



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 12 268 T2 2005.08.04**

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 055 662 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 12 268.9**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 304 549.9**

(96) Europäischer Anmeldetag: **30.05.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.11.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **21.07.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.08.2005**

(51) Int Cl.7: **C07C 57/055**

(30) Unionspriorität:

**14745199      27.05.1999      JP**

(73) Patentinhaber:

**Nippon Shokubai Co. Ltd., Osaka, JP**

(74) Vertreter:

**WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und  
Rechtsanwälte, 81541 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**BE, DE**

(72) Erfinder:

**Yunoki, Hiromi, Himeji-shi, Hyogo-Ken, JP;**

**Tanimoto, Michio, Himeji-shi, Hyogo-ken, JP;**

**Nakamura, Daisuke, Himeji-shi, Hyogo-ken, JP**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Herstellen von Acrylsäure**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

[Technisches Gebiet, zu dem die Erfindung gehört]

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch katalytische Oxidation von Acrolein oder einem Acrolein enthaltenden Gas in der Dampfphase mit molekularem Sauerstoff oder einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas in einem Festbett-Rohrbündel-Reaktor.

[Übliche Technologie]

**[0002]** In der Vergangenheit wurden viele Vorschläge gemacht bezüglich Katalysatoren, die bei der Herstellung von Acrylsäure durch katalytische Oxidation von Acrolein oder einem Acrolein enthaltenden Gas in der Dampfphase verwendet werden können. Z.B. beschreibt Official Gazettes of Patent Publications, Sho 41 (1966)-1775B1 Katalysatoren, die Molybdän und Vanadium enthalten, Sho 44 (1969)-26287B1 beschreibt solche, die Molybdän, Vanadium und Aluminium enthalten, Sho 50 (1975)-25914B1 solche, die Molybdän und Vanadium enthalten, die hergestellt worden sind durch ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass Vanadyloxalat zum Zeitpunkt der Katalysator-Herstellung vorhanden ist, und Sho 57 (1982)-54172B1 solche, umfassend Molybdän, Vanadium, Titan und gegebenenfalls mindestens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Eisen, Kupfer, Kobalt, Chrom und Mangan. Von diesen Katalysatoren führen einige zu vom industriellen Standpunkt aus zu beträchtlich hohen Ausbeuten an Acrylsäure, aber die industrielle Herstellung von Acrylsäure unter Verwendung dieser Katalysatoren führt noch zu einer Anzahl von Problemen.

**[0003]** Eines der Probleme ist das Auftreten einer lokalisierten Zone mit abnorm hoher Temperatur (überhitzte Stelle) in der Katalysatorschicht. Z.B. muss bei der Herstellung im industriellen Maßstab die Produktivität des angestrebten Produktes, d.h. von Acrylsäure, erhöht werden und allgemein werden derartige Maßnahmen, wie die Erhöhung der Konzentration des Ausgangs-Acroleins oder der Raumgeschwindigkeit, angewandt, um dieses Ziel zu erreichen. Wenn derartige Maßnahmen angewandt werden, werden jedoch die Reaktionsbedingungen beträchtlich eingeschränkt, da die betreffende katalytische Reaktion in der Dampfphase extrem exotherm ist und unter den harten Arbeitsbedingungen die Temperatur an der überhitzten Stelle ansteigt, was zu einer Zunahme der Menge an Acrolein führt. Als Folge findet eine Über-Oxidation statt, was die Ausbeute verringert und den thermischen Abbau des Katalysators beschleunigt, und im schlimmsten Falle sogar zu einem Durchgehen der Reaktion führt.

**[0004]** Um die Bildung einer überhitzten Stelle oder eine abnorme Wärmeansammlung an der überhitzten Stelle zu kontrollieren, kann die Konzentration an Acrolein in dem Ausgangsmaterial verringert werden oder die Raumgeschwindigkeit kann herabgesetzt werden. Derartige Maßnahmen verringern jedoch die Produktivität und sind wirtschaftlich von Nachteil. Als andere Maßnahme kann auch der Durchmesser der Reaktorrohre klein gemacht werden, um die Effizienz der Wärmeableitung zu erhöhen, aber das führt zu Beschränkungen bei der industriellen Herstellung und zu dem Nachteil hoher Reaktor-Kosten.

**[0005]** Als Mittel, um die Temperatur der überhitzten Stelle niedrig zu halten, sind neben den oben angegebenen zahlreiche Vorschläge gemacht worden. Z.B. beschreibt Official Gazettes of Patent Publications, Sho 53 (1978)-30688B1 eine Methode zum Verdünnen der Katalysatorschicht an der Gaseinlass-Seite des Reaktors mit einer inerten Substanz und Hei 7 (1995)-10802A1 gibt eine Methode an, um den Anteil an katalytisch aktiver Substanz auf dem Träger von der Gaseinlass-Seite nach der Gasauslass-Seite des Reaktors hin nach und nach zu erhöhen. Bei der ersten Methode sind jedoch erhebliche Anstrengungen erforderlich, um die inerte Substanz zur Verdünnung mit dem Katalysator zu vermischen und es ist nicht immer möglich, das Gemisch in die Reaktorrohre einzufüllen, um den gleichmäßigen Mischungszustand aufrecht zu erhalten, was die Methode noch unbefriedigend macht. Bei der zweiten Methode ist es per se nicht unbedingt leicht, die Anteile an katalytisch aktiver Substanz auf dem Träger zu steuern. Ferner sind die hierfür geeigneten Katalysatoren auf solche beschränkt, die auf einem Träger vorliegen, d.h. solche, bei denen die katalytisch aktive Substanz auf inerten Trägern vorliegt und die katalytisch aktive Komponente selbst nicht in verpresster Form oder in Form von Tabletten verwendet werden kann. Ein weiteres Problem, das den beiden Methoden gemeinsam ist, ist, dass der Katalysator an der Gaseinlass-Seite schneller zerstört wird als der Katalysator an der Gasauslass-Seite, da die Menge der katalytisch aktiven Substanz an der Gaseinlass-Seite geringer ist als an der Gasauslass-Seite, und als Folge ist eine Fortsetzung der Reaktion über einen längeren Zeitraum unter Aufrechterhaltung einer hohen Ausbeute unmöglich.

**[0006]** Daher ist es, um die Wärmeansammlung an der überhitzten Stelle zu kontrollieren, für die industrielle Herstellung von Acrylsäure mit hohen Ausbeuten, sowie um eine stabile Arbeitsweise über längere Zeiten zu

ermöglichen, sehr wichtig, eine Zerstörung des Katalysators zu vermeiden. Es ist von besonderer Bedeutung, eine Wärme-Ansammlung an der überhitzten Stelle zu vermeiden, wenn Molybdän enthaltende Katalysatoren verwendet werden, da die Molybdän-Komponente leicht sublimiert.

**[0007]** Folglich ist es das Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Mittel zur Lösung dieses Problems zu entwickeln.

[Mittel zur Lösung des Problems]

**[0008]** Es wurden konzentrierte Untersuchungen im Hinblick auf die Lösung des oben angegebenen Problems durchgeführt und dabei hat es sich gezeigt, dass das obige Ziel erreicht werden kann, wenn in die Reaktionsrohre in einem Festbett-Rohrbündel-Reaktor, der für die Reaktion angewandt wird, nach einem speziellen Muster Katalysator eingefüllt wird, d.h. durch Verwendung mehrerer Arten von Katalysatoren mit unterschiedlichen Aktivitätsstärken und Befüllen der Reaktionsrohre damit, dass sie so angeordnet sind, dass die katalytische Aktivität von der Gaseinlass-Seite der Reaktionsrohre zu der Gasauslass-Seite hin zunimmt. So wurde die vorliegende Erfindung entwickelt.

**[0009]** So wird gemäß der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch katalytische Oxidation von Acrolein oder einem Acrolein enthaltenden Gas in der Dampfphase mit molekularem Sauerstoff oder einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas unter Anwendung eines mit Katalysator gefüllten Festbett-Rohrbündel-Reaktors geliefert, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Mehrzahl von Reaktionszonen in jedem Reaktionsrohr in dem Festbett-Rohrbündel-Reaktor bereitstellt, indem man das Innere jedes dieser Rohre in axialer Richtung aufteilt und die Mehrzahl von Reaktionszonen mit einer Mehrzahl von Katalysatoren mit unterschiedlichen Aktivitätsstärken so befüllt, dass die Aktivitätsstärke von der Gaseinlass-Seite jedes Reaktionsrohrs zu der Gasauslass-Seite davon zunimmt, wobei die nach der vorliegenden Erfindung verwendeten Katalysatoren komplexe Oxide sind, deren wesentliche Komponenten Molybdän und Vanadium sind und die angegeben werden durch die folgende Formel (I):



(wobei Mo Molybdän ist; V Vanadium ist; W Wolfram ist; Cu Kupfer ist; A mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Zirkonium, Titan und Cer, Q mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Magnesium, Calcium, Strontium und Barium, R mindestens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Niob, Antimon, Zinn, Tellur, Kobalt, Nickel, Chrom, Mangan, Zink und Wismut, D mindestens ein Element ist, ausgewählt aus Alkalimetallen, und O Sauerstoff ist; und a, b, c, d, e, f, g, h und i Atomverhältnisse von Mo, V, W, Cu, A, Q, R, D bzw. 0 angeben, bei denen, wenn a 12 ist,  $1 \leq b \leq 14$ ,  $0 < c \leq 12$ ,  $0 < d \leq 6$ ,  $0 \leq e \leq 10$ ,  $0 \leq f \leq 3$ ,  $0 \leq g \leq 10$  und  $0 \leq h \leq 5$  ist und i ein Zahlenwert ist, der durch den Oxidationsgrad jedes der Elemente bestimmt wird, und wobei die in einem Reaktionsrohr angewandten Katalysatoren sich voneinander unterscheiden, zumindest indem sie unterschiedliche Elemente oder Kombinationen von Elementen als Komponente D enthalten und/oder unterschiedliche Mengen der Komponente D enthalten und/oder unterschiedliche Mengen einzelner Elemente in der Komponente D enthalten.

[Ausführungsform der Erfindung]

**[0010]** Das für die vorliegende Erfindung verwendete Ausgangsmaterial ist Acrolein oder ein Acrolein enthaltendes Gas. Als solches kann Acrolein enthaltendes Gas, das durch katalytische Dampfphasen-Oxidation von Propylen hergestellt worden ist, so wie es ist verwendet werden oder es kann das daraus isolierte Acrolein, gegebenenfalls nach Zusatz von Sauerstoff, Dampf und anderem Gas bzw. anderen Gasen, verwendet werden.

**[0011]** Diese Katalysatoren können nach irgend welchen Methoden hergestellt werden, die allgemein zur Herstellung derartiger Katalysatoren angewandt werden. Ausgangsmaterialien, die zur Herstellung solcher Katalysator angewandt werden, unterliegen keiner strengen Begrenzung und Ammoniumsalze, Nitrate, Carbonate, Sulfate, Hydroxide und Oxide solcher Metall-Elemente, die allgemein verwendet werden, sind geeignet. Es können auch Verbindungen verwendet werden, die jeweils mehrere Metall-Elemente enthalten.

**[0012]** Viele Katalysatoren, die durch die allgemeine Formel (I) angegeben werden, und die unterschiedliche Aktivitätsstärken haben, werden leicht hergestellt durch Variieren der Arten) und/oder Menge(n) an Elementen der Gruppe D in der allgemeinen Formel (I). Spezieller können durch Auswahl mindestens eines Elementes der Alkalimetalle (Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium), die die Gruppe D bilden, und/oder Variieren

der Menge des so ausgewählten Elementes, innerhalb des hierfür angegebenen Atomverhältnisses in der allgemeinen Formel (I), Katalysatoren mit unterschiedlichen Aktivitätsstärken erhalten werden.

**[0013]** Der Ausdruck "Aktivität", wie er hier verwendet wird, gibt die Umwandlung des Ausgangsmaterials an.

**[0014]** Die Katalysatoren zum Befüllen der Reaktionszonen nach der Erfindung können geformte Katalysatoren sein, die gebildet worden sind durch Formen der katalytischen Komponenten zu einer vorbestimmten Gestalt, auf Trägern vorhandene Katalysatoren, bei denen die katalytischen Komponenten auf einem gegebenenfalls inerten Träger mit einer speziellen Gestalt vorliegen, oder solche geformten Katalysatoren können in Kombination mit Katalysatoren auf Trägern verwendet werden. Während die Gestalt der in die Reaktionszonen einzufüllenden Katalysatoren gleich oder unterschiedlich sein kann, ist es normalerweise bevorzugt, dass ein geformter Katalysator mit identischer Gestalt oder ein auf einem Träger vorhandener Katalysator mit identischer Gestalt in die gleiche Reaktionszone eingefüllt werden sollte.

**[0015]** Die Gestalt des Oxidations-Katalysators unterliegt keiner strengen Begrenzung und kann kugelförmig, säulenförmig (pelletisiert), ringförmig oder amorph sein. Offensichtlich ist es, wenn sie kugelförmig ist, nicht erforderlich, dass es sich um echte Kugeln handelt, sondern sie kann im wesentlichen kugelförmig sein. Offensichtlich trifft diese Feststellung auch auf Säulen und Ringe zu.

**[0016]** Wenn auf Trägern vorhandene Katalysatoren verwendet werden, kann das Verhältnis von katalytischer Komponente zu dem Träger in dem Katalysator, der in jede Reaktionszone eingefüllt wird, gleich oder verschieden sein, während es normalerweise für die Arbeitsschritte zur Katalysator-Herstellung einfacher und für eine längere Lebensdauer des Katalysators vorteilhaft ist, einen Katalysator mit dem gleichen Verhältnis zu verwenden. Die Art des Trägermaterials selbst ist nicht kritisch, aber es kann irgendeines von solchen verwendet werden, wie sie üblicherweise zur Herstellung von Katalysatoren zur Herstellung von Acrylsäure durch Oxidation von Acrolein in der Dampfphase geeignet sind. Spezielle Beispiele für geeignete Träger umfassen Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Siliciumdioxid/Aluminiumoxid, Titanoxid, Magnesiumoxid, Siliciumdioxid/Magnesiumoxid, Siliciumdioxid/Magnesiumoxid/Aluminiumoxid, Siliciumcarbid, Siliciumnitrid und Zeolith.

**[0017]** Die Wärmebehandlungstemperatur (Calcinierungstemperatur) im Verlauf der Katalysator-Herstellung unterliegt keiner speziellen Begrenzung. Die Wärmebehandlungstemperaturen für die in jede der Reaktionszonen einzufüllenden Katalysatoren können gleich oder verschieden sein.

**[0018]** Gemäß der vorliegenden Erfindung ist der Innenraum jedes Reaktionsrohrs in dem Festbett-Rohrbündel-Reaktor radial entlang der axialen Richtung des Rohres unterteilt, um eine Mehrzahl von Reaktionszonen zu ergeben, und diese mehreren Reaktionszonen werden mit einer Mehrzahl von Katalysatoren mit unterschiedlichen Aktivitätsstärken, wie oben beschrieben, so gefüllt, dass die Aktivität nach und nach von der Gaseinlass-Seite zu der Gasauslass-Seite hin zunehmen sollte. D.h. der Katalysator mit der geringsten Aktivität wird an der Gaseinlass-Seite angeordnet und derjenige mit der höchsten Aktivität an der Gasauslass-Seite. Durch die Anordnung mehrerer Katalysatoren mit unterschiedlichen Aktivitätsstärken kann eine Wärmesammlung an der überhitzten Stelle verhindert werden und das angestrebte Produkt kann mit hoher Selektivität erhalten werden.

**[0019]** Je höher die Anzahl an Reaktionszonen ist, um so leichter ist die Steuerung der Temperaturverteilung in den Katalysator-Schichten. Für die industrielle Praxis sind jedoch etwa 2 bis 3 Reaktionszonen ausreichend, um die gewünschte Wirkung zu erreichen. Das Teilungsverhältnis zwischen den Reaktionszonen kann nicht allgemein bestimmt werden, da das optimale Verhältnis von den Reaktionsbedingungen und der Zusammensetzung, Gestalt und Größe usw. der Katalysator-Füllungen in jeder der Reaktionszonen bei einzelnen Ansätzen abhängt. Das Verhältnis kann daher in geeigneter Weise gewählt werden, um insgesamt die optimale Aktivität und Selektivität zu erzielen.

**[0020]** Die katalytische Oxidation in der Dampfphase kann entweder nach einem üblichen Durchgangsverfahren oder durch Rückführen unter Bedingungen, wie sie üblicherweise für derartige Reaktionen angewandt werden, durchgeführt werden.

**[0021]** Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren können, besonders bemerkenswerter Weise, ausgezeichnete Ergebnisse gegenüber üblichen Verfahren unter harten Reaktionsbedingungen erzielt werden, die zur Erhöhung der Produktivität vorgesehen sind, z.B. bei hoher Konzentration des Ausgangsmaterials und/oder hoher Raumgeschwindigkeit.

## [Wirkungen der Erfindung]

**[0022]** Gemäß der Erfindung sind solche vorteilhaften Merkmale:

- (a) Acrylsäure wird in hoher Ausbeute erhalten,
- (b) eine Wärmeansammlung an einer überhitzten Stelle<sup>0</sup> kann wirksam verhindert werden,
- (c) eine Zerstörung des Katalysators durch Wärme wird verhindert, um eine Verwendung des Katalysators über längere Zeit zu ermöglichen, und
- (d) die Produktivität kann stark erhöht werden, da durch das Verfahren Acrylsäure in hoher Ausbeute stabil unter so harten Arbeits-Bedingungen, wie hoher Konzentration des Ausgangsmaterials und/oder hoher Raumgeschwindigkeit hergestellt werden kann,

durch Anwendung mehrerer spezifischer Molybdän/Vanadium enthaltender Katalysatoren mit unterschiedlichen Aktivitätsstärken und Einfüllen in die Katalysatorschicht, die in mehrere Zonen eingeteilt ist, so dass die Aktivität von der Gaseinlass-Seite zu der Gasauslass-Seite hin zunimmt

**[0023]** Das erfindungsgemäße Verfahren ist daher sehr vorteilhaft zur industriellen Herstellung von Acrylsäure.

## [Beispiele]

**[0024]** Im folgenden wird die vorliegende Erfindung unter Bezug auf Ausführungsbeispiele spezieller erläutert, wobei zu verstehen ist, dass in keiner Weise darauf beschränkt ist. In den Beispielen sind die Umwandlung von Acrolein, Selektivität gegenüber Acrylsäure und Ausbeute an Acrylsäure durch die folgenden Gleichungen definiert:

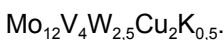
Umwandlung von Acrolein (mol %) = (Anzahl der mol an umgesetzten Acrolein / Anzahl der mol an zugeführtem Acrolein) × 100

Selektivität gegenüber Acrylsäure (mol%) = (Anzahl der mol an gebildeter Acrylsäure / Anzahl der mol an umgesetztem Acrolein) × 100

Ausbeute an Acrylsäure (mol%) = (Anzahl der mol an gebildeter Acrylsäure / Anzahl der mol an zugeführtem Acrolein) × 100

## Beispiel 1

**[0025]** In 4000 ml Wasser wurden 676 g Ammonium-molybdat, 149,3 g Ammoniummetavanadat und 215,4 g Ammonium-parawolframat unter Erhitzen und Rühren gelöst. Getrennt wurden 154,2 g Kupfernitrat und 16,1 g Kaliumnitrat in 200 ml Wasser unter Erhitzen und Rühren gelöst. Die beiden so gebildeten wässrigen Lösungen wurden vermischt und in einen Porzellan-Verdampfer auf einem heißen Wasserbad gegeben und mit 2 500 g Siliciumdioxid/Aluminiumoxid-Träger mit einem Durchmesser von 5 mm verrührt bis das gesamte System zu einem trockenen Feststoff eingedampft war und die katalytischen Komponenten auf dem Träger vorlagen, gefolgt von einer Wärmebehandlung an der Luft bei 400°C während 6 h. So wurde der Katalysator (1) erhalten dessen Zusammensetzung an Metallen als Elemente mit Ausnahme von Sauerstoff, wie folgt war:



**[0026]** Katalysator (2) wurde auf identische Weise wie bei der Herstellung von Katalysator (1) hergestellt, mit der Ausnahme, dass kein Kaliumnitrat verwendet wurde. Die Zusammensetzung an Metallen als Elemente von Katalysator (2), mit Ausnahme von Sauerstoff, war wie folgt



**[0027]** Die Aktivitätsstärken der Katalysatoren (1) und (2) waren unterschiedlich. Wie aus den Ergebnissen der später angegebenen Vergleichsbeispiele 1 und 2 hervorgeht, hatte Katalysator (2) eine höhere Aktivität als Katalysator (1).

**[0028]** Reaktionsrohre aus korrosionsbeständigem Stahl mit einem Innendurchmesser von jeweils 25 mm, die mit geschmolzenem Salpetersäuresalz erhitzt worden waren, wurden mit diesen Katalysatoren gefüllt: Beginnend an der Gaseinlass-Seite wurde der Katalysator (1) auf eine Schicht-Länge von 1000 mm eingefüllt und dann wurde Katalysator (2) auf eine Schicht-Länge von 2000 mm eingefüllt. Ein Reaktionsgas der folgenden Zusammensetzung wurde mit einer Raumgeschwindigkeit (RG) von 2 000 h<sup>-1</sup> eingeleitet, um umgesetzt zu werden.:

Acrolein	6 Vol. %
Luft	30 Vol. %
Dampf	40 Vol. %
Inertgase, wie Stickstoff	24 Vol. %

**[0029]** Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

#### Vergleichsbeispiel 1

**[0030]** Die Oxidationsreaktion nach Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass Katalysator (2) nicht verwendet wurde, sondern Katalysator (1) allein auf eine Schicht-Länge von 3 000 mm eingefüllt wurde. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 angegeben.

#### Vergleichsbeispiel 2

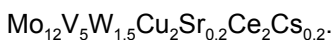
**[0031]** Die Oxidationsreaktion nach Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass Katalysator (1) nicht verwendet wurde, sondern Katalysator (2) allein auf eine Schicht-Länge von 3 000 mm eingefüllt wurde. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 angegeben.

**[0032]** Aus den in Tabelle 1 angegebenen Ergebnissen geht hervor, dass Katalysator (1) eine sehr geringe Aktivität hat und dass Katalysator (2) eine hohe Aktivität aber geringe Selektivität gegenüber Acrylsäure hat, was beides zu geringen Ausbeuten an Acrylsäure führt. Im Gegensatz dazu ergab die Verwendung des Katalysator-Systems, bei dem diese Katalysatoren (1) und (2) gemäß der Erfindung kombiniert worden waren, eine hohe Ausbeute an Acrylsäure

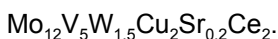
#### Beispiel 2

**[0033]** In 4000 ml Wasser wurden 676 g Ammonium-molybdat, 186,6 g Ammoniummetavanadat und 129,3 g Ammonium-parawolframat unter Erhitzen und Rühren gelöst.

**[0034]** Getrennt wurden 154,2 g Kupfernitrat, 13,5 g Strontiumnitrat und 12,4 g Cäsiumnitrat in 200 ml Wasser unter Erhitzen und Rühren gelöst. Die beiden so gebildeten wässrigen Lösungen wurden vermischt und weiterhin wurden 109,8 g Ceroxid zugegeben und anschließend weiter erhitzt und gerührt bis das gesamte System zu einem trockenen Feststoff eingedampft war. Die Blöcke des Feststoffs wurden in einem Trockner 5 h bei 120°C weiter getrocknet und auf eine Größe von etwa 100 mesh pulverisiert, um ein Pulver zu erhalten. In einen Zentrifugen-Strömungsbeschichter wurde Steatit-Träger mit einem Durchmesser von 5 mm eingebracht und anschließend wurde das oben angegebene Pulver zusammen mit destilliertem Wasser, das als Bindemittel diente, durch einen heißen Luftstrom von 90°C in den Zentrifugen-Strömungsbeschichter gegeben, um die katalytischen Komponenten auf dem Träger zu erhalten. Der Katalysator auf dem Träger wurde einer Wärmebehandlung an der Luft bei 400°C während 6 h unterworfen, um Katalysator (3) zu erhalten. Die Zusammensetzung an Metallen als Elemente dieses Katalysators, mit Ausnahme von Sauerstoff, war wie folgt:



**[0035]** Katalysator (4) wurde auf identische Weise wie bei der Herstellung des Katalysators (3) hergestellt, mit der Ausnahme, dass kein Cäsiumnitrat verwendet wurde. Die Zusammensetzung an Metallen als Elemente, mit Ausnahme von Sauerstoff, war wie folgt



**[0036]** Die Oxidationsreaktion des Beispiels 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass Katalysator (3) verwendet wurde, um jedes der Reaktionsrohre von der Gaseinlass-Seite aus auf eine Schicht-Länge von 800 mm zu füllen und Katalysator (4), um die Gasauslass-Seite auf eine Schicht-Länge von 2 200 mm zu füllen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

#### Vergleichsbeispiel 3

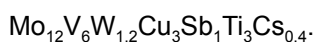
**[0037]** Die Oxidationsreaktion nach Beispiel 2 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass Katalysator (4) nicht verwendet wurde, sondern Katalysator (3) allein auf eine Schicht-Länge von 3 000 mm eingefüllt wurde. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 angegeben.

## Vergleichsbeispiel 4

**[0038]** Die Oxidationsreaktion nach Beispiel 2 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass Katalysator (3) nicht verwendet wurde, sondern Katalysator (4) allein auf eine Schicht-Länge von 3 000 mm eingefüllt wurde. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 angegeben.

## Beispiel 3

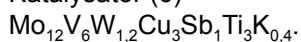
**[0039]** In 4000 ml Wasser wurden 676 g Ammonium-molybdat, 224 g Ammonium-metavanadat und 103,4 g Ammonium-parawolframat unter Erhitzen und Rühren gelöst. Getrennt wurden 231,3 g Kupfernitrat und 24,9 g Cäsiumnitrat in 200 ml Wasser unter Erhitzen und Rühren gelöst. Die beiden so gebildeten wässrigen Lösungen wurden vermischt und weiterhin wurden 76,5 g Titanoxid und 46,5 g Antimontrioxid zu dem Gemisch zugegeben und anschließend weiter erhitzt und gerührt, um das System zu einem trockenen Feststoff einzudampfen. Blöcke des Feststoffs wurden in einem Trockner 5 h bei 120°C weiter getrocknet und auf eine Größe von etwa 100 mesh pulverisiert, um ein Pulver zu erhalten. Das Pulver wurde in einer Tablettiervorrichtung zu Ringen mit jeweils einem Außendurchmesser von 6 mm, einem Innendurchmesser von 2 mm und einer Höhe von 6 mm geformt und an der Luft bei 400°C während 6 h getrocknet, um Katalysator (5) zu erhalten. Die Zusammensetzung an Metallen als Elemente dieses Katalysators, mit Ausnahme von Sauerstoff, war wie folgt:



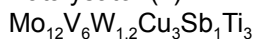
**[0040]** Katalysator (6) wurde auf identische Weise wie bei der Herstellung des Katalysators (5) hergestellt, mit der Ausnahme, dass 24,9 g des Cäsiumnitrats durch 12,9 g Kaliumnitrat ersetzt wurden.

**[0041]** Katalysator (7) wurde auf identische Weise wie bei der Herstellung des Katalysators (5) hergestellt, mit der Ausnahme, dass kein Cäsiumnitrat verwendet wurde. Ferner wurde Katalysator (8) auf identische Weise wie bei der Herstellung von Katalysator (5) hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Menge an Cäsiumnitrat variiert wurde. Die Zusammensetzung an Metallen als Elemente, mit Ausnahme von Sauerstoff, der Katalysatoren (6), (7) und (8) war wie folgt

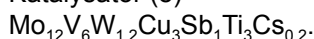
Katalysator (6)



Katalysator (7)



Katalysator (8)



**[0042]** In Reaktionsrohre in dem gleichen Reaktor, wie er in Beispiel 1 verwendet wurde, wurden Katalysator (5), Katalysator (6) und Katalysator (7) in der angegebenen Reihenfolge von der Gaseinlass-Seite zu der Gasauslass-Seite hin auf eine Schicht-Länge von 800 mm, 800 mm bzw. 1 400 mm eingebracht und das Reaktionsgas mit der folgenden Zusammensetzung wurde mit einer Raumgeschwindigkeit (RG) von 2 000 h<sup>-1</sup> in den Reaktor eingeleitet, um die Oxidationsreaktion durchzuführen.

Acrolein	7 Vol. %
Luft	35 Vol. %
Dampf	10 Vol. %
Inertgase, wie Stickstoff	48 Vol. %

**[0043]** Das Ergebnis ist in Tabelle 1 angegeben.

## Vergleichsbeispiel 5

**[0044]** Die Oxidationsreaktion nach Beispiel 3 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass Katalysator (5) allein verwendet wurde, anstelle der gemeinsamen Verwendung der Katalysatoren (5), (6) und (7), der auf eine Schicht-Länge von 3 000 mm eingefüllt wurde. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 angegeben.

## Vergleichsbeispiel 6

**[0045]** Die Oxidationsreaktion nach Beispiel 3 wurde versucht, wobei die einzige Änderung gegenüber Beispiel 3 darin bestand, dass Katalysator (6) allein auf eine Schicht-Länge von 3 000 mm eingefüllt wurde, anstelle der gemeinsamen Verwendung der Katalysatoren (5), (6) und (7). Während die Temperatur an der über-

hitzten Stelle der Katalysator-Schicht 360°C überstieg und die Reaktion ausgesetzt wurde. Nach dem Absinken der Reaktionstemperatur auf 240°C wurde die Reaktion fortgesetzt. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel 7

**[0046]** Die Oxidationsreaktion nach Beispiel 3 wurde versucht, wobei die einzige Änderung gegenüber Beispiel 3 darin bestand, dass Katalysator (7) allein auf eine Schicht-Länge von 3 000 mm eingefüllt wurde, anstelle der gemeinsamen Verwendung der Katalysatoren (5), (6) und (7). Obwohl die Reaktionstemperatur auf 240°C verringert wurde, überstieg die Temperatur an der überhitzten Stelle der Katalysator-Schicht 360°C und neigte dazu, weiter zu steigen. und die Reaktion wurde abgebrochen.

Beispiel 4

**[0047]** Die Oxidationsreaktion nach Beispiel 3 wurde wiederholt mit der Ausnahme, dass Katalysator (6) durch Katalysator (8) ersetzt wurde. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel 8

**[0048]** Die Oxidationsreaktion nach Beispiel 3 wurde versucht, wobei die einzige Änderung gegenüber Beispiel 3 darin bestand, dass Katalysator (8) allein auf eine Schicht-Länge von 3 000 mm eingefüllt wurde, anstelle der gemeinsamen Verwendung der Katalysatoren (5), (6) und (7). Während die Temperatur an der überhitzten Stelle der Katalysator-Schicht 360°C überstieg und dazu neigte, weiter zu steigen. wurde die Reaktion ausgesetzt. Nach dem Absinken der Reaktionstemperatur auf 240°C wurde die Reaktion fortgesetzt. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 angegeben.



TABELLE 1

Beispiel	Katalysator-Füllung (Gaseintritts-Seite → Gasaustritts-Seite)	Reaktions- temperatur. (°C)	Tempera- tur. der überhitzten Stelle (°C)	Umwand- lung von Acrolein (mol%)	Ausbeute an Acryl- säure (mol%)	Selektivität gegenüber Acrylsäure (mol%)
Bsp.1	Katalysator (1)/ Katalysator (2)	250	315	98,9	93,8	94,8
Vgl.B.1	Katalysator (1)	250	317	92,6	89,0	96,1
Vgl.B.2	Katalysator (2)	250	328	99,4	91,1	91,7
Bsp.2	Katalysator (3)/ Katalysator (4)	245	319	99,3	94,5	95,2
Vgl.B.3	Katalysator (3)	245	317	94,4	90,4	95,8
Vgl.B.4	Katalysator (4)	245	344	99,8	89,8	90,0
Bsp.3	Katalysator (5)/ Katalysator (6)/ Katalysator (7)	245	321	99,2	92,9	93,6
Vgl.B.5	Katalysator (5)	245	321	93,6	89,5	95,6
Vgl.B.6	Katalysator (6)	245	Reaktion ausgesetzt			
		240	336	98,1	91,1	92,9
Vgl.B.7	Katalysator (7)	245	Reaktion ausgesetzt			
		240	Reaktion abgebrochen			
Bsp.4	Katalysator (5)/ Katalysator (8)/ Katalysator (7)	245	322	99,5	92,4	92,9
Vgl.B.8	Katalysator (8)	245	Reaktion ausgesetzt			
		240	341	98,5	90,6	92,0

### Patentansprüche

1. Verfahren, umfassend die Herstellung von Acrylsäure durch katalytische Oxidation von Acrolein oder einem Acrolein enthaltenden Gas in der Dampfphase mit molekularem Sauerstoff oder einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas in einem mit Katalysator gefüllten Festbett-Rohrbündel-Reaktor, wobei bei dem Verfahren

(1) der Katalysator in jedem der Reaktionsrohre in dem Festbett-Rohrbündel-Reaktor in axialer Richtung so aufgeteilt ist, dass eine Mehrzahl von Reaktionszonen gebildet wird, und

(2) jede Reaktionszone mit Katalysator mit einer solchen Aktivität gefüllt ist, dass die Aktivität des Katalysators von der Gaseintritts-Seite jedes Reaktionsrohres zu der Gasaustritts-Seite hin zunimmt,

wobei die Katalysatoren Oxide oder komplexe Oxide der folgenden Formel (I) sind:



wobei Mo Molybdän ist; V Vanadium ist; W Wolfram ist; Cu Kupfer ist; A ein oder mehrere Elemente, ausgewählt aus Zirkonium, Titan und Cer, ist; Q ein oder mehrere Elemente, ausgewählt aus Magnesium, Calcium, Strontium und Barium, ist; R ein oder mehrere Elemente, ausgewählt aus Niob, Antimon, Zinn, Tellur, Kobalt, Nickel, Chrom, Mangan, Zink und Wismut, ist; D ein oder mehrere Elemente, ausgewählt aus Alkalimetallen, ist und O Sauerstoff ist; a, b, c, d, e, f, g, h und i Atomverhältnisse von Mo, V, W, Cu, A, Q, R, D bzw. O angeben, so dass, wenn a 12 ist,  $1 \leq b \leq 14$ ,  $0 < c \leq 12$ ,  $0 < d \leq 6$ ,  $0 \leq e \leq 10$ ,  $0 \leq f \leq 3$ ,  $0 \leq g \leq 10$  und  $0 \leq h \leq 5$  ist und i ein Zahlenwert ist, der durch den Oxidationsgrad jedes der Elemente bestimmt wird, und wobei die in einem Reaktionsrohr angewandten Katalysatoren sich voneinander unterscheiden, zumindest indem sie unterschiedliche Elemente oder Kombinationen von Elementen als Komponente D enthalten und/oder unterschiedliche

Mengen der Komponente D enthalten und/oder unterschiedliche Mengen einzelner Elemente in der Komponente D enthalten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Anzahl der Reaktionszonen 2 oder 3 beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, umfassend

(a) Einfüllen von Katalysator in die Gaseintritts-Seite jedes Reaktionsrohres und

(b) Einfüllen von Katalysator in die Gasaustritts-Seite jedes Reaktionsrohres

wobei die Aktivität des in die Eintritts-Seite eingefüllten Katalysators sich von der Aktivität des in die Austritts-Seite eingefüllten Katalysators so unterscheidet, dass die Aktivität des Katalysators von der in die Gaseintritts-Seite zu der Gasaustritts-Seite hin zunimmt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen