



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1706376** **A3**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГИИТ СССР

(51)S В 01 J 27/198, 23/04, 37/00,
С 07 D 307/60

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

ВСЕСОЮЗНАЯ
ПАТЕНТНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА

1
(21) 4028340/04
(22) 27.10.86
(31) 791655; 791977
(32) 28.10.85
(33) US
(46) 15.01.92. Бюл. № 2
(71) Монсанто Компани (US)
(72) Виктория Мари Франчетти и Роберт Эдвард Кеппель (US)
(53) 66.097.3(088.8)
(56) Патент США № 4382876, кл. В 01 J 27/14, опублик. 1981. Европейский патент № 0151912, кл. В 01 J 27/18, опублик. 1984. Патент США № 4518523, кл. В 01 J 27/14, опублик. 1985.
(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ БУТАНА В МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИД И СПОСОБ ЕГО ПРИГОТОВЛЕНИЯ
(57) Изобретение касается каталитической химии, в частности катализатора для окисления бутана в малеиновый ангидрид, что может быть использовано в соответствующем производстве. Цель - повышение избирательности катализатора. Его готовят реакцией V_2O_5 с фосфорной кислотой в среде

2
безводного изобутанола с последующим добавлением LiCl, порошкообразного железа и хлористого гексагидрата железа, обработкой безводным HCl, сушкой, обжигом и кальцинированием предшественника катализатора. Кальцинирование ведут нагреванием в токе сухого воздуха при температуре до 250°C в течение 3 ч с последующим добавлением в поток сухого воздуха 1,8 об.% воды, повышением температуры до 280°C со скоростью 3°C/ч, добавлением в поток сухого воздуха 0,6 мас.% н-бутана, повышением температуры до 400°C и выдерживанием при ней в течение 6 ч. В этом случае состав катализатора отвечает эмпирической ф-ле $P_{1,2}V_{1,3}Fe_{0,0013-0,0033}Li_{0,003}O_x$, где x - число атомов кислорода, удовлетворяющее валентности входящих элементов, причем атомное соотношение лития и железа (44-109,4):100. Новый катализатор обеспечивает более высокие степень конверсии бутана (до 78,9%), избирательность (69,8%) и выход целевого продукта (до 54,5%). 2 с.п. ф-лы, 1 табл.

Изобретение относится к катализаторам, содержащим фосфор, ванадий и кислород, а также железо и литий в качестве промоторов, для окисления бутана в малеиновый ангидрид.

Целью изобретения является повышение избирательности катализатора за счет определенного атомного соотношения литий:железо в его составе, а

также определенного способа его приготовления.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

П р и м е р 1.

а) Ортофосфорная кислота 100%-ная
В четырехгорлую круглодонную колбу емкостью 3 л, снабженную термометром и лопастной мешалкой из нержавеющей

(19) **SU** (11) **1706376** **A3**

ющей стали, помещают 901,8 г (7,87 моль) 85,5%-ной ортофосфорной (фосфорной) кислоты (H_3PO_4). Включают мешалку, затем к фосфорной кислоте добавляют 343,4 г (2,42 моль) пятиоксида фосфора (P_2O_5), что вызывает экзотермическую реакцию и повышение температуры до $150^\circ C$ во время растворения пятиоксида фосфора. Полученный раствор перемешивают еще 20 мин при повышенной температуре, после чего его охлаждают до комнатной температуры (около $25^\circ C$).

Г) Катализаторы

В четырехгорлую круглодонную колбу емкостью 12 л, снабженную термометром, грубофритованной газораспределительной трубкой, лопастной мешалкой и водоохлаждаемой ловушкой Дина Старка, оснащенную конденсатором Фридриха, загружают 8,3 л изобутанола. Начинают перемешивать и охлаждать содержимое колбы до $10-15^\circ C$. Затем к охлажденному изобутанолу в течение 12 мин добавляют 1245,6 г (12,71 моль) 100%-ной фосфорной кислоты, полученной согласно разделу (а), вследствие чего температура повышается до $10^\circ C$. Раствор фосфорной кислоты в изобутаноле охлаждают до $5-10^\circ C$. К охлажденному раствору с перемешиванием добавляют 963,0 г (5,29 моль) пятиоксида ванадия, а затем 1,35 г (0,032 моль) хлорида лития, 0,96 г (0,017 моль или г-атом) порошкообразного железа и еще дополнительное количество изобутанола (1,0 л), часть которого используют для вымывания остаточной 100%-ной фосфорной кислоты из сосуда, в котором ее приготавливали, и из загрузочной воронки в реакционную колбу. При загрузке атомное соотношение фосфора и ванадия составляет 120:100, железа и ванадия - 16:10000, лития и ванадия - 30:10000, железа и лития - 53:100. К смеси изобутанола, фосфорной кислоты, пятиоксида ванадия, хлорида лития и железа в течение 4,67 ч по газораспределительной трубке добавляют 2037,0 г (55,81 моль) безводного хлористого водорода, поддерживая при этом температуру в пределах $40-50^\circ C$ с помощью охлаждающей бани. Закончив добавление хлористого водорода (в это время желтая взвесь превращается в темный красно-коричневый раствор), переносят охлаждающую баню и заменяют ее обогревательной рубашкой

емкостью 12 л. Раствор нагревают до температуры дефлегмации (первоначально $98^\circ C$) в течение 2,5 ч и продолжают нагревать при температуре дефлегмации ($102^\circ C$) еще в течение 2 ч. Во время нагрева раствора при температуре дефлегмации выделяются большие количества хлористого водорода, окраска раствора меняется, переходят от первоначального красно-коричневого цвета в зелено-коричневый, а затем в темно-синий. После этого в течение 5 ч под атмосферным давлением удаляют 5,4 л дистиллята, в течение последующих 1,38 ч опять нагревают при температуре дефлегмации, после чего в течение 2,36 ч удаляют дополнительно 1,5 л дистиллята. Таким образом, за период удаления дистиллята (7,36 ч) удаляют всего 6,9 л дистиллята. Мутную массу сливают в два сосуда марки Пирекс размером $4,445 \times 24,13 \times 37,465$ см, помещают их в печь и выдерживают там в течение 5,5 ч при $140-150^\circ C$, в результате чего получают 2225,0 г сухого предшественника катализатора. Последний измельчают, просеивают через сито -14, +18 (14/18) меш (по стандарту США величина частиц 1,0-1,4 мм) и помещают в кастрюльки-чашки из жаропрочного материала типа Пирекс. Затем материал обжигают путем нагрева в продуваемой азотом печи до $260^\circ C$ в течение 1 ч. Эту температуру поддерживают в течение 3 ч, затем постепенно заменяют азот воздухом и нагревают еще 3 ч с выходом 1980,0 г черного порошкообразного предшественника катализатора. Сухой порошкообразный предшественник катализатора смешивают с 1 мас.% порошкообразного графита (служащего в качестве смазочного вещества для таблетирования) и прессуют в таблетки диаметром 0,48 см с пределом прочности при сжатии сбоку 22,25-44,50 Н. Для превращения предшественника катализатора в активный катализатор таблетки предшественника катализатора кальцинируют *in situ* в присутствии газовой среды, в течение всего периода кальцинирования имеющей скорость 100 ч^{-1} . Таблетки загружают в трубчатый реактор с неподвижным слоем (внутренний диаметр 2,12 см, длина 335,28 см), выдерживаемым при $200^\circ C$, и нагревают в потоке сухого воздуха до $250^\circ C$ в течение 3,124 ч. Затем дают температуре слег

ка снизиться (до 230°C) и добавляют в поток сухого воздуха воду в количестве, обеспечивающем концентрацию воды 1,8 об.%. Затем температуру повышают до 280°C со скоростью 3°C/ч, после чего во влагосодержащий поток воздуха добавляют н-бутан в количестве, обеспечивающем концентрацию н-бутана в воздухе 0,6 мол.%. Затем температуру повышают до 400°C со скоростью 1°C/ч и поддерживают ее в течение 6 ч, причем в последние 5 ч пропускают поток азотного газа. Затем определяют эксплуатационные качества катализатора. Испытание проводят в реакторе кальцинирования при скорости подачи газа (СПГ) 1150 ч⁻¹ и концентрации н-бутана в воздухе 1,9 мол.%. Параметры и результаты испытания приведены в таблице.

Пример 2. Применяют аппаратуру и прием по примеру 1 с тем отличием, что используют 9,5 г (0,035 моль) хлористого гексагидрата железа, так что исходное атомное соотношение железа и ванадия составляет 33:10000, а железа и лития - 1094:1000. Эксплуатационные качества полученного катализатора определяют по примеру 1. Параметры и результаты испытания приведены в таблице.

Пример 3. Приготавливают катализатор, используя аппаратуру и прием, описанные в примере 1, но берут 0,785 г (0,014 моль) порошкообразного железа, так что исходное атомное соотношение железа и ванадия составляет 13:10000, а железа и лития - 44:100. Эксплуатационные качества катализатора определяют по примеру 1, но со скоростью пропускания газа 2600 ч⁻¹ и при концентрации н-бутана в воздухе 2,0 мол.%. Параметры и результаты испытаний приведены в таблице.

Пример 4 (сравнительный). Повторяют прием, описанный в примере 1, с применением указанной там аппаратуры, но без использования железа. Эксплуатационные качества полученного катализатора определяют по примеру 1 со скоростью пропускания газа 1150 ч⁻¹ при концентрации н-бутана в воздухе 1,9 мол.% (4а) и 2600 ч⁻¹ при концентрации н-бутана в воздухе 2,0 мол.% (4б). Параметры и результаты испытания приведены в таблице.

Пример 5 (сравнительный). Применяют аппаратуру и способ по при-

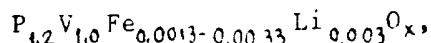
меру 1, но не используют литий. Эксплуатационные качества полученного катализатора определяют по примеру 1 со скоростью пропускания газа 1150 ч⁻¹ при конденсации н-бутана в воздухе 1,9 мол.%. Параметры и результаты испытания приведены в таблице.

Пример 6 (сравнительный). Применяют аппаратуру и способ по примеру 2, не используя, как и в примере 5, литий. Эксплуатационные качества полученного катализатора определяют по примеру 1 со скоростью пропускания газа 1150 ч⁻¹ при концентрации н-бутана в воздухе 1,9 мол.%. Параметры и результаты приведены в таблице.

Результаты сравнения эффективности предлагаемого и известного катализаторов показывают преимущества первого. Данный катализатор при том же значении СПГ показывает более высокую степень конверсии н-бутана, избирательность и выход малеинового ангидрида, чем известный.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

1. Катализатор для окисления бутана в малеиновый ангидрид, содержащий фосфор, ванадий, кислород и промотор, включающий железо и литий, отличающийся тем, что, с целью повышения избирательности катализатора, он содержит литий и железо в атомном соотношении литий:железо = (44-109,4):100 и состав катализатора соответствует эмпирической формуле



где x - число атомов кислорода, удовлетворяющее валентности входящих элементов.

2. Способ приготовления катализатора для окисления бутана в малеиновый ангидрид, включающий взаимодействие пятиоксида ванадия и фосфорной кислоты в среде безводного изобутанола, добавление соединений лития и железа, обработку полученной смеси безводным хлористым водородом, выделение предшественника катализатора, сушку, обжиг и кальцинирование, отличающийся тем, что, с целью получения катализатора с повышенной избирательностью, в качестве соединения лития используют хлористый

литий, в качестве соединения железа - порошкообразное железо и хлористый гексагидрат железа и кальцинирование осуществляют путем нагрева предшественника катализатора в токе сухого воздуха при температуре до 250°C в течение 3 ч с последующим добавле-

нием в поток сухого воздуха 1,8 об.% воды, повышения температуры до 280°C со скоростью 3°C/ч, добавления в поток сухого воздуха 0,6 мол.% н-бутана, дальнейшего повышения температуры до 400°C и выдержки при этой температуре в течение 6 ч.

Номер примера	Эмпирическая формула	Вид (размер), см	СПГ, ч ⁻¹	н-Бутан, мол. %	Температура, °C		Конверсия, мол. %	Селективность, мол. %	Выход, мол. %
					среды	реакции			
1	$P_{1,20}V_{1,00}Fe_{0,004}Li_{0,003}O_x$	0,48	1150	1,9	413	451	78,1	69,8	54,5
2	$P_{1,20}V_{1,00}Fe_{0,0033}Li_{0,0030}O_x$	0,48	1150	1,9	416	467	78,9	67,3	53,1
3	$P_{1,20}V_{1,00}Fe_{0,0015}Li_{0,0030}O_x$	0,48	2600	2,0	427	482	71,4	67,9	48,5
4а(сравн.)	$P_{1,20}V_{1,00}Li_{0,0030}O_x$	0,48	1150	1,9	430	467	78,8	64,9	51,1
4б(сравн.)	$P_{1,20}V_{1,00}Li_{0,0030}O_x$	0,48	2600	2,0	436	482	69,4	65,7	45,6
5(сравн.)	$P_{1,20}V_{1,00}Fe_{0,0016}O_x$	0,48	1150	1,9	410	469	77,2	70,8	54,7
6(сравн.)	$P_{1,20}V_{1,00}Fe_{0,0033}O_x$	0,48	1150	1,9	419	436	80,1	64,4	51,6

Составитель Н.Путова

Редактор А.Маковская

Техред Л.Олийник

Корректор Л.Пилипенко

Заказ 207

Тираж

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г.Ужгород, ул. Гагарина, 101