



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47195

Kl. 12 o, 21
Kl. internat. C 07 c

**Société d'Électro-Chimie d'Électro-Métallurgie
et des Aciéries Électriques d'Ugine**
Paryż, Francja

Sposób wytwarzania bezwodnika maleinowego

Patent trwa od dnia 4 lutego 1961 r.

Pierwszeństwo: 5 lutego 1960 r. (Francja)

Znane jest otrzymywanie bezwodnika maleinowego przez częściowe katalityczne utlenianie w fazie gazowej węglowodorów o czterech atomach węgla, zwłaszcza butenów-1 i-2 oraz butadienu.

Sposób ten polega na przeprowadzeniu mieszaniny, utworzonej z jednego z tych węglowodorów i gazu zawierającego tlen molekularny, zwykle powietrza i ewentualnie pary wodnej, nad katalizatorem utleniania, w ściśle określonych warunkach temperatury.

Proporcje węglowodorów i powietrza są zawsze dobierane tak, aby ilość tlenu była wyższa od ilości teoretycznie niezbędnej do całkowitego utlenienia węglowodoru do dwutlenku węgla i pary wodnej. Istnieje więc zawsze znaczny nadmiar tlenu w stosunku do ilości niezbędnej do częściowego utleniania do bezwodnika maleinowego tak, że uzyskana mieszanina gazów zachowuje

stale właściwości utleniające. Ponieważ ilość tlenu niezbędna do całkowitego utlenienia jednego mola np. butenów, równa się sześciu molom, według znanego sposobu trzeba stosować przynajmniej 28,5 objętości powietrza na 1 objętość butenów. W praktyce mieszanina o zawartości 3,4% objętościowych butenów jest już wybuchowa, wobec czego pracuje się ze znacznym nadmiarem powietrza aby wyjść poza dolną granicę wybuchowości to jest stosuje się mniej niż 1,7% butenów w mieszaninie. Stosunek tlenu do butenów równa się więc co najmniej 12 to znaczy stosuje się przynajmniej podwójną ilość tlenu od tej, jaka jest niezbędna do całkowitego utlenienia butenu. To samo odnosi się z analogicznymi wartościami liczbowymi np. do butadienu.

Sposób ten wykazuje wiele niedogodności na skutek znacznego rozcieńczenia węglowodoru,

a wobec tego także produktów reakcji. Wymaga urządzeń o bardzo dużych pojemnościach, wskutek czego inwestycje są bardzo wysokie. Odzyskiwanie produktów reakcji przez kondensację albo przez przemywanie gazów jest trudne do przeprowadzenia na skutek tego właśnie rozcieńczenia i znacznych objętości gazu podlegającego obróbce. Praktycznie biorąc nie można odzyskać nieprzereagowanego węglowodoru, wobec czego trzeba dążyć do osiągnięcia możliwie najwyższego stopnia przemiany. Wymaga to stosunkowo długiego czasu zetknięcia reagentów co zmniejsza jeszcze zdolność wytwórczą aparatów. Ponadto **stopień wykorzystania powietrza** jest bardzo mały, gdyż mniej niż 25% stosowanego tlenu jest niezbędne dla reakcji głównej.

Wynalazek umożliwia uniknięcie tych niedogodności. Dotyczy on sposobu wytwarzania bezwodnika maleinowego przez katalityczne częściowe utlenianie w fazie gazowej węglowodorów o czterech atomach węgla i polega na przeprowadzeniu nad katalizatorem utleniania mieszaniny gazów, zawierającej jeden lub kilka węglowodorów o czterech atomach węgla oraz tlen molekularny w takich proporcjach, aby ilość tlenu była mniejsza od tej, jaka jest niezbędna do całkowitego utlenienia obecnych węglowodorów.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że katalityczne utlenianie węglowodorów o czterech atomach węgla, w fazie gazowej, gdy tlen jest w niedoborze, umożliwia uzyskanie bezwodnika maleinowego ze znaczną wydajnością. Wynik ten jest nieoczekiwany, gdyż można było się obawiać, że obecność nadmiaru węglowodoru w gazach zredukuję katalizator utleniania do niższego stopnia wartościowości i zniszczy jego właściwości katalityczne albo zorientuje go tak, że uzyska się produkty utleniania mniej rozwinięte, np. alkohole, aldehydy albo ketony. Znane jest również, że pięciotlenek wanadu, który jest jednym z najczęściej stosowanych katalizatorów utleniania w fazie gazowej, może być łatwo zredukowany do czterotlenku wanadu V_2O_4 .

Niżej zamieszczony opis stosowania sposobu według wynalazku ze względu na dogodność dotyczy określonego przypadku butenów, pod którymi rozumie się buten-1 lub buten-2 albo dowolną mieszaninę tych izomerów. Jest rzeczą oczywistą, że sposób ten nie ogranicza się do tego szczególnego przypadku i że można go stosować także do innych węglowodorów, np. do

butadienu, albo też do dowolnych mieszanin wyżej wspomnianych węglowodorów, np. do węglowodorów zawierających C_4 pochodzących z rafinerii ropy naftowej.

Według wynalazku stosunek molowy buteny — tlen w początkowej mieszaninie gazowej wynosi powyżej 1/6, najkorzystniej 1/3—10/1. Te mieszaniny gazowe można stosować jako takie, choć na ogół korzystniej jest operować w obecności rozcieńczalników, takich jak azot, CO_2 , para wodna.

Najkorzystniejszym źródłem tlenu jest powietrze, lecz według wynalazku stosuje się tlen lub powietrze wzbogacone w tlen. Gazową mieszaninę rozcieńcza się przez ponowne wprowadzenie do obiegu odpowiedniej części gazów nieskondensowanych, pochodzących z reakcji. W każdym przypadku należy przestrzegać, aby skład początkowej mieszaniny nie mógł spowodować wybuchu, np. w przypadku stosowania mieszaniny składającej się z butenów i powietrza, mieszanina ta winna zawierać więcej niż 9,7% objętościowych butenów.

Temperatura reakcji może wynosić 250—600°C, najkorzystniej od 300—450°C. Zależy ona od warunków prowadzenia sposobu oraz od zastosowanego katalizatora.

Okres zetknięcia mieszaniny gazowej z katalizatorem również zależy od warunków operacyjnych i wynosi na ogół około 0,2 sekundy.

Katalizator można umieścić w nieruchomym łożu, korzystnie jednak jest stosować katalizę fluidalną, jeżeli mechaniczne właściwości katalizatora na to zezwalają, a to ze względu na łatwiejsze usuwanie wydzielanego ciepła reakcji.

Katalizator można wybrać spośród znanych katalizatorów utleniania węglowodorów w fazie gazowej, na ogół opartych na pięciotlenku wanadu albo na trójtlenku molibdenu, wyróżniających się zarówno przez swą aktywność i długotrwałość, jak i przez swą przydatność do stosowania w postaci fluidalnej. Katalizatory te stanowią mieszaniny tlenków, wolnych lub połączonych, wanadu, wolframu i fosforu, które można stosować jako takie albo naniesione na obojętne nośniki, takie jak dwutlenek krzemu.

Katalizator taki można sporządzić nasycając świeżo strącony żel krzemionkowy roztworem soli amonowych kwasów fosforowego, wanadowego i wolframowego. Po odparowaniu, suchy produkt pastylkuje się, ewentualnie rozkrusza

na ziarna w pożądaney wielkości, po czym podaje kalcynowaniu w strumieniu powietrza, w ciągu mniej więcej godziny, w temperaturze 350°.

Można też stosować roztwory, zawierające związki kompleksowe, np. kompleks opisany przez Rogers'a (J. Am. Chem. Soc. 1903, 25, 293), odpowiadający wzorowi $13(NH_4)_2O \cdot 2P_2O_5 \cdot 8V_2O_5 \cdot 34WO_3 \cdot 86H_2O$.

Otrzymano bardzo dobre wyniki za pomocą uproszczonego sposobu, polegającego na zmieszaniu na sucho różnych składników katalizatora (albo produktów powodujących ich powstanie przy kalcynacji, np. fosforanu, metawanadanu i parawolframianu amonu) z obojętnym nośnikiem np. dwutlenkiem krzemu, pastylkowaniu tego proszku, ewentualnie na zgniataniu do pożądaney wielkości ziarn. Aby uzyskać wyniki optymalne, zaleca się bardzo drobne zmielenie poszczególnych produktów tak, aby średnica ziarn nie przekraczała 50 mikronów.

Reakcję utleniania należy regulować tak, aby wszystkich wprowadzony tlen został zużyty, bez szkody dla aktywności katalizatora; na ogół zadawalające jest zużycie tlenu w ilości 80 — 90%.

Jedna z głównych zalet sposobu według wynalazku polega na możliwości ograniczenia ilości przemiany zastosowanych butenów dzięki łatwości odzyskania nadmiaru węglowodoru, którego stężenie w gazach reakcyjnych jest stosunkowo wysokie. To umożliwia operowanie ze znacznymi szybkościami przelotowymi i dzięki temu polepszenie wydajności reaktora katalizy. Ponadto stwierdzono z jednej strony, że selektywność reakcji utrzymuje się w znacznie szerszym zasięgu temperaturowym, aniżeli przy stosowaniu zwykłych mieszanin o małej zawartości butenów, z drugiej zaś strony, że można stosować temperatury znacznie wyższe, wobec czego wydajność się zwiększa dzięki powiększeniu szybkości reakcji na skutek podwyższenia temperatury. Ogólnie biorąc, różne te czynniki

powodują, że sposób według wynalazku umożliwia wyprodukowanie pięć do piętnastu razy więcej bezwodnika maleinowego niż znanymi sposobami, przy takiej samej ilości objętościowej katalizatora i w takiej samej jednostce czasu.

Odzyskiwanie nie zużytego węglowodoru może być dokonane dowolnym odpowiednim sposobem. Można więc po oddzieleniu bezwodnika maleinowego i innych produktów utleniania (z wyjątkiem dwutlenku i tlenku węgla) sprężać gazy i(lub) ochładzać je do niskiej temperatury w celu przeprowadzenia w stan ciekły zawartych w nich węglowodorów. Proces ten jest szczególnie odpowiedni wtedy, gdy jako surowiec stosuje się węglowodory, przeciętnie zawierające 4 atomy węgla, gdyż wówczas można odzyskiwać oprócz nieprzereagowanego butenu także tę część butenu, która nie weszła do reakcji. Można też absorbować nie przereagowane buteny w odpowiednim rozpuszczalniku lub w kwasie siarkowym. Jeśli jako środek utleniający stosuje się tlen, można wreszcie, jak wyżej wspomniano, poprostu zawrócić do obiegu całą mieszaninę gazową pozostałą po oddzieleniu bezwodnika maleinowego i innych produktów utleniania, poddaną jednakże odpowiedniemu oczyszczaniu w celu uniknięcia nagromadzenia się dwutlenku węgla jako produktu ubocznego.

Zawarty w produktach reakcji bezwodnik maleinowy można oddzielić przez częściowe ochłodzenie par lub dowolnym innym sposobem. I w tym przypadku korzysta się ze znacznego zwiększenia jego stężenia w gazach, co ułatwia jego odzyskiwanie. To samo dotyczy kwasów alifatycznych, zwłaszcza kwasu octowego, również zawartych w gazach reakcyjnych, wyprodukowanych według wynalazku za pomocą katalizatorów, w znacznych ilościach, co zwiększa jeszcze znaczenie ekonomiczne tego sposobu.

Następujące przykłady wyjaśniają bliżej wynalazek, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Zastosowano dla porównania mieszaninę składającą się z butenów i po-

wietrza o zawartości butenów w ilości mniejszej niż 1,7%, posiadającą więc nadmiar tlenu. Katalizator uzyskano przez zmieszanie fosforanodwolframanu amonowego w postaci kryształów o wzorze:

$13(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 34\text{WO}_3 \cdot 86\text{H}_2\text{O}$
z dwutlenkiem krzemu, pastylkowanie drobno zmielonej mieszaniny i rozdrobnienie pastylek w ziarna o wielkości 0,8–1,2 mm, które kalcynowano w ciągu godziny w temperaturze 350°C w strumieniu powietrza. Końcowa mieszanina zawierała 32% SiO_2 .

Reaktor, w którym znajdował się katalizator w postaci łoża stałego, składał się z szeregu rur o średnicy 15 mm, zanurzonych w kąpeli ze stopionych azotanów.

Warunki pracy były następujące:

temperatura łoża katalizatora wynosiła 340°C
zdolność przerobowa (w litrach na godzinę na liter katalizatora przy 0°–760 mm Hg):
butenów 36, powietrza 3600, pary wodnej 100.

Stężenie butenów w doprowadzanym gazie wynosiło 0,99% nie biorąc pod uwagę pary wodnej.

Początkowy stosunek molowy: buteny: tlen = 1/21.

Uzyskano następujące wyniki:

	Bilans materiałowy	Wydajność	Stężenie w gazach po reakcji
	Ilość moli uzyskanych ze 100 moli zastosowanych butenów	Ilość moli uzyskanych ze 100 moli butenów zużytych	% objętościowo
Buteny nie prze-reagowane	4	—	0,04
Bezwodnik maleinowy	24	25	0,23
Kwas octowy	38	39,6	0,36
Aldehydy	19	19,8	0,18
CO_2	78	—	—
CO	92	—	—

Wydajność bezwodnika maleinowego: 37 g/godziny/litr katalizatora.

Przykład II. Zastosowano ten sam katalizator i ten sam reaktor jak w przykładzie I, lecz operowano ze znacznym stężeniem butenów w gazach zasilających.

Warunki pracy były następujące:

temperatura łoża katalizatora wynosiła 380°C.
zdolność przerobowa (w litrach na godzinę na liter katalizatora przy 0°–760 mm Hg):
butenów 1146, powietrza 9500, pary wodnej 1350.

Stężenie butenów w gazie zasilającym wynosiło 10,8, nie biorąc pod uwagę pary wodnej.

Początkowy stosunek molowy: buteny: tlen = 1/1,75.

Uzyskano następujące wyniki:

	Bilans materiałowy	Wydajność	Stężenie w gazach po reakcji
	Ilość moli uzyskanych ze 100 moli zastosowanych butenów	Ilość moli uzyskanych ze 100 moli butenów zużytych	% objętościowo
Buteny nie prze-reagowane	58	—	5,35
Bezwodnik maleinowy	10,1	24	0,92
Kwas octowy	15	36	1,38
Aldehydy	7,5	18	0,7
CO_2	32,8	—	—
CO	42,8	—	—

Wydajność bezwodnika maleinowego: 508 g/godziny/litr katalizatora.

Przykład III. Zastosowano ten sam katalizator co w przykładzie I i II, ale w postaci łoża fluidalnego w reaktorach, składających się z rur o 40 mm średnicy, zanurzonych w kąpeli ze stopionych azotanów. Katalizator był w postaci ziarn o wielkościach 0,3–0,42 mm.

Warunki pracy były następujące:

temperatura łoża katalizatora wynosiła 375°C.
Zdolność przerobowa (w litrach na godzinę na liter katalizatora przy 0°–760 mm Hg):
butenów 768, powietrza 6400, pary wodnej 900.

Stężenie butenów w gazie zasilającym wynosiło 10,7%, nie biorąc pod uwagę pary wodnej.

Początkowy stosunek molowy: buteny: tlen = 1/1,75.

Uzyskano następujące wyniki:

	Bilans materiałowy	Wydajność	Stężenie w gazach po reakcji
	Ilość moli użytych ze 100 moli zastosowanych butenów	Ilość moli użytych ze 100 moli butenów zużytych	% objętościowo
Buteny nie prze-reagowane	51	—	4,65
Bezwodnik maleinowy	11,8	24	1,08
Kwas octowy	17,2	35	1,57
Aldehydy	8,3	17	0,76
CO ₂	35	—	—
CO	57	—	—

Wydajność bezwodnika maleinowego: 394 g/godzine/litr katalizatora.

Przykład IV. Prowadzono proces metodą fluidalną, jak w przykładzie III w takim samym urządzeniu lecz z zastosowaniem katalizatora, uzyskanego przez zmieszanie:

fosforanu dwuamonowego 20 części wagowych
metawanadanu amonu 20 „ „
parawolframianu amonu 40 „ „
żelu krzemionkowego 40 „ „

Mieszaninę tę drobno zmielono, pastylkowano, rozdrobniono i następnie kalcynowano w ciągu godziny w temperaturze 350°C w strumieniu powietrza. Otrzymano ziarna o średnicy 0,3—0,42 mm.

Warunki pracy były następujące:

temperatura łoża katalizatora wynosiła 400°C
zdolność przerobowa (w litrach na godzinę na litr katalizatora przy 0°—760 mm Hg):

butenów 796, powietrza 6600, pary wodnej 900.

Stężenie butenów w gazie zasilającym wynosiło 10,8%, nie biorąc pod uwagę pary wodnej.

Początkowy stosunek molowy: buteny: tlen = 1/1,75.

Uzyskano następujące wyniki:

	Bilans materiałowy	Wydajność	Stężenie w gazach po reakcji
	Ilość moli użytych ze 100 moli zastosowanych butenów	Ilość moli użytych ze 100 moli butenów zużytych	% objętościowo
Buteny nie prze-reagowane	53	—	4,9
Bezwodnik maleinowy	12,2	26	1,12
Kwas octowy	14,1	30	1,3
Aldehydy	8,9	19	0,8
CO ₂	32	—	—
CO	55,5	—	—

Wydajność bezwodnika maleinowego: 428 g/godzine/litr katalizatora.

Przykład V. Prowadzono proces jak w przykładach III i IV, lecz z ponownym wprowadzeniem do obiegu gazów po reakcji.

Zastosowano reaktor o 100 mm średnicy, w którym wysokość łoża katalizatora osiągała 100 mm. Reaktor zasilano butenami i świeżym tlenem, którego rozcieńczenie zapewniono przez ponowne odpowiednie wprowadzenie do obiegu gazów poreakcyjnych. To ponowne wprowadzenie do obiegu umożliwiło powtórne zastosowanie butenów nie przereagowanych, unikając przy tym ich oddzielania od obojętnych gazów przez przeprowadzenie w stan ciekły albo w inny sposób, a ponadto umożliwiło zwiększenie wydajności bezwodnika maleinowego i kwasów alifatycznych przez utlenienie aldehydów, zawartych w gazach ponownie wprowadzonych do obiegu. Przed ponownym wprowadzeniem do obiegu gazy poreakcyjne zostały oziębione w celu skroplenia bezwodnika maleinowego i kwasów alifatycznych. Oprócz tego, równowagę układu utrzymano przez odpowiednie oczyszczenie gazów zawracanych do obiegu.

Warunki pracy były następujące:

katalizator zastosowano jak w przykładzie I, o wielkości ziarn 0,59—0,84 mm

temperatura łoża katalizatora wynosiła 425°C

reaktor zasilano z szybkością 5650 litrów/godzinę na litr katalizatora przy 0°—760 mm Hg gazem o następującym składzie:

tlen	17,27%	objętościowo
butenów	9,30%	„
aldehydów	0,99%	„
wody	6,64%	„

Składniki nie skraplające się (CO_2 , CO , itd.) wynosiły 65,8% objętościowo i które pochodziły z mieszaniny butenów i świeżego tlenu z gazami ponownie zwracanymi do obiegu.

Początkowy stosunek molowy: buteny: tlen = 1/1,86.

Po kondensacji bezwodnika maleinowego i kwasów alifatycznych zawrócono do obiegu 87,9% gazów poreakcyjnych.

Dzienna produkcja osiągnęła:

7,58 kg bezwodnika maleinowego czyli 402 g/godzinę/litr katalizatora.

6,15 kg kwasów alifatycznych (głównie kwasu octowego) czyli 200 g/godzinę/litr katalizatora.

Wydajność wynosiła 30,2 mola bezwodnika maleinowego i 24,5 mola kwasów alifatycznych na 100 moli butenów zużytych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania bezwodnika maleinowego przez częściowe katalityczne utlenianie w fazie gazowej węglowodorów o czterech atomach węgla, znamieny tym, że nad katalizatorem utleniania przeprowadza się mieszaninę gazową, zawierającą jeden lub kilka węglowodorów o czterech atomach węgla i tlen molekularny, o początkowym stosunku molowym węglowodoru lub węglowodorów do tlenu wyższym od 1:6, korzystnie 1:3 — 10:1, w temperaturze 250—600°C, korzystnie 300—450°C.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako węglowodory o czterech atomach węgla stosuje się buten-1 lub buten-2, same lub w mieszaninach.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako węglowódor o czterech atomach węgla stosuje się butadien.

4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako węglowodory o czterech atomach węgla stosuje się mieszaninę, zawierającą oprócz butenu-1 lub butenów i (albo) butadienu, węglowodory nasycone np. C_4 z rafinerii ropy naftowej.

5. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako środek utleniający stosuje się powietrze lub tlen.

6. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się środek rozcieńczający np. parę wodną lub dwutlenek węgla.

7. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że część gazów reakcyjnych zwraca się do obiegu.

8. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że oprócz znanych katalizatorów utleniania stosuje się katalizatory stanowiące mieszaniny tlenków fosforu, wanadu i wolframu, samych lub z obojętnymi nośnikami.

9. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że katalizatory stosuje się w postaci łoża stałego lub łoża fluidalnego.

Société d'Électro-Chimie
d'Électro-Métallurgie
et des Aciéries
Électriques d'Ugine

Zastępca: mgr inż. B. L. Grochowski
rzecznik patentowy