



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

200529

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 07 D 307/60

(22) Přihlášeno 14 10 77

(21) [PV 6397-78]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 19 10 76
(733739 a 733740)
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

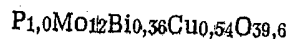
THE STANDARD OIL COMPANY, CLEVELAND (Sp. st. a.)

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

1

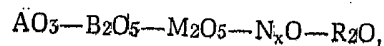
Vynález se týká způsobu přípravy maleinanhydridu oxidací n-butanu, n-butenů, 1,3-butadienu nebo jejich směsí molekulárním kyslíkem v plynné fázi.

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

200529

2

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.

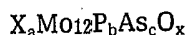
Výhodným složením je 15 až 55 % atomových složky A, 30 až 70 % atomových složky B, 0 až 15 % atomových složky M, 0,1 až 20 % atomových složky N a 0 až 15 % atomových složky R.

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, z n-butenů a 1,3-butadienu. Při použití katalyzátoru podle vynálezu se dosahuje obzvláště dobrých výtěžků z 1,3-butadienu nebo z 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, arsen,

popřípadě inertní nosič a promotor, a popřípadě v přítomnosti páry se zlepši, jestliže se použije katalyzátoru, tvořeného kombinací prvků odpovídající obecnému vzorci I



(I),

kde znamená

X alespoň jeden prvek ze skupiny zahrnující cín, kov vzácné zeminy, zirkon, rhodium, mangan, rhenium, ruthenium, měď, olovo, zinek, titan, chrom, niob, hliník, galium a kov alkalické zeminy a

a kladné číslo větší než nula avšak menší než 20,

b a c číslo 0,001 až 10 a

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

Při použití katalyzátoru obecného vzorce I při shora uvedeném způsobu přípravy molybdenhydridu se dosahuje vysokých výtěžků i vysoké selektivity pohodlným a ekonomickým způsobem při poměrně nízké teplotě. Exotermní charakter reakce je nízký, což umožňuje snadné řízení reakce.

Nejdůležitějším činidlem při způsobu podle vynálezu je použitý katalyzátor. Jako katalyzátoru se může použít jakéhokoli katalyzátoru charakterizovaného obecným vzorcem I. Obzvláště výhodné jsou katalyzátory obecného vzorce I, kde a znamená pozitivní číslo větší než nula avšak menší než 12, dále katalyzátory, kde b znamená číslo 0,01 až 5 a katalyzátory obecného vzorce I, kde c znamená číslo 0,01 až 5. Velmi dobrých výsledků se dosahuje při použití katalyzátorů obecného vzorce I, kde b znamená číslo 0,5 až 1,5 a c 0,1 až 1,0. Jako výhodné se uvádějí katalyzátory obecného vzorce I, kde se každý prvek, označovaný jako X, vnáší na katalyzátor odděleně. Obzvláště výhodnými jsou katalyzátory, ve kterých znamená X měď v kombinaci s alespoň jedním prvkem uvedeným jako význam symbolu X.

Katalyzátor podle vynálezu je možno připravovat nejrůznějšími způsoby. Tyto způsoby jsou pracovníkům v oboru známy. S úspěchem se používá takových způsobů přípravy, jako jsou koprecipitace, odpařování, sušení nebo míšení kysličníků následované kalcinací vzniklého katalyzátoru.

S výhodou se katalyzátory obecného vzorce I připravují ve vodné suspenzi nebo ve vodném roztoku sloučenin obsahujících molybden, arsen a/nebo fosfor a přidáváním zbylé složky. Jako vhodná sloučenina molybdenu pro přípravu katalyzátoru obecného vzorce I se uvádí kysličník molybdenový, fosfomolybdenová kyselina, molybdenová kyselina a amoniumheptamolybdat. Vynikajících výsledků se dosahuje za použití katalyzátorů podle vynálezu, ve kterých alespoň část molybdenu, použitého pro přípravu katalyzátoru, je dodávána ve formě kysličníku molybdenového.

Vhodnou sloučeninou fosforu, které se mů-

že použít při přípravě katalyzátoru, je orto-fosforečná kyselina, metafosforečná kyselina, trifosforečná kyselina, halogenidy fosforu nebo oxyhalogenidy. Zbylé složky katalyzátoru se mohou přidávat ve formě oxidů, octanů, mravenčanů, síranů, dusičnanů, uhličitánů, halogenidů a oxyhalogenidů.

Je důležité připomenout, že z katalyzátorů poskytují dobré výsledky katalyzátory připravované za refluxování kyseliny fosforečné a kysličníku molybdenového ve vodě po dobu 1,5 až 3 hodin, účinněji se však může použít fosfomolybdenové kyseliny, přidáním zbylých složek do vodné suspenze a svařením na hustou pastu, do které se alespoň jedna složka přidává ve formě halogenidu nebo oxyhalogenidu a vysušením na vzduchu při teplotě 110 až 120 °C, načež se provede kalcinace.

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 směs. 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 uhlovodíků 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 se jako výhodná teplota 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, 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 no-

siči s přilínávností 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 připravovat 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 částic asi 0,2 až 2 cm. Jako vhodné 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 toliko 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

$\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{As}_0,5\text{Cu}_0,25\text{O}_x$

Suspenze obsahující 317,8 g amoniumheptamolybdenu vzorce

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{23} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

a 1500 ml destilované vody se vaří za míchání. Do této suspenze se přidá 11,91 g amoniumarseničnanu vzorce

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$

a zahřívá se celkem po dobu 20 minut; barva je bílá. Po přidání 7,5 g octanu měďnatého se barva změní na světle modrou. Do této směsi se přidá 22,8 g kyseliny fosforečné (85% rostok) a za 10 minut 7,5 g hydrazinu, čímž se získá tmavomodrý roztok, který se odpaří na hustou pastu, suší se přes noc při teplotě 100 až 120 $^{\circ}\text{C}$, mele se a prosívá se na částice menší než 50 ok. Výsledný katalyzátor se kalcinuje po dobu jedné hodiny při teplotě 371 $^{\circ}\text{C}$ v proudě vzduchu 40 ml/min.

Příklad 2

$\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{As}_0,5\text{Cu}_0,20\text{Cr}_4\text{O}_x$

Připraví se suspenze obsahující 105,9 g amoniumheptamolybdenanu, 700 ml destilované vody o teplotě 60 $^{\circ}\text{C}$ a 3,97 g amoniumarseničnanu jakožto roztoku v 25 ml vody; vytvořená bílá sraženina se zahřívá k varu po dobu 45 minut. Do této směsi se přidá 15,2 g kysličníku chromu; za 15 minut se přidá 2,4 g octanu měďnatého; za půl hodiny se přidá 7,6 g 85% kyseliny fosforečné. Roztok se odpaří na hustou pastu; suší se v peci přes noc při teplotě 110 až 120 $^{\circ}\text{C}$; mele se a prosévá se na částice menší než 50 ok. Kalcinace se provádí stejně, jak je popsáno v příkladu 1.

Příklad 3

25 % $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{As}_0,5\text{Cu}_0,20\text{Cr}_4\text{O}_x$
+ 75 % alundum [povlečený]

Tento katalyzátor se připraví stejným způsobem, jako je popsáno v příkladu 2 s tím rozdílem, že se částice katalyzátoru nanáší na kuličky alunda (SA 5223) o průměru 3,175 mm, přičemž se 50 g alunda parciálně smočí 1,8 g vody a přidá se 16,7 g aktivního katalyzátoru, připraveného způsobem podle příkladu 2 v pěti stejných podílech. V průběhu každého přidávání a po každém přidání se alundum převaluje ve skleněné nádobě. Povrch alunda je rovnoměrně povlékán práškem a produkt se nakonec vysuší. Získá se tvrdý, rovnoměrně povlečený katalyzátor, který sestává z alundového nosiče s kontinuálním pevně přilnavým povlakem aktivního katalyzátoru. Katalyzátor se pak kalcinuje po dobu dvou hodin při teplotě 371 $^{\circ}\text{C}$ a při proudění vzduchu 40 ml/min.

Příklad 4 až 18

Příprava maleinanhydridu z 1,3-butadienu

Část katalyzátorových částic, připravených způsobem popsaným v příkladu 1 až 3, se vnese do reaktoru s pevnou vrstvou o obsahu 20 cm³, 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 1,3-butadienu a vzduchu o složení uvedeném v tabulce při zdánlivé době styku 3

až 4 sekundy a shromažďováním a analýzou produktů se hodnotí vlastnosti katalyzátoru.

Výsledky zkoušek jsou uvedeny dále v tabulce 1.

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

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

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

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

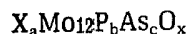
Tabulka 1

Příprava maleinanhydridu z 1,3-butadienu za použití katalyzátoru obecného vzorce I.

Pří- klad	Katalyzátor	Vsázka Poměr vzduch/ uhlovodík	lázně	Teplota °C exoth.	Celková kyselina	Výsledek % malein- anhydridu	selekti- vita
4	$\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{As}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_x$	25,20	263	270	6,41	4,56	71,11
5	$\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{As}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_x$	26,30	280	306	38,33	32,09	83,73
6	$\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{As}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_x$	26,58	294	389	60,19	50,16	83,33
7	$\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{As}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_x$	29,28	308	343	50,99	43,12	84,57
8	$\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{As}_{0,5}\text{Cu}_{0,2}\text{Cr}_4\text{O}_x$	24,55	251	256	17,19	4,13	24,0
9	$\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{As}_{0,5}\text{Cu}_{0,2}\text{Cr}_4\text{O}_x$	26,19	269	355	50,93	43,25	84,93
10	$\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{As}_{0,5}\text{Cu}_{0,2}\text{Cr}_4\text{O}_x$	24,56	286	369	52,51	43,82	83,44
11	$\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{As}_{0,5}\text{Cu}_{0,2}\text{Cr}_4\text{O}_x$	25,06	303	367	55,74	47,41	85,06
12	$\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{As}_{0,5}\text{Cu}_{0,2}\text{Cr}_4\text{O}_x$	25,26	316	371	51,05	44,58	87,32
13	$\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{As}_{0,5}\text{Cu}_{0,2}\text{Cr}_4\text{O}_x$	23,77	303	320	50,71	44,23	87,22
14	25 % $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{As}_{0,5}\text{Cu}_{0,2}\text{Cr}_4\text{O}_x$ + 75 % alundum (povlečené)	21,74	321	348	51,90	45,91	88,47
15	25 % $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{As}_{0,5}\text{Cu}_{0,2}\text{Cr}_4\text{O}_x$ + 75 % alundum (povlečené)	25,02	336	388	46,98	39,36	83,78
16	(povlečené) 25 % $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{As}_{0,5}\text{Cu}_{0,2}\text{Cr}_4\text{O}_x$ (povlečené)	25,86	371	406	47,31	41,28	87,26
17	25 % $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{As}_{0,5}\text{Cu}_{0,2}\text{Cr}_4\text{O}_x$ (povlečené)	24,84	386	413	46,30	42,55	91,89
18	25 % $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,32}\text{As}_{0,5}\text{Cu}_{0,2}\text{Cr}_4\text{O}_x$ (povlečené)	22,74	418	446	47,11	40,74	86,48

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, arsen 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



(I),

kde znamená

X alespoň jeden prvek ze skupiny cínu, kovu vzácné zeminy, zirkonu, rhodia, manganu, rhenia, ruthenia, mědi, olova, zinku, titanu, chromu, niobu, hliníku, galia a kovu alkalické zeminy,

a kladné číslo větší než nula avšak menší než 20,

b, c, vždy číslo 0,001 a, 10 a

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 12, b číslo 0,01 až 5, c číslo 0,01 až 5 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 b číslo 0,5 až 1,5 c číslo 0,1 až 1,0 a X a x mají význam uvedený v bodu 1.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se používá katalyzátoru tvořeného kombinací prvků odpovídající obecnému vzorci I, kde znamená X atom mědi, popřípadě kde X znamená atom mědi a chromu, a a, b, c, x mají význam uvedený v bodu 1.