



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

200530
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 07 D 307/60

(22) Přihlášeno 14 10 77
(21) (PV 6398-78)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 21 10 76
(734704 a 734705)
Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 31 12 79

(45) Vydáno 15 08 83

(72)
Autor vynálezu

BREMER NOEL JEROME, KENT, WHITE JAMES FERGUSON, AKRON
a MILBERGER ERNEST CARL, SOLON (Sp. st. a.)

(73)
Majitel patentu

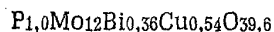
THE STANDARD OIL COMPANY, CLEVELAND (Sp. st. a.)

(54) Způsob přípravy maleinanhydridu oxidací n-butanu, n-butenů,
1,3-butadienu nebo jejich směsí molekulárním kyslíkem

1

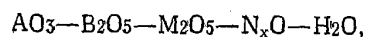
Vynález se týká způsobu přípravy maleinanhydridu oxidací n-butanu, n-butenů, 1,3-butadienu nebo jejich směsí molekulárním kyslíkem v plynné fázi.

Belgický patent č. 828074 popisuje použití katalyzátorů obsahujících fosfor, molybden, vismut, měď, alespoň jeden kov ze skupiny zahrnující železo, nikl, kobalt, draslík a popřípadě lithium, sodík, rubidium, cesium, berylium, hořčík, vápník, stroncium, nebo baryum při přípravě maleinanhydridu z 1-butenů, 2-butenů, butadienu, pentenu, pentadienu, cyklopentadienu a benzenů. Srovnávací příklad 4 na str. 20 a 21 shora zmíněného patentového spisu dokládá, že použití katalyzátoru tvořeného kombinací prvků odpovídající obecnému vzorci



při oxidaci 1-butenů poskytuje 27,9% výtěžek maleinanhydridu, počítáno na množství výchozího 1-butenů.

Francouzský patent č. 1 601 955 popisuje použití katalyzátoru tvořeného kombinací prvků odpovídající obecnému vzorci



2

kde znamená

A atom chromu, molybden, wolfram nebo uranu,

B atom vanadu nebo niobu,

M atom fosforu, arsenu, antimonu nebo vismutu,

N atom mědi, stříbra, železa, kobaltu nebo niklu,

R atom lithia, sodíku, draslíku, cesia nebo rubidia.

Výhodným složením je 15 až 55 % atomových složky A, 30 až 70 % atomových složky B, 0 až 15 % atomových složky M, 0,1 až 20 % atomových složky N a 0 až 15 % atomových složky R.

Vynález je výsledkem výzkumu účinnějšího katalyzátoru pro oxidaci n-butanu, n-butenů a 1,3-butadienu.

Katalyzátor, používaný při způsobu podle vynálezu, je neočekávaně výhodnější při přípravě maleinanhydridu z n-butanu, n-butenů a 1,3-butadienu. Při použití katalyzátoru podle vynálezu se dosahuje obzvláště dobrých výtěžků z 1,3-butadienu a n-butenů.

Zjistilo se totiž, že způsob přípravy maleinanhydridu oxidací n-butanu, n-butenů, 1,3-butadienu nebo jejich směsí molekulárním kyslíkem v plynné fázi při reakční teplotě 250 až 600 °C v přítomnosti katalyzátoru ob-

sahujícího fosfor, molybden, kyslík, popřípadě inertní nosič a promotor, a popřípadě v přítomnosti páry se zlepší, jestliže se použije katalyzátoru tvořeného kombinací prvků odpovídající obecnému vzorci I



kde znamená

X alespoň jeden prvek ze skupiny zahrnující arsen, rubidium, cesium, paládium, kadmiu, thallium a indium,

a pozitivní číslo větší než nula avšak menší než 10,

b pozitivní číslo větší než nula avšak menší než 3,

x počet atomů kyslíku potřebný k nasycení valencí ostatních přítomných prvků.

Obzvláště vysokých výtěžků a selektivit se zřetelem na maleinhydrid se dosahuje účinným, pohodlným a ekonomickým postupem při poměrně nízké teplotě. Exotermní charakter reakce je nízký, což usnadňuje řízení reakce. Nejdůležitějším činitelem při způsobu podle vynálezu je právě použitý katalyzátor.

Výhodnými katalyzátory obecného vzorce I jsou katalyzátory, ve kterých znamená a pozitivní číslo menší než 7 a katalyzátory, ve kterých znamená b pozitivní číslo menší než 2. Velmi dobrých výsledků se dosahuje při použití katalyzátorů, ve kterých znamená a číslo 0,01 až 3 a b číslo 0,01 až 1,0. Za velmi výhodné jsou považovány katalyzátory obecného vzorce I, kde znamená X alespoň jeden prvek ze skupiny zahrnující rubidium, cesium, thallium a indium. Vynikajících výsledků se dosahuje, jestliže se všechny prvky ve významu X vnášejí do katalyzátoru odděleně.

Katalyzátory obecného vzorce I se mohou připravovat nejrůznějšími způsoby. Tyto způsoby jsou pracovníkům v oboru dobře známy. S úspěchem se používá takových způsobů přípravy, jako jsou koprecipitace, odpařovací sušení nebo míšení kysličníků, následované kalcinací vzniklého katalyzátoru.

Katalyzátory obecného vzorce I se s výhodou připravují ve vodné suspenzi nebo ve vodném roztoku sloučenin obsahujících molybden a fosfor přidáváním ostatních složek a odpařením této vodné směsi. Jako vhodná sloučenina molybdenu pro přípravu katalyzátorů obecného vzorce I se uvádí kysličník molybdenový, fosfomolybdenová kyselina, molybdenová kyselina a amoniumheptamolybdat. Velmi dobrých výsledků se dosahuje za použití katalyzátorů obecného vzorce I, ve kterých alespoň část molybdenu, použitého pro přípravu katalyzátoru, se dodává ve formě kysličníku molybdenového.

Vhodnou sloučeninou fosforu, které se může použít při přípravě katalyzátoru, je ortofosforečná kyselina, metafosforečná kyselina, trifosforečná kyselina, halogenidy fos-

foru nebo oxyhalogenidy fosforu. Zbylé složky katalyzátoru se mohou přidávat ve formě oxidů, octanů, mravenčanů, síranů, dusičnanů, uhličitánů, halogenidů a oxyhalogenidů.

Velmi dobré katalyzátory obecného vzorce I se získají při refluxování kyseliny fosforečné a kysličníku molybdenového ve vodě po dobu 1,5 až 3 hodin, účinněji se však může použít přímo fosfomolybdenové kyseliny, přidáním zbylých složek do vodné suspenze a svařením na hustou pastu, do které se alespoň jedna ze složek přidává ve formě halogenidu nebo oxyhalogenidu a vysušením na vzduchu při teplotě 110 až 120 °C. Katalyzátory obecného vzorce I se také mohou připravovat míšením složek katalyzátoru ve vodné suspenzi nebo ve vodném roztoku, zahříváním vodné směsi až do sucha a kalcinací vzniklého katalyzátoru.

Kalcinace se může provádět zahříváním suchých složek katalyzátoru na teplotu 300 až 700 °C, přičemž se kalcinace s výhodou provádí při teplotě 325 až 450 °C.

Reagujícími uhlovodíky mohou být n-butan, n-buteny, 1,3-butadien nebo jejich směsi. S výhodou se používá 1,3-butadienu, n-butenů nebo směsí uhlovodíků, které se získají v rafinerii. Molekulární kyslík se zpravidla přidává ve formě vzduchu, může to být však také vhodný syntetický plyn obsahující molekulární kyslík. Kromě uhlovodíků a molekulárního kyslíku mohou být při reakci přítomny také jiné plyny. K reagujícím složkám se může například přidávat pára nebo dusík.

Poměr reagujících složek může kolísat v širokých mezích a není kritický. Poměr uhlovodíku k molekulárnímu kyslíku může být asi od 2 do 30 molů kyslíku na mol uhlovodíku. Výhodným je poměr asi 4 až 20 molů kyslíku na mol uhlovodíku.

Reakční teplota může kolísat v širokých mezích a závisí na použitém uhlovodíku a na použitém katalyzátoru. Normálně se používá teploty asi 250 až 600 °C, přičemž jako výhodná teplota se uvádí 250 až 450 °C.

Katalyzátoru se může používat samotného nebo na nosiči. Vhodné nosiče zahrnují kysličník křemičitý, kysličník hlinitý, alundum (umělé brusivo, v podstatě tavený kysličník hlinitý), karbid křemíku, fosforečnan boru, kysličník zirkoničitý a kysličník titaničitý. Katalyzátorů se zpravidla používá v reaktoru s pevnou vrstvou ve formě tablet, pelet nebo v podobné formě nebo v reaktoru s fluidní vrstvou ve formě částic menších než asi 300 μm. Dobou styku může být zlomek sekundy nebo až 20 sekund nebo ještě delší doba. Reakce se může provádět za tlaku atmosférického, za tlaku vyššího nebo nižšího než je tlak atmosférický.

Vynikajících výsledků se dosahuje za použití povlečeného katalyzátoru sestávajícího v podstatě z inertního nosičového materiálu s průměrem alespoň 20 μm, z vnějšího povrchu a z kontinuálního povlaku uvedeného aktivního katalyzátoru na inertním nosiči

se silnou přilnavostí na vnějším povrchu nosiče.

Při použití povlečených katalyzátorů při reakci pro přípravu maleinanhydridu, probíhá reakce jako velmi nízké exotermická, což umožňuje dobré řízení reakce. Při jednom průchodu se dosahuje vysokého výtěžku a eliminuje se vytváření nežádoucích vedlejších produktů.

Zvláštní povlečený katalyzátor sestává z vnitřního nosičového materiálu s vnějším povrchem a povlakem aktivního katalytického materiálu na vnějším povrchu. Tyto katalyzátory se mohou připravit různými způsoby.

Nosičový materiál pro katalyzátor tvoří vnitřní jádro katalyzátoru. Je jím v podstatě inertní nosič, který může mít v podstatě jakoukoliv velikost částic, dává se však přednost tvaru s průměrem větším než 20 μm . Obzvláště výhodnými jsou podle vynálezu pro provozní reaktory nosiče, které jsou kulovité a mají průměr asi 0,2 cm až 2 cm. Jako příklady takových inertních nosičů se uvádějí

alundum,
kysličník křemičitý,
kysličník hlinitý,
kysličník hlinitokřemičitý,
karbid, křemíku,
kysličník titaničitý a
kysličník zirkoničitý.

Z těchto nosičů jsou obzvláště výhodnými alundum,
kysličník křemičitý,
kysličník hlinitý a
kysličník hlinitokřemičitý.

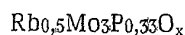
Katalyzátory mohou obsahovat v podstatě jakýkoliv podíl nosiče a katalyticky aktivního materiálu. Mez tohoto poměru je dána pouze vzájemnou přizpůsobivostí katalyzátoru a nosiče. Výhodné katalyzátory obsahují 10 až asi 100 % hmot. katalyticky aktivní látky, vztaženo na hmotnost nosiče.

Pro přípravu těchto povlečených katalyzátorů je možno použít různých způsobů. Základním způsobem přípravy těchto katalyzátorů je parciální smočení nosiče kapalinou. Nosič nemá být vlhký na vnějším povrchu veškeré hmoty. Má se jevit suchým na omak. Když je povrch vlhký, pak se aktivní katalytický materiál aglomeruje na oddělené agregáty při povlékání nosiče. Parciálně smočené

nosiče se pak uvádějí do styku s práškem katalyticky aktivního materiálu a směs se mírně míchá až do vytvoření katalyzátoru. Mírné míchání se zpravidla provádí tak, že se parciálně smočený nosič vnese do rotačního bubnu nebo nádoby a přidá se aktivní katalytický materiál. To je opravdu ekonomický způsob.

Při použití katalyzátorů podle vynálezu při přípravě maleinanhydridu se dosahuje vynikajících výtěžků při pohodlném postupu za vzniku malého množství vedlejších produktů.

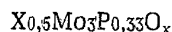
Příklad 1



Připraví se vodná suspenze přidáním 55,3 gramu kysličníku molybdenového do jednoho litru vroucí destilované vody za míchání; suspenze se vaří po dobu asi dvou hodin. Do této vodné suspenze se přidá 4,9 g 85% roztoku kyseliny fosforečné; barva suspenze se změní na žlutou. Přidá se asi 200 ml destilované vody, aby se udrželo asi 800 ml roztoku. Do této vodné směsi se přidá 7,5 g uhlíčitanu rubidia; barva suspenze se změní na jasně žlutou. Asi po 30 minutách se přidá 25 ml destilované vody. Katalyzátor se zahřívá za míchání; odpaří se k suchu a suší se na vzduchu při teplotě asi 110 °C. Katalyzátor se mele a prosévá na frakci 10 až 30 ok.

Příklad 2 až 4

Připraví se různé katalyzátory podle vynálezu. Tyto katalyzátory mají obecný vzorec



Katalyzátory se připraví způsobem popsaným v příkladu 1 s tou výjimkou, že se použije 86,2 g kysličníku molybdenového a 7,7 gramu 85% kyseliny fosforečné. Prvky označené symbolem X se přidávají po přidání kyseliny fosforečné. Pro přípravu katalyzátoru se používá těchto sloučenin a v tomto množství:

Příklad	Prvek, X =	Sloučenina	Množství v g
2	cesium	cesiumacetát	19,2
3	thallium	thalliumacetát	26,3
4	indium	indiumacetát	29,2

Po přidání prvku X se katalyzátor odpaří k suchu, vysuší se na vzduchu, mele se a prosévá.

Příklady 5 až 23

Příprava maleinanhydridu z 2-buteny

Část katalyzátorových částic, připravených způsobem popsaným v příkladu 2 až 4 se vnese do reaktoru s pevnou vrstvou o obsahu 20 ml, vybaveného trubicí z nerezavějící ocele o vnitřním průměru 1,02 cm.

Reaktor se zahřeje na reakční teplotu za průtoku vzduchu a přes katalyzátor se vede směs vzduchu, 2-buteny a vody v poměru uvedeném dále v tabulce 1 při zdánlivé době styku 1,0 až 1,5 sekundy a katalyzátor se hodnotí shromažďováním a analýzou produktu. Výsledky zkoušek jsou uvedeny dále v tabulce 1.

Pro posouzení bilance atomů uhlíku v zavedené surovině a v produktu používáno těchto rovnic:

$$\% \text{ výtěžek při jednom průchodu} = \frac{\text{moly získaného maleinanhydridu}}{\text{moly zavedeného uhlovodíku}} \times 100$$

$$\text{celková konverze} = \frac{\text{moly zreagovaného uhlovodíku}}{\text{moly zavedeného uhlovodíku}} \times 100$$

$$\text{selektivita} = \frac{\text{výtěžek při jednom průchodu}}{\text{celková konverze}} \times 100$$

Tabulka 1

Příprava maleinanhydridu z 2-buteny

Příklad Katalyzátor

	Hodiny provozu	Teplota °C		vzduch	Vsázka uhlovodík	voda	Výsledky *)	
		lázň	exoth.				veškerá kyselina	malein- anhydrid
5	31,0	410	423	89	1	0	57,9	46,9
6	55,0	416	427	60	1	21	57,4	41,1
7	76,0	438	451	60	1	10	61,9	46,4
8	79,0	438	455	36	1	6	58,9	47,3
9	83,0	442	457	42	1	0	47,9	38,4
10	1,8	384	398	81	1	0	41,7	30,0
11	3,5	403	418	81	1	0	51,1	37,4
12	19,4	415	431	80	1	0	51,4	36
13	334,1	415	430	79	1	0	54,1	37,4
14	337,0	421	440	79	1	0	56,5	39,6
15	4,0	325	342	74	1	0	35,7	
16	5	339	359	74	1	0	43,8	
17	25	353	372	72	1	0	44,4	
18	27	363	386	69	1	0	46,6	
19	29	377	402	69	1	0	48,2	
20	46	386	413	69	1	0	51,0	
21	3,0	386	401	76	1	0	40,6	
22	23	399	421	74	1	0	39,5	
23	27	396	414	74	1	0	41,7	

*) měřeno jako celková kyselina

Příklady 24 až 27

Příprava maleinanhydridu z 2-butenu za použití katalyzátoru na nosiči.

Připraví se katalyzátory vzorce

$\text{Cs}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$,

zředěné 30 % hmot. nosiče s malým měrným povrchem (rovným nebo menším než $20 \text{ m}^2/\text{g}$). Těchto katalyzátorů se použije pro reakci 2-butenu a vzduchu shora popsaným způsobem. Výsledky těchto zkoušek jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2

Charakteristiky katalyzátoru na nosiči při přípravě maleinanhydridu z 2-buteny

Příklad	Katalyzátor	Hodiny provozu	Poměr vzduch/ uhlovodík	Teplota °C lázně	exoth.	Výsledek veškerá kyselina*)	Výsledek % malein- anhydrid
24	70 % $\text{Cs}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$ + 30 % SiO_2	45	85	332	346	40,1	18,7
25	70 % $\text{Cs}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$ + 30 % TiO_2	44	74	395	418	49,4	36,0
26	70 % $\text{Cs}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$ + 30 % ZrO_2	71	78	430	446	56,0	41,9
27	70 % $\text{Cs}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$ + 30 % Al_2O_3	3	84	383	396	41,3*)	

*) měřeno jako celková kyselina

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy maleinanhydridu oxidací n-butanu, n-butenů, 1,3-butadienu nebo jejich směsí molekulárním kyslíkem v plynné fázi při reakční teplotě 250 až 600 °C v přítomnosti katalyzátoru obsahujícího fosfor, molybden, kyslík a popřípadě inertní nosič o velikosti částic 0,2 až 2 cm a promotor, vyznačený tím, že se používá katalyzátoru tvořeného kombinací prvků odpovídající obecnému vzorci I



kde znamená

X alespoň jeden prvek ze skupiny zahrnující arsen, rubidium, paládium, kadmium, cesium, thalium a indium,

a kladné číslo větší než nula avšak menší než 10,

b kladné číslo větší než nula avšak menší než 3,

x počet atomů kyslíku potřebný k nasycení valencí ostatních obsažených prvků.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se používá katalyzátoru tvořeného kombinací prvků odpovídající obecnému vzorci I, kde znamená a kladné číslo větší než nula avšak menší než 7, zvláště 0,01 až 3, b kladné číslo větší než nula avšak menší než 2, zvláště 0,01 až 1, a X a x mají význam uvedený v bodu 1.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se používá katalyzátoru tvořeného kombinací prvků odpovídající obecnému vzorci I, kde znamená X rubidium, cesium, thalium, indium, a a, b, x mají význam uvedený v bodu 1.