

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

290 055

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1991 - 1501

(22) Přihlášeno: 21.05.1991

(30) Právo přednosti:
21.05.1990 US 1990/526457

(40) Zveřejněno: 17.12.1991
(Věstník č. 12/1991)

(47) Uděleno: 25.03.2002

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 15.05.2002
(Věstník č. 5/2002)

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl. ⁷:

B 01 J 27/199

B 01 J 27/186

B 01 J 23/04

B 01 J 23/06

C 07 C 51/06

(73) Majitel patentu:

SCIENTIFIC DESIGN COMPANY, INC., Little
Ferry, NJ, US;

(72) Původce vynálezu:

Barone Bruno J., Houston, TX, US;

(74) Zástupce:

Švorčík Otakar JUDr. Společná advokátní kancelář,
Žitná 25, Praha 1, 11505;

(54) Název vynálezu:

**Oxidační katalyzátor ze směsi oxidů fosforu a
vanadu a způsob jeho přípravy**

(57) Anotace:

Zlepšení oxidačního katalyzátoru používaného pro částečnou oxidaci uhlovodíků, např. n-butanu a obsahujícího vanad a fosfor, zinek a lithium ve směsi jejich oxidů spočívá v přidání sloučeniny molybdenu jako modifikátoru v množství od 0,005 do 0,025 mol molybdenu na jeden mol vanadu do reakční směsi během vyluhování redukované sloučeniny vanadu koncentrovanou kyselinou fosforečnou. Přidání molybdenu vytvoří katalyzátor, který je velmi stabilní, tvoří mnohem aktivnější systém a má delší životnost než nemodifikovaný katalyzátor. Předmětem řešení je i způsob přípravy tohoto oxidačního katalyzátoru.

CZ 290055 B6

Oxidační katalyzátor ze směsi oxidů fosforu a vanadu a způsob jeho přípravy

Oblast techniky

5

Vynález se týká katalyzátoru ze směsi oxidů fosforu a vanadu aktivovaného zinkem a modifikovaného lithiem pro použití při částečné oxidaci uhlovodíků ke přípravě dikarboxylových kyselin a anhydridů. Zvláště se vynález týká oxidačního katalyzátoru ze směsi oxidů fosforu a vanadu připraveného v bezvodé soustavě.

10

Dosavadní stav techniky

Všechny způsoby používané při přípravě oxidačních katalyzátorů se v zásadě snaží získat vanad v mocenství nižším než +5. Jeden způsob dosažení tohoto cíle spočívá v tom, že se začne s vanadem o mocenství nižším než +5. Jiný a také častěji používaný v oboru je způsob, při kterém se začne s vanadem v mocenství +5 a toto se snižuje na hodnotu nižší než +5. Předložený vynález se týká tohoto druhého způsobu. Bylo použito několik variant tohoto způsobu k získání žádaného katalyzátoru. Při jednom způsobu se oxid vanadičný redukuje v roztoku s chlorovodíkem k získání chloridu vanadičného. Typická příprava katalyzátoru může zahrnovat rozpuštění vanadu, fosforu a jiných složek ve společném rozpouštědle. Redukovaný vanad mocenství nižšího než +5 se získá užitím výchozí sloučeniny vanadu s mocenstvím +5, jako oxid vanadičný a potom se vanad redukuje na nižší mocenství během přípravy katalyzátoru například kyselinou chlorovodíkovou na oxid vanadu, chlorid vanaditý, in situ. Sloučenina vanadu se rozpustí v redukčním rozpouštědle, například kyselině chlorovodíkové, přičemž toto rozpouštědlo nejen že tvoří rozpouštědlo pro reakci, nýbrž také snižuje mocnost vanadu na hodnotu nižší než 5. S výhodou se nejprve rozpustí sloučenina vanadu a potom teprve fosfor a další složky, jsou-li přidány. Reakce k vytvoření komplexu může být urychlena použitím tepla. Vytvořený komplex se potom bez kroku srážení uloží jako roztok na nosič a usuší se. Obecně bude střední mocenství vanadu mezi asi +2,5 a +4,6 v čase uložení na nosič.

Při jiném způsobu se katalyzátor připraví srážením kovových sloučenin, buď s nosičem, nebo bez něho, z koloidální disperze přísad v nějaké inertoní kapalině. Za určitých okolností může být katalyzátor uložen jako roztavené sloučeniny kovu na nosič. Katalyzátory byly také připraveny zahřátím a smícháním bezvodých forem kyselin fosforu se sloučeninami vanadu a jinými složkami. Ve všech těchto způsobech přípravy může být použito teplo za účelem urychlení vytváření komplexu.

Způsob přípravy chloridu vanaditého byl popsán autory Koppel a spol., Zeit. anorg. Chem, 45, str. 346–351, 1905 a spočívá v redukci oxidu vanadičného v alkoholovém roztoku chlorovodíku. Tento způsob byl doporučen například pro přípravu oxidačního katalyzátoru z fosforu a vanadu v patentovém spise Spojených států amerických číslo 3,255,211, kde rozpouštědlo zároveň slouží jako redukční činidlo. Také v patentových spisech Spojených států amerických čísel 4 043 943, 4 251 390, 4 283 307 a 4 418 003 se tento způsob, obecně označený jako „bezvodý proces“ redukce vanadu používá pro přípravu bazického fosforo–vanadového katalyzátoru. Katalyzátory vyrobené tímto způsobem byly zjištěny jako obecně nadřazené podobným katalyzátorům vyrobeným jinými způsoby. Před návratem k bezvodému procesu se v souvislosti s touto třídou oxidačních katalyzátorů provádělo přidávání značné hojnosti prvků k základní vanad–fosforové směsi, viz například patentový spis Spojených států amerických číslo 4 105 586, kde kromě vanadu, fosforu a kyslíku musí katalyzátor obsahovat devět dalších prvků. Katalyzátor byl uspokojivý, avšak výroba byla nesnadná s ohledem na počet složek a jejich proměnlivé vlivy na chování katalyzátoru.

Bezvodý proces se znovu objevil jako Schneiderův postup v patentovém spise Spojených států amerických číslo 4 043 943, kde se používá pouze vanad, fosfor a kyslík, tento katalyzátor však

vyžadoval velmi zvláštní aktivační postup popsany například v patentovém spise Spojených států amerických číslo 4 017 521. Barone ukázal v patentovém spise Spojených států amerických číslo 4 251 390, že přidání zinku snížilo potřebu zvláštního aktivačního postupu a vytvořilo katalyzátor, který bylo možno mnohem snadněji aktivovat a který byl velmi stabilní vůči teplu vystupujícímu z reakční soustavy, dával stejné nebo vyšší účinky, přeměnu, selektivitu, výtěžek, než základní katalyzátor. Také bylo zjištěno, že malá množství křemíku a lithia zvyšují katalytické účinky katalyzátoru fosforo-vanad-zinkového.

Patentový spis Spojených států amerických číslo 4 147 661 popisuje katalyzátor ze směsi oxidů fosforu a vanadu s velkou povrchovou plochou, který dále obsahuje wolfram, antimon, nikl a/nebo molybden v atomových poměrech od 0,0025 do 1 : 1 k vanadu.

Zvláštní problém týkající se všech katalyzátorů ze směsi oxidů fosforu a vanadu je ztráta fosforu, popis tohoto problému a jeho řešení je v patentovém spise Spojených států amerických číslo 4 515 899.

Mnohá pojednání popisují oxidační katalyzátory, které jsou vhodné pro výrobu anhydridu kyseliny maleové částečnou oxidací n-butanu, a které obsahují molybden jako jednu složku katalyzátoru ze směsi oxidů fosforu a vanadu. Tak například patentový spis Spojených států amerických číslo 3 980 585 popisuje katalyzátor obsahující P, V, Cu a jeden další prvek zvolený ze skupiny zahrnující Te, Zr, Ni, Ce, W, Pd, Ag, Mn, Cr, Zn, Mo, Re, Sn, La, Hf, Ta, Th, Ca, U a Sn. Patentový spis Spojených států amerických číslo 4 056 487 popisuje katalyzátor ze směsi oxidů fosforu a vanadu obsahující Nb, Cu, Mo, Ni, Co a alespoň jeden další prvek ze skupiny zahrnující Ce, Nd, Ba, Hf, U, Ru, Re, Li a Mg. Patentový spis Spojených států amerických číslo 4 515 904 popisuje způsob přípravy katalyzátorů ze směsi oxidů fosforu a vanadu, které mohou obsahovat jeden kov ze skupiny zahrnující Mo, Zn, W, U, Sn, Bi, Ti, Zr, Ni, Cr a Co v atomových poměrech kov : vanad od 0,001 do 0,2 : 1.

Patentový spis Spojených států amerických číslo 4 418 003 popisuje katalyzátory ze směsi oxidů fosforu a vanadu obsahující buď zinek nebo molybden, který je deaktivován sodíkem nebo lithiem, a který může také obsahovat Zr, Ni, Ce, Cr, Mn, Ni a Al.

Patentový spis Spojených států amerických číslo 4 251 390 popisuje bezvodý proces přípravy katalyzátoru ze směsi oxidů fosforu a vanadu aktivovaného zinkem modifikovaného lithiem nebo křemíkem.

Úkolem předloženého vynálezu je vytvořit katalyzátor ze směsi oxidů fosforu a vanadu a zinku a lithia, který přidáním dalších složek by měl větší stabilitu a tím vyšší výtěžky anhydridu po dlouhá časová období.

Dalším úkolem vynálezu je snížit ztráty fosforu během působení katalyzátoru.

Podstata vynálezu

Vynález řeší úkol tím že vytváří oxidační katalyzátor ze směsi oxidů fosforu, vanadu, zinku a lithia bezvodým procesem, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje od 0,005 do 0,025 mol molybdenu na 1 mol vanadu.

Podle výhodného provedení vynálezu je molární poměr molybdenu k vanadu od 0,01 do 0,020 : 1.

Podle dalšího výhodného provedení vynálezu je molární poměr P:V od 0,90 do 1,3:1, Zn:V od 0,001 do 0,15:1 a Li:V od 0,001 do 0,15:1.

Podle dalšího výhodného provedení vynálezu je molární poměr P:V od 0,90 do 1,3:1, Zn:V od 0,001 do 0,15:1 a Li:V od 0,001 do 0,15:1.

5 Podle dalšího výhodného provedení vynálezu je molární poměr P:V od 1,0 do 1,22:1 a Zn:V od 0,01 do 0,07:1.

Podle dalšího výhodného provedení vynálezu je povrchová plocha tabletovaného katalyzátoru menší než $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

10 Podle dalšího výhodného provedení vynálezu je povrchová plocha tabletovaného katalyzátoru menší než $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Podle dalšího výhodného provedení vynálezu obsahuje katalyzátor méně fosforu a má v podstatě stejnou nebo větší aktivitu než stejný katalyzátor bez molybdenu.

15 Podle dalšího výhodného vytvoření vynálezu molybden nahrazuje část fosforu.

Podle dalšího výhodného vytvoření vynálezu má katalyzátor krystalinitu od 60 do 90 %.

20 Vynález dále vytváří v podstatě bezvodý proces přípravy oxidačních katalyzátorů ze směsi oxidů fosforu a vanadu jehož podstata spočívá v tom, že sloučenina vanadu o mocnosti +5 se smíchá s alkoholem, směs se uvede do styku s plynným chlorovodíkem po takovou dobu, až mocnost vanadu je snížena na hodnotu nižší než +5 při teplotě od 35 do 60 °C, redukovaný vanad, sloučenina zinku a sloučenina lithia se vyluhuje v koncentrované kyselině fosforečné s obsahem
25 98 až 101 % H_3PO_4 , přidá se sloučenina molybdenu v molárním poměru Mo/V od 0,005 do 0,025:1, během zmíněného vyluhování se odstraní část alkoholu, ze zmíněné vyloužené směsi k vytvoření kaše smíchaných oxidů a alkoholu a získání kaše se suší a usušená směs oxidů se zahřeje na teplotu od 200 do 350 °C po dobu dostatečnou pro zlepšení katalytických vlastností směsi.

30 Podle výhodného provedení vynálezu se použije molárního poměru molybdenu k vanadu od 0,01 do 0,020:1.

35 Podle dalšího výhodného provedení vynálezu je molární poměr P:V od 1,0 do 1,22:1 a Zn:V od 0,01 do 0,07:1.

Podle dalšího výhodného provedení vynálezu alkohol je primární nebo sekundární alkohol.

40 Podle dalšího výhodného vytvoření vynálezu sloučenina zinku, lithia a molybdenu je některá sloučenina zvolená ze skupiny zahrnující octany, uhličitany, chloridy, bromidy, oxidy, hydroxidy a fosforečnany.

Podle dalšího výhodného vytvoření vynálezu alkohol je zvolen ze skupiny zahrnující methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-methyl-1-propanol, 3-methyl-2-
45 butanol, 2,2-dimethyl-1-propanol, 1-hexynol, 4-methyl-1-pentanol, 1-heptanol, 4-methanol-1-hexanol, 4-methyl-1-heptanol, 1,2-ethandiol, glycerol, trimethylpropan, diethylenglykol a triethylenglykol.

50 Podle dalšího výhodného vytvoření vynálezu alkohol je 2-methyl-1-propanol.

Podle dalšího výhodného vytvoření vynálezu sloučenina zinku je chlorid zinečnatý, sloučenina lithia je chlorid lithný a sloučenina molybdenu je oxid molybdeničný.

55 Vynález dále spočívá ve způsobu částečné oxidace $\text{C}_4\text{--C}_{10}$ uhlovodíků, jehož podstata tkví v tom, že plynný proud uhlovodíků se uvede do styku s plynem obsahujícím kyslík s katalyzátorem

vyrobeným bezvodým procesem ze směsi oxidů fosforu, vanadu, zinku a lithia a obsahujícím od 0,005 do 0,025 mol molybdenu na jeden mol vanadu za podmínek vhodných a po dobu dostatečnou k vyrobení odpovídajících anhydridů těchto uhlovodíků.

5

Příklady provedení vynálezu

Výsledný komplex katalyzátoru je označen jako směs oxidů, avšak struktura komplexu nebyl určena, avšak může být výhodně reprezentována vzorcem, například:

10



kde a je od 0,90 do 1,3, b od 0,001 do 0,15, c od 0,005 do 0,025 a d od 0,001 do 0,15. Tato reprezentace není empirický vzorec a nemá žádný jiný význam než reprezentovat atomový poměr složek katalyzátoru. „x“ ve skutečnosti nemá žádnou určitou hodnotu a může se měnit široce v závislosti na kombinacích v komplexu. Že je kyslík přítomen, je známo a O_x to reprezentuje.

15

Katalyzátor může být používán jako pelety, kotoučky, vločky, oplatky nebo jiné tvary, které usnadňují jeho používání v trubkových reaktorech pro tento typ reakcí v prání fázi. Tak například katalyzátor může být připraven jako tablety mající dutinu nebo průchozí otvor, jak je uvedeno v patentovém spise Spojených států amerických číslo 4 283 307. Materiál může být nanesen na nosiči, když se však do reakce přivádí některý alkan, jako n-butan pro výrobu anhydridu kyseliny maleinové, není toto uspořádání vhodné. Kdyby se do reakce přiváděl některá alken, jako n-buten, byl by katalyzátor nanesený na nosiči vhodným a hospodárným řešením. Protože alkan vyžaduje vyšší úroveň aktivace než alkeny, je záhodno při jeho zpracování mít katalyzátor ve formě bez nosiče, aby bylo zajištěno více míst pro aktivaci reakce s kyslíkem. Obecně platí, že katalyzátor bez nosiče bude mít větší plochu povrchu než katalyzátory s nosičem. Konečná velikost částic katalyzátoru pro toto uspořádání je obvykle od 1,7 do 8 mm, nicméně velký povrch plochy není žádoucí, možná vlivem zvýšené aktivity katalyzátoru z molybdenu. V každém případě po aktivaci je plocha povrchu s výhodou menší než $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a alespoň $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, s výhodou alespoň $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

30

Ačkoliv trubkové reaktory s pevným ložem jsou standardní pro tento typ reakcí, používají se často pro oxidační reakce fluidovaná lože, v kterémžto případě by měla být velikost částic katalyzátoru řádově 10 až 150 mikronů.

35

Obecně se uvažuje použití této třídy katalyzátoru pro částečnou oxidaci C_4 – C_{10} uhlovodíků na odpovídající anhydridy. Tyto katalyzátory byly ve velké míře uvažovány pro přeměnu normálních C_4 uhlovodíků, alkanu, n-butanu a alkenu, n-butenu, pro výrobu anhydridu kyseliny maleinové, která má široké komerční použití.

40

Oxidace n- C_4 uhlovodíku na anhydrid kyseliny maleinové může být provedena například stykem n-butanu v nízkých koncentracích v kyslíku s popisovaným katalyzátorem. Jako zdroj kyslíku je zcela uspokojivý vzduch, avšak syntetické směsi kyslíku a inertních plynů, jako je dusík, mohou být rovněž použity. Může být použit i vzduch obohacený kyslíkem.

45

Plynný proud přiváděný do standardních trubkových oxidačních reaktorů normálně obsahuje vzduch a asi od 0,5 do 2,5 molárních procent uhlovodíků, například n-butanu. Pro optimální výtěžek výrobku při způsobu podle předloženého vynálezu je uspokojivý podíl n- C_4 uhlovodíku rovný od 1,0 do 2,0 molárních procent. Ačkoliv mohou být použity i vyšší koncentrace, mohou nastat explozivní příhody vyjma reaktorů s fluidním ložem, kde mohou být použity podíly od 4 do 5 molárních procent bez nebezpečí explozí. Nižší koncentrace C_4 , menší než jedno molární procento, sníží celkovou produktivitu získanou při ekvivalentních rychlostech proudu a proto se normálně nepoužívají z důvodů ekonomických.

55

- Průtoková rychlost plynného proudu reaktorem může být měněna v poměrně širokých mezích avšak výhodný rozsah činnosti je při rychlosti od 50 do 300 g C₄ na litr katalyzátoru za hodinu a výhodněji od 100 do 250 g C₄ na litr katalyzátoru za hodinu. Doby setrvání plynného proudu budou normálně kratší než 4 s, výhodněji kratší než 1 sekunda a dolů k rychlosti, kde se dostanou méně účinné operace. Průtokové rychlosti a doby setrvání se vypočítávají za standardních podmínek při 760 mm rtuti a při 25 °C. Přednostní přiváděná látka pro katalyzátor podle předloženého vynálezu pro přeměnu na anhydrid kyseliny maleinové je n-C₄ uhlovodík obsahující převážný podíl n-butanu, s výhodou alespoň 90 molárních procent n-butanu.
- Velké množství reaktorů se ukazuje použitelných a zcela vyhovujících jsou reaktory typu výměníku tepla s vícenásobnou trubkou. Trubky takových reaktorů mohou mít rozličný průměr od 6,35 mm do 76,2 mm a délku od asi 1 m do 3 m i více. Oxidační reakce je exotermická reakce a tudíž by se měla provádět poměrně přesná kontrola reakční teploty. Je žádoucí udržovat povrch reaktorů na poměrně stálé teplotě a je nutné nějaké prostředí pro odvádění tepla z reaktorů pro pomoc regulaci teploty. Taková prostředí mohou být Woodův kov, roztavená síra, rtuť, roztavené olovo apod., bylo však zjištěno, že lázně eutektických solí jsou zcela uspokojivé. Jedna taková solná lázeň je směs dusičnanu sodného, dusitanu sodného a dusitanu draselného eutektická při stálé teplotě. Přídavný způsob regulace teploty spočívá v použití reaktoru s kovovým blokem, kde kov obklopující trubku působí jako těleso regulující teplotu. Je zřejmé, že teplosměnné prostředí může být udržováno na správné teplotě výměníky tepla apod. Reaktor nebo reaktorové trubky mohou být ze železa, nerezové oceli, uhlíkaté oceli, niklu, skleněných trubek apod. Trubky z uhlíkaté oceli i niklové trubky mají velmi dlouhou životnost za podmínek reakcí zde popsaných. Normálně reaktory mají přehřívací pásmo z nějakého inertního materiálu, jako jsou alundové pelety velikosti 6,35 mm, inertní keramické kuličky, niklové kuličky a kousky apod., přítomné asi jednou polovinou až jednou desetinou objemu přítomného aktivního katalyzátoru.

Teplota reakce může být měněna v určitých mezích, avšak normálně by reakce měla být prováděna při teplotách v kritickém rozsahu. Oxidační reakce je exotermická a když je jednou spuštěna, hlavní účel solné lázně nebo jiných prostředí je odvádění tepla ze stěn reaktoru a řízení reakce. Lepší činnost se normálně dosáhne když použitá reakční teplota není vyšší než asi 100 °C nad teplotou solné lázně. Teplota v reaktoru bude také zřejmě záviset v určitém rozsahu na velikosti reaktoru a na koncentraci C₄. Za obvyklých pracovních podmínek při výhodné proceduře je teplota ve středu reaktoru měřená termočlánkem asi od 365 °C do 550 °C. Rozsah teploty přednostně použitý v reaktoru, měřený jak uvedeno výše, by měl být asi od 380 °C do 515 °C a nejlepší výsledky se obvykle dosahují při teplotách asi od 390 °C do 415 °C. V jiném případě, v reaktoru se solnou lázní a trubkami z uhlíkaté oceli o průměru asi 25,4 mm se obvykle teplota solné lázně řídí asi mezi 350 °C do 550 °C. Za normálních podmínek by nemělo být připuštěno, aby teplota v reaktoru na dlouhá časová období nestoupala nad 470 °C z důvodů snížení výtěžku a možné deaktivace katalyzátoru.

Obecně platí, že zlepšený katalyzátor podle předloženého vynálezu je aktivnější a pracuje při nižší teplotě a s vyšším výtěžkem než známé katalyzátory ze směsi oxidů fosforu a vanadu vyrobené bezvodým procesem.

Reakce může být prováděna při tlaku ovzduší nebo vyšším či nižším tlaku. Výstupní tlak by měl být alespoň mírně vyšší než tlak okolí k zajištění pozitivního proudění z reakce. Tlak inertního plynu musí být dostatečně vysoký aby se překonal pokles tlaku při proudění reaktorem. Anhydrid kyseliny maleinové může být získán řadou způsobů v oboru známých, například přímou kondenzací nebo adsorpcí ve vhodném prostředí, s následujícím oddělením a vyčištěním anhydridu kyseliny maleinové.

Reaktory

Reaktory jsou trubky dlouhé od 1,5 do 3,6 m o průměru 25,4 mm, jak vysvětleno dále. Jako příklad se uvádí 1,5 m dlouhá trubka z uhlíkaté oceli o vnějším průměru 25,4 mm, použito

320 ml katalyzátoru v loži 1,05 m naplněném alundovými peletami o velikosti 6,35 mm na vrcholu katalyzátorového materiálu do výšky 33 % výšky katalyzátoru. Materiál katalyzátoru a vrchní inertní materiál pro každý reaktor:

Délka m	Průměr mm	Rozměry katalyzátoru mm × mm	Objem ml	Vrchní inertní materiál
1,5	25,4	4,76×4,76	320	alundové pelety 6,35 mm 1/3 lože katalyzátoru
3,6	25,4	4,76×4,76	950	alundové ¹ pelety 6,35 mm 300 mm u dna 150 mm u vrcholu

5

¹tavený křemičitan hlinitý

Reaktory byly uloženy v eutektické směsi solné lázně konstantní teploty sestávající ze 7 % dusičnanu sodného, 40 % dusitanu sodného a 53 % dusitanu draselného. Reaktor byl pomalu zahřát na 400 °C (vzduch teplý 250 – 270 °C proudil přes katalyzátor), zatímco proud plynu obsahující 0,5 až 0,7 molárních procent n-butanu a vzduch proudil přes katalyzátor počínaje teplotou asi 280 °C. Výstup reaktoru byl udržován na 6,9 kPa. Když reaktor dosáhl 400 °C, katalyzátor byl uveden do činnosti průchodem směsi n-butan/vzduch po 24 hodin. n-butan/vzduch a teplota byly zvyšovány k získání žádaného průchodu. n-butan v přívodu byl zvýšen na 1,0 až 1,5 molárních procent k získání 80 – 90 % přeměny. Solná lázeň byla řízena na maximum 425 °C. Průchod je dosažen ve vztahu k maximální teplotě solné lázně a maximu horkého bodu asi 450 °C. Horký bod se určí zkouškou středem lože katalyzátoru. Teplota solné lázně může být nastavena k dosažení žádaného vztahu mezi přeměnou a rychlostí průtoku směsi n-C₄/vzduch (například jako hodinová prostorová rychlost plynu – GHSV). Rychlost proudění je nastavena asi na 85 % přeměny a výše uvedené teplotní vztahy. Obecně se používají rychlosti průtoku asi 30 až 75 g uhlovodíku přiváděného na litr za hodinu. Výstupní plyny byly ochlazovány asi na 55 – 60 °C při asi 3,4 kPa. Za těchto podmínek kondenzuje asi 30 – 50 % anhydridu kyseliny maleinové z proudu plynu. Pro rekuperaci a vyčištění zbývajících anhydridu kyseliny maleinové v proudu plynu po kondenzaci byly použity rekuperace vodním čističem a následující dehydrace a frakcionace. Rekuperovaný kombinovaný anhydrid kyseliny maleinové se vyčistí a rekuperuje při teplotě asi 140 – 150 °C nahoře a 145 °C dole ve frakcionačním zařízení. Vyčištěný produkt má čistotu 99,9 procent anhydridu kyseliny maleinové.

30

Srovnávací postup přípravy katalyzátoru

35

Srovnávací studie ukazují, že vysoká rychlost míchání a rychlejší odstranění alkoholu lepší katalyzátor. Tak například v komerčním Pfaudlerově reaktoru o obsahu 18000 litrů je třeba rychlosti míchání 118 ot. min⁻¹ a regulace tlaku páry k dosažení žádaného rychlého odstranění alkoholu při zamezení přetížení kondenzátoru přístroje. Jinak je srovnávací postup v podstatě stejný jako výše popsany, s dalším opatřením, spočívajícím v tom, že může být požadována vyšší koncentrace alkoholu k zajištění dobrého míchání a odstranění alkoholu a odebrání vody.

40

Způsob, kterým se katalyzátor připravuje, je důležitý. V předešlém popise jsou uvedena rozličná zlepšení a hodnoty veličin, které při použití obecného postupu vytvářejí jakostní stabilní katalyzátor s dlouhou životností. Dále uvedené typické způsoby přípravy katalyzátoru popisují práci při použití výše uvedených informací.

Příprava katalyzátoru pro příklad 1

- Do skleněného reaktoru o obsahu 5 litrů bylo vloženo 1,8 l bezvodého isobutylalkoholu a 1,75 mol oxidu vanadičného. Reaktor byl opatřen horním míchadlem, vstupem plynu, termostatem a odlučovačem Deana Starka s vodním kondenzátorem. Bylo přidáno 4,77 g bezvodého chloridu zinečnatého a 6,29 g oxidu molybdeničitého a dále bylo míchanou suspenzí prohnáno 906 g plynného chlorovodíku takovou rychlostí, aby reakční teplota byla asi 50 °C. K výslednému tmavě červenohnědému roztoku byl přidán alkoholový roztok 99,3 % kyseliny fosforečné předem připravený přidáním 104,0 g oxidu fosforečného ke 296,1 g 85,7 % kyseliny fosforečné až do úplného rozpuštění a potom zředěním kyseliny 400 ml bezvodého alkoholu. Výsledný roztok byl refluxován po dobu 2 hodin. Odcházející plyny byly přečištěny zásaditým roztokem. Po skončení periody vyluhování byl alkohol odstraněn až bylo z tmavomodrého roztoku získáno asi 1,8 litru. Výsledná kaše byla usušena při 150 °C a vypalována po tři hodiny při 260 °C. Vypálený prášek byl slisován do tablet o rozměrech 4,76 × 4,76 mm s otvorem o průměru 1,58 mm.

Atomární poměry byly tyto:

$$P:V = 1,16:1 \quad Mo:V = 0,013:1 \quad Zn:V = 0,01:1 \quad Li:V = 0,01:1$$

- Katalyzátor ve formě tablet 4,76 × 4,76 mm měl plochu povrchu 4,6 m².g⁻¹. Difrakční analýza X-paprsky vypáleného katalyzátoru ukázala krystalickou matici s odrazovým poměrem 2,6 (2,94d/5,68d). Stupeň krystalinity surového katalyzátoru byl 80 %.

- Při přípravě všech katalyzátorů zde popsané byl jako organické rozpouštědlo použit isobutylalkohol.

V následujících příkladech částečné oxidace n-butanu na anhydrid kyseliny maleinové je vzduch přiváděný do reakce uveden jako „% vzduchu“. Platí vztah 100 % vzduchu = 2500⁻¹ GHSV.

- Katalyzátor je uzpůsoben pro použití umístěním tablet do trubkového reaktoru s pevným ložem a provedením úpravy. Reaktor se zahřívá solnou lázní.

- Katalyzátor se uloží do reaktoru a upraví pomalým uvedením na pracovní teplotu rychlostí 5 až 10 °C za hodinu prováděným ohříváním reaktoru a nastavením průtoku plynu od 0,5 do 1,0 molárních % butanu ve vzduchu při počátečním průtoku vzduchu GHSV 900⁻¹ h až 2500⁻¹ h při udržování žádané úrovně přeměny, například asi 75 molárních %. Postup vyžaduje obecně několik dnů. Počáteční teplota solné lázně je asi 250 °C, to je teplota tání solné lázně.

- Symbols C, S a Y používané při popise výsledků reakce mají následující význam a vztah:

$$C(\text{přeměna}) \times S(\text{selektivita}) = Y(\text{výtěžek})$$

- Výraz „hmotnostní výtěžek“ značí množství anhydridu kyseliny maleinové vytvořeného z daného množství n-butanu a vypočítá se takto:

$$\text{Hmotnostní výtěžek} = \frac{98 (\text{molární hmotnost anhydridu})}{58 (\text{molární hmotnost butanu})} \times \text{mol \% výtěžek}$$

- Výšky vrcholů nad pozadím se měří z dvojitých difrakčních vzorů k vypočítání odrazového poměru 2,94d/5,68d.

- Procentní krystalinita je určena srovnáním intenzity 2,94d odrazu usušeného materiálu katalyzátoru k intenzitě sekundárního standardu sloučeniny VOHPO₄.1/2H₂O.

Příklad 1

Katalyzátor připravený způsobem výše popsaným byl uložen do jednotky solné lázně délky 1,5 m. Aktivace byla velmi dobrá, plný průtok byl dosažen po 418 hodinách proudu. Tento katalyzátor byl v proudu po dobu 4600 hodin. Konečný hmotnostní výtěžek byl 93,5 % při 82,8 % přeměny při 372 °C. Při 3000 hodinách se pracovalo při nízké teplotě solné lázně 378 °C se středním hmotnostním výtěžkem 96,0 při 81,9 přeměny. Nebyl pozorován žádný pokles výtěžku. Při 4300 hodinách byl střední výtěžek 93,6 % při 83,2 % přeměny. Tento postup je shrnut v tabulce I.

Tabulka I^(1,2)

Čas (h)	Teplota °C		Butan	GHSV	Butan	Selek	Výt.	Výt.	Tlak
	sůl	horký bod	vst.mol %	l/h	přem. mol. %	mol. %	mol. %	hmotn. %	kPa HD
46	400	404	0,63	1500	68,1	60,9	41,5	70,2	35
418	415	455	1,11	2500	80,4	64,0	51,5	87,0	138
1400–1500	383	432	1,27	2500	79,9	71,4	57,1	96,4	138
2900–3000	378	438	1,33	2500	81,9	69,4	56,8	96,0	138
4200–4300	374	443	1,28	2500	83,18	66,61	55,4	93,6	138
4500–4600	372	440	1,31	2500	82,8	6,8	55,3	93,5	138

Skončeno

Kontrola⁽³⁾

1500	390	–	–	–	78,7	65,5	–	87	–
------	-----	---	---	---	------	------	---	----	---

(1) VP 1,6, Mo 0,013, Zn 0,01, Li 0,01, O_x.

(2) 25,4 mm × 1,5 m reaktor, lože s termostatem 1,05 m, tablety 4,76 × 4,76 mm s 1,58 mm ve středu.

(3) VP 1,16, Zn 0,01, Li 0,01, O_x Patent US č. 4 251 390.

Příklad 2

Katalyzátor byl připraven stejným způsobem jako v příkladu 1 ve třech dávkách, které byly smíchány. Střední odrazový poměr pro x–paprsky (2,94d/5,86d) vypáleného katalyzátoru byl 3,6 s malou nebo žádnou stopou vanaddihydrogenfosforečnanu. Plocha povrchu tableťovaného katalyzátoru byla 10,6 m².g⁻¹. Stupeň krystalinity byl 83 %. Katalyzátor byl uložen do reaktoru 25,4 mm × 3,6 m a vyhodnocení bylo provedeno jako v předešlém případě. Katalyzátor byl v proudu po dobu 8386 hodin. Asi po 2600 hodinách v proudu jevil hmotnostní výtěžek mírný pokles a od 3350 do 3525 hodin bylo přiváděno malé množství trimethylfosfidu rovné asi 0,05 ml za 1 den. Odezva byla okamžitá a hmotnostní výtěžek reakce rychle stoupl na předchozí vysokou úroveň. Po 4500 hodinách proudu byl až do konce práce přidáván malý nepřetržitý proud, asi 0,1 ppm trimethylfosfidu. To způsobilo mírný vzrůst teploty, asi o 5 °C nad normální teplotu, avšak vysoký výtěžek byl udržen. Výsledky a podmínky tohoto vyhodnocení jsou sestaveny v tabulce II.

Během tohoto chodu byla provedena studie prostorové rychlosti při vstupních tlacích 117 a 138 kPa. Hmotnostní výtěžky byly při obou tlacích stejné a pouze v teplotách byly malé rozdíly. Tato studie je shrnuta v tabulce III.

Tabulka II^(1,2)

Čas (h)	Teplota °C		Butan vstup mol. %	GHSV l/h	Butan přem. mol. %	Selek mol. %	Výt. mol. %	Výt. hmotn. %	Tlak kPa	
	sůl	horký bod							HD	Výst.
45	390	400	0,72	1500	82,2	60,8	50,0	84,5	48	34
381	415	432	1,37	2500	79,4	63,3	50,2	84,9	138	107
2200–2300	383	434	1,66	2500	81,68	68,85	56,24	95,0	138	107
3200–3300	379	434	1,64	2500	82,1	66,8	54,8	92,6	138	107
3700–3800	392	424	1,65	2500	80,8	69,9	56,5	95,5	138	107
4400–4500	429	439	1,66	2500	82,88	67,68	56,10	94,8	138	107
Poznámka 3										
5100–5200	387	427	1,61	2500	81,32	67,84	55,17	93,2	138	107
6800–6900	381	405	1,63	1750	88,59	68,08	60,31	101,9	138	110
8386	392	425	1,64	2500	86,10	85,25	56,18	95,0	138	96
Skončeno										

5 (1) VP 1,6, Mo 0,013, Zn 0,01, Li 0,01, O_x.

(2) 25,4 mm × 3,6 m reaktor, lože s termostatem 3,15 m, tablety 4,76 × 4,76 mm s otvorem 1,58 mm ve středu.

10 (3) Přidávání TMP začalo dávkou 0,1 ppm.

Tabulka III

15 Studie prostorové rychlosti⁽¹⁾

Prostorová rychlost l/h	Vstupní tlak kPa	Butan vstup. mol. %	Sůl tepl. °C	Butan výstup mol. %	Výtěžek anhydridu hmotn. %
1750	20	1,69	383	89,5	102,5
	17	1,65	387	90,3	102,4
2000	20	1,70	388	88,7	102,0
	17	1,62	391	88,1	101,0
2250	20	1,65	397	89,2	98,9
	17	1,66	396	88,4	98,4
2500	20	1,60	392	87,1	95,5
	17	1,57	390	86,1	95,0

(1) Data vzata z vyhodnocení příkladu 2 mezi 6000–8400 hodin pro postup při plynulém přidávání TMP ve množství 0,1 ppm.

20

Příklad 3

25 Byl proveden postup přípravy katalyzátoru podle příkladu 1 až na to, že molybdenová složka byla přidána až po reakci vanadu s chlorovodíkem. Vypálený katalyzátor měl krystalinitu 62 % získanou difrakcí x–paprsky. Odrazový poměr (2,94d5,68d) byl 2,3. Vzorek byl vyhodnocen v reaktoru 1,5 m, výsledky jsou v tabulce IV.

Tabulka IV^(1,2)

Čas (h)	Teplota °C		Butan	GHSV	Butan	Selek	Výt.	Výt.	Tlak
	sůl	horký bod	vst. mol. %	l/h	přem. mol. %	mol. %	mol. %	hmotn. %	kPa HD
42	410	412	0,57	1500	45,12	52,52	23,70	40,1	31
48	420	437	0,83	2000	89,26	57,93	51,93	87,4	138
162	408	431	0,77	2000	81,67	63,97	52,24	88,3	138
355	400	427	1,16	2000	80,90	69,49	56,21	95,0	138
379	406	429	1,08	2250	81,15	65,19	52,90	89,4	138
481	407	433	1,23	2500	88,82	64,33	57,14	96,6	138
547	400	420	1,20	2500	82,18	68,18	56,03	94,7	138

(1) VP 1,6, MC 0,013, Zn 0,01, O_x-MoO₃ přidán po dokončení reakce Hcl a V₂O₅.

(2) Vyhodnoceno v reaktoru 25,4 mm × 1,5 m s ložem 1,05 m s termostatem, tablety 4,76 × 4,76 mm s otvorem 1,58 mm ve středu.

10 Příklad 4

Byl proveden postup přípravy katalyzátoru podle příkladu 1 až na to, že v reakci s chlorovodíkem bylo použito 5 % přidavného alkoholu. Difrakční poměr (2,94d/5,68d) s x-paprsky byl u vypáleného katalyzátoru 1,8 a krystalinita byla 84 %. Čerstvě tabletovaný katalyzátor měl plochu povrchu 3,9 m².g⁻¹. Byl vyhodnocen v reaktoru 25,4 mm × 3,6 m. Podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce V.

Tabulka V^(1,2)

Čas (h)	Teplota °C		Butan	GHSV	Butan	Selek	Výt.	Výt.	Tlak kPa	
	sůl	horký bod	vst. mol. %	l/h	přem. mol. %	mol. %	mol. %	hmotn. %	HD	Výst.
70	420	427	1,42	1750	51,6	54,11	27,63	46,7	110	90
200-300	416	436	1,49	2500	80,75	61,66	49,79	84,1	138	107
600-700	413	433	1,59	2500	77,94	66,01	51,45	86,9	138	107
900-1000	417	434	1,55	2500	81,52	64,72	52,76	89,2	138	107

Skončeno

(1) MoO₃ přidán po reakci V₂O₅ s HCl. 5 % přebytku alkoholu přidáno do počáteční reakce.

(2) Vyhodnoceno v reaktoru 25,4 mm × 3,6 m, lože 3,15 m s termostatem, tablety 4,76 × 4,76 mm s otvorem 1,58 mm ve středu.

Příklad 5

Byl proveden postup přípravy katalyzátoru podle příkladu 1 až na to, že v reakci s chlorovodíkem bylo použito o 5 % méně alkoholu. Difrakční poměr (2,94d/5, 60d) x-paprsky byl u vypáleného katalyzátoru 1,63 a krystalinita byla 87 %. Čerstvě tabletovaný katalyzátor měl plochu povrchu 6,9 m².g⁻¹. Byl vyhodnocen v reaktoru 25,4 mm × 3,6 m. Podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce VI.

Tabulka VI^(1,2)

Čas (h)	Teplota °C		Butan vst. mol. %	GHSV l/h	Butan přem. mol. %	Selek mol. %	Výt. mol. %	Výt. hmotn. %	Tlak kPa	
	sůl	horký bod							HD	Výst.
46	410	411	0,67	1500	43,36	—	—	—	48	35
359	415	435	1,46	2250	80,71	63,99	51,65	87,3	138	112
400–500	417	443	1,47	2500	77,65	64,77	51,30	85,0	138	107
900–1000	419	440	1,57	2500	78,18	65,51	51,21	86,5	138	107

Skončeno

(1) MoO₃ přidán po reakci V₂O₅ s HCl. Do počáteční reakce bylo přidáno o 5 % méně alkoholu.

5

(2) Vyhodnocení v reaktoru 25,4 mm × 3,6 m, lože 3,15 m s termostatem, tablety 4,76 × 4,76 mm s otvorem 1,58 mm ve středu.

10 Příklad 6

Byl proveden postup přípravy katalyzátoru podle příkladu 1 až na to, že molybdenová složka byla přidána až o ohřátí alkoholového rozpouštědla pro reflux. Krok vyluhování byl vynechán a byla ihned započata rekuperace alkoholu. Výsledný vypálený katalyzátor měl s x-paprsky difrakční odrazový poměr (2,94d/5, 68) 1,86 a krystalinitu 93 %. Katalyzátor byl vyhodnocen v reaktoru 25,4 mm × 1,5 m. Podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce VII.

15

Tabulka VII^(1,2)

20

Čas (h)	Teplota °C		Butan vst. mol. %	GHSV l/h	Butan přem. mol. %	Selek mol. %	Výt. mol. %	Výt. hmotn. %	Tlak kPa
	sůl	horký bod							HD
48	420	423	0,59	2000	85,42	57,25	48,90	82,7	138
381	411	435	1,36	2375	79,17	61,21	48,46	81,9	138
681	403	428	1,33	2500	79,26	69,91	55,41	93,6	138
1077	405	432	1,31	2500	79,51	68,27	54,28	91,7	138

(1) VP 1,6, Mo 0,013, Zn 0,01, Li 0,01, O_x –MoO₃ přidán při refluxu následovaném odstranění alkoholu bez vyluhování.

25

(2) Vyhodnoceno v reaktoru 25,4 mm × 1,5 m, lože 1,05 m s termostatem, tablety 4,76 × 4,76 mm s otvorem 1,58 mm ve středu.

Příklad 7

30

Byl proveden postup přípravy katalyzátoru podle příkladu 1 až na to, že byla použita dvojnásobná koncentrace molybdenu. Difrakce vypáleného katalyzátoru x-paprsky ukázala odrazový poměr (2,94d/5, 68d) 1,46 bez zjištění vanaddihydrogenfosforečnanu. Krystalinita byla 75 %. Katalyzátor byl vyhodnocen v reaktoru 25,4 mm × 1,5 m. Podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce VIII.

35

Tabulka VIII^(1,2)

Čas (h)	Teplota °C		Butan vst. mol. %	GHSV l/h	Butan přem. mol. %	Selek mol. %	Výt. mol. %	Výt. hmotn. %	Tlak kPa HD
	sůl	horký bod							
49	420	425	0,59	1500	45,36	43,68	19,81	33,5	35
120	410	447	1,22	2000	80,98	60,07	48,64	82,2	138
313	410	438	1,31	2250	81,08	59,79	48,48	81,9	138
670	398	441	1,14	2500	79,88	62,79	50,15	84,8	138
1054	398	450	1,25	2500	79,81	63,52	50,70	85,7	138

5 (1) Směs: VP 1,6, Mo 0,026, Zn 0,01, Li 0,01, O_x.

(2) Vyhodnoceno v reaktoru se solnou lázní 25,4 mm × 1,5 m, lože 1,05 m s termostatem, tablety 4,76 × 4,76 mm s otvorem 1,58 mm ve středu.

10

Příklad 8

15 Byl proveden postup přípravy katalyzátoru podle příkladu 1 až na to, že byla použita poloviční koncentrace molybdenu. Difrakce vypáleného katalyzátoru x-paprsky ukázala odrazový poměr (2,94d/5, 68d) 1,8 bez jakékoli přítomnosti vanadihydrogenfosforečnanu. Krystalinita byla 92 %. Katalyzátor byl vyhodnocen v reaktoru 25,4 mm × 1,5 m. Podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce IX.

20 Tabulka IX^(1,2)

Čas (h)	Teplota °C		Butan vst. mol. %	GHSV l/h	Butan přem. mol. %	Selek mol. %	Výt. mol. %	Výt. hmotn. %	Tlak kPa HD
	sůl	horký bod							
70	420	425	0,75	1500	61,29	57,02	34,95	59,1	35
214	428	450	1,23	2000	85,02	55,51	47,20	79,8	138
406	415	438	1,12	2500	78,39	59,37	46,54	78,7	138
1054	404	446	1,33	2500	80,97	64,31	52,08	80,5	138

Skončeno

(1) VP 1,16, Mo 0,0065, Zn 0,01, Li 0,01, O_x.

25 (2) Vyhodnoceno v reaktoru se solnou lázní 25,4 mm × 1,5 m, lože 1,05 m s termostatem, tablety 4,76 × 4,76 mm s otvorem 1,58 mm ve středu.

Příklad 9

30

Byl proveden postup přípravy katalyzátoru podle příkladu 1 v lahvi o objemu 12 litrů až na to, že bylo použito 1,79 kg oxidu vanadičného. Difrakce x-paprsky vypáleného katalyzátoru (2,94d/5, 68d) byla 2,1, krystalinita byla 77 %. Plocha povrchu tableťovaného katalyzátoru byla 11,4 m².g⁻¹. Podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce X.

35

Tabulka X^(1,2)

Čas (h)	Teplota °C		Butan vst. mol. %	GHSV l/h	Butan přem. mol. %	Selek mol. %	Výt. mol. %	Výt. hmotn. %	Tlak kPa	
	sůl	horký bod							HD	Výst.
51	420	425	1,10	1500	46,67	–	–	–	48	27
196	413	426	1,52	2250	77,01	61,10	47,60	80,5	138	112
555	421	450	1,56	2500	80,45	64,08	51,55	87,1	138	107
987	421	450	1,67	2500	79,31	65,59	52,02	87,0	138	107

Skončeno

- 5 (1) Katalyzátor byl připraven v lahvi o objemu 12 l při použití 1,79 kg HCl na 1,79 kg V₂O₅.
- (2) Vyhodnoceno v reaktoru se solnou lázní 25,4 mm × 3,6 m, lože 3,15 m s termostatem, tablety 4,76 × 4,76 mm s otvorem 1,58 mm ve středu.

10

Příklad 10

- Byl proveden postup přípravy katalyzátoru podle příkladu 1 v lahvi o objemu 12 litrů až na to, že bylo použito 2,5 kg HCl na 1 kg V₂O₅. Difrakce x–paprsky vypáleného (2,94d/5, 68d) byla 1,69, při krystalinitě 80 %. Podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce XI.

15

Tabulka XI^(1,2)

Čas (h)	Teplota °C		Butan vst. mol. %	GHSV l/h	Butan přem. mol. %	Selek mol. %	Výt. mol. %	Výt. hmotn. %	Tlak kPa	
	sůl	horký bod							HD	Výst.
47	410	412	0,57	1500	53,75	53,75	28,89	48,8	48	27
240	411	426	1,49	2250	79,96	65,28	52,20	88,2	138	112
522	412	447	1,58	2500	81,10	65,46	53,09	89,7	138	107
928	405	442	1,58	2500	81,11	68,14	55,27	93,4	138	107

Skončeno

20

- (1) Katalyzátor byl vyhodnocen v reaktoru se solnou lázní 25,4 mm × 3,6 m, lože 3,15 m s termostatem, tablety 4,76 × 4,76 mm s otvorem 1,58 mm ve středu.
- (2) Byla použita dávka 12 l se 1132,5 g HCl a 453 g V₂O₅.

25

Příklad 11

- Katalyzátor byl připraven způsobem podle příkladu 10, až na to, že reakce chlorovodíku s oxidem vanadičným probíhala jeden den a potom byla směs přes noc ponechána ustát. Následující den byly přidány Mo, Zn, Li a kyselina fosforečná a katalyzátor byl dokončen. Výsledky difrakce x–paprsky vypáleného katalyzátoru ukázaly odrazový poměr (2,94d/5, 68d) 3,9 a krystalinitu 63 %. Plocha povrchu tabletovaného katalyzátoru byla 9,1 m².g⁻¹. Podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce XII.

35

Tabulka XII^(1,2)

Čas (h)	Teplota °C		Butan vst. mol. %	GHSV l/h	Butan přem. mol. %	Selek mol. %	Výt. mol. %	Výt. hmotn. %	Tlak kPa	
	sůl	horký bod							HD	Výst.
45	400	402	0,59	1500	84,52	53,70	45,39	76,7	48	27
172	408	426	1,35	2000	79,31	63,69	50,51	85,4	138	112
456	418	446	1,47	2500	83,98	61,16	51,36	86,8	138	107
886	394	422	1,47	2500	84,06	66,72	56,09	94,8	138	107

Skončeno

- 5 (1) Katalyzátor byl vyhodnocen v reaktoru se solnou lázní 25,4 mm × 3,6 m, lože 3,15 m s termostatem, tablety 4,76 × 4,76 mm s otvorem 1,58 mm ve středu.

- 10 (2) Reakce V₂O₅ s HCl (2,5 dílů HCl na 1 díl V₂O₅) provedena v nádobě 12 l, směs ponechána přes noc ustát při teplotě místnosti před přidáním MoO₃ a jiných složek.

Příklad 12

- 15 Byl proveden postup přípravy katalyzátoru podle příkladu 1 až na to, že byl použit nižší poměr P:V. Tento katalyzátor se jeví stejně dobrým jako katalyzátor z příkladu 1. Podmínky a výsledky vyhodnocení katalyzátoru jsou uvedeny v tabulce XIII.

- 20 Podobný katalyzátor byl připraven s vyšším poměrem P:V než katalyzátor podle příkladu 1. Bylo zjištěno, že má dobrou selektivitu, nebyl však tak aktivní jako katalyzátory podle příkladu 1 a podle příkladu 12, což plyne z tabulky XIV.

Tabulka XIII^(1,2)

Čas (h)	Teplota °C		Butan vst. mol %	GHSV l/h	Butan přem. mol. %	Selek mol. %	Výt. mol. %	Výt. hmotn. %	Tlak kPa	
	sůl	horký bod							HD	
42	410	410	0,66	1500	82,6	52,1	43,0	72,7	35	
200–300	410	453	1,16	2500	80,5	61,9	49,8	84,2	138	
600–700	396	432	1,37	2500	82,1	64,9	53,3	90,0	138	
900–1000	389	419	1,26	2500	82,1	68,4	56,2	94,9	138	
1500–1600	381	416	1,28	2500	81,32	70,31	57,18	96,6	138	
2660	380	420	1,18	2500	82,98	67,21	55,77	94,3	138	

Skončeno

- 25 (1) VP 1,124, Mo 0,013, Zn 0,01, Li 0,01, O_x.

- 30 (2) Reaktor 25,4 mm × 1,5 m, lože 1,05 m s termostatem, tablety 4,76 × 4,76 mm s otvorem 1,58 mm ve středu.

Tabulka XIV^(1,2)

Čas (h)	Teplota °C		Butan	GHSV	Butan	Selek	Výt.	Výt.	Tlak
	sůl	horký bod	vst. mol %	l/h	přem. mol. %	mol. %	mol. %	hmotn. %	kPa HD
42	430	430	0,68	1500	49,6	41,3	20,5	34,6	35
250–350	408	434	1,19	2500	77,6	63,0	48,9	82,6	138
650–750	407	439	1,29	2500	79,3	63,5	50,3	85,1	138
1050–1150	407	437	1,32	2500	81,0	66,0	53,5	90,4	138

Skončeno

5 (1) VP 1,18, Mo 0,013, Zn 0,01, Li 0,01, O_x.

(2) Reaktor 25,4 mm × 3,6 m, lože 3,15 m s termostatem, tablety 4,76 × 4,76 mm s otvorem 1,58 mm ve středu.

10

PATENTOVÉ NÁROKY

15

1. Oxidační katalyzátor ze směsi oxidů fosforu, vanadu, zinku a lithia vyrobený bezvodým procesem, **vyznačující se tím**, že obsahuje od 0,005 do 0,025 mol molybdenu na mol vanadu.

20

2. Oxidační katalyzátor podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že molární poměr molybdenu k vanadu je od 0,01 do 0,020 : 1.

25

3. Oxidační katalyzátor podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že molární poměr fosforu k vanadu je od 0,90 do 1,3 : 1, zinku k vanadu od 0,001 do 0,15 : 1 a lithia k vanadu od 0,001 do 0,15 : 1.

30

4. Oxidační katalyzátor podle kteréhokoli z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že molární poměr fosforu k vanadu je od 1,0 do 1,22 : 1 a zinku k vanadu od 0,01 do 0,07 : 1.

35

5. Oxidační katalyzátor podle kteréhokoli z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že je ve formě tablet majících plochu povrchu menší než 20 m².g⁻¹.

6. Oxidační katalyzátor podle kteréhokoli z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že plocha povrchu je alespoň 1 m².g⁻¹.

40

7. Oxidační katalyzátor podle kteréhokoli z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že má krystalinitu od 60 do 90 %.

45

8. Způsob výroby oxidačního katalyzátoru podle kteréhokoli z nároků 1 až 7 ze směsi oxidů fosforu, vanadu, zinku a lithia bezvodým procesem, **vyznačující se tím**, že sloučenina vanadu s mocností +5 se smíchá s alkoholem, směs se uvede do styku s plynným chlorovodíkem po takovou dobu, až je mocnost vanadu snížena na hodnotu nižší než +5 při teplotě od 35 do 60 °C, redukovaný vanad, sloučenina zinku a sloučenina lithia se vyluhuje v koncentrované kyselině fosforečné s 98 až 101 % hmotn. H₃PO₄, během vyluhování se přidá sloučenina molybdenu v molárním poměru molybdenu k vanadu od 0,005 do 0,025, z vyluhované směsi se odstraní alkohol k vytvoření kaše smíchaných oxidů a alkoholu, separací

alkoholu ze směsi oxidů a usušením směsi oxidů se získá směs oxidů, která se zahřeje na teplotu od 200 do 350 °C.

5 9. Způsob výroby oxidačního katalyzátoru podle nároku 8, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že sloučenina vanadu s mocenstvím +5 se smíchá s 2-methyl-1-propanolem.

10 10. Způsob výroby oxidačního katalyzátoru podle nároku 8, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že sloučenina vanadu s mocenstvím +5 se smíchá s alkoholem zvoleným ze skupiny zahrnující methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-methyl-1-propanol, 3-methyl-2-butanol, 2,2-dimethyl-1-propanol, 1-hexynol, 4-methyl-1-pentanol, 1-heptanol, 4-methanol-1-hexanol, 4-methyl-1-heptanol, 1,2-ethandiol, glycerol, trimethylpropan, diethylenglykol a triethylenglykol.

15

Konec dokumentu
