



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.²: C 07 D 307/60

PATENTSCHRIFT A5



615 432

②① Gesuchsnummer: 11525/75

②② Anmeldungsdatum: 05.09.1975

②④ Patent erteilt: 31.01.1980

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 31.01.1980

⑦③ Inhaber:
The Standard Oil Company Midland Building,
Cleveland/OH (US)

⑦② Erfinder:
Ernest Carl Milberger, Solon/OH (US)
Serge Roman Dolhyj, Parma/OH (US)
Steve John Miko, Lyndhurst/OH (US)

⑦④ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid.

⑤⑦ Nach einem neuen Verfahren wird Maleinsäureanhydrid hergestellt. Das Verfahren ist zweistufig. In der ersten Stufe stellt man aus n-Butan oder n-Buten oder eine Mischung davon und molekularen Sauerstoff in einer ungeteilten Reaktionszone eines Röhrenreaktors Butadien her. Man arbeitet in Gegenwart eines Katalysators. In der zweiten Stufe, die in der nachfolgenden Zone des Röhrenreaktors durchgeführt wird, erhält man dann in Gegenwart eines zweiten Katalysators aus dem Produkt der ersten Stufe, das neben den Butadien auch noch Ausgangsstoffe enthalten kann, Maleinsäureanhydrid.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid, dadurch gekennzeichnet, dass man in einer ungeteilten Reaktionszone eines Röhrenreaktors n-Butan oder n-Buten oder eine Mischung davon und molekularen Sauerstoff mit einem ersten Katalysator behandelt, um ein Produkt zu bilden, bei dem mindestens ein Teil des eingeleiteten n-Butans oder n-Butens bzw. des Gemisches in Butadien überführt wurde, und man dann in der nachfolgenden Zone des Röhrenreaktors dieses Produkt mit einem zweiten Katalysator behandelt, wobei Maleinsäureanhydrid gebildet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur bei der Umsetzung innerhalb der Länge der Reaktionszone in dem Röhrenreaktor im wesentlichen einheitlich ist.

3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Katalysator Oxide der Formel



enthält, worin A ein Alkalimetall, Erdalkalimetall, ein seltene-Erden-Metall, Nb, Ta, Ti oder Mischungen davon bedeutet, B Ni, Co oder Mischungen davon bedeutet, D P, As, Sb oder Mischungen davon bedeutet und worin a 0 bis 8, b 0 bis 12, c und d 0,1 bis 10, e 0 bis 3, f 8 bis 16 bedeuten, und x eine Zahl bedeutet, die erforderlich ist, um die Wertigkeitsanfordernisse der anderen vorhandenen Elemente zu erfüllen.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Katalysator Oxide der Formel



enthält, worin A ein Metalloxid, Te, P, As oder Mischungen davon bedeutet, a 0 bis 3, b und c 0 bis 6, d und e 0,1 bis 12 bedeuten, d + e grösser sind als a + b + c und x die Zahl an Sauerstoffen bedeutet, die erforderlich ist, um die Wertigkeitserfordernisse der anderen vorhandenen Elemente zu erfüllen.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass A in der Katalysatorformel Al, Cr, Co, Ni, Cu, Bi, Te, B, P, W oder Mischungen davon bedeutet.

6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass n-Buten umgesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass 2-n-Buten umgesetzt wird, der erste Katalysator $K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3Bi_1Po_{0,5}Mo_{12}O$ ist und der zweite Katalysator $V_{0,1}Fe_{0,2}SbMo_3O_x + W_{0,06}$ ist.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid aus n-Butan oder n-Buten oder einem Gemisch davon in einem Röhrenreaktor mit einer ungeteilten Reaktionszone, die zwei unterschiedliche Katalysatoren enthält. Der erste Katalysator wandelt mindestens einen Teil des n-Butans oder n-Butens bzw. der Mischung in Butadien um und der zweite Katalysator wandelt mindestens einen Teil dieses Produktes in Maleinsäureanhydrid um.

Die Herstellung von Maleinsäureanhydrid aus n-Butan, n-Buten und Butadien wird in den folgenden US-Patenten

beschrieben: Nr. 4 065 468, Nr. 3 907 834, Nr. 3 904 653 und Nr. 4 077 912. Diese Umsetzung wird bei dem erfindungsgemässen Verfahren verwendet.

In der Literatur werden weiterhin verschiedene oxidative Dehydrierungsreaktionen beschrieben, vergleiche beispielsweise US-PS 3 414 631 und US-PS 3 642 930. Diese Umsetzung wird bei der vorliegenden Erfindung ebenfalls verwendet.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid vorteilhafter durchgeführt wird, wenn man in einer ungeteilten Reaktionszone eines Röhrenreaktors n-Butan oder n-Buten oder eine Mischung davon und molekularen Sauerstoff mit einem ersten Katalysator in einem ersten Teil des Röhrenreaktors behandelt, um ein Produkt zu bilden, in dem mindestens ein Teil des n-Butans oder n-Butens bzw. der Mischung in Butadien umgewandelt wurde, und man dann das Produkt mit einem zweiten Katalysator in einem folgenden und zweiten Teil des Röhrenreaktors behandelt, wobei Maleinsäureanhydrid gebildet wird. Grosse Kapital- und Betriebskosten werden durch die vorliegende Erfindung gespart. Die vorliegende Erfindung ermöglicht weiterhin gute Umwandlungen zu Maleinsäureanhydrid in einem einzigen Durchgang von billigen Reaktionsteilnehmern durch den Reaktor. Im Gegensatz wäre bei den bekannten Verfahren die ausgedehnte Verwendung der recycelten Reaktionsteilnehmer erforderlich, oder es müsste ein teurerer Reaktionsteilnehmer verwendet werden, nämlich Butadien, um die gewünschte Umwandlung zu Maleinsäureanhydrid in einem einzigen Durchgang zu erreichen.

Anhand der beigefügten Zeichnung wird die Erfindung näher erläutert.

In Fig. 1 ist die Seitenansicht des erfindungsgemässen Reaktors dargestellt.

In Fig. 2 ist eine Draufsicht auf den gleichen Reaktor dargestellt.

Wie in Fig. 1 dargestellt ist, enthält der Reaktor ein geschlossenes Aussengehäuse 1 bzw. einen geschlossenen Aussenmantel 1. Dieses Gehäuse enthält eine Vielzahl von Röhren 2, die längsweise in dem Reaktor verteilt sind. Jede der Röhren 2 des Reaktors enthält einen ersten Katalysator 3 und einen zweiten Katalysator 4. Der erste Katalysator 3 befindet sich im ersten Teil der Röhre 2, der am nächsten zu den eingeleiteten Reaktionsteilnehmern ist, und der zweite Katalysator 4 befindet sich im zweiten Teil der Röhre 2, der am nächsten zu dem Produktausgang ist.

n-Butan oder n-Buten bzw. eine Mischung davon wird über eine Leitung 5 zu einem Kopfstück geleitet und Luft wird über eine Leitung 7 in ein gemeinsames Mischrohr eingeleitet. In dem Mischrohr wird das n-Butan oder n-Buten bzw. das Gemisch mit Luft vermischt und steht über das Kopfstück 6 mit den Röhren 2 in Verbindung. In den Röhren 2 kommen diese Gase und Luft mit dem ersten Katalysator 3 und dann mit dem zweiten Katalysator 4 in Berührung, wenn sie aufwärts durch die Röhren 2 strömen. In den Röhren 2 wird das Beschickungsmaterial in Maleinsäureanhydrid umgewandelt.

Der Röhrenabstrom wird in einem Aufnahmegefäss 8 gesammelt und über die Ausgangsleitung 9 abgeleitet und zu Gewinnungs- und Reinigungsstufen, die nicht gezeigt werden, geführt.

Während des Betriebs des Reaktors wird jede Röhre 2 vollständig von einem thermischen fluiden Reguliermaterial 10 umgeben. Das thermische fluide Reguliermaterial 10 reguliert die Temperatur der Umsetzung auf den gewünschten Wert. Das thermische fluide Reguliermaterial 10 wird durch das Innere des Gehäuses 1 durch einen Rührmechanismus 11 zirkuliert.

Um überschüssige Wärme aus dem Gehäuse 1 zu entfernen, wird das thermische fluide Reguliermaterial 10 aus dem Inneren des Gehäuses 1 über die Leitung 12 mittels einer Pumpe 13 entnommen. Das thermische fluide Reguliermaterial 10 wird durch den Wärmeaustauscher 14 geleitet, um das thermische fluide Reguliermaterial 10 abzukühlen und dann wird das thermische fluide Reguliermaterial 10 in das Innere des Reaktorgehäuses 1 über die Leitung 15 zurückgeführt.

Aus Fig. 2 ist erkennbar, dass die Reaktionsröhren 2 im Inneren des Gehäuses 1 verteilt sind und von dem thermischen fluiden Reguliermaterial 10 umgeben sind.

Es ist ein wesentliches und kritisches Merkmal der vorliegenden Erfindung, dass zwei Katalysatoren in einer ungeteilten Reaktionszone eines Röhrenreaktors verwendet werden. Wie angegeben, ist der erste dieser Katalysatoren besonders wirksam, um mindestens einen Teil des n-Butans oder n-Butens bzw. einer Mischung davon in Butadien umzuwandeln. Der zweite der Katalysatoren ist besonders wirksam, um Butadien in Maleinsäureanhydrid umzuwandeln.

Die relativen Mengen der beiden Katalysatoren in den beiden Teilen der Röhrenreaktionszone können stark variieren und hängen von den besonderen Katalysatoren, die verwendet werden, und von dem verwendeten Beschickungsmaterial ab. Üblicherweise wird die Reaktionszone mindestens ungefähr 10 Vol. % von einem der Katalysatoren enthalten, wobei die restlichen 90 Vol. % oder weniger von dem anderen Katalysator ausgefüllt werden. In den meisten Fällen wird jedoch die Reaktionszone mindestens ungefähr 25 Vol. % von jedem Katalysator enthalten. Beispielsweise kann eine Reaktionszone in dem Rohr aus 90 Vol. % erstem Katalysator und 10 Vol. % zweitem Katalysator bestehen oder sie kann aus 25% erstem Katalysator und 75% zweitem Katalysator bestehen.

Die im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Katalysatoren sind vorzugsweise stationäre Schichtkatalysatoren. Sie können in die Röhren in irgendeiner Form wie als Tabletten, Pellets oder in ähnlichen Formen gegeben werden.

Es ist ein weiteres wesentliches Merkmal der vorliegenden Erfindung, dass im wesentlichen eine freie Kommunikation zwischen dem ersten Teil der Röhre, die den ersten Katalysator enthält, und dem zweiten Teil der Röhre, die den zweiten Katalysator enthält, vorhanden ist. Selbstverständlich können irgendwelche porösen Teiler vorhanden sein, solange die Reaktionsteilnehmer frei durch die gesamte Länge der Reaktionszone fließen können.

Der erste Katalysator und der zweite Katalysator werden in zwei deutlichen und getrennten Teilen der Reaktionszone gehalten. Dies ermöglicht eine wesentliche Beendigung der oxidativen Dehydrierungsreaktion bevor die zweite Umsetzung beginnt.

Bei einer bevorzugten erfindungsgemässen Ausführungsform sind die besonderen Katalysatoren wichtig. Jedoch sind bei dem allgemeinen breiten Konzept der vorliegenden Erfindung die Katalysatoren nicht kritisch und können aus einem grossen Bereich bekannter Katalysatoren ausgewählt werden. Die vorliegende Erfindung basiert nicht allgemein auf dem verwendeten besonderen Katalysatoren, sondern auf dem spezifischen Verfahren, bei dem die Erfindung verwendet wird. Man kann so irgendeinen Katalysator, der fähig ist, n-Butan oder n-Buten bzw. eine Mischung davon zu Butadien mindestens teilweise oxidativ zu dehydrieren, als ersten Katalysator verwenden. Ähnlich kann man irgendeinen Katalysator, der n-aliphatische Kohlenwasserstoffe mit vier Kohlenstoffatomen in Maleinsäureanhydrid überführt, als zweiten Katalysator verwenden.

Bei einer bevorzugten erfindungsgemässen Ausführungsform sind die besonderen Katalysatoren, die als erste und zweite Katalysatoren verwendet werden, wichtig.

Als erste Katalysatoren werden insbesondere Katalysato-

ren, die die genannten Gase oxydehydrieren, verwendet. Bevorzugte Katalysatoren besitzen die Formel



5 worin A ein Alkalimetall, Erdalkalimetall, ein Metall der seltenen Erden, Nb, Ta, Ti oder Mischungen davon, bedeutet, B Nickel, Kobalt oder Mischungen davon bedeutet, D P, As, Sb oder Mischungen davon bedeutet und worin

10 a 0 bis 8,
b 0 bis 12,
c und d 0,1 bis 10,
e 0 bis 3,
f 8 bis 16 bedeuten, und

15 x eine Zahl ist, die erforderlich ist, um die Wertigkeitserfordernisse der anderen vorhandenen Elemente zu erfüllen.

Es wurde gefunden, dass diese Katalysatoren besonders wirksam bei der Oxydehydrierung sind.

20 Als zweite Katalysatoren werden vor allem Katalysatoren verwendet, die Kohlenwasserstoffe in Maleinsäureanhydrid überführen. Bevorzugte Katalysatoren besitzen die Formel



25 worin A ein Metalloxid, Te, P, As oder Mischungen davon bedeutet,

a 0 bis 3,
b und c 0 bis 6,
d und e 0,1 bis 12 bedeuten,

30 d + e grösser als a + b + c,
x die Zahl der Sauerstoffatome bedeutet, die erforderlich sind, dass die Wertigkeitserfordernisse der anderen vorhandenen Elemente erfüllt werden.

Am meisten bevorzugt sind solche Katalysatoren mit gegebenenfalls Aktivatoren aus Al, Cr, Co, Ni, Cu, Bi, Te, B, P, W oder Mischungen davon. Diese Katalysatoren sind bei der Herstellung von Maleinsäureanhydrid besonders wirksam.

Beide Katalysatoren, die hier verwendet werden, werden zweckdienlich nach Verfahren hergestellt, die in der Literatur beschrieben werden. Am meisten bevorzugt sind die Herstellungsverfahren, wie sie in der Einleitung erwähnt wurden.

Die Reaktionsbeschickungsmaterialien, die Verhältnisse und Bedingungen für diese Umsetzungen sind bekannt. Die Umsetzung kann im Bereich von ungefähr 200 bis ungefähr 600°C durchgeführt werden und das Luft-zu-Kohlenwasserstoff-Verhältnis beträgt bevorzugt ungefähr 15 bis 50 oder mehr, wobei das niedrigste Luftverhältnis, das möglich ist, bevorzugt verwendet wird.

Ein wesentliches Merkmal der bevorzugten erfindungsgemässen Ausführungsform ist das, dass die Reaktionstemperatur innerhalb der Länge der Reaktionszone in dem Röhrenreaktor im wesentlichen einheitlich ist. Dies wird durch das fluide Temperaturreguliermaterial erreicht, welches üblicherweise ein hoch stabiles fluide Wärmeübertragungsmaterial oder ein geschmolzenes Salz ist. Dieses fluide Temperaturreguliermaterial wird gewöhnlich in Kontakt mit den Röhren zirkuliert, so dass die Wärme, die während der Umsetzung gebildet wird, auf das fluide Material übertragen wird.

Es war überraschend, dass zwei unterschiedliche Reaktionen 60 verträglich in einer einzigen Reaktionszone durchgeführt werden können und dass man extrem hohe Ausbeuten erhält. Man hätte erwarten müssen, dass eine der beiden Reaktionen dominieren würde und dass eine schlechte Ausbeute an Maleinsäureanhydrid erhalten würde.

65 Die Umsetzung kann mit einem Reaktionsteilnehmer-Beschickungsmaterial durchgeführt werden, das eine Mischung aus n-Butan, n-2-Butenen oder n-1-Buten oder eine dieser Verbindungen enthält. Andere Kohlenwasserstoffe wie Propan,

Propylen oder Butadien können ebenfalls in dem Beschickungsmaterial enthalten sein, ohne dass die Umsetzung nachteilig beeinflusst wird.

Die Gesamtbeschickung aus Luft und Kohlenwasserstoff wird bevorzugt in den Reaktor an der in der Zeichnung angegebenen Stelle eingeleitet. Dadurch werden die Kosten für sekundäre Luftspritzungen beseitigt.

Unter Verwendung des vorliegenden Verfahrens können pro Durchgang sehr wünschenswerte Umwandlungen von n-Butan oder n-Buten bzw. Gemischen davon in Maleinsäureanhydrid erhalten werden. Diese Umwandlungen sind höher, als man sie bei irgendwelchen einfachen Reaktorreaktionen, wie sie in der Literatur beschrieben werden, erhält.

Das folgende Beispiel erläutert die Erfindung.

Beispiel

Umsetzung eines gemischten n-Buten-Beschickungsmaterials

Ein Reaktor wird aus einem rostfreien Stahlrohr mit einem Durchmesser von 0,22 cm (0,884") und einer Länge von 2,85 m (9,5') gebaut. Der Reaktor ist abnehmbar zwischen einem Reaktionsteilnehmerbeschickungssystem an einem Ende und einem Produktgewinnungssystem am anderen Ende eingebaut. Ein Katalysator, der $K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3Bi_3P_{0,5}Mo_{12}O_x$ enthält, wird gemäss dem in der US-PS 3 642 930 beschriebenen Verfahren hergestellt und auf 0,3 cm (1/8") Alundum-Kügelchen, wie in der US-Anmeldung S.N. 296 759 eingereicht, am 12. Oktober 1972, beschrieben, befestigt. Der Katalysator enthält 33,3 Gew. % Überzug an aktiven Bestandteilen an der Aussenoberfläche des Trägers. Auf gleiche Weise wird ein Katalysator der Formel $V_{0,1}Fe_{0,2}SbMo_3O_x + W^c$ gemäss der US-Anmeldung S.N. 250 660, eingereicht am 5. Mai 1972, hergestellt und auf 0,3 cm (1/8") Alundum-Kügelchen aufgetragen, um einen zweiten Katalysator herzustellen.

Der erste Teil der Reaktionszone der Röhre wurde mit 0,96 m (3,2') des ersten Katalysators am nächsten zu dem Reaktionsteilnehmerbeschickungsmaterial gefüllt. Auf diesem Katalysator wurden ohne Trennisolation 1,89 m (6,3') des zweiten Katalysators in einem zweiten Teil der Reaktionszone

gegeben. Das Reaktionsrohr wurde mit dem Reaktionsteilnehmerbeschickungsmaterial- und dem Produktwiedergewinnungssystem verbunden und in ein Bad mit konstanter Temperatur gegeben.

- 5 Die Badtemperatur wurde bei 372°C gehalten, während eine Luft-Kohlenwasserstoff-Mischung mit einem Molverhältnis von 26 durch das Rohr, das die beiden Katalysatoren enthielt, geleitet wurde. Das Kohlenwasserstoffbeschickungsmaterial hatte die folgende Zusammensetzung: 60 trans-Buten-2- und 40-cis-Buten-2.

- 10 Der Reaktor wurde 8 Stunden vorlaufen gelassen und dann wurde das Produkt während 4 Stunden gesammelt. Proben des Produktes wurden mit Base titriert, um die gesamte Säure zu bestimmen, und durch Gas-Flüssigkeits-Chromatographie analysiert, um die Menge an gebildeten Produkten zu bestimmen.

- Die Ergebnisse sind als Prozentumwandlung pro Durchgang angegeben, das ist die Molzahl an erhaltenem Produkt $\times 100$, dividiert durch die Mole an eingeführtem n-Buten. Der Prozentgehalt Umwandlung pro Durchgang zu Maleinsäureanhydrid beträgt 60 Mol% (107 Gew. %). Es sind somit 0,42 kg (0,93 lb) Buten erforderlich, um 0,45 kg (1 pound) Maleinsäureanhydrid zu ergeben. Zusätzlich zu dem gebildeten Maleinsäureanhydrid betrug die Umwandlung pro Durchgang zu Acrylsäure 8% und die Umwandlung pro Durchgang zu Butadien 5%.

- Aus diesem Beispiel ist erkennbar, dass das erfindungsgemässe Verfahren ein technisch verwendbares Verfahren für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid darstellt, das verglichen mit den bekannten Verfahren grosse Vorteile aufweist.

- Auf gleiche Weise, wie bei dem obigen Verfahren beschrieben, können andere Katalysatoren verwendet werden. Der erste Katalysator kann ersetzt werden durch $Fe_{4,5}Bi_{4,5}P-Mo_{12}O_x$, $K_{0,2}Mg_3Fe_2BiAs_{0,5}Mo_{12}O_x$, $CoMoO_4$, $Sb_2Sn_4O_x$ oder $Tl_{0,3}Co_5Fe_2P_{0,5}Te_2Mo_{12}O_x$ und man erhält dabei eine wünschenswerte Umsetzung.

Der zweite Katalysator kann ersetzt werden durch einen Katalysator aus $Sb_2Mo_3O_x$, $Cu_{0,2}V_{0,1}Fe_{0,4}Sb_2Mo_9O_x$ oder $Al_2Fe_{0,2}Bi_9Mo_{12}O_x$ und man erhält eine wünschenswerte Umsetzung.

