

ROMANIA

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
București



(11) Nr. brevet: **109711 B1**
(51) Int.Cl.⁶ B 01 J 23/16;
B 01 J 27/198

BREVET DE INVENȚIE

(12)

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **147546**

(22) Data de depozit: **14.05.91**

(30) Prioritate: 21.05.90 US 07/526.457

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.05.95 BOPI nr. 5/95

(45) Data publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 4147661, 4056487, 4515904, 4418003

(71) Solicitant: Scientific Design Company Inc., Little Ferry, New Jersey, US

(72) Titular: (71)

(72) Inventatori: Bruno J. Barone, Houston, US

(54) Catalizator pentru oxidarea parțială, a hidrocarburilor C₄-C₁₀,
procedeu de obtinere și procedeu de utilizare a acestuia

(57) Rezumat: Invenția se referă la o îmbunătățire a catalizatorilor de oxidare, utilizați la oxidarea parțială a *n*-butanului, care conțin vanadiu și fosfor, zinc și litiu, în amestec cu oxizi ai lor. Procedeu de obținere constă în adăugarea unui compus de molibden, ca modificador, într-o cantitate de aproximativ 0,005 până la 0,025/l Mo/V, catalizatorului în timpul digerării compusului de vanadiu redus de către acidul fosforic, concentrat.

Adăugarea molibdenului determină obținerea unui catalizator care este foarte stabil, un sistem mult mai activ și cu o durată de viață mai lungă, decât catalizatorul nemodificat. Invenția se referă, de asemenea, și la un procedeu de utilizare a catalizatorului de oxidare parțială, a hidrocarburilor C₄-C₁₀.

Revendicări: 12

RO 109711 B1



Prezenta invenție se referă la un catalizator pentru oxidarea parțială a hidrocarburilor C_4-C_{10} , la un procedeu de obținere a acestuia și la un procedeu de utilizare la oxidarea parțială a hidrocarburilor, pentru prepararea acizilor bicarboxilici și anhidridelor corespunzătoare.

Catalizatorii de oxidare cunoscuți au compoziții și caracteristici foarte variate.

Astfel, în brevetul US nr. 4043943 este descris un catalizator pe bază de P, V și O.

Dezavantajul acestui catalizator este acela că necesită un procedeu de activare foarte specific, procedeu descris la rândul său în brevetul US 4017521.

În brevetul US 4251390 se arată că adăugarea de Zn micșorează necesitatea procedurii de activare specific și conduce la producerea unui catalizator mai ușor de activat și care este foarte stabil la creșterea căldurii sistemului de reacție. În același timp acest catalizator prezintă performanțe egale sau superioare (conversie/selectivitate/rendament) față de catalizatorul de bază. De asemenea, s-a constatat că prezența a mici cantități de compuși de siliciu și litiu măresc efectele catalitice ale catalizatorului P/V/Zn.

În brevetul US 4147661 este descris un catalizator format dintr-un amestec de oxizi P, V, O, cu o suprafață specifică mare, care conține în plus W, Sb, Ni și/sau Mo în raporturi atomice de la 0,0025 până la 1 : 1 față de vanadiu.

În literatura de specialitate sunt descriși catalizatori de oxidare foarte eficace pentru producerea anhidridei maleice prin oxidarea parțială a *n*-butanului, catalizatori care conțin molibden asociat cu oxizi de fosfor și de vanadiu.

De exemplu, în brevetul US 3980585 este descris un catalizator care conține P, V, Cu, asociat cu unul dintre elementele Te, Zr, Ni, Ce, W, Pb, Ag, Mn, Cr, Zn, Mo, Re, Sn, La, Hf, Ta, Th, Ca, U sau Sn.

În brevetul US 4056487 este descris un catalizator pe bază de P, V, O, care conține Nb, Cu, Mo, Ni, Co, precum și unul sau mai multe elemente alese dintre Ce, Nb, Ba, Hf,

U, Ru, Re, Li sau Mg.

În brevetul US 4515904 este descris un procedeu de preparare a catalizatorilor pe bază de P, V, O., care pot conține unul din metalele Mo, Zn, W, Sn, Bi, Ti, Zr, Ni, Cr sau Co în raporturi atomice metal:V cuprinse între 0,001 și 0,2 : 1.

În brevetul US 4418003 sunt descriși catalizatori de P, V, O care conțin, fie Zn, fie Mo care este dezactivat de Na sau Li și care mai pot conține și Zr, Ni, Ce, Cr, Mn, Ni și Al.

Dezavantajele catalizatorilor de oxidare cunoscuți constau în necesitatea unui procedeu de activare specific, stabilitatea relativ mică, și o perioadă de utilizare cu un randament superior relativ scurtă. De asemenea, un alt dezavantaj este pierderea de fosfor din catalizatori pe bază de P, V, O., diferite soluții găsindu-se în brevetul US 4515899.

Toate procedeele cunoscute pentru prepararea catalizatorilor de oxidare au la bază obținerea vanadiului într-o stare de valență mai mică de +5.

O cale prin care se atinge acest scop este cea în care se pornește de la un compus de vanadiu într-o stare de valențe mai mică de +5.

O altă cale, care este cel mai mult întrebuintată în acest domeniu, este cea în care se pleacă de la compus de vanadiu cu valența +5 care se reduce la mai puțin de +5.

În continuare, se prezintă câteva variante ale procedeelor care au în vedere această ultimă cale.

Astfel, conform unui procedeu cunoscut V_2O_5 se reduce într-o soluție cu HCl pentru a obține clorura de vanadil.

O preparare tipică a catalizatorului poate include dizolvarea vanadiului, fosforului și a altor componente într-un solvent comun.

Vanadiul redus, cu o valență mai mică de +5, se obține prin folosirea inițială a unui compus de vanadiu cu o valență de +5, cum ar fi V_2O_5 și după aceea reducerea la o valență inferioară, de exemplu, cu acid clorhidric pentru a se forma oxidarea de vanadiu, clorura de vanadil, *in situ*.

Compusul de vanadiu se dizolvă

într-un solvent reducător, cum ar fi acidul clorhidric, care are rolul de solvent și de reducător al valenței compusului de vanadiu la o valență mai mică de +5.

De preferință, întâi se dizolvă compusul de vanadiu în solvent și după aceea se adaugă și alte componente, dacă există.

Reacția pentru formarea complexului poate fi accelerată prin aplicarea căldurii.

După aceea, fără o etapă de precipitare, complexul format este depus sub formă de soluție pe un suport și apoi uscat. În general, valența medie a vanadiului în momentul depozitării pe suport este cuprinsă între aproximativ +2,5 și 4,6.

Într-o altă variantă, catalizatorul se prepară prin precipitarea compușilor metalici, cu sau fără suport, dintr-o dispersie coloidală de ingrediente într-un lichid inert. În unele cazuri, catalizatorul poate fi depus pe un suport sub formă de compuși metalici topiți.

Catalizatorii s-au mai preparat și prin încălzirea și amestecarea formelor anhidre ale acizilor fosforici cu compuși de vanadiu și alte componente.

În oricare din procedeele de preparare se poate aplica căldura pentru a accelera formarea complexului.

Un procedeu pentru obținerea clorurii de vanadiu este în publicația "Zeit.anorg. Chem", 45, pp. 346-351, 1905, aceasta constând în reducerea V_2O_5 în soluție alcoolică de HCl.

Acest procedeu a fost recomandat pentru prepararea catalizatorului de oxidare fosfor-vanadiu, în brevetul US 3255211 în care solventul este folosit, de asemenea, ca agent reducător.

Ulterior, în brevetele US 4043943; 4251390; 4283307 și 4418003, de exemplu, s-a folosit acest procedeu, numit în termeni generali "procedeu anhidru", de reducere a vanadiului pentru a prepara catalizatorul fosfor-vanadiu de bază.

Catalizatorii obținuți prin acest procedeu s-au dovedit a fi, în general, superiori catalizatorilor similari preparați prin alte metode.

În mod specific pentru această clasă de catalizatori de oxidare, înainte de revenire la procedeul anhidru, intervine adăugarea unei adevărate abundențe de elemente la compoziția de bază fosfor-vanadiu.

De exemplu, în brevetul US 4105586, pe lângă V, P și O, catalizatorul trebuie să conțină alte nouă elemente.

Sistemul anhidru a revenit la elementele de bază în procedeul descris în brevetul US 4043943 folosind numai V, P și O.

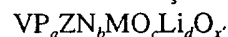
În brevetul US 4251390 se prezintă procedeul anhidru de preparare a catalizatorului de oxidare P, V, O activat cu Zn și modificat cu Li sau Si.

Dezavantajele procedeelor cunoscute de preparare a catalizatorilor de oxidare constau în faptul că sunt dificil de realizat din cauza numărului mare de componente și a efectelor lor variate asupra performanței catalizatorilor.

Utilizarea acestei clase de catalizatori pentru oxidarea parțială a hidrocarburilor C_4 - C_{10} , la anhidridele corespunzătoare este, în general, cunoscută. Ei au fost întrebuințați pe scară largă pentru conversia hidrocarburilor normale, C, atât alcanul, *n*-butanul, cât și alchena *n*-butena, pentru producerea de anhidridă maleică, care are o mare întrebuințare comercială.

Dezavantajele procedeelor de oxidare parțială a hidrocarburilor C_4 - C_{10} la anhidridele corespunzătoare constau în dificultăți de ordin tehnologic generate de necesitatea unor temperaturi înalte și randamente relativ scăzute.

Catalizatorul, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate catalizatorilor cunoscuți, prin aceea că, în scopul îmbunătățirii performanțelor conține oxizi miciști de fosfor/vanadiu/zinc/litiu asociați cu oxid de molibden într-o concentrație corespunzătoare la 0,005...0,025 mol, Mo pe mol de V, compoziția catalizatorului fiind ilustrată prin următoarea formulă convențională:



în care:

$$a = 0,90...1,3;$$

$$b = 0,002...0,15;$$

$$c = 0,005...0,025;$$

$$d = 0,001...0,15.$$

x are o valoare determinată de valența celorlalte elemente, care variază în funcție de combinația complexă care se formează.

Procedeul de obținere a catalizatorului, conform invenției, constă în amestecarea unui compus de vanadiu cu valența +5 cu un alcool, cu HCl gazos, până ce valența vanadiului se reduce la mai puțin de +5, la o temperatură cuprinsă între 35 și 60°C, se digeră vanadiul redus, se adaugă un compus de zinc și un compus de litiu în acid fosforic concentrat de aproximativ 98% până la 101% H_3PO_4 , și un compus de molibden într-un raport molar Mo/V de la 0,005 la 0,025 : 1, pe parcursul procesului se îndepărtează o parte din alcool din amestecul de reacție pentru a se forma un nămol de oxizi în amestec și alcoolul se recuperează, compoziția de oxizi în amestec se usucă și se încălzește la o temperatură cuprinsă în intervalul de la 200 la 350°C, o perioadă de timp suficientă pentru a îmbunătăți proprietățile catalitice ale compoziției.

Procedeul de utilizare a catalizatorului la oxidarea parțială a hidrocarburilor C_4-C_{10} , conform invenției, constă în aceea că se contactează un curent gazos din aceste hidrocarburi și un gaz ce conține oxigen cu catalizatorul de oxidare constând dintr-un amestec de oxizi de fosfor/vanadiu/zinc/litiu obținut prin procedeul anhidru care conține de la 0,005 până la 0,0025 mol de molibden per mol de vanadiu, în condiții și pe o durată de timp suficientă pentru a produce anhidridele corespunzătoare acestor hidrocarburi.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

Catalizatorul de oxidare, conform invenției, este ușor de activat, are o rezistență mare la dezactivare datorată impurităților și căldurii excesive în timpul folosirii sale, are o productivitate mai mare pe o durată de timp mai lungă, este mai activ, operează la temperaturi mai scăzute și are un randament în greutate mai mare decât catalizatorii pe bază de P, V, O, obținuți prin procedeul anhidru.

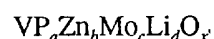
De asemenea, catalizatorul, conform invenției, având rapoarturile P/V mai mici

decât ale catalizatorilor nemodificați este mai puțin afectat de reducerea pierderilor de fosfor în timpul folosirii sale.

Procedeul de obținere a catalizatorului, conform invenției, permite obținerea de catalizatori superiori, stabili și cu viață lungă, iar procedeul de utilizare la oxidarea parțială a hidrocarburilor C_4-C_{10} , operează la temperaturi scăzute cu randamente crescute față de randamentele optime cunoscute.

Se dau, în continuare, o serie de date care permit realizarea invenției.

Complexul catalitic obținut este un amestec de oxizi a cărui structură nu a fost determinată, dar poate fi reprezentată convenabil prin următoarea formulă convențională:



în care a , b , c , d , x sunt coeficienți numerici și au următoarele valori: a este de la 0,90 până la 1,3; b este de la 0,001 până la 0,15; c este de la 0,005 până la 0,25 și d este de la 0,001 până la 0,15. Această reprezentare nu este o formulă empirică și nu are altă semnificație decât aceea de a reprezenta raportul atomic dintre componentele catalizatorului. Valoarea lui x , de fapt, nu este o valoare determinată și poate să varieze larg în funcție de combinațiile din complex. Faptul că oxigenul prezent este cunoscut, aceasta fiind semnificația O_x în formulă.

Mai în detaliu, procedeul de preparare, conform invenției, se realizează prin reducerea pentoxidului de vanadiu cu o soluție alcoolică de HCl în care solventul organic este un alcool și reducerea vanadiului se obține prin contactarea sau cu HCl. Acest lucru se realizează în mod convenabil prin trecerea de HCl gazos prin alcoolul în care este suspendat pentoxidul de vanadiu. Pentoxidul de vanadiu este redus de HCl și adus în soluție sub formă de clorură de vanadil. Terminarea reducerii se constată la apariția unei soluții cafeniu-roșcat închis.

Acidul bromhidric ar putea fi la fel de bun ca agent de reducere în acest sistem.

Se preferă, ca temperatura reacției de

reducere să fie menținută la cel mult 60°C, de preferință, să fie mai mică de 55°C. Se obțin catalizatori cu activitate optimă atunci când temperaturile reacției de reducere sunt cuprinse în intervalul de la aproximativ 35°C până la 55°C, de preferință, de la 40°C până la 55°C.

În general, la prepararea catalizatorilor se întrebuițează de la 1134 ml până la 1996 ml, alcool, de preferință, de la 1406 ml până la 1905 ml alcool per kilogram de C_2O_5 și de la 1,5 kg până la 3,0 kg HCl per kg V_2O_5 .

Pentru a obține oxizii mici de vanadiu și fosfor se adaugă acid fosforic cu o concentrație aproximativă de 99% (98 până la 101%), preparat, de exemplu, din H_3PO_4 85% și P_2O_5 , sau se diluează produse comerciale de acid fosforic 105 și 115% cu acid fosforic de concentrație 85%, care digeră compusul de vanadiu ceea ce se observă prin schimbarea culorii soluției la albastru-verzui închis.

Alcoolul este apoi îndepărtat prin stripare pentru a obține catalizatorul uscat.

Digerarea compusului de vanadiu în acid fosforic se efectuează în mod normal la reflux până ce schimbarea de culoare indică terminarea reacției, însă, în aceste condiții se constată că cel mai bun catalizator se produce în aproximativ o oră.

De asemenea, catalizatori la fel de buni s-au obținut fără reflux, printr-o fierbere lentă timp de circa 1 până la 2 h cu îndepărtarea continuă a alcoolului, timp în care temperatura s-a ridicat și striparea s-a intensificat ca în operația normală de recuperare a alcoolului.

Striparea alcoolului să fie condusă astfel, încât să se evite formarea crustei în aparat și să se producă un nămol fluid. Catalizatorii preparați printr-un procedeu în care s-a format o crustă, s-a constatat că sunt mai puțin activi.

Îndepărtarea finală a alcoolului se realizează sub presiune redusă într-un cuptor, în general, la temperaturi cuprinse între 110 și 170°C, deci se întrebuițează temperaturi mai mici și condiții mai puțin riguroase decât la stripare.

S-a constatat, că prin prăjirea catalizatorului uscat recuperat, într-un cuptor cu

circulație de gaz, timp de 3 h, la 260°C, se produce un catalizator mai activ decât prin calcinarea obișnuită la 325°C, într-un cuptor cu mufă timp de 1 1/4 h.

Se pot utiliza orice condiții de activare, care produc rezultate comparabile, dar cei cu practică în acest domeniu pot alege diverse combinații pentru optimizarea performanței catalizatorului rezultat.

În general, calcinarea sau prăjirea are loc la o temperatură cuprinsă în intervalul de la 200°C la 350°C, o perioadă suficientă de timp pentru a îmbunătăți proprietățile catalitice ale compoziției. Temperaturile întrebuițate sunt relativ scăzute, de aceea termenul de calcinare ar putea să nu fie corespunzător. În orice caz, încălzirea compoziției în aceste condiții de temperatură s-a constatat că este benefică.

Calcinarea se efectuează, de preferință, pentru a produce materiale care au un raport de difracție al razelor X caracteristic pulberilor de 1,75 la 2,5.

Solventul organic este, de preferință, un alcool primar sau secundar ca, de exemplu, metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, butanol, 2-butanol, 2-propanol, 3-metil-2-butanol, 2,2-dimetil-1-propanol, 1-hexanol, 4-metil-1-pentanol, 4-etil-1-hexanol, 4-metil-1-heptanol, 1,2-etandiol, glicerină, trimetilpropan, dietilenglicol și trietilenglicol. Alcoolul este, de asemenea, un agent de reducere blând pentru compusul de vanadiu +5.

În general, raportul atomic între zinc și vanadiu este cuprins în intervalul de la 0,001 până la 0,15:1, însă s-a constatat că raporturile mai scăzute zinc/vanadiu produc catalizatorul cel mai activ, iar compozițiile care conțin raportul molar Zn/V cuprins în intervalul de la 0,01 până la 0,07 sunt preferate.

Fosforul este, în general, prezent în acești catalizatori precum și în cei din stadiul cunoscut al tehnicii într-un raport molar P/V de la 0,09 până la 1,3:1. S-a constatat că raporturile optime P/V sunt sub 1,22/1 și peste 1,0/1. Efectul stabilizator al Mo permite utilizarea unei cantități mai mici de fosfor, decât dacă ar lipsi Mo, în comparație cu catalizatorii din stadiul tehnicii și în același timp are un

efect bun pentru că reduce pierderea de fosfor și dezactivarea corespunzătoare a catalizatorului în timpul folosirii sale în reactor, adică are o durată de folosire mai mare (reactivitate raportată la orele de funcționare).

Compusul de litiu este prezentat într-un raport atomic de la 0,001 până la 0,15:1, Li/V.

Momentul în care se adaugă compusul de zinc, compusul de litiu și compusul de molibden nu este critic atâta timp cât ei sunt prezenți înainte de formarea precipitatului solid de catalizator. Aceasta se realizează în mod convenabil odată cu adăugarea de acid fosforic, asigurând în felul acesta amestecarea intimă a componentelor catalizatorului.

Componentele de modificare se adaugă sub formă de compuși ai acestora cum sunt acetajii, carbonajii, clorurile, bromurile, oxizii, hidroxizii, fosfații, de exemplu, clorură de zinc, oxid de zinc, oxalat de zinc, acetat de litiu, clorură de litiu, bromură de litiu, carbonat de litiu, oxid de litiu, *orto*-fosfat de litiu, oxid de molibden, dioxidiclorură de molibden, dioxidibromură de molibden, etc.

Catalizatorul se poate întrebuița sub formă de pelete, discuri, fulgi, gofre sau orice alte forme convenabile care poate ușura utilizarea în reactoarele tubulare întrebuițate pentru acest tip de reacție în fază de vapori.

De exemplu, catalizatorul poate fi preparat ca tablete care au o gaură sau sunt goale în interior, așa cum se arată în brevetul US nr.4283307, inclus în referințele bibliografice ale prezentei invenții.

Materialul se poate depozita pe un suport, însă atunci când materia primă pentru reacție este un alcan ar fi *n*-butanul pentru producerea de anhidridă maleică, aceasta nu este de dorit.

Dacă materia primă este alchenă cum ar fi *n*-butena, catalizatorul pe suport este varianta rezonabilă și economică.

Întrucât alcanul necesită niveluri de activare mai mari decât alchenele, este de dorit ca în cazul acestuia catalizatorul să fie prezentat în forma fără suport, cu scopul de a conferi mai multe locuri de activare a reacției cu oxigenul.

În general, catalizatorii fără suport au o suprafață specifică mai mare decât aceea a catalizatorilor pe suport. Mărimea finală a particulelor de catalizator este de obicei de aproximativ 1 până la aproximativ 15,4 ochiuri/cm², însă nu este de dorit o suprafață specifică mare, probabil din cauza activității mărite a catalizatorului, datorită molibdenului. În orice caz, după activare aria suprafeței este, de preferință, mai mică de 20 m²/g și de cel puțin 1 m²/g, de preferință, de cel puțin 5 m²/g.

Cu toate că reactoarele tubulare cu pat fix sunt clasice, pentru acest tip de reacție se utilizează în mod frecvent paturi fluidizate pentru reacțiile de oxidare, în orice caz mărimea particulelor de catalizator trebuie să fie de la aproximativ 10 până la 150 μ.

Raportul de reflexie 2,94 d/5,68 d se determină prin măsurarea înălțimii vârfurilor față de bază din diagramele de difracție în dublu exemplar.

Procentul de cristalinătate se determină prin compararea intensității reflexiei 2,94 d a materialului catalitic uscat cu aceea a valorii secundare standard a VOHPO₄ 1/2 H₂O. Catalizatorii uscați corespunzători au cristalinătate de la 60% la 90%, de preferință, de cel puțin 70%.

Studiile de evaluare ale catalizatorului au arătat că o agitare mai puternică și o stripare mai rapidă a alcoolului produc un catalizator mai bun. De exemplu, într-un reactor Pfaugler din comerț, cu capacitatea de 7,58 m³, este necesară o viteză de agitare de cel puțin 118 rot/min, iar presiunea curentului se reglează pentru a realiza striparea rapidă dorită a alcoolului și a evita supraîncălzirea condensatorului aparatului. De menționat, că ar putea fi necesară o concentrație mai mare a alcoolului pentru a asigura o bună amestecare și stripare a alcoolului și îndepărtarea apei. Metoda prin care se prepară catalizatorul este importantă.

Se dau, în continuare, 12 exemple de realizare a procedurii de preparare al catalizatorului, conform invenției.

Exemplul 1. Într-un reactor de sticlă de 5 l, prevăzut cu un agitator în partea

superioară, un racord pentru alimentare cu gaz, o teacă pentru termocuplu și o deschidere Dean Stark cu condensator de apă, se introduc 1,8 l alcool izobutilic anhidru și 1,75 moli pentoxid de vanadiu.

Se adaugă 4,77 g clorură de zinc anhidră, 1,48 g clorură de litiu și 6,29 g oxid de molibden și prin suspensia aflată sub agitare se trec aproximativ 0,91 kg HCl gazos, cu un debit astfel, încât să se mențină o temperatură de reacție de circa 50°C.

La soluția de culoare cafeniu-roșcat închis, care se obține, se adaugă o soluție alcoolică de acid fosforic de concentrație 99,3%, preparată anterior prin adăugarea a 104,0 g P_2O_5 peste 296, 1 g H_3PO_4 de concentrație 85,7%, până se dizolvă complet și apoi diluarea acidului cu 400 ml alcool anhidru.

Soluția obținută se refluxează timp de 2 h.

Gazele care ies se supun purificării cu o soluție caustică.

La sfârșitul perioadei de digestie, alcoolul se stripează până se recuperează circa 1,8 l din soluția de culoare albastru închis.

Nămolul obținut se usucă la 150°C și se calcinează la 260°C, timp de 3 h.

Pulberea calcinată se transformă în tablete de 4,76 mm x 4,76 mm, cu găuri pe toată lungimea lor având diametrul interior de 1,59 mm.

Raporturile atomice sunt: P:V = 1,61:1; Mo:V = 0,013:1; Zn:V = 0,01:1 și Li:V = 0,01:1.

Catalizatorul tabletat și găurit (4,76 mm x 4,76 mm) are o arie a suprafeței de 4,6 m²/g.

Analiza difracției cu raze X a catalizatorului calcinat indică o structură cristalină cu un raport de reflexie (2,94 d / 5,68 d) de 2,6.

Gradul de cristalinitate al catalizatorului proaspăt este 80%.

Exemplul 2. Procedul de preparare al catalizatorului se realizează în condițiile descrise în exemplul 1, cu excepția faptului că, componenta de molibden (MoO_3) se adaugă

după reacția vanadiului (V_2O_5) cu HCl.

Pulberea calcinată se transformă în tablete de 4,76 mm x 4,76 mm, cu o gaură centrală de 1,59 mm.

Catalizatorul are compoziția $VP_{1,16} Mo_{0,013} Zn_{0,01} Li_{0,01} O_x$.

Raportul de reflexie (2,94 d / 5,68 d) este de 2,3.

Catalizatorul calcinat are o cristalinitate de 62%, stabilită prin analiza difracției cu raze X.

Exemplul 3. Procedul de preparare al catalizatorului se realizează în condițiile descrise în exemplul 1, cu excepția faptului că, se întrebuițează 5% alcool în plus în reacția cu HCl, care se adaugă de la început.

Componenta de molibden MoO_3 se adaugă după reacția V_2O_5 cu HCl.

Pulberea calcinată se transformă în tablete de 4,76 mm x 4,76 mm, cu o gaură centrală de 1,59 mm.

Catalizatorul proaspăt tabletat are o arie a suprafeței de 3,9 m²/g.

—Raportul de difracție al razelor X (2,94 d / 5,68 d) al catalizatorului calcinat este de 1,8, iar cristalinitatea sa de 84%.

Exemplul 4. Procedul de preparare al catalizatorului se realizează în condițiile descrise în exemplul 1, cu excepția faptului că, se folosește cu 5% mai puțin alcool în reacția cu HCl.

MoO_3 s-a adăugat după reacția V_2O_5 cu HCl.

Pulberea calcinată se transformă în tablete de 4,76 mm x 4,76 mm, cu o gaură centrală de 1,59 mm.

Catalizatorul proaspăt tabletat are o arie a suprafeței de 6,9 m²/g.

Raportul de difracție al razelor X (2,94 d / 5,68 d) al catalizatorului calcinat este de 1,63, iar cristalinitatea sa de 87%.

Exemplul 5. Procedul de preparare al catalizatorului se realizează în condițiile descrise în exemplul 1, cu excepția faptului că, componenta de molibden (MoO_3) se adaugă după ce alcoolul se încălzește la reflux. Etapa de digestie a fost eliminată și recuperarea alcoolului se inițiază imediat.

Pulberea calcinată se transformă în tablete de 4,76 mm x 4,76 mm, cu o gaură centrală de 1,59 mm. Catalizatorul are compoziția $VP_{1,16}Mo_{0,013}Zn_{0,01}Li_{0,01}O_x$.

Catalizatorul calcinat obținut are raportul de reflexie al difracției razelor X (2,94 d / 5,68 d) de 1,86 și cristalinitatea de 93%.

Exemplul 6. Procedul de preparare al catalizatorului se realizează în condițiile descrise în exemplul 1, cu excepția faptului că se întrebuițează o concentrație dublă de molibden (MoO_3).

Compoziția catalizatorului este $VP_{1,16}Mo_{0,026}Zn_{0,01}Li_{0,01}O_x$.

Difracția de raze X a catalizatorului calcinat indică un raport de reflexie (2,94 d / 5,68 d) de 1,46, fără evidențierea fosfatului biacid de vanadil.

Cristalinitatea este de 75%.

Pulberea calcinată se transformă în tablete de 4,76 mm x 4,76 mm, cu o gaură centrală de 1,59 mm.

Exemplul 7. Procedul de preparare al catalizatorului se realizează în condițiile descrise în exemplul 1, cu excepția faptului că se întrebuițează jumătate din concentrația de molibden.

Catalizatorul are compoziția $VP_{0,016}Mo_{0,0065}Zn_{0,01}Li_{0,01}O_x$.

Difracția de raze X a catalizatorului calcinat indică un raport de reflexie (2,94 d / 5,68 d) de 1,8, fără evidențierea fosfatului biacid de vanadil.

Cristalinitatea este 92%.

Pulberea calcinată se transformă în tablete de 4,76 mm x 4,76 mm și un orificiu central de 1,59 mm.

Exemplul 8. Procedul de preparare al catalizatorului se realizează într-un reactor de sticlă de 12 l, în condițiile descrise în exemplul 1, cu excepția faptului că se utilizează 1,79 kg HCl/kg V_2O_5 .

Difracția de raze X a catalizatorului calcinat (2,94 d / 5,68 d) este de 2,1.

Cristalinitatea este de 77%.

Pulberea calcinată se transformă în tablete de 4,76 mm x 4,76 mm, cu un orificiu central de 1,59 mm.

Aria suprafeței catalizatorului tabletat este de 11,4 m²/g.

Exemplul 9. Procedul de preparare al catalizatorului se realizează într-un reactor de sticlă de 12 l, în condițiile descrise în exemplul 1, cu excepția faptului că se utilizează 2,5 kg HCl/kg V_2O_5 .

Difracția de raze X a catalizatorului calcinat (2,94 d / 5,68 d) este de 1,69.

Cristalinitatea este de 80%.

Pulberea calcinată se transformă în tablete de 4,76 mm x 4,76 mm, cu un orificiu central de 1,59 mm.

Aria suprafeței catalizatorului tabletat este de 6,4 m²/g.

Exemplul 10. Procedul de preparare al catalizatorului se realizează în condițiile descrise în exemplul 9, cu excepția faptului că reacția dintre HCl și V_2O_5 are loc într-o zi și se lasă să stea peste noapte la temperatura camerei. Ziua următoare se adaugă componentele cu Mo (MoO_3), Zn, Li și acid fosforic și se termină prepararea catalizatorului.

Datele difracției cu raze X ale catalizatorului calcinat indică un raport de reflexie (2,94 d / 5,68 d) de 3,9 și o cristalinitate de 63%.

Pulberea calcinată se transformă în tablete de 4,76 mm x 4,76 mm, cu un orificiu central de 1,59 mm.

Aria suprafeței catalizatorului tabletat este de 9,1 m²/g.

Exemplul 11. Procedul de preparare al catalizatorului se realizează în condițiile descrise în exemplul 1, cu excepția faptului că se utilizează un raport P : V mai mic.

Catalizatorul are compoziția $VP_{1,124}Mo_{0,013}Zn_{0,01}Li_{0,01}O_x$.

Pulberea calcinată se transformă în tablete de 4,76 mm x 4,76 mm, cu un orificiu central de 1,59 mm.

Acest catalizator se dovedește tot atât de bun ca și cel din exemplul 1.

Exemplul 12. Procedul de preparare al catalizatorului se realizează în condițiile descrise în exemplul 1, cu excepția faptului că se utilizează un raport P : V mai mare.

Catalizatorul are compoziția $VP_{1,18}$

$\text{Mo}_{0,013}\text{Zn}_{0,01}\text{Li}_{0,01}\text{O}_x$.

Pulberea calcinată se transformă în tablete de 4,76 mm x 4,76 mm, cu un orificiu central de 1,59 mm.

Se constată că acest catalizator are o selectivitate bună dar nu este tot atât de activ ca cei din exemplele 1 și 11.

Oxidarea hidrocarburii C_4 -normale la anhidridă maleică se poate realiza prin contactarea, de exemplu, a n -butanului în concentrații mici în oxigen cu catalizatorul descris. Aerul este sursa de oxigen în întregime satisfăcătoare, dar se pot întrebuința și amestecuri sintetice de oxigen și gaze diluante, cum ar fi azotul. Se poate întrebuința și aerul îmbogățit cu oxigen.

Curentul de alimentare gazos, în reactoarele de oxidare tubulare clasice, conține în mod normal aer și aproximativ 0,5 până la 2,5 moli % hidrocarburi cum este n -butanul. Aproximativ 1,0 până la aproximativ 2,0 moli % de hidrocarbură $n\text{-C}_4$ sunt satisfăcători pentru randamentul optim de produs în procedeul din prezenta invenție. Deși se pot întrebuința concentrații mai mari, poate apare pericolul de explozie, cu excepția reactoarelor cu pat fluidizat când se pot utiliza concentrații de până la aproximativ 4 sau 5 moli % fără pericol de explozie. Concentrațiile scăzute de C_4 , mai mici de aproximativ 1% micșorează productivitatea totală obținută la viteze de curgere echivalente și de aceea ele nu se întrebuințează în mod normal, nefiind economice.

Viteza de curgere a curentului gazos prin reactor poate să varieze în limite destul de largi, dar un interval preferat de lucru este un debit de aproximativ 50 până la 300 mg de C_4 per litru catalizator per oră, preferabil aproximativ 100 până la aproximativ 250 g de C_4 per litru de catalizator per oră. Timpii de ședere ai curentului gazos sunt în mod normal mai mici de circa 4 s, preferabil mai mici de circa o secundă, scăzând până la un debit la care se obțin operații mai puțin eficiente. Debitele de curgere și timpii de ședere se calculează în condiții standard de 760 mm Hg și la temperatura de 25°C. Pentru catalizatorul

din prezenta invenție materia primă preferată pentru conversia la anhidridă maleică este o hidrocarbură $n\text{-C}_4$ care cuprinde o cantitate predominantă de n -butan, de preferință minimum 90% n -butan. Se constată că sunt utile o mare varietate de reactoare, fiind foarte satisfăcătoare reactoarele multitubulare de tipul schimbătoarelor de căldură.

Tuburile acestor reactoare pot avea diametrul variabil de la aproximativ 6,35 mm până la aproximativ 76,2 mm, iar lungimea poate să vartieze de la aproximativ 0,91 m până la aproximativ 3 m sau mai mult. Reacția de oxidare este o reacție exotermă și de aceea trebuie să se mențină un control strict al temperaturii de reacție. Este de dorit ca suprafața reactoarelor să fie la o temperatură relativ constantă și pentru a ajuta la controlul temperaturii este necesar un mediu care să regleze căldura din reactoare. Astfel de mediu poate fi un metal Woods, sulf topit, mercur, plumb topit și altele, dar s-a constatat că băile de săruri eutectice sunt total satisfăcătoare. O astfel de baie este un amestec eutectic din azotat de sodiu - azotit de sodiu și azotit de potasiu cu temperatură constantă.

O altă metodă de reglare a temperaturii constă în utilizarea unui reactor metalic bloc, în care metalul care înconjoară tubul acționează ca un corp regulator de temperatură. Așa cum este cunoscut de specialiștii din acest domeniu, mediul de schimb de căldură poate fi menținut la o temperatură corespunzătoare cu schimbătoare de căldură sau ceva asemănător.

Reactorul sau țevile de reacție pot fi din fier, oțel inoxidabil, oțel carbon, nichel, tuburi de sticlă cum sunt cele Vycor și altele. Țevile din oțel carbon și din nichel au o durată de viață foarte lungă în condițiile reacțiilor descrise aici.

De obicei, reactoarele conțin o zonă de preîncălzire din material inert cum sunt peleții de Alundum de 6,35 mm, bile ceramice inerte, bile de nichel sau solzi de nichel și altele, materialul inert reprezentând cam o jumătate până la o zecime față de volumul de catalizator activ prezent.

Temperatura de reacție poate să varieze

în anumite limite, dar de obicei reacția trebuie să se desfășoare la temperaturi în intervalul unui domeniu relativ critic. Reacția de oxidare este exotermă și odată cu reacția începe, principalul scop al băii de sare sau a altui mediu este să îndepărteze căldura de la pereții reactorului și să controleze reacția. De obicei, se obține o funcționare mai bună când temperatura de reacție întrebuințată nu este mai mare de aproximativ 100°C peste temperatura băii de sare. Temperatura din reactor depinde, în oarecare măsură de mărimea reactorului și de concentrația de hidrocarburi cu 4 atomi de carbon. În condiții obișnuite de funcționare, într-un procedeu preferat, temperatura din centrul reactorului, măsurată cu un termocuplu, este de aproximativ 365°C până la aproximativ 500°C. De preferință, intervalul de temperatură întrebuințat în reactor, măsurat ca mai sus, trebuie să fie de la aproximativ 380°C până la aproximativ 515°C, iar cele mai bune rezultate se obțin de obicei la temperaturi de la circa 390°C până la circa 415°C. În altă variantă, în cazul reactoarelor cu baie de săruri, reactorul fiind din țevi de oțel carbon cu diametrul de aproximativ 25,4 mm, temperatura băii de săruri va fi reglată în mod uzual între circa 350°C și circa 550°C. În condiții normale, temperatura din reactor, de obicei, nu va fi

lăsată să depășească circa 470°C pe perioade de timp mai îndelungate, din cauza randamentelor scăzute și posibilei dezactivări a catalizatorului.

Reacția se poate realiza la presiune atmosferică, supraatmosferică sau sub-atmosferică. Excesul de presiune va fi cel puțin cu ceva mai mare ca presiunea ambiantă, pentru a se asigura o curgere pozitivă din reactor. Presiunea gazelor inerte trebuie să fie suficient de mare pentru a contracara căderea de presiune din reactor.

Anhidrida maleică poate fi recuperată pe mai multe căi binecunoscute specialiștilor în domeniu. De exemplu, recuperarea se poate face prin condensarea directă sau prin adsorbția într-un mediu corespunzător, cu separarea ulterioară și purificarea anhidridei maleice.

Reactoarele sunt țevi de 1,5 m până la 3,7 m, având diametrul exterior de 25,4 mm. De exemplu, în cazul unui reactor reprezentat de o țevă de oțel carbon de 1,5 m lungime și 25,4 mm diametru exterior, s-au întrebuințat 320 ml catalizator într-un pat de 1,07 m acoperit cu peleți de Alundum de 6,35 mm la partea superioară a materialului catalitic până la o înălțime de 33% față de înălțimea catalizatorului.

Pentru fiecare reactor, materialul catalitic și materialele inerte sunt:

Lungime reactor	Diametru exterior	Catalizator, mărime	Catalizator, ml	Înveliș superior din material inert
1,5 m	25,4 mm	4,76 mm x 4,76 mm	320	peleți de Alundum (silice și alumină topite) de 6,35 mm; 1/3 din patul de catalizator
3,7 m	25,4 mm	4,76 mm x 4,76 mm	950	peleți de Alundum de 6,35 mm; 305 mm la bază; 152 mm la vârf

Reactoarele au fost încorporate într-o baie de săruri cu temperatură constantă, din

amestec eutectic având 7% azotat de sodiu, 40% azotit de sodiu și 53% azotit de potasiu.

Reactorul se încălzește încet până la 300°C (aer de 250°C - 270°C trece peste catalizator) și se trece un curent de gaz care conține 0,5 până la 0,7 mol % *n*-butan și aer peste catalizator începând de la aproximativ 280°C. Ieșirea din reactor se menține la 0,068 at. După ce reactorul atinge 400°C, catalizatorul îmbătrânește prin trecerea unui amestec de *n*-butan și aer prin el timp de 24 h. Debitul de *n*-butan/aer și temperatura se măresc pentru a obține regimul de trecere dorit. Conținutul de *n*-butan din curentul de alimentare se mărește la 1,0...1,5 mol % pentru a obține o conversie de 80...90%. Baia de săruri este acționată la o temperatură de maximum 425°C. Regimul de trecere dorit se realizează în legătură cu temperatura maximă a băii de sare și cu punctul fierbinte maxim de circa 450°C. Punctul fierbinte se determină printr-o probă din centrul patului de catalizator. Temperatura băii de sare poate fi modificată pentru a obține corelația dorită din conversie și viteza de trecere a amestecului *n*-C₄/aer (de exemplu, viteza spațială orară a gazului VSOG). Viteza de trecere este modificată la circa 85% conversie și în funcție de temperaturile indicate mai sus. În general se utilizează viteze de curgere de aproximativ 30 până la 75 g hidrocarbură alimentată per litru oră. Gazele ieșite se răcesc la aproximativ 55...60°C, la circa 0,034 at. În aceste condiții, aproximativ 3...50% din anhidrida maleică se separă prin condensare din curentul gazos. Se utilizează o recuperare cu scrubber cu apă, urmată de o deshidratare și fracționare pentru a recupera și a purifica anhidrida maleică rămasă în curentul gazos după condensare. Se combină anhidrida maleică din cele două recuperări, se purifică și se recuperează dintr-un aparat de fracționare la o temperatură de aproximativ 140...150°C la vârf și 145°C la bază. Produsul purificat are o puritate de 99,9 + % anhidridă maleică.

În exemplele care urmează privind oxidarea parțială a *n*-butanului la anhidridă maleică, aerul care se alimentează în reacție este considerat "% aer". 100% aer = 2500⁻¹ VSOG.

Catalizatorul este condiționat pentru

utilizare prin introducerea catalizatorului (tabletelor) în reactorul tubular al unui reactor cu pat fix și apoi efectuarea condiționării. Reactorul este încălzit de baia de săruri.

Catalizatorul este încărcat în reactor și condiționat printr-o aducere lentă a catalizatorului la temperatura la care operează cu o viteză de 5 până la 10°C pe oră, realizată prin încălzirea reactorului și modificarea debitului de gaz de la 0,5 până la 1,0 mol % butan în aer la un debit inițial al aerului de VSOG de 900⁻¹ până la 2500⁻¹ h, în timp ce se menține o conversie la mărimea dorită, de exemplu, circa 75% moli, procedeul necesitând în general câteva zile. Temperatura inițială a băii de sare este de aproximativ 250°C (un punct la care baia de săruri este topită)-

Simbolurile C, S și Y utilizate în raportarea rezultatelor reacției au următoarele semnificații și corelații:

$C \text{ (conversia)} \times S \text{ (selectivitate)} = Y \text{ (randament)}$.

Termenul "randament în greutate" înseamnă cantitatea de anhidridă maleică produsă dintr-o cantitate dată de *n*-butan, calculată după cum urmează:

$\text{Randament în greutate} = 98 \text{ (moli în greutate anhidridă maleică)} / 58 \text{ (moli în greutate butan)} \times \text{moli \% randament}$.

Se dau, în continuare, 13 exemple de utilizare a catalizatorului prezentei invenții, în procedeul de oxidare parțială a hidrocarburilor C₄-C₁₀.

Exemplul 1.1. Catalizatorul preparat conform exemplului 1, se încarcă într-un aparat cu baie de săruri de 1,5 m.

Se activează foarte bine, atingând curgerea cu debit complet după 418 h de alimentare. Acest catalizator este utilizat timp de 4600 h. La terminare, randamentul mediu în greutate este de 93,5%, la o conversie de 82,8%, la 372°C. La 3000 h s-a lucrat cu o temperatură scăzută a sărurilor, de 378°C, cu un randament mediu în greutate, este de 96,0%, la o conversie de 81,9%. Nu a apărut o cădere a randamentului.

La 4300 h, randamentul mediu a fost de 93,6%, la o conversie de 83,2 %.

Reactorul are 25,4 mm x 1,5 m, patul are 1,07 m cu o teacă de termocuplu, iar catalizatorul de comparație

are compoziția $VP_{1,16}Zn_{0,01}Li_{0,01}O_x$ (brevet SUA nr. 4251390). Această experiență este rezumată în tabelul 1

Tabelul 1

Ore funcționare	Temperatură, sare °C	Temperatură punct fierbere, °C	Alimentare butan/moli%	GHSV, litri/oră	Conversie butan	Producere anhidridă			Presiune, at. HD ieșire
						Selec-tivitate, moli%	Randament, moli %	Randament, greutate %	
46	400	404	0,63	1500	68,1	60,9	41,5	70,2	0,34
418	415	455	1,11	2500	80,4	64,0	51,5	87,0	1,36
1400-1500	383	432	1,27	2500	79,9	71,4	57,5	96,4	1,36
2900-3000	378	438	1,33	2500	81,9	69,4	56,8	96,0	1,36
4200-4300	374	443	1,28	2500	83,18	66,61	55,4	93,6	1,36
Catalizator de control									
1500	390	-	-	-	78,7	65,5	-	87,0	-

Exemplul 2.1. Catalizatorul s-a preparat conform 40
exemplului 1, în 3 șarje care au fost amestecate.
Raportul mediu de reflexie al razelor X (2,94d/5,68d) al
catalizatorului calcinat a fost de 3,6, evidențiind puțin
sau deloc fosfatul biacid de vanadil. Aria suprafeței
catalizatorului tabletat este de 1,6 m²/g. Gradul său de 45
cristalinitate este de 83%. Acest catalizator se încarcă
într-un reactor de 25,4 mm x 3,66 m și se procedează ca
mai sus. Catalizatorul a funcționat 8386 h. După circa
2600 h de funcționare, randamentul în greutate a indicat
o ușoară tendință de scădere și de la 3350 până la 3525 50
h s-a introdus o mică cantitate de trimetilfosfit (TMP) cu
un debit de circa 0,05 ml/zi. Reacția a fost imediată și

randamentul în greutate a crescut rapid la valoarea sa
ridicată, anterioară. La 4500 h de funcționare s-a adăugat
un debit mic continuu (circa 0,1 ppm) de trimetilfosfit
până la sfârșitul experienței. Aceasta a provocat o ușoară
creștere a temperaturii (circa 5°C peste cea normală) dar
a menținut randamentul ridicat.

Compoziția catalizatorului este
 $VP_{1,16}Mo_{0,013}Zn_{0,01}Li_{0,01}O_x$. Reactorul are 25,4 mm x 3,66
m, patul are 3,15 m cu termocuplu. Tabletele de
catalizator au 4,76 mm x 4,76 mm și gaura interioară de
1,5 mm.

Rezultatele și condițiile acestei experiențe sunt
rezumate în tabelul 2.

Tabelul 2

Ore funcționare	Temperatura, sare °C	Temperatura punct fierbere °C	Alimentare butan, moli %	GHSV litri/oră	Conversie butan	Producere anhidridă			Presiune at. HD ieșire
						Selectivitate, moli %	Randament, moli %	Randament, greutate %	
45	390	400	0,72	1500	82,2	60,8	50,0	84,5	(0,27)0,47
381	415	432	1,37	2500	79,4	63,3	50,2	84,9	(1,05)1,36
2200-2300	383	434	1,66	2500	81,68	68,85	56,24	95,0	(1,05)1,36
3200-3300	379	434	1,64	2500	82,1	66,8	54,8	92,6	(1,05)1,36
3700-3800	392	424	1,65	2500	80,8	69,9	56,5	95,5	(1,05)1,36
Cu adăugare de TMP inițiată la 0,01 ppm debit									
5100-5200	387	427	1,61	2500	81,32	67,84	55,17	93,2	(1,05)1,36

În timpul acestei experiențe s-a efectuat și un studiu al vitezei spațiale la presiunile de intrare de 1,15 at. și 1,36 at. Datele au arătat în esență aceleași randamente în greutate ce s-au obținut la ambele presiuni

și s-au semnalat numai mici diferențe la necesarul de temperatură.

Acest studiu este prezentat în tabelul 3.

Tabelul 3

Viteza spațială, litri/h	Presiune de intrare, at.	Concentrație butan, moli %	Temperatura sării, ° C	Conversie butan, moli %	Randament în greutate anhidridă, %
1750	1,36	1,69	383	89,5	102,5
	1,15	1,65	387	90,3	102,4
2000	1,36	1,70	388	88,7	102,0
	1,15	1,62	391	88,1	101,0
2250	1,36	1,65	397	89,2	98,9
	1,15	1,66	396	88,4	98,4
2500	1,36	1,60	392	87,1	95,5
	1,15	1,57	390	86,1	95,0

Datele corespund experienței de mai sus pentru perioada cuprinsă între 6000 h și 8400 h de funcționare cu adăugare continuă de TMP (0,01 ppm).

Exemplul 3.1. Procedul de oxidare a butanului

se realizează într-un reactor de 25,4 mm x 1,5 m cu un pat de 1,07 m cu termocuplu, folosind catalizatorul

preparat conform exemplului 2.

Condițiile de desfășurare și rezultatele sunt rezumate în tabelul 4

Tabelul 4

Ore funcționare	Temperatură, sare °C	Temperatură punct fierbere, °C	Alimentare butan, moli %	GHSV litri/oră	Conversie butan	Producere anhidridă			Presiune at. HD ieșire
						Selectivitate moli%	Randament, moli%	Randament, greutate %	
42	410	412	0,57	1500	45,12	52,52	23,70	40,1	0,30
48	420	437	0,83	2000	89,26	57,93	51,93	87,4	1,36
162	408	431	0,77	2000	81,67	63,97	52,24	88,3	1,36
355	400	427	1,16	2000	80,90	69,49	56,21	95,0	1,36
379	406	429	1,08	2250	81,15	65,19	52,90	89,4	1,36
481	407	433	1,23	2500	88,82	64,33	57,14	96,6	1,36

Exemplul 4.1. Procedeul de oxidare parțială a 15 3,7 m cu un pat de 3,2 m cu termocuplu, folosind butanului se realizează într-un reactor de 25,4 mm x catalizatorul preparat conform exemplului 3.

Condițiile de desfășurare și rezultatele sunt rezumate în tabelul 5

Tabelul 5

Ore funcționare	Temperatură, sare °C	Temperatură punct fierbere, °C	Alimentare butan, moli %	GHSV litri/oră	Conversie butan	Producere anhidridă			Presiune at. HD ieșire
						Selectivitate, moli %	Randament moli %	Randament greutate, %	
70	420	427	1,42	1750	51,05	54,11	27,63	46,7	(0,9)1,09
200-300	416	436	1,49	2500	80,75	61,66	49,79	84,1	(1,05)1,36
600-700	413	433	1,59	2500	77,94	66,01	51,45	86,9	(1,05)1,36
900-1000	417	434	1,55	2500	81,52	64,72	52,76	89,2	(1,05)1,36

Exemplul 5.1. Procedeul de oxidare parțială a 50 x 3,7 m cu un pat de 3,2 m cu termocuplu, folosind butanului se realizează într-un reactor de 25,4 mm catalizatorul preparat conform exemplului 4.

Condițiile de desfășurare și rezultatele sunt rezumate în tabelul 6

Tabelul 6

Ore funcționare	Temperatura, sare °C	Temperatura punct fierbere, °C	Alimentare butan, moli%	GHSV litri/oră	Conversie butan	Producere anhidridă			Presiune at. HD ieșire
						Selec-tivitate moli %	Randa-ment, moli %	Randa-ment greu-tate, %	
46	410	411	0,67	1500	43,36	-	-	-	(0,27)0,48
359	415	435	1,46	2250	80,71	63,99	51,63	87,3	(1,05)1,36
400-500	417	443	1,47	2500	77,65	64,77	50,3	85,0	(1,05)1,36
900-1000	419	440	1,57	2500	78,18	65,51	51,21	86,5	(1,05)1,36

Exemplul 6.1. Procedeul de oxidare parțială a 15 1,5 m cu un pat de 1,07 m cu termocuplu, folosind butanului se realizează într-un reactor de 25,4 mm x catalizatorul preparat conform exemplului 5.

Condițiile de desfășurare și rezultatele sunt rezumate în tabelul 7

Tabelul 7

Ore funcționare	Temperatura, sare °C	Temperatura punct fierbere, °C	Alimentare butan, moli %	GHSV litri/oră	Conversie butan	Producere anhidridă			Presiune at. HD ieșire
						Selec-tivitate, moli %	Randa-ment, moli %	Randa-ment greu-tate, %	
48	420	423	0,59	2000	85,42	57,25	48,9	82,7	1,36
381	411	435	1,36	2375	79,17	61,21	48,46	81,9	1,36
861	403	428	1,33	2500	79,26	69,91	55,41	93,6	1,36
1077	405	432	1,31	2500	79,51	68,27	54,28	91,7	1,36

Exemplul 7.1. Procedeul de oxidare parțială a 45 termocuplu, folosind catalizatorul preparat conform exemplului 6. butanului se realizează într-un reactor cu baie de săruri de 25,4 mm x 1,5 m cu un pat de 1,07 m cu

Condițiile de desfășurare și rezultatele sunt rezumate în tabelul 8

Tabelul 8

Ore funcționare	Temperatură sare, °C	Temperatură punct fierbere, °C	Alimentare butan, moli °C	GHSV, litri/oră	Conversie butan	Producere anhidridă			Presiune at. HD ieșire
						Selec-tivitate, moli %	Randa-ment, moli %	Randa-ment greu-tate, %	
49	420	425	0,50	1500	45,36	43,68	19,81	33,5	0,30
120	410	447	1,22	2000	80,98	60,07	48,64	82,2	1,36
313	410	438	1,31	2250	81,08	59,79	48,48	81,9	1,36
670	398	441	1,14	2500	79,88	62,79	50,15	84,8	1,36

Exemplul 8.1. Procedul de oxidare parțială a 20 termocuplu, folosind catalizatorul preparat conform butanului se realizează într-un reactor cu baie de săruri de 25,4 mm x 1,5 m cu un pat de 1,07 m cu exemplului 7.

Condițiile de desfășurare și rezultatele sunt rezumate în tabelul 9

Tabelul 9

Ore funcționare	Temperatură sare, °C	Temperatură punct fierbere, °C	Alimentare butan, moli %	GHSV, litri/oră	Conversie butan	Producere anhidridă			Presiune at. HD ieșire
						Selec-tivitate, moli %	Randa-ment, moli %	Randa-ment greu-tate, %	
70	420	425	0,75	1500	61,29	57,02	34,95	59,1	0,30
214	428	450	1,23	2000	85,02	55,51	47,20	79,8	1,36
406	415	438	1,12	2500	78,39	59,37	46,54	78,7	1,36
1054	404	446	1,33	2500	80,97	64,31	52,08	88,0	1,36

Exemplul 9.1. Procedul de oxidare parțială a 45 termocuplu, folosind catalizatorul preparat conform butanului se realizează într-un reactor cu baie de săruri de 25,4 mm x 3,7 m cu un pat de 3,2 m cu exemplului 8.

Condițiile de desfășurare și rezultatele sunt rezumate în tabelul 10

Tabelu 10

Ore funcționare	Tem- pera- tură sare °C	Tem- pera- tura punct fier- bere °C	Ali- men- tare butan moli%	GHSV litri/oră	Con- versie butan	Producere anhidridă			Presiune at HD, ieșire
						Selec- tivitate moli%	Ran- dament moli%	Ran- dament greut%	
51	420	425	1,10	1500	46,67	-	-	-	(0,27)0,48
196	413	426	1,52	2250	77,01	61,10	47,60	80,5	(1,05)1,36
555	421	450	1,56	2500	80,45	64,08	51,55	87,1	(1,05)1,36
987	421	450	1,67	2500	79,31	65,59	52,02	87,0	(1,05)1,36

Exemplul 10.1. Procedul de oxidare parțială a 15 3,7 m cu un pat de 3,2 m cu termocuplu, folosind butanului se realizează într-un reactor de 25,4 mm x catalizatorul preparat conform exemplului 9.

Condițiile de desfășurare și rezultatele sunt rezumate în tabelul 11

Tabelul 11

Ore funcționare	Tem- pera- tură sare, °C	Tem- pera- tura punct fier- bere, °C	Ali- men- tare butan, moli %	GHSV, litri/oră	Con- versie butan	Producere anhidridă			Presiune at. HD ieșire
						Selec- tivitate, moli %	Randa- ment, moli %	Randa- ment greu- tate %	
47	410	412	0,57	1500	53,75	53,75	28,89	48,8	(0,27)0,48
240	411	426	1,49	2250	79,96	65,28	52,20	88,2	(1,11)1,36
522	412	447	1,58	2500	81,10	65,46	53,09	89,7	(1,05)1,36
928	405	442	1,58	2500	81,11	68,14	55,27	93,4	(1,05)1,36

Exemplul 11.1. Procedul de oxidare parțială a 45 termocuplu, folosind catalizatorul preparat conform butanului se realizează într-un reactor cu baie de săruri exemplului 10.
de 25,4 mm x 3,7 m cu un pat de 3,2 m cu

Condițiile de desfășurare și rezultatele sunt rezumate în tabelul 12

Tabelul 12

Ore funcționare	Temperatura, sare °C	Temperatura punct fierbere, °C	Alimentare butan, moli %	GHSV, litri/oră	Conversie butan	Producere anhidridă			Presiune at. HD, ieșire
						Selec-tivitate, moli %	Randa-ment, moli %	Randa-ment greu-tate, %	
45	400	402	0,50	1500	84,52	52,70	45,39	76,7	(0,27)0,48
172	408	426	1,35	2000	79,31	63,69	50,51	85,4	(1,16)1,36
456	418	446	1,47	2500	83,98	61,16	51,36	86,8	(1,05)1,36
886	394	422	1,47	2500	84,06	66,72	56,09	94,8	(1,05)1,36

Exemplul 12.1. Procedeul de oxidare parțială a 20 1,5 m cu un pat de 1,07 m cu termocuplu, folosind butanului se realizează într-un reactor de 25,4 mm x catalizatorul preparat conform exemplului 11.

Condițiile de desfășurare și rezultatele sunt rezumate în tabelul 13

Tabelul 13

Ore funcționare	Temperatura, sare, °C	Temperatura punct fierbere, °C	Alimentare butan, moli %	GHSV, litri/oră	Conversie butan	Producere anhidridă			Presiune at. HD, ieșire
						Selec-tivitate, moli %	Randa-ment moli %	Randa-ment greu-tate %	
43	410	410	0,66	1500	82,6	52,1	43,0	72,7	0,30
200-300	410	453	1,16	2500	80,5	61,9	49,8	84,2	1,36
600-700	396	432	1,37	2500	82,1	64,9	53,3	90,0	1,36
900-1000	389	419	1,26	2500	82,1	68,4	56,2	94,9	1,36

Exemplul 13.1. Procedeul de oxidare parțială a 50 3,7 m cu un pat de 3,2 m cu termocuplu, folosind butanului se realizează într-un reactor de 25,4 mm x catalizatorul preparat conform exemplului 12.

Condițiile de desfășurare și rezultatele sunt rezumate în tabelul 14

Tabelul 14

Ore funcționare	Temperatura sare, °C	Temperatura punct fierbere, °C	Alimentare butan, moli %	GHSV, litri/oră	Conversie butan	Producere anhidridă			Presiune at. HD, ieșire
						Selec-tivitate, moli %	Randament, moli %	Randament greutate, %	
48	430	430	0,68	1500	49,6	41,3	20,5	34,6	0,30
250-350	408	434	1,19	2500	77,6	63,0	48,9	82,6	1,36
650-750	407	439	1,29	2500	79,3	63,5	50,3	85,1	1,36
1050-1150	407	437	1,32	2500	81,0	66,0	53,5	90,4	1,36

Revendicări

20

1. Catalizator pentru oxidarea parțială a hidrocarburilor $C_4 - C_{10}$, conținând un amestec de oxizi de fosfor, vanadiu, zinc și litiu, caracterizat prin aceea că acești oxizi sunt asociați cu oxid de molibden într-o concentrație corespunzătoare la 0,005...0,025 moli de molibden pe mol de vanadiu, compoziția catalizatorului fiind ilustrată prin următoarea formulă convențională:



în care: $a = 0,90...1,3$;
 $b = 0,001...0,15$;
 $c = 0,005...0,025$;
 $d = 0,001...0,15$.

x are o valoare determinată de valența celorlalte elemente care variază în funcție de combinația complexă care se formează.

2. Catalizator, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că raportul molar dintre molibden și vanadiu este de la 0,01 până la 0,020 : 1.

3. Catalizator, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că raportul molar P/V este de la 0,90 până la 1,3 : 1, Zn : V este de la 0,001 până la 0,15 : 1 și Li : V este de la 0,001 până la 0,15 : 1.

4. Catalizator, conform revendicărilor 1 și 3, caracterizat prin aceea că raportul molar P : V este de la 1,0 până la 1,22 : 1 și Zn : V este de la 0,001 până la 0,07 : 1.

25

30

35

40

45

5. Catalizator, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că aria suprafeței catalizatorului tabletat este cuprinsă între 1 m²/g și 20 m²/g, iar cristalinitatea acestuia este cuprinsă între 60 și 90%.

6. Procedeu de obținere a catalizatorului, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, se amestecă un compus de vanadiu cu valență + 5 cu un alcool, cu HCl gazos până ce valența vanadiului se reduce la mai puțin de + 5 la o temperatură de la 35 până la 60°C, se digeră vanadiul redus, se adaugă un compus de zinc, un compus de litiu în acid fosforic concentrat de aproximativ 98% până la 101% H₃PO₄ și un compus de molibden într-un raport molar Mo/V de la 0,005 până la 0,025 : 1, pe parcursul procesului, se îndepărtează o porție de alcool, din amestecul de reacție, pentru a se forma un nămol de oxizi în amestec cu alcool, se usucă amestecul de oxizi, și se încălzește la o temperatură cuprinsă în intervalul de la 200°C la 350°C, o perioadă de timp suficientă pentru a îmbunătăți proprietățile catalitice ale compoziției.

7. Procedeu, conform revendicării 6, caracterizat prin aceea că alcoolul este un alcool primar sau secundar.

8. Procedeu, conform revendicării 6, caracterizat prin aceea că, compușii de Zn, Li și Mo sunt fiecare aleși independent dintre acetat, carbonat, clorură, bromură, oxid, hidroxid sau fosfat.

9. Procedeu, conform revendicărilor 6 și 7, caracterizat prin aceea că, alcoolul utilizat este metanol, etanol, propanol-1, 2-propanol, 1-butanol, 2-

butanol, 2-metil-1-propanol, 3-metil-2-butanol, 2,2-dimetil-propanol, 1-hexanol, 4-metil-1-pentanol, 1-heptanol, 4-metil-1-hexanol, 4-metil-1-heptanol, 1,2-etandiol, glicerină, trimetilolpropan, dietilenglicol sau trietilenglicol.

10. Procedeu, conform revendicărilor 6 și 9, caracterizat prin aceea că alcoolul este 2-metil-propanol.

11. Procedeu, conform revendicării 6, caracterizat prin aceea că compusul de zinc este clorură de zinc, compusul de litiu este clorură de litiu și compusul

5

10

de molibden este oxid de molibden.

12. Procedeu de utilizare a catalizatorului, conform revendicării 1, la oxidarea parțială a hidrocarburilor C_4-C_{10} , caracterizat prin aceea că se contactează un curent gazos din aceste hidrocarburi și un gaz ce conține oxigen cu un catalizator de oxidare din amestec de oxizi de fosfor/vanadiu/zinc/litiu obținut prin procedeul anhidru, care conține de la 0,005 până la 0,025 moli de molibden per mol de vanadiu, în condiții și pe o durată de timp suficientă pentru a produce anhidridele corespunzătoare ale acestor hidrocarburi.

Președintele comisiei de invenții: chim. Iliescu Octavian
Examinator: chim. Ștefan Rodica