



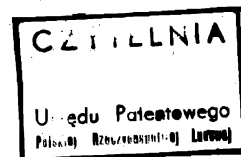
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.11.73 (P. 166881)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.12.74

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1978



Int. Cl.² C07D 307/32

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Standard Oil Company, Chicago (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania bezwodnika maleinowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania bezwodnika maleinowego z n-butanu przy użyciu kompleksu katalitycznego fosforowo-wanadowo-tlenowego, a zwłaszcza zastosowanie podczas utleniania niskich stężeń tlenu i zawracanie gazów wylotowych ze skrubera odcieku z reaktora.

Znane jest i przedstawione w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 293 268 utlenianie butanu w celu wytworzenia bezwodnika maleinowego przy użyciu kompleksu katalitycznego fosforowo-wanadowo-tlenowego. Jako czynnik utleniający w procesach utleniania korzystnie doprowadza się powietrze ze względu na jego łatwą dostępność. Na przykład, w wyżej wymienionym patencie, w każdym z przykładów stosuje się powietrze.

Jednakże w przypadku doprowadzenia powietrza do reaktora, powstaje szereg trudności w prowadzeniu reakcji. A co najważniejsze, ze względu na wybuchowość mieszaniny butan-powietrze, ilość doprowadzonego butanu musi być znacznie ograniczona. Na przykład w temperaturze 25°C granica zapalności dla butanu wynosi 1,8%, a w temperaturze 400°C granica zapalności wynosi 1,4%. Celem zabezpieczenia wystarczającej granicy bezpieczeństwa można stosować w tym sposobie maksimum 1,4 do 1,6% butanu. Tego rodzaju niskie stężenia niekorzystnie wpływają na szybkość reakcji. W celu uzyskania optimum zdolności produkcyjnej dyktują one dłuższe czasy reakcji, wyż-

2

sze obciążenie katalizatora i wyższe temperatury, czyli wszystkie warunki, które powodują negatywne skutki.

W konwencjonalnych sposobach utleniania powietrzem, obowiązują wysokie stopnie konwersji, ponieważ nie poddanie butanu konwersji powoduje straty w butanie z powodu opuszczania przez butan środowiska reakcji. Problem ten może być rozwiązany przez odzyskiwanie i zawracanie nieprzereagowanego butanu do środowiska reakcji. Jednakże, w przypadku ponownego użycia powietrza, stężenie butanu w gazach wylotowych jest tak niskie, rozcieńczone głównie dużą ilością azotu, że koszt odzyskiwania jest wygórowany. Bezpośrednie zawracanie gazów wylotowych nie jest możliwe, ponieważ nagromadzenie azotu nie może być tolerowane.

Obecnie stwierdzono, że zgodnie z wynalazkiem można osiągnąć dużo większą, maksymalną konwersję n-butanu w bezwodnik maleinowy, przez doprowadzenie niebogatego w tlen gazu do procesu, utrzymanie stężenia tlenu w strefie reakcyjnej poniżej granicy zapalności, zawrócenie strumienia gazów z odcieku, zawierającego nieprzereagowany n-butan do reaktora po oddzieleniu bezwodnika maleinowego. Maksymalna konwersja zwiększa się wówczas, ponieważ większe stężenia butanu biorą udział w reakcji co z kolei zwiększa zdolność produkcyjną katalizatora. Zmniejszone zostają koszty inwestycyjne i operacyjne procesu z

powodu zmniejszonego przepływu gazu przez układ reakcyjny i układ odzyskiwania. Ponadto zmniejsza się ilość energii stosowanej do sprężania.

Nieoczekiwanie okazało się, że przy prowadzeniu sposobu według wynalazku uzyskuje się wyższą selektywność wytwarzania bezwodnika maleinowego. Daje to dodatkową korzyść w postaci możliwości zmniejszenia ciepła czerpanego przez 1 gram poddawanego konwersji butanu, ponieważ ciepło reakcji niepożądanych produktów ubocznych CO i CO₂, jest wyższe niż bezwodnika maleinowego.

Na załączonym rysunku przedstawiono bardziej szczegółowo schemat korzystnego prowadzenia procesu według wynalazku.

215 moli butanu na godzinę; 912,51 moli tlenu na godzinę i 789,79 moli azotu i argonu na godzinę doprowadza się przewodami 1, 2 i 3 do przewodu 4, podgrzewa się w wymiennikach ciepła 5 i wprowadza do reaktora 7 przewodem 6. Reaktor 7 składa się z 15 000 rur o średnicy 2,54 cm i 487,7 cm długości. Każda z rur jest wypełniona 1,63 kg kompleksu katalitycznego fosforowo-wanadowo-tlenowego aktywowanego cynkiem. Stosunek atomowy fosfor wanad cynk wynosi odpowiednio 1,5 1,0 0,19. Skład gazu zasilającego wpływającego do reaktora przewodem 6 podano w tabeli 1.

Tabela 1

	Zasilanie reaktora	
	Mole/godzina	% molowe
C ₄ H ₁₀	333,84	2,78
O ₂	1 335,38	11,12
CO	1 285,31	10,71
CO ₂	963,70	8,03
H ₂ O	872,56	7,27
Bezwodnik maleinowy	—	—
N ₂ +A	7 209,96	60,09
	12 000,75	100,00

Butan utlenia się w reaktorze 7 do bezwodnika maleinowego w temperaturze wahającej się od 420°C do 490°C, pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego od 0,70307 do 1,4061 kG/cm² i w czasie trwania kontaktu 0,8 sek. Ciepło kontroluje się za pomocą wymiennika ciepła z systemem solnym 8.

Eluat z reaktora znajdujący się w przewodzie 9 zawiera składniki przedstawione w tabeli 2.

Tabela 2

	Eluat z reaktora	
	Mole/godzina	% molowe
C ₄ H ₁₀	133,54	1,09
O ₂	475,17	3,89
CO	1 445,55	11,83
CO ₂	1 083,89	8,87
H ₂ O	1 742,79	14,26
Bezwodnik maleinowy	130,20	1,06
N ₂ +A	7 209,96	59,00
	12 221,10	100,00

Eluat chłodzi się w wymiennikach ciepła 10, 11 i 12 i przepuszcza się surowy bezwodnik do rozdzielacza 13. Oziębiony bezwodnik maleinowy /77,47 moli na godzinę/ odbiera się z rozdzielacza przewodem 14. Materiał gazowy, odbierany przewodem 15, zawiera składniki przedstawione w tabeli 3.

Tabela 3

	Zasilanie skrubera	
	Mole/godzina	% molowe
C ₄ H ₁₀	133,54	1,10
O ₂	475,17	3,91
CO	1 445,55	11,90
CO ₂	1 083,89	8,92
H ₂ O	1 742,79	14,35
MAN	52,73	0,43
N ₂ +A	7 209,96	59,38
	12 143,63	100,00

Materiał ten wprowadza się do skrubera 16, w którym gaz przemywa się wodą wprowadzaną przewodem 18 i obiegowym strumieniem 19 roztworu kwasu maleinowego.

Ze skrubera 16 przewodem 21 odbiera się eluat i rozdziela się na strumień oczyszczający 22 i strumień obiegowy 23. Strumień oczyszczający ma skład przedstawiony w tabeli 4.

Tabela 4

	Oczyszczanie	
	Mole/godzina	% molowe
C ₄ H ₁₀	14,80	1,18
O ₂	52,30	4,17
CO	160,20	12,76
CO ₂	120,18	9,57
H ₂ O	108,83	8,67
MAN	—	0,00
N ₂ +A	799,00	63,65
	1 255,31	100,00

Skład strumienia obiegowego przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5

	Mole/godzinę	% molowe
C ₄ H ₁₀	118,74	1,18
O ₂	412,87	4,10
CO	1 285,31	12,78
CO ₂	963,71	9,57
H ₂ O	872,56	8,67
MAN	—	0,00
N ₂ +A	6 410,93	63,70
	10 064,12	100,00

Po sprężeniu w sprężarce obiegowej 24, strumień obiegowy wprowadza się do reaktora 7, jak to już uprzednio opisaono. W wyniku zastosowania opisanego procesu uzyskuje się najwyższą konwersję rzędu 93,1% przy selektywności 56,5% molowych

w stosunku do bezwodnika maleinowego. Jak wiadomo, konwersja w jednym obiegu wynosi tylko 60%. Tego rodzaju niska konwersja pozwala na uzyskanie wysokiej selektywności, a system obiegowy według wynalazku pozwala na odzyskiwanie i ponowne użycie nieprzereagowanego n-butanu.

Najkorzystniejsze jest stosowanie tlenu z wydajnych instalacji do oddzielania powietrza. Taki tlen wykazuje czystość maksimum 99,5%. Jednakże można korzystnie stosować również tlen o niższej czystości, do minimum 50%. Niższy procent zawartości tlenu nie jest pożądanym, ponieważ konieczne byłoby nadmierne oczyszczanie, rezultatem którego byłaby utrata dodatkowego nieprzereagowanego n-butanu.

Korzystnie tlen otrzymuje się z rurociągu pod ciśnieniem, nie wymaga on wówczas żadnej obróbki przed użyciem do procesu. Jest to ważna zaleta w stosunku do stosowania powietrza, przy użyciu którego konieczne jest zastosowanie oddzielnego sprężania.

W sposobie według wynalazku konieczne jest sprężanie jedynie strumienia obiegowego. Ponieważ strumień ten ma mniejszą objętość zarówno koszt, jak i proces sprężania są zredukowane do minimum.

Ponieważ gazy wylotowe ze skrubera zawierają, oprócz n-butanu, tlenek węgla i dwutlenek węgla wytworzone w reakcji, konieczne jest oczyszczenie tej części strumienia, która uchodzi z miejsca reakcji. Ponieważ składniki te wpływają na stan równowagi, konieczne jest usuwanie tylko tej utworzonej ilości, która przeszła przez reaktor.

W celu utrzymania stężenia tlenu poniżej dolnej granicy, gaz obojętny dodaje się do mieszaniny reakcyjnej. Zaleca się stosowanie azotu, jednakże mogą być użyte również inne gazy obojętne, takie jak argon, hel lub niższe węglowodory, takie jak metan i etan. Najbardziej korzystnie stosuje się gaz obojętny posiadający wysokie ciepło właściwe, ponieważ sprzyja to zmniejszeniu maksymalnego stężenia tlenu, co pozwala na bezpieczne prowadzenie reakcji.

W przypadku stosowania azotu, jako rozcieńczalnika, stężenie tlenu wynosi poniżej 13%, taka jest bowiem granica zapalności dla układu butan-tlen-azot. Czysty azot może być łączony z czystym tlenem, a jak pokazano na załączonym schemacie, strumień obiegowy lub tlen może być doprowadzany do sprężarki obiegowej 24 razem z gazem ze skrubera. W tym ostatnim przypadku należy dodawać mniej czysty tlen do układu przewodem 2. Mogłoby to wyrównać małą dodatkową ilość wymaganego sprężania. Można stosować również i inne źródła tlenu i rozcieńczalnika spośród oczywistych dla fachowca.

Stężenie n-butanu utrzymywane w reaktorze w sposobie według wynalazku nie jest ograniczone stopniem niebezpieczeństwa wybuchu; dlatego można stosować wyższe stężenia, co sprzyja zwiększeniu stopnia konwersji bez występowania wad nieodłącznych dla wysokich temperatur, wyższych obciążeń katalizatora i dłuższego czasu kontaktowania. Stężenie butanu zależy od dwóch czynników. Po

pierwsze, od ilości ciepła wytworzonego w reakcji. Po drugie od ilości tlenu zużytego przez 1 mol butanu, wchodzącego w reakcję. W przypadku rozpatrywania normalnego nieruchomego procesu technologicznego nie więcej niż dwa mole butanu 5 powinny reagować każdorazowo ze 100 molami surowca zasilającego reaktor. Większe ilości dają w rezultacie wytwarzanie ciepła, które nie jest łatwe do usunięcia.

Dla typowych przypadków, ze stechiometrii reakcji, zakładając, że 60% butanu ulega przemianie w bezwodnik maleinowy, 25% w tlenek węgla, a 15% w dwutlenek węgla wynika, że 4,25 mola 10 tlenu zużywa się na każdy mol butanu, który wchodzi w reakcję. W przypadku zasilania o zawartości 13% tlenu, nie więcej niż 3 mole butanu 15 może przereagować, powodując że zużycie jest całkowite. Ze względu na rozważaną szybkość reakcji, reakcję prowadzi się korzystnie przy niskiej do średniej konwersji na jeden obieg.

W sposobie według wynalazku niskie stężenia w jednym obiegu są do przyjęcia, ponieważ przeważająca część nieprzereagowanego butanu zawiera 20 się, osiągając tym samym wysoką maksymalną konwersję.

W oparciu o publikowaną literaturę, nie można 25 było przewidzieć osiągniętych, sposobem według wynalazku, rezultatów. Na przykład, Joseffe i wsp. Kinetyka i Kataliza, 3/1962/ str. 267—270, stwierdza, że kiedy stężenie tlenu spada poniżej 10 procent objętościowych przy utlenianiu benzenu do 30 bezwodnika maleinowego w obecności katalizatora na nośniku wanadowym, szybkość reakcji obniża się katastrofalnie.

Stwierdzono, że szybkość reakcji jest proporcjonalna do kwadratu stężenia tlenu. Jeśli to było 35 by prawdą, w układzie reakcyjnym według wynalazku, nie mogłaby być uzyskana zwiększona zdolność produkcyjna i konieczne byłoby znaczne przedłużenie czasu reakcji w odniesieniu do jednostkowej operacji powiertrem. Faktycznie rezultaty 40 uzyskane obecnie wskazują, że szybkość reakcji jest proporcjonalna do pierwszej potęgi stężenia tlenu. Wyjaśnia to również korzystne rezultaty osiągnięte przy niskich stężeniach tlenu.

Innym nieoczekiwanym efektem, który przynosi 45 korzyść w wyniku zastosowania sposobu według wynalazku jest fakt, że CO nie ulega dalszemu utlenianiu do CO₂ w czasie ponownego przepływu nad katalizatorem. Jest to szczególnie ważne dla 50 zmniejszenia obciążenia cieplnego układu i dla pożyteczniejszego wykorzystania doprowadzanego tlenu. Wybitnie doniosłym zagadnieniem przy praktycznym wykonywaniu wynalazku jest utrzymanie 55 zawartości tlenu poniżej granicy zapalności układu. W praktyce granica ta zależy od temperatury i pojemności cieplnej gazów w strefie reakcyjnej. Na przykład, w temperaturze reakcji 500°C i zastosowaniu azotu jako rozcieńczalnika, granica zapalności wynosi około 13%. W przypadku 60 stosowania szczególnych układów, granicę zapalności można określić doświadczalnie.

Granice te są zależne nie tylko od ciśnienia, 65 temperatury i stężenia, ale również od kształtu naczynia reakcyjnego. Mimo to, można dokonać

przybliżonej oceny, ponieważ wiadomym jest, że wzrastające temperatury i ciśnienie zmierzają do zwiększenia zakresu zestawu składników, przy którym mieszanina wchodzi w strefę mieszanin zapalnych.

Utlennianie fazy parowej n-butanu przeprowadza się w temperaturze 300–650°C, korzystnie od 400 do 550°C. Czasy zetknięcia się z katalizatorem wynoszą od 0,05 do 5 sekund, korzystnie od 0,1 do 1,5 sekundy. Niższe temperatury sprzyjają dłuższemu życiu katalizatora, lecz wymagany jest wówczas dłuższy czas reakcji.

Ciśnienie w reaktorze ogólnie rzecz biorąc nie jest krytyczne i reakcja może być prowadzona zarówno w atmosferycznym ciśnieniu, przy nadciśnieniu i pod zmniejszonym ciśnieniem. Wyjściowe ciśnienie natomiast powinno być przynajmniej nieznacznie wyższe niż ciśnienie otoczenia, w celu zapewnienia swobodnego przepływu gazu ze środowiska reakcji. Ciśnienie gazów obojętnych musi być wystarczające wysokie, aby mogło pokonać ciśnienie panującego wewnątrz reaktora.

Do reaktora można doprowadzać różne produkty wyjściowe, będące źródłem butanu. Można wprowadzać czysty butan z powietrzem. Mogą być również użyte mieszaniny butan-izobutan, butan-buten, butan-butadien i ich różne kompozycje. Materiał wyjściowy korzystnie powinien zawierać przynajmniej 50% butanu.

Z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 293 268 znany jest, opisany w nim szeroko kompleks katalityczny fosforowo-wanadowo-tlenowy i sposób jego wytwarzania, jak również szeroka grupa nasyconych węglowodorów alifatycznych, która może być utleniana skutecznie przy użyciu tego katalizatora. Znane jest z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 156 705 zastosowanie wymienionych katalizatorów do utleniania nienasyconych węglowodorów alifatycznych.

Najkorzystniejszą odmianą sposobu według wynalazku jest zastosowanie kompleksu katalitycznego, który zawiera aktywator cynkowy. Tego rodzaju katalizatory dają niezwykle wysokie wydajności bezwodnika maleinowego przy stosunkowo łagodnych warunkach reakcji.

Najkorzystniejsze jest przygotowanie katalizatora przez łączne ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną wszystkich składników, czyli wanadu, fosforu i metalu aktywującego. Oczywiście mogą być zastosowane również i inne metody. Jednakże pożądanym jest stosowanie techniki, która sprzyja tworzeniu się raczej wysokokrystalicznych, a nie bezpostaciowych form katalizatora.

Podczas przygotowania aktywnego katalizatora, stosunek atomowy fosforu do wanadu powinien być utrzymany w zakresie od około 0,5 do 5, korzystnie jeden do dwóch atomów fosforu na jeden atom wanadu. Najkorzystniej stosunek ten wynosi od około 1,1 do 1,6 atomów fosforu na jeden atom wanadu. Zawartość aktywatora katalitycznego powinna wynosić od około 0,05 do około 0,35 atomów na jeden atom wanadu, zwłaszcza od około 0,1 do około 0,25 atomów na jeden atom wanadu. Aktywator może się składać z jednego lub

więcej metali i może być stosowany z lub bez promotorów. Korzystnie, jako aktywator stosuje się cynk, bizmut, miedź lub lit, zarówno w postaci pierwiastków jak i ich soli. W przypadku cynku, wymieniony powyżej stosunek jest równy około 3,0 do 25% wagowych cynku, korzystnie od około 5,0 do 10% wagowych w stosunku do całkowitego ciężaru wanadu, tlenu i fosforu.

Katalizatory wytwarza się przez połączenie wanadu ze związkiem fosforu. W przypadku, gdy sól tlenowa wanadu łączy się ze związkiem fosforu, wówczas tworzy się kompleks wanadowo-fosforowo-tlenowy. Sól tlenową wanadu można dodawać jako taką lub też wytwarzać in situ podczas przygotowywania kompleksu wanadowo-tlenowo-fosforowego. Następnie, przykładowo, sól tlenową wanadu można wstępnie wytworzyć, a następnie dodać związek fosforowy lub też tlenek wanadu, związek fosforu i tworzący sól kwas zmieszać równocześnie z solą tlenową tworzącą się in situ. Najkorzystniejszym sposobem, jest sposób, w którym tworzy się wstępnie sól tlenową.

Aktywator katalityczny można wprowadzać do katalizatora różnymi sposobami. Odpowiedni jest każdy sposób, który w rezultacie daje jednorodne połączenie dodawanego aktywatora z kompleksem wanadowo-tlenowo-fosforowym. Aktywator można dodawać podczas wytwarzania kompleksu wanadowo-tlenowo-fosforowego, lub można najpierw przygotować kompleks, a aktywator dodać zarówno przed, w tym samym czasie, lub po dodaniu związku wanadowego lub fosforowego. Jeśli dodaje się również nośnik, aktywator można dodać przed, po lub w tym samym czasie, co nośnik.

Jak zaznaczono uprzednio, kompleksy katalityczne korzystnie można przygotowywać metodą rozpuszczalnikową lub metodą ogrzewania pod chłodnicą zwrotną. Jeśli stosuje się na przykład tlenochlorek wanadu jako rozpuszczalnik można stosować stężony kwas solny. Roztwór tlenochloru wanadu można łatwo otrzymać w wyniku rozpuszczenia pięciotlenku wanadu w stężonym kwasie solnym. Następnie fosfor może być wprowadzany przez dodanie związku fosforu, takiego jak kwas fosforowy, P_2O_5 lub $POCl_3$ do tlenochloru wanadowego w celu utworzenia kompleksu wanadowo-tlenowo-fosforowego, rozpuszczalnego w kwasie solnym. Dodawany aktywator katalityczny rozpuszcza się zwykle razem z pięciotlenkiem wanadu w kwasie solnym, lub też jeśli tlenochlorek wanadu jest materiałem wyjściowym, może on być rozpuszczony w roztworze tego ostatniego przed dodaniem do związku fosforowego. Szybkość powstania kompleksu zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury.

Sól tlenowa wanadu używana do przygotowywania katalizatora ewentualnie może zawierać jako anion tworzący sól, dowolny anion kwasu, który jest bardziej lotny od anionu kwasu fosforowego i który nie jest zwykle stosowany jako czynnik utleniający wanad, podczas przygotowywania katalizatora. Kwas poprzednik anionu, może być zarówno organicznym, jak i nieorganicznym kwasem. Jako odpowiedni kwas stosuje się kwas solny, jodowodorowy, bromowodorowy, octo-

wy, szczawiowy, jabłkowy, cytrynowy, mrówkowy i ich mieszaniny takie jak mieszanina kwasu solnego i szczawiowego. Można stosować również, chociaż to jest mniej korzystne kwasy siarkowy i fluorowodorowy. Można stosować również inne czynniki redukujące, lecz nie dają one katalizatorów, tak korzystnych.

Jako inne czynniki redukujące stosuje się aldehydy organiczne, takie jak formaldehyd i acetaldehyd, alkohole, takie jak pentaerytryt, alkohol dwuacetonowy i dwuetanoloamina, oraz dodatkowe czynniki redukujące, takie jak hydroksyloaminy, hydrazyna, dwutlenek siarki i tlenek azotu. Nie stosuje się kwasu azotowego i podobnych kwasów utleniających, które podczas przygotowywania katalizatora mogłyby utlenić wanad z wartościowości IV do V.

Doskonałe rezultaty daje wytwarzanie soli tlenowych wanadu przy użyciu kwasów nieorganicznych. Najlepsze rezultaty uzyskuje się przy użyciu soli powstających w kwasie solnym, czyli przy użyciu tlenochloru wanadu.

Chociaż katalizator można oddzielnie formować i używać w postaci tabletek, bardziej ekonomicznym i praktycznym jest osadzenie go na nośniku. Przed połączeniem nośnika z katalizatorem korzystnie roztwór katalizatora zatęża się tak, aby zawierał od około 30 do 80% substancji lotnych. Lepsze rezultaty uzyskuje się, gdy zawartość składników lotnych wynosi od około 50 do 70% wagowych. Nośnik można dodawać do roztworu katalizatora lub można zalać nośnik roztworem katalizatora. Nośnik może być obecny podczas całego przebiegu reakcji otrzymywania pożądanego kompleksu wanadowo-tlenowo-fosforowego, lecz jest to mniej korzystne.

W przypadku obecności podłoża lub nośnika dla kompleksu wanadowo-tlenowo-fosforowego, ko-

rzystne jest gdy jest on obojętny w stosunku do osadu roztworu, zawierającego kompleks oraz jest obojętny również w warunkach utleniania katalitycznego. Podłoże stanowi bowiem nie tylko wymagana dla katalizatora powierzchnia, lecz również daje materiałowi katalitycznemu wytrzymałość fizyczną i stabilność. Nośnik lub podłoże mają zazwyczaj niewielkie pole powierzchni, to jest od około 0,001 do około 5 m²/g.

Pożądaną postacią nośnika jest taka która posiada nieabsorbujące zwarte centrum oraz chropowatą powierzchnię pozwalającą na utrzymanie na niej katalizatora. Nośnik może mieć różne wymiary, korzystnie od około 2—1/2 mesh do około 10 mesh według rozmiarów sit podanych w Tyler Standard. Częstki nośnika mniejsze niż 10 do 12 mesh powodują zwykle niepożądany spadek ciśnienia w reaktorze. Można stosować każdy z dowolnych obojętnych nośników o małej powierzchni właściwej takich jak węgliki krzemu, glinu i żel krzemionkowy.

Ilość kompleksu katalitycznego na nośniku może wahać się od około 10 do około 30% wagowych, a korzystnie od około 14 do 24% wagowych w stosunku do obojętnego nośnika. Tego rodzaju ilości kompleksu katalitycznego są zazwyczaj wystarczające do zasadniczego pokrycia powierzchni nośnika. W przypadku użycia nośnika, bardziej absorbującego stosuje się większe ilości materiału w celu uzyskania całkowitego pokrycia. W przypadku węglika krzemu, zazwyczaj stosuje się około 25 procent katalizatora.

Nadmiar katalizatora ponad ilość wymaganą do pokrycia powierzchni nośnika, zazwyczaj ulega straceniu ze względu na mechaniczne ścieranie. Korzystnie końcowy wymiar cząsteczek katalitycznych, pokrywających nośnik, będzie wynosił około 2—1/2 do około 10 mesh. Nośniki mogą mieć różne kształty, korzystnie cylindra lub kuli.

Tablica 6

Godziny pomiaru	Temperatura °C	Przepływ w cm ³ /min.	Zasilanie w % molowych		Ilość butanu, który uległ konwersji w jednym obiegu	Ilość moli butanu, które uległy konwersji na 100 moli zasilania	Selektywność w stosunku do bezwodnika maleinowego w %	Bezwodnik maleinowy
			O ₂	Butan				Butan, który uległ konwersji
1	2	3	4		5	6	7	8
340	460	81,2	21,4	1,33	90,7	1,20	52,7	0,807
404	450	81,2	21,4	1,33	85,9	1,14	56,1	0,814
408	450	81,2	21,4	1,33	85,7	1,14	56,7	0,821
428	450	81,2	21,4	1,33	84,7	1,13	55,1	0,788
429	452	81,2	21,4	1,33	85,7	1,14	55,7	0,807
430			Zasilanie zmieniono na mieszaninę o niskiej zawartości O ₂					
433,5	430	81,2	9,29	3,40	38,9	1,32	63,4	1,07
435	430	81,2	9,30	3,37	37,3	1,26	60,8	1,03
454	430	81,2	11,0	3,34	39,2	1,31	61,5	1,04
457	430	81,2	11,0	3,38	40,3	1,36	63,2	1,07
459	430	81,2	11,0	3,34	39,9	1,33	62,9	1,06

Katalizator może zawierać obojętne rozcieńczalniki, takie jak krzemionka, lecz połączone ciężary wanadu, tlenu, fosforu i aktywatora katalitycznego powinny korzystnie stanowić przynajmniej 50% wagowych mieszaniny, którą jest pokryty nośnik. Korzystnie związki te stanowią przynajmniej około 75% wagowych mieszaniny, którą jest pokryty nośnik zwłaszcza przynajmniej około 95% wagowych.

Chociaż na nośniku nieruchomym uzyskuje się lepsze pod względem ekonomicznym rezultaty w wyniku zastosowania katalizatora, katalizator ten może być stosowany również w układzie złoża fluidalnego. Oczywiście, rozmiar cząstki katalizatora używanego w złożu fluidalnym jest bardzo mały, waha się od około 10 do około 150 mikronów. Zazwyczaj w tego rodzaju układach katalizator stosuje się bez nośnika, tylko uzyskuje się go z roztworu w cząstkach o pożądanym wymiarach po wysuszeniu.

Poniższe przykłady ilustrują sposób według wynalazku.

Przykład. W reaktorze o objętości 3,96 cm³ i zawierającego 3,87 g kompleksu katalitycznego fosforowo-wanadowo-tlenowego aktywowanego cynkiem, przy czym stosunek P:V:Zn wynosi 1,15:1,0:0,19, poddaje się utlenianiu n-butan w temperaturach, szybkości przepływu i stosunkach zasilania podanych poniżej. Pięć pierwszych cykli ilustruje zastosowanie zasilania powietrzem, podczas gdy pięć ostatnich ilustrują wyniki uzyskane przy użyciu niskotlenowego zasilania sposobem według wynalazku.

Wyżej wymienione porównanie bezspornie wykazuje, że sposobem według wynalazku uzyskuje się zwiększoną wydajność i zdolność produkcyjną bezwodnika maleinowego. W przypadku zasilania powietrzem, przeciętna ilość gramów bezwodnika maleinowego na gram butanu jest mniejsza od 0,81 podczas gdy wydajność uzyskiwana sposobem według wynalazku wynoszą powyżej 1,65 gramów na gram. Również w temperaturze o 20°C niższej

ilości moli butanu, które uległy konwersji w jednym obiegu na 100 moli zasilania dla mieszanin zasilania o niskiej zawartości tlenu jest 10–20% większa, niż dla zasilania powietrzem.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania bezwodnika maleinowego przez utlenianie n-butanu w strefie reakcyjnej w obecności kompleksowego katalizatora fosforowo-wanadowo-tlenowego, **znamienny tym**, że w mieszaninie doprowadzanej do strefy reakcyjnej utrzymuje się stężenie n-butanu powyżej 1,7%, stężenie tlenu 3–13% i stężenie gazu obojętnego 70–95% i w strefie reakcyjnej przeprowadza konwersję 30–70% n-butanu, odprowadza ze strefy reakcyjnej mieszaninę zawierającą bezwodnik maleinowy, tlenki węgla i nie przereagowany n-butan, oddziela z tej mieszaniny bezwodnik maleinowy i główną część pozostałości zawraca do strefy reakcyjnej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako obojętny gaz stosuje się azot.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę zawracaną do strefy reakcyjnej poddaje się oczyszczaniu tak, aby utrzymać w układzie równowagę stężenia tlenków węgla.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do układu reakcyjnego wprowadza się czysty tlen i miesza go z obojętnym gazem i zawracaną mieszaniną.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do układu reakcyjnego wprowadza się mieszaninę czystego tlenu z powietrzem i miesza ją z zawracaną mieszaniną.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się pod ciśnieniem 1,05–7,03 kG/cm².

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator zawierający na 1 atom wanadu 0,05–0,35 atomu aktywatora.

