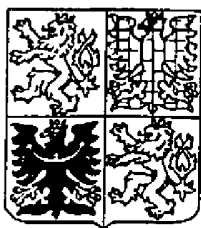


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 03.06.92
(32) 03.06.92, 27.06.91
(31) 92US/9204852, 91/722070
(33) WO, US
(40) 16.03.94

(21) 2599-93

(13) A3

5(51)

B 01 J 27/198
C 07 C 51/215
C 07 C 57/145

- (71) MONSANTO COMPANY a corporation of the state of Delaware, St. Louis, Missouri, US;
- (72) Ebner Jerry Rudolph, St. Peters, Missouri, US;
Andrews William Joseph, Hazelwood, Missouri, US;
- (54) Způsob transformace prekursorů směsných vanadium/ fosforoxidových katalyzátorů na aktivní katalyzátory pro přípravu maleinanhydridu
- (57) Vanadium/fosforoxidové katalyzátory obsahující vana-dylpyrofosfát a případně jako další složku promotor se transformují z prekursorů katalyzátoru obsahujících vana-dylhydrogenfosfát a případně jako další složku promotor tím, že prekursor katalyzátoru se vystaví zvýšeným teplotám ve třech stupních: (a) stav počátečního zahřívání v atmosféře vybrané ze skupiny tvořené vzduchem, parou, inertním plynem a jejich směsmi, (b) stav rychlého zahřívání programovanou rychlostí v atmosféře obsahující molekulární kyslík a páru a (c) stav udržování/dokončování, nejprve v atmosféře obsahující molekulární kyslík a páru a pak v neokysličující atmosféře obsahující páru. Takové katalyzátory jsou vhodné pro výrobu maleinanhydridu parciální oxidací nearomatických uhlovodíků, zejména n-butanu v plynné fázi s molekulárním kyslíkem nebo plynem obsahujícím molekulární kyslík.

Způsob transformace prekurzorů směsných vanadium/ fosforoxidových katalyzátorů na aktivní katalyzátory pro přípravu maleinanhydridu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu transformace prekurzorů směsných vanadium/ fosforoxidových katalyzátorů na aktivní katalyzátory pro přípravu maleinanhydridu. Zejména se vynález se týká způsobu transformace prekurzorů katalyzátoru obsahujících vanadylhydrogenfosfát a případně jako další složku promotor, na aktivní katalyzátory obsahující vanadylpyrofosfát a rovněž případně jako další složku promotor. Aktivní katalyzátory jsou vhodné pro výrobu maleinanhydridu parciální oxidací nearomatických uhlovodíků v plynné fázi s molekulárním kyslíkem nebo plynem obsahujícím molekulární kyslík.

Maleinanhydrid je významný komerční produkt, o který je zájem v celém světě. Používá se sám nebo v kombinaci s jinými kyselinami pro výroby alkydových a polyesterových pryskyřic. Je to také všestranný meziprodukt pro chemickou syntézu. Ročně se vyrábí významná množství maleinanhydridu, aby se zajistila jeho světová spotřeba.

Dosavadní stav techniky

Jsou popsány četné katalyzátory obsahujících vanad, fosfor a kyslík (někdy se označují za směsné oxidy vanadu

a fosforu), podstatně ve formě vanadylpyronfosfátu, obsahujících případně jako další složku promotor užitečné pro konverzi různých organických surovin na maleinanhydrid. Takové katalyzátory, v nichž valence vanadu je menší než +5, obvykle mezi asi +3.8 a asi +4.8, jsou obecně považovány za zvláště vhodné pro přípravu maleinanhydridu z nasycených uhlovodíků majících alespoň čtyři uhlíkové atomy v přímém řetězci (nebo cyklické struktury). V mnoha případech tyto katalyzátory také obsahují přidané promoterové prvky nebo složky, o nichž se předpokládá, že v katalyzátoru existují jako oxidy. Běžné organické suroviny zahrnují nearomatické uhlovodíky, jako je n-butan, 1- a 2-buteny, 1,3-butadien nebo jejich směsi.

Postupy pro přípravu katalyzátorů směsné oxidy vanadu a fosforu obsahujících případně jako další složku promotor jsou už také popsány. Obecně se takové katalyzátory připraví stykem sloučenin obsahujících vanad, sloučenin obsahujících fosfor a sloučenin obsahujících složky promotoru (pokud je promotor žádoucí) za podmínek dostatečných pro redukci pětivazného vanadu na čtyřvazný a vytvoření žádaného prekurzoru katalyzátoru obsahujícího vanadylhydrogenfosfát a případně jako další složku promotor. Prekurzor katalyzátoru se pak izoluje a podrobí různým konvenčním technikám (obecně a vhodně označovaným jako kalcinace nebo příbuznými slovy jako pražení či pálení), dobře známým odborníkům, aby vznikl aktivní katalyzátor.

US patent 4,632,916 popisuje katalyzátory vanad/ oxidy

fosforu obsahující případně jako složku promotoru křemík a alespoň jeden prvek z india, antimonu a tantalu pro oxidaci n-butanu v plynné fázi na maleinanhydrid. Takové katalyzátory se připraví (a) stykem sloučenin vanadu majících valenci podstatně +4 se sloučeninami fosforu v množství dostatečném pro vznik prekursoru katalyzátoru ve vodném nebo organickém kapalném mediu, který zajistí poměr atomů fosforu/vanadu (P/V) v katalyzátoru od asi 0.9 do asi 1.3 a případně promotor obsahující křemík a alespoň jeden prvek z india, antimonu a tantalu v množství dostatečném pro vznik prekursoru katalyzátoru, který zajistí poměr atomů křemíku/vanadu (Si/V) a poměr atomů (indium + antimon + tantal)/vanad (In + Sb + Ta/V) v katalyzátoru od asi 0.02 do asi 3.0 a 0.005 do asi 0.2, (b) smícháním prekursoru katalyzátoru s činidlem modifikujícím póry v množství od 3% do 5 % hmotnostních a silikou s měrným povrchem alespoň 150 m²/g od asi 0.05% do asi 0.20% hmotnostních, (c) zahříváním výsledné kombinace, aby se vytvořil katalyzátor.

US patent 4,632,915 popisuje katalyzátory obsahující fosfor, vanad a kyslík a promotorovou složku obsahující jak železo, tak lithium, které jsou užitečné pro parciální oxidaci nearomatických uhlovodíků, zejména n-butanu, v plynné fázi molekulárním kyslíkem nebo plynem obsahujícím molekulární kyslík k přípravě maleinanhydridu ve výtečných výtěžcích. Prekursor katalyzátoru se kalcinují za podmínek zahrnujících podrobení prekursoru katalyzátoru zvýšeným teplotám v rozmanitých atmosférách, včetně suchého vzduchu, následo-

vaného vzduchem obsahujícím vodu, který je zas vystřídán vzduchem obsahujícím uhlovodík, aby se dostal aktivní katalyzátor.

US patent 4,567,158 se týká způsobu přípravy oxidačních katalyzátorů vanad/ smíšené oxidy fosforu, kde katalyzátory, které vykazují produktivitu hmotnost/ hmotnost při jednom průchodu alespoň 70 g maleinanhydridu (z nearomatického uhlovodíku) na kilogram katalyzátoru za hodinu, se připraví z prekurzorů katalyzátoru jejich vystavením zvýšeným teplotám v atmosféře vzduchu a nebo v atmosféře obsahující dusík a páru po dobu zabezpečující vytvoření aktivního katalyzátoru.

US patent 4,562,269 popisuje oxidační katalyzátory s velkým měrným povrchem vhodné pro konverzi C_4 až C_{10} uhlovodíků na maleinanhydrid. Takové katalyzátory obsahují oxidy vanadu, fosforu a cínu v kombinaci s krystalickou silikou s měrným povrchem mezi $100 \text{ m}^2/\text{g}$ až $450 \text{ m}^2/\text{g}$, kde vanad má průměrnou valenci v rozpětí od asi +3.5 do +4.9. Transformace prekurzoru katalyzátoru na aktivní katalyzátor se dosáhne kalcinací prekurzoru katalyzátoru na vzduchu nebo v kyslíkové atmosféře při teplotě od asi 204°C do asi 649°C po asi 0.25 hodiny až asi 6 hodin, s výhodou asi 0.5 hodiny až asi 4 hodin.

US patent 4,567,158 popisuje katalyzátor vanad/ smíšené oxidy fosforu připravené redukcí podstatně pětivazného vanadu na vanad čtyřvazný v přítomnosti sloučeniny obsahující fosfor a v nepřítomnosti korozivního redukčního činidla

v organickém kapalném mediu schopném redukovat vanad na valenční stav menší než +5, izolací vzniklého prekurzoru katalyzátoru vanad/ smíšené oxidy fosforu, sušením takového prekurzoru a kalcinací prekurzoru, s výhodou v plynu obsahujícím kyslík, aby se dostal aktivní katalyzátor. Udává se, že takové katalyzátory jsou účinné při oxidaci C_4 uhlovodíků, jako je n-butan, 1- a 2-buteny, 1,3-butadien nebo jejich směsi, na maleinanhydrid se selektivitou mezi 58.7% až 68.1% a výtěžky (mol %) mezi 51.4% až 59.5%.

US patent 4,315,864 se týká způsobu přípravy maleinanhydridu z normálních C_4 uhlovodíků v přítomnosti katalyzátorů vanad/ smíšené oxidy fosforu. Katalyzátor se připraví redukcí sloučeniny pětivazného vanadu v olefinickém, oxidovacím organickém kapalném mediu na valenci +4 v nepřítomnosti korozivního redukčního činidla, izolací vzniklého prekurzoru katalyzátoru, sušením prekurzoru a kalcinací prekurzoru, s výhodou v přítomnosti plynu obsahujícího kyslík, aby se dostal aktivní katalyzátor.

US patent 4,312,787 popisuje katalyzátor obsahující inertní nosič a katalyticky aktivní povlak smíšených oxidů fosforu a vanadu nebo vanadu, fosforu a uranu na vnějším povrchu nosiče v množství větším než 50% do asi 80% hmotnostních na kombinovanou hmotnost nosiče a oxidů. Katalyzátory v rozsahu nároků tohoto vynálezu prý dávají výtěžky mezi 53% až 62.5% se selektivitou mezi 57.4% až 67.9%.

US patent 4,251,390 popisuje a nárokuje katalyzátor vanad/ fosfor/ kyslík se zinkovým promotorem. Katalyzátor se

připraví redukci pětivazného vanadu v podstatně bezvodém organickém médiu na nižší valenční stav a vyluhováním redukováného vanadu v přítomnosti sloučeniny zinkového promotoru. Výsledný katalyzátor (prekurzor katalyzátoru) se aktivuje rychlou kondicionací zahrnující zahřívání katalyzátoru na teplotu 380°C v proudu vzduchu s teplotou zvyšovanou rychlostí 3°C za minutu, udržování těchto podmínek po 2 hodiny a pak zvýšení teploty na 480°C rychlostí 4°C za minutu v přítomnosti směsi butanu se vzduchem, nebo případně standardním způsobem kondicionace zahrnující uvedení katalyzátoru na operační teplotu pro oxidaci n-butanu na maleinanhydrid rychlostí od 5°C 10°C za minutu v přítomnosti směsi butanu se vzduchem.

V US patentu 4,187,235 je popsán způsob přípravy maleinanhydridu z n-butanu v přítomnosti katalyzátoru vanad/fosfor/ kyslík s velkým měrným povrchem, to je 10 až 100 čtverečních metrů na gram (m^2/g), stanoveným BET metodou. Katalyzátor se připraví redukcí pětivazného vanadu na valenci mezi +4.0 a +4.6 podstatně bezvodým primárním nebo sekundárním alkoholem a stykem redukováného vanadu s kyselinou fosforečnou, následovanou izolací a kalcinací vzniklého prekurzoru katalyzátoru fosforečné sloučeniny vanadu(IV), zahříváním prekurzoru katalyzátoru na teplotu 380°C v proudu vzduchu s teplotou zvyšovanou rychlostí 3°C za minutu, udržováním těchto podmínek po 2 hodiny a pak zvýšením teploty na 480°C rychlostí 4°C za minutu v přítomnosti směsi butanu se vzduchem.

US patent 4,018,709 vysvětluje způsob oxidace v plynné fázi normálních C_4 uhlovodíků pomocí katalyzátorů obsahujících vanad, fosfor, uran nebo wolfram, nebo směs prvků jako zinek, chrom, uran, wolfram, kadmium, nikl, bór a křemík. Ve výhodném provedení katalyzátor obsahuje také alkalický kov či kov alkalických zemin, jmenovitě lithium, sodík, hořčík nebo barium jako aktivní složky. Aktivní katalyzátory se typicky připraví refluxováním reakční směsi vhodných surovin v koncentrované (37%) kyselině solné, aby vznikl prekurzor katalyzátoru. Vzniklý prekurzor katalyzátoru se izoluje, suší a kalcinuje na vzduchu při zvýšených teplotách od asi 300°C do asi 350°C.

V US patentu 3,980,585 je popsán způsob přípravy malei-nanhydridu z normálních C_4 uhlovodíků v přítomnosti katalyzátoru obsahujícího vanad, fosfor, měď, kyslík, telur nebo směs teluru a hafnia či uranu, nebo katalyzátoru obsahujícího vanad, fosfor, měď a alespoň jeden prvek vybraný ze skupiny telur, zirkon, nikl, cín, wolfram, paladium, stříbro, mangan, chrom, zinek, molybden, rhenium, samarium, lanthan, hafnium, tantal, thorium, kobalt, uran a cín, případně (a s výhodou) s prvkem ze skupiny IA (alkalický kov) či IIA (kov alkalických zemin). Připravený prekurzor katalyzátoru se konvertuje na aktivní katalyzátor kalcinací prekurzoru katalyzátoru na vzduchu při zvýšených teplotách od asi 300°C do asi 350°C.

US patent 3,888,886 popisuje způsob oxidace n-butanu při teplotách od asi 300°C do asi 600°C pomocí katalyzátoru

fosfor, vanad a kyslík, který má poměr atomů fosfor/ vanad od asi 0.5 do asi 2, aktivovaný nebo modifikovaný chromem, železem, zirkonem, cérem, lanthanem a hafniem, poměr atomů promotorového kovu k vanadu je mezi asi 0.0025 a asi 1. Katalyzátory se připraví refluxováním reakční směsi oxidu vanadičného, kyseliny fosforečné, halogenvodíku, (obyčejně kyseliny solné) a specifické sloučeniny obsahující promotorový kov, aby vznikl prekurzor katalyzátoru. Vzniklý prekurzor katalyzátoru se izoluje, formuje do tělísek, například koulí, a kalcinuje ve směsi vzduchu s butanem při asi 490°C, aby se dostal aktivní katalyzátor.

US patent 8,864,280 popisuje katalyzátor vanad/ smíšené oxidy fosforu s měrným povrchem od asi 7 do asi 50 m²/g. Katalyzátory se připraví srážením komplexu vanad/ fosfor/ kyslík z podstatně organického kapalného media v nepřítomnosti velkého množství vody. Vzniklá krystalická sraženina se aktivuje zahříváním na vzduchu s následující 1.5% molární směsí vzduchu s butanem, oboje při zvýšených teplotách.

US patent 3,862,146 popisuje způsob oxidace n-butanu na maleinanhydrid v přítomnosti katalytického komplexu vanad- fosfor- kyslík, promotorovaného nebo aktivovaného zinkovým, vizmutovým, mědným nebo lithným aktivátorem, získaného kalcinací prekurzoru katalyzátoru na vzduchu při zvýšených teplotách. Poměr atomů fosfor/ vanad a aktivátor/ vanad jsou od asi 0.5 do asi 5 a od asi 0.05 do asi 0.5.

US patent 3,856,824 popisuje způsob přípravy maleinanhydridu oxidací nasycených alifatických uhlovodíků v přítom-

nosti katalyzátoru obsahujícího vanad, fosfor, železo, kyslík a přidaného modifikátoru obsahujícího chrom a alespoň jeden prvek vybraný ze skupiny nikl, bór, stříbro, kadmium a barium. Aktivní katalyzátory se připraví refluxováním vodní kyselé suspenze vhodných surovin, aby vznikl prekurzor katalyzátoru. Vzniklý prekurzor katalyzátoru se izoluje, suší a kalcinuje na vzduchu, kyslíku či v inertním plynu, výhodně na vzduchu, při zvýšených teplotách od asi 400°C do asi 600°C.

Evropská patentová přihláška číslo 98,039 popisuje způsob přípravy katalyzátorů vanad/ smíšené oxidy fosforu, obsahujících případně promotorovou složku vybranou ze skupiny tvořené skupinou IA (alkalické kovy), IIA (kovy alkalických zemin) titanem, chromem, wolframem, niobem, tantalem, manganem, thoriem, uranem, kobaltem, molybdenem, železem, zinkem, cérem, hafniem, zirkonem, niklem, mědí, arsénem, antimonem, telurem, vizmutem, cínem, germaniem, kadmíem, lanthanidy a jejich směsmi. Katalyzátory, které vykazují poměr atomů fosfor/ vanad od asi 0.8 do asi 1.3 a poměr atomů promotorového kovu k vanadu mezi asi 0.01 a asi 0.5, se připraví v organickém kapalném reakčním mediu schopném redukovat vanad na valenci přibližně +4.0, aby se vytvořil nesolubilizovaný prekurzor katalyzátoru, stykem nesolubilizovaného prekurzoru katalyzátoru obsahujícího organickou kapalinu s vodou, aby vznikl dvojfázový systém s horní organickou kapalnou fází a dolní vodní fází obsahující nesolubilizovaný prekurzor katalyzátoru, sušením prekurzoru katalyzátoru a kal-

cinací prekurzoru při teplotách od 300°C do asi 500°C v přítomnosti vzduchu, uhlovodíku, inertního plynu nebo směsi páry a vzduchu, aby se dostal aktivní katalyzátor. Takto získané katalyzátory mají být užitečné pro výrobu maleinanhydridu z normálních C_4 uhlovodíků.

Transformaci prekurzoru katalyzátoru na aktivní katalyzátor, jak bylo naznačeno v.v. citovaných odkazech, lze dosáhnout kalcinací za rozmanitých podmínek. Ačkoliv jsou dosavadní způsoby obecně účinné pro získání žádaného aktivního katalyzátoru (z prekurzoru katalyzátoru), a tyto katalyzátory jsou opět obecně úspěšné při výrobě žádaného produktu, maleinanhydridu, komerční užitečnost katalytické soustavy je značně závislá na ceně použitého katalyzátoru, konverzi reagujících látek a výtěžku žádaného produktu či produktů, nebo jinak řečeno, skutečné produktivitě katalytické soustavy. V mnoha případech snížení ceny katalytické soustavy použité v daném katalytickém procesu řádově o pár centů na kilogram, nebo zvýšení výtěžku o malé procento, vzhledem k množství potřebného katalyzátoru představují ohromné ekonomické výhody v komerčním provozu. Z těchto důvodů se tedy neustále provádí výzkum, aby se definovaly nové nebo zlepšené katalytické soustavy a metody a způsoby výroby nových i starých katalytických soustav, které by snížily cenu nebo vylepšily aktivitu, selektivitu a nebo produktivitu takových katalytických soustav v takových katalytických procesech. Objev způsobu podle tohoto vynálezu lze tedy považovat za rozhodný pokrok v oboru katalyzátorů.

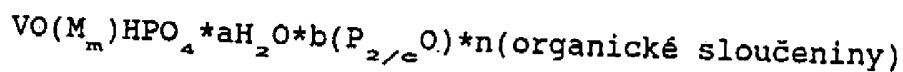
Podstata vynálezu

Tento vynález je zaměřen na způsob transformace prekurzorů směsných vanadium/ fosforoxidových katalyzátorů na aktivní katalyzátory pro přípravu maleinanhydridu. Proto prvním cílem vynálezu je zabezpečení způsobu transformace prekurzorů směsných vanadium/ fosforoxidových katalyzátorů obsahujících vanadylhydrogenfosfát a případně jako další složku promotor na aktivní katalyzátory obsahující vanadylpyrofosfát a rovněž případně jako další složku promotor užitečné pro oxidaci nearomatických uhlovodíků na maleinanhydrid.

Jiným cílem tohoto vynálezu je zabezpečení způsobu transformace prekurzorů směsných vanadium/ fosforoxidových katalyzátorů obsahujících vanadylhydrogenfosfát a případně jako další složku promotor na aktivní katalyzátory obsahující vanadylpyrofosfát a rovněž případně jako další složku promotor užitečné pro parciální oxidaci n-butanu, aby se vyráběl maleinanhydrid ve výtečném výtěžku.

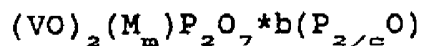
Tyto a jiné cíle, aspekty a výhody tohoto vynálezu budou zřejmé odborníkům z průvodního popisu a nároků.

Shora uvedené cíle se dosahují způsobem podle tohoto vynálezu pro transformaci prekurzoru katalyzátoru představovaného vzorcem



kde M je alespoň jeden promotorový prvek vybraný ze skupiny tvořené prvky ze skupin IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA, VB, VIA, VIB a VIIIA periodické tabulky prvků, m je

číslo od 0 (nula) do asi 0.2, a je číslo alespoň 0.5, b je číslo volené tak, aby se zajistil poměr atomů P/V od asi 1.0 do asi 1.3, c je číslo představující oxidační stupeň fosforu a má hodnotu 5 a n je číslo volené tak, aby představovalo hmotnostní % zabudované organické složky na aktivní katalyzátor představovaný vzorcem

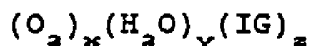


kde M, m, b a c byly definovány shora. Tento způsob zahrnuje:

(a) zahřívání prekursoru katalyzátoru v atmosféře vybrané ze skupiny tvořené vzduchem, parou a inertním plynem nebo jejich směsí na teploty nepřesahující 300°C,

(b) udržování prekursoru katalyzátoru na teplotě kroku

(a) a zajištění atmosféry obsahující molekulární kyslík, páru a případně inertní plyn. Atmosféra je představovaná vzorcem



kde IG je inertní plyn a x, y, a z představují příslušná molární procenta složek O_2 , H_2O a IG v atmosféře obsahující molekulární kyslík a páru. x má hodnotu větší než nula (0) % molární, ale menší než 100 % molárních, y má hodnotu větší než nula (0) % molární, ale menší než 100 % molárních a z má hodnotu představující zbytek v atmosféře obsahující molekulární kyslík a páru.

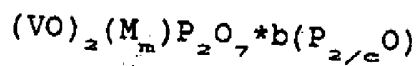
(c) zvyšování teploty programovanou rychlostí od asi 2°C za minutu do asi 12°C za minutu na hodnotu účinnou pro odstranění hydratační vody z prekursoru katalyzátoru,

(d) nastavení teploty z kroku (c) na hodnotu větší než asi 350°C, ale menší než asi 550°C a udržování nastavené teploty v atmosféře obsahující molekulární kyslík a páru po dobu zabezpečující oxidační stupeň vanadu od asi +4.0 do asi +4.5 a

(e) udržování nastavené teploty v neokysličující atmosféře obsahující páru po dobu zabezpečující ukončení transformace prekursoru katalyzátoru na aktivní katalyzátor.

V souladu s tímto vynálezem byl zajištěn způsob transformace prekursorů směsných vanadium/ fosforoxidových katalyzátorů obsahujících vanadylhydrogenfosfát a případně jako další složku promotor na aktivní katalyzátory obsahující vanadylpyrofosfát a rovněž případně jako další složku promotor užitečné pro parciální oxidaci nearomatických uhlovodíků majících alespoň čtyři uhlíkové atomy v přímém řetězci (nebo cyklické struktuře) molekulárním kyslíkem nebo plynem obsahujícím molekulární kyslík na maleinanhydrid. Tyto katalyzátory, transformované z prekursorů katalyzátorů v souladu se způsobem podle tohoto vynálezu vykazují zvýšenou katalytickou aktivitu a výtečnou selektivitu a výtěžky maleinanhydridu v porovnání s katalyzátory transformovanými z prekursorů katalyzátorů konvenčními postupy.

Katalyzátory, transformované z prekursorů katalyzátorů v souladu se způsobem podle tohoto vynálezu jsou představované vzorcem



kde M je alespoň jeden promotorový prvek vybraný ze skupiny

tvořené prvky ze skupin IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA, VB, VIA, VIB a VIIIA periodické tabulky prvků, m je číslo od 0 (nula) do asi 0.2, a je číslo alespoň 0.5, b je číslo volené tak, aby se zajistil poměr atomů P/V od asi 1.0 do asi 1.3, c je číslo představující oxidační stupeň fosforu a má hodnotu 5.

Výraz "periodická tabulka prvků" jak je tu použit se vztahuje na Periodickou tabulku prvků (dříve IUPAC forma) publikovanou v CRC Handbook of Chemistry and Physics, 71st ed., Lide, Ed., CRC Press, Inc., Boca Eaton, Florida, 1990, strany 1-10.

Ačkoliv katalyzátory představované vzorcem a vznikající transformací prekurzoru katalyzátoru mají mít poměr atomů fosforu/ vanadu (P/V) od asi 1.0 do asi 1.3, s výhodou od asi 1.0 do asi 1.2, nejvýhodněji od asi 1.05 do asi 1.15, skutečný poměr atomů (P/V) může být v rozpětí od hodnoty tak nízké jako je 0.9 až do určené hodnoty asi 1.3. Celkový poměr atomů promotorového kovu k vanadu (promotorový prvek/ vanad nebo M/V, pokud je promotorový prvek přítomný jako složka katalyzátoru, je v souladu se vzorcem představujícím aktivní katalyzátor mezi asi 0.0001 a asi 0.2, s výhodou od asi 0.0005 do asi 0.1, nejvýhodněji od asi 0.001 do asi 0.05. Tyto katalyzátory, jak bylo dříve ukázáno, vykazují zvýšenou katalytickou aktivitu a výtečnou selektivitu a výtěžky maleinanhydridu v porovnání s katalyzátory transformovanými z prekurzorů katalyzátorů konvenčními postupy.

Pro účely tohoto vynálezu výraz "výtěžek" znamená poměr

molů získaného maleinanhydridu k molům uhlovodíkové suroviny vstupující do reaktoru násobený 100, výraz se udává v molárních %. Výraz "selektivita" znamená poměr molů získaného maleinanhydridu k molům zreagované nebo konvergované uhlovodíkové suroviny násobený 100, výraz se udává v molárních %. Výraz "konverze" znamená poměr molů zreagované uhlovodíkové suroviny k molům uhlovodíkové suroviny vstupující do reaktoru násobený 100, výraz se udává v molárních %. Výraz "hodinová rychlost" nebo "hodinová objemová rychlost plynu" nebo "HORP" znamená hodinový objem plynného nástřiku vyjádřená v kubických centimetrech (cm^3) při 20°C a atmosférickém tlaku, děleném objemem katalyzátoru, vyjádřené jako $\text{cm}^3/\text{cm}^3/\text{hodina}$ nebo hod^{-1} .

Prekurzory katalyzátoru vhodné pro použití podle způsobu současného vynálezu jsou ty, které jsou známe v oboru, a obecně jsou to materiály schopné transformace podle způsobu současného vynálezu na aktivní katalyzátory, které jsou schopné katalyzovat parciální oxidaci nearomatických uhlovodíků v plynné fázi na maleinanhydrid za oxidačních podmínek. Takové prekurzory katalyzátoru jsou představované vzorcem $\text{VO}(\text{M}_m)\text{HPO}_4 \cdot a\text{H}_2\text{O} \cdot b(\text{P}_{2/c}\text{O}) \cdot n(\text{organické sloučeniny})$ kde M je alespoň jeden promotorový prvek vybraný ze skupiny tvořené prvky ze skupin IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA, VB, VIA, VIB a VIIIA periodické tabulky prvků, m je číslo od 0 (nula) do asi 0.2, a je číslo alespoň 0.5, b je číslo volené tak, aby se zajistil poměr atomů P/V od asi 1.0 do asi 1.3, c je číslo představující oxidační stupeň

fosforu a má hodnotu 5 a n je číslo volené tak, aby představovalo hmotnostní % zabudované organické složky.

Způsobem podobným způsobu předtím diskutovanému s ohledem na aktivní katalyzátory, prekurzory katalyzátoru, jak jsou představované svým vzorcem, mají mít poměr atomů fosforu k vanadu (fosfor/ vanad či P/V) od asi 1.0 do asi 1.3, s výhodou od asi 1.0 do asi 1.2. Avšak skutečný poměr atomů (P/V) může být v rozpětí od hodnoty tak nízké jako je 0.9 až do určené hodnoty asi 1.3. Celkový poměr atomů promotorového kovu k vanadu (promotorový prvek/ vanad nebo M/V, pokud je promotorový prvek přítomný jako složka prekurzoru katalyzátoru, je v souladu se vzorcem představujícím prekurzor katalyzátoru s výhodou mezi asi 0.0001 a asi 0.2, přednostně od asi 0.0005 do asi 0.1, nejvýhodněji od asi 0.001 do asi 0.05.

V těch případech, kdy prekurzor katalyzátoru se připravuje v organickém reakčním mediu, jako jsou například primární a sekundární alkoholy, jako je methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, 2-methyl-1-propanol (isobutylalkohol), 3-methyl-2-butanol, 2,2-dimethyl-1-propanol, 1,2-ethandiol (ethylenglykol), zabudované nebo okludované organické sloučeniny (organika), jak jsou představované termínem "organické sloučeniny" ve vzorci prekurzorů katalyzátoru, mohou představovat až 40 % hmotnostních nebo vyšší, typicky od asi 2 % hmotnostních do asi 25 % hmotnostních kompozice prekurzoru katalyzátoru, v závislosti na podmínkách (teplotě a době) za kterých se prekurzor katalyzátoru suší. Například

jestliže prekurzor katalyzátoru se suší při asi 150°C po 8 hodin, zabudované organické sloučeniny typicky představují asi 25 % hmotnostních, zatím co při sušení při asi 250°C po 4 hodin typicky vede k prekurzoru katalyzátoru majícímu asi 2 % hmotnostních zabudované organické sloučeniny. Přípravě prekurzoru katalyzátoru v organickém reakčním mediu se zpravidla dává přednost před přípravou ve vodném mediu. Mezi vhodnými organickými reakčními médii jsou nejvýhodnější shora uvedené primární a sekundární alkoholy, přičemž se dává přednost isobutylalkoholu.

Specifické, ale neomezující příklady vhodných materiálů pro prekurzory katalyzátoru jsou ty, které byly popsány v mnoha shora uvedených patentových spisech v "dosavadním stavu techniky": US patenty číslo 4,632,916, 4,632,915, 4,567,158, 4,333,853, 4,315,864, 4,312,787, 4,251,390, 4,187,235, 4,018,709, 3,980,585, 3,888,886, 8,864,280, 3,862,146 a 3,856,824 a Evropská patentová přihláška číslo 98,039. Rozumí se však, že tyto spisy se nemají považovat za omezující, ale jsou uvedeny jako ilustrace a vodítko pro praxi způsobu podle tohoto vynálezu. Tyto odkazy jsou sem tímto zahrnuty. Mezi těmito materiály pro prekurzory katalyzátoru neomezující příklady materiálů, kterým se dává přednost pro způsob podle tohoto vynálezu jsou ty, které byly popsány US patenty číslo 4,632,915 a 4,567,158.

Odborníkům bude zřejmé, že lze materiály pro prekurzory katalyzátoru, pokud jsou jednou připraveny, izolovány a sušeny, zformovat do katalytických tělísek, vhodných jako ná-

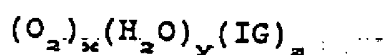
plň maleinanhydridového reaktoru, pokud jsou tato tělíska žádoucí. Techniky formování vhodných tělísek z prekurzorů katalyzátoru pro reaktor s pevným ložem a výměnou tepla, pro reaktor s fluidním ložem nebo pro reaktor s transportním ložem jsou odborníkům dobře známy. Například prekurzory katalyzátoru lze zformovat do nevyztužených tvarů pro reaktor s pevným ložem a výměnou tepla lisováním nebo tabletováním, vytlačováním, úpravou velikosti a podobně. Vhodná pojiva a nebo maziva pro peletování nebo tabletování zahrnují škrob, stearan vápenatý, kyselinu stearovou a grafit. Vytlačování prekurzorů katalyzátoru lze dosáhnout formováním vlhké pasty, která se nedrobí a vytlačováním, pasty. Podobně mohou být prekurzory katalyzátoru rozdrobeny pro použití v reaktoru s fluidním ložem nebo v reaktoru s transportním ložem.

Prekurzory katalyzátoru se také mohou nanést na podpůrné materiály nebo nosiče pro použití při operacích v pevném loži, fluidním loži nebo v transportním loži. Neomezuující nosiče zahrnují aluminu, siliku, silikagel, silikonkarbid, keramické oříšky, magnesit, titanát a titanát-siliku.

Při provozování způsobu v souladu s tímto vynálezem prekurzor katalyzátoru se transformuje na aktivní katalyzátor sérií kroků, vhodně označovanými jako kalcinace. Tato transformace, která je pro přípravu výtečných katalyzátorů kritická, se dosahuje ve třech stupních. Pro pohodlí se mohou označit jako (1) stav počátečního zahřívání, (2) stav rychlého zahřívání a (3) stav udržování/dokončování.

Ve stavu počátečního zahřívání prekurzor katalyzátoru se zahřívá v atmosféře vybrané ze skupiny tvořené vzduchem, parou, inertním plynem a jejich směsmi zvyšováním teploty každou vhodnou rychlostí na teplotu nepřesahující iniciační teplotu fázového přechodu, kterážto teplota je asi 300°C. Obecně jsou vhodné teploty pro stav počátečního zahřívání od asi 200°C do asi 300°C, přičemž se dává přednost teplotám od asi 250°C do asi 275°C.

Po dosažení žádané teploty ve stavu počátečního zahřívání se nahradí původně zvolená atmosféra (v případě, že neobsahuje molekulární kyslík a páru a nebo má rozdílné složení od toho, které je žádoucí pro stav rychlého zahřívání) se nahradí atmosférou obsahující molekulární kyslík a páru, přičemž se prekurzor katalyzátoru udržuje na teplotě dosažené ve stavu počátečního zahřívání. Taková atmosféra může případně obsahovat inertní plyn a jako taková je vhodně představovaná vzorcem



kde IG je inertní plyn a x, y, a z představují příslušná molární procenta složek O_2 , H_2O a IG v atmosféře obsahující molekulární kyslík a páru. x má hodnotu větší než nula (0) % molární, ale menší než 100 % molárních, y má hodnotu větší než nula (0) % molární, ale menší než 100 % molárních a z má hodnotu představující zbytek v atmosféře obsahující molekulární kyslík a páru. Kritickým bodem tohoto vynálezu je to, že taková atmosféra musí obsahovat aspoň část molekulárního kyslíku a vody (jako páru). Přítomnost inertního plynu v ta-

kové atmosféře, jak naznačuje vzorec, je volitelná. Neomezu-
jící příklady vhodných inertních plynů použitelných pro at-
mosféru obsahující molekulární kyslík a páru zahrnují (mole-
kulární) dusík, helium, argon a podobně, přičemž se z prak-
tických důvodů dává přednost dusíku.

Jakmile se jednou zajistí atmosféra obsahující moleku-
lární kyslík a páru, prekursor katalyzátoru se uvede do sta-
vu rychlého zahřívání kalcinace. Ve stavu rychlého zahřívání
se teplota stavu počátečního zahřívání zvyšuje programovanou
rychlostí od asi 2°C za minutu (°C/min) do asi 12°C/min, vý-
hodně od asi 4°C/min do asi 8°C/min na hodnotu účinnou pro
odstranění hydratační vody z prekursoru katalyzátoru. Oby-
čejně je vhodná teplota od asi 340°C do asi 450°C, zpravidla
alespoň asi 350°C a s výhodou od asi 375°C do asi 425°C.

Po stavu rychlého zahřívání se prekursor katalyzátoru
podrobí stavu udržování/ dokončování kalcinace. Ve stavu
udržování/ dokončování se teplota ve stejné atmosféře obsa-
hující molekulární kyslík a páru nastaví na hodnotu větší
než 350°C, ale menší než 550°C, s výhodou od asi 375°C do
asi 450°C, nejvýhodněji od asi 400°C do asi 425°C. Nastavená
teplota se pak udržuje nejprve v atmosféře obsahující mole-
kulární kyslík a páru po dobu zabezpečující oxidační stupeň
vanadu od asi +4.0 do asi +4.5 a potom v neokysličující at-
mosféře obsahující páru po dobu zabezpečující dokončení
transformace prekursoru katalyzátoru, aby se získal aktivní
katalyzátor. Podobně jako atmosféra obsahující molekulární
kyslík a páru může neokysličující atmosféra obsahující páru

obsahovat inertní plyn, přičemž se z praktických důvodů dává dusíku přednost jako inertnímu plynu.

Neokysličující atmosféra obsahující páru nemusí být úplně zbavená molekulárního kyslíku. Avšak je výhodné, aby taková atmosféra byla podstatně bez molekulárního kyslíku. Molekulární kyslík tedy může být přítomný v množství, které není účinné pro další oxidaci vanadu nad žádoucí oxidační stupeň od asi +4.0 do asi +4.5 přesněji nad maximální oxidační stupeň asi +4.5. Molekulární kyslík může obvykle být přítomný v množství, které nepřekročí 0.5% molárních v neokysličující atmosféře obsahující páru.

Odborníkům bude zřejmé, že doba udržování nastavené teploty v atmosféře obsahující molekulární kyslík a páru pro zabezpečení oxidačního stupně od asi +4.0 do asi +4.5 bude záviset v jisté míře na oxidačním stupni vanadu dosaženém během stavu rychlého zahřívání, což opět bude záviset v jisté míře na době, po kterou prekursor katalyzátoru je vystaven atmosféře obsahující molekulární kyslík a páru při daných teplotách stavu rychlého zahřívání. Zpravidla se jedná o dobu od asi 0.25 hodiny až asi 2 hodiny, dává se přednost času od asi 0.5 hodiny až asi 1 hodiny.

Vhodná doba udržování nastavené teploty v neokysličující atmosféře obsahující páru je alespoň 1 hodina, ačkoliv se mohou použít delší doby až 24 hodin nebo delší, dává se přednost době od asi 3 hodin do asi 10 hodin, nejvhodněji době asi 6 hodin.

Aktivní katalyzátory transformované z prekursoru kata-

lyzátoru podle tohoto vynálezu jsou užitečné v rozmanitých reaktorech pro konverzi nearomatických uhlovodíků na malei-nanhydrid. Katalyzátory se mohou použít v reaktoru s pevným ložem ve formě známých tvarů, jako jsou například pelety, tablety a podobně, nebo v reaktoru s fluidním ložem či v re-aktoru s transportním ložem jako drobné částice, s výhodou mající velikost částic menší než asi 300 mikrometrů. Podrob-nosti provozování takových reaktorů jsou odborníkům dobře známé.

Ve výhodném provedení katalyzátory se tvarují do vhod-ných tělísek, které se použijí v trubkovém reaktoru s pevným ložem a výměnou tepla. Podrobnosti provozování takových re-aktorů jsou odborníkům dobře známé, jak už bylo podotknuto. Trubky těchto reaktorů mohou být konstruovány ze železa, nerez oceli, uhlíkové oceli, niklu, skla, jako je Vycor, a podobně a mohou mít různý průměr od asi 0.625 cm do asi 3.81 cm a jejich délka může být od asi 15.34 cm do asi 762 cm. Oxidační reakce je vysoce exothermní a jak je jednou spuštěna, musí se používat teplosměnná kapalina pro odvod tepla z reaktoru, aby se udržela žádaná reakční teplota. Vhodná teplosměnná kapaliny jsou odborníkům dobře známé a jsou to zpravidla materiály, které zůstávají kapalně při provozních teplotách a mají relativně vysokou tepelnou vodi-vost. Příklady užitečných médií zahrnují různé teplosměnné oleje, roztavenou síru, rtuť, roztavené olovo a soli jako dusičnany a dusitany alkalických kovů, solím se dává před-nost pro jejich vysokou teplotu varu. Zvláště výhodné teplos-

měnné medium je eutektická směs dusičnanu draselného, dusičnanu sodného a dusitanu sodného, která má nejen žádoucně vysokou teplotu varu, ale též dostatečně nízkou teplotu tuhnutí, takže zůstává v kapalném stavu i při dlouhých odstávkách reaktoru. Dalším způsobem kontroly teploty je použití reaktoru z kovového bloku, kde kov obklopující reakční zónu účinkuje jako těleso regulující teplotu, nebo pomocí konvenčních výměníků tepla.

Reakce pro konverzi nearomatických uhlovodíků na maleinanhydrid pomocí katalyzátorů transformací prekursoru katalyzátoru v souladu s tímto vynálezem vyžaduje pouze uvést ve styk nearomatické uhlovodíky mající alespoň čtyři uhlíkové atomy v přímém řetězci (nebo cyklické struktuře) smíchané s plynem obsahujícím molekulární kyslík (včetně samotného molekulárního kyslíku), jako je vzduch nebo vzduch obohacený molekulárním kyslíkem s katalyzátorem při zvýšených teplotách. Mimo uhlovodíků a molekulárního kyslíku mohou být přítomny v proudu reaktantů jiné plyny, jako je dusík nebo pára, nebo se do něj mohou přidávat. Typicky se uhlovodík smíchá s plynem obsahujícím molekulární kyslík, s výhodou vzduchem, při koncentraci od asi 1% molárního do asi 10% molárních uhlovodíků a kontaktuje s katalyzátorem při hodinové objemové rychlosti plynu (HORP) nebo jen hodinové rychlosti od asi 100 hod^{-1} do asi 5000 hod^{-1} při teplotě od asi 300°C do asi 600°C , s výhodou od asi 1000 hod^{-1} do asi 3000 při teplotě od asi 325°C do asi 500°C , aby se vyráběl maleinanhydrid.

Odborníkům bude zřejmé, že počáteční výtěžek maleinanhydridu v reakci konverze nearomatických uhlovodíků na maleinanhydrid pomocí katalyzátorů transformovaných z prekurzorů katalyzátoru dosavadními způsoby je obvykle nízký. A v tom případě se mohou takové katalyzátory, jak odborníkům napadne, "kondicionovat" stykem katalyzátorů s nízkými koncentracemi plynu obsahujícího molekulární kyslík a uhlovodík při nízkých hodinových rychlostech po nějakou dobu před zahájením výrobní operace. Avšak na rozdíl od nízkých výtěžků maleinanhydridu obvyčejně dosahovaných pomocí katalyzátorů transformovaných z prekurzorů katalyzátoru dosavadními způsoby, se u katalyzátorů transformovaných z prekurzorů katalyzátoru v souladu s tímto vynálezem nevyskytují takové potíže a z toho plyne, že nevyžadují obvyklé kondicionování, aby se dosáhly žádoucí výtěžky maleinanhydridu. To znamená, že katalyzátory vykazují bezprostřední aktivitu (a selektivitu) dostačující k zajištění výtečných výtěžků maleinanhydridu bez nutnosti podrobení se kondicionovačnickému kroku, obvykle nezbytnému u katalyzátorů transformovaných z prekurzorů katalyzátoru dosavadními způsoby.

Při reakci konverze nearomatických uhlovodíků na maleinanhydrid není tlak kritický. Reakci lze provádět jak za atmosférického tlaku, tak při tlaku vyšším i nižším. Obvyčejně se bude dávat přednost provozování reakce za atmosférického tlaku nebo tlaku jemu blízkém. Typicky se mohou použít tlaky od asi $1.013 \cdot 10$ kilopascalů do asi $3.45 \cdot 10$ kPa, s výhodou od asi $1.24 \cdot 10$ kPa do asi $2.068 \cdot 10$ kPa.

Maleinanhydrid vyrobený pomocí katalyzátorů transformovaných z prekursorů katalyzátoru v souladu s tímto vynálezem se může izolovat jakýmkoliv známými prostředky. Například se maleinanhydrid může izolovat přímou kondenzací nebo absorbcí ve vhodném mediu s následnou separací a čistěním maleinanhydridu.

Aby se srovnala účinnost katalyzátorů transformovaných z prekursorů katalyzátoru v souladu s tímto vynálezem s katalyzátory transformovanými z prekursorů katalyzátoru dosavadními způsoby mimo rozsah tohoto vynálezu v termínech aktivity, jak je určena reakční teplotou (teplota lázně) a maximálním výtěžkem maleinanhydridu, stanoví se reakční teplota a maximální výtěžek maleinanhydridu za standardních podmínek. Ačkoliv lze použít jakýkoliv soubor standardních podmínek k stanovení hodnot reakční teploty a maximálního výtěžku, hodnoty zde udávané byly stanoveny, pokud není uvedeno jinak, při koncentraci uhlovodíku (n-butan) v syntetickém vzduchu (21% molárních kyslíku/ 79% molárních helia) 2.4 +/- 0.2% molárních a 1500 hod^{-1} HORP a nastavení konverze uhlovodíku na hodnotu typicky od asi 70% molárních do asi 90% molárních zpravidla 85 +/- 2% molárních, dostatečnou k zajištění co nejvyššího možného výtěžku maleinanhydridu. I když hodnoty reakční teploty a maximálního výtěžku zde udávané byly stanoveny za standardních podmínek, samo sebou se rozumí, že lze použít jiné podmínky, pokud je to žádoucí. Avšak reakční teploty a maximální reakční výtěžek stanovené za jiných podmínek než je koncentrace 2.4 +/- 0.2% molárních

uhlovodíku (n-butan) v syntetickém vzduchu a 1500 hod^{-1} HOPR při nastavení konverze uhlovodíku na hodnotu dostatečnou k zajištění co nejvyššího možného výtěžku maleinanhydridu za jiných podmínek se obvykle budou lišit od těch, které byly stanoveny za standardních podmínek zde použitých. Výsledkem toho je, že přímé srovnání reakční teploty a maximálního výtěžku pro různé katalyzátory lze provádět pouze když takové hodnoty se stanoví za stejných standardních podmínek.

Na maleinanhydrid lze konvertovat katalyzátory transformovanými z prekursoru katalyzátoru podle tohoto vynálezu celou řadu nearomatických uhlovodíků majících čtyři až deset atomů uhlíku. Je pouze nutné, aby uhlovodík obsahoval alespoň čtyři uhlíkové atomy v přímém řetězci nebo cyklické struktuře. Jako příklad nasyceného uhlovodíku je vyhovující n-butan, ale isobutan (2-methylpropan) je nevyhovující pro konverzi na maleinanhydrid, ačkoliv jeho přítomnost není škodlivá. Mimo n-butanu jiné vyhovující uhlovodíky zahrnují pentany, hexany, heptany, oktany, nonany, dekaný a jejich směsi spolu s n-butanem nebo bez něj, pokud uhlovodíkový řetězec obsahující alespoň čtyři uhlíkové atomy v přímém řetězci se vyskytuje v molekule nasyceného uhlovodíku.

Nenasycené uhlovodíky jsou rovněž vhodné pro konverzi na maleinanhydrid pomocí tvarovaných oxidačních katalytických struktur podle tohoto vynálezu. Vhodné nenasycené uhlovodíky zahrnují buteny (1-buten a 2-buten), 1,3butadien, penteny, hexeny, hepteny, okteny, noneny, dekeny a jejich směsi spolu s buteny nebo bez nich, opět pokud žádaný uhlo-

vodíkový řetězec obsahující alespoň čtyři uhlíkové atomy v přímém řetězci se vyskytuje v molekule.

Cyklické sloučeniny, jako jsou cyklopentany a cyklo-penteny jsou rovněž vyhovující nástřikové materiály pro konverzi na maleinanhydrid pomocí tvarovaných oxidačních katalytických struktur podle tohoto vynálezu.

Ze shora jmenovaných surovin je preferovaným nasyceným uhlovodíkem n-butan a buteny jsou preferovanými nenasyčenými uhlovodíky, přičemž se nejvíc ze všech surovin preferuje n-butan.

Budiž poznamenáno, že shora jmenované suroviny nemusí být nutně čisté látky, ale mohou to být technické uhlovodíky.

Hlavním produktem oxidace shora jmenovaných vyhovujících surovin je maleinanhydrid, ačkoliv mohou vznikat též malá množství citrakonového anhydridu, pokud je surovinou uhlovodík mající víc než čtyři atomy uhlíku.

Následující specifické příklady osvětlující podrobně nejlepší nyní známý způsob provedení tohoto vynálezu, aby usnadnilo jasné pochopení vynálezu. Rozumí se však, že tyto podrobné rozpisy aplikace tohoto vynálezu, ačkoliv ukazují preferovaná provedení, jsou uvedeny jen jako ilustrace a nemají považovat za omezující tento vynález, protože různé změny a modifikace v rozsahu ducha tohoto vynálezu budou odborníkům zřejmé z tohoto podrobného popisu.

Příklady

Příklad 1

Část A

Tato část A osvětluje preferovaný způsob přípravy materiálu prekursoru katalyzátoru.

12 litrová láhev s kulatým dnem, vybavená lopatkovým míchadlem, teploměrem, vyhřívacím pláštěm a zpětným chladičem se naplnila isobutylalkoholem (9000 ml), kyselinou šťavelovou (378.3 g, 4.20 molů) a V_2O_5 (848.4 g, 4.66 molů). K této míchané směsi se přidala kyselina fosforečná (105.7 % H_3PO_4 , 997.6 g, 10.76 molů). Vzniklá směs se refluxovala asi 16 hodin, až vznikla jasně modrá směs. Asi jedna čtvrtina obsahu isobutylalkoholu (2.2 l) se z této směsi odpařila během 1 hodiny, zbytek v reaktoru ochladil a polovina zbylého isobutylalkoholu se dekantovala. Vzniklá koncentrovaná suspenze se kvantitativně přenesla na plochou porcelánovou mísu a sušila v dusíku při teplotě mezi 110°C a 150°C po dobu 24 hodin. Vysušený materiál se pak zahříval na vzduchu při 250°C až 260°C asi 5 hodin, aby se získal šedočerný prášek prekursoru katalyzátoru.

Prášek prekursoru katalyzátoru se smíchal s grafitem, aby jej obsahoval přibližně čtyři (4) % hmotnostní a pomocí rotačního tabletovacího stroje Stokes 512, vybaveného potřebnými matricemi a razidly se zformoval do žádaných katalytických tělísek, 3.97 mm válce mající tři ekvidistantně umístěné drážky, vyražené v jejich podélném povrchu (61% geometrického objemu odpovídajícího pevného válce), 3.97 mm trojhrany. Lisovací tlak byl nastaven tak, aby vznikala tělíska s průměrnou (stranovou) pevností k drcení od 13.3 N do

89 N. Tvarované prekurzory katalyzátoru se transformovaly na aktivní katalyzátory za různých podmínek, jak je popsáno v částech B-D a shrnuto v Tabulce 1.

Část B

Tato část B osvětluje účinek různých programovaných rychlostí zahřívání, jak v rozsahu tohoto vynálezu, tak mimo něj, a přítomnosti páry v stavu rychlého zahřívání způsobu podle tohoto vynálezu.

Tělíška prekurzoru katalyzátoru z části A se umístila na podnos 30.48 cm*30.48 cm*2.54cm ze síta z nerezové oceli majícího asi 40% volné plochy nerezové oceli a dala do skříňové pece. Teplota se pak zvyšovala ve stavu počátečního zahřívání z teploty místnosti (přibližně 25°C) na 275°C na vzduchu bez kontroly rychlosti zahřívání. Teplota se pak zvyšovala podle stavu rychlého zahřívání na 425°C kontrolovanou rychlostí v atmosféře buď 50% molárních vzduchu a 50% molárních páry, nebo 100% molárních vzduchu. Teplota se udržovala při 425°C ve stavu udržování/ dokončování nejprve po dobu jedné hodiny v atmosféře stavu rychlého zahřívání a pak v atmosféře 50% molárních dusíku a 50% molárních páry a pak dalších pět hodin. Parametry jsou shrnuty a tabelovány v Tabulce 1. Výkonnost takto připravených tvarovaných katalytických struktur se zkoušela, jak je popsáno v níže uvedeném příkladu 4.

Část C

Tato část C osvětluje účinek různých atmosfér ve stavu rychlého zahřívání a ve stavu udržování/ dokončování při

způsobu podle tohoto vynálezu na transformaci prekursoru katalyzátoru na aktivní katalyzátor.

Tělíska prekursoru katalyzátoru z části A se umístila na podnos 30.48 cm*30.48 cm*2.54cm ze síta z nerezové oceli majícího asi 40% volné plochy nerezové oceli a dala do skříňové pece. Tělíska se pak zahřívala ve stavu počátečního zahřívání z teploty místnosti (přibližně 25°C) na 275°C na vzduchu bez kontroly rychlosti zahřívání. Teplota se pak zvyšovala podle stavu rychlého zahřívání na 425°C kontrolovanou rychlostí 4°C/min. v různých atmosférách. Teplota se udržovala při 425°C ve stavu udržování/ dokončování nejprve po dobu od asi 0.5 hodiny do jedné hodiny v atmosféře stavu rychlého zahřívání a pak v různých atmosférách bez kyslíku obsahujících páru dalších šest hodin. Parametry jsou shrnuty a tabelovány v Tabulce 1. Výkonnost takto připravených tvarovaných katalytických struktur se zkoušela, jak je popsáno v níže uvedeném příkladu 4.

Část D

Tato část D osvětluje účinek teploty ve stavu udržování/ dokončování při způsobu podle tohoto vynálezu na transformaci prekursoru katalyzátoru na aktivní katalyzátor.

Tělíska prekursoru katalyzátoru z části A se umístila na podnos 30.48 cm*30.48 cm*2.54cm ze síta z nerezové oceli majícího asi 40% volné plochy nerezové oceli a dala do skříňové pece. Tělíska se pak zahřívala ve stavu počátečního zahřívání z teploty místnosti (přibližně 25°C) na 275°C na vzduchu bez kontroly rychlosti zahřívání. Teplota se pak

zvyšovala podle stavu rychlého zahřívání buď na 383°C nebo na 425°C kontrolovanou rychlostí 4°C/min. v atmosféře 50% molárních vzduchu a 50% molárních páry. Teplota se udržovala na teplotě stavu rychlého zahřívání (buď 383°C nebo 425°C) ve stavu udržování/ dokončování nejprve po dobu od asi 0.5 hodiny do jedné hodiny v atmosféře stavu rychlého zahřívání a pak v atmosféře 50% molárních vzduchu a 50% molárních páry dalších šest hodin. Parametry jsou shrnuty a tabelovány v Tabulce 1. Výkonnost takto připravených tvarovaných katalytických struktur se zkoušela, jak je popsáno v níže uvedeném příkladu 4.

Příklad 2

Část A

Tato část A osvětluje preferovaný způsob přípravy materiálu prekursoru vanadium/ fosforoxidového katalyzátoru, který má různou krystalickou morfologii v souladu se způsobem popsaným například v příkladech 1-7 US patentu 4,333,853.

12 litrová láhev s kulatým dnem, vybavená jak bylo popsáno v příkladě 1, část A se naplnila isobutylalkoholem (7340 ml) a V_2O_5 (513.5 g, 2.82 molů). Zahájilo se míchaní a přidal se roztok kyseliny fosforečné (100% H_3PO_4 , 663.97 g, 6.78 molů) v 1129 ml isobutylalkoholu. Vzniklá směs se refluxovala asi 16 hodin, až vznikla lehce modrá směs. Směs se ochladila a sraženina se zfiltrovala a sušila v dusíku při běžné teplotě ve vakuu. Vysušená sraženina se pak promyla asi 1200 ml isobutylalkoholu. Následovalo sušení při 145

°C po asi 2.5 hodiny, aby se získal suchý prášek.

Část B

Tato část B osvětluje transformaci prekursoru katalyzátoru na aktivní katalyzátor podle dosavadního způsobu popsaného v US patentu 4,333,853 s následujícím zformováním do žádaných katalytických tělísek.

Suchý prášek z části A se kalcinoval na vzduchu při teplotě od asi 400°C 1 hodinu. Prášek prekursoru katalyzátoru se smíchal s kyselinou stearovou, aby jí obsahoval přibližně čtyři (4) % hmotnostní a pomocí rotačního tabletovacího stroje Stokes 512, vybaveného potřebnými matricemi a razídky se zformoval do žádaných katalytických tělísek 3.97 mm trojhranů. Lisovací tlak byl nastaven tak, aby vznikala tělíška s průměrnou (stranovou) pevností k drcení od 13.3 N do 89 N. Výkonnost takto tvarovaných katalytických struktur se zkoušela, jak je popsáno v níže uvedeném příkladu 4.

Část C

Tato část C osvětluje transformaci prekursoru katalyzátoru podle dosavadního způsobu (US patent 4,333,853) na aktivní katalyzátor v souladu se způsobem podle tohoto vynálezu.

Suchý prášek z části A se dále sušil při 260°C v dusíku po 1 hodinu. Následovala postupná náhrada/ ředění dusíkové atmosféry přidávaným kyslíkem ve stále větších množstvích, až se dosáhlo složení vzduchu (21% molárních kyslíku/ 79% molárních dusíku). V tomto bodě se teplota se udržovala 1 hodinu, aby se získal šedočerný prášek prekursoru katalyzá-

toru.

Prášek prekursoru katalyzátoru se smíchal s grafitem, aby jej obsahoval přibližně čtyři (4) % hmotnostní a pomocí rotačního tabletovacího stroje Stokes 512, vybaveného potřebnými matricemi a razidly se zformoval do žádaných katalytických tělísek, 3.97 mm trojhranů. Lisovací tlak byl nastaven tak, aby vznikala tělíška s průměrnou (stranovou) pevností k drcení od 13.3 N do 89 N. Tělíška prekursoru katalyzátoru se umístila na podnos 30.48 cm*30.48 cm*2.54cm ze síta z nerezové oceli majícího asi 40% volné plochy nerezové oceli a dala do skříňové pece. Teplota se pak zvyšovala ve stavu počátečního zahřívání z teploty místnosti (přibližně 25°C) na 275°C na vzduchu bez kontroly rychlosti zahřívání. Teplota se pak zvyšovala podle stavu rychlého zahřívání na 425°C kontrolovanou rychlostí v atmosféře 25% molárních vzduchu, 50% molárních páry a 25% molárních dusíku. Teplota se udržovala při 425°C ve stavu udržování/ dokončování nejprve po dobu jedné hodiny v atmosféře stavu rychlého zahřívání a pak v atmosféře 50% molárních dusíku a 50% molárních páry a pak dalších šest hodin. Parametry jsou shrnuty a tabulovány v Tabulce 1. Výkonnost takto připravených tvarovaných katalytických struktur se zkoušela, jak je popsáno v níže uvedeném příkladu 4.

Příklad 3

Část A

Tato část A osvětluje způsob přípravy prekursoru vanadium/ fosforoxidového katalyzátoru promotorovaného žele-

zem a lithiem v souladu se způsobem popsaným v příkladu 1 US patentu 4,632,915 s s následujícím zformováním do žádaných katalytických tělísek.

12 litrová láhev s kulatým dnem, vybavená jak bylo popsáno v příkladě 1, část A, byla dále vybavena vodou chlazenou Dean Stark jímkou a přívodem plynu s hrubou fritou se naplnila isobutylalkoholem (830 ml). Zahájilo se míchaní a isobutylalkohol se ochladil na teplotu od asi 10°C do asi 15°C. K ochlazenému isobutylalkoholu se přidal roztok kyseliny fosforečné (85.5% H_3PO_4 , 901.8 g, 7.87 molů) a P_2O_5 (343.4 g, 2.42 molů) udržovaná na pokojové teplotě. Výsledný roztok se ochladil na teplotu od asi 5°C do asi 10°C. K tomuto ochlazenému se přidal V_2O_5 (963.0 g, 5.29 molů), LiCl (1.35 g, 0.032 molů), železný prášek (0.96 g, 0.017 molů) a další 1 l isobutylalkoholu. K míchané směsi se přidával plynný bezvodý chlorovodík (HCl, 2037.0 g, 55.81 molů) přívodem plynu během 4.67 hodiny, přičemž se teplota udržovala mezi 40°C a 50°C. . Roztok se zahřál k refluxu a refluxoval asi 2 hodiny. Pak se oddestilovalo 5.4 l destilátu za atmosférického tlaku během 5 hodin, s následujícím dodatečným refluxováním po 1.38 hodiny. Pak se ještě oddestilovalo 1.5 l destilátu tlaku během 2.36 hodiny. Směs se ochladila a kvantitativně přenesla na plochou mísu a sušila ve skříňové sušárně při 150°C asi 5.5 hodiny. . Vysušený materiál se přenesl do jiné sušárny a zahříval v dusíku na teplotu mezi 250°C až 260°C asi po 3 hodiny. Pak se atmosféra dusíku postupně zaměnila za vzduch a zahřívalo se další 3 hodiny, aby

se získal šedočerný prášek prekursoru katalyzátoru.

Prášek prekursoru katalyzátoru se formoval do kuliček v peletizačním zařízení s 50.8 cm rotující pánví a vodním postřikem. Kuličky se sušily na vzduchu při 165 °C v sušárně s nekonečným pásovým sítem. Doba pobytu v sušárně s nekonečným pásovým sítem byla asi 0.083 hodiny (5 minut). Vzniklé sušené kuličky se prosévaly, aby se získaly kuličky s průměrem od asi 4.0mm do asi 8.0 mm.

Část B

Tato část B osvětluje transformaci prekursoru katalyzátoru zformovaného do žádaných tělísek podle dosavadního způsobu na aktivní katalyzátor v souladu se dosavadním způsobem podle US patentu 4,632,915.

Takto připravené zformované struktury prekursoru katalyzátoru se aktivovaly podle aktivačního způsobu popsaného v US patentu 4,632,915, pouze struktury (12.0 g) se umístily do trubkového reaktoru s pevným ložem z nerezové oceli s 1.092 cm vnitřním průměrem trubek a 30.48 cm délkou. Po aktivaci se zformované struktury katalyzátoru kondicionovaly zahříváním reaktoru rychlostí 1°C za hodinu na 400°C (280°C v suchém vzduchu), přičemž od asi 280°C procházel nad zformovanými strukturami katalyzátoru proud vzduchu obsahující 0.6 % molekulárních n-butanu. Když teplota dosáhla 400°C zformované struktury katalyzátoru zrály v proudu vzduchu obsahujícího n-butan přibližně po 24 hodin. Výkonnost takto aktivovaných a kondicionovaných zformovaných struktur katalyzátoru se zkoušela se zkoušela, jak je popsáno v níže uve-

deném příkladu 4 s tou výjimkou, že reakce se prováděla s 1.5 % molekulárních n-butanu, 1150 hod^{-1} HOPR a při konverzi n-butanu 88 % molekulárních.

Část C

Tato část C osvětluje transformaci prekursoru katalyzátoru zformovaného do žádaných tělísek podle dosavadního způsobu podle US patentu 4,632,915 na aktivní katalyzátor v souladu se transformačním způsobem modelovaným podle tohoto vynálezu, avšak mimo jeho rozsah.

Tělíska prekursoru katalyzátoru, připravená jak je popsáno v části A shora, avšak s poměrem P/V 1.15, se umístila na podnos 30.48 cm*30.48 cm*2.54cm ze síta z nerezové oceli majícího asi 40% volné plochy nerezové oceli a dala do skříňové pece. Tělíska se pak zahřívala ve stavu počátečního zahřívání z teploty místnosti (přibližně 25°C) na 250°C na vzduchu bez kontroly rychlosti zahřívání. Teplota se pak zvyšovala podle stavu rychlého zahřívání na 425°C kontrolovanou rychlostí 25°C/min. v atmosféře 100% molárních vzduchu. Teplota se udržovala na 425°C ve stavu udržování/dokončování, nejprve po dobu asi 1.4 hodiny v atmosféře stavu rychlého zahřívání a pak v atmosféře 50% molárních dusíku a 50% molárních páry dalších šest hodin. Parametry jsou shrnuty a tabelovány v Tabulce 1. Výkonnost takto připravených tvarovaných katalytických struktur se zkoušela, jak je popsáno v níže uvedeném příkladu 4 s tou výjimkou, že reakce se prováděla s 1.5 % molekulárních n-butanu, 1150 hod^{-1} HOPR a při konverzi n-butanu 88 % molekulárních.

Část D

Tato část D osvětluje transformaci prekursoru katalyzátoru podle dosavadního způsobu (US patent 4,632,915) na aktivní katalyzátor v souladu se způsobem podle tohoto vynálezu.

Tělíska prekursoru katalyzátoru, připravená jak je popsáno v části A shora, avšak s poměrem P/V 1.15, se umístila na podnos 30.48 cm*30.48 cm*2.54cm ze síta z nerezové oceli majícího asi 40% volné plochy nerezové oceli a dala do skříňové pece. Tělíska se pak zahřívala ve stavu počátečního zahřívání z teploty místnosti (přibližně 25°C) na 275°C na vzduchu bez kontroly rychlosti zahřívání. Teplota se pak zvyšovala podle stavu rychlého zahřívání na 425°C kontrolovanou rychlostí 4°C/min. v atmosféře 75% molárních vzduchu a 25% molárních páry. Teplota se udržovala na 425°C ve stavu udržování/ dokončování, nejprve po dobu 1 hodiny v atmosféře stavu rychlého zahřívání a pak v atmosféře 50% molárních dusíku a 50% molárních páry dalších šest hodin. Parametry jsou shrnuty a tabelovány v Tabulce 1. Výkonnost takto připravených tvarovaných katalytických struktur se zkoušela, jak je popsáno v níže uvedeném příkladu 4 s tou výjimkou, že reakce se prováděla s 1.5 % molekulárních n-butanu, 1150 hod^{-1} HORP a při konverzi n-butanu 88 % molárních.

Tabulka 1

Stav počátečního zahřívání: Teplota 275°C

s výjimkou 2-B, 3-B, 3-C a 3-D

Atmosféra 100% molárních vzduchu

s výjimkou 2-B, 3-B, 3-C a 3-D

Poznámky:

¹ Srovnávací

² Kalcinovalo se na vzduchu při teplotě od asi 400°C po dobu 1 hodiny jak je popsáno v US patentu 4,333,853.

³ Transformace v souladu s aktivačního a kondicionálního způsobu podle popsaného v US patentu 4,632,915.

⁴ Transformace v souladu se způsobem modelovaným podle tohoto vynálezu, avšak mimo jeho rozsah, bez přítomnosti páry v atmosféře stavu rychlého zahřívání a s kontrolovanou rychlostí zahřívání 25°C/min.

Stav rychlého zahřívání

Teplota 275°C s výjimkou 2-B, 3-B, 3-C a 3-D

Složení atmosféry		Rychlost zahřívání
% molárních		°C/min.
1-B-1 ¹	50 vzduch/ 50 pára	1
1-B-1-a ¹	100 vzduch	1
1-B-2	50 vzduch/ 50 pára	2
1-B-2-a ¹	100 vzduch	2

1-B-3	50 vzduch/ 50 pára	4
1-B-3-a ¹	100 vzduch	4
1-B-4	50 vzduch/ 50 pára	8
1-B-5	50 vzduch/ 50 pára	12
1-B-6 ¹	50 vzduch/ 50 pára	25
1-B-6-a ¹	100 vzduch	25
1-C-1 ¹	75 vzduch/ 25 dusík	4
1-C-2	25 vzduch/ 75 pára	4
1-C-3	25 vzduch/ 25 pára /25 dusík	4
1-C-4	50 vzduch/ 25 pára /50 dusík	4
1-C-5	75 vzduch/ 25 pára	4
1-D-1	50 vzduch/ 50 pára	4
1-D-2	50 vzduch/ 50 pára	4
2-B ^{1,2}	---	-
2-C	25 vzduch/ 50 pára /25 dusík	4
3-B ^{1,3}	---	-
3-C ^{1,4}	---	-
3-D	---	-

Tabulka 1 (Pokračování)

Stav udržování/ dokončování

Složení atmosféry: V=vzduch, P=pára, D=dusík

Teplota Složení atmosféry % molárních Doba hodin

	°C	Počáteční	Konečná	Poč.	Kon.
1-B-1 ¹	425	50V/50P	50V/50D	1	6
1-B-1-a ¹	425	100V	50V/50D	1	6
1-B-2	425	50V/50P	50V/50D	1	6
1-B-2-a ¹	425	100V	50V/50D	1	6
1-B-3	425	50V/50P	50V/50D	1	6
1-B-3-a ¹	425	100V	50V/50D	1	6
1-B-4	425	50V/50P	50V/50D	1	6
1-B-5	425	50V/50P	50V/50D	1	6
1-B-6 ¹	425	50V/50P	50V/50D	1	6
1-B-6-a ¹	425	100V	50V/50D	1	6
1-C-1 ¹	425	75P/25D	75V/25D	0.5-1	6
1-C-2	425	25V/75P	75V/25D	0.5-1	6
1-C-3	425	25V/25P/50D	50V/50D	0.5-1	6
1-C-4	425	50V/25P/25D	50V/50D	0.5-1	6
1-C-5	425	75V/25P	25V/75D	0.5-1	6
1-D-1	383	50V/50P	50V/50D	0.5-1	6
1-D-2	400	50V/50P	50V/50D	0.5-1	6
2-B ^{1,2}	---	---	---	---	---
2-C	425	25V/50P/25D	50V/50D	1	6
3-B ^{1,2}	---	---	---	---	---

3-C ^{1.4}	425	100V	50V/50D	1.4	6
3-D	425	75V/25P	50V/50D	1	6

Příklad 4

Účinnost každého katalyzátoru se stanovila při soubor standardních podmínek: koncentrace n-butanu v syntetickém vzduchu (21% molárních kyslíku/ 79% molárních helia) 2.4 +/- 0.2% molárních, vstupná tlak 10.34 kPa a 1500 hod^{-1} HORP. Daný katalyzátor (12.0 g) se umístil do trubkového reaktoru s 1.092 cm vnitřním průměrem trubek a 30.48 cm délkou, aby se vytvořilo lože katalyzátoru přibližně 15.24 cm dlouhé. Katalyzátor se provozoval po dobu od asi 20 hodin do asi 100 hodin, pokud není uvedeno jinak za standardních podmínek testu výkonnosti, dříve než se stanovila reakční teplota (teplota lázně) a reakční výtěžek. Reakční teplota a maximální výtěžek se stanovily pro každý katalyzátor tehdy, když se katalyzátor provozoval při konverzi n-butanu 88 +/- 2% molárních. Parametry a výsledky jsou tabelovány v Tabulce 2.

TABULKA 2

	Katalyzátor	n-butan % molární	HORP, hod -1	teplota lázně, °C	konverze % molární	selektivita % molární	výtěžek % molární
5	1-b-1 ¹	2.4	1500	436	85	64	54
	1-B-1-a ¹	2.4	1500	445	85	58	49
	1-B-2	2.4	1500	421	85	65	55
	1-B-2-a ¹	2.4	1500	440	85	64	54
	1-B-3	2.4	1500	400	85	68	58
	1-B-3-a ¹	2.4	1500	424	85	66	56
10	1-B-4	2.4	1500	415	85	67	57
	1-B-5	2.4	1500	416	85	64	54
	1-B-6	2.4	1500	415	85	65	55
	1-B-6-a ¹	2.4	1500	428	85	65	55
	1-C-1 ¹	2.4	1500	426	85	62	53
	1-C-2	2.4	1500	406	85	69	59
15	1-C-3	2.4	1500	406	85	68	58
	1-C-4	2.4	1500	413	85	68	58
	1-C-5	2.4	1500	404	85	67	57
	1-D-1	2.4	1500	419	85	69	59
	1-D-2	2.4	1500	408	85	68	58
	2-B ¹	2.4	1500	419	85	65	55
20	2-C	2.4	1500	420	85	68	58
	3-B ¹	1.5	1150	421	88	60	53
	3-C ¹	1.5	1150	428	88	66	58
	3-D	1.5	1150	398	88	68	60

1 srovnávací

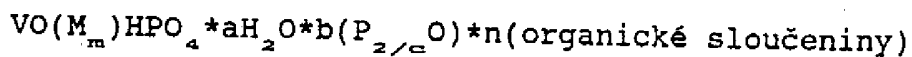
Srovnání reakčních teplot pozorovaných u různých katalytických materiálů (srovnej katalyzátory 1-B-2, 1-B-3, 1-B-4, 1-B-5 a 1-B-6, nižší teplota lázně, s 1-B-1, 1-B-1-a, 1-B-2-a, 1-B-3-a a 1-B-6-a, vyšší teplota lázně, 1-C-2, 1-C-3, 1-C-4, 1-C-5, nižší teplota lázně, s 1-C-1, vyšší teplota lázně, 3-D, nižší teplota lázně, s 3-B a 3-C, vyšší teplota lázně, a 2-C s 2-B, ekvivalentní teploty lázně, jasně demonstrují výhody katalyzátorů transformovaných z prekursoru katalyzátoru v souladu se způsobem podle tohoto vynálezu nad katalyzátory transformovanými z prekursoru katalyzátoru v souladu s konvenčními způsoby. Podobné porovnání výtěžku % molárních maleinanhydridu (srovnej katalyzátory 1-B-2, 1-B-3, 1-B-4, 1-B-5 a 1-B-6, vyšší výtěžky, s 1-B-1, 1-B-1-a, 1-B-2-a, 1-B-3-a a 1-B-6-a, nižší výtěžky, 1-C-2, 1-C-3, 1-C-4 a 1-C-5, vyšší výtěžky, s 1-C-1, nižší výtěžek, 2-C, vyšší výtěžek, s 2-B, nižší výtěžek, a 3-D, vyšší výtěžek, s 3-B a 3-C, nižší výtěžky, demonstruje nadřazenou výkonnost katalyzátorů transformovaných z prekursoru katalyzátoru v souladu se způsobem podle tohoto vynálezu nad katalyzátory transformovanými z prekursoru katalyzátoru v souladu s konvenčními způsoby. Výsledkem je, že kombinované výhody vyššího výtěžku reakce při ekvivalentní nebo nižší reakční teplotě zajišťují významné ekonomické výhody.

Je tedy zřejmé, že v souladu s tímto vynálezem se získal způsob pro transformaci prekursorů katalyzátorů na aktivní katalyzátory, který zcela vyhovuje shora vytyčeným cílům a přednostem. I když vynález byl popsán s ohledem na

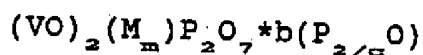
různé specifické příklady a jejich provedení, rozumí se, že vynález není na ně omezen a mnohé alternativy, modifikace a varianty budou odborníkům zřejmé ve světle tohoto podrobného popisu. Zamýšlí se tedy podle toho zahrnout všechny takové alternativy, modifikace a varianty jako spadající do rozsahu ducha a širokého předmětu tohoto vynálezu.

P A T E N T O V Ě N Á R O K Y

1. Způsob transformace prekursoru katalyzátoru představovaného vzorcem



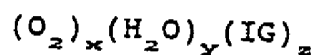
kde M je alespoň jeden promotorový prvek vybraný ze skupiny tvořené prvky ze skupin IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA, VB, VIA, VIB a VIIIA periodické tabulky prvků a jejich směsí, m je číslo od 0 (nula) do asi 0.2, a je číslo alespoň 0.5, b je číslo volené tak, aby se zajistil poměr atomů P/V od asi 1.0 do asi 1.3, c je číslo představující oxidační stupeň fosforu a má hodnotu 5 a n je číslo volené tak, aby představovalo hmotnostní % zabudované organické složky, na aktivní katalyzátor představovaný vzorcem



kde M, m, b a c byly definovány shora, vyznačený tím, že zahrnuje:

(a) zahřívání prekursoru katalyzátoru v atmosféře vybrané ze skupiny tvořené vzduchem, parou a inertním plynem nebo jejich směsí na teploty nepřesahující 300°C,

(b) udržování prekursoru katalyzátoru na teplotě kroku (a) a zajištění atmosféry obsahující molekulární kyslík, páru a případně inertní plyn, kterážto atmosféra je představovaná vzorcem



kde IG je inertní plyn a x, y, a z představují příslušná molární procenta složek O_2 , H_2O a IG v atmosféře obsahující

molekulární kyslík a páru, x má hodnotu větší než nula (0) % molární, ale menší než 100 % molárních, y má hodnotu větší než nula (0) % molární, ale menší než 100 % molárních a z má hodnotu představující zbytek v atmosféře obsahující molekulární kyslík a páru,

(c) zvyšování teploty programovanou rychlostí od asi 2°C za minutu do asi 12°C za minutu na hodnotu účinnou pro odstranění hydratační vody z prekursoru katalyzátoru,

(d) nastavení teploty z kroku (c) na hodnotu větší než asi 350°C, ale menší než asi 550°C a udržování nastavené teploty v atmosféře obsahující molekulární kyslík a páru po dobu zabezpečující oxidační stupeň vanadu od asi +4.0 do asi +4.5 a

(e) udržování nastavené teploty v neokysličující atmosféře obsahující páru po dobu zabezpečující ukončení transformace prekursoru katalyzátoru na aktivní katalyzátor.

2. Způsob podle nároku 1, vyznačený tím, že a je číslo asi 0.5, b je číslo volené tak, aby se zajistil poměr atomů P/V od asi 1.05 do asi 1.15, a n je číslo až asi 40.

3. Způsob podle nároku 2 vyznačený tím, že n je číslo od asi 2 do asi 25.

4. Způsob podle nároku 1 vyznačený tím, že atmosféra kroku (a) je vzduch.

5. Způsob podle nároku 1 vyznačený tím, že prekursor katalyzátoru se zahřívá v kroku (a) na teplotu od asi 200°C do asi 300°C.

6. Způsob podle nároku 5 vyznačený tím, že teplota je

od asi 250°C do asi 275°C.

7. Způsob podle nároku 1 vyznačený tím, že atmosféra zajištěná v kroku (b) má takové složení, kde x je asi 5 % molárních až asi 15 % molárních, je asi 25 % molárních až asi 75 % molárních a z je nula (0) % molární až asi 70 % molárních

s tou podmínkou, že součet ($x + y + z$) je 100.

8. Způsob podle nároku 7 vyznačený tím, že molekulární kyslík je zajištěn jako vzduch.

9. Způsob podle nároku 7 vyznačený tím, že inertní plyn je vybrán ze skupiny tvořené dusíkem, heliem, argonem a jejich směsí.

10. Způsob podle nároku 9 vyznačený tím, že inertní plyn je dusík.

11. Způsob podle nároku 1 vyznačený tím, že teplota v kroku (c) se zvyšuje na hodnotu od asi 350°C do asi 550°C.

12. Způsob podle nároku 11 vyznačený tím, že teplota se zvyšuje na hodnotu od asi 375°C do asi 425°C.

13. Způsob podle nároku 1 vyznačený tím, že teplota se zvyšuje programovanou rychlostí od asi 4°C za minutu do asi 8°C za minutu.

14. Způsob podle nároku 1 vyznačený tím, že teplota se nastaví na hodnotu od asi 375°C do asi 450°C.

15. Způsob podle nároku 14 vyznačený tím, že teplota se nastaví na hodnotu od asi 400°C do asi 450°C.

16. Způsob podle nároku 1 vyznačený tím, že atmosféra zajištěná v kroku (d) má takové složení, kde x je asi 5 %

molárních až asi 15 % molárních, y je asi 25 % molárních až asi 75 % molárních a z je nula (0) % molární až asi 70 % molárních s tou podmínkou, že součet ($x + y + z$) je 100.

17. Způsob podle nároku 16 vyznačený tím, že molekulární kyslík je zajištěn jako vzduch.

18. Způsob podle nároku 16 vyznačený tím, že inertní plyn je vybrán ze skupiny tvořené dusíkem, heliem, argonem a jejich směsí.

19. Způsob podle nároku 18 vyznačený tím, že inertní plyn je dusík.

20. Způsob podle nároku 1 vyznačený tím, že teplota v kroku (d) se udržuje po dobu od asi 0.25 hodiny až asi 2 hodin.

21. Způsob podle nároku 20 vyznačený tím, že tato doba je od asi 0.5 hodiny až asi 1 hodiny.

22. Způsob podle nároku 1 vyznačený tím, že neokysličující atmosféra obsahující páru zajištěná v kroku (e) obsahuje od asi 25 % molárních do asi 75 % molárních páry a od asi 25 % molárních do asi 75 % molárních inertního plynu.

23. Způsob podle nároku 22 vyznačený tím, že inertní plyn je vybrán ze skupiny tvořené dusíkem, heliem, argonem a jejich směsí.

24. Způsob podle nároku 23 vyznačený tím, že inertní plyn je dusík.

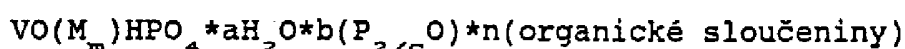
25. Způsob podle nároku 25 vyznačený tím, že neokysličující atmosféra obsahující páru dále obsahuje molekulární kyslík v množství nepřesahujícím asi 0.5 % molárních.

26. Způsob podle nároku 1 vyznačený tím, že teplota v kroku (e) se udržuje po dobu od asi 1 hodiny do asi 24 hodin nebo déle.

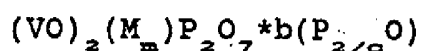
27. Způsob podle nároku 26 vyznačený tím, že tato doba je od asi 3 hodin do asi 10 hodin.

28. Způsob podle nároku 27 vyznačený tím, že tato doba je asi 6 hodin.

29. Způsob transformace prekursoru katalyzátoru představovaného vzorcem



kde M je alespoň jeden promotorový prvek vybraný ze skupiny tvořené prvky ze skupin IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA, VB, VIA, VIB a VIIIA periodické tabulky prvků a jejich směsí, m je číslo od 0.0001 do asi 0.2, a je číslo alespoň 0.5, b je číslo volené tak, aby se zajistil poměr atomů P/V od asi 1.0 do asi 1.3, c je číslo představující oxidační stupeň fosforu a má hodnotu 5 a n je číslo volené tak, aby představovalo hmotnostní % zabudované organické složky, na aktivní katalyzátor představovaný vzorcem

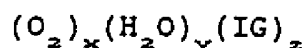


kde M, m, b a c byly definovány shora, vyznačený tím, že zahrnuje:

(a) zahřívání prekursoru katalyzátoru v atmosféře vybrané ze skupiny tvořené vzduchem, parou a inertním plynem nebo jejich směsí na teploty nepřesahující 300°C,

(b) udržování prekursoru katalyzátoru na teplotě kroku (a) a zajištění atmosféry obsahující molekulární kyslík, pá-

ru a případně inertní plyn, kterážto atmosféra je představovaná vzorcem



kde IG je inertní plyn a x, y, a z představují příslušná molární procenta složek O_2 , H_2O a IG v atmosféře obsahující molekulární kyslík a páru, x má hodnotu větší než nula (0) % molární, ale menší než 100 % molárních, y má hodnotu větší než nula (0) % molární, ale menší než 100 % molárních a z má hodnotu představující zbytek v atmosféře obsahující molekulární kyslík a páru,

(c) zvyšování teploty programovanou rychlostí od asi 2°C za minutu do asi 12°C za minutu na hodnotu účinnou pro odstranění hydratační vody z prekursoru katalyzátoru, od asi 300°C do asi 450°C

(d) nastavení teploty na hodnotu větší než asi 350°C, ale menší než asi 550°C a udržování nastavené teploty v atmosféře obsahující molekulární kyslík a páru po dobu zabezpečující oxidační stupeň vanadu od asi +4.0 do asi +4.5 a

(e) udržování nastavené teploty v neokysličující atmosféře obsahující páru po dobu zabezpečující ukončení transformace prekursoru katalyzátoru na aktivní katalyzátor.

30. Způsob podle nároku 29, vyznačený tím, že M je vybráno ze skupiny tvořené prvky ze skupin IA a VIIIA periodické tabulky prvků a jejich směsí.

31. Způsob podle nároku 30, vyznačený tím, že M je směs lithia ze skupiny IA a železa ze skupiny VIIIA periodické tabulky prvků.

32. Způsob podle nároku 31, vyznačený tím, že m je od asi 0.0043 do asi 0.0063.

33. Způsob podle nároku 29, vyznačený tím, že a je číslo asi 0.5, b je číslo volené tak, aby se zajistil poměr atomů P/V od asi 1.05 do asi 1.15, a n je číslo až asi 40.

34. Způsob podle nároku 33 vyznačený tím, že n je číslo od asi 2 do asi 25.

35. Způsob podle nároku 29 vyznačený tím, že atmosféra kroku (a) je vzduch.

36. Způsob podle nároku 29 vyznačený tím, že prekursor katalyzátoru se zahřívá v kroku (a) na teplotu od asi 200°C do asi 300°C.

37. Způsob podle nároku 36 vyznačený tím, že teplota je od asi 250°C do asi 275°C.

38. Způsob podle nároku 29 vyznačený tím, že atmosféra zajištěná v kroku (b) má takové složení, kde x je asi 5 % molárních až asi 15 % molárních, y je asi 25 % molárních až asi 75 % molárních a z je nula (0) % molární až asi 70 % molárních, s tou podmínkou, že součet ($x + y + z$) je 100.

39. Způsob podle nároku 38 vyznačený tím, že molekulární kyslík je zajištěn jako vzduch.

40. Způsob podle nároku 38 vyznačený tím, že inertní plyn je vybrán ze skupiny tvořené dusíkem, heliem, argonem a jejich směsí.

41. Způsob podle nároku 40 vyznačený tím, že inertní plyn je dusík.

42. Způsob podle nároku 29 vyznačený tím, že teplota

v kroku (c) se zvyšuje na hodnotu od asi 350°C do asi 550°C.

43. Způsob podle nároku 42 vyznačený tím, že teplota se zvyšuje na hodnotu od asi 375°C do asi 425°C.

44. Způsob podle nároku 29 vyznačený tím, že teplota se zvyšuje programovanou rychlostí od asi 4°C za minutu do asi 8°C za minutu.

45. Způsob podle nároku 29 vyznačený tím, že teplota se nastaví na hodnotu od asi 375°C do asi 450°C.

46. Způsob podle nároku 45 vyznačený tím, že teplota se nastaví na hodnotu od asi 400°C do asi 450°C.

47. Způsob podle nároku 29 vyznačený tím, že atmosféra zajištěná v kroku (d) má takové složení, kde x je asi 5 % molárních až asi 15 % molárních, y je asi 25 % molárních až asi 75 % molárních a z je nula (0) % molární až asi 70 % molárních

s tou podmínkou, že součet ($x + y + z$) je 100.

48. Způsob podle nároku 47 vyznačený tím, že molekulární kyslík je zajištěn jako vzduch.

49. Způsob podle nároku 47 vyznačený tím, že inertní plyn je vybrán ze skupiny tvořené dusíkem, heliem, argonem a jejich směsí.

50. Způsob podle nároku 49 vyznačený tím, že inertní plyn je dusík.

51. Způsob podle nároku 29 vyznačený tím, že teplota v kroku (d) se udržuje po dobu od asi 0.25 hodiny až asi 2 hodin.

52. Způsob podle nároku 51 vyznačený tím, že tato doba

je od asi 0.5 hodiny až asi 1 hodiny.

53. Způsob podle nároku 29 vyznačený tím, že neokysličující atmosféra obsahující páru zajištěná v kroku (e) obsahuje od asi 25 % molárních do asi 75 % molárních páry a od asi 25 % molárních do asi 75 % molárních inertního plynu.

54. Způsob podle nároku 53 vyznačený tím, že inertní plyn je vybrán ze skupiny tvořené dusíkem, heliem, argonem a jejich směsí.

55. Způsob podle nároku 54 vyznačený tím, že inertní plyn je dusík.

56. Způsob podle nároku 53 vyznačený tím, že neokysličující atmosféra obsahující páru dále obsahuje molekulární kyslík v množství nepřesahujícím asi 0.5 % molárních.

57. Způsob podle nároku 29 vyznačený tím, že teplota v kroku (e) se udržuje po dobu od asi 1 hodiny do asi 24 hodin nebo déle.

58. Způsob podle nároku 57 vyznačený tím, že tato doba je od asi 3 hodin do asi 10 hodin.

59. Způsob podle nároku 58 vyznačený tím, že tato doba je asi 6 hodin.