



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

200531
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 07 D 307/60

[22] Přihlášeno 14 10 77

[21] [PV 6399-78]

[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

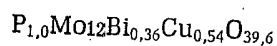
THE STANDARD OIL COMPANY, CLEVELAND (Sp. st. a.)

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

1

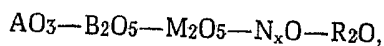
Vynález se týká způsobu přípravy maleinanhydridu oxidací n-butanu, n-butenů, 1,3-butadienu nebo jejich směsí molekulárním kyslíkem v plynné fázi.

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 benzenu. 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



kde znamená

200531

2

A atom chromu, molybdenu, wolframu 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 sloužením 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 obsahujícího fosfor, molybden, kyslík, popřípadě inertní nosič a promotor, a popřípadě v

přítomnosti páry se zlepši, jestliže se použije katalyzátoru tvořeného kombinací prvků odpovídající obecnému vzorci I



kde znamená

X alespoň jeden prvek ze skupiny zahrnující cín, prvek vzácné zeminy, nikl, zirkon, baryum, železo, rhodium, mangan, rhenium, ruthenium, kobalt a měď,

a pozitivní číslo větší než nula avšak menší než 20,

b a c číslo 0,001 až 10,

x počet atomů potřebný k nasycení valen-
ci ostatních přítomných prvků.

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

Výhodné jsou katalyzátory obecného vzorce I, kde znamená a pozitivní číslo menší než 12, dále obecného vzorce I, kde znamená b číslo 0,01 až 5 a obecného vzorce I, kde znamená c číslo 0,01 až 5. Obzvláště výhodnými jsou katalyzátory obecného vzorce I, kde znamená b číslo 0,5 až 1,5 a c číslo 0,1 až 1,0. Obzvláště výhodnými jsou dále katalyzátory obecného vzorce I, kde znamená X alespoň jeden prvek ze skupiny zahrnující nikl, měď, cín a prvek vzácné zeminy.

Katalyzátory podle vynálezu se mohou připravovat nejrozličnějšími 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, přidáním 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, je dodávána ve formě kysličníku molybdenového.

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

dě 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 výhodný 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 vhodné příklady takovýchto 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.

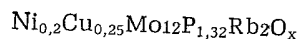
Katalyzátory mohou obsahovat v podstatě jakýkoliv podíl nosiče a katalyticky aktivního materiálu. Mez tohoto poměru je dána pouze vzájemnou přizpůsobivostí katalyzátoru a nosiče. Výhodné katalyzátory obsahují 10 až asi 100 % hmot. katalyticky aktivní látky, vztaženo na hmotnost nosiče.

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 katalyzátor vzorce



tímto způsobem:

suspenze obsahující 86,4 g (0,6 molu) kysličníku molybdenového a 7,7 g (0,067 molu) 85% kyseliny fosforečné v 800 ml destilované vody se vaří za míchání po dobu dvou hodin barva je zelenavě žlutá. Přidá se 0,74 gramů (0,01 molu) kysličníku nikelnatého do této suspenze, nedochází k žádné barevné změně. Přidá se 2,49 g (0,0125 molu) hydrátu octanu měďnatého a opět se nepozoruje žádná barevná změna. Pokračuje se ve varu dalších 1,5 hodiny, var se přeruší, do směsi se přidá destilovaná voda k doplnění objemu na 800 ml a suspenze se míchá přes noc. Příští den se přidá 14,4 g (0,1 molu) rubidiumacetátu a ihned se vytvoří sytě žlutá sraženina. Tato směs se odvaří na hustou pastu a vysuší se v pícce při teplotě 110 až 120 °C přes noc. Katalyzátor se mele a prosévá na velikost 20/30 ok.

Konstruuje se reaktor s trubicí z nerezavějící oceli s vnitřním průměrem 1,02 cm. Část katalyzátoru se vnese do reakční 20 ml zóny reaktoru.

Reaktor se zahřeje na reakční teplotu a katalyzátorem se vede směs vzduchu a 2-butenu o složení uvedeném dále v tabulce 1, při zdánlivé době styku 1,0 až 1,5 sekund a účinnost katalyzátoru se hodnotí shromažďováním a analýzou produktů.

Výsledky zkoušek jsou uvedeny dále v tabulce 1. Pro posouzení bilance atomů uhlíku v zavedené surovině a v produktu používá se 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

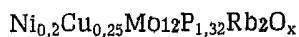
Charakteristiky katalyzátoru $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,25}\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{Rb}_2\text{O}_x$ při výrobě maleinanhydridu z 2-butenu

Příklad	Hodiny provozu	Poměr vzduch/ uhlovodík	Teplota °C lázně	Teplota °C exoth.	Teplota °C	
					veškerá kyselina	malein-anhydrid
2	0,7	92	375	418	39,3	35,8
3	3,3	96	340	386	43,8	39,5
4	5,0	96	299	322	44,5	32,5
5	24,0	91	315	343	50,3	34,2
6	26,5	91	308	337	48,9	32,6
7	28,0	120	304	331	45,2	35,1
8	46,0	106	317	366	49,1	37,3
9	46,0	93	302	319	48,1	43,6

Příklad 10

Příprava maleinanhydridu z 1,3-butadienu

Stejným způsobem, jak je shora popsáno, se nechá reagovat katalyzátor vzorce



se vzduchem a s 1,3-butadienem. Katalyzátorem se vede směs vzduch/1,3-butadien v poměru 84/1 při reakční teplotě 285 °C a při zdánlivé době styku 1,5 sekund. Výsledky této zkoušky ukazují 17,8% výtěžek veškeré kyseliny při jednom průchodu.

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 cín, prvek vzácné zeminy, nikl, zirkon, baryum, železo, rhodium, mangan, rhenium, ruthenium, kobalt a měď,

a kladné číslo větší než nula avšak menší než 20,

b, c číslo 0,001 až 10,

x počet atomů kyslíku potřebný k nasycení valencí ostatních přítomných 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 12, b číslo 0,01 až 5, zvláště 0,5 až 1,5, c číslo 0,01 až 5, zvláště 0,1 až 1 a X a x má 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 nikl, měď, cín nebo prvek vzácné zeminy, a a, b, c, x má význam uvedený v bodu 1.