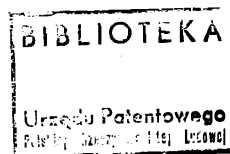


C07C 57/14



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 48104

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 otrzymywania bezwodników kwasów dwukarboksylowych

Patent trwa od dnia 1 marca 1962 r.

Pierwszeństwo: 15 marca 1961 r. dla zastrz. 1 i 2; 1 września 1961 r. dla zastrz. 3. (Francja)

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymania bezwodników kwasów dwukarboksylowych, zwłaszcza bezwodników kwasu maleinowego i kwasu ftalowego, przez utlenianie nienasyconych węglowodorów, zawierających co najmniej cztery atomy węgla, w fazie gazowej, w obecności nowego katalizatora.

Utlenianie węglowodorów nienasyconych w fazie gazowej, a zwłaszcza wytwarzanie bezwodnika maleinowego przez utlenianie w fazie gazowej benzenu i węglowodorów o C_4 prowadzi się na ogół w obecności katalizatorów składających się z tlenków metali z grup V i VI układu periodycznego, do których niekiedy dodaje się małe ilości produktów przeznaczonych do orientowania reakcji lub jej powstrzymywania, takich jak P_2O_5 , siarczany alkaliczne itp.

Najczęściej stosowane do tego celu katalizatory składają się z mieszaniny V_2O_5 i MoO_3 ; V_2O_5 , MoO_3 i P_2O_5 ; P_2O_5 i V_2O_5 .

Te znane katalizatory otrzymuje się różnymi sposobami, takimi jak nasycanie wilgotnych żeli lub suchych, porowatych substancji nośnikowych, zarabianie na ciasto mieszaniny sproszkowanych produktów i pastylkowanie pod ciśnieniem. Po rozdrobnieniu otrzymuje się stosunkowo sypkie ziarna, mające zastosowanie wyłącznie w katalizie przy użyciu stałego złoża, ponieważ wskutek ich małej odporności na ścieranie nie nadają się one do katalizy przy użyciu złoża fluidalnego.

Proponowano różne sposoby wytwarzania katalizatorów odpornych na ścieranie, zwłaszcza przez częściowe zeszklenie katalizatorów V_2O_5 , dodawanie czynnika wiążącego ze szkła lub wyrobów ceramicznych, stosowanie bardzo twardych nośników, takich jak węgiel krzemu. Lecz większość tych sposobów jest trudna do przeprowadzania, zwłaszcza w skali przemysłowej i prowadzi najczęściej do bardzo niskich wydaj-

ności. Stwierdzono nieoczekiwanie, że dodawanie roztworu wodnego H_3PO_4 do sproszkowanego V_2O_5 umożliwia otrzymywanie plastycznej pasty, o konsystencji mastyki. Ta pasta tężeje po około 10 minutach i po wysuszeniu w temperaturze 120 — 150°C w ciągu 1 — 3 godzin staje się twarda jak cement, trudna do rozkruszenia i posiada powierzchnię właściwą rzędu 1 m²/g.

Stwierdzono również nieoczekiwanie, że w przeciwieństwie do znanych mineralnych lub organicznych cementów, których struktura fizyczna jest nieodwracalna, produkt otrzymany przez zmieszanie za pomocą gniecienia H_3PO_4 i V_2O_5 można następnie zarabiać na ciasto. Operację tę można przeprowadzać tyle razy ile zachodzi tego potrzeba, przy czym otrzymany katalizator nie traci swych właściwości.

Ta właściwość jest bardzo interesująca z punktu widzenia ekonomicznego, ponieważ można wykorzystywać odpad w postaci drobnych cząsteczek otrzymanych przy rozdrobnieniu, co jest niemożliwe w przypadku stosowania katalizatorów wytworzonych przez nasycanie.

Można również pewną ilość katalizatora porwanego na zewnątrz reaktorów ze złożem fluidalnym i odzyskanego, pomimo, że są to bardzo małe cząstki o bardzo wysokiej odporności na ścieranie, zarabiać z powrotem z wodą na ciasto, suszyć i zwracać do reaktora w postaci odpowiednio zgranulowanego katalizatora.

Stwierdzono również nieoczekiwanie, że dodanie małych ilości soli litu podczas procesu zarabiania na ciasto zwiększa selektywność katalizatora, bez szkodliwego wpływu na jego wytrzymałość mechaniczną i w rezultacie daje zwiększenie wydajności bezwodnika maleinowego. Najlepsze wyniki osiąga się przy wprowadzaniu litu w postaci Li_3PO_4 .

Stwierdzono, że można jeszcze zwiększyć wytrzymałość mechaniczną katalizatora, zachowując jego właściwości katalityczne przez stapianie go w temperaturze 750 — 1100°C. Otrzymany w ten sposób katalizator, w postaci absolutnie nieporowatego szkła, zachowuje właściwości orientowania utleniania węglowodorów nienasyconych do bezwodników kwasów dwukarboksylowych.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania bezwodników kwasów dwukarboksylowych przez utlenianie nienasyconych węglowodorów, zawierających co najmniej 4 atomy węgla, zwłaszcza bezwodnika kwasu maleinowego i bezwodnika kwasu ftalowego, w fazie gazowej i w środowisku zawierającym molekularny tlen, w tempe-

raturze 300 — 650°C, w obecności nowego katalizatora utleniania, składającego się z

P_2O_5 (x), V_2O_5 (y), Li_3PO_4 (z), przy czym

x odpowiada 0,2 — 2 molom,

y odpowiada 0,5 — 1,1 mola,

z odpowiada 0,002 — 0,20 mola.

Jakkolwiek katalizator można wytwarzać znanymi powszechnie metodami, zwłaszcza przez zmieszanie fosforanu dwuamonowego, metawanadianu amonu i fosforanu litu w wodzie, wysuszenie, pastylkowanie i wyprażenie w celu rozłożenia soli amonowych, najkorzystniejszym sposobem wytwarzania, który nadaje katalizatorowi wysoką wytrzymałość na ścieranie jest następujący:

Do mieszaniny sproszkowanego drobno V_2O_5 i Li_3PO_4 dodaje się H_3PO_4 i ewentualnie wodę i miesza tak, żeby otrzymać jednorodną, plastyczną pastę. Pastę tę suszy się w temperaturze 120 — 150°C w ciągu 1 — 3 godzin. Produkt końcowy ma wygląd cementu, którego zabarwienie w zależności od składu jest od jasno-pomarańczowego do brunatno-pomarańczowego. Niekiedy na powierzchni występuje zielone zabarwienie, które jest wynikiem częściowej redukcji V_2O_5 . Następnie wystarcza rozdrobnić otrzymany produkt do požądanej zgranulowania. Dodanie niewystarczającej ilości wody w trakcie zarabiania na ciasto lub przeciwnie, nadmiernej ilości wody prowadzi nieraz do produktów stosunkowo sypkich, lecz wystarczy rozdrobnić je i dodać znowu wody, żeby otrzymać mieszaninę o odpowiedniej twardości.

Katalizator otrzymany sposobem według wynalazku może zawierać również różne rozcieńczalniki i wypełniacze.

Wykazuje on znaczne korzyści w porównaniu ze znanymi katalizatorami stosowanymi w utlenianiu nienasyconych węglowodorów, zwłaszcza butenów, butadienów i benzenu. Obecność Li_3PO_4 orientuje reakcję w kierunku bardziej selektywnego utleniania do bezwodników kwasów, jak to wyjaśnia wykres, przedstawiony na rysunku, na którym krzywa A przedstawia rozwój wydajności z utleniania butenów do bezwodnika maleinowego, jako funkcji stosunku molowego P_2O_5 / V_2O_5 , a krzywa B wzrost wydajności z tym samym katalizatorem, lecz do którego wprowadzono fosforan litu w stosunku molowym $Li_3PO_4 / P_2O_5 = 0,04$.

Katalizator jak już wspomniano, ma znaczną większą wytrzymałość na ścieranie, co się objawia, gdy stosuje się go w postaci złoża fluid-

dalnego. Wytrzymałość ta oznaczona ilością procentową katalizatora porywanego przez gaz podczas reakcji, jest rzędu 10 razy wyższego od wytrzymałości zwykłych katalizatorów.

Wytrzymałość katalizatora można zwiększyć przez przeprowadzenie katalizatora w postać szklistą. W tym celu zgranulowany katalizator stapia się w tyglu porcelanowym lub z materiałów ogniotrwałych w temperaturze 750—1100°C, w zależności od składu katalizatora.

Po stopnieniu i oziębieniu, katalizator ma postać szklistej, błyszczącej, nieprzezroczystej masy, o twardości podobnej do zwykłego szkła. Jego gęstość wynosi 2,5 — 3,5 w zależności od składu.

Następnie katalizator rozdrabnia się do pożądanego zgranulowania. Odpad otrzymywany podczas rozdrabniania można stopić ponownie i ponownie zużyć, co jest korzystne z punktu widzenia ekonomicznego.

Katalizator w postaci szklistej wykazuje szczególnie cenne właściwości. Przede wszystkim wskutek wielkiej twardości, którą można porównać z twardością zwykłego szkła, specjalnie korzystne jest stosowanie katalizatora w tej postaci w procesach katalizy. Procesy, które rozwiązują skutecznie problem wymiany termicznej między katalizatorem i cieczą chłodzącą w trakcie katalizy, mają tę wadę, że ziarna szybko kruszą się i rozdrabniają wskutek ich nieustannego zderzania się i tarcia. To powstawanie bardzo małych cząstek powoduje konieczność przerywania procesu i usunięcia ich z reaktora.

Katalizator w postaci szklistej otrzymany sposobem według wynalazku posiada wytrzymałość na ścieranie 10 razy większą od katalizatora otrzymanego również sposobem według wynalazku, lecz nie poddanego stapianiu.

Inna korzyść ze stosowania katalizatora w szklistej postaci wynika z gładkiej powierzchni cząstek katalizatora, które podczas fluidyzacji masy katalizatora odznaczają się dużą łatwością poruszania się, co jest bardzo korzystne dla reakcji. Tę zdolność przepływu można jeszcze zwiększyć, nadając cząstkom katalizatora postać małych kuleczek. W tym celu stopiony katalizator w postaci kropeł wprowadza się do naczynia, którego górna część jest ogrzana do temperatury zbliżonej do ich temperatury topnienia.

Wreszcie, pomimo, że katalizator w postaci szklistej nie jest porowaty, zachowuje swoje właściwości katalityczne i otrzymuje się wydaj-

ności, które można porównać z wydajnościami otrzymywanymi z katalizatorem o składzie takim samym, lecz nie przeprowadzonym w postać szklistą. Te wysokie wydajności utrzymują się ponadto nawet wtedy, gdy w znacznym stopniu zmienia się czas prowadzenia procesu, co zwiększa elastyczność procesu.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek bez ograniczania go. Opisane procesy prowadzono w reaktorze do katalizy za pomocą złoża fluidalnego o średnicy 30 mm, zawierającego 40 cm³ katalizatora, zanurzonego w kąpieli ze stopionych azotanów, o ile nie zaznaczono inaczej. Gazy zasilające ogrzewano wstępnie do temperatury niższej o 100°C od temperatury złoża.

Przykład I. Utlenianie butenu.

Katalizator sporządzono mieszając:

kwas fosforowy 86%-wy	84,3 g	0,74 mola
V ₂ O ₅	70,0 g	0,385 mola
Li ₃ PO ₄	3,5 g	0,03 mola
woda	5,0 g	

Po wysuszeniu w temperaturze 140°C w ciągu 2 godzin, utworzoną twardą masę rozdrobniono. Otrzymano ziarna o wymiarach 0,3—0,42 mm. Skład molowy katalizatora był następujący:

P ₂ O ₅	0,97	V ₂ O ₅	1	Li ₃ PO ₄	0,078
-------------------------------------	------	-------------------------------------	---	---------------------------------------	-------

Warunki prowadzenia procesu:

szybkość przepływu butenu — 2,6 litra/godzinę w temperaturze 0°C przy 760 mm Hg
szybkość przepływu powietrza — 250,0 litrów/godzinę w temperaturze 0°C przy 760 mm Hg
stężenie butenu w mieszaninie gazów — 1,03%
temperatura złoża — 440°C

	Bilans materiałowy. Otrzymane produkty w molach na 100 moli wprowadzonego butenu	Wydajność w molach na 100 moli przereagowanego butenu
buten nieprzereagowany	4	—
bezwodnik maleinowy	42	43,7
kwas octowy	10	10,4
aldehydy	14	14,7
CO ₂	56	58,0
CO	100	104,0

Procent katalizatora porwanego na zewnątrz reaktora i zebranego w cyklonie (mierzony podczas 100 godzin po 100 godzinach od uruchomienia)0,012%/godzinę.

W takich samych warunkach operacyjnych, stosując katalizator o tym samym składzie P₂O₅

i V_2O_5 , lecz nie zawierający Li_3PO_4 otrzymano następujące wyniki:

	Bilans materiałowy. Otrzymane produkty w molach na 100 moli wprowadzonego butenu	Wydajność w molach na 100 moli przereagowanego butenu
buten nieprzereagowany	3	—
bezwodnik maleinowy	35	36,5
kwas octowy	12	12,5
aldehydy	20	20,8
CO_2	70	72,8
CO	104	108,5

Przykład II. Utlenianie butenu.

Katalizator sporządzono mieszając:

kwas fosforowy 86%-owy	80,8 g	0,709 mola
V_2O_5	70,0 g	0,385 mola
Li_3PO_4	7,0 g	0,060 mola
woda	5,0 g	

Po wysuszeniu w temperaturze $150^\circ C$ w ciągu 1 godziny, otrzymaną twardą masę rozdrobniono. Otrzymano ziarna o wymiarach 0,3—0,42 mm. Skład molowy katalizatora był następujący:

P_2O_50,92	V_2O_51	Li_3PO_40,16
--------------------	-----------------	----------------------

Warunki prowadzenia procesu:

szybkość przepływu butanu 2,6 litra/godzinę
w temperaturze $0^\circ C$ — 760 mm Hg
szybkość przepływu powietrza 250 litrów/godzinę
w temperaturze $0^\circ C$ — 760 mm Hg
stężenie butanu w mieszaninie gazów — 1,03%
temperatura złoża — $440^\circ C$.

	Bilans materiałowy. Otrzymane produkty w molach na 100 moli wprowadzonego butenu	Wydajność w molach na 100 moli przereagowanego butenu
buten nieprzereagowany	3	—
bezwodnik maleinowy	45	46,8
kwas octowy	8	8,3
aldehydy	14	14,5
CO_2	54	55,6
CO	92	94,8

Ilość w procentach katalizatora porwanego na zewnątrz reaktora (mierzona w ciągu 100 godzin, po 100 godzinach od uruchomienia)0,010%/godzinę.

Przykład III. Utlenianie butadienu.

Katalizator ten sam co poprzednio.

Warunki prowadzenia procesu:

szybkość przepływu butadienu 2,5 litra/godzinę
w temperaturze $0^\circ C$ — 760 mm Hg
szybkość przepływu powietrza 250 litrów/godzinę
w temperaturze $0^\circ C$ przy 760 mm Hg
stężenie butadienu w mieszaninie gazów — 0,99%
temperatura złoża — $442^\circ C$.

	Bilans materiałowy. Produkty otrzymane w molach na 100 moli wprowadzonego butadienu	Wydajność w molach na 100 moli butadienu przereagowanego
butadien nieprzereagowany	4	—
bezwodnik maleinowy	58	60,4
kwas octowy	3,5	3,6
aldehydy	6,0	6,2
CO_2	40,0	41,6
CO	75,0	78,0

Ilość katalizatora porwanego na zewnątrz reaktora (mierzona podczas 150 godzin po 100 godzinach od uruchomienia)0,01%/godzinę.

Przykład IV. Utlenianie benzenu.

Katalizator ten sam co poprzednio. Otrzymano ziarna o wymiarach 0,50—0,210 mm.

Warunki prowadzenia procesu:

szybkość przepływu benzenu 2,8 g/godzinę
szybkość przepływu powietrza 80 litrów/godzinę
w temperaturze $0^\circ C$ — 760 mm Hg
stężenie benzenu w mieszaninie gazów — 1,03%
temperatura złoża — $475^\circ C$.

	Bilans materiałowy. Produkty otrzymane w molach na 100 moli wprowadzonego benzenu	Wydajność w molach na 100 moli benzenu przereagowanego
benzen przereagowany	16	—
bezwodnik maleinowy	53,5	63,6
CO_2	125	149,0
CO	95	113,0

Ilość katalizatora porwanego na zewnątrz reaktora (mierzona podczas 150 godzin po 100 godzinach od uruchomienia)0,01%/godzinę.

Przykład V. Utlenianie butenu.

Katalizator sporządzono mieszając:

kwas fosforowy 86%-owy	168,6 g	1,48 mola
V_2O_5	140,0 g	0,77 mola
Li_3PO_4	0,7 g	0,006 mola
woda	10,0 g	

Po wysuszeniu w temperaturze $140^\circ C$ w ciągu 2 godzin twardą masę rozdrabniano aż do

otrzymania proszku o wymiarach ziaren mniejszych od 1 mm. Ten proszek wprowadzono do tygla porcelanowego i umieszczono w piecu, o temperaturze 900°C na przeciąg 2 godzin. Stopioną masę wylano i po oziębieniu rozdrobiono. Otrzymano ziarna o wymiarach 0,1—0,29 mm. Skład molowy katalizatora był następujący:

P_2O_50,97 V_2O_51 Li_3PO_40,008

Reaktor do katalizy przy użyciu ciekłego złoża był taki sam jak poprzedni, lecz zawierał 100 cm³ katalizatora

Warunki prowadzenia procesu:

szybkość przepływu butenu 2,6 litra/godzinę, temperatura 0°C — 760 mm Hg

szybkość przepływu powietrza 250,0 litra/godzinę, temperatura 0°C — 760 mm Hg

stężenie butenu w mieszaninie gazów — 1,03% temperatura złoża — 490°C.

	Bilans materiałowy. Produkty otrzymane w molach na 100 moli wprowadzonego butenu	Wydajność w molach na 100 moli przereagowanego butenu
buten przereagowany	8	—
bezwodnik maleinowy	42	45,6
kwask octowy	6	16,5
aldehydy	12	13,1
CO ₂	54	58,5
CO	98	103,0

Ilość katalizatora porywanego na zewnątrz reaktora (mierzona podczas 100 godzin, po 80 godzinach od uruchomienia)0,001%/godzinę.

Przykład VI. Utlenianie butenu.

Katalizator sporządzono mieszając:

kwask fosforowy 86%-owy	212 g	1,858 mola
V_2O_5	140 g	0,77 mola
Li_3PO_4	1,4 g	0,012 mola
woda	10 g	

Po wysuszeniu w temperaturze 140°C w ciągu 2 godzin, otrzymaną masę traktowaną jak w przykładzie I stapiano w temperaturze 1000°C w ciągu 2 godzin.

Po oziębieniu i rozdrobieniu otrzymano ziarna o wymiarze 0,07—0,29 mm. Skład molowy katalizatora był następujący:

P_2O_51,20 V_2O_51 Li_3PO_40,016

Utlenianie katalityczne prowadzono z 100 cm³ katalizatora w reaktorze takim samym jak w przykładzie V.

Warunki prowadzenia procesu:

szybkość przepływu butenu 1,2 litra/godzinę

w temperaturze 0°C przy 760 mm Hg
szybkość przepływu powietrza 115,0 litra/godzinę w temperaturze 0°C przy 760 mm Hg
stężenie butenu w powietrzu — 1,04%
temperatura złoża — 470°C.

	Bilans materiałowy. Produkty otrzymane w molach na 100 moli wprowadzonego butenu	Wydajność w molach na 100 moli przereagowanego butenu
Buten nieprzereagowany	4	—
bezwodnik maleinowy	49	51
kwask octowy	4	4,2
aldehydy	10	10,4
CO ₂	54	56,2
CO	96	100,0

Ilość katalizatora porwanego na zewnątrz reaktora (mierzona podczas 100 godzin, po 100 godzinach od uruchomienia)0,0009%/godzinę, mierzona podczas następnych 150 godzin0,0007%/godzinę.

W celu wytworzenia bezwodnika ftalowego strumień gazów zawierających węglowodór i tlen molekularny przeprowadza się przez złożo katalizatora, utrzymanego w temperaturze 350 — 650°C. Stosuje się głównie mieszaninę węglowodoru i powietrza, rozcieńczoną parą wodną. Proces prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym, lecz stosowanie niższego lub wyższego ciśnienia nie ma większego wpływu na wydajność.

Przykład VII. Wytwarzanie bezwodnika ftalowego przez utlenianie orto-ksylenu.

Stosowano katalizator taki sam jak opisany w przykładzie II.

Warunki prowadzenia procesu:

szybkość przepływu orto-ksylenu 23,7/godzinę
szybkość przepływu powietrza 500 litrów/godzinę w temperaturze 0°C przy 760 mm Hg
stężenie orto-ksylenu w mieszaninie gazów = 1% objętościowo temperatura złoża fluidalnego 580°C.

Otrzymano bezwodnik ftalowy z wydajnością 68% teorii, to znaczy 22,5 g/godzinę, podczas gdy bezwodnika maleinowego otrzymano 8% to jest 1,8 g/godzinę.

Przykład VIII. Wytwarzanie bezwodnika ftalowego przez utlenianie naftalenu.

Pracuje się z takim samym katalizatorem w następujących warunkach:

szybkość przepływu naftalenu 14,3 g/godzinę

szybkość przepływu powietrza 250 litrów/godzinę

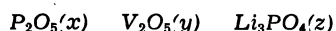
stężenie naftalenu w mieszaninie gazów 1% objętościowo

temperatura złoża fluidalnego 490°C.

Otrzymano bezwodnik ftalowy z wydajnością 79% teorii, to jest 13 g/godzinę, podczas gdy bezwodnik maleinowy otrzymano z wydajnością 8,5% teorii, to jest 0,95 g/godzinę.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania bezwodników kwasów dwukarboksylowych zwłaszcza bezwodnika maleinowego przez katalityczne utlenianie węglowodoru nienasyconego, o co najmniej 4 atomach węgla w fazie gazowej, w środowisku zawierającym tlen molekularny, w temperaturze 300 — 650°C, znamienny tym, że proces prowadzi się w obecności katalizatora utleniania, o wzorze:



w którym x oznacza 0,2 — 2,0 moli

y oznacza 0,5 — 1,1 mola

z oznacza 0,002 — 0,20 mola.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się katalizator otrzymany z mieszaniny sproszkowanego V_2O_5 i Li_3PO_4 zarobionej na ciasto z kwasem fosforowym ewentualnie w obecności wody, wysuszonej w temperaturze 120 — 150°C, rozdrobnionej do pożądanych rozmiarów.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że stosuje się katalizator przeprowadzony w postaci szklistą, przez stopienie w temperaturze 750 — 1100°C.

Société d'Electro-Chimie
d'Electro-Metallurgie
et des Aciéries Électriques d'Ugine

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

