



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 980619

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 29.04.77 (21) 2476928/23-04

(23) Приоритет - (32) 30.04.76

(31) 189189 (33) ПНР

(51) М. Кл.³

С 07 D 307/60

Опубликовано 07.12.82. Бюллетень № 45

(53) УДК 547.39.
.07(088.8)

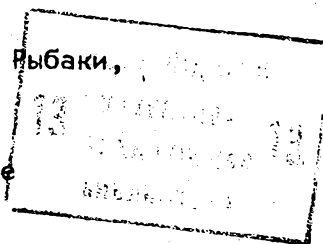
Дата опубликования описания 09.12.82

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Ежи Хжонц, Казимеж Веремей, Луцьян Рыбаки,
Витольд Вал и Богда Драняк
(ПНР)

(71) Заявитель

Иностранное предприятие
"Институт Хэмии Пшемысловей"
(ПНР)



(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА

1

Изобретение относится к усовершенствованию способа получения малеинового ангидрида, который находит широкое применение в промышленности основного органического синтеза.

Известен способ получения малеинового ангидрида путем парофазного окисления бензола молекулярным кислородом в присутствии окисного ванадий-молибденового катализатора с добавкой 0,005 моль бора на 1 моль ванадия [1].

Недостатком такого способа является проведение процесса при взрывоопасных концентрациях бензола (49,2 г/л³ воздуха).

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ получения малеинового ангидрида путем парофазного окисления бензола воздухом при 365-450°C в присутствии стационарного ванадий-молибденового катализатора с добавками фосфора, нат-

2

рия и серебра в качестве активатора. Соотношение $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ равно 1:2,3.

5 Согласно известному способу окисление реакционной смеси с концентрацией 55 г бензола на 1 л³ воздуха при нагрузке 100 г бензола на 1 л катализатора в час протекает при 400-410°C с производительностью 74 мол.% ангидрида малеиновой кислоты при конверсии бензола 89 мол.%. Окисление реакционной смеси с концентрацией 43 г бензола на 1 л³ воздуха, т.е. с концентрацией ниже нижнего предела взрывчатости, при нагрузке 100 г бензола на 1 л катализатора в час протекает также при 400-410°C. В этих условиях получают малеиновый ангидрид с производительностью 62 мол.% при конверсии бензола 80 мол.%. При окислении бензола при нагрузке 100 г бензола на 1 л катализатора в час, применяя смесь, содержащую 43 г бензола на 1 л³ воздуха, и температуре

20

бани до 430-450°C получают увеличение производительности малеинового ангидрида до 68 мол.% при конверсии бензола 92 мол.% [2].

Недостатком известного способа является сложность технологии процесса вследствие взрывоопасности процесса и в связи с этим необходимость применения дорогостоящего предохраняющего оборудования.

Целью изобретения является повышение безопасности процесса.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения малеинового ангидрида путем парофазного окисления бензола воздухом при 365-395°C в присутствии стационарного ванадий-молибденового катализатора с добавками активатора, процесс ведут при соотношении $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ в ванадий-молибденовом катализаторе, равном 1:0,3-0,99, в качестве активатора используют соединения металлов, выбранных из группы: Na, K, Li, Ag, Fe, Ni, Co, Cu, взятые в количестве 0,9-8,0% по отношению к количеству ванадия, и тантал, взятый в количестве 0,2-5,5 вес.% по отношению к количеству ванадия, при концентрации паров бензола в воздухе, равной 30-42 г/нм³.

Введение тантала в качестве дополнительного активатора в каталитическую массу ванадий-молибденовых катализаторов вызывает улучшение их свойств, понижая температуру каталитического окисления бензола, увеличивая общую конверсию, а также уменьшая конверсию бензола к промежуточным продуктам, являющимся побочными веществами в процессе получения ангидрида малеиновой кислоты, а также дает возможность применять смеси с концентрацией ниже нижнего предела взрываемости.

Пример 1. Ванадий-молибденовый катализатор получают путем растворения в 1 л кипящей концентрированной соляной кислоты (около 36% HCl) 134 г хлористого аммония, пятиокиси ванадия в количестве 210 г, затем при температуре около 80°C 112 г $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. После охлаждения этого раствора до около 50°C добавляют 15,8 г NaCl, растворенного в 50 мл дистиллированной воды, 2,0 г P_2O_5 , растворенного в 50 мл дистиллированной воды, а также 23,5 г AgNO_3 , растворен-

ного также в 50 мл дистиллированной воды, а затем 2,0 г TaCl_5 , растворенного в 200 мл абсолютного этилового спирта. Приготовленным таким образом раствором пропитывают во вращающемся сосуде при повышенной температуре носитель, полученный из спека корунда. После полного использования пропитывающего раствора катализатор сушат, а затем кальцинируют при 320-380°C в течение 2-3 ч. Аналогичным образом и с идентичным химическим составом получают также другой катализатор, но без добавки танталового активатора.

Процесс окисления бензола при помощи катализатора с танталом проводят в стандартном реакторе при 390°C и нагрузке 120 г бензола на 1 л катализатора в час, применяя смесь, содержащую 42 г бензола на 1 нм³ воздуха. Получают малеиновый ангидрид с производительностью 73 мол.% при общей конверсии бензола 97 мол.%.

Процесс окисления бензола при помощи катализатора, не содержащего тантала, проводят в идентичных условиях, получая малеиновый ангидрид с производительностью 50 мол.% при общей конверсии бензола 70 мол.%. Для получения более высокой производительности ангидрида малеиновой кислоты процесс проводят при 400-410°C и нагрузке 100 г бензола на 1 л катализатора в час, применяя смесь, содержащую 42 г бензола на 1 нм³ воздуха. Получают малеиновый ангидрид с производительностью 62 мол.% при общей конверсии бензола, равной 80 мол.%. При повышении температуры до 430-450°C и соблюдении неизменных остальных параметров процесса получают малеиновый ангидрид с производительностью 68 мол.% при общей конверсии бензола 92 мол.%. В случае применения более богатой смеси с концентрацией 55 г бензола на 1 нм³ воздуха и при сохранении нагрузки 100 г бензола на 1 л катализатора в час и рабочей температуре 400-410°C получают малеиновый ангидрид с производительностью 74 мол.% при общей конверсии бензола 89 мол.%.

Пример 2. Применяемый катализатор с танталовым активатором получают согласно способу, приведенному в примере 1, однако к раствору для пропитки вместо соли серебра вводят 12 г $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Процесс окисления

бензола проводят в стандартном реакторе при 380°C и нагрузке 133 г бензола на 1 л катализатора в час, применяя смесь, содержащую 42 г бензола на 1 м^3 воздуха.

Получают малеиновый ангидрид с производительностью 74 мол.% при общей конверсии бензола 97 мол.%.

Пример 3. Применяемый катализатор, содержащий тантал, получают согласно способу, приведенному в примере 2. Процесс окисления бензола проводят в стандартном реакторе при 380°C и нагрузке 133 г бензола на 1 л катализатора в час, применяя смесь, содержащую 40 г бензола на 1 м^3 воздуха. Получают малеиновый ангидрид с производительностью 73 мол.% при общей конверсии бензола 96 мол.%.

Пример 4. Применяемый катализатор, содержащий тантал, получают по способу, описанному в примере 1, однако добавляют к приготовленному раствору вместо соли серебра 12 г CuCl_2 . Процесс окисления бензола проводят в стандартном реакторе при 400°C и нагрузке 120 г бензола на 1 л катализатора в час, применяя смесь, содержащую 42 г бензола на 1 м^3 воздуха. Получают малеиновый ангидрид с производительностью 69 мол.% при общей конверсии бензола 96 мол.%.

Пример 5. Применяемый катализатор, содержащий танталовый активатор, получают по способу, описанному в примере 1, с той разницей, что к пропитываемому раствору вместо соли серебра вводят 16,7 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, а вместо NaCl добавляют 13,7 г $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Процесс окисления бензола проводят в стандартном реакторе при 365°C и нагрузке 130 г бензола на 1 л катализатора в час, применяя смесь, содержащую 40 г бензола на 1 м^3 воздуха. Получают малеиновый ангидрид с производительностью 72 мол.% при общей конверсии бензола 97 мол.%.

Аналогичным способом получают также подобный катализатор, не содержащий, однако, танталового активатора. Процесс окисления бензола при помощи этого катализатора проводят в стандартном реакторе при 365°C и нагрузке 130 г бензола на 1 л катализатора

в час, применяя смесь, содержащую 40 г бензола на 1 м^3 воздуха. Получают малеиновый ангидрид с производительностью 42 мол.% при общей конверсии бензола 65 мол.%.

Пример 6. Применяют катализатор, содержащий танталовый активатор, полученный по способу, описанному в примере 1, с той разницей, что к пропитываемому раствору вместо соли серебра вводят 9,8 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а вместо NaCl вводят 23 г KNO_3 . Процесс окисления бензола проводят в стандартном реакторе при 380°C и нагрузке 130 г бензола на 1 л катализатора в час, применяя смесь, содержащую 40 г бензола на 1 м^3 воздуха. Получают малеиновый ангидрид с производительностью 72 мол.% при общей конверсии бензола 96 мол.%.

Аналогичным образом получают также подобный катализатор, но не содержащий танталового активатора. Процесс окисления бензола при помощи этого катализатора проводят в стандартном реакторе при 380°C и нагрузке 130 г бензола на 1 л катализатора в час, применяя смесь, содержащую 40 г бензола на 1 м^3 воздуха. Получают малеиновый ангидрид с производительностью 45 мол.% при общей конверсии бензола 67 мол.%.

В случае применения смеси, содержащей 55 г бензола на 1 м^3 воздуха, при нагрузке 100 г бензола на 1 л катализатора в час и 400°C получают малеиновый ангидрид с производительностью 71 мол.% при общей конверсии бензола 90 мол.%.

В табл. 1 приведено сравнение процессов получения ангидрида малеиновой кислоты при применении ванадий-молибденовых катализаторов с добавкой и без добавки тантала. Из этих данных вытекает, что наличие тантала в катализаторе понижает температуру окисления бензола и способствует получению больших производительностей ангидрида малеиновой кислоты при более низких температурах при применении реакционных смесей с концентрацией ниже нижнего предела взрываемости.

Т а б л и ц а 1

Пример	Концентрация реакционной смеси бен- зол - воздух, г _б /нм ³ воздуха	Нагрузка катализа- тора бен- золом, г _б /л кат. в час	Температура бани из рас- плавов со- лей, °С		Степень конвер- сии на малеино- вый ан- гидрид, мол. %	Общая кон- версия, мол. %	Ta/V, вес. %
1	2	3	4		5	6	7
1	42	120	390	15	73	97	0,84
2	42	133	380		74	97	0,86
3	40	133	380		73	96	0,86
4	42	120	400		69	96	0,85
5	40	130	365		72	97	0,86
6	40	130	380		72	96	0,84
7	42	120	392		73	97	0,43
8	42	120	400		63	92	0,20
9	42	120	380		75	99	3,33
10	42	120	380		70	100	5,50
1	42	120	390		50	70	-
1	42	100	400-410		62	80	-
1	42	100	430-450		68	92	-
1	55	100	400-410		74	89	-
5	40	130	365		42	65	-
6	40	130	380		45	67	-
6	55	100	400		71	90	-
11	35	110	380		75	96	
12	30	100	385		75	96	
13	42	100	430		66	94	
14	42	120	390		72	98	
15	42	133	380		73	98	

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7
16	42	100	430-450	63	90	
17	42	120	390	72	95	
18	42	100	430-450	61	86	
19	42	120	390	70	92	

П р и м е р 7. Применяемый катализатор получают способом, приведенным в примере 1, но в раствор для пропитки вводят 1 г $TaCl_5$. Процесс окисления бензола проводят в стандартном реакторе при $392^\circ C$ и нагрузке 120 г бензола на 1 л катализатора в час, применяя смесь, содержащую 42 г бензола на 1 nm^3 воздуха. Получают малеиновый ангидрид с выходом 73 мол.% при общей конверсии 97 мол.%.

П р и м е р 8. Применяемый катализатор получают способом, приведенным в примере 1, но в раствор для пропитки вводят 0,5 г $TaCl_5$. Процесс окисления бензола проводят в стандартном реакторе при $400^\circ C$ и нагрузке 120 г бензола на 1 л катализатора в час, применяя смесь, содержащую 42 г бензола на 1 nm^3 воздуха. Получают малеиновый ангидрид с выходом 63 мол.% при общей конверсии 92 мол.%.

П р и м е р 9. Применяют катализатор, полученный способом, приведенным в примере 1, но в раствор для пропитки вводят 8 г $TaCl_5$. Процесс окисления бензола проводят в стандартном реакторе при $380^\circ C$ и нагрузке 120 г бензола на 1 л катализатора в час, применяя смесь, содержащую 42 г бензола на 1 nm^3 воздуха. Получают малеиновый ангидрид с выходом 75 мол.% при общей конверсии 99 мол.%.

П р и м е р 10. Применяют катализатор, полученный способом, приведенным в примере 1, но в раствор для пропитки вводят 14 г $TaCl_5$. Процесс окисления бензола проводят в стандартном реакторе при $380^\circ C$ и нагрузке 120 г бензола на 1 л катализатора в час, применяя смесь, содержащую 42 г бензола на 1 nm^3 воздуха. Получают

малеиновый ангидрид с выходом 70 мол.% при общей конверсии 100 мол.%.

П р и м е р 11. Применяемый катализатор получают способом, приведенным в примере 2. Процесс окисления бензола проводят в стандартном реакторе при $380^\circ C$ и нагрузке 110 г бензола на 1 л катализатора в час, применяя смесь, содержащую 35 г бензола в 1 nm^3 воздуха. Получают малеиновый ангидрид с выходом 75 мол.% при общей конверсии бензола, равной 96 мол.%.

П р и м е р 12. Применяемый катализатор получают способом, приведенным в примере 2. Процесс окисления бензола проводят в стандартном реакторе при $385^\circ C$ и нагрузке 100 г бензола в 1 nm^3 воздуха. Получают малеиновый ангидрид с выходом 75 мол.% при общей конверсии бензола, равной 96 мол.%.

П р и м е р 13. Применяемый катализатор получают способом, приведенным в примере 1, но в раствор для пропитки вводят 290 г V_2O_5 вместо 210 г V_2O_5 . Процесс окисления бензола проводят в стандартном реакторе при $430^\circ C$ и нагрузке 100 г бензола на 1 л катализатора в час, применяя смесь, содержащую 42 г бензола на 1 nm^3 воздуха. Получают малеиновый ангидрид с выходом 66 мол.% при общей конверсии 94 мол.%.

П р и м е р 14. Применяемый катализатор получают способом, приведенным в примере 13, но в раствор для пропитки дополнительно вводят 2,0 г $TaCl_5$. Процесс окисления бензола проводят в стандартном реакторе при $390^\circ C$ и нагрузке 120 г бензола на 1 л катализатора в час, применяя смесь, содержащую 42 г бензола на 1 nm^3 воздуха. Получают малеиновый

ангидрид с выходом 72 мол.% при общей конверсии 98 мол.%.

Пример 15. Применяемый катализатор получают способом, приведенным в примере 1, но в раствор для пропитки вводят 290 г V_2O_5 вместо 210 г V_2O_5 , а также вместо соли серебра вводят 12 г $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Процесс окисления бензола проводят в стандартном реакторе при $380^\circ C$ и нагрузке 133 г бензола на 1 г катализатора в час, применяя смесь, содержащую 42 г бензола на 1 м^3 воздуха. Получают малеиновый ангидрид с выходом 73 мол.% при общей конверсии 98 мол.%.

Пример 16. Применяемый катализатор получают способом, приведенным в примере 1, но в раствор для пропитки вводят 168 г $H_2MoO_4 \cdot H_2O$ вместо 112 г. Процесс окисления бензола проводят в стандартном реакторе при $430-450^\circ C$ и нагрузке 100 г бензола на 1 л катализатора в час, применяя смесь, содержащую 42 г бензола на 1 м^3 воздуха. Получают малеиновый ангидрид с выходом 63 мол.% при общей конверсии 90 мол.%.

Пример 17. Применяемый катализатор получают способом, приведенным в примере 16, но в раствор для пропитки вводят дополнительно 2,0 г $TaCl_5$. Процесс окисления бензола проводят в стандартном реакторе при $390^\circ C$ и нагрузке 120 г бензола на 1 л катализатора в час, применяя смесь,

содержащую 42 г бензола на 1 м^3 воздуха. Получают малеиновый ангидрид с выходом 72 мол.% при общей конверсии 95 мол.%.

Пример 18. Применяемый катализатор получают способом, приведенным в примере 1, но в раствор для пропитки вводят 260 г $H_2MoO_4 \cdot H_2O$ вместо 112 г. Процесс окисления бензола проводят в стандартном реакторе при $430-450^\circ C$ и нагрузке 100 г бензола на 1 л катализатора в час, применяя смесь, содержащую 42 г бензола на 1 м^3 воздуха. Получают малеиновый ангидрид с выходом 61 мол.% при общей конверсии 86 мол.%.

Пример 19. Применяемый катализатор получают способом, приведенным в примере 18, но в раствор для пропитки вводят дополнительно 2,0 г $TaCl_5$. Процесс окисления бензола проводят в стандартном реакторе при $390^\circ C$ и нагрузке 120 г бензола на 1 л катализатора в час, применяя смесь, содержащую 42 г бензола на 1 м^3 воздуха. Получают малеиновый ангидрид с выходом 70 мол.% при общей конверсии 92 мол.%.

Химические составы катализаторов, применяемых в примерах 1-10 и 11-19, приведены в табл. 2 и 3 соответственно.

Таблица 2

Пример	Содержание компонентов, вес. %												
	V_2O_5	MoO_3	P_2O_5	Ag_2O	Ta_2O_5	NiO	CuO	K_2O	Fe_2O_3	Co_3O_4	Na_2O	Li_2O	Ta/V
1	65,2	27,2	0,62	4,98	0,38	-	-	-	-	-	1,64	-	0,84
1	65,0	27,7	0,62	5,00	-	-	-	-	-	-	1,64	-	-
2 и 3	67,4	28,7	0,64	-	0,40	1,20	-	-	-	-	1,69	-	0,86
4	66,6	28,4	0,63	-	0,39	-	2,29	-	-	-	1,67	-	0,85
5	67,1	28,6	0,64	-	0,40	-	-	-	1,05	-	-	2,17	0,86
5	67,4	28,7	0,64	-	-	-	-	-	1,06	-	-	2,18	-
6	65,9	28,1	0,62	-	0,39	-	-	3,36	-	1,62	-	-	0,84
6	66,1	28,2	0,63	-	-	-	-	3,37	-	1,64	-	-	-

При- мер	Содержание компонентов, вес. %												
	V_2O_5	MoO_3	P_2O_5	Ag_2O	Ta_2O_5	NiO	CuO	K_2O	Fe_2O_3	Co_3O_4	Na_2O	Li_2O	Ta/V
7	64,9	27,7	0,62	4,95	0,19	-	-	-	-	-	1,63	-	0,43
8	65,0	27,7	0,62	4,96	0,09	-	-	-	-	-	1,63	-	0,20
9	64,1	27,3	0,61	4,89	1,51	-	-	-	-	-	1,61	-	3,33
10	63,4	26,9	0,60	4,82	2,00	-	-	-	-	-	1,58	-	5,50

Т а б л и ц а 3

При- мер	Содержание компонентов, вес. %									
	V_2O_5	MoO_3	P_2O_5	Ag_2O	Ta_2O_5	NiO	Na_2O	Ta/V	MoO_3/V_2O_5	
11										
и 12	67,4	28,7	0,64	-	0,40	1,20	1,69	0,86	0,43	
13	72,0	22,2	0,50	3,98	-	-	1,31	-	0,31	
14	71,8	22,2	0,48	3,96	0,30	-	1,30	0,60	0,31	
15	74,0	22,9	0,51	-	0,32	0,95	1,34	0,61	0,31	
16	57,1	36,6	0,54	4,36	-	-	1,43	-	0,64	
17	56,9	36,4	0,54	4,35	0,34	-	1,43	0,85	0,64	
18	47,6	47,1	0,46	3,63	-	-	1,19	-	0,99	
19	47,5	47,0	0,45	3,62	0,28	-	1,19	0,84	0,99	

Формула изобретения

Способ получения малеинового ангидрида путем парового окисления бензола воздухом при 365-395°С в присутствии стационарного ванадий-молибденового катализатора с добавками активатора, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что, с целью повышения безопасности процесса, последний ведут при концентрации паров бензола в воздухе, 50 равной 30-42 г/м³, при соотношении MoO_3/V_2O_5 в ванадий-молибденовом катализаторе, равном 1:0,3-0,99, в ка-

честве активатора используют соединения металлов, выбранных из группы: Na, K, Li, Ag, Fe, Ni, Co, Cu, взятые в количестве 0,9-8,0% по отношению к количеству ванадия, и тантал, взятый в количестве 0,2-5,5 вес.% по отношению к количеству ванадия.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе.

1. Патент Великобритании № 1371652, кл. С 2 С, опублик. 1974.
2. Патент ПНР № 62512, кл. 12 g 11/32, опублик. 1972 (прототип).