مكثف ارتجاع وتسخين). ولقد تكون محلول رائق يميل الى اللون الأصفر. ولقد تم تبريد هذا المحلول الى درجة حرارة ٦٠°م وبعد ذلك، وفي أثناء الاحتفاظ به عند درجة حرارة ٦٠°م، فقد تم تقليب ١١٧,٠٣ جرام من حمض تيلوريك (H_6TeO_6 ٩٩% بالوزن، من شركة Aldrich) و ٤٠٠ جرام من سابع موليبدات أمونيوم (٨٢,٥٢% بالوزن من MoO_3، من شركة Starck / Goslar) في المحلول على التوالى بالتتابع الموضح وبعد ذلك تم تبريد المحلول الأحمر الداكن الناتج الى درجة حرارة ٣٠°م، وبعد ذلك، وفي أثناء الاحتفاظ به عند درجة حرارة ٣٠°م، فقد أضيف ٢٥,٦٠ جرام من محلول مائي من ٦,٨٠ جرام من نيكل (II) نيترات سادس هيدرات (٩٨% بالوزن، من شركة Fluka) في ٢٠ جرام ماء (ولقد كانت درجة حرارة المحلول ٢٥°م). ولقد تم الحصول على المحلول i والذي كان عند درجة حرارة ٣٠°م.

وفي وعاء أخر، أذيب ١١٢,٦٧ جرام من أمونيوم نيوبيوم أوكسالات (٢٠,٨% بالوزن نيوبيوم، من شركة Starck / Goslar) عند درجة حرارة ٦٠°م في ٥٠٠ مل ماء في دورق للحصول على المحلول ب. ولقد برد المحلول ب الى درجة حرارة ٣٠°م واتحد عند درجة الحرارة تلك مع المحلول أ والذي كان عند نفس درجة الحرارة، مع إضافة المحلول ب الى المحلول أ. ولقد كانت عملية الإضافة بثبات خلال فترة ٥ دقائق. ولقد تكون معلق برتقالى اللون.

بعد ذلك جفف هذا المعلق بالرش في مجفف بالرش من شركة Niro (رشاش Niro A/ S Atomizer وحدة متنقلة، وحدة رش مركزية من شركة Niro, DK). ولقد كانت درجة الحرارة الابتدائية للخليط ٣٠°م. ولقد كانت درجة حرارة الغاز الداخل Tin ٣٢٠°م ودرجة حرارة الغاز الخارج Tout ١١٠°م. ولقد كان المسحوق المجفف بالرش الناتج أيضا برتقالى اللون.

تم تسخين ١٠٠ جرام من مسحوق مجفف بالرش في فرن وعائي منتفخ تبعا للشكل ١ (يحتوي على وعاء زجاجي منتفخ من الكوارتز بحجم داخلي ١ لتر، ١ = مبيت الفرن، ٢ = الوعاء المنتفخ الدوار، ٣ = الفراغ المسخن، ٤ = تيار النيتروجين

/ الهواء) تحت تيار من الهواء ٥٠ لتر (عند الظروف القياسية للضغط ودرجة الحرارة / ساعة خلال فترة ٢٧,٥ دقيقة، ولقد تم التسخين خطيا عند درجة حرارة تتراوح من ٢٥°م إلى ٢٧٥°م وبعد ذلك تم الاحتفاظ بدرجة الحرارة والتيار الهوائي لمدة ساعة. وبعد ذلك، فقد تم إبدال التيار الهوائي بتيار نيتروجين ٥٠ لتر (عند الضغط والحرارة القياسيين) / ساعة ولقد تم التسخين خطيا عند درجة حرارة تتراوح من ٢٧٥°م إلى ٦٠٠°م خلال فترة ٣٢,٥ دقيقة. ولقد تم الاحتفاظ بدرجة الحرارة تلك وتيار النيتروجين عند تلك القيمة لمدة ساعتين وأخيرا، فقد تم تبريد الفرن ذو الجزء المنتفخ الدوار إلى درجة حرارة ٢٥°م مع الاحتفاظ بتيار النيتروجين.

ولقد تم الحصول على مسحوق اسود بالتركيب

$MO_{1.0}V_{0.33}Te_{0.19}Nb_{0.11}Ni_{0.01}O_x$

(النسبة التكوينية للعينة: $MO_{1.0}V_{0.33}Te_{0.22}Nb_{0.11}Ni_{0.01}O_x$

ويتم توضيح نسق حيود الأشعة السينية في الشكل ٣ (R = ٠,٢٦): BET = ٨ متر مربع / جرام.

وبعد ذلك تم طحن مسحوق المادة النشطة في مطحنة من النوع Retsch (مطحنة ذات طرد مركزي، النوع ZM100، شركة Retsch، ألمانيا).

(حجم الجزيئات ≥ ٠,١٢ مليمتر).

لقد تم وضع ٣٨ جرام المتبقية من المسحوق بعد الطحن على ١٥٠ جرام من الدعامات الاسطوانية والتي بقطر ٢,٢ إلى ٣,٢ مليمتر (Rz = ٤٥ ميكرون، مادة التدعيم = ستياتايت من سيرامتيك، ألمانيا، الحجم الكلي للمسام في الدعامة ≥ ١% بالحجم، وذلك على أساس الحجم الكلي للدعامة). ولهذا الهدف، فقد تم أخذ الدعامة أولا في اسطوانة تغليف بحجم داخلي ٢ لتر (زاوية ميل المحور المركزي للاسطوانة بالنسبة للأفقي = ٣٠°). ولقد كانت سرعة دوران الاسطوانة ٢٥ دورة في الدقيقة. ولقد تم رش حوالى ٢٥ مل من خليط من الجلسرول والماء (نسبة وزن الجلسرول: الماء = ١ : ٣) على الدعامة لمدة ٦٠ دقيقة عن طريق فتحة الرش التي تعمل بواسطة هواء مضغوط ٣٠٠ لتر (عند درجة الحرارة والضغط القياسيين) / ساعة.

ولقد تم تحمل الفوهة بالطريقة التي بها يعمل مخروط الرش على تبليل الدعامات المنقولة إلى أعلى نقطة من الاسطوانة المائلة بواسطة ألواح تحريك، في النصف العلوي من منطقة الدوران.

ولقد تم إدخال المسحوق المجزأ تجزيئي دقيق من المادة النشطة إلى الاسطوانة بواسطة لولب مسحوق ولقد كانت نقطة إضافة المسحوق في داخل منطقة الدوران أو أسفل مخروط الرش. وبتكرار البلل بصورة دورية وقياس المسحوق، فإن الدعامة الموجودة في الغلاف القاعدي نفسها تصبح الدعامة في الفترة التالية.

وبعد إكمال عملية التغليف، فقد تم تجفيف الدعامة المغلفة في الهواء لمدة ١٦ ساعة عند درجة حرارة ١٥٠°م في فرن مكظوم. ولقد نتج عن ذلك عامل حفاز مغلق CE1 يتضمن ٢٠% بالوزن من المادة النشطة.

مثال ١

وهو مثال مماثل للمثال المقارن ١. ولكن المسحوق الناتج بعد الطحن في مطحنة Retsch قد تم تقليبه بالارتجاع في ١٠٠٠ مل من ١٠% قوة بالوزن من محلول حمض نيتريك لمدة ٧ ساعات عند درجة حرارة ٧٠°م. ولقد تم ترشيح المادة الصلبة المتبقية من المعلق الناتج وتم الغسيل بالماء للتخلص من النيترات. وبعد ذلك فقد تم تجفيف العجينة الناتجة في المرشح طوال الليل بالهواء عند درجة حرارة ١١٠°م في فرن مكظوم الحرارة.

ولقد كان للمادة النشطة الناتجة التركيب:

$$Mo_{1.0} V_{0.29} Te_{0.14} Nb_{0.13} Ni_{0.007} O_x$$

يتم توضيح نسق حيود الأشعة السينية في الشكل ٣ (R = ٠,٧١، BET = ٢٠,٢ متر مربع / جرام.

تم التطبيق على نفس الدعامة كما هو مذكور في مثال مقارن ١، وبنفس الأسلوب ولقد نتج عن ذلك عامل حفاز مغلق E1 يتضمن ٢٠% بالوزن من المادة النشطة.

مثال مقارن ٢

وهو مماثل لمثال مقارن ١. ولكن تم استخدام ٦,١٧ جرام من بلاديوم (II) نيترات ثاني هيدرات (٩٨%، فلوكا) بدلا من ٦,٨٠ جرام من نيترات نيكل (II) سادس هيدرات.

ولقد كان للمادة النشطة الناتجة التركيب:

$$Mo_{1.0}\ V_{0.33}\ Te_{0.19}\ Nb_{0.11}\ Pd_{0.01}O_x$$

ولقد كان حيود الأشعة السينية الموضح في الشكل ٤ (R = ٠,٢٥) = BET ٩,٣ متر مربع / جرام. ولقد تم استخدام هذا الأكسيد على نفس الدعامة كما في مثال مقارن ١، بنفس الأسلوب ولذلك فإن العامل الحفاز المغلف CE2 تحتوي على ٢٠% بالوزن من المادة النشطة الناتجة.

مثال ٢

مثل مثال ١، ولكن تم غسيل المادة النشطة من مثال مقارن ٢ بواسطة حمض نيتريك مائي. ولقد كان للمادة النشطة الناتجة التركيب التالى:

$$Mo_{1.0}\ V_{0.28}\ Te_{0.13}\ Nb_{0.13}\ Pd_{0.001}O_x$$

يتم توضيح نسق حيود الأشعة السينية الموضح في الشكل ٥ (R = ٠,٧٣) BET = ٢٢,٥ متر مربع / جرام. ولقد تم وضع هذا التركيب على نفس المادة التحتية كما هو مذكور في مثال مقارن ١، وبنفس الأسلوب، ولذلك فإن العامل الحفاز المغلف E2 يتضمن ٢٠% بالوزن من المادة النشطة الناتجة.

مثال مقارن ٣

مثل مثال مقارن ١، ولكن تم استخدام نصف الكميات وتم استخدام ١٢,٣٤ جرام من نيترات بلاديوم (II) ثاني هيدرات (٩٨%، من فلوكا) بدلا من ٣,٤٠ جرام من نيترات نيكل (II) سادس هيدرات.

ولقد كان للمادة النشطة الناتجة التركيب التالى:

$$Mo_{1.0}\ V_{0.33}\ Te_{0.22}\ Nb_{0.11}\ Pd_{0.04}O_x$$

يتم توضيح نسق حيود الأشعة السينية الموضح في الشكل ٦ (R = ٠,٣٥) BET = ٩,٣ متر مربع / جرام. ولقد تم الاستخدام على نفس الدعامة كما هو مذكور في مثال مقارن ١، وبنفس الأسلوب، ولذلك فقد كان العامل الحفاز المغلف CE3 يتضمن ٢٠% بالوزن من المادة النشطة الناتجة.

مثال ٣

مثل مثال ١، ولكن تم غسيل المادة النشطة من المثال المقارن ٣ بواسطة حمض نيتريك مائي. ولقد كان للمادة النشطة الناتجة التركيب التالى

$$Mo_{1.0}\,V_{0.29}\,Te_{0.13}\,Nb_{0.13}\,Pd_{0.001}O_x$$

ولقد كان حيود الأشعة السينية الموضح في الشكل ٧ (R = ٠,٧٤) = BET ١٧,٤ متر مربع / جرام. ولقد تم تطبيق هذا التركيب على نفس الدعامة كما في مثال مقارن ١، وبنفس الأسلوب، ولذلك فقد تم الحصول على عامل حفاز مغلف E2 يتضمن ٢٠% بالوزن من المادة النشطة.

مثال مقارن ٤

مثل مثال مقارن ١، ولكن تم استخدام ٣,٤١ جرام من نيترات كوبلت (II) سادس هيدرات (٩٨% من شركة Riedel-de-Haen) بدلا من ٦,٨٠ جرام من نيترات نيكل (II) سادس هيدرات.

لقد كان للمادة النشطة الناتجة التركيب التالى:

$$Mo_{1.0}\,V_{0.33}\,Te_{0.19}\,Nb_{0.11}\,CO_{0.005}O_x$$

ولقد كان حيود الأشعة السينية الموضح في الشكل ٨ (R = ٠,٢٤) = BET ٨,٩ متر مربع / جرام. ولقد تم تطبيق هذا العامل الحفاز على نفس الدعامة كما في مثال مقارن ١، وبنفس الأسلوب، ولذلك فقد نتج عن ذلك عامل حفاز مغلف CE4 يتضمن ٢٠% بالوزن من المادة النشطة.

مثال ٤

مماثل لمثال ١، ولكن تم غسل المادة النشطة من المثال المقارن ٤ بواسطة حمض نيتريك مائي.

ولقد كان للمادة النشطة الناتجة التركيب التالى:

$$Mo_{1.0}\ V_{0.29}\ Te_{0.13}\ Nb_{0.13}\ CO_{0.004}\ O_x$$

ولقد كان حيود الأشعة السينية الموضح في الشكل ٩ (R = ٠,٧٣) = BET ٢٤,٦ متر مربع / جرام. ولقد تم استخدام هذا العامل الحفاز على نفس الدعامة كما هو مذكور في المثال المقارن ١، وبنفس الأسلوب ولذلك فقد نتج عامل حفاز مغلف E4 يتضمن ٢٠% بالوزن من المادة النشطة.

مثال مقارن ٥

مماثل لمثال مقارن ١، ولكن تم استخدام ٥,٦٥ جرام من نيترات نحاس (II) ثالث هيدرات (٩٩%، من شركة Acros Organics) بدلا من ٦,٨٠ جرام من نيترات نيكل (II) سادس هيدرات.

لقد كان للمادة النشطة الناتجة التركيب التالى:

$$Mo_{1.0}\ V_{0.33}\ Te_{0.19}\ Nb_{0.11}\ Cu_{0.01}O_x$$

ولقد كان حيود الأشعة السينية الموضح في الشكل ١٠ (R = ٠,٢٧) BET = ٦,٧ متر مربع / جرام. ولقد تم تطبيق هذا العامل الحفاز على نفس الدعامة كما في مثال مقارن ١، وبنفس الأسلوب، ولذلك فقد نتج عن ذلك عامل حفاز مغلف CE5 يتضمن ٢٠% بالوزن من المادة النشطة.

مثال ٥

مماثل لمثال ١، ولكن تم غسل المادة النشطة من المثال المقارن ٥ بواسطة حمض نيتريك مائي.

ولقد كان للمادة النشطة الناتجة التركيب التالى:

$$Mo_{1.0}\ V_{0.28}\ Te_{0.13}\ Nb_{0.13}\ Cu_{0.003}\ O_x$$

ولقد كان حيود الأشعة السينية الموضح في الشكل ١١ (R = ٠,٧٤) BET = ٢٣,١ متر مربع / جرام. ولقد تم تطبيق هذا العامل الحفاز على نفس الدعامة كما هو مذكور في المثال المقارن ١، وبنفس الأسلوب ولذلك فقد نتج عامل حفاز مغلف E5 يتضمن ٢٠% بالوزن من المادة النشطة.

مثال مقارن ٦

وهو مثال مماثل لمثال مقارن ١، ولكن تم استخدام ٥,٦٨ جرام من نيتـــرات البزموث (III) خامس هيدرات (٩٨,٥%، من شركة Merk) بدلا من ٦,٨٠ جـــرام من نيترات نيكل (II) سادس هيدرات.

ولقد كان للمادة النشطة الناتجة التركيب التالى:

$$Mo_{1.0}\ V_{0.33}\ Te_{0.19}\ Nb_{0.11}\ Bi_{0.004}\ O_x$$

ولقد كان حيود الأشعة السينية الموضح في الـــشكل ١٢ (R = ٠,١٨) BET = ٩,٠ متر مربع / جرام. ولقد تم تطبيق هذا العامل الحفاز على نفس الدعامة كمـــا هو مذكور في المثال المقارن ١، وبنفس الأسلوب ولذلك فقد نتج عامل حفاز مغلـــف CE6 يتضمن ٢٠% بالوزن من المادة النشطة.

مثال ٦

مماثل لمثال ١، ولكن تم غسل المادة النشطة من المثال المقارن ٦ بواســـطة حمض نيتريك مائي. ولقد كان للمادة النشطة الناتجة التركيب التالى:

$$Mo_{1.0}\ V_{0.28}\ Te_{0.15}\ Nb_{0.14}\ Bi_{0.005}\ O_x$$

ولقد كان حيود الأشعة السينية الموضح في الـــشكل ١٣ (R = ٠,٧٠) BET = ٢٢ متر مربع / جرام. ولقد تم تطبيق هذا العامل الحفاز على نفس الدعامة كما هو مذكور في المثال المقارن ١، وبنفس الأسلوب ولذلك فقد نتج عامل حفاز مغلـــف E6 يتضمن ٢٠% بالوزن من المادة النشطة.

مثال مقارن ٧

وهو مثال مماثل لمثال مقارن ١، ولكن تم استخدام ٣,٨٤ جرام من نيتـــرات رصاص (II) (شركة Riedel-de-Haen، ٩٩%) بدلا من ٦,٨٠ جرام من نيترات نيكل (II) سادس هيدرات. لقد كان للمادة النشطة الناتجة التركيب التالى:

$$Mo_{1.0}\ V_{0.34}\ Te_{0.18}\ Nb_{0.11}\ Pd_{0.004}$$

ولقد كان حيود الأشعة السينية المرتبط الموضح في الشكل ١٤ (R = ٠,٣٠) BET = ٢,٢ متر مربع / جرام. ولقد تم تطبيق هذا العامل الحفاز على نفس الدعامة

كما هو مذكور في المثال المقارن ١، وبنفس الأسلوب ولذلك فقد نتج عامل حفاز مغلف CE7 يتضمن ٢٠% بالوزن من المادة النشطة.

مثال ٧

مماثل لمثال ١، ولكن تم غسل المادة النشطة من المثال المقارن ٧ بواسطة حمض نيتريك مائي. ولقد كان للمادة النشطة الناتجة التركيب التالى:

$$Mo_{1.0}\,V_{0.28}\,Te_{0.13}\,Nb_{0.13}\,Pd_{0.001}\,O_x$$

ولقد كان حيود الأشعة السينية الموضح في الشكل ١٥ (R = ٠,٦٧) BET = ٢٧,١ متر مربع / جرام. ولقد تم استخدام هذا العامل الحفاز على نفس الدعامة كما هو مذكور في المثال المقارن ١، وبنفس الأسلوب ولذلك فقد نتج عامل حفاز مغلف E7 يتضمن ٢٠% بالوزن من المادة النشطة.

مثال مقارن ٨

وهو مثال مماثل لمثال مقارن ١، ولكن تم اختلاف في أنه لم يتم إضافة ٥,٦٠ جرام من نيترات نيكل (II) سادس هيدرات. ولقد كان للمادة النشطة الناتجة التركيب التالى:

$$Mo_{1.0}\,V_{0.33}\,Te_{0.13}\,Nb_{0.11}\,O_X$$

ولقد كان حيود الأشعة السينية المرتبط الموضح في الشكل ١٦ (R = ٠,٢٦) BET = ٦,٧ متر مربع / جرام. ولقد تم تطبيق هذا العامل الحفاز على نفس الدعامة كما هو مذكور في المثال المقارن ١، وبنفس الأسلوب ولذلك فقد نتج عامل حفاز مغلف CE7 يتضمن ٢٠% بالوزن من المادة النشطة.

مثال مقارن ٩

مماثل لمثال ١ ولكن تم غسل المادة النشطة من مثال مقارن ٧ بواسطة حمض نيتريك مائي. ولقد كان للمادة النشطة الناتجة التركيب التالى:

$$Mo_{1.0}\,V_{0.29}\,Te_{0.13}\,Nb_{0.13}\,O_X$$

ولقد كان حيود الأشعة السينية المرتبط الموضح في الشكل ١٧ (R = ٠,٦٨) BET = ٢٦ متر مربع / جرام. ولقد تم تطبيق هذا العامل الحفاز على نفس الدعامة كما هو مذكور في المثال المقارن ١، وبنفس الأسلوب ولذلك فقد نتج عامل حفاز مغلف CE8 يتضمن ٢٠% بالوزن من المادة النشطة.

ب) اختبار العوامل الحفازة المغلفة التي تم تحضيرها في أ) والتي تتضمن مواد أكاسيد متعددة المعادن.

تم تحميل مفاعل أنبوبي (بقطر داخلي: ٨,٥ مليمتر، وطول ١٤٠ سنتيمتر وسمك جدار ٢,٥ سنتيمتر والمنتج من الفولاذ الذي لا يصدأ في كل حالة بواسطة ٣٥ جرام من العامل الحفاز المغلف النشط من أ) (طول الطبقة السفلية الحفازة في كل الحالات حوالى ٥٣ سنتيمتر).

ولقد تم تحميل طبقة سفلية مسبقة ٣٠ سنتيمتر من كريات ستياتيت (بقطر: من ٢,٢ إلى ٣,٢ مليمتر، المصنع سيرامتيك) قبل الطبقة السفلية الحفزية، وتم أيضا تحميل طبقة سفلية تالية من نفس كريات ستياتيت من الطبقة السفلية الحفزية وذلك خلال باقي طول المفاعل الأنبوبي.

ولقد كانت درجة الحرارة الخارجية لأنبوبة التفاعل المحملة ٣٥٠°م خلال كامل الطول من الخارج بواسطة وحدات تسخين مسخنة كهربيا.

وبعد ذلك تم تغذية أنبوبة التفاعل بواسطة الخليط الغازي البادئ للتفاعل والذي يكون بالتركيب بروبان: هواء: ماء = ١ : ١٥: ١٤ (ولقد كان جانب الدخول على الجانب التالى). ولقد كان فترة البقاء (على أساس حجم الطبقة السفلية الحفزية) ٢,٤ ثانية ولقد كان ضغط الدخول ٢ بار مطلق.

تم تشغيل حمل أنبوبة التفاعل في كل حالة عند درجة الحرارة السابقة الذكر الخارجية لأنبوبة التفاعل المحملة خلال فترة ٢٤ ساعة وذلك قبل زيادة درجة الحرارة الخارجية تلك ولذلك، فإنه على أساس إمرار بسيط خلال أنبوبة التفاعل، فقد كان معدل تحول البروبان (C_{PAN}) حوالى ٧٨ مول% في جميع الحالات.

يوضح الجدول التالى درجة الحرارة الخارجية T (° م) المطلوبة للتحويل، كدالة للعامل الحفاز المغلف المستخدم، والانتقائية الناتجة من تكوين حمض أكريليك (S_{ACA} (مول%)) وانتقائية البروبان المستخدم كمنتج ثانوي (S_{PEN} (مول%)). وبالإضافة إلى ذلك، فإن الجدول يوضح نسبة الكثافة R للمادة النشطة الموجودة على العامل الحفاز المغلف وتركيب تلك المادة النشطة.

جدول

مثال	التركيب	R	T (°م)	C_{PAN} (مول%)	S_{ACA} (مول%)	S_{PEN} (مول%)
CE1	$Mo_1 V_{0.33} Te_{0.22} Nb_{0.11} Ni_{0.01}$	٠,٢٦	٣٩٠	٣٠	٦٦	٩
E1	$Mo_1 V_{0.29} Te_{0.14} Nb_{0.13} Ni_{0.007}$	٠,٧١	٣٩٠	٨٠	٦٦	٢
CE2	$Mo_1 V_{0.33} Te_{0.19} Nb_{0.11} Pd_{0.01}$	٠,٢٥	٣٩٠	٨٠	٦٢	١
E2	$Mo_1 V_{0.28} Te_{0.13} Nb_{0.13} Pd_{0.001}$	٠,٧٣	٤٢٠	٧٧	٥٩	١
CE3	$Mo_1 V_{0.33} Te_{0.22} Nb_{0.11} Pd_{0.04}$	٠,٣٥	٤٤٠	٧٥	٤٢	١
E3	$Mo_1 V_{0.29} Te_{0.13} Nb_{0.13} Pd_{0.001}$	٠,٧٤	٣٨٥	٧٧	٦٠	١
CE4	$Mo_1 V_{0.33} Te_{0.19} Nb_{0.11} CO_{0.005}$	٠,٢٤	٤٤٠	٧٩	٤٤	١
E4	$Mo_1 V_{0.29} Te_{0.13} Nb_{0.13} CO_{0.004}$	٠,٧٣	٣٩٠	٧٦	٦٢	٢
CE5	$Mo_1 V_{0.33} Te_{0.19} Nb_{0.11} Cu_{0.01}$	٠,٢٧	٤٢٠	٥٩	٥٦	٣
E5	$Mo_1 V_{0.28} Te_{0.13} Nb_{0.13} Cu_{0.003}$	٠,٧٤	٤٢٠	٧٣	٦٢	٢
CE6	$Mo_1 V_{0.33} Te_{0.19} Nb_{0.11} Bi_{0.004}$	٠,١٨	٤٠٠	٨٣	٥٤	١
E6	$Mo_1 V_{0.28} Te_{0.15} Nb_{0.14} Bi_{0.005}$	٠,٧٠	٤١٠	٧٧	٦٢	١

١	٤٣	٧٨	٤٤٠	٠,٣٠	$Mo_1 V_{0.34} Te_{0.18} Nb_{0.11} Pb_{0.004}$	CE7
٢	٥٨	٧٨	٤٢٠	٠,٦٧	$Mo_1 V_{0.28} Te_{0.13} Nb_{0.13} Pb_{0.001}$	E7
٢	٥٥	٦٨	٤٢٠	٠,٢٦	$Mo_1 V_{0.33} Te_{0.16} Nb_{0.11}$	CE8
٢	٥٦	٨٠	٤١٠	٠,٦٨	$Mo_1 V_{0.29} Te_{0.13} Nb_{0.13}$	CE9

عناصر الحماية

١ ١- مادة أكسيد متعدد المعادن multimetal oxide material بالصيغة التكوينية I :

٢ $$Mo_1V_aM^1_bM^2_cM^3_dO_n \qquad (I)$$

٣ حيث:

٤ M^1: عبارة عن عنصر واحد على الأقل من العنصرين تيتانيوم Te وأنتيمون Sb؛

٥ M^2 عبارة عن عنصر واحد على الأقل من المجموعة التي تتكون من نيوبيوم Nb،

٦ تيتانيوم Ti، تنجستين W، تنتالم Ta وسيريوم Ce؛

٧ M^3: عبارة عن عنصر واحد على الأقل من المجموعة التي تتكون من رصاص،

٨ نيكل، كوبلت، بزموث، بلاديوم، فضة، بلاتين، نحاس، ذهب، جالىوم، زنك، قصدير،

٩ إنديوم، رينيوم، إريديوم، سمارميوم، سكانديوم، إتريوم، براسوديميوم، نيوديميوم،

١٠ وتربيوم؛

١١ Pb, Ni, Co, Bi, Pd, Ag, Pt, Cu, Au, Ga, Zn, Sn, In, Re, Ir, Sm, Sc,

١٢ Y, Pr, Nd and Tb;

١٣ a تتراوح من ٠,٠١ إلى ١،

١٤ b تتراوح من أعلى من صفر إلى ١؛

١٥ c تتراوح من أعلى من صفر إلى ٠,٥ و

١٦ n عبارة عن العدد الذي يحدد بواسطة التكافؤ وعدد مرات تكرار العناصر الأخرى

١٧ غير الأكسجين في (I).

١٨ حيث يكون لنسق حيود الاشعة السينية الانعكاسات h، i و k حيث أن القمم تكون عند

١٩ زوايا الحيود (٢ θ) ٢٢,٢ ±٠,٥ (h)، ٢٧,٣ ±٠,٥ (i) و ٢٨,٢ ±٠,٥ (k)،

٢٠ ويكون الانعكاس h هو الذي يكون بأقوي كثافة في داخل نسق حيود الاشعة السينية

٢١ ويكون له عرض كامل عند نصف الارتفاع (FWHH) لا يتعدى ٠,٥°

٢٢ تكون كثافة Pi الانعكاس I وكثافة Pk الانعكاس k حسب العلاقة ٠,٦٥ ≤ R ≤

٢٣ ٠,٨٥ حيث R عبارة عن نسبة الكثافة intensity ratio المعرفة بواسطة الصيغة

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

و

قيمة FWHH للانعكاس I وللانعكاس k تكون في كل حالة ≥ ١°.

حيث أن الاكسيد متعدد المعادن الواحد على الاقل (I) هو الذي لا يكون لنسق حيود

الاشعة السينية له انعكاسات عند موقع القمة ٢ θ= ٥٠ ±٠,٣°.

٢- أكسيد متعدد المعادن multimetal oxide material كما ذكر في عنصر الحماية ١، حيث ٠,٦٧ ≤ R ≤ ٠,٧٥.

٣- أكسيد متعدد المعادن multimetal oxide material كما ذكر في عنصر الحماية ١، حيث أن ٠,٦٩ ≤ R ≤ ٠,٧٥.

٤- أكسيد متعدد المعادن multimetal oxide material كما ذكر في عنصر الحماية ١، حيث أن ٠,٧١ ≤ R ≤ ٠,٧٤.

٥- أكسيد متعدد المعادن multimetal oxide material كما ذكر في عنصر الحماية ١، حيث أن R= ٠,٧٢.

٦- أكسيد متعدد المعادن multimetal oxide material كما ذكر في عنصر الحماية من ١ الى ٥، حيث تتراوح مساحة السطح من ١١ الى ٤٠ متر مربع/ جرام.

٧- أكسيد متعدد المعادن multimetal oxide material كما ذكر في عنصر الحماية من ١ الى ٦، حيث يكون لنسق حيود الاشعة السينية X-ray diffraction pattern انعكاسات reflections أخرىمع مواقع القمة لها عند زوايا الحيود لتالية ٢θ:

(l) °٠,٤ ±٩,٠

و (o) ٠,٤ ± ٦,٧

.(p) °٠,٤ ± ٧,٩

٨- أكسيد متعدد المعادن multimetal oxide material كما ذكر في عنصر الحماية ٧، حيث يكون لنسق حيود الاشعة السينية X-ray diffraction pattern أيضا انعكاسات reflections أخرىعند مواقع القمة لها عند زوايا الحيود التالية θ٢:

(q) °٠,٤ ± ٤٥,٢

(m) °٠,٤ ± ٢٩,٢

.(n) °٠,٤ ± ٣٥,٤

٩- أكسيد متعدد المعادن اكسيد متعدد المعادن multimetal oxide material كما ذكر في عنصر الحماية ٨، حيث أنه على نفس مقياس الكثافة intensity، فانه يكون للانعكاسات h reflections، i، l، m، n، o، p، q الكثافات intensitys التالية:

h = ١٠٠

i = من ٥ الى ٩٥،

l = من ١ الى ٣٠،

m = من ١ الى ٤٠،

n = من ١ الى ٤٠،

o = من ١ الى ٣٠،

p = من ١ الى ٣٠ و

q = من ٥ الى ٦٠.

١٠- أكسيد متعدد المعادن multimetal oxide material كما ذكر في أي من عناصر الحماية من ١ الى ٩، حيث أن a تتراوح من ٠,٠٥ الى ٠,٦.

١١- أكسيد متعدد المعادن multimetal oxide material كما ذكر في أي من عناصر الحماية من ١ إلى ١٠، حيث b تتراوح من ٠,٠١ الى ١.

١٢- أكسيد متعدد المعادن multimetal oxide material كما ذكر في أي من عناصر الحماية من ١ إلى ١١، حيث تتراوح c من ٠,٠١ الى ١.

١٣- أكسيد متعدد المعادن multimetal oxide material كما ذكر في أي من عناصر الحماية من ١ الى ١٢، حيث d تتراوح من ٠,٠٠٠٥ الى ٠,٥.

١٤- أكسيد متعدد المعادن multimetal oxide material كما ذكر في أي من عناصر الحماية من ١ الى ١٣، حيث

a تتراوح من ٠,١ الى ٠,٦،

b تتراوح من ٠,١ الى ٠,٥،

c تتراوح من ٠,١ الى ٠,٥ و

d تتراوح من ٠,٠٠١ الى ٠,٥.

١٥- أكسيد متعدد المعادن multimetal oxide material كما ذكر في أي من عناصر الحماية من ١ الى ١٤، حيث M^2 تتضمن ٥٠ مول% على الاقل، وذلك على أساس الوزن الكلي، من نيوبيوم.

١٦- أكسيد متعدد المعادن multimetal oxide material كما ذكر في أي من عناصر الحماية من ١ الى ١٤، حيث M^2 تتضمن ٧٥ مول% على الاقل، وذلك على أساس الوزن الكلي، من نيوبيوم.

١٧- أكسيد متعدد المعادن multimetal oxide material كما ذكر في أي من عناصر الحماية من ١ الى ١٤، حيث M^2 تكون عبارة عن نيوبيوم فقط.

١٨- أكسيد متعدد المعادن multimetal oxide material كما ذكر في أي من عناصر الحماية من ١ الى ١٧، حيث M^3 تكون عبارة عن عنصر واحد على الاقل يتم اختياره من المجموعة التي تتكون من نيكل، كوبلت، بزموث، بلاديوم، فضة، ذهب، رصاص وجالىوم.

١٩- أكسيد متعدد المعادن multimetal oxide material كما ذكر في أي من عناصر الحماية من ١ الى ١٧، حيث M^3 عبارة عن عنصر واحد على الاقل يتم اختياره من المجموعة التي تتكون من نيكل، كوبلت، بلاديوم، وبزموث.

٢٠- أكسيد متعدد المعادن multimetal oxide material كما ذكر في أي من عناصر الحماية من ١ الى ١٧، حيث أن M^1 عبارة عن تيتانيوم، M^2 عبارة عن نيوبيوم و M^3 عبارة عن عنصر واحد على الاقل يتم اختياره من المجموعة التي تتكون من نيكل، كوبلت وبلاديوم.

٢١- أكسيد متعدد المعادن multimetal oxide material والذي يحتوي على اكسيد متعدد المعادن واحد على الاقل كما ذكر في أي من عناصر الحماية من ١ الى ٢٠، وحيث لا يكون لنسق حيود الاشعة السينية انعكاس عند موقع القمة $2\theta =$ ٥٠,٠± ٠,٣°.

٢٢- أكسيد متعدد المعادن multimetal oxide material كما ذكر في عنصر الحماية ٢١، حيث يكون الاكسيد متعدد المعادن (I) multimetal oxide material موجود في صورة مخففة مع مادة مجزأة تجزيئي دقيق من المجموعة التي يتم اختيارها من سليكا، ثاني اكسيد تيتانيوم، الومينا، أكسيد زركونيوم، وأكسيد نيوبيوم.

٢٣- أكسيد متعدد المعادن multimetal oxide material والذي يتضمن نسبة أعلى من أو تساوي ٨٠% بالوزن من اكسيد متعدد المعادن واحد على الاقل كما ذكر في أي من عناصر الحماية من ١ الى ٢٠ وحيث يكون لنسق حيود الاشعة السينية انعكاس عند موقع القمة θ٢= ٥٠,٠ ± ٠,٣°.

٢٤- طريقة process للأمينة والتأكسد في الطور الغازي الجزيئي والتي تحفز تحفيز مخلط heterogeneously catalyzed gas-phase لهيدروكربون واحد على الأقل مشبع أو غير مشبع at least one saturated or unsaturated hydrocarbon، حيث أن المادة النشطة حفزيا catalytically active material المستخدمة تكون على الأقل عبارة عن أكسيد متعدد المعادن multimetal oxide material كما ذكر في عنصر الحماية ١.

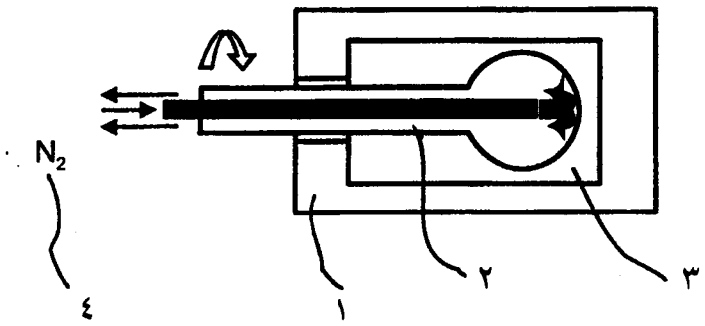
٢٥- طريقة process كما ذكر في عنصر الحماية ٢٤، حيث أن الهيدروكربون hydrocarbon عبارة عن بروبان propane، بروبين propene أو خليط من بروبان وبروبين mixture of propane and propene.

٢٦- طريقة process للأمينة والتأكسد في الطور الغازي الجزيئي heterogeneously catalyzed gas-phase والتي تكون محفزة تحفيزا مخلطا لهيدروكريون واحد على الأقل مشبع أو غير مشبع at least one saturated or unsaturated hydrocarbon، حيث أن المادة النشطة حفزيا catalytically active material المستخدمة تكون عبارة عن أكسيد متعدد المعادن multimetal oxide material واحد على الأقل كما ذكر في عنصر الحماية ١.

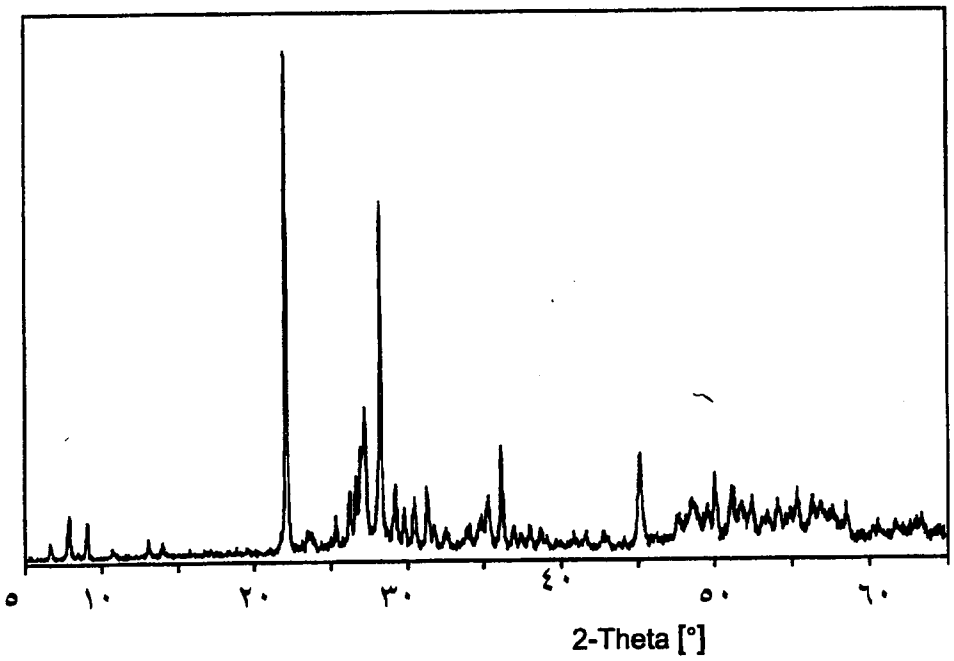
٢٧- طريقة process كما ذكر في عنصر الحماية ٢٦، حيث أن الهيدروكربون hydrocarbon هو البروبان propane، البروبين propene أو خليط من بروبان وبروبين mixture of propane and propene.

٢٨- استخدام use أكسيد متعدد المعادن multimetal oxide material واحد على الأقل كما ذكر في عنصر الحماية ١ ، كعامل حفاز catalyst وذلك لإتمام عملية تأكسد جزئي heterogeneously catalyzed oxidation و/ أو الأمينة ammoxidation والتأكسد محفزة تحفيز مخلط لهيدروكربون واحد على الأقل مشبع و/ أو غير مشبع at least one saturated or unsaturated hydrocarbon.

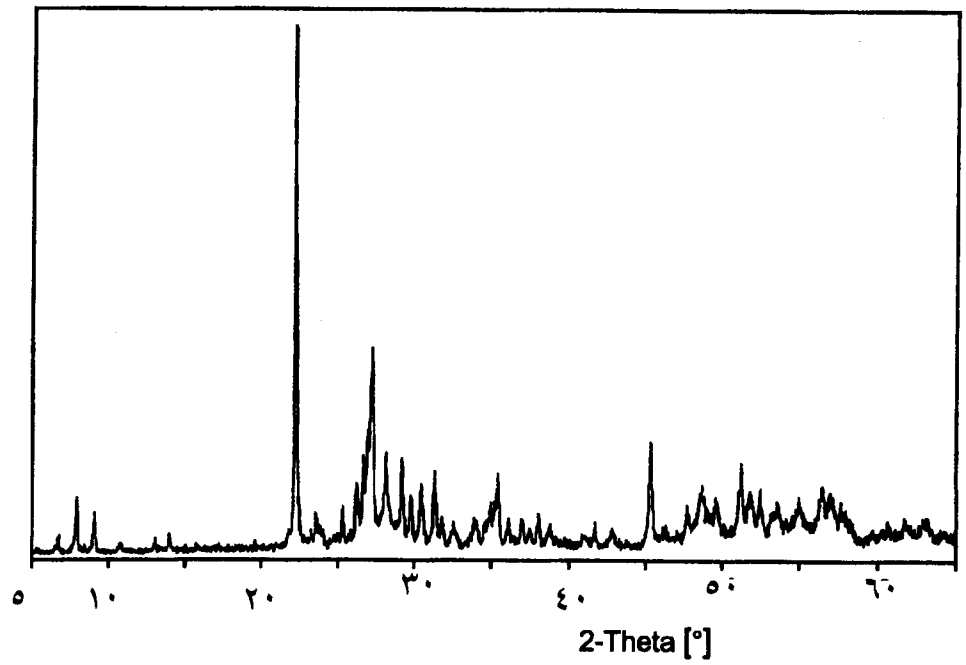
٢٩- طريقة process لتحضير أكسيد متعدد المعادن multimetal oxide material كما ذكر في أي من عناصر الحماية من ١ الى ٢٠، حيث يتم انتاج خليط جاف dry mixture تماما من مصادر من مكونات عنصرية sources of the elemental constituents من أكسيد متعدد المعادن multimetal oxide material، ويتم تحميص calcined هذا الخليط المذكور عند درجة حرارة تتراوح من ٣٥٠ الى ٧٠٠°م ويتم غسيل المنتج الناتج بواسطة محلول مائي aqueous solution من حمض عضوي و/ أو غير عضوي organic and /or inorganic acid.



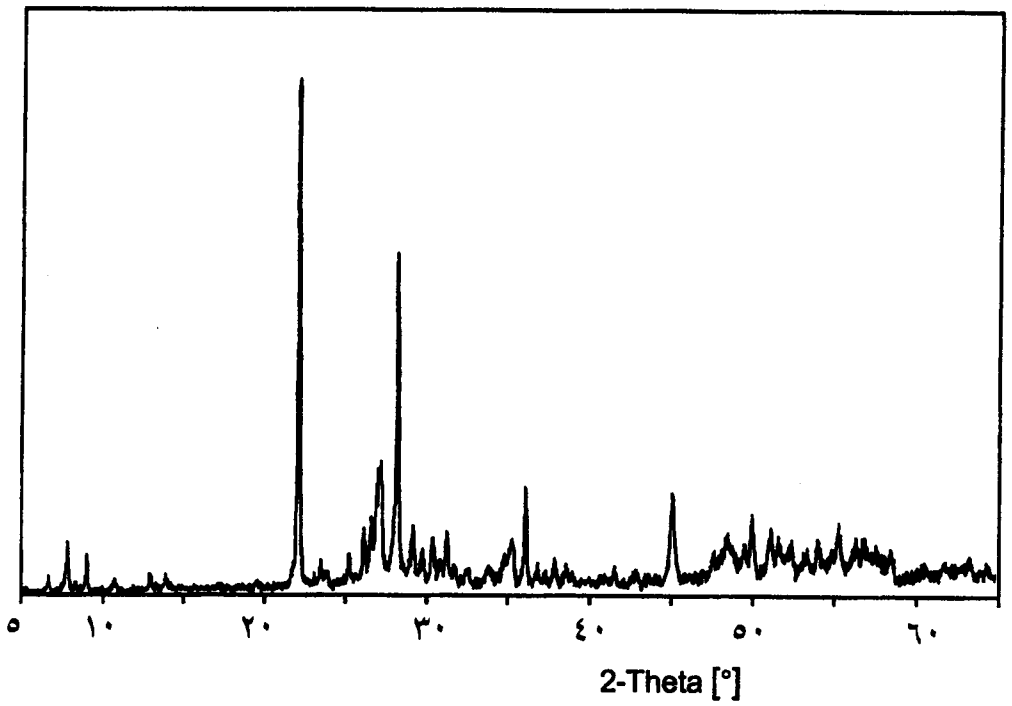
شكل ١



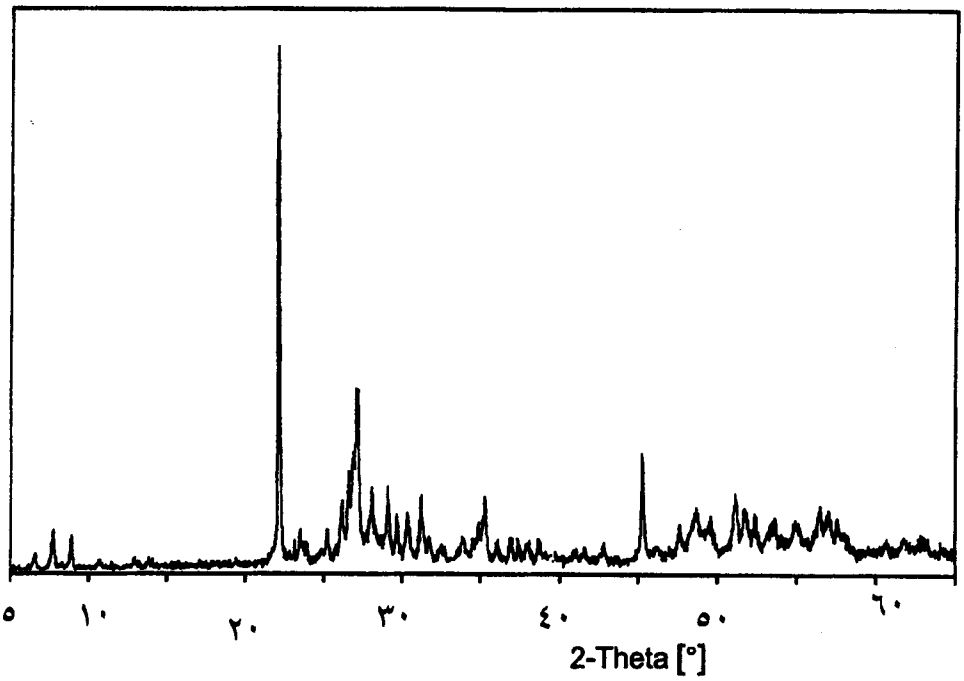
شكل ٢



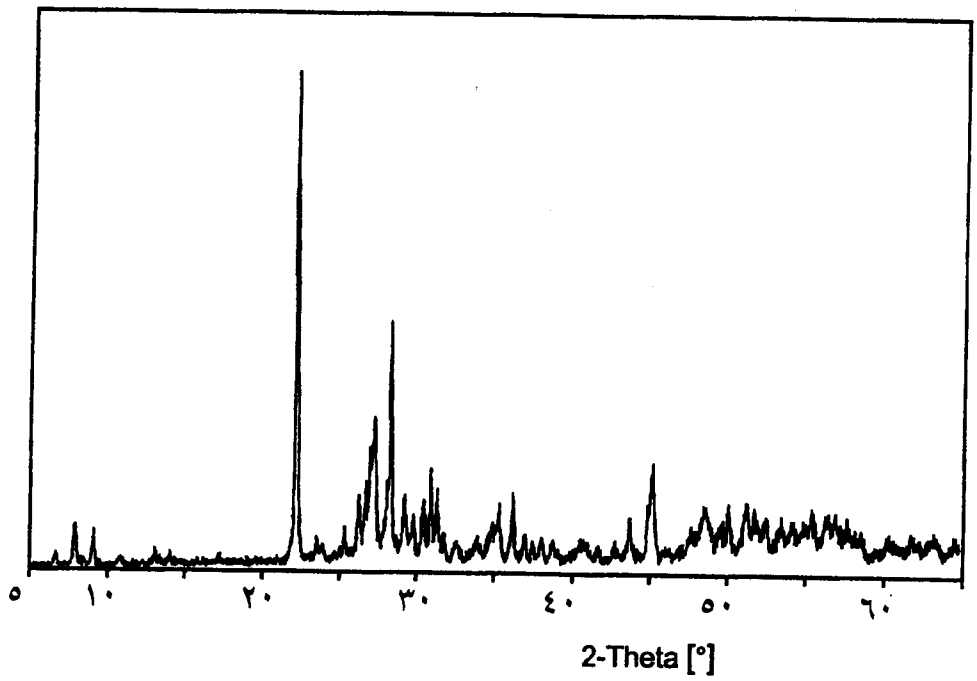
شكل ٣



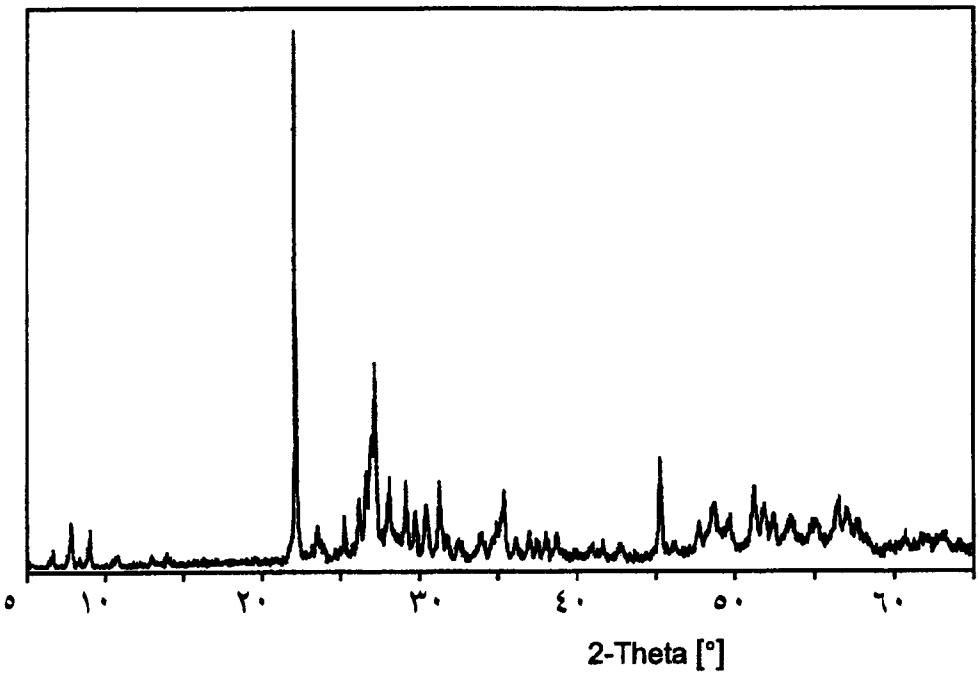
شكل ٤



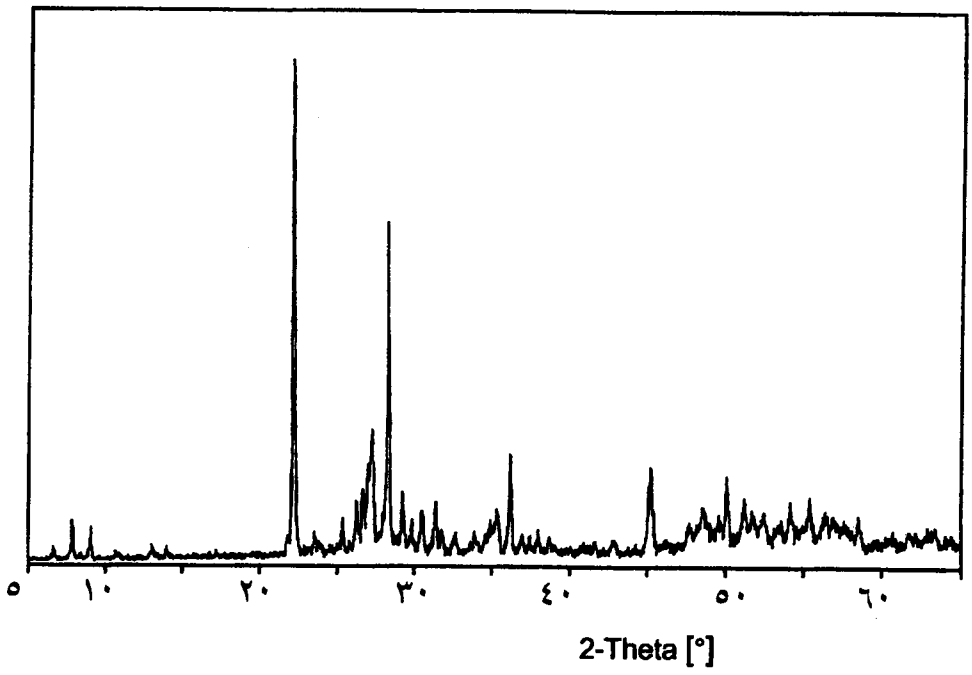
شكل ٥



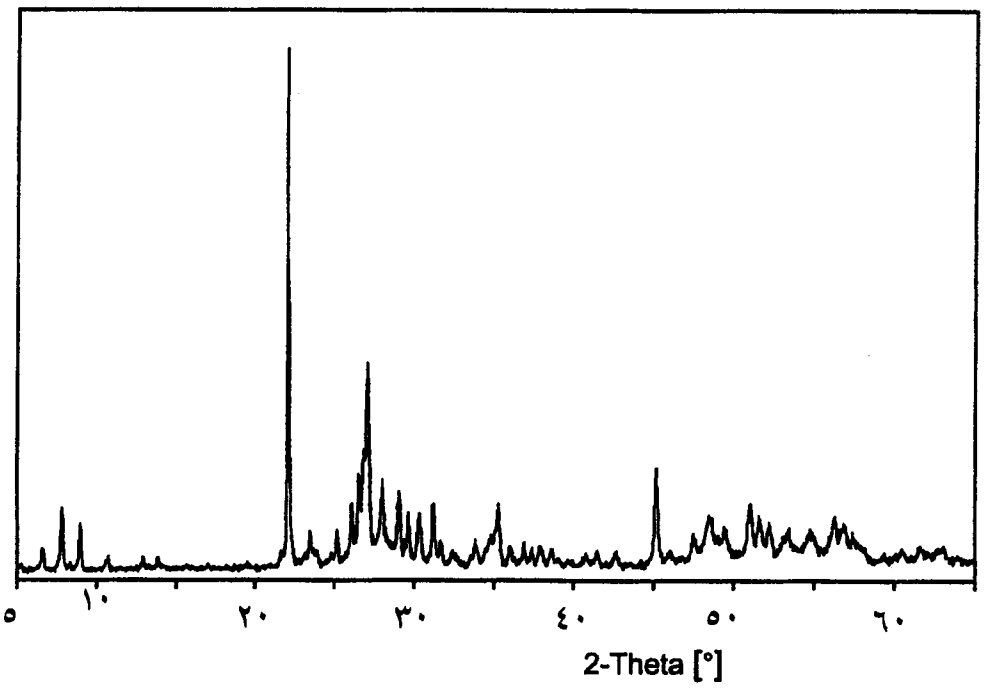
شكل ٦



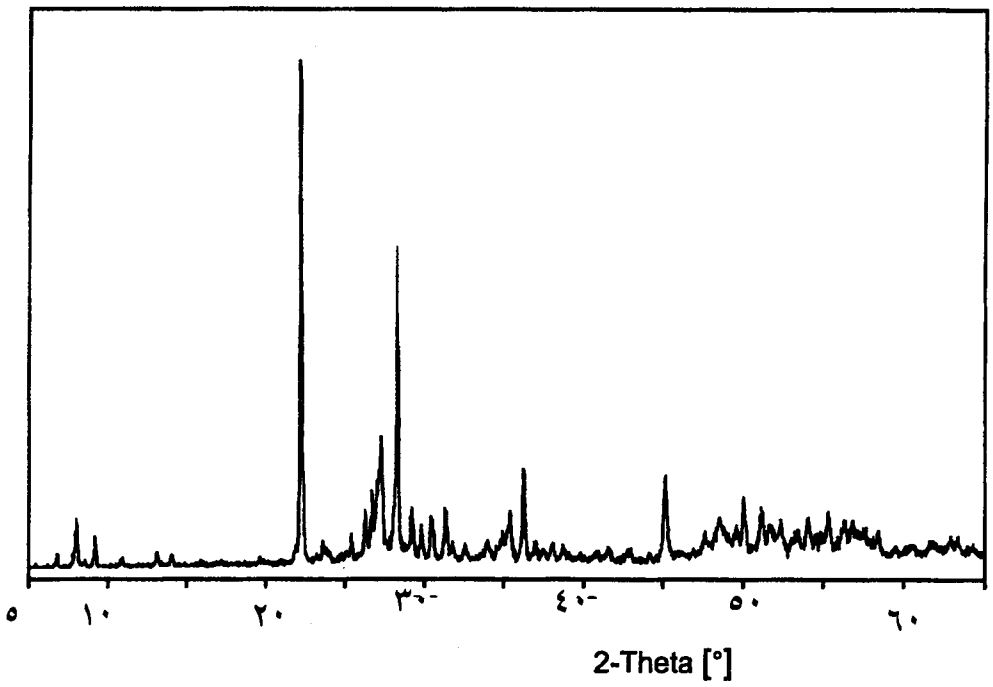
شكل ٧



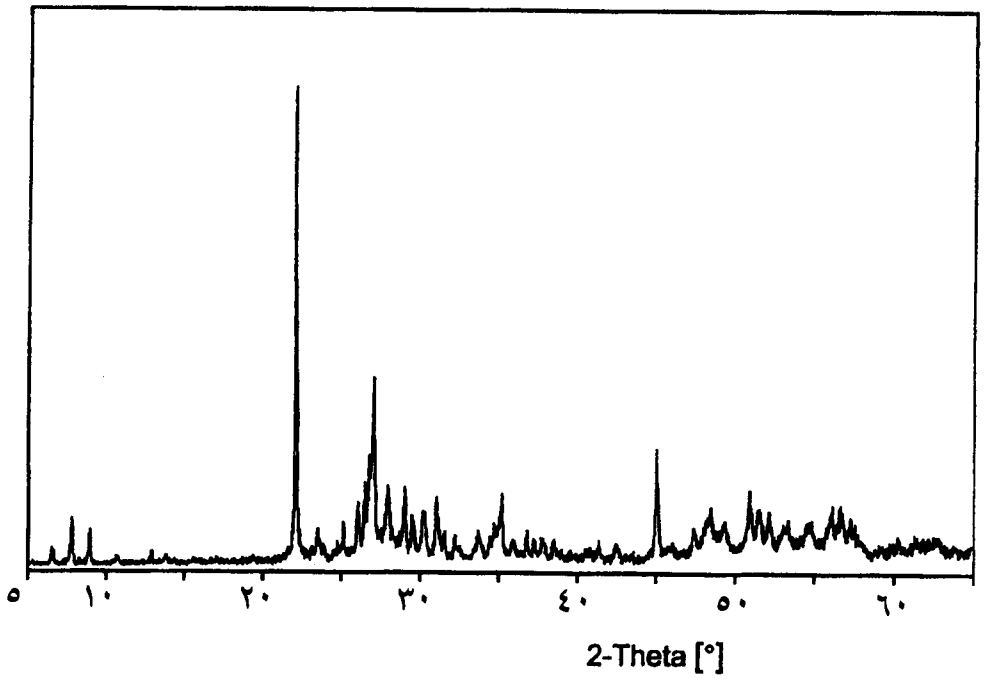
شكل ٨



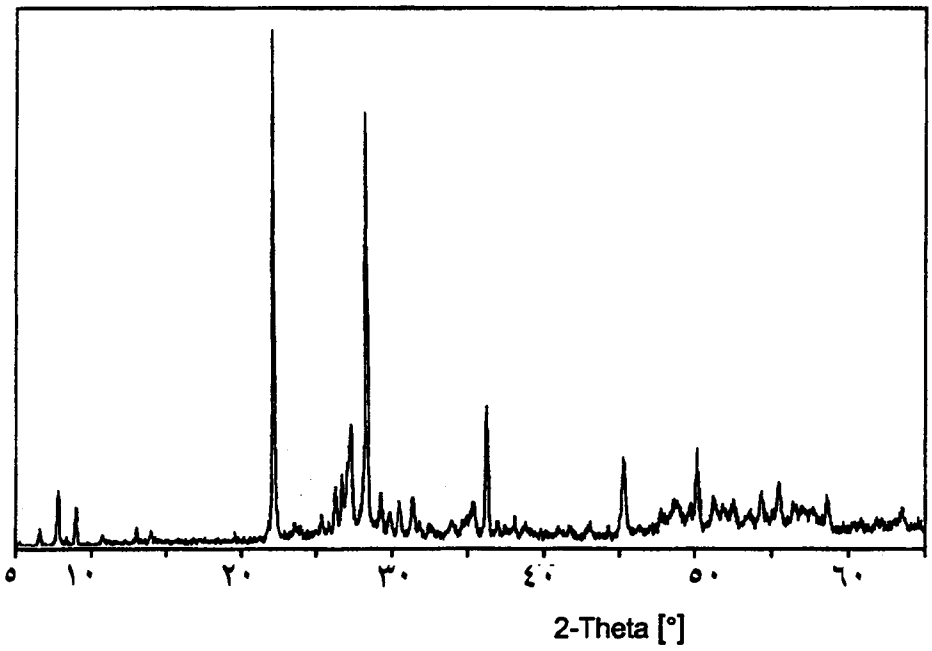
شكل ٩



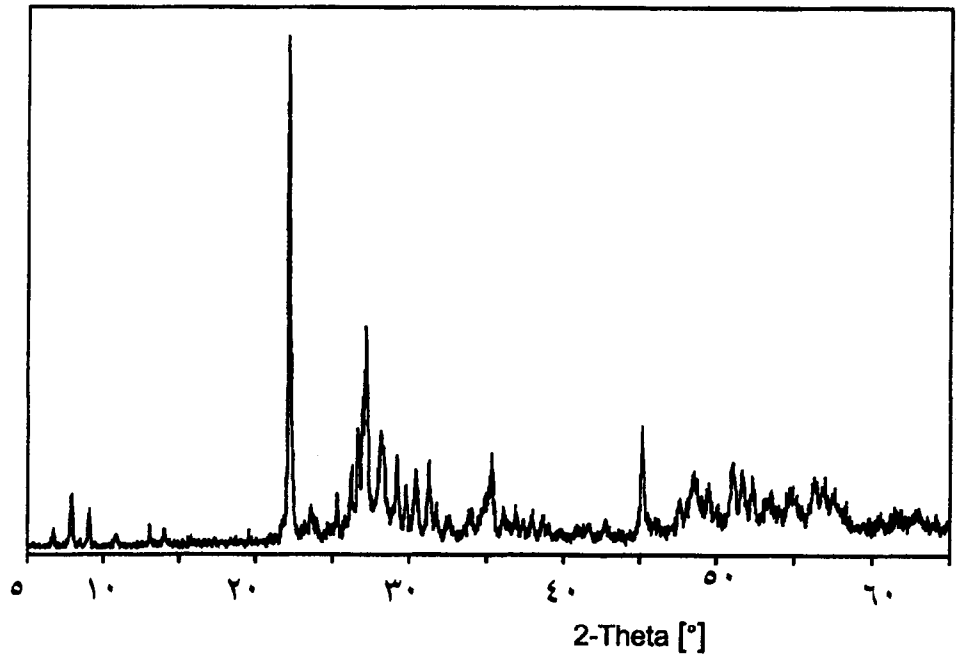
شكل ١٠



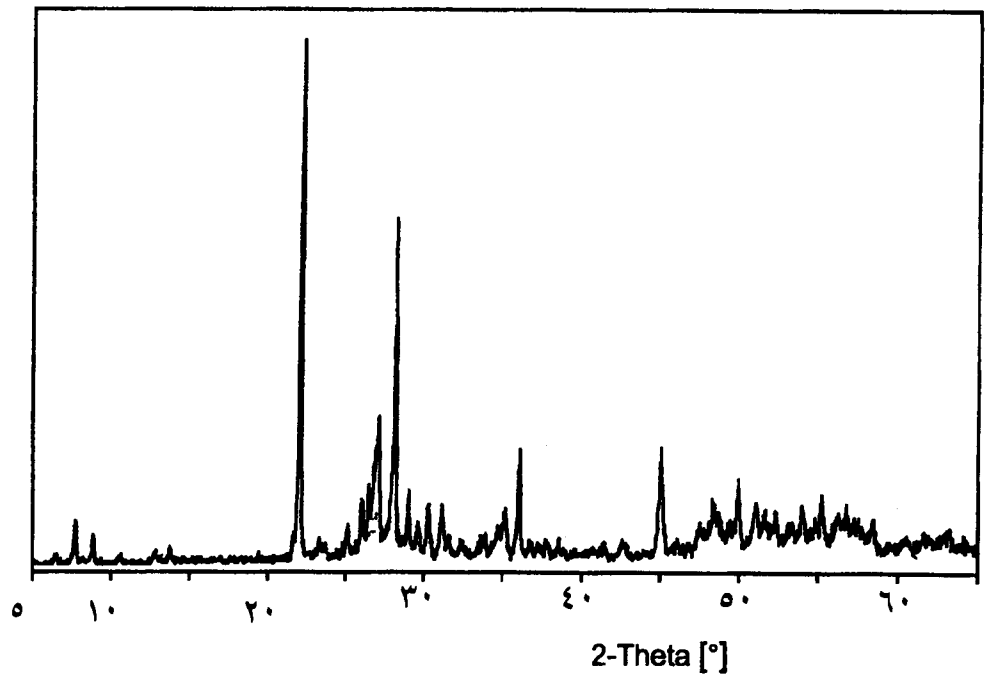
شكل ١١



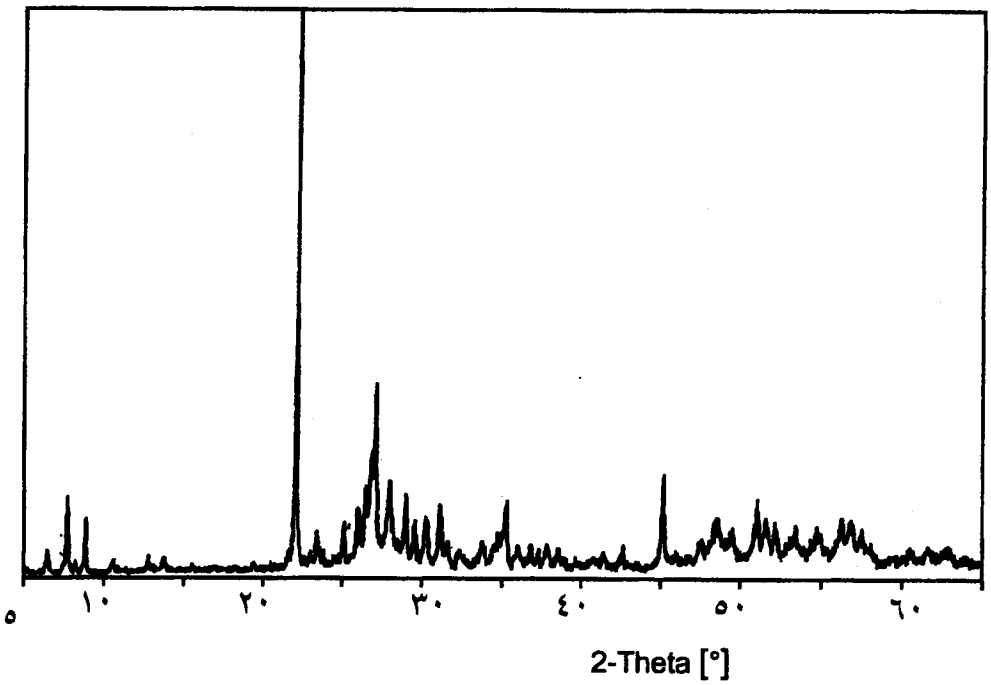
شكل ١٢



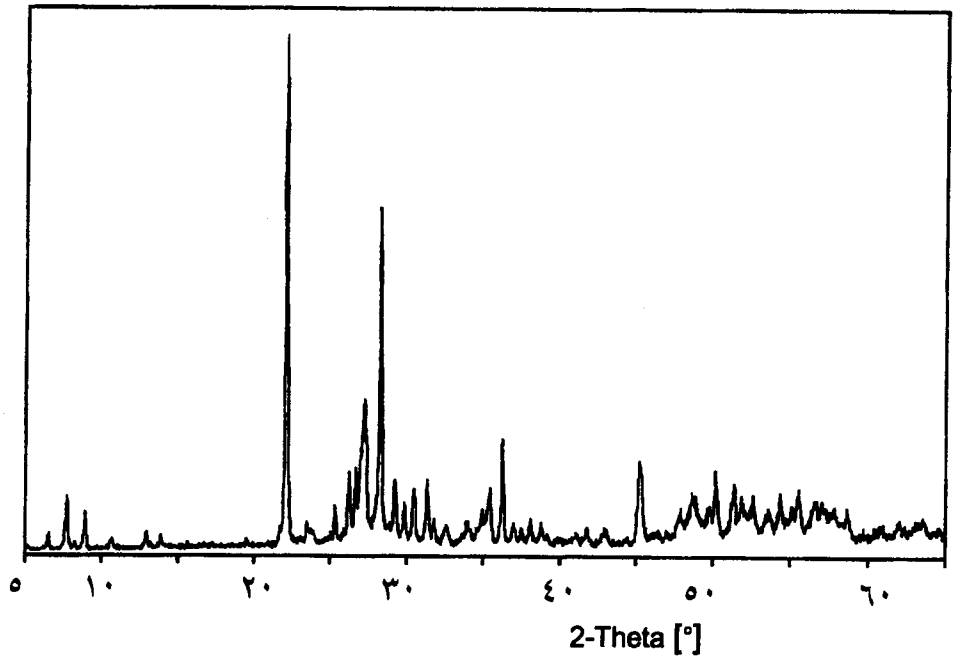
شكل ١٣



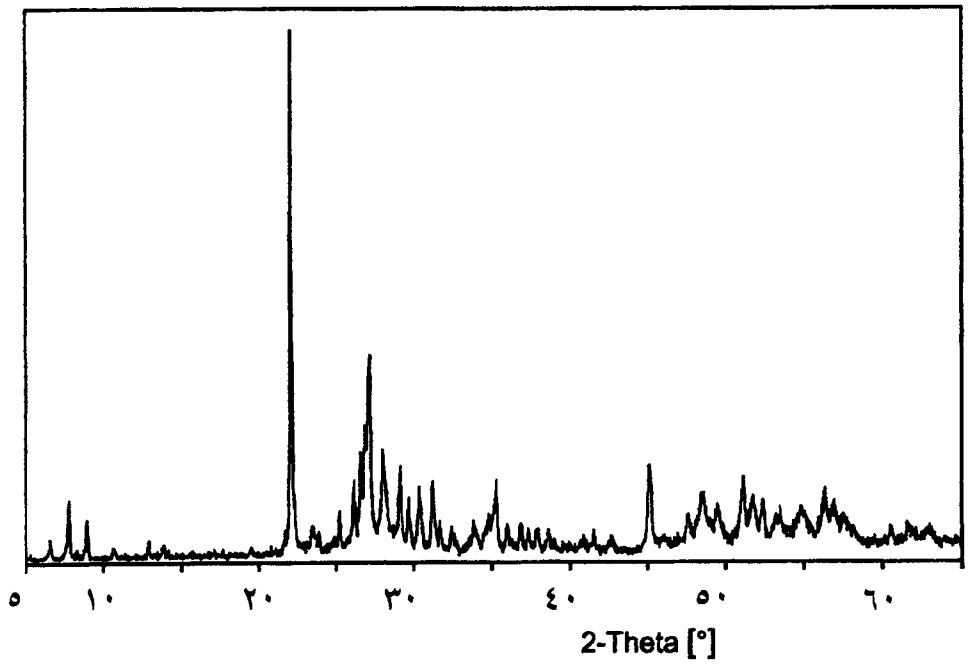
شكل ١٤



شكل ١٥



شكل ١٦



شكل ١٧