

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 17882

(54) Procédé de fabrication d'anhydride maléique à l'aide d'un complexe catalytique comprenant du phosphore, du vanadium, de l'oxygène et du bore.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 07 D 307/32.

(22) Date de dépôt 22 septembre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA, 22 septembre 1980, n° 189.535.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 12 du 26-3-1982.

(71) Déposant : Société dite : MONSANTO COMPANY, société établie selon les lois de l'Etat du Delaware, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Marshall Cornelius Freerks.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Novapat - Cabinet Chereau,
107, bd Pereire, 75017 Paris.

1.

La présente invention se rapporte à un procédé pour la fabrication d'anhydrides d'acides dicarboxyliques par l'oxydation d'hydrocarbures. Plus particulièrement, elle s'applique à un procédé convenable pour la production d'anhy-
5 dride maléique à partir d'hydrocarbures saturés, avec des rendements supérieurs à ce qui était possible jusqu'à présent.

L'anhydride maléique est d'un intérêt industriel important dans le monde entier. Il est utilisé seul, ou en
10 combinaison avec d'autres acides, dans la fabrication de résines alkydes et de résines de polyester. C'est aussi un intermédiaire d'utilisation générale pour la synthèse chimique. Des quantités importantes d'anhydride maléique sont produites chaque année pour satisfaire ces besoins. La tech-
15 nique antérieure décrit un certain nombre de procédés employés pour la transformation de matières premières organiques en anhydride maléique.

Le brevet américain n° 3.293.268, qui enseigne un procédé d'oxydation d'hydrocarbures aliphatiques saturés en
20 anhydride maléique dans des conditions de température contrôlées et en présence de catalyseurs au phosphore-vanadium-oxygène, est particulièrement intéressant. Par diverses améliorations comprenant l'emploi de promoteurs tels que le cobalt, le nickel et le cadmium, les rendements ont été sensi-

2.

blement augmentés, tel qu'indiqué à titre d'exemples dans les brevets américains n° 4.111.963 et n° 3.987.063.

N'importe quel procédé économiquement réalisable pour réduire sensiblement la température de fonctionnement
5 ou pour augmenter sensiblement le niveau de sélectivité dans la fabrication d'anhydride maléique, comprenant des procédés à titre de variantes par rapport à ceux déjà connus, pourrait constituer un progrès sensible dans la technique et constitue un objet de la présente invention.

10 Ces objets et d'autres encore sont atteints dans un procédé pour préparer de l'anhydride maléique, où un mélange d'un gaz contenant de l'oxygène et d'un hydrocarbure saturé ayant 4 à 10 atomes de carbone, est mis en contact avec un complexe catalytique comprenant du phosphore, du vanadium
15 et de l'oxygène, l'amélioration étant telle que le complexe comprend également du bore.

Dans la mise en pratique ordinaire de la présente invention, le mélange de gaz contenant de l'oxygène et de l'hydrocarbure est mis à réagir à environ 350-360°C. Le rap-
20 port en atome phosphore/vanadium du catalyseur est d'environ 1 : 2 à environ 2 : 1. Au moins 50 % en atome de vanadium sont à l'état tétravalent. Une quantité efficace du bore peut être n'importe quelle quantité qui réduit la température de fonctionnement exigée ou qui augmente la sélectivité
25 dans la fabrication d'anhydride maléique. Un rapport en atome typique bore/vanadium, comme on le verra dans les exemples, est 0,01.

Dans les buts de la présente invention, l'expression "activité catalytique" signifie l'aptitude à transformer une
30 matière première particulière, telle que le butane, à une température particulière, en d'autres composés. Le terme "sélectivité" signifie le rapport entre les moles d'anhydride maléique obtenues et les moles d'hydrocarbure mises à réagir. Le terme "rendement" signifie le rapport entre les moles
35 d'anhydride maléique obtenues et les moles d'hydrocarbure introduites dans la réaction. L'expression "vitesse spatiale" signifie le volume horaire de la matière d'alimentation gazeu-

3.

se exprimé en centimètres cubes (cm^3), à 15°C et sous la pression atmosphérique normale, divisé par le volume apparent de catalyseur exprimé en centimètres cubes (cm^3), l'expression étant indiquée en $\text{cm}^3/\text{cm}^3/\text{heure}$.

5 En bref, les catalyseurs utilisés dans le procédé de la présente invention pour transformer les hydrocarbures saturés en anhydride maléique sont préparés en mettant en contact des composés de vanadium, des composés de phosphore, et le bore ou un composé de bore, dans des conditions telles
10 qu'une quantité substantielle de vanadium tétravalent soit fournie pour former des précurseurs catalytiques, en récupérant les précurseurs catalytiques, en transformant les précurseurs catalytiques en structures pour l'utilisation dans un réacteur à anhydride maléique, et en calcinant les pré-
15 curseurs catalytiques structurés pour former les catalyseurs.

Les composés de vanadium utiles comme source de vanadium dans les précurseurs catalytiques sont ceux connus dans la technique pour être utiles pour préparer des catalyseurs pour oxyder les hydrocarbures. Des composés de vanadium convenables comprennent : des oxydes de vanadium, tels que le
20 pentoxyde de vanadium, le trioxyde de vanadium et analogues; des oxyhalogénures de vanadium tels que le chlorure de vanadyle, le trichlorure de vanadyle, le dichlorure de vanadyle, le bromure de vanadyle, le dibromure de vanadyle, le tribromure de vanadyle, et analogues; des sels de vanadium tels que
25 le métavanadate d'ammonium, le sulfate de vanadium, le phosphate de vanadium, le formiate de vanadyle, l'oxalate de vanadyle et analogues. Cependant, le pentoxyde de vanadium est préféré.

30 Comme source de phosphore dans les précurseurs catalytiques, des composés de phosphore utiles sont également ceux bien connus dans la technique pour être utiles pour la préparation des catalyseurs pour oxyder les hydrocarbures. Des composés de phosphore convenables comprennent : l'acide phosphoreux, les acides phosphoriques, tels que l'acide méta-
35 phosphorique, l'acide orthophosphorique, l'acide triphosphorique, l'acide pyrophosphorique et analogues; des oxydes de

phosphore, tels que le pentoxyde de phosphore et analogues; des halogénures de phosphore, tels que l'oxyiodure de phosphore, le pentachlorure de phosphore, l'oxybromure de phosphore et analogues; et des composés organophosphorés tels
5 que le phosphate d'éthyle, le phosphate de méthyle et analogues. Cependant, l'acide phosphoreux est préféré.

Le composé ou les composés utilisés pour introduire le composant bore comprennent du bore métallique ou n'importe quel composé de bore dans lequel le bore existe
10 ou à partir duquel le bore peut se dégager. Le composé doit être, cependant, un composé non interférant dans un sens tel que, sous la forme ionisée ou désionisée, il n'interfère sensiblement pas avec la production du précurseur catalytique ou du catalyseur, ou avec la production d'anhydride maléique.
15 que. L'acide borique est préféré. Le composé de bore peut être introduit dans le catalyseur à n'importe quel stade de préparation du catalyseur avant la calcination du catalyseur. De préférence, le composé de bore est introduit dans le précurseur catalytique aux stades initiaux de la formation du
20 précurseur, en quantité d'environ 3-10 % en atome en se basant sur le vanadium (rapport en atome bore/vanadium égal à 0,03-0,1), de préférence environ 5 %.

Pour préparer des précurseurs aux catalyseurs utilisés dans le présent procédé, un composé de vanadium tétravalent ou pentavalent est chauffé avec un composé de phosphore
25 dans une solution d'acide pour dissoudre les matières de départ. Un réducteur modéré est utilisé pour fournir du vanadium tétravalent et/ou pour maintenir le vanadium à l'état tétravalent. D'autre part, un acide à propriétés réductrices, tel qu'un acide halogénhydrique gazeux ou de l'acide
30 oxalique, peut servir d'acide et peut fournir du vanadium tétravalent. L'acide phosphoreux est préféré. La solution d'acide contenant le composé de phosphore et le composé de vanadium est chauffée jusqu'à ce qu'on obtienne une solution
35 bleue, indiquant qu'une quantité substantielle, c'est-à-dire plus de 50 % en atome, du vanadium est à l'état tétravalent. Le temps exigé pour dissoudre les composés de phosphore

et de vanadium et pour fournir une quantité substantielle du vanadium à l'état tétravalent pour former les précurseurs catalytiques varie d'une fournée à l'autre, selon les composés utilisés comme matières de départ et la température à laquelle les composés sont chauffés. Cependant, comme cela apparaîtra aux personnes expérimentées dans la technique, la solution peut être analysée pour s'assurer que la majeure partie du vanadium est à l'état tétravalent.

Bien que n'importe quel nombre de composés de phosphore et de vanadium puisse être utilisé pour former le précurseur, le rapport en atome entre le phosphore et le vanadium dans le précurseur est important, puisqu'il contrôle le rapport en atome phosphore/vanadium dans le catalyseur final. Quand le précurseur contient un rapport en atome phosphore/vanadium en-dessous d'environ 1 : 2 ou au-dessus d'environ 2 : 1, le rendement en anhydride maléique en utilisant le procédé de la présente invention est si faible qu'il n'a pas d'importance industrielle. On préfère que les précurseurs aient un rapport en atome phosphore/vanadium dans la gamme d'environ 1 : 1 à environ 1,5 : 1. Quand le catalyseur est utilisé pour transformer une alimentation qui est principalement du butane en anhydride maléique, il est même davantage préférable qu'on ait un rapport en atome phosphore/vanadium d'environ 1 : 1 à environ 1,2 : 1, par exemple environ 1,1 : 1.

Après que les précurseurs ont été formés en chauffant les composés de vanadium et les composés de phosphore et qu'une quantité substantielle de vanadium a été réduite à l'état tétravalent, il est nécessaire de retirer la majeure partie de l'eau pour récupérer le précurseur. Des techniques pour récupérer les précurseurs à partir de solution sont bien connues des personnes expérimentées dans la technique. Les précurseurs peuvent être déposés sur un support, tel que de l'alumine ou de l'oxyde de titane, à partir d'une solution, ou bien l'excès d'eau peut être retiré pour fournir des précurseurs.

Après que les précurseurs ont été récupérés à par-

tir de la solution, ils sont alors transformés en structures convenables pour l'utilisation dans un réacteur à anhydride maléique. Des techniques pour former des structures appropriées à partir des précurseurs pour l'utilisation dans un réacteur à lit fluidisé ou dans un réacteur du type à échangeur de chaleur, à tube fixe, sont bien connues des personnes expérimentées dans la technique. Par exemple, les précurseurs peuvent être structurés pour l'utilisation dans un réacteur à lit fluidisé en déposant les précurseurs à partir d'une solution sur un support ou, à titre de variante, les précurseurs séchés peuvent être pulvérisés pour l'utilisation dans un réacteur à lit fluidisé. D'autre part, les précurseurs peuvent être structurés pour l'utilisation dans un réacteur à tube fixe, en transformant les précurseurs en boulettes ou en granulés.

Après que les précurseurs ont été transformés en structures dans lesquelles ils seront utilisés dans un réacteur à anhydride maléique, ils peuvent être calcinés dans une atmosphère contenant de l'oxygène, telle que de l'air, à des températures d'environ 350°C à environ 600°C pendant au moins environ 2 heures pour transformer les précurseurs en catalyseurs pour l'utilisation dans le présent procédé.

Si plus d'environ 90 % en atome du vanadium sont oxydés à l'état pentavalent ceci étant ordinairement provoqué en calcinant dans l'air à une température trop élevée, la sélectivité du catalyseur et le rendement en anhydride maléique diminuent nettement. D'autre part, l'oxydation de moins d'environ 20 % en atome du vanadium durant la calcination par l'air ne semble pas être plus avantageuse que la calcination dans une atmosphère inerte.

Après que les précurseurs ont été calcinés pour former les catalyseurs du présent procédé, les catalyseurs peuvent être employés pour transformer un hydrocarbure saturé en anhydride maléique. Cependant, le rendement initial en anhydride maléique peut être faible et, si ceci est le cas, les catalyseurs peuvent être conditionnés, comme cela apparaîtra aux personnes expérimentées dans la technique,

7.

en faisant passer de faibles concentrations d'un hydrocarbure saturé dans l'air à travers le catalyseur pendant une période de temps avant que les opérations de production ne commencent.

5 Après que les catalyseurs du présent procédé ont été utilisés pendant environ 16 heures pour préparer de l'anhydride maléique à partir d'un mélange d'environ 1,5 % en atome d'hydrocarbure saturé, tel que du butane, à une vitesse spatiale d'environ $1.500 \text{ cm}^3/\text{cm}^3/\text{heure}$ à une température de 400-
10 440°C, une quantité substantielle, c'est-à-dire plus de 50 % en atome, du vanadium dans le catalyseur est à l'état tétravalent, tel que déterminé par le test du vanadium tétravalent décrit ci-après. Quand les catalyseurs contiennent moins d'environ 50 % en atome de vanadium à l'état tétravalent, le ca-
15 talyseur est trop non sélectif pour être utilisé pour l'oxydation d'hydrocarbures saturés en anhydride maléique.

Dans le test du vanadium tétravalent, un échantillon de catalyseur est dissous dans l'acide dilué et, ensuite, le vanadium tétravalent est titré avec une solution de permanganate normalisée dans un premier titrage. Le vanadium pentavalent est alors réduit à l'état tétravalent par addition
20 de sulfite de sodium et le vanadium est titré avec la solution de permanganate normalisée dans un second titrage. Le pourcentage de vanadium tétravalent peut être calculé à
25 partir des différences entre les deux valeurs.

Les catalyseurs du présent procédé sont utiles dans divers réacteurs pour transformer des hydrocarbures saturés en anhydride maléique. A la fois des réacteurs à lit fluidisé et des réacteurs du type à échangeur de chaleur, à tube
30 fixe, sont satisfaisants, et les détails du fonctionnement de tels réacteurs sont bien connus des personnes expérimentées dans la technique. La réaction pour transformer des hydrocarbures saturés en anhydride maléique exige seulement la mise en contact de l'hydrocarbure saturé, mélangé avec un
35 gaz contenant de l'oxygène libre, tel que de l'air ou de l'air enrichi en oxygène avec les catalyseurs à des températures élevées. Les hydrocarbures saturés sont mis en contact

avec les catalyseurs à une concentration d'environ 1,5 à environ 10 % en volume d'hydrocarbures saturés, à une vitesse spatiale d'environ 100 à 4.000 cm³/cm³/heure pour fournir des rendements en anhydride maléique de plus de 40 % à des températures comprises entre environ 350°C et 600°C.

Les catalyseurs du présent procédé sont particulièrement utiles dans des réacteurs du type à échangeur de chaleur, à tube fixe. Les tubes de ces réacteurs peuvent avoir un diamètre variant d'environ 6,3 mm à environ 3,8 cm et la longueur peut varier d'environ 1,8 mètre à environ 3,1 mètres ou davantage. Il est souhaitable que les surfaces des réacteurs soient à une température relativement constante, et un certain milieu pour conduire la chaleur à partir des réacteurs est nécessaire pour aider le contrôle de la température. Ces milieux peuvent être le métal dit de Woods, le soufre fondu, le mercure, le plomb fondu et analogues ou des bains de sels eutectiques. Un réacteur à bloc métallique dans lequel les métaux environnant le tube servent de masse réglant la température peuvent être également utilisés.

Le réacteur ou les tubes de réaction peuvent être en fer, en acier inoxydable, en acier au carbone, en verre et analogues.

L'anhydride maléique préparé en utilisant le procédé de la présente invention peut être récupéré par n'importe quel nombre de moyens bien connus des personnes expérimentées dans la technique. Par exemple, l'anhydride maléique peut être récupéré par condensation directe ou par absorption dans des milieux convenables avec séparation ultérieure et purification de l'anhydride.

La pression dans le réacteur n'est pas généralement critique. En conséquence, la réaction peut être réalisée à des pressions atmosphériques, supérieures à la pression atmosphérique et inférieures à la pression atmosphérique, bien que des pressions supérieures à la pression atmosphérique soient ordinairement employées.

Un grand nombre d'hydrocarbures saturés ayant 4 à 10 atomes de carbone peuvent être transformés en anhydride maléique.

que en utilisant le procédé de la présente invention. Il est seulement nécessaire que les hydrocarbures ne contiennent pas moins de 4 atomes de carbone dans une chaîne droite. Comme exemple, l'hydrocarbure saturé préféré est le butane, mais l'isobutane qui ne contient pas 4 atomes de carbone dans une chaîne droite n'est pas satisfaisant pour la transformation en anhydride maléique, bien que sa présence ne soit pas nuisible. En plus du butane, d'autres hydrocarbures saturés compris dans le domaine de la présente invention comprennent les pentanes, les hexanes, les heptanes, les octanes, les nonanes, les décane, ou des mélanges de l'un quelconque de ces produits avec ou sans butane. En plus des composés ci-dessus, des composés cycliques tels que le cyclopentane et le cyclohexane sont des matières d'alimentation satisfaisantes pour la transformation en anhydride maléique. Egalement, la matière d'alimentation peut être constituée d'hydrocarbures de qualité technique contenant jusqu'à environ 25 % en poids d'hydrocarbures à insaturation oléfinique ou d'autres fractions hydrocarbonées.

Le principal produit provenant de l'oxydation des matières d'alimentation ci-dessus est l'anhydride maléique. On doit noter que de faibles quantités d'anhydride citraconique peuvent être également produites quand la matière d'alimentation est un hydrocarbure saturé ne contenant pas plus de 4 atomes de carbone.

La présente invention est encore illustrée sans aucune limitation par les exemples suivants.

EXEMPLE 1

On a introduit dans un autoclave de 1 litre les produits suivants dans l'ordre donné :

107,76 g de H_3PO_4 (85 %)

84,31 g de H_3PO_3

575 cm³ d'eau désionisée

170 g de V_2O_5

6,68 g de H_3BO_3

(fournissant un rapport en atome B/V de 0,05).

Le contenu de l'autoclave a été chauffé jusqu'à

155°C, cette température étant maintenue pendant 4 heures, après quoi l'autoclave a été refroidi jusqu'à 88°C, puis placé dans un four à 125°C toute la nuit. Le précurseur de catalyseur bleu a été broyé pour passer à travers un tamis dont l'ouverture de mailles est 1,000 mm (18 mesh), puis transformé en tablettes de 4,76 mm de diamètre et de 4,75-4,79 mm de longueur, en utilisant 0,5 % de lubrifiant de transformation en tablettes connu sous la marque déposée STEROX, fabriqué par la société dite Monsanto. Les tablettes ont été alors calcinées à 400°C pendant 6 heures dans l'air. Les tablettes calcinées ont été introduites dans un réacteur à anhydride maléique à la manière expliquée ci-dessus. Un catalyseur de contrôle sans le composé de bore, mais identique sous d'autres aspects, a été également introduit dans un réacteur semblable. Les résultats sont présentés ci-dessous.

EXEMPLE 2

On a introduit dans un autoclave de 2 litres les produits suivants dans l'ordre donné :

20 600 cm³ de H₂O
 340,0 g de V₂O₅
 215,5 g de solution de H₃PO₄ à 85 %
 170,8 g de H₃PO₃ à 99,3 %
 11,56 g de H₃BO₃
25 550 cm³ d'eau

(fournissant un rapport en atome B/V égal ou supérieur à 0,05 et un rapport en atome P/V égal ou supérieur à 1,06).

Le contenu de l'autoclave a été chauffé comme dans l'exemple 1 et le précurseur catalytique a été traité comme dans l'exemple 1, sauf qu'on a utilisé du graphite au lieu du lubrifiant de transformation en tablettes connu sous la marque déposée STEROX.

EXEMPLE 3 (COMPARATIF)

Le catalyseur a été préparé de la même manière que dans l'exemple 2, sauf qu'on n'a pas inclus d'acide borique dans la charge dans l'autoclave.

La performance du catalyseur des exemples 1-3 pour

11.

préparer de l'anhydride maléique à partir de butane est présentée dans le tableau suivant, montrant bien des rendements comparables à des températures de fonctionnement sensiblement inférieures lorsque l'acide borique a été ajouté au catalyseur.

TABLEAU

Exemple	Longueur du réacteur, m	Concentration d'alimentation en butane, %	Vitesse spatiale, h ⁻¹	Température du bain, °C	Rendement, %
1	0,15	1,86	1.540	363	48,6
2	1,2	1,50	1.450	393	54,5
3	1,2	2,00	1.450	413	48,9

L'appréciation de certaines des valeurs de mesures indiquées ci-dessus doit tenir compte du fait qu'elles proviennent de la conversion d'unités anglo-saxonnes en unités métriques.

La présente invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation qui viennent d'être décrits, elle est au contraire susceptible de modifications et de variantes qui apparaîtront à l'homme de l'art.

REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé de préparation d'anhydride maléique où un mélange d'un gaz contenant de l'oxygène et d'un hydrocarbure saturé ayant 4 à 10 atomes de carbone est mis en contact avec un complexe catalytique comprenant du phosphore, du vanadium et de l'oxygène, caractérisé en ce que le complexe comprend également du bore en quantité suffisante pour augmenter sensiblement l'activité du catalyseur.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le gaz contenant de l'oxygène est de l'air.
- 3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'hydrocarbure saturé est du butane.
- 4 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur a un rapport en atome phosphore/vanadium dans la gamme d'environ 1 : 1 à environ 1,2 : 1.
- 5 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur a un rapport en atome bore/vanadium de 3-10 %.
- 6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le catalyseur a un rapport en atome bore/vanadium d'environ 5 %.
- 7 - Procédé selon la revendication 1, où le complexe catalytique est préparé :
- (a) en mettant en contact des composés de vanadium et de phosphore dans des conditions qui fourniront un précurseur catalytique où plus de 50 % du vanadium sont du vanadium tétravalent,
- (b) en récupérant le précurseur catalytique,
- (c) en transformant le précurseur catalytique en structures, et
- (d) en calcinant les précurseurs catalytiques, caractérisé en ce que les composés de vanadium et de phosphore sont mis en contact également avec un composé contenant du bore.
- 8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le composé contenant du bore est de l'acide borique.