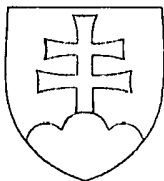


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

**ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
VYNÁLEZU**

(22) 22.12.93
(31) 722 070
(32) 27.06.91
(33) US
(43) 07.09.94
(86) PCT/US92/04852, 03.06.92

(21)

1472-93

(13) A3

(51)

**B 01 J 27/198,
C 07 C 51/212**

(71) MONSANTO COMPANY, St. Louis, MO, US;

(72) EBNER Jerry Rudolph, St. Peters, MO, US;
ANDREWS William Joseph, Hazelwood, MO, US;

(54) Spôsoby transformácie prekursorov zmesných katalyzátorov oxidov vanádu a fosforu na aktívne katalyzátory na prípravu maleinan-hydridu

(57) Zmesné katalyzátory oxidov vanádu a fosforu zahrňujúce difosforečnan vanadylu obsahujúce prípadne zložku aktivátora sú transformované zo zmesných prekursorov katalyzátorov oxidov vanádu a fosforu obsahujúcich hydrogénfosforečnan vanadylu, prípadne zložku aktivátora, vystavením prekursorov katalyzátorov zvýšeným teplotám v troch stupňoch: a) etapa počiatočného zahrievania v atmosfére vybranej zo skupiny tvorenej vzduchom, parou, inertným plynom a ich zmesí, b) etapa rýchleho zahriatia s definovanou rýchlosťou zahrievania v atmosfére obsahujúcej molekulárny kyslík a paru a c) etapa udržiavania/dokončievania, najskôr v atmosfére, ktorá obsahuje molekulárny kyslík a paru a potom v neoxidačnej pare, ktorá obsahuje atmosféru. Takéto katalyzátory sú užitočné na výrobu maleinanhydridu cestou parciálnej oxidácie nearomatických uhľovodíkov, najmä n-butánu, v plynnej fáze molekulárnym kyslíkom alebo plynom obsahujúcim molekulárny kyslík.

Spôsob transformácie prekursorov zmesných katalyzátorov oxidov vanádu a fosforu na aktívne katalyzátory pre prípravu maleínanhydridu

Oblasť techniky

Tento vynález sa týka spôsobu transformácie prekursorov zmesných katalyzátorov oxidov vanádu a fosforu na aktívne katalyzátory pre výrobu maleínanhydridu. Bližšie sa tento vynález dotýka spôsobu transformácie prekursorov katalyzátorov obsahujúcich hydrogénfosforečnan vanadylu, prípadne zložku aktivátora, na aktívne katalyzátory obsahujúce difosforečnan vanadylu, taktiež prípadne obsahujúce zložku aktivátora. Aktívne katalyzátory sú vhodné na výrobu maleínanhydridu parciálnou oxidáciou nearomatických uhľovodíkov v plynnej fáze s molekulárnym kyslíkom alebo plynom obsahujúcim molekulárny kyslík.

O maleínanhydrid je významný obchodný záujem po celom svete. Používa sa sám alebo v kombinácii s inými kyselinami na výrobu alkydových a polyesterových živíc. Je to aj všestranný medziprodukt pre chemické syntézy. Ročne sa ho vyrába značné množstvo na uspokojenie všetkých týchto potrieb.

Doterajší stav techniky

Je opísaný značný počet katalyzátorov obsahujúcich vanád, fosfor a kyslík (niekedy sú označované ako zmesné oxidy vanádu a fosforu), hlavne vo forme difosforečnanu vanadylu, obsahujúce prípadne zložku aktivátora a v predchádzajúcich spôsoboch sú prezentované ako užitočné na konverziu rôznych organických surovín na maleínanhydrid. Vo všeobecnosti sú takéto katalyzátory, u ktorých mocenstvo vanádu je menšie ako +5, obyčajne medzi +3,8 a asi +4,8, považované za obzvlášť vhodné pre výrobu maleínanhydridu z nasýtených uhľovodíkov, ktoré majú najmenej štyri uhlíkové atómy v priamom reťazci (alebo cyklickej štruktúre). V mnohých prípadoch tieto katalyzátory obsahujú aj pridané prvky aktivátora alebo komponenty, o ktorých sa predpokladá, že existujú v katalyzátore ako oxidy. Bežné organické suroviny obsahujú nearomatické uhľovodíky ako n-bután, 1- a 2-butén, 1,3-butadién alebo ich zmesi.

Postupy na prípravu katalyzátorov obsahujúcich zmesné

oxidy vanádu a fosforu, prípadne obsahujúcich zložku aktivátora sú už tiež opísané. Vo všeobecnosti sú takéto katalyzátory pripravované stykom zlúčenín obsahujúcich vanád, fosfor a zložku aktivátora (ak je aktivátor vyžadovaný) za podmienok postačujúcich na redukciu mocenstva vanádu z +5 na +4 a pre tvorbu požadovaného prekursora katalyzátora obsahujúceho hydrogénforečnan vanadylu a prípadne zložku aktivátora. Prekursor katalyzátora je potom izolovaný a podrobený množstvu rôznych konvenčných techník dobre známych odborníkom (všeobecne označovaných ako kalcinácia alebo príbuznými slovami praženie alebo pálenie) na prípravu aktívneho katalyzátora.

US Patent č. 4 632 916 opisuje zmesné katalyzátory oxidov vanádu a fosforu, obsahujúce prípadne zložku aktivátora ako kremík alebo aspoň jeden prvok z india, antimónu alebo tantalu, na oxidáciu n-butánu na maleínanhydrid v plynnej fáze. Takéto katalyzátory sa pripravujú (a) stykom zlúčenín obsahujúcich prevažne vanád mocenstva +4 so zlúčeninami fosforu v množstve dostatočnom pre vznik prekursora katalyzátora s pomerom atómov (P/V) asi od 0,9 približne do 1,3, vo vodnom prostredí alebo v prostredí organických kvapalín. Prípadne je prítomný aj aktivátor obsahujúci kremík alebo aspoň jeden prvok z india, antimónu a tantalu v množstvách dostatočných na tvorbu prekursora katalyzátora poskytujúceho pomer atómov (Si/V) v rozmedí približne 0,02 až 3,0 a pomer atómov (indium + antimón + tantal)/vanád v rozmedzí asi od 0,005 asi do 0,2, (b) zmiešaním prekursora katalyzátora s činidlom modifikujúcim póry v množstve od 3 do asi 5 hmotnostných percent a s oxidom kremíka majúcim merný povrch najmenej 150 m²/g v množstve asi od 0,05 do asi 0,2 hmotnostných percent, (c) zahrievaním výslednej kombinácie za účelom vytvorenia katalyzátora.

US patent 4 632 915 opisuje katalyzátory obsahujúce fosfor, vanád a kyslík a zložku aktivátora, ktorá obsahuje tak železo ako aj lítium užitočné pre parciálnu oxidáciu nearomatických uhľovodíkov, najmä n-butánu v plynnej fáze s molekulárnym kyslíkom alebo s plynom obsahujúcim molekulárny kyslík za vzniku maleínanhydridu s vynikajúcim výťažkom. Prekursor katalyzátora sa kalcinujú za podmienok zahrňajúcich vystavenie prekursora pôsobeniu zvýšených teplôt v rozličných atmosfé-

rách, vrátane suchého vzduchu, nasledovaného vzduchom obsahujúcim vodu, ktorý je zasa vystriedaný vzduchom obsahujúcim uhľovodík za účelom získania aktívneho katalyzátora.

US patent 4 567 158 sa vzťahuje na spôsob prípravy oxidačných zmesných katalyzátorov oxidov vanádu a fosforu vykazujúcich produktivitu najmenej 70 g maleínanhydridu (z nearomatického uhľovodíka) na kilogram katalyzátora pri jednom prechode za hodinu, pričom katalyzátory sú produkované z prekursorov ich vystavením zvýšeným teplotám vo vzdušnej atmosfére alebo atmosfére obsahujúcej dusík a paru po dobu dostatočnú pre vznik aktívneho katalyzátora.

US patent 4 562 269 opisuje oxidačné katalyzátory s veľkým povrchom vhodné na konverziu uhľovodíkov C₄ až C₁₀ na maleínanhydrid. Takéto katalyzátory obsahujú oxidy vanádu, fosforu a železa v kombinácii s kryštalickým kremíkom s merným povrchom medzi 100 až 450 m²/g, pričom priemerné mocenstvo vanádu je v rozpätí asi od +3,5 do +4,9. Premena prekursora katalyzátora na aktívny katalyzátor sa dosahuje kalcináciou prekursora vo vzduchu alebo v kyslíkovej atmosfére pri teplote asi od 204 °C (400 °F) do asi 649 °C (1200 °F) v priebehu od 0,25 do 6 hodín, s výhodou od asi 0,5 asi do 4 hodín.

US patent 4 333 853 opisuje zmesné katalyzátory oxidov vanádu a fosforu pripravené redukciou vanádu hlavne z päťmocného na štvormocný v prítomnosti zlúčenín obsahujúcich fosfor a neprítomnosti korozívneho redukčného činidla v prostredí organickej kvapaliny schopnej redukcie vanádu do valenčného stavu menšieho ako +5, izoláciu výsledného prekursora zmesného katalyzátora oxidov vanádu a fosforu, jeho sušenie a kalcináciu, hlavne v prítomnosti plynu obsahujúceho kyslík, za účelom získania aktívneho katalyzátora. Takéto katalyzátory, podľa správ, sú efektívne v oxidácii C₄ uhľovodíkov ako n-bután, 1- a 2-butén, 1,3-butadién, alebo ich zmesi na maleínanhydrid so selektivitou v rozmedzí od 58,7 do 68,1 percenta a výťažkami v rozmedzí od 51,4 do 59,5 molových percent.

US patent 4 315 864 sa týka spôsobu prípravy maleínanhydridu z normálnych C₄ uhľovodíkov v prítomnosti zmesného katalyzátora oxidov vanádu a fosforu. Katalyzátor je pripravený redukciou zlúčeniny obsahujúcej päťmocný vanád v olefinickom,

oxidovanom kvapalnom médiu v neprítomnosti korozívneho redukčného činidla, izoláciou vzniklého prekursora katalyzátora, vysušením prekursora katalyzátora a kalcináciou prekursora, hlavne v prítomnosti plynu obsahujúceho kyslík, aby sa získal aktívny katalyzátor.

US patent 4 312 787 opisuje katalyzátor obsahujúci inertný nosič a katalyticky aktívny povlak zmesných oxidov vanádu a fosforu alebo vanádu, fosforu a uránu na vonkajšom povrchu nosiča v množstve väčšom ako 50 do asi 80 hmotnostných percent kombinácie nosiča a oxidov. Katalyzátory v rozsahu nárokov tohoto vynálezu vraj poskytujú výťažky v rozmedzí od 53 do 62,5 % so selektivitami v rozmedzí od 57,4 do 67,9 %.

US patent 4 251 390 opisuje a nárokuje katalyzátor vanád-fosfor-kyslík so zinkovým aktivátorom. Katalyzátor sa pripraví redukciou päťmocného vanádu na nižší valenčný stav a vyluhovaním redukovaného vanádu v prítomnosti zlúčeniny zinkového aktivátora. Výsledný katalyzátor (prekursor katalyzátora) je aktivovaný rýchlym temperovaním katalyzátora pri 380 °C v prúde vzduchu so vzrastom teploty o 3 °C za minútu, udržiavaním takto dosiahnutých podmienok po dobu 2 hodín, následným zvýšením teploty na 480 °C so vzrastom 4 °C za minútu v prítomnosti zmesi vzduchu a butánu, alebo prípadne štandardnou teplotou pri reakčnej teplote oxidácie n-butánu na maleínanhydrid rýchlosťou zmeny teploty od 5 do 10 °C za hodinu v prítomnosti zmesi vzduchu s butánom.

V US patente 4 187 235 je opísaný spôsob prípravy maleínanhydridu z butánu v prítomnosti katalyzátora vanád-fosfor-kyslík s veľkým merným povrchom 10 až 100 m² na gram, ako bolo stanovené pomocou metódy BET. Katalyzátor je pripravený redukciou päťmocného vanádu na mocnosť medzi +4 až +4,6 s podstatne bezvodým primárnym alebo sekundárnym alkoholom a stykom redukovaného vanádu s kyselinou fosforečnou, následnou izoláciou a kalcináciou výsledného prekursora fosforečného katalyzátora štvormocného vanádu jeho zahriatím na teplotu 380 °C v prúde vzduchu pri vzraste teploty o 3 °C za minútu, udržiavajúc tieto podmienky počas dvoch hodín a následným zvýšením teploty na 480 °C so zmenou 4 °C za minútu v prítomnosti zmesi bután-vzduch.

US patent 4 018 709 opisuje spôsob oxidácie normálnych uhľovodíkov C_4 v plynnej fáze použitím katalyzátorov obsahujúcich vanád, fosfor, urán, volfrám alebo zmes prvkov zo zinku, chrómu, uránu, volfrámu, kadmia, niklu, bóru a kremíka. Vo výhodnom zložení katalyzátor obsahuje ako aktívne komponenty aj alkalický kov alebo kov alkalických zemin, obzvlášť lítium, sodík, horčík alebo bárium. Aktívne katalyzátory sú obvykle pripravené refluxáciou reakčnej zmesi vhodných zdrojových materiálov v koncentrovanej (37 %) kyseline chlorovodíkovej pre vznik prekursora katalyzátora. Vzniklý prekursor je izolovaný, vysušený a kalcinovaný na vzduchu pri zvýšených teplotách asi od 300 do asi 350 °C.

V US patente 3 980 585 je opísaný spôsob prípravy maleínanhydridu z normálnych C_4 uhľovodíkov v prítomnosti katalyzátora obsahujúceho vanád, fosfor, meď, kyslík, telúr alebo zmes telúru a hafnia alebo uránu alebo katalyzátora obsahujúceho vanád, fosfor, meď a najmenej jeden prvok vybraný zo skupiny telúr, zirkónium, nikel, cín, volfrám, paládium, striebro, mangán, chróm, zinok, molybdén, rénium, samárium, lantán, hafnium, tantal, tórium, kobalt, urán a cín, prípadne (a výhodne) s prvkom zo skupiny IA (alkalické kovy) alebo IIA (kovy alkalických zemin). Pripravený prekursor katalyzátora je konvertovaný na aktívny katalyzátor kalcináciou prekursora katalyzátora na vzduchu pri zvýšených teplotách asi od 300 do asi 350 °C.

US patent 3 888 886 opisuje spôsob oxidácie n-butánu pri teplote asi od 300 do približne 600 °C s katalyzátorom zloženia vanád, fosfor, kyslík, ktorý má pomer atómov fosfor/vanád asi od 0,5 do asi 2, aktivovaný alebo modifikovaný je chrómom, železom, zirkóniom, lantánom a cérom pričom pomer atómov aktivátora k vanádu je asi medzi 0,0025 až do asi 1. Katalyzátory sú pripravené refluxiou reakčnej zmesi oxidu vanádu, kyseliny fosforečnej a halogenidu vodíka (obvykle kyselina chlorovodíková) a špecifikovanej zlúčeniny aktivátora obsahujúcej kov, aby vznikol prekursor katalyzátora. Vzniknutý prekursor katalyzátora je izolovaný, vysušený, formovaný do teliesok - napr. guľičiek a kalcinovaný v prítomnosti zmesi bután-vzduch pri asi 490 °C pre

poskytnutie aktívneho katalyzátora.

US patent 3 864 280 opisuje zmesný katalyzátor oxidov vanádu a fosforu s merným povrchom asi od 7 do asi 50 m²/g. Katalyzátory sú pripravené zrážaním komplexu vanád/fosfor/kyslík z média prevažne organického rozpúšťadla v neprítomnosti veľkého množstva vody. Vzniknutá kryštalická zrazenina je aktivovaná zahrievaním na vzduchu s nasledujúcou 1,5 molovou zmesou butánu so vzduchom, obidvoje pri zvýšených teplotách.

US patent 3 862 146 opisuje spôsob oxidácie n-butánu na maleínanhydrid v prítomnosti komplexu katalyzátora vanád-fosfor-kyslík aktivovaného zinkovým, bizmutovým, medeným alebo lítiovým aktivátorom, získaným kalcináciou prekursora katalyzátora vo vzduchu pri zvýšených teplotách. Pomery atómov fosfor/vanád a aktivátor/vanád sú asi od 0,5 do asi 5 resp. asi od 0,05 do približne 0,5.

US patent 3 856 824 opisuje spôsob prípravy maleínanhydridu oxidáciou nasýtených alifatických uhľovodíkov v prítomnosti katalyzátora obsahujúceho vanád, fosfor, železo, kyslík a pridaného modifikátora obsahujúceho chróm kombinovaný najmenej s jedným prvkom vybraným zo skupiny pozostávajúcej z niklu, bóru, striebra, kadmia a bárya. Aktívne katalyzátory sú pripravené refluxáciou kyslej vodnej suspenzie východiskových materiálov, vhodných pre tvorbu prekursora katalyzátora. Vzniknutý prekursor je izolovaný, vysušený a kalcinovaný na vzduchu, v kyslíku alebo v inertnom plyne, prednostne na vzduchu, pri zvýšených teplotách asi od 400 do približne 600°C.

Európska patentová prihláška číslo 98 039 opisuje spôsob prípravy zmesných katalyzátorov oxidov vanádu a fosforu, ktoré prípadne obsahujú pridaný prvok aktivátora vybraného zo skupiny IA (alkalické kovy), skupiny IIA (kovy alkalických zemin), titanu, chrómu, volfrámu, nióbu, tantalu, mangánu, tória, uránu, kobaltu, molybdénu, železa, zinku, hafnia, zirkónia, niklu, medi, arzenu, antimónu, telúru, bizmutu, cínu, germánia, kadmia a lantanidov a ich zmesí. Katalyzátory, ktoré vykazujú pomer atómov fosfor/vanád asi od 0,8 do približne 1,3 a pomer atómov aktivátor/vanád asi od 0,01 do asi 0,5, sú pripravené

v reakčnom médiu organickej kvapaliny schopnom redukcie vanádu do valenčného stavu približne +4 aby sa vytvoril nesolubilizovaný prekursor katalyzátora stykom nesolubilizovaného prekursora obsahujúceho organickú kvapalinu s vodou, aby vznikol dvojfázový systém s hornou fázou organickej kvapaliny a spodnou fázou obsahujúcou nesolubilizovaný prekursor vo vodnej fáze, sušením prekursora, kalcináciou prekursora pri teplote asi od 300 do približne 500°C v prítomnosti vzduchu, uhľovodíka, inertného plynu alebo zmesi pary a vzduchu pre prípravu aktívneho katalyzátora. Takto získané katalyzátory majú byť užitočné pri výrobe maleínanhydridu z normálnych C₄ uhľovodíkov.

Premena prekursora na aktívny katalyzátor, ako bolo naznačené v citovaných odkazoch, môže byť dosiahnutá kalcináciou za rozličných podmienok. Hoci sú doterajšie spôsoby všeobecne účinné na získanie žiadaného aktívneho katalyzátora z jeho prekursora a tieto sú zasa vo všeobecnosti úspešné pri produkcii požadovaného produktu, maleínanhydridu, komerčná užitočnosť katalytického systému a katalytického procesu je veľmi závislá na cene použitého katalyzátora, konverzii reagujúcich látok a výťažku žiadaného produktu či produktov, alebo inými slovami, na skutočnej produktivite katalytického systému. V mnohých prípadoch zníženie ceny systému katalyzátora použitého v danom katalytickom procese rádovo o niekoľko centov na kilogram, alebo malé percentuálne zvýšenie výťažku požadovaného produktu vzhľadom k množstvu potrebného katalyzátora, predstavujú ohromné ekonomické výhody v komerčnej prevádzke. V zhode s tým sa teda neustále prevádza výskum nových alebo zlepšených katalytických systémov, metód a procesov výroby nových a starých katalytických systémov za účelom zníženia nákladov, ich aktivity, selektivity a produktivity takýchto katalytických systémov v takýchto katalytických procesoch. Objav spôsobu podľa tohoto vynálezu možno teda považovať za rozhodný pokrok v obore katalyzátorov.

Podstata vynálezu

Tento vynález je zameraný na spôsob transformácie prekursorov zmesných vanádio-fosforečných oxidových katalyzátorov na aktívne katalyzátory pre výrobu maleínanhydridu. Preto primárnym predmetom tohoto vynálezu je poskytnutie spôsobu transfor-

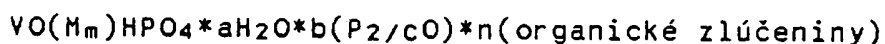
mácie prekursorov zmesných katalyzátorov oxidov vanádu a fosforu obsahujúcich hydrogenfosforečnan vanadylu, prípadne obsahujúcich aktivátorovú zložku, na aktívne katalyzátory obsahujúce difosforečnan vanadylu, prípadne zložku aktivátora, užitočné pre oxidáciu nearomatických uhľovodíkov na maleínanhydrid.

Ďalším predmetom tohoto vynálezu je poskytnutie spôsobu transformácie prekursorov zmesných katalyzátorov oxidov vanádu a fosforu obsahujúcich hydrogenfosforečnan vanadylu, prípadne obsahujúce zložku aktivátora, na aktívne katalyzátory obsahujúce difosforečnan vanadylu, prípadne zložku aktivátora, užitočné na výrobu maleínanhydridu s vynikajúcimi výťažkami.

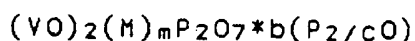
Ešte ďalším predmetom tohoto vynálezu je poskytnutie spôsobu transformácie prekursorov zmesných katalyzátorov oxidov vanádu a fosforu, obsahujúcich hydrogenfosforečnan vanadylu, prípadne zložku aktivátora na aktívne katalyzátory obsahujúce difosforečnan vanadylu, prípadne zložku aktivátora, užitočné pre parciálnu oxidáciu n-butánu za účelom produkcie maleínanhydridu vo vynikajúcich výťažkoch.

Tieto a iné ciele, aspekty a výhody tohoto vynálezu sa stanú zrejmyými odborníkom zo spravidelného opisu a nárokov.

Vyššie uvedené ciele sa dosiahnu spôsobom podľa tohoto vynálezu na transformáciu prekursora katalyzátora vyjadreného vzorcom



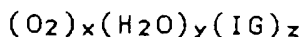
kde M je aspoň jeden prvok aktivátora vybraný zo skupiny tvorenej prvkami skupín IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA, VB, VIA, VIB a VIIIA periodickej tabuľky prvkov, m je číslo od 0 (nuly) do asi 0,2, a je číslo aspoň 0,5, b je číslo volené tak, aby bol zaistený pomer atomov P/V od asi 1,0 do asi 1,3, c je číslo predstavujúce oxidačný stupeň fosforu a má hodnotu 5 a n je číslo volené tak, aby predstavovalo hmotnostné % zabudovanej organickej zložky na aktívny katalyzátor predstavovaný vzorcom



kde M, m, b a c sú definované vyššie. Tento spôsob obsahuje:

(a) zahrievanie prekursora katalyzátora v atmosfére vybranej zo skupiny tvorenej vzduchom, parou a inertným plynom alebo ich zmesí na teplotu nepresahujúcu 300 °C;

(b) udržiavanie prekursora katalyzátora v atmosfére kroku (b) a zaistenie atmosféry obsahujúcej molekulárny kyslík, paru a prípadne inertný plyn. Atmosféra je predstavovaná vzorcom



kde IG je inertný plyn, x, y a z predstavujú príslušné molové percentá zložiek O_2 , H_2O a IG v atmosfére obsahujúcej molekulárny kyslík a paru, kde x má hodnotu väčšiu ako nula, ale menšiu ako 100 % molových, y má hodnotu väčšiu ako 0 ale menšiu ako 100 % molových a z má hodnotu predstavujúcu zvyšok v atmosfére obsahujúcej molekulárny kyslík a paru;

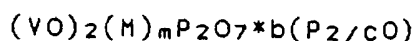
(c) zvyšovanie teploty definovanou rýchlosťou asi od 2 °C za minútu do asi 12 °C za minútu na hodnotu účinnú pre odstránenie hydratačnej vody z prekursora katalyzátora;

(d) nastavenie teploty z kroku (c) na hodnotu väčšiu ako 350 °C, ale menšiu ako 550 °C a udržiavanie nastavenej teploty v atmosfére obsahujúcej molekulárny kyslík a paru po dobu zabezpečujúcu oxidačný stupeň vanádu od asi +4,0 od asi +4,5 a

(e) udržiavanie nastavenej teploty v neoxidačnej atmosfére obsahujúcej paru po dobu zabezpečujúcu ukončenie premeny prekursora na aktívny katalyzátor.

V súlade s týmto vynálezom bol poskytnutý spôsob premeny zmesných prekursorov katalyzátorov oxidov vanádu a fosforu obsahujúcich hydrogénfosforečnan vanadylu, prípadne obsahujúcich zložku aktivátora, na aktívne katalyzátory obsahujúce difosforečnan vanadylu, prípadne zložku aktivátora, užitočné pre parciálnu oxidáciu nearomatických uhľovodíkov majúcich najjaonej štyri uhlíkové atómy v priamom reťazci (alebo v cyklickej štruktúre) molekulárnym kyslíkom alebo plynom obsahujúcim molekulárny kyslík na maleínanhydrid v plynnej fáze. Tieto katalyzátory, transformované z prekursorov katalyzátorov v súlade so spôsobom podľa tohoto vynálezu, vykazujú zvýšenú katalytickú aktivitu, vynikajúcu selektivitu a výťažky maleínanhydridu v porovnaní s katalyzátormi transformovanými z prekursorov katalyzátorov konvenčnými postupmi.

Katalyzátory transformované z prekursorov katalyzátorov v súlade so spôsobom podľa tohoto vynálezu sú reprezentované vzorcom



kde M je najmenej jeden prvok aktivátora vybraného zo skupiny prvkov pozostávajúcej zo skupín IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA, VB, VIA, VIB a VIIIA periodickej tabuľky prvkov a ich zmesí, m je číslo od nuly (0) do asi 0,2, b je číslo zvolené tak, aby pomer atómov P/V bol asi od 1,0 do asi 1,3 a c je číslo reprezentujúce oxidačné číslo fosforu a má hodnotu 5.

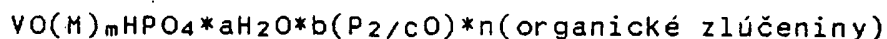
Výraz "periodická tabuľka prvkov", tak ako je tu použitý sa vzťahuje na Periodickú tabuľku prvkov (predtým IUPAC forma) publikovanú v CRC Handbook of Chemistry and Physics, 71st ed., Lide, Ed., CRC Press, Inc., Boca Eaton, Florida, 1990, strany 1-10.

Hoci katalyzátory reprezentované daným vzorcom a vznikajúce transformáciou prekursorov katalyzátorov majú mať pomer atómov fosfor-vanád (P/V) asi od 1,0 do asi 1,3, s výhodou asi od 1,0 do asi 1,2, najvýhodnejšie asi od 1,05 do asi 1,15, skutočný pomer atómov P/V sa môže meniť od hodnoty tak nízkej ako 0,9 až do zmienenej hodnoty 1,3. Celkový pomer atómov aktivátora ku vanádu (M/V), keď prvok aktivátora je prítomný ako súčasť katalyzátora, v súlade so vzorcom reprezentujúcim aktívny katalyzátor, je výhodný v rozmedzí asi od 0,0001 do asi 0,2, prednostne od asi 0,0005 asi do 0,1, najvýhodnejšie asi od 0,001 asi do 0,05. Tieto katalyzátory, ako bolo predtým uvedené, vykazujú zvýšenú katalytickú aktivitu, vynikajúcu selektivitu a vynikajúce výťažky maleínanhydridu v porovnaní s katalyzátormi transformovanými z prekursorov katalyzátorov konvenčnými postupmi.

Pre účely tohoto vynálezu výraz "výťažok" znamená pomer molov získaného maleínanhydridu k molom suroviny uhľovodíka vstupujúcej do reaktora násobený stomi, výraz sa udáva v molárnych %. Výraz "selektivita" znamená pomer molov získaného maleínanhydridu k molom zreagovanej alebo konvertovanej uhľovodíkovej suroviny násobený stomi, výraz sa udáva v molových %. Výraz "konverzia" znamená pomer molov zreagovaných uhľovodíkov k počtu molov uhľovodíkov vstupujúcich do reaktora násobený 100, výraz sa udáva v molových %. Výraz "objemová rýchlosť" alebo "hodinová objemová rýchlosť plynu" alebo "GHSV" znamená hodinový objem nástreku plynu vyjadrený v kubických

centimetroch (cm^3) pri 200°C a atmosferickom tlaku, delený objemom katalyzátora, vyjadrené ako $\text{cm}^3/\text{hodina}$ alebo hod^{-1} .

Prekurzory katalyzátora vhodné na použitie podľa spôsobu predkladaného vynálezu sú tie, ktoré sú známe v odbore a vo všeobecnosti sú to materiály schopné transformácie na aktívne katalyzátory podľa spôsobu predkladaného vynálezu a ktoré sú schopné katalyzovať parciálnu oxidáciu nearomatických uhľovodíkov v plynnej fáze na maleinanhydrid za oxidačných podmienok. Takéto prekurzory katalyzátora sú reprezentované vzorcom



kde M je najmenej jeden prvok aktivátora vybraný zo skupiny pozostávajúcej z prvkov skupín IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA, VB, VIA, VIB a VIIIA periodickej tabuľky prvkov, m je číslo od nuly (0) do asi 0,2, a je číslo s hodnotou najmenej asi 0,5, b je číslo pre pomer atómov P/V zvolené tak aby poskytlo hodnotu asi od 1,0 asi do 1,3, c je číslo reprezentujúce oxidačné číslo fosforu a má hodnotu 5, n je číslo reprezentujúce hmotnostné percentá zabudovanej organickej zložky.

Spôsobom podobným spôsobu predtým diskutovanému s ohľadom na aktívne katalyzátory, prekurzory katalyzátorov, tak ako sú reprezentované svojím vzorcom, majú mať pomer atómov P/V asi od 1,0 asi do 1,3, prednostne asi od 1,0 asi do 1,2. Avšak skutočný pomer atómov P/V môže byť v intervale už od 0,9 až do zmienenej hodnoty 1,3. Celkový pomer atómov aktivátora ku atómom vanádu (M/V), keď prvok aktivátora je prítomný ako súčasť prekurzora katalyzátora, v súlade so vzorcom reprezentujúcim prekurzor katalyzátora, je výhodný v rozsahu asi od 0,0001 asi do 0,2, výhodnejšie asi od 0,0005 asi do 0,1, najvýhodnejšie asi od 0,001 do asi 0,05.

V tých prípadoch, keď prekurzor katalyzátora je pripravený v organickom reakčnom médiu, ako napr. primárne a sekundárne alkoholy: metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 2-metyl-1-propanol (izobutylalkohol), 3-metyl-2-butanol, 2,2-dimetyl-1-propanol, 1,2-etándiol (etylénglykol), zabudované alebo absorbované organické zlúčeniny (organiká), tak ako sú predstavované pojmom "organické zlúčeniny" vo vzorci prekurzorov katalyzátorov, môžu predstavovať až 40 hmotnostných %, alebo aj viac, typicky

asi od 2 do 25 hmotnostných % kompozície prekursora katalyzátora, v závislosti na podmienkach (teplota a čas) pri ktorých je prekursor katalyzátora sušený. Napr. ak je prekursor sušený asi pri 150 °C asi po dobu 8 hodín, zabudované organické zložky typicky predstavujú asi 25 % hmotnostných, zatiaľ čo sušenie pri teplote asi 250 °C po dobu 4 hodín obyčajne poskytne prekursor majúci zabudovaných asi 2 hmotnostné % organických materiálov. Vo všeobecnosti sa príprave prekursora v organickom reakčnom médiu dáva prednosť pred prípravou vo vodnom prostredí. Medzi organickými médiami sú najvhodnejšie predtým uvedené primárne a sekundárne alkoholy, z ktorých má prednosť izobutylalkohol.

Špecifické, ale neobmedzujúce príklady vhodných materiálov pre prekursorov katalyzátorov sú tie, ktoré boli opísané v mnohých vyššie uvedených patentových spisoch v "doterajšom stave techniky": US patenty číslo 4 632 916, 4 632 915, 4 567 158, 4 333 853, 4 315 864, 4 312 787, 4 251 390, 4 187 235, 4 018 709, 3 980 585, 3 888 866, 8 864 280, 3 862 146, 3 856 824 a Európska patentová prihláška číslo 98 039. Rozumie sa však, že tieto spisy sa nemajú považovať za obmedzujúce, ale sú uvedené ako ilustrácia a vodítka pre prax spôsobov podľa tohoto vynálezu. Tieto odkazy sú sem týmto zahrnuté. Medzi týmito materiálmi pre prekursorov katalyzátorov, neobmedzujúcimi príkladmi materiálov, ktorým sa dáva prednosť pre spôsoby podľa tohoto vynálezu sú tie, ktoré boli popísané v US patentoch číslo 4 632 915 a 4 567 158.

Odborníkom bude zrejmé, že materiály prekursorov katalyzátorov, jedenkrát pripravené, izolované a vysušené, môžu byť formované do katalytických teliesok, ak je to želateľné, vhodných do maleinanhydridového reaktora. Spôsoby formovania vhodných teliesok z prekursorov katalyzátorov pre reaktor s pevným lôžkom a výmenou tepla, pre reaktor s fluidným lôžkom alebo pre reaktor s transportným lôžkom sú odborníkom dobre známe. Napríklad prekursorov katalyzátorov môžu byť štrukturované do nevystužených tvarov pre reaktor s pevným lôžkom a výmenou tepla vzorkovaním, alebo tabletovaním, vytláčaním, úpravou veľkosti a podobne. Vhodné spojovacie alebo mazacie činidlá

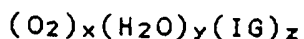
na peletovanie alebo tabletovanie obsahujú škrob, stearan vápenatý, kyselinu stearovú a grafit. Vytlačovanie prekursorov možno dosiahnuť tvorbou vlhkej pasty ktorá sa nedrobí. Podobne môžu byť prekursor rozdrobené na použitie v reaktore s fluidným alebo transportným lôžkom.

Prekursory môžu byť nanesené na podporné materiály alebo nosiče pre použitie v pevnom, fluidnom alebo transportnom lôžku. Neobmedzujúce nosiče zahrňujú oxid hlinitý, kremičitý, silikagel, karbid kremika, keramické oriešky, oxid horečnatý, oxid titaničitý a zmes oxidu titaničitého a hlinitého.

Pri realizácii procesov podľa tohoto vynálezu je prekursor katalyzátora transformovaný na aktívny katalyzátor sériou krokov vhodne označovaných ako kalcinácia. Táto transformácia, kritická pre prípravu vynikajúcich katalyzátorov, prebieha v troch etapách. Vhodne môžu byť označené ako (1) počiatočná etapa zahrievania, (2) etapa rýchleho zahrievania, (3) etapa udržiavania a dokončievania.

V etape počiatočného zahrievania je prekursor zahrievaný v atmosfére vybranej zo skupiny tvorenej vzduchom, parou, inertným plynom a ich zmesí, ľubovoľnou vhodnou rýchlosťou na teplotu nepresahujúcu iniciačnú teplotu fázového prechodu ktorá je okolo 300 °C. Vo všeobecnosti vhodné teploty sú v rozmedzí od asi 200 do asi 300 °C s preferenciou teplôt asi medzi 250 až 275 °C.

Po dosiahnutí požadovanej teploty v prvej etape rýchleho zahrievania sa pôvodne zvolená atmosféra nahradí (v prípade, že neobsahuje molekulárny kyslík a paru alebo má rozdielne zloženie od toho ktoré je potrebné pre etapu rýchleho zahrievania) atmosférou obsahujúcou molekulárny kyslík a paru, pričom je prekursor udržiavaný na teplote dosiahnutej v prvej etape. Takáto atmosféra môže prípadne obsahovať inertný plyn a vhodne je reprezentovaná vzorcom



kde IG je inertný plyn, x, y a z predstavujú molové (alebo objemové) % kyslíka, vody a inertného plynu. x má hodnotu väčšiu ako nula (0) ale menšiu ako 100 molových %, y má hodnotu väčšiu ako nula (0) ale menšiu ako 100 molových % a z má hodnotu predstavujúcu zvyšok v atmosfére obsahujúcej molekulárny

kyslík a paru. Kritickým bodom predkladaného vynálezu je, že takáto atmosféra musí obsahovať aspoň časť molekulárneho kyslíka a vodu (ako paru). Prítomnosť inertného plynu v takejto atmosfére, ako je indikované vzorcom, je voliteľná. Neobmedzujúce príklady vhodných inertných plynov pre použitie v atmosfére obsahujúcej molekulárny kyslík a paru zahrňujú (molekulárny) dusík, hélium, argón a podobne, pričom dusík je z praktických dôvodov uprednostňovaný.

Akonáhle sa zaistí atmosféra obsahujúca molekulárny kyslík a paru, prekursor katalyzátora je vystavený kalcinačnej etape rýchleho zahrievania. V etape rýchleho zahrievania je počiatočná teplota zvyšovaná definovanou rýchlosťou od asi 2 do asi 12 °C/min, prednostne asi od 4 do asi 8 °C/min, na hodnotu účinnú na odstránenie hydratačnej vody z prekursora katalyzátora. Vo všeobecnosti je vhodná teplota asi od 340 do asi 450 °C, obvyčajne najmenej 350 °C a s výhodou asi od 375 do asi 425 °C.

Po etape rýchleho zahrievania sa prekursor katalyzátora podrobí etape kalcinácie udržiavanie/dokončovanie. V etape udržiavania/dokončovania je teplota nastavená, udržiujúc atmosféru molekulárny kyslík/paru, na hodnotu väčšiu ako 350 °C ale menšiu ako 550 °C, prednostne asi od 375 °C asi do 450 °C a najvýhodnejšie asi od 400 °C do asi 425 °C. Nastavená teplota je potom udržiavaná najskôr v atmosfére obsahujúcej molekulárny kyslík a paru po dobu zabezpečujúcu oxidačný stupeň vanádu asi od +4,0 asi do +4,5 a potom v neoxidačnej atmosfére obsahujúcej paru po dobu dostatočnú na ukončenie transformácie prekursora katalyzátora na aktívny katalyzátor. Podobne ako atmosféra obsahujúca molekulárny kyslík a paru môže neoxidačná atmosféra obsahujúca paru obsahovať prípadne inertný plyn, pričom sa z praktických dôvodov dáva vo všeobecnosti prednosť dusíku.

Neoxidujúca atmosféra obsahujúca paru nemusí byť nutne zbavená molekulárneho kyslíka. Avšak je výhodné, aby takáto atmosféra bola v podstate bez molekulárneho kyslíka. Podľa toho teda molekulárny kyslík môže byť prítomný v množstvách ktoré nespôsobí ďalšiu oxidáciu vanádu za požadovaný oxidačný stav asi od +4,0 asi do +4,5, presnejšie nie za želateľné ma-

ximum asi okolo +4,5. Vo všeobecnosti molekulárny kyslík môže byť prítomný v množstvách neprevyšujúcich približne 0,5 molo- vých % neoxidačnej, paru obsahujúcej atmosféry.

Odborníkom bude zrejmé, že časové obdobie udržiavania nastavenej teploty v atmosfére molekulárneho kyslíka a pary za účelom poskytnutia požadovaného oxidačného stavu vanádu asi od +4,0 do asi +4,5 bude závisieť do určitej miery na oxidačnom stave vanádu dosiahnutom počas etapy rýchleho zahrievania, ktorý zasa bude do určitej miery závisieť na čase, počas ktorého je materiál prekursora katalyzátora vystavený atmosfére molekulárneho kyslíka a pary pri zmienených teplotách etapy rýchleho zahrievania. Vo všeobecnosti je vhodný čas asi od 0,25 hodiny až asi do 2 hodín, pričom uprednostňovaný je čas asi od 0,5 hodiny približne do 1 hodiny.

Vhodná doba udržiavania nastavenej teploty v neoxidačnej atmosfére obsahujúcej paru je aspoň 1 hodina, hoci, ak je to želateľné, môžu byť použité dlhšie časy až do 24 hodín alebo dlhšie s uprednostňovaním časov od 3 do 10 hodín, najvhodnejšie asi 6 hodín.

Aktívne katalyzátory transformované z prekursoru katalyzátora podľa tohoto vynálezu sú užitočné v rozličných reaktoroch pre konverziu nearomatických uhľovodíkov na maleinanhydrid. Katalyzátory môžu byť použité v reaktore s pevným lôžkom vo forme akejkolvek známej štruktúry alebo v niekoľkých štruktúrach ako sú napr. tablety, pelety a pod., alebo v reaktoroch s fluidným lôžkom alebo transportným lôžkom v ktorých sa prednostne používajú častice majúce veľkosť menšiu ako asi 300 mikrometrov (μm). Podrobnosti prevádzky takýchto reaktorov sú odborníkom dobre známe.

Vo výhodnom prevedení katalyzátory sa tvarujú do vhodných teliesok a použité v rúrkovom reaktore s pevným lôžkom chladeným médiom pre prenos tepla. Podrobnosti prevádzky takýchto reaktorov, ako už bolo poznamenané, sú odborníkom dobre známe. Rúrky takýchto reaktorov môžu byť konštruované zo železa, uhlíkovej ocele, niklu, skla ako napr. Vycor a podobne a môžu byť rôzneho priemeru od asi 0,635 cm (0,25 palca) do asi 3,81 cm (1,50 palca) a dĺžka sa môže meniť od asi 15,24 cm (6 palcov) do asi 762 cm (25 stôp). Oxidačná reakcia je vysoko exo-

termická a ak je už raz naštartovaná, je potrebné médium pre odvod tepla z reaktora, aby mohla byť udržiavaná požadovaná reakčná teplota. Vhodné média na prenos tepla sú odborníkom dobre známe a vo všeobecnosti sú to materiály ktoré zostávajú v kvapalnom stave pri prevádzkovej teplote a majú relatívne vysokú teplotnú vodivosť. Príklady použiteľných médií obsahujú rôzne oleje, tavenú síru, ortuť, roztavené olovo a soli ako dusičnany a dusitany alkalických kovov, ktorým sa dáva prednosť pre ich vysokú teplotu varu. Zvlášť výhodné transferové médium je eutektická zmes dusičnanu draselného, dusičnanu sodného a dusitanu sodného ktorá má nielen želateľne vysokú teplotu varu ale aj dostatočne nízku teplotu tuhnutia, takže zostáva v kvapalnom stave aj pri odstavení reaktora. Ďalším spôsobom kontroly teploty je použitie reaktora z kovového bloku, pričom kov obklopujúci reakčnú zónu pôsobí ako teleso regulujúce teplotu alebo ako konvenčné výmenníky tepla.

Vo všeobecnosti, reakcia na konverziu nearomatických uhľovodíkov na maleínanhydrid, použitím katalyzátorov transformovaných z prekursorov katalyzátorov v súlade s týmto vynálezom, vyžaduje iba uvedenie do styku nearomatické uhľovodíky majúce aspoň štyri (4) uhlíkové atómy v priamom reťazci (alebo v cyklickej štruktúre) zmiešané s plynom obsahujúcim molekulárny kyslík (vrátane samotného molekulárneho kyslíka), ako vzduch alebo molekulárnym kyslíkom obohatený vzduch, s katalyzátorom pri zvýšených teplotách. Okrem uhľovodíka a molekulárneho kyslíka môžu byť v prúde reaktantov prítomné alebo pridané do neho aj iné plyny, ako dusík alebo para. Obyčajne uhľovodík je zmiešaný s plynom obsahujúcim molekulárny kyslík, najčastejšie so vzduchom pri koncentráciách uhľovodíka asi od 1 do 10 molových % a skontaktovaný s katalyzátorom pri objemovej rýchlosti prietoku plynu za hodinu (GHSV) alebo jednoducho len hodinovej rýchlosti asi od 100 hod⁻¹ až do asi 5000 hod⁻¹ pri teplote asi od 300 °C do asi 600 °C, výhodnejšie od asi 1000 hod⁻¹ do asi 3000 hod⁻¹ pri teplotách asi od 325 °C asi do 500 °C za účelom produkcie maleínanhydridu.

Odborníci veľmi dobre vedia že počiatočný výťažok maleínanhydridu v reakcii konverzie nearomatických uhľovodíkov na

maleínanhydrid za použitia katalyzátorov transformovaných z prekursora katalyzátora pomocou konvenčných postupov je obyčajne nízky. V takom prípade takéto katalyzátory, ako odborníkom napadne, môžu byť a obyčajne sú "kondicionované" kontaktom katalyzátora s plynom obsahujúcim nízke koncentrácie uhľovodíka a molekulárneho kyslíka pri nízkych prietokových hodnotách po určitú dobu pred začiatkom samotnej produkcie. Avšak na rozdiel od nízkych výťažkov maleínanhydridu obyčajne dosahovaných pomocou katalyzátorov transformovaných z prekursorov katalyzátorov doterajšími spôsobmi, sa u katalyzátorov transformovaných z prekursorov katalyzátorov v súlade s týmto vynálezom nevyskytujú takéto ťažkosti a z toho vyplýva, že nevyžadujú obvyklé "kondicionovanie", aby sa dosiahli žiadúce výťažky maleínanhydridu. To znamená, že katalyzátory vykazujú okamžitú aktivitu (a selektivitu) dostatočnú na zaručenie vynikajúcich výťažkov maleínanhydridu bez nutnosti uskutočnenia kroku kondicionovania vyžadovaného katalyzátormi transformovanými z prekursora katalyzátora podľa konvenčných postupov.

Pri reakcii konverzie nearomatických uhľovodíkov na maleínanhydrid nie je tlak kritický. Reakciu možno uskutočniť ako pri atmosferickom, tak aj pri vyššom alebo nižšom tlaku. Z praktických dôvodov obyčajne sa bude dávať prednosť prevádzke pri takmer atmosferickom tlaku.

Obvykle sa môžu použiť tlaky asi od $1,013 \cdot 10^2$ kPa do asi $3,45 \cdot 10^2$ kPa, s výhodou asi od $1,24 \cdot 10^2$ kPa do približne $2,068 \cdot 10^2$ kPa.

Maleínanhydrid produkovaný použitím katalyzátorov transformovaných z prekursora katalyzátora v súlade s týmto vynálezom môže byť izolovaný ľubovoľným známym spôsobom. Napr. maleínanhydrid možno izolovať priamou kondenzáciou alebo adsorpciou vo vhodnou médiu s následným oddelením a vyčistením maleínanhydridu.

Pre porovnanie účinnosti katalyzátorov transformovaných z prekursorov katalyzátorov v súlade s týmto vynálezom s katalyzátormi transformovanými z prekursorov katalyzátorov doterajšími spôsobmi mimo rozsah tohoto vynálezu v termínoch aktivity, ako je určená reakčnou teplotou (teplota kúpeľa) a maximálnym výťažkom maleínanhydridu, stanoví sa reakčná teplota

a maximálny výťažok reakcie uskutočnením reakcie za štandardných podmienok. Hoci možno použiť akýkoľvek súbor štandardných podmienok na stanovenie reakčnej teploty a hodnoty maximálneho výťažku, hodnoty tu udávané, ak nebude uvedené inak, boli stanovené pri koncentrácii uhľovodíka (n-bután) v syntetickom vzduchu (21 molových % kyslíka, 79 molárnych % hélia) pri koncentrácii $2,4 \pm 0,2$ molových % a 1500 hod^{-1} GHSV zatiaľ čo hodnota konverzie uhľovodíka je nastavená obyčajne asi od 70 molových % do asi 90 molových %, obvykle 85 ± 2 molové %, postačujúce pre poskytnutie najvyššieho možného výťažku maleínanhydridu. Možno pripustiť, že aj keď hodnoty reakčnej teploty a maximálneho výťažku tu udávané boli stanovené za štandardných podmienok, ak je želateľné môžu byť použité iné podmienky. Avšak reakčná teplota a hodnota maximálneho výťažku reakcie, určené pri iných podmienkach ako je koncentrácia $2,4 \pm 0,2$ molových % uhľovodíka v syntetickom vzduchu a 1500 hod^{-1} GHSV pri nastavení konverzie uhľovodíka na hodnotu postačujúcu na dosiahnutie najvyššieho možného výťažku maleínanhydridu, sa budú líšiť od hodnôt tu stanovených za štandardizovaných podmienok. Výsledkom toho je, že priame porovnanie reakčnej teploty a maximálneho výťažku pre rôzne katalyzátory môže byť uskutočnené iba ak tieto hodnoty sú stanovené za tých istých štandardných podmienok.

Použitím katalyzátora transformovaného z prekursora katalyzátora v súlade s týmto vynálezom možno na maleínanhydrid konvertovať veľký počet nearomatických uhľovodíkov, ktoré majú od štyroch do desiatich uhlíkových atomov. Je iba nutné, aby uhľovodíky obsahovali najmenej štyri atómy uhlíka v priamom reťazci alebo v cykle. Napríklad nasýtený uhľovodík n-bután je vyhovujúci pre konverziu na maleínanhydrid, ale izobután (2-metylpropán) nie je vyhovujúci, hoci jeho prítomnosť nie je škodlivá. Popri n-butáne ďalšími vhodnými nasýtenými uhľovodíkmi sú pentány, hexány, heptány, oktány, nonány, dekány a ich zmesi s n-butánom alebo bez neho, pokiaľ je v molekule nasýteného uhľovodíka prítomný uhľovodíkový reťazec majúci aspoň štyri atómy uhlíka.

Nenasýtené uhľovodíky sú taktiež vhodné pre konverziu na maleínanhydrid pomocou tvarovaných štruktúr katalyzátorov

oxidácie podľa tohoto vynálezu. Medzi vhodné nenasýtené uhľovodíky patria butény (1-butén a 2-butén), 1,3-butadién, pentény, hexény, heptény, oktény, nonény, dekény a ich zmesi spolu s buténmi alebo bez nich, pokiaľ v molekule je prítomný potrebný uhľovodíkový reťazec obsahujúci v priamom reťazci najmenej štyri uhľikové atómy.

Cyklické zlúčeniny ako cyklopentány a cyklopentény sú tiež vyhovujúce dávkovacie materiály pre konverziu na maleínanhydrid ak použijeme tvarované katalyzátory oxidácie podľa tohoto vynálezu.

Z vyššie zmienených surovín je preferovaný n-bután, preferovanými nenasýtenými uhľovodíkmi sú butény, pričom zo všetkých surovín je najpoužívanější n-bután.

Možno poznamenať, že vyššie uvedené suroviny nemusia byť nutne čisté látky, ale to môžu byť technické uhľovodíky.

Hlavným produktom oxidácie vyššie uvedených surovín je maleínanhydrid, hoci môžu byť produkované aj malé množstvá anhydridu kyseliny citrakónovej, ak uhľovodíky obsahujú viac ako štyri uhľikové atómy.

Nasledujúce špecifické príklady ilustrujúce najlepší teraz známy spôsob realizácie tohoto vynálezu sú detailne popísané za účelom uľahčenia jasného pochopenia vynálezu. Malo by však byť jasné, že tieto podrobné výklady použitia vynálezu, hoci ukazujú preferované realizácie, sú uvedené len ako ilustrácia a nemajú sa považovať za obmedzujúce pre tento vynález, pretože rôzne zmeny a modifikácie v zmysle tohoto vynálezu sa stanú zrejmi odborníkom z tohoto podrobného popisu.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Časť A

Táto časť A ilustruje výhodný spôsob prípravy materiálov prekursora katalyzátora.

12 litrová banka s okrúhlym dnom vybavená lopatkovým miešadlom, teplomerom, vyhrievacím plášťom a spätným chladičom sa naplnila izobutylalkoholom (9 000 ml), 378,3 g kyseliny

šťavelovej $C_2H_2O_4$ (4,2 molu) a 848,4 g oxidu vanadičného V_2O_5 (4,66 molu). K premiešanej zmesi bolo pridaných 997,6 g kyseliny fosforečnej H_3PO_4 (10,76 molu). Vzniknutá zmes sa refluxovala približne 16 hodín za vzniku jasne modrej zmesi. Po oddestilovaní približne 25 % (2,2 l) izobutylalkoholu počas jednej hodiny, zmes bola ochladená a približne 50 % zvyšného izobutylalkoholu bolo odstránených dekantáciou. Vzniknutá koncentrovaná suspenzia sa preniesla na plochú porcelánovú misku a sušila 24 hodín pri 110-150 °C v dusíku. Vysušený materiál bol potom zahrievaný na vzduchu pri teplote 250-260 °C počas približne 5 hodín, aby sa získal šedočierny prášok prekursora katalyzátora.

Prášok prekursora katalyzátora sa zmiešal s grafitom, aby ho obsahoval približne štyri (4) hmotnostné % a pomocou rotačného tabletovacieho stroja Stokes 512, vybaveného potrebnými matricami a dierovačmi bol vyformovaný do požadovaných katalytických teliesok, 3,97 mm valčeka majúceho tri ekvidistančné pozdĺžne drážky (61 % geometrického objemu valca) a 3,97 mm trilobity. Lisovací tlak bol nastavený tak, aby vznikli telieska s priemernou (stranovou) pevnosťou k drteniu od 13,3 N do 89 N. Tvarované prekursor katalyzátora boli transformované na aktívne katalyzátory za rôznych podmienok ako je opísané v častiach B-D a zhrnuté v Tabuľke 1.

Časť B

Táto časť vysvetľuje účinok rôznych definovaných rýchlostí zahrievania, jak v rozsahu tohoto vynálezu, tak mimo neho, a prítomnosti pary v etape rýchleho zahrievania podľa tohoto vynálezu.

Telieska prekursora katalyzátora z časti A boli umiestnené na podnos 30,48 x 30,48 x 2,54 cm zo síta z nerezovej ocele majúceho asi 40 % voľnej plochy nerez a umiestnené do skriňovej pece. Teplota bola potom zvyšovaná z izbovej teploty (približne 25 °C) na 275 °C na vzduchu bez kontroly rýchlosti zahrievania. Potom bola teplota zvýšená v etape rýchleho zahriatia na 425 °C s rôznymi definovanými rýchlosťami v atmosférach buď 50 molových % vzduchu a 50 molových % pary alebo 100 % vzduchu.

V udržiavacej/dokončievacej etape bola teplota udržiavaná pri 425 °C najskôr v atmosfére rýchleho zahriatia počas jednej hodiny a potom v atmosfére 50 molových % dusíka a 50 molových % pary po dobu 6 hodín. Parametre sú sumarizované a vyjadrené v Tabuľke 1. Účinnosť takto pripravených tvarovaných katalytických teliesok bola testovaná spôsobom opísaným nižšie v príklade 4.

Časť C

Táto časť C vysvetľuje vplyvy rôznych atmosfér na premenu prekursora katalyzátora na aktívny katalyzátor v etape rýchleho zahrievania a v etape udržiavania/dokončovania podľa tohoto vynálezu.

Telieska prekursora katalyzátora z časti A boli umiestnené na podnos 30,48 x 30,48 x 2,54 cm zo sita z nerezovej ocele majúceho asi 40 % voľnej plochy nerezovej ocele a potom umiestnené v skriňovej peci. V počiatočnej etape zahrievania boli telieska zahriate z izbovej teploty (približne 25 °C) na 275 °C na vzduchu bez kontroly zmeny teploty. Potom bola teplota zvýšená v etape rýchleho zahrievania na 425 °C kontrolovanou rýchlosťou 4 °C.min⁻¹ v rôznych atmosférach. Teplota bola udržiavaná pri 425 °C v etape udržiavania/dokončovania, najskôr v atmosfére etapy rýchleho zahrievania po dobu asi od 0,5 do asi 1 hodiny a potom v rôznych atmosférach pary bez molekulárneho kyslíka po dobu asi 6 hodín. Parametre sú zhrnuté v Tabuľke 1. Účinnosť takto pripravených teliesok katalyzátora bola testovaná tak ako je opísané ďalej v príklade 4.

Časť D

Táto časť D vysvetľuje vplyv teploty na premenu prekursora katalyzátora na aktívny katalyzátor v etape udržiavania/dokončovania podľa tohoto vynálezu.

Telieska prekursora katalyzátora z časti A boli umiestnené na podnos pozostávajúci zo sita z nerezovej ocele rozmerov 30,48 x 30,48 x 2,54 cm majúceho asi 40 % voľnej plochy nerezovej ocele a potom do skriňovej pece. Telieska boli zahriate v etape rýchleho počiatočného zahrievania

z izbovej teploty (približne 25 °C) na 275 °C na vzduchu bez kontroly rýchlosti zmeny teploty. Potom bola teplota zvýšená v etape rýchleho zahriatia buď na 383 °C alebo 425 °C s rýchlosťou 4 °C.min⁻¹ v atmosfére 50 molových % vzduchu a 50 molových % pary. Teplota bola udržiavaná na teplote etapy rýchleho zahrievania (buď 383 °C alebo 425 °C) v etape udržiavania/dokončievania, najskôr v atmosfére rýchleho zahrievania po dobu asi od 0,5 do asi 1 hodiny, a potom v atmosfére zloženej z 50 molových % pary a 50 molových % dusíka po dobu 6 hodín. Parametre sú zhrnuté v tabuľke 1. Účinnosť takto pripravených teliesok katalyzátora bola testovaná tak, ako je to opísané v príklade 4 uvedenom nižšie.

Príklad 2

Časť A

Táto časť vysvetľuje prípravu prekursora katalyzátora oxidačného katalyzátora vanád/fosfor majúceho rôznu kryštalickú štruktúru v súlade s postupom opísaným v príkladoch 1-7 US patentu 4 333 853.

12 litrová banka s okrúhlym dnom vybavená ako bolo opísané v príklade 1, časť A bola naplnená 7,340 ml izobutylalkoholu a pridaných 513,5 g (2,82 molu) V₂O₅. Zmes bola premiešavaná a pridávaný bol roztok kyseliny fosforečnej (100 % H₃PO₄ 663,97 g, 6,78 molu) v 1129 g izobutylalkoholu. Výsledná zmes bola refluxovaná po dobu 16 hodín za vzniku svetlomodrej zmesi. Tá bola ochladená a zrazenina prefiltrovaná a vysušená vo vákuu pri bežnej teplote. Vysušená zrazenina bola potom premývaná s približne 1200 ml izobutylalkoholu, vysušená pri 145 °C po dobu približne 2 hodín čím sa získal suchý prášok.

Časť B

Táto časť vysvetľuje premenu prekursora katalyzátora na aktívny katalyzátor v súlade s doterajším spôsobom opísaným v US patente č. 4 333 853 s jeho následným formovaním do požadovaného tvaru.

Vysušený prášok z časti A bol kalcinovaný po dobu približne 1 hodiny na vzduchu pri 400°C. Prášok prekursora katalyzátora bol zmiešaný s kyselinou stearovou tak aby jej obsah-

val približne štyri (4) hmotnostné % a nasýpaný do rotačného tabletovacieho stroja Stokes 512, vybaveného potrebnými maticami a razidlami, kde bol vyformovaný do trilobitov s rozmerom 3,97 mm. Lisovací tlak bol nastavený tak, aby vzniknuté telieska mali priemernú stranovú pevnosť na drtenie od 13,3 N do 89 N. Účinnosť takto pripravených teliesok katalyzátora bola testovaná tak, ako je to opísané v príklade 4 uvedenom nižšie.

Časť C

Táto časť vysvetľuje transformáciu prekursora katalyzátora na aktívny katalyzátor podľa US patentu 4 333 853 v súlade s postupom podľa tohoto vynálezu.

Vysušený prášok z časti A bol ďalej sušený zahriatím na 260 °C po dobu 1 hodiny v dusíku s postupných riedením dusíkovej atmosféry molekulárnym kyslíkom v stále väčších množstvách, až bol dosiahnutý atmosferický pomer 21 molových % kyslíka/79 molových % dusíka. V tomto bode sa teplota udržiavala po dobu 1 hodiny za vzniku šedo-čierneho prášku prekursora katalyzátora. Prášok prekursora katalyzátora bol zmiešaný približne so štyrmi (4) hmotnostnými % grafitu, nadávkovaný do rotačného tabletovacieho stroja Stokes 512 vybaveného potrebnými maticami a razidlami a sformovaný do požadovaného tvaru trilobitov rozmeru 3,97 mm. Lisovací tlak bol nastavený tak, aby vznikli telieska s priemernou (stranovou) pevnosťou voči drteniu od 13,3 do 89 N. Telieska prekursora boli umiestnené na podnos 30,48 x 30,48 x 2,54 cm zo síta z nerezovej ocele majúceho asi 40 % plochy voľnej a umiestnené do skriňovej pece. Telieska boli zahriate v etape počiatočného zahrievania z izbovej teploty (približne 25 °C) na 275 °C vo vzduchu bez kontroly zmeny rýchlosti teploty. Teplota bola potom zvýšená v etape rýchleho zahrievania na 425 °C rýchlosťou 4 °C.min⁻¹ v atmosfére 25 molových % vzduchu/50 molových % pary/25 molových % dusíka. Teplota bola udržiavaná pri 425 °C v etape udržiavania/dokončievania najskôr v atmosfére etapy rýchleho zahrievania po dobu 1 hodiny a potom v atmosfére 50 molových % pary/50 molových % dusíka po dobu 6 hodín. Parametre sú zhrnuté v Tabuľke 1.

Účinnosť takto pripravených teliesok katalyzátora bola testovaná tak, ako je opísané v príklade 4, uvedenom nižšie.

Príklad 3

Časť A

Táto časť vysvetľuje prípravu prekursora oxidačného katalyzátora vanádu a fosforu aktivovaného železom a lítium v súhlase s postupmi opísanými v príklade 1 US patentu č. 4 632 915 a jeho následným formovaním do požadovanej štruktúry.

12 litrová banka s okrúhlym dnom vybavená ako bolo opísané v príklade 1, časť A, uvedenom vyššie, s tým že bola navyše vybavená vodom chladeným Dean Starkovým lapačom a prívodom plynu s hrubou fritou, sa naplnila izobutylalkoholom (8300 ml). Začalo sa s miešaním a izobutylalkohol bol ochladený na teplotu asi od 10 °C do asi 15 °C. K vychladenému izobutylalkoholu bol pridaný roztok zložený z 901,8 g 85,5 % H_3PO_4 a 343,4 g (2,42 molu) P_2O_5 udržiavaného pri izbovej teplote. Výsledný roztok bol ochladený na teplotu asi od 5 °C do asi 10 °C. K tomuto vychladenému roztoku bolo počas miešania pridaných 963,0 g (5,29 molu) V_2O_5 , 1,35 g (0,032 molu) LiCl , 0,96 g (0,017 molu) železného prášku a ďalší 1,0 liter izobutylalkoholu. K premiešavanej reakčnej zmesi bol počas 4,67 hodiny pridávaný bezvodý plynný chlorovodík (HCl , 2037,0 g, 55,81 molu) cez zabudovaný prívod plynu, pričom teplota bola udržiavaná medzi 40 a 50 °C. Roztok bol zahriaty k refluxu a udržiavaný pri ňom približne počas dvoch hodín. Potom bolo oddestilovaných 5,4 l destilátu pri atmosferickom tlaku v priebehu približne 5 hodín. Nasledoval ďalší, približne 1,38 hodinový reflux s následným oddestilovaním 1,5 l destilátu v priebehu 2,36 hodiny. Zmes bola ochladená a kvantitatívne prenesená na porcelánovú misku a sušená v skriňovej peci pri 150 °C počas približne 5,5 hodín. Vysušený materiál bol potom prenesený do inej skriňovej pece a zahrievaný v dusíku pri teplote medzi 250 až 260 °C približne počas 3 hodín. Nasledovala postupná zmena dusíkovej atmosféry vzduchom a zahrievanie počas ďalších 3 hodín so ziskom šedo-čierneho prášku prekursora

katalyzátora.

Prášok prekursora katalyzátora bol vytvarovaný do guľičiek v peletizačnom zariadení s 50,8 cm rotujúcou panvicou a vodným postrekom. Guľičky boli sušené pri 165 °C na vzduchu v sušiarňi s nekonečným pásovým sitom počas 0,083 hodiny (5 minút). Vysušené guľičky boli pretriedené aby sa získali guľičky s priemerom od 4,0 do asi 8,0 mm.

Časť B

Táto časť vysvetľuje transformáciu prekursora katalyzátora v požadovanej štrukturálnej forme na aktívny katalyzátor v súlade s doterajším spôsobom podľa US patentu 4 632 915.

Takto pripravené a formované telieska prekursora katalyzátora boli aktivované podľa aktivačného postupu opísaného US patentom 4 632 915 s výnimkou, že telieska (12 g) boli umiestnené do rúrkového reaktora s pevným lôžkom z nerezovej ocele s vnútorným priemerom trubiek 1,092 cm a dĺžky 30,48 cm. Po aktivácii sa vytvorené telieska kondicionovali zahrievaním reaktora rýchlosťou 1 °C.hod⁻¹ na 400 °C (280 °C v suchom vzduchu) pričom asi od 280 °C prechádzal nad telieskami prúd plynu obsahujúceho 0,6 molových % n-butánu vo vzduchu. Po dosiahnutí teploty 400 °C telieska katalyzátora starnuli prechádzaním prúdu n-butánu vo vzduchu ponad katalyzátor počas 24 hodín. Účinnosť takto aktivovaných a kondicionovaných teliesok bola testovaná tak, ako je opísané v príklade 4 uvedenom nižšie, s výnimkou že reakcia prebehla pri 1,5 molových % butánu, 1150 GHSV a pri konverzii 88 molových % butánu.

Časť C

Táto časť vysvetľuje transformáciu prekursora katalyzátora pripraveného doterajším spôsobom a formovaného do požadovaného tvaru na aktívny katalyzátor v súlade s transformačnými postupmi modelovanými podľa tohoto vynálezu, avšak mimo jeho rozsah.

Telieska prekursora katalyzátora boli pripravené tak ako je opísané v časti A vyššie, ale s pomerom atómov P/V 1,15 a umiestnené na podnos zo sita z nerezovej ocele s rozmermi

30,48 x 30,48 x 2,54 cm ktoré má asi 40 % plochy nerezovej ocele voľnej a potom umiestnené v skriňovej peci. V etape počiatočného zahrievania boli telieska zahriate z izbovej teploty (približne 25 °C) na 250 °C vo vzduchu bez kontroly zmeny teploty. Potom bola teplota zvýšená na 425 °C v etape rýchleho zahrievania pri kontrolovanej rýchlosti zmeny teploty 25 °C.min⁻¹ v atmosfére 100 % molových vzduchu. Teplota bola udržiavaná v etape udržiavania/dokončievania najskôr v atmosfére etapy rýchleho zahrievania počas 1,4 hodiny a potom v atmosfére 50 molových % pary/50 molových % dusíka počas 6 hodín. Parametre sú zhrnuté v Tabuľke 1. Účinnosť takto pripravených teliesok katalyzátora bola testovaná tak, ako je opísané nižšie v príklade 4, s výnimkou že reakcia prebehla pri 1,5 molových % butánu, 1150 GHSV a konverzii butánu 88 molových %.

Časť D

Táto časť vysvetľuje transformáciu prekursora katalyzátora na aktívny katalyzátor podľa doterajšieho spôsobu (US patent č. 4 632 915) v súlade so spôsobom podľa tohoto vynálezu.

Telieska prekursora katalyzátora boli pripravené ako v časti A vyššie, ale s pomerom atómov P/V 1,15 a umiestnené na podnos pozostávajúci zo sita z nerezovej ocele 30,48 x 30,48 x 2,54 cm s približne 40 % voľnej plochy nerezovej ocele a umiestnili sa do skriňovej pece. V etape počiatočného zahrievania boli telieska zahriate z izbovej teploty (približne 25 °C) na 275 °C bez kontroly rýchlosti zmeny teploty. Potom bola teplota zvýšená v etape rýchleho zahriatia na 425 °C s definovanou zmenou teploty 4 °C.min⁻¹ v atmosfére 75 molových % vzduchu a 25 molových % pary. Teplota bola stabilizovaná v etape udržiavania/dokončievania pri 425 °C počas 1 hodiny najskôr v atmosfére rýchleho zahrievania a potom v atmosfére 50 molových % pary a 50 molových % dusíka počas 6 hodín. Parametre sú zhrnuté v Tabuľke 1. Účinnosť takto pripravených teliesok katalyzátora bola testovaná ako v príklade 4 uvedenom nižšie, s výnimkou že reakcia prebehla pri 1,5 molových % butánu, 1150 GHSV a konverzii butánu 88 molových %.

Tabuľka 1

Etapa počiatočného zahrievania

Katalyz.	Tepl. °C	Atmosféra, mol %
1-B-1 ¹	275	100 V(zduch)
1-B-1-a ¹	275	100 V
1-B-2	275	100 V
1-B-2-a ¹	275	100 V
1-B-3	275	100 V
1-B-3-a ¹	275	100 V
1-B-4	275	100 V
1-B-5	275	100 V
1-B-6 ¹	275	100 V
1-B-6-a ¹	275	100 V
1-C-1 ¹	275	100 V
1-C-2	275	100 V
1-C-3	275	100 V
1-C-4	275	100 V
1-C-5	275	100 V
1-D-1	275	100 V
1-D-2	275	100 V
2-B ^{1,2}	---	---
2-C	275	100 V
3-B ^{1,3}	---	---

Etapa rýchleho zahrievania

Katalyz.	Tepl. °C	Atmosf., mol %	Zmena tep.°C.min ⁻¹
1-B-1 ¹	425	50 V/50 P(para)	1
1-B-1-a ¹	425	100 V	1
1-B-2	425	50 V/50 P	2
1-B-2-a ¹	425	100 V	2
1-B-3	425	50 V/50 P	4
1-B-3-a ¹	425	100 V	4
1-B-4	425	50 V/50 P	8
1-B-5	425	50 V/50 P	12
1-B-6 ¹	425	50 V/50 P	25
1-B-6-a ¹	425	100 V	25

1-C-1 ¹	425	75 P/25 N ₂	4
1-C-2	425	25 V/75 P	4
1-C-3	425	25 V/25 P/50 N ₂	4
1-C-4	425	50 V/25 P/25 N ₂	4
1-C-5	425	75 V/25 P	4
1-D-1	383	50 V/50 P	4
1-D-2	400	50 V/50 P	4
2-B ^{1,2}	---	---	---
2-C	425	25 V/50 P/25 N ₂	4
3-B ^{1,3}	---	---	---

Etapa udržiavania/dokončievania

Katalyz.	Tepl.°C	Atmosféra mol %		Čas hod.	
		Poč.	Konc.	Poč.	Konc.
1-B-1 ¹	425	50 V/50 P	50 P/50 N ₂	1	6
1-B-1-a ¹	425	100 V	50 P/50 N ₂	1	6
1-B-2	425	50 V/50 P	50 P/50 N ₂	1	6
1-B-2-a ¹	425	100 V	50 P/50 N ₂	1	6
1-B-3	425	50 V/50 P	50 P/50 N ₂	1	6
1-B-3-a ¹	425	100 V	50 P/50 N ₂	1	6
1-B-4	425	50 V/50 P	50 P/50 N ₂	1	6
1-B-5	425	50 V/50 P	50 P/50 N ₂	1	6
1-B-6 ¹	425	50 V/50 P	50 P/50 N ₂	1	6
1-B-6-a ¹	425	100 V	50 P/50 N ₂	1	6
1-C-1 ¹	425	75 V/25 N ₂	75 P/25 N ₂	0,5-1	6
1-C-2	425	25 V/75 P	75 P/25 N ₂	0,5-1	6
1-C-3	425	25 V/25 P/50 N ₂	50 P/50 N ₂	0,5-1	6
1-C-4	425	50 V/25 P/25 N ₂	50 P/50 N ₂	0,5-1	6
1-C-5	425	75 V/25 P	25 P/75 N ₂	0,5-1	6
1-D-1	383	50 V/50 P	50 P/50 N ₂	0,5-1	6
1-D-2	400	50 V/50 P	50 P/50 N ₂	0,5-1	6
2-B ^{1,2}	---	---	---	--	-
2-C	425	25 V/50 P/25 N ₂	50 P/50 N ₂	1	6
3-B ^{1,3}	---	---	---	--	-
3-C ^{1,4}	425	100 V	50 P/50 N ₂	1,4	6
3-D	425	75 V/25 P	50 P/50 N ₂	1	6

Poznámky (Tab.1)

1 Porovnávaci

2 Kalcinácia na vzduchu pri 400 °C približne počas 1 hodiny ako je opísané v US patente č. 4 333 853

3 Transformované v súlade s aktivačným a kondicionačným postupom popísaným v US patente č. 4 632 915

4 Transformované v súlade s postupmi modelovanými podľa tohoto vynálezu, ale mimo jeho rozsah bez prítomnosti pary ako komponenty v atmosfére etapy rýchleho zahrievania a s kontrolovanou rýchlosťou zahrievania 25 °C.min⁻¹.

Príklad 4

Ak nie je inak naznačené, účinnosť každého katalyzátora bola testovaná za štandardizovaného súboru reakčných podmienok: 2,4 +/-0,2 molových % n-butánu v syntetickom vzduchu (21 molových % kyslíka, 71 molových % hélia), vstupný tlak 1,034.10² kPa a 1500 GHSV. Príslušný katalyzátor (12 g) bol umiestnený do rúrkového reaktora s vnútorným priemerom 1,092 cm a dĺžky 30,48 cm aby sa vytvorilo lôžko katalyzátora dlhé približne 15,24 cm. Ak nie je uvedené inak, katalyzátor bol v prevádzke asi od 20 do približne 100 hodín za štandardných podmienok testu účinnosti ešte pred určením reakčnej teploty (teplota kúpeľa) a reakčného výťažku. Reakčná teplota a maximálny výťažok boli stanovené pre každý katalyzátor keď katalyzátor bol v činnosti pri konverzii n-butánu 85 +/- 2 molových %. Parametre a výsledky sú uvedené v Tabuľke 2.

Tabuľka 2

Katal.	n-bután mol %	GHSV hod ⁻¹	teplota kúpeľa °C	konverzia mol %	selekt. mol %	výťažok mol %
1-B-1 ¹	2.4	1500	436	85	64	54
1-B-1-a ¹	2.4	1500	445	85	58	49
1-B-2	2.4	1500	421	85	65	55
1-B-2-a ¹	2.4	1500	440	85	64	54
1-B-3	2.4	1500	400	85	68	58
1-B-3-a ¹	2.4	1500	424	85	66	56
1-B-4	2.4	1500	415	85	67	57
1-B-5	2.4	1500	416	85	64	54
1-B-6	2.4	1500	415	85	65	55
1-B-6-a ¹	2.4	1500	428	85	65	55
1-C-1 ¹	2.4	1500	426	85	62	53
1-C-2	2.4	1500	406	85	69	59
1-C-3	2.4	1500	406	85	68	58
1-C-4	2.4	1500	413	85	68	58
1-C-5	2.4	1500	404	85	67	57
1-D-1	2.4	1500	419	85	69	59
1-D-2	2.4	1500	408	85	68	58
2-B ¹	2.4	1500	419	85	65	55
2-C	2.4	1500	420	85	68	58
3-B ¹	1,5	1150	421	88	60	53
3-C ¹	1,5	1150	428	88	66	58
3-D	1,5	1150	398	88	68	60

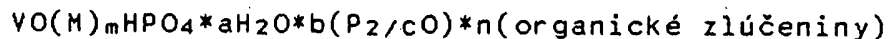
¹Porovnávací

Porovnanie reakčných teplôt pozorovaných u rôznych katalytických materiálov [porovnaj katalyzátory 1-B-2, 1-B-3, 1-B-4, 1-B-5 a 1-B-6 (nižšie teploty kúpeľa) s 1-B-1, 1-B-1-a, 1-B-2-a, 1-B-3-a a 1-B-6-a (vyššie teploty kúpeľa); 1-C-2, 1-C-3, 1-C-4 a 1-C-5 (nižšie teploty kúpeľa) s 1-C-1 (vyššia teplota kúpeľa; 3-D (nižšia teplota kúpeľa) s 3-B a 3-C (vyššie teploty kúpeľa); a 2-C s 2-B (ekvivalentné teploty kúpeľa)] jasne demonštruje výhody katalyzátorov transformovaných z prekursorov katalyzátorov v súlade s postupom podľa tohoto vynálezu v porovnaní s katalyzátormi transformovanými z katalytických prekursorov v súlade s konvenčnými postupmi. Vo všeobecnosti, podobné porovnanie výťažku maleínanhydridu (porovnaj katalyzátory 1-B-2, 1-B-3, 1-B-4, 1-B-5 a 1-B-6 (vyššie výťažky) s 1-B-1, 1-B-1-a, 1-B-2-a, 1-B-3-a a 1-B-6-a (nižšie výťažky); 1-C-2, 1-C-3, 1-C-4 a 1-C-5 (vyššie výťažky) s 1-C-1 (nižší výťažok); 2-C (vyšší výťažok) s 2-B (nižší výťažok); a 3-D (vyšší výťažok) s 3-B a 3-C (nižšie výťažky)] demonštruje vyšší výkon katalyzátorov tvorených v súhlase s transformačným procesom podľa tohoto vynálezu v porovnaní s katalyzátormi tvorenými v súlade s konvenčnými postupmi transformácie katalytických prekursorov. Výsledkom je, že kombinované výhody väčšieho reakčného výťažku pri nižších reakčných teplotách poskytujú značné ekonomické výhody.

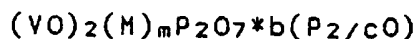
Je teda zrejmé, že v súlade s týmto vynálezom bol poskytnutý spôsob na transformáciu prekursorov katalyzátorov na aktívne katalyzátory, ktoré úplne vyhovujú vytýčeným cieľom a výhodám. Pretože vynález bol opísaný s ohľadom na mnohé špecifické príklady a ich uskutočnenie, je pochopiteľné že vynález nie obmedzený iba na ne a mnohé alternatívy, modifikácie a variácie budú odborníkom zrejmé vo svetle predchádzajúceho opisu. V súlade s tým je úmyslom zahrnúť všetky takéto alternatívy, modifikácie a variácie ako prípad v duchu a širšom rozsahu tohoto vynálezu.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob transformácie prekursora katalyzátora reprezentovaného vzorcom



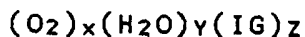
kde M je aspoň jeden prvok aktivátora vybraný zo skupiny pozostávajúcej z prvkov skupín IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA, VB, VIA, VIB a VIIIA periodickej tabuľky prvkov a ich zmesí, m je číslo od nuly (0) asi do 0,2, a je číslo s hodnotou najmenej 0,5, b je číslo zvolené tak aby poskytlo pomer atómov P/V asi od 1,0 do asi 1,3, c vyjadruje oxidačné číslo fosforu a má hodnotu 5 a n vyjadruje hmotnostné % zabudovanej organickej zložky do aktívneho katalyzátora reprezentovaného vzorcom



kde M, m, b a c boli definované vyššie, pričom tento spôsob obsahuje:

(a) zahrievanie prekursora katalyzátora v atmosfére vybranej zo skupiny tvorenej vzduchom, parou a inertným plynom alebo ich zmesí na teploty nepresahujúce asi 300 °C;

(b) udržiavanie prekursora katalyzátora na teplote kroku (a) a zaistenie atmosféry obsahujúcej molekulárny kyslík, paru a prípadne inertný plyn, vyjadrenej vzorcom



kde IG je inertný plyn, x, y a z predstavujú príslušné molové percentá zložiek O₂, H₂O a IG v atmosfére obsahujúcej molekulárny kyslík a paru, x má hodnotu väčšiu ako nula (0) molových %, ale menšiu ako 100 molových %, y má hodnotu väčšiu ako nula (0), ale menšiu ako 100 molových % a z má hodnotu predstavujúcu zvyšok v atmosfére obsahujúcej molekulárny kyslík a paru;

(c) zvyšovanie teploty definovanou rýchlosťou od asi 2 °C.min⁻¹ do asi 12 °C.min⁻¹ na hodnotu účinnú pre odstránenie hydratačnej vody z prekursora katalyzátora;

(d) nastavenie teploty z kroku (c) na hodnotu väčšiu ako 350 °C, ale menšiu ako 550 °C a udržiavanie nastavenej teploty v atmosfére obsahujúcej molekulárny kyslík a paru po dobu zabezpečujúcu oxidačný stupeň vanádu asi od +4,0 do asi +4,5;

(e) udržiavanie nastavenej teploty v neoxidačnej atmosfé-

re obsahujúcej paru po dobu zabezpečujúcu ukončenie transformácie prekursora katalyzátora na aktívny katalyzátor.

2. Spôsob podľa nároku 1, vyznačený tým, že a je číslo asi 0,5, b je číslo volené tak, aby bol zaistený pomer atómov P/V od asi 1,05 do asi 1,15 a n je číslo až asi do 40.

3. Spôsob podľa nároku 2 vyznačujúci sa tým, že n má hodnotu asi od 2 do asi 25.

4. Spôsob podľa nároku 1 vyznačujúci sa tým, že atmosféra v kroku (a) je vzduch

5. Spôsob podľa nároku 1 vyznačujúci sa tým, že prekursor katalyzátora sa zahrieva v kroku (a) na teplotu od asi 200 do asi 300 °C.

6. Spôsob podľa nároku 5 vyznačujúci sa tým, že teplota je od asi 250 °C do asi 275 °C.

7. Spôsob podľa nároku 1 vyznačujúci sa tým, že atmosféra zaistená v kroku (b) a pozostávajúca z molekulárneho kyslíka a pary má nasledovné zloženie: x je asi 5 molových % až asi 15 molových %, y je asi 25 molových % až asi 75 molových % a z je nula (0) molových % až asi 70 molových % s predpokladom že súčet ($x + y + z$) je 100.

8. Spôsob podľa nároku 7 vyznačujúci sa tým, že molekulárny kyslík je zaistený ako vzduch.

9. Spôsob podľa nároku 7 vyznačujúci sa tým, že inertný plyn je vybraný zo skupiny tvorenej dusíkom, héliom, argónom a ich zmesami.

10. Spôsob podľa nároku 9 vyznačujúci sa tým, že inertný plyn je dusík.

11. Spôsob podľa nároku 1 vyznačujúci sa tým, že teplota v kroku (c) sa zvyšuje na hodnotu od asi 350 do asi 550 °C.

12. Spôsob podľa nároku 11 vyznačujúci sa tým, že teplota sa zvyšuje na hodnotu od asi 375 do asi 425 °C.

13. Spôsob podľa nároku 1 vyznačujúci sa tým, že teplota sa zvyšuje v kroku (c) definovanou rýchlosťou od asi 4 °C.min⁻¹ do asi 8 °C.min⁻¹.

14. Spôsob podľa nároku 1 vyznačujúci sa tým, že teplota sa nastaví v kroku (d) na hodnotu asi od 375 do asi 450 °C.

15. Spôsob podľa nároku 14 vyznačujúci sa tým, že teplota sa nastaví na hodnotu od asi 400 do asi 450 °C.

16. Spôsob podľa nároku 1 vyznačujúci sa tým, že atmosféra zaistená v kroku (d) má zloženie pri ktorom x je asi od 5 molových % do asi 15 molových %, y je asi 25 molových % až asi 75 molových % a z je nula (0) molových % až asi 70 molových % s podmienkou, že súčet ($x + y + z$) je 100.

17. Spôsob podľa nároku 16 vyznačujúci sa tým, že molekulárny kyslík je zaistený ako vzduch.

18. Spôsob podľa nároku 16 vyznačujúci sa tým, že inertný plyn je vybraný zo skupiny tvorenej dusíkom, héliom, argónom a ich zmesami.

19. Spôsob podľa nároku 18 vyznačujúci sa tým, že inertný plyn je dusík.

20. Spôsob podľa nároku 1 vyznačujúci sa tým, že teplota v kroku (d) sa udržiava po dobu asi od 0,25 hodiny až asi do 2 hodín.

21. Spôsob podľa nároku 20 vyznačujúci sa tým, že tento čas je asi od 0,5 hodiny až do asi 1 hodiny.

22. Spôsob podľa nároku 1 vyznačujúci sa tým, že neoxidujúca atmosféra obsahujúca paru zaistená v kroku (e) obsahuje asi od 25 molových % až do 75 molových % pary a asi od 25 molových % až do asi 75 molových % inertný plyn.

23. Spôsob podľa nároku 22 vyznačujúci sa tým, že inertný plyn je vybraný zo skupiny tvorenej dusíkom, héliom, argónom a ich zmesami.

24. Spôsob podľa nároku 23 vyznačujúci sa tým, že inertný plyn je dusík.

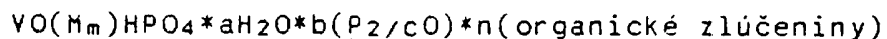
25. Spôsob podľa nároku 22 vyznačujúci sa tým, že neoxidáčna atmosféra obsahujúca paru obsahuje aj molekulárny kyslík v množstve neprevyšujúcom asi 0,5 molových %.

26. Spôsob podľa nároku 1 vyznačujúci sa tým, že teplota v kroku (e) sa udržiava asi od 1 hodiny do asi 24 hodín alebo dlhšie.

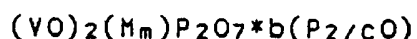
27. Spôsob podľa nároku 26 vyznačujúci sa tým, že tento čas je asi od 3 hodín do asi 10 hodín.

28. Spôsob podľa nároku 27 vyznačujúci sa tým, že tento čas je asi 6 hodín.

29. Spôsob transformácie prekursora katalyzátora reprezentovaného vzorcom



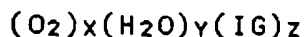
kde M je najmenej jeden prvok aktivátora vybraný zo skupiny tvorenej prvkami skupín IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA, VB, VIA, VIB, a VIIIA periodickej tabuľky prvkov a ich zmesí, m je číslo od 0,0001 do asi 0,2, a je číslo najmenej 0,5, b je číslo volené tak, aby sa zaistil pomer atómov P/V od asi 1,0 do asi 1,3, c je číslo vyjadrujúce oxidačný stupeň fosforu a má hodnotu 5 a n je číslo volené tak, aby predstavovalo hmotnostné % zabudovanej organickej zložky na aktívny katalyzátor vyjadrený vzorcom



kde M, m, b a c boli definované vyššie, vyznačujúci sa tým, že zahrňuje:

(a) zahrievanie prekursora katalyzátora v atmosfére vybranej zo skupiny tvorenej vzduchom, parou a inertným plynom alebo ich zmesami na teplotu nepresahujúcu asi 300 °C;

(b) udržiavanie prekursora katalyzátora na teplote kroku (a) a zaistenie atmosféry obsahujúcej molekulárny kyslík, paru a prípadne inertný plyn, ktorá je vyjadrená vzorcom



kde IG je inertný plyn a x, y, z predstavujú príslušné molové % zložiek O₂, H₂O a IG v atmosfére obsahujúcej molekulárny kyslík a paru, x má hodnotu väčšiu ako nula (0) molových % ale menšiu ako 100 molových %, y má hodnotu väčšiu ako nula (0), ale menšiu ako 100 molových % a z má hodnotu predstavujúcu zvyšok v atmosfére obsahujúcej molekulárny kyslík a paru;

(c) zvyšovanie teploty definovanou rýchlosťou od asi 2 °C.min⁻¹ do asi 12 °C.min⁻¹ na hodnotu účinnú pre odstránenie hydratačnej vody z prekursora katalyzátora, od asi 300 do asi 450 °C;

(d) nastavenie teploty na hodnotu väčšiu ako asi 350 °C ale menšiu ako asi 550 °C a udržiavanie nastavenej teploty v atmosfére obsahujúcej molekulárny kyslík a paru po dobu zabezpečujúcu oxidačný stupeň vanádu od asi +4,0 do asi +4,5;

(e) udržiavanie nastavenej teploty v neoxidačnej atmosfére obsahujúcej paru po dobu zabezpečujúcu ukončenie transformácie prekursora katalyzátora na aktívny katalyzátor.

30. Spôsob podľa nároku 29 vyznačujúci sa tým, že M je vybrané zo skupiny tvorenej prvkami zo skupín IA a VIIIA periodickej tabuľky prvkov a ich zmesí.

31. Spôsob podľa nároku 30 vyznačujúci sa tým, že M je zmes lítia zo skupiny IA a železa zo skupiny VIIIA periodickej tabuľky prvkov.

32. Spôsob podľa nároku 31 vyznačujúci sa tým, že m od asi 0,0043 do asi 0,0063. a

33. Spôsob podľa nároku 29 vyznačujúci sa tým, že a je číslo asi 0,5, b je číslo volené tak, aby sa zaistil pomer atómov P/V od asi 1,05 do asi 1,15 a n je číslo až asi do 40.

34. Spôsob podľa nároku 33 vyznačujúci sa tým, že n je číslo od asi 2 do asi 25.

35. Spôsob podľa nároku 29 vyznačujúci sa tým, že atmosféra kroku (a) je vzduch.

36. Spôsob podľa nároku 29 vyznačujúci sa tým, že prekursor katalyzátora sa zahrieva v kroku (a) na teplotu od asi 200 do asi 300 °C.

37. Spôsob podľa nároku 36 vyznačujúci sa tým, že teplota je od asi 250 do asi 275 °C.

38. Spôsob podľa nároku 29 vyznačujúci sa tým, že atmosféra zložená z molekulárneho kyslíka a pary a zaistená v kroku (b) má také zloženie, kde x je asi 5 molových % až asi 15 molových %, y je asi 25 molových % až asi 75 molových % a z je nula (0) molových percent až asi 70 molových percent s podmienkou, že súčet ($x + y + z$) je 100.

39. Spôsob podľa nároku 38 vyznačujúci sa tým, že molekulárny kyslík je zaistený ako vzduch.

40. Spôsob podľa nároku 38 vyznačujúci sa tým, že inertný plyn je vybraný zo skupiny tvorenej dusíkom, héliom, argónom a ich zmesami.

41. Spôsob podľa nároku 40 vyznačujúci sa tým, že inertný plyn je dusík.

42. Spôsob podľa nároku 29 vyznačujúci sa tým, že v kroku (c) sa teplota zvyšuje na hodnotu od asi 340 do asi 450 °C.

43. Spôsob podľa nároku 42 vyznačujúci sa tým, že teplota sa zvyšuje na hodnotu od asi 375 do asi 425 °C.

44. Spôsob podľa nároku 29 vyznačujúci sa tým, že teplota

v kroku (c) sa zvyšuje definovanou rýchlosťou od asi $4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ do asi $8\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

45. Spôsob podľa nároku 29 vyznačujúci sa tým, že teplota v kroku (d) je nastavená na hodnotu asi od 375 do asi $450\text{ }^{\circ}\text{C}$.

46. Spôsob podľa nároku 45 vyznačujúci sa tým, že teplota sa nastaví na hodnotu od asi 400 do asi $450\text{ }^{\circ}\text{C}$.

47. Spôsob podľa nároku 29 vyznačujúci sa tým, že atmosféra zaistená v kroku (d) má také zloženie, že x je asi od 5 molových % až do asi 15 molových %, y je asi 25 molových % až asi 75 molových % a z je nula (0) molových % až asi 70 molových % s podmienkou že súčet ($x + y + z$) je 100.

48. Spôsob podľa nároku 47 vyznačujúci sa tým, že molekulárny kyslík je zaistený ako vzduch.

49. Spôsob podľa nároku 47 vyznačujúci sa tým, že inertný plyn je vybraný zo skupiny tvorenej dusíkom, héliom, argónom a ich zmesami.

50. Spôsob podľa nároku 49 vyznačujúci sa tým, že inertný plyn je dusík.

51. Spôsob podľa nároku 29 vyznačujúci sa tým, že teplota v kroku (d) sa udržiava po dobu od asi 0,25 hodiny až asi do 2 hodín.

52. Spôsob podľa nároku 51 vyznačujúci sa tým, že tento čas je od asi 0,5 hodiny až do asi 1 hodiny.

53. Spôsob podľa nároku 29 vyznačujúci sa tým, že neoxidačná atmosféra obsahujúca paru zaistená v kroku (e) obsahuje od asi 25 molových % do asi 75 molových % pary a od asi 25 molových % do asi 75 molových % inertný plyn.

54. Spôsob podľa nároku 53 vyznačujúci sa tým, že inertný plyn je vybraný zo skupiny tvorenej dusíkom, héliom, argónom a ich zmesami.

55. Spôsob podľa nároku 54 vyznačujúci sa tým, že inertný plyn je dusík.

56. Spôsob podľa nároku 53 vyznačujúci sa tým, že neoxidačná atmosféra obsahujúca paru obsahuje aj molekulárny kyslík v množstve nepresahujúcom 0,5 molových %.

57. Spôsob podľa nároku 29 vyznačujúci sa tým, že teplota v kroku (e) sa udržiava po dobu od asi 1 hodiny do asi 24 hodín alebo dlhšie.

58. Spôsob podľa nároku 57 vyznačujúci sa tým, že tento čas je asi od 3 hodín asi do 10 hodín.

59. Spôsob podľa nároku 58 vyznačujúci sa tým, že tento čas je asi 6 hodín.