



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
 BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: **B 01 J** 27/18
C 07 D 307/60

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
 Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪ **619 870**

<p>⑳ Gesuchsnummer: 6466/76</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 21.05.1976</p> <p>㉔ Patent erteilt: 31.10.1980</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 31.10.1980</p>	<p>㉓ Inhaber: Lonza AG, Gampel/Wallis. Geschäftsleitung, Basel</p> <p>㉗ Erfinder: Dr. Giancarlo Stefani, Bergamo (IT) Dr. Pietro Fontana, Schaffhausen</p>
---	--

⑤④ **Katalysator für Oxidationsreaktionen und Verfahren zu dessen Herstellung.**

⑤⑦ Der Oxydationskatalysator ist auf der Basis von Mischoxiden des Vanadins und Phosphors aufgebaut. Das Vanadin liegt dabei in einer durchschnittlichen Wertigkeit von kleiner als + 3,9 vor. Die Wertigkeit des Vanadins wird gesenkt durch Ueberleiten eines gasförmigen Kohlenwasserstoffs mit 2 bis 6 C-Atomen bei ca 400° C. Der Katalysator eignet sich insbesondere zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch Oxydation von geradkettigen C₄-Kohlenwasserstoffen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Aktivierter Katalysator für Oxidationsreaktionen auf Basis von Mischoxiden des Vanadiums und Phosphors, dadurch gekennzeichnet, dass das Vanadium in einer durchschnittlichen Wertigkeit von kleiner als +3,9 vorliegt.

2. Aktivierter Katalysator gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er neben Mischoxiden des Vanadiums und Phosphors noch Oxide anderer Elemente enthält.

3. Aktivierter Katalysator gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er neben Mischoxiden des Vanadiums und Phosphors als weitere oxidische Komponente Tioxid enthält.

4. Verfahren zur Herstellung eines aktivierten Katalysators gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Mischoxid, in welchem das Vanadium in einer durchschnittlichen Wertigkeit von mindestens +3,9 vorliegt, bei Temperaturen von 300 bis 500° C durch Überleiten eines gasförmigen Kohlenwasserstoffes mit 2 bis 6 C-Atomen, unter Ausschluss molekularen Sauerstoffes, aktiviert.

5. Verfahren gemäss Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man bei Temperaturen von 350 bis 480° C durch Überleiten von n-Butan über die Mischung aktiviert.

6. Verfahren gemäss Patentansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Aktivierung ein Gemisch aus Butan und Inertgas verwendet.

7. Verfahren gemäss Patentansprüchen 4, 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch aus Butan und Stickstoff mit einem Anteil von mindestens 5% Butan verwendet.

8. Verwendung eines aktivierten Katalysators gemäss Patentanspruch 1 zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch Oxidation von geradkettigen C₄-Kohlenwasserstoffen in der Gasphase.

Die Erfindung betrifft einen aktivierten Katalysator für Oxidationsreaktionen auf Basis von Mischoxiden des Vanadiums und Phosphors.

Oxidationskatalysatoren auf Basis von Mischoxiden des Vanadiums und Phosphors, in welchen u. a. noch andere Oxide anderer Elemente wie TiO₂ enthalten sein können, sind bekannt (DE-OS 2 256 909, DE-OS 2 328 755). Solche Katalysatoren sind insbesondere für die selektive Oxidation von Butan zu Maleinsäureanhydrid verwendbar (US-PS 3 293 268).

Gemäss DE-OS 2 256 909 wird der Katalysator durch eine komplizierte stufenweise Aktivierung in verschiedenen Gasen und Gasmischungen, so z. B. durch mit sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen auf eine mittlere Wertigkeit des Vanadiums von vorzugsweise +4,1 bis +4,5 gebracht. Der Optimalwert und die Wertigkeit eines so aktivierten Katalysators liegt bei +4,2. So wird in der DE-OS entsprechenden englischen Patentschrift 1 416 099, Tabelle IV, gezeigt, dass die Ausbeuten, die mit einem Katalysator, dessen mittlere Wertigkeit des Vanadiums bei +3,9 liegt, stark sinken und bei einem Umsatz von 39% bei nur 23 Gew.% Ausbeute liegen.

Es ist auch bekannt, dass diese Katalysatoren schnell inaktiv werden. Zur Reaktivierung werden solche Katalysatoren mit Reduktionsmitteln wie H₂, CO, CH₄, H₂S bei Temperaturen von etwa 500° C behandelt. Damit wird erreicht, dass die durch Überoxidation des Vanadiums bewirkte Desaktivierung, die die Katalysatoraktivität herabsetzt, kompensiert wird. Durch diese reduzierende Behandlung wird die durchschnittliche Wertigkeit des Vanadiums auf +4,2 bis +4,6 eingestellt (DE-OS 2 353 136).

Solche Katalysatoren, auch wenn sie reaktiviert werden, erzielen bei der Oxidation von Butan zu Maleinsäureanhydrid Ausbeuten von höchstens etwa 75 Gew.% (DE-OS 2 353 136).

Höhere Ausbeuten können durch erfindungsgemäss aktivierte Katalysatoren erreicht werden.

Diese sind dadurch gekennzeichnet, dass das Vanadin in einer durchschnittlichen Wertigkeit von kleiner als +3,9 vorliegt. Vorzugsweise liegt die durchschnittliche Wertigkeit zwischen +3,5 bis +3,85.

Neben Phosphor- und Vanadinoxiden, vorzugsweise im Atomverhältnis von Phosphor zu Vanadin von 1,05 bis 1,10 zu 1, können noch weitere Oxide anderer Elemente wie Ti, Bi, Cd, Mo, Sb, Zr, Hf im Mischoxid-Katalysator enthalten sein. Der aktivierte erfindungsgemässe Mischoxid-Katalysator wird beispielsweise dadurch hergestellt, dass man die einzelnen Katalysatorkomponenten als Lösungen, beispielsweise Salzsäurelösungen, zusammenbringt, entweder ausfällt oder zur Trockene eindampft und kalzinert und den Katalysator schliesslich einer Wärmebehandlung mit einem gasförmigen Kohlenwasserstoff mit 2 bis 6 C-Atomen in Abwesenheit molekularen Sauerstoffes unterzieht.

Dabei können die Katalysatormassen als solche verwendet oder auf Trägerstoffe aufgebracht werden. Vorteilhaft werden die Katalysatoren in eine zweckmässige Form gebracht, z. B. in gepresste Kugeln, Tabletten, gepresste Zylinder, und anschliessend einer Wärmebehandlung mit gasförmigen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 6 C-Atomen unterzogen.

Die Wärmebehandlung mit gasförmigen Kohlenwasserstoffen wird zweckmässig bei Temperaturen von 300 bis 500° C, vorzugsweise bei 350 bis 480° C, durchgeführt.

Als gasförmige Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 6 C-Atomen sind vorzugsweise solche zu verstehen, die eine Vorstufe von Maleinsäureanhydrid darstellen, wie Butan, Butene, Butadien und deren Gemische. Zweckmässig wird ein Gemisch aus Butan und Inertgas angewendet.

Als Inertgas im Sinne vorliegender Erfindung sind solche Gase oder Gasmischungen zu verstehen, welche sauerstofffrei sind (also nicht oxidierend) und damit keinerlei oxidierende Reaktionen mit der Katalysatormasse eingehen. Solche Gase sind beispielsweise CO₂ und vorzugsweise N₂. Es ist vorteilhaft, ein Gemisch von Butan mit Stickstoff zu verwenden, das mindestens 5% Butan im Stickstoff enthält.

Der aktivierte erfindungsgemässe Mischoxidkatalysator kann aber auch dadurch hergestellt werden, dass man bereits desaktivierte Katalysatoren, bei welchen das Vanadin in einer durchschnittlichen Wertigkeit von +3,9 bis über +4 vorliegt, der Wärmebehandlung mit sauerstoffreichem Butan unterzieht.

Durch die erfindungsgemässe Wärmebehandlung mit Butan wird bereits bei Temperaturen von 300 bis 400° C ein Teil des Vanadiums zu Vanadin mit einer Wertigkeit von +3 übergeführt. Bei einer vorzugsweisen Wärmebehandlung von 400 bis 450° C beträgt der Anteil an V₂O₃, bezogen auf das genannte Vanadinoxid, bereits etwa 40 bis 60%.

Nach dem Verfahren der Erfindung kann also bereits bei Temperaturen, die etwa den Temperaturen der Oxidation von Butan zu Maleinsäureanhydrid entsprechen, der gewünschte aktivierte Mischkatalysator hergestellt werden. Sei es durch Aktivierung eines neu hergestellten Mischoxids, sei es durch Reaktivierung eines bereits im Einsatz gewesenen Katalysators. Das bedeutet einen erheblichen technischen Fortschritt in der Verfahrensweise, da dadurch die Aktivierung bzw. Reaktivierung direkt im für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid zum Einsatz kommenden Oxidationsreaktor durchgeführt werden kann. Ein einmal verwendeter Katalysator kann einfach durch entsprechende Änderung der Gaszufuhr, Abschalten des oxidierenden Gases und Zufuhr von Butan/Stickstoff wieder in den erfindungsgemässen aktivierten Katalysator mit Vanadin in Wertigkeit von kleiner als +3,9 übergeführt werden.

Das steht im Gegensatz zum Stand der Technik (DE-OS 2 353 136), nach welcher das Reaktivierungsverfahren auf der

Verwendung von H_2 , CO , CH_4 , H_2S basiert und Temperaturen von etwa $500^\circ C$ nötig sind, um eine effektive Reaktivierung zu erzielen. Dieses Verfahren ist daher im Reaktor nicht durchführbar, in welchem die Oxidationsreaktion durchgeführt wird, angesichts der unzureichenden Haltbarkeit des Konstruktionsmaterials. Deshalb muss der desaktivierte Katalysator zur Behandlung (Reaktivierung) in einen Ofen übergeführt werden.

Die aktivierten Katalysatoren der Erfindung dienen insbesondere der oxidativen Herstellung von Maleinsäureanhydrid aus geradkettigen C_4 -Kohlenwasserstoffen. Solche sind Butan, Butene und Butadien. Vorzugsweise wird n-Butan zur Anwendung gelangen.

Die Reaktionstemperaturen liegen zweckmässig bei 350 bis $450^\circ C$.

In Fig. 1 ist die Behandlung eines Katalysators mit n-Butan (50% in N_2) und H_2 (50% in N_2) während 24 Stunden gegenübergestellt. Man sieht deutlich, dass der gleiche Reduktionsgrad bei Wasserstoff erst bei viel höheren Temperaturen eintritt. Bei einer mittleren Wertigkeit des Vanadins von +3,6 bis +3,7 genügen für n-Butan Temperaturen von 380 bis $390^\circ C$, während für H_2 bereits Temperaturen von 480 bis $510^\circ C$ benötigt werden.

Beispiel 1

1000 g V_2O_5 wurden in 8000 g 37%igem HCl aufgeschlämmt. Die Suspension wurde vorsichtig unter Umrühren auf $100^\circ C$ erwärmt und 2 Stunden unter Rückfluss gekocht.

Dann gab man langsam 70 g wasserfreie Oxalsäure, gelöst in 700 ml Wasser und schliesslich 1370 g 85%ige H_3PO_4 zu. Man engte bis zu einem Volumen von ca. 2000 ml ein und fügte zur so erhaltenen viskosen Lösung 2000 ml Wasser zu. Dabei erhielt man einen hellblauen kristallinen Niederschlag, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. Die Mutterlauge wurde für eine weitere Charge aufgehoben. Das Atomverhältnis P/V im Filtrückstand betrug $1,08$ zu 1 . Dieser Festkörper wurde bei $100^\circ C$ getrocknet, mit Natrosol (Hydroxyäthylzellulose) in Wasser angeteigt, zu Zylindern verformt und in Gegenwart von Stickstoff zur Kalzinierung 6 Stunden auf $450^\circ C$ erwärmt.

Ein Teil des Katalysators wurde durch zwölfstündige Behandlung bei $400^\circ C$ mit einer Butan/Stickstoffmischung (50 vol. % Butan) aktiviert; ein zweiter Teil wurde mit derselben Gasmischung 12 Stunden bei $480^\circ C$ behandelt; ein dritter Teil wurde 12 Stunden bei $400^\circ C$ mit Wasserstoff und Stickstoff (50 vol. % Wasserstoff) behandelt und ein vierter Teil mit derselben Wasserstoff/Stickstoffmischung 24 Stunden bei $500^\circ C$. Schliesslich wurde ein fünfter Teil, nach Kalzinierung

in Gegenwart von Stickstoff, keiner aktivierenden Behandlung unterzogen.

Für jede Probe wurde die mittlere Vanadin-Wertigkeit festgestellt (s. Tabelle).

Beispiel 2

Eine V-P-O-Mischoxid-Füllung wurde wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei das Verhältnis von P/V ebenfalls $1,08$ zu 1 betrug. Es wurde wiederum bei $100^\circ C$ getrocknet.

Im weiteren wurde eine wässrige Lösung von $TiCl_4$ angebracht und unter Rühren mit wässrigem Ammoniak versetzt, bis ein pH von 10 erreicht war. Der dabei angefallene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der erhaltene Filtrückstand, die sogenannte TiO_2 -Paste, bestand etwa zu 20% aus TiO_2 und zu 80% aus Wasser. 1000 g des oben beschriebenen getrockneten V-P-O-Komplexes wurde mit 150 g TiO_2 -Paste (entsprechend 30 g TiO_2) vermischt, mit Natrosol (wässrige Lösung) angeteigt und zu Zylindern verformt. Die Zylinder wurden bei $100^\circ C$ an der Luft getrocknet und anschliessend 6 Stunden in Luft bei $450^\circ C$ kalzinert. Anschliessend wurde durch Überleiten eines Butan/Stickstoffgemisches während 15 Stunden bei $450^\circ C$ aktiviert. Das Vanadin lag in einer durchschnittlichen Wertigkeit von +3,4 vor.

Beispiel 3

Ein Katalysator gemäss Beispiel 2 wurde nach Desaktivierung, wobei die durchschnittliche Wertigkeit des Vanadins auf $\cong +4$ angestiegen war, geteilt. Ein Teil wurde durch 15-stündiges Überleiten eines Gemisches 50 zu 50 von Butan/Stickstoff bei Temperaturen von $350^\circ C$, der andere bei $450^\circ C$ wieder aktiviert. Das Vanadin lag danach in einer Wertigkeit von +3,9 bzw. +3,4 vor.

Beispiele 4–11

Die Katalysatoren gemäss Beispiele 1 bis 3 wurden auf ihr Verhalten bei der katalytischen Oxidation von diversen C_4 -Kohlenwasserstoffen, insbesondere von n-Butan, mit Luft untersucht. In den Beispielen wurden zudem die Kontaktzeiten variiert.

Als Reaktor diente ein Stahlrohr von 25 mm Durchmesser und ca. 5 m Länge, das jeweils mindestens 1 kg Katalysatorfüllung enthielt. Als Wärmeüberträger wurden Salzschnmelzen verwendet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst. Die dabei angegebenen Temperaturen beziehen sich auf die Salzschnmelze und entsprechen jenen Temperaturen, bei denen die höchste Ausbeute an Maleinsäureanhydrid (bezogen auf eingesetzten C_4 -Kohlenwasserstoff) erhalten wurde.

Tabelle 1

Beispiele Nr.	Katalysator	Aktivierung Reduktionsmittel**	Reduktions-temperatur $^\circ C$	Reduktions-dauer h	Mittlere Wertigkeit des Vanadins	Oxidation Salzbad Temp. $^\circ C$	Butan-umsatz %	MSA-Ausbeute (bez. auf Butan-Einsatz) g-%
4	1	Butan	400	12	3,5	380	75	82
5	1	Butan	480	12	3,3	370	76	92
6	1	Wasserstoff	400	12	3,9	395	75	69
7	1	Wasserstoff	500	12	3,7	385	77	74
8	2	Butan	450	15	3,4	375	75	93
9	3	Butan	350	15	3,9	390	73	72
10	3	Butan	450	15	3,4	372	74	91
11*	1	keine Vorbehandlung			4,0	395	77	70

* Vergleichsbeispiel

** Gemisch Reduktionsmittel/ N_2 mit 50 zu 50

V-VALENZ-
STUFEN

FIG. 1

