

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

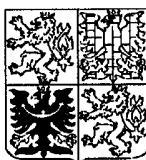
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

650-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **03. 03. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **08.03.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96MI/447**

(33) Země priority: **IT**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 09. 97**
(Věstník č. 9/97)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

B 01 J	23/745
B 01 J	23/78
C 07 C	15/46
C 07 C	5/333

(71) Přihlášovatel:

MONTECATINI TECHNOLOGIE S. R. L.,
Milano, IT;

(72) Původce:

Rubini Carlo, San Fermo Della Battaglia, IT;
Cavalli Luigi, Novara, IT;
Conca Esterino, Novara, IT;

(74) Zástupce:

Kalenský Petr JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Katalyzátory pro dehydrogenaci
ethylbenzenu na styren**

(57) Anotace:

Katalyzátory obsahují jako aktivní složku oxid železitý a promotory ze skupiny oxidů alkalických kovů a kovů žírových zemin, oxidů lanthanidů a oxidů chromitého, molybdenového a wolframového a jsou charakterizovány nepřítomností makroporů s poloměrem nad 50000 Å, přičemž jejich porovitost je mezi 0,15 až cm³/g. Katalyzátory mají tvar válcovitých granulí s jedním či více kanálky, rovnoběžnými vzájemně i k podélné ose granule přičemž pevnost v tahu ve směru osy granule je vyšší než 15 N/ granule.

PRIL.

Katalyzátory pro dehydrogenaci ethylbenzenu na styren

VLASTNICTV
PRO MYSLOVÉHO

URAD

Oblast techniky

Vynález se týká katalyzátorů ve formě dutých granulí se specifickým geometrickým tvarem, vhodných pro dehydrogenaci ethylbenzenu na styren.

16. III. 80
01. října 1991

Dosavadní stav techniky

V předchozí a související přihlášce autorů se popisují katalyzátory s komplexním geometrickým tvarem, například tvaru dutých válečků s cirkulárním nebo vně zvrásněným příčným průřezem dutinami, které se připravují tlakovým lisováním (tedy tabletováním) práškovaných podílů za použití mazného činidla naneseného na stěny lisovacího prostoru a na plunžry taveniny pro jejich mazání.

Takto připravené katalyzátory jsou charakterizovány konstantními parametry a hlediska velikosti, vyznačují se vysokou odolností proti oděru a zlomení, jakož i velmi úzkou distribucí poloměru porů.

V důsledku výše uvedeného typu poréznosti a vysokého poměru mezi geometrickou plochou a objemem částeček umožňují tyto katalyzátory podstatně snížit pokles tlaku, ke kterému dochází v reaktoru s pevným ložem a podstatně zlepšit aktivitu i selektivitu katalyzátoru.

V patentové literatuře, týkající se katalytického dehydrogenování ethylbenzenu na styren, je vždy patrný zájem na zlepšení, ba i optimalizování chemického složení s úmyslem doshnout ještě více uspokojujících výsledků. Zlepšení bývavý dosaženo obecně měněním složení poměru hlavních složek, nebo použitím různých promotorů.

Pouze malá pozornost byla věnována dosud geometrii katalyzátoru.

PŘÍ.	1 4 7	III III 6	DOŠLO	0 2 0	0 2 0	0 2 0	Č.J. 5
PRŮMYSLOVÉHO ÚŘADU VLASTNICTVÍ							

Důležitost tvaru katalyzátoru lze přímo korelovat s tlakem, použitým při postupu. Protože dehydrogenační reakce je doprovázena zvětšením objemu, pak snížení tlaku usnadňuje posun rovnováhy směrem k produktům (tedy styrenu a vodíku) s následným zlepšením konverze. Možnost upravit tvar katalyzátoru tak, aby bylo možno provést reakci za nižšího tlaku (čímž se také zmenší pokles tlaku v katalyzátorovém loži) je stále aktuální.

Dále pak se dehydrogenační reakce provádí za přítomnosti páry s úmyslem snížit parciální tlak styrenu se zřetelem na posun rovnováhy ve směru ttorby styrenu.

Se zřetelem na řešení tohoto problému byly zatím vzaty v úvahu dvě možnosti s přihlédnutím k tvaru:

1) Průměr granulí byl zvýšen (na 5 mm) bez změny odpovídající délky, to však vyřešilo problém jen velmi málo, protože pokles tlaku dle zámyslu byl dosažen v důsledku snížené hustoty pevných podílů (a tedy v důsledku zvýšení podílu prázdných frakcí), ale současně se snížil geometrický povrch, určený pro katalyzu. Výsledkem těchto dvou protichůdných vlivů je snížení výkonnosti.

2) Byl použit geometrický tvar se třemi až pěti zvlněními na povrchu, v tomto případě se dosáhlo mírného zlepšení. Avšak je třeba vzít v úvahu, že povrchově zvlněný tvar je spojen s nevýhodou v tom smyslu, že se snáte tvoří práškované podíly, protože zvlnění představuje místo snazšího lomu ve srovnání s tvarem pevných válečků.

Průmyslově se používá při tvarování částeček katalyzátoru lisování z taveniny, ale třeba poznamenat, že tento technologicky jednoduchý postup je spojen s četnými a důležitými omezeními, specificky řečeno není možno takto získat komplikované geometrické útvary, hlavně s dutinami.

Pokud se složení týká, pak katalyzátory pro dehydrogenaci ethylbenzenu na styren obsahují oxidy alkalických kovů a kovů žírávých zemin a dále pak ještě jiné oxidy, tedy ceru, wolframu, molybdenu a chromu.

Životnost katalyzátoru lze prodloužit přidáním oxidu chromitěho (stabilizátor). Amer.pat.spis 3 360 597 popisu-

je katalyzátory s obsahem 0,5-5% oxidu chromitěho, kromě 80-90% oxidu železitého a 9-18% uhličitanu draselného. Katalyzátor se připravuje postupem, který záleží v přidání žlutého oxidu železitého, oxidu chromitěho a uhličitanu draselného do vody, čímž se docílí vznik pasty a z té se pak připraví katalyzátor ve formě válcovitých granulé vytlačováním, sušením a kalcinováním.

V Amer.pat.spise 5 023 225 se popisuje katalyzátor pro dehydrogenování ethylbenzenu na styren, jehož základem je oxid železa a oxidy alkalických kovů i kovů žírových zemin, dále oxidy ceru, molybdenu a wolframu, přičemž způsob přípravy záleží v tom, že se žlutý oxid železitý smíchá v malém množstvím oxidu chromitěho dříve než se lisuje katalyzátor. Postup lisování záležtí v tom, že se směs žlutého oxidu železitého a oxidu chromitěho zahřívá na $500-1000^{\circ}\text{C}$, čímž vznikne červený oxid železitý před přimícháváním dalších složek ve formě vlhké pasty. Lisování a tvarování se provádí vytlačováním.

Podstata vynálezu

Dehydrogenační katalyzátory dle tohoto vynálezu mají geometricky tvar dutých válců (s jednou anebo více dutinami válečkem) a připravují se tlakovým lisováním (tabletováním) za použití postupu, kdy se mazivo, určené k použití, nedisperguje v pevné mnotě prášku, ale nanese se na stěny lisovacího zařízení i na plunžry taveniny (tzv. externí mazání místo mazání pevné hmoty).

Takto připravené katalyzátory mají se zřetelem k předchozím, připraveným použitím maziva ve hmotě, vyšší poréznost, uzší distribuci poloměrů porů a sníženou makroporeznost. Poréznost se obvykle pohybuje v rozmezí $0,15$ až $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$ (dle stanovení adsorpcí rtuti). Povrchová plocha se pohybuje obvykle mezi $1 \text{ g}^{-1} 6 \text{ m}^2/\text{g}$ (dle stanovení postupem BET). Křivka distribuce porů nezahrnuje makroporéznost s průměry poloměry porů nad 50.000 \AA . Více než 50% poréznosti se pohy-

buje kolem průměrného poloměru nad 600 Å, výhodněji v rozmezí 800 a 1800 Å.

Katalyzátory se dále vyznačují konstantními hodnotami z hlediska parametrů velikosti. Toho nebylo možno dosáhnout zatím lisovacími postupy za použití vnitřního mazání v pevné hmotě, a to pro podstatné množství trhlin, lépe mikrotrhlin, k čemuž dochází na části katalyzátorových částeček, případně na všech, což způsobuje jejich křehnutí a případnou i deformaci.

Se zřetelem na tyto deformace nebyl nikdy v praxi použit postup lisování z taveniny, který používá mazání v hmotě, pro výrobu dutých granulovaných katalyzátorů. Bylo dále zjištěno, že se katalyzátory dle tohoto vynálezu vyznačují vhodnými mechanickými vlastnostmi, zvláště pak axiální krajní mezi pevnosti v tahu (ve směru osy dutin), jež je podstatně vyšší ve srovnání s onou u katalyzátorů, připravených použitím maziva ve hmotě. Krajní axiální pevnost v tahu je vyšší než 15 N/částečka (ve směru osy dutin) a je podstatně vyšší ve srovnání s odpovídajícími hodnotami katalyzátorů, připravených za použití maziva v tavenině. Krajní axiální pevnost v tahu je tedy vyšší než 15 N/částečka, s výhodou v rozmezí 20 až 80 N/částečka. Odolnost v oděru je rovněž vysoká. Procento vzniklého prášku činí obvykle pod 3%, u katalyzátorů, připravených obvyklým vytlačováním, se tato hodnota pohybuje obvykle mezi 4 až 8% hmotnostně. Katalyzátory dle tohoto vynálezu právě proto, že jsou duté, umožňují dosažení vyšší konverze s přihlédnutím k téže hmotnosti pevně tvarovaných katalyzátorů.

Dále pak vyšší přítomnost dutin v těchto katalyzátorech dovoluje pracovat za stejné rychlosti přívodu za nižších procesních tlaků, než jak je tomu v případě použití pevně tvarovaných katalyzátorů.

Zvýšený podíl prázdných míst, tedy dutin v katalyzátoru dovoluje použít vyšší poměry páry k ethylbenzenu, než jak tomu bylo v případě pevně tvarovaných katalyzátorů, takže se tím dosáhne zvýšené konverze za stejného procesního tlaku.

PRÍ.	ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	14. III. 97	DOŠLO	020205	C.
------	-------------------------------------	-------------	-------	--------	----

Hmotnostní poměr páry k ethylbenzenu při použití katalyzátorů dle tohoto vynálezu je vyšší než 1,5 a může dosáhnout hodnoty 2,5 nebo i více.

Přítomnost dutin dovoluje pracovat za nižší tloušťky stěn, než jak je tomu v případě pevně tvarovaných katalyzátorů, což znamená lepší využití hmoty katalyzátoru. Minimální tloušťka stěn u těchto katalyzátorů se pohybuje mezi 0,6 až 0,8 mm.

Pro tutéž hmotnost odpovídá hmotnost katalyzátoru a katalyzátory dle tohoto vynálezu nejméně 1,5-násobku ve srovnání s pevně tvarovanými katalyzátory předchozích typů, majícími minimální průměr 3 mm, což je v souladu s mechanickými vlastnostmi pro praktické využití.

Pokles tlaku, pozorovaný u katalyzátorů dle tohoto vynálezu se třemi otvory je nejméně 1,3-krát nižší, než jak je tomu v případě pevně tvarovaných katalyzátorů za předpokladu stejně exponovaného geometrického povrchu.

Maziva, jichž lze použít pro přípravu katalyzátorů dle tohoto vynálezu zahrnují látky pevné i kapalné, schopné snížit koeficient tření mezi práškem, určeným k tabletování a podílu tablet, který je ve styku s řečeným práškem.

Jako příklady vhodných maziv lze uvést kyselinu palmitovou a stearovou, ovpodíající soli alkalických kovů a kovů žírávých zemin, třeba hořečnatou a draselnou sůl kyseliny stearové, aktivní uhlí, talek, mono- a triglyceridy, jako je monostearát a monoleát glycerolu, parafinový olej a perfluorethery.

Kapalné mazivo je možno použít ve formě roztoku nebo disperze za použití disperzantu. Podíl kapalného maziva se obvykle pohybuje v množství 0,025 až 25 mg na granulku.

Pevná maziva se mohou nanášet poprášením stěn tvarovacího zařízení a plunžrů, to znamená, že se na ně nanese tenká vrstva maziva jako prášku, nepřetržitě nanášeného proudem vzduchu či jiného plynu, takže se tím dosáhne optimálního dispergování pevných částeček.

Tvarovací zařízení a plunžry mohou být samy ze samonášného materiálu, nebo jím mohou být pokryty, jako je tomu v případě polytetrafluorethylenu nebo keramických materiálů. To umožňuje

vyvarování se, nebo zredukování množství použitého maziva.

Katalyzátory dle tohoto vynálezu mají s výhodou tvar dutého válce s jednou či více dutinami uvnitř. V případě, že katalyzátorová částečka obsahuje dvě nebo více dutin uvnitř, palí jejich osy jsou v podstatě vzájemně rovnoběžné, jakož i rovnoběžné s vlastní osou granule a v podstatě jsou rozmištěny



vzájemně ve stejných odstupech.

S výhodou mají tyto otvory či dutiny kruhový průřez. V případě katalazátorů se třemi dutinami uvnitř tvoří jejich osy relativně k průřezu částečkou vrcholy v podstatě rovnostranného trojuhelníku s tím, že jeho rohy jsou orientovány k místům, kde se průřez dotýká obvodu kolem. Zvlnění na povrchu je s výhodou cylindrické nebo cirkulární, vzájemně shodné a koaxiální s otvory uvnitř.

Granule mohou mít také v podstatě trojuhelníkový průřez a se zaoblenými rohy.

Poměr mezi roztečí odvorů (tj. jejich vzdálenosti mezi jejich odpovídajícími osami) a průměrem řečených otvorů se pohybuje s výhodou mezi 1,15 až 1,5, výhodněji mezi 1,3 až 1,4.

Poměr mezi výškou částečky a roztečí odvorů činí s výhodou 1,5 až 2,5 a výhodněji 1,7 až 2,3.

V případě katalyzátorů s kruhovým příčným průřezem činí poměr mezi poloměrem zakřivení každého zvlnění a roztečí otvorů s výhodou mezi 0,6 až 0,9, výhodněji mezi 0,7 až 0,8. Poměr mezi poloměrem zakřivení zvlnění a poloměrem uvnitř dutin je s výhodou mezi 1,3 až 2,7, výhodněji mezi 1,8 až 2,10. Poměr mezi poloměrem kruhu, opsaného kolem příčného průřezu a poloměrem zahřivení vnějšího zvlnění je s výhodou mezi 1,6 až 2, výhodněji mezi 1,7 až 1,85. Poměr povrchu k objemu všech granulí ve verzi vícenásobného zvlnění je s výhodou vyšší než 2,0 a výhodněji činí nad 2,2.

V případě katalyzátorů s trojúhelníkovým průřezem činí poměr mezi poloměrem zakřivení každého zaobleného rohu a roztečí dutin s výhodou mezi 0,6 až 0,9 a výhodněji mezi 0,7 až 0,8. Poměr poloměru opsaného kruhu k příčnému průřezu a poloměr zakřivení každého zaobleného rohu činí s výhodou mezi 1,5 až 2 výhodněji pak mezi 1,7 až 1,85. Poměr povrchu k objemu každé granule v případě verze s trojúhelníkovým průřezem je s výhodou vyšší než 2,0, výhodněji vyšší než 2,2.

Při přípravě katalyzátorů podle tohoto vynálezu se prášek, obsahující výchozí látky a/nebo aktivní složky katalyzátoru promíchá za sucha a smícháním s malým množstvím vody se získá směs, jež obsahuje jednotně distribuované složky.

Tato směs se potom suší nebo zpracuje v cyklu kalcinování za teplot mezi 120 až 1000°C po dobu, jež dostačuje k odnětí vody a těkavých rozkladních produktů.

Tlak, jak se použije, je obvykle vyšší než 100 kg/cm^2 a může dosáhnout hodnoty 1000 kg/cm^2 či více.

Dále bylo nalezeno, a to představuje další předmět tohoto vynálezu, že katalyzátory s mechanickými vlastnostmi, zvláště axiální koncovou pevností v tahu, které spadají mezi ty, které lze získat použitím vnějšího maziva, lze rovněž získat tvarováním za použití maziva v hmotě, to za předpokladu, že se prášek před tvarováním upravuje tepelným zpracováním, schopným zajistit, že k rozkladním reakcím, ku kterým dochází za hmotnostní ztráty, dojde před stupněm tvarování. V takovém případě se vnitřní mazivo použije v množství hmotnostně pod 5%.

Takto připravený prášek je vhodný pro přípravu granulí potřebného tvaru i velikosti za použití postupu tlakového tvarování.

Po provedeném tvarování se granule kálcinují za teploty $600\text{--}900^{\circ}\text{C}$.

Promotory a stabilizátory, jako jsou oxidy vápníku, hořčíku, chromu, molybdenu a wolframu, lze distřibuoovat do hmoty granulí nebo je nanášet na jejich povrchy. K nanesení na povrch lze použít četné různé postupy. Tak například složku nebo složky lze nastříkávat na granule během tabletování po provedení nanášení maziva vně.

Je též možno použít jako mazivo látku, jež působí jako výchozí sloučenina očekávané látky, například soli kyseliny stearové s alkalickými kovy nebo kovy žírávých zemin.

Tyto sloučeniny se po kalcinování přemění na odpovídající oxidy, směsi oxidů nebo soli.

Je možné použít dalších směsí maziv a oxidů či jiných katalyticky účinných sloučenin a nastříkat tenkou vrstvu na povrch granulí během tvarování.

Alternativně lze pokrýt granule katalyzátoru tenkou vrstvou zpracováváním ve stupni odděleném od vlastního tabletování a prováděném potom. Podle výhodného postupu se granule katalyzátoru z kalcinačního stupně pokryjí za zahřívání na teplotu 80 až 200°C roztokem či disperzí promotoru a stabilizačního oxidu či solí kovů pomocí nebulizátoru. Koncentraci disperze, kontaktní dobu a teplotu, za které dochází k nahášení, lze měnit tak, aby se dosáhlo rychlého a úplného odpaření vody či jiných disperzních kapalin za tvorby povrchové vrstvy s očekávanou a předpokládanou tloušťkou, obvykle mezi 0,1 až 100 mikromů.

Pokud se konečného hmotnostního složení týká, pak za vyjádření formou oxidů katalyzátory obsahují 50-92% oxidu železitého, 5-20% oxidu alkalického kovu, 0,5-14% oxidu kovu žírových zemin 2-10% oxidu kovu serie lanthanidů a 0,5-6% oxidu kovu 6. skupiny periodické soustavy.

Z oxidů alkalických kovů lze označit za výhodný oxid draselný, zatím co oxidy hořečnatý a vápenatý jsou výhodnými ze skupiny oxidů žírových zemí. Oxidu lanthanidové serie je výhodný oxid ceru, ze skupiny VI pak oxidy molybdenu a wolframu.

Je rovněž možné použít například oxid železitý, dusičnan nebo uhličitan železitý, hydroxid či uhličitan draselný, uhličitan ceritý a molybdenan amonný jako výchozí látky pro vznik aktivních sloučenin.

Příklad, nikoli však jakkoli omezující, je uvedeno toto složení oxidů v % hmotnostně:

Fe_2O_3 78%, K_2O 12%, CeO_2 5%, MgO 2%, WO_3 0,9%, MoO_3 2,1%

Jiné příkladné složení, rovněž za vyjádření formou oxidů v % hmotnostně:

Fe_2O_3 74%, K_2O 6%, CeO_2 10%, MgO 4%, WO_3 6%

Katalyzátory s nejednotným složením, jak se získají nanášením promotoru na povrch, hakož i stabilizujících složek na granule obsahují 40-95% oxidu železitého, 5-30% oxidu alkalického kovu, 0,05-4% oxidu kovu žíravých zemin, 0,1 - 10% oxidu kovu serie lanthanidů, 0,05- 4% oxidu chromitného, molybdenového nebo Wolframového.

Zvláště výhodnými kromě oxidu železitého jsou oxid draselný, vápenatý, hořečnatý, ceričitý, chromitý, molybdenový a wolframový.

Výhodné, nikoli však jakkoli omezující příklady jsou uvedeny zde dále. Označení hvězdičkou znamená, že složku lze nanášet na povrch.

Fe_2O_3	K_2O	CeO_2	MgO	Obsah		Cr_2O_3	MoO_3	WO_3
				v	%			
78	12	5	2	0,09 ⁺	-	-	2,1	0,9
78	14	5	0,1 ⁺	-	-	-	2	0,9
74,5	16,1	9,6	4,0	-	-	-	-	5,8
78	12	5	2,9	-	-	-	2	0,1 ⁺
78	12	5	4	-	-	-	0,1 ⁺	0,9
78	14	5	2,8	-	-	-	0,1 ⁺	0,1 ⁺
78	12	5	4,6	-	-	0,1 ⁺	0,1 ⁺	0,1 ⁺
		0,1 ⁺						

Reakce při dehydrogenování ethylbenzenu na styren se provádí obvykle za teploty 540 až 650°C za tlaku, který může být vyšší, nižší nebo rovný tlaku běžnému. Nižší tlaky jsou výhodné z thermodynamických důvodů, protože umožňují vyšší konverzi za stejné teploty.

Další příklady jsou připojeny k doložení postupu, nikoli však k jakémukoli omezování rozsahu vynálezu.

Příklady

Konečná axiální pevnost v tahu byla stanovena použitím ASTM D 4179/82; sypná hustota dle ASTM D 4164/82.

Srovnávací příklad 1

Připraví se pasta smícháním hydratovaného oxidu železitého, uhličitanu ceričitého, hořečnatého a oxidu wolframového s vodním roztokem hydroxidu draselného tak, že se získá konečný produkt pro katalyzu s tímto složením (za vyjádření formou oxidů v % hmotnostních):

oxidy	%
železitý	76,1
draselný	14,0
ceričitý	6,5
hořečnatý	2,5
wolframový	0,9

Z pasty se vytlačují granule délky 5 mm a o průměru 3,5 mm, tyto granule se suší 16 hodin za teploty 150°C a pak se kalcinují 2 hodiny při 400°C . Některé z granulí se kalcinují 2 hodiny při 700°C . Ty představují katalyzátor 1.

Příklad 1

Druhá část granulí připravených podle srovnávacího příkladu 1 se rozdrtí a prášek se tabletuje za použití kyseliny stearové jako vnějšího maziva. Plunžr a válcovitá komora tabletovacího zařízení se pokryjí tenkou vrstvou stearové kyseliny, kontinuálně nanášené proudem vzduchu. Tabletováním se získají válečky délky 4 mm s vnitřním otvorem o průměru 2 mm, použitý tlak: 500 kg/cm^2 . Válcovité granule se kalcinují při 700°C 2 hodiny.

Takto se připraví katalyzátor č.2. Konečná axiální pevnost v tahu: 13,4 N/částečku.

Příklad 2

Druhý podíl granulí, připravených podle srovnávacího příkladu 1 se rozdrtí a dále se provede tabletování (za externího mazání kyselinou stearovou) do tvaru válečků se třemi záhyby a třemi rovnoběžně orientovanými otvory o vnitřním průměru 1,3 mm, tloušťce stěny 0,8 mm, poloměru obvodu 2,5 mm, výška 5 mm. Otvory se nacházají v rozích rovnostranného trojuhelníku. Tablety se kalcinují 2 hodiny při 700°C.

Toto je katalyzátor č.3. Konečná axiální pevnost v tahu tohoto katalyzátoru je 20,9 N/částečku.

Příklad 3

Za použití postupu ze srovnávacího příkladu 1 se připraví katalyzátor s tímto hmotnostním složením, vyjádřeným formou oxidů:

Fe_2O_3 74,5%, K_2O 6,1%, CeO_2 9,6%, MgO 4,0%, WO_3 5,8%

Oxid železitý se použije v červené sferické formě, oxid draselný se vnáší formou hydroxidu. Následuje kalcinování 4 hodiny za teploty 800°C.

Získá se tak katalyzátor č.4.

Příklad 4

Část granulí, připravených postupem z příkladu 3, se rozdrtí a tabletuje podle postupu z příkladu 2, takže se tím získají granulky se třemi záhaby a třemi průchozími otvory s charakteristikami, jak jsou specifikovány v příkladu 2. Jako vnější mazivo se použije místo kyseliny stearové její hořečnatá sůl.

Konečná axiální pevnost v tahu tohoto katalyzátoru: 32 N/částečku, 38% objemu připadá na pory o poloměru 600 až 800 Å, 11%

na pory o poloměru 800 až 1000 Å, 12% na pory o poloměru 1000 až 2000 Å a 6% na pory o poloměru 2000 až 4000 Å.

Nebyly tam žádné makropory o poloměru nad 50000 Å.

Povrchová plocha katalyzátoru: $4,9 \text{ m}^2/\text{g}$, poréznost 0,17 ml/g.

Toto je katalyzátor č.5.

Příklad 5

Katalyzátory č. 1, 2, 3, 4 a 5 se testují v ocelovém reaktoru s vnitřním průměrem 35 mm. Při každém z testů se 200 cm^3 katalyzátoru umístí v reaktoru na ocelové mřížce. S každým z katalyzátorů se provedou testy za teploty 570° , 590° a 610°C ; při nich se vodní páry a ethylbenzen, předehřáté na výše uvedené teploty, vedou katalytickým ložem za poměru vody k ethylbenzenu 2,4 hmotnostně. Výstupní tlak: 1,05 atm, hodinová prostorová rychlosť ethylbenzenu: 0,5.

Vzorky reakčních produktů se jímají 2 hodiny poté, co byla soustava stabilizována nejméně po 20 hodin pro každou z podmínek. Procenta konverze a molární selektivita jsou uvedeny v následující tabulce:

T a b u l k a 1

	Teplota °C	% konverze	selektivita v %
Katalyzátor 1	570	50,31	93,3
Zdánlivá hustota 1,08 g/ml	590	62,47	91,34
	610	74,62	88,05
Katalyzátor 2	570	54,66	93,34
Zdánlivá hustota 1,01 g/ml	590	64,85	91,82
	610	75,34	88,73
Katalyzátor 3	570	55,12	93,53
Zdánlivá hustota 0,857 g/ml	590	65,43	91,70
	610	76,17	89,08
Katalyzátor 4	570	60	88
Zdánlivá hustota 1,42 g/ml			
Katalyzátor 5	570	60	90,5
Zdánlivá hustota 1,08 g/ml			

JUDr. Petr KALENSKÝ
advokát

SPOLEČNÁ ADVOKÁTNÍ KANCELÁŘ
VŠETEČKA A PARTNERI
Hájkova 2
120 00 Praha 2

P A T E N T O V E N Á R O K Y

03 III 97

DOSLO

1. Katalyzátory ve formě granulí s definovaným válcovitým tvarem s jedním či více otvory po délce k použití při dehydrogenaci ethylbenzenu na styren, obsahující jako aktivní složky oxid železitý a promotory ze skupiny, kterou tvoří oxidy alkalických kovů a kovů žírových zemin, oxidy lanthanidové skupiny a oxidy chromitý, wolframový a molybdenový, získané lisovacím tvarováním práškovaných výchozích látek a/nebo aktivních složek za použití pro mazání maziva, nanesená na stěny tvarovacího lisu a na plunžry v tavení.

2. Katalyzátory ve formě granulí s definovaným válcovitým tvarem s jedním či více otvory po délce k použití při dehydrogenaci ethylbenzenu na styren, obsahující jako aktivní složky oxid železitý a promotory ze skupiny, kterou tvoří oxidy alkalických kovů a kovů žírových zemin, oxidy lanthanidové skupiny a oxidy chromitý, wolframový a molybdenový s porézností mezi $0,15$ a $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$ a kde distribuční křivka poloměru porů značí 50% porů o průměru nad 600 \AA s tím že tamže nejsou žádné makropory s poloměrem nad 50000 \AA .

3. Katalyzátory podle nároků 1 a 2 ve formě válcovitých granulí s jedním či více otvory po délce, které jsou vzájemně rovnoběžné k sobě k ose granule.

4. Katalyzátory podle nároků 1 a 2 ve formě granulí s více záhybů na povrchu, kteréžto záhyby jsou koaxiální k uvedeným otvorům uvnitř.

5. Katalyzátory podle nároku 4 se třemi podélnými otvory, kde poměr mezi roztečí odvorů a průměrem řečených otvorů je mezi $1,15$ až $1,5$ a poměr mezi výškou granule a roztečí otvorů je mezi $1,5$ až $2,5$.

6. Katalyzátory ve formě granulí s definovaným válcovitým tvarom s jedním či více otvory po délce uvnitř, použitelné při dehydrogenování ethylbenzenu na styren a obsahující jako aktivní složku oxid železitý a promotory ze skupiny oxidů alkalických kovů a kovů žíravých zemin, oxidů lanthanidové serir, oxidů chromitého, molybdenového a wolframového s konečnou axiální pevností v tahu (ve směru osy vnitřních otvorů) nad 15 N/částečku.

7. Katalyzátory podle nároku 6, kde konečná pevnost v tahu je mezi 20 až 80 N/částečku.

8. Katalyzátory podle nároků 6 a 7 ve formě granulí a více vnějších záhybů, které jsou koaxiální s osobu otvorů uvnitř a kde poměr mezi roztečí otvorů a jejich prům+rem je mezi 1,15 až 1,5 a poměr mezi výškou granule a roztečí otvorů je mezi 1,5 až 2,5.

9. Způsob dehydrogenování ethylbenzenu na styren, vyznačující se tím, že se použije katalyzátor podle předchozích nároků 1 až 8.

10. Způsob podle nároku 9, vyznačující se tím, že váhový poměr páry k ethylbenzenu při dehydrogenaci ethylbenzenu je nad 1,5.

JUDr. Petr KALENCKÝ
advokát

SPOLEČNÁ ADVOVÁTNÍ KANCELÁŘ
VŠETEČKA A PARTNERI
Hájkova 2
120 00 Praha 2