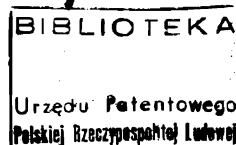


B01j 9/04



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47287

Kl. 12 g, 4/01
Kl. internat. B 01 j 9/04

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

Paryż, Francja

Sposób katalicznego utleniania w fazie gazowej węglowodorów o czterech atomach węgla

Patent trwa od dnia 27 stycznia 1961 r.

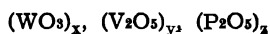
Pierwszeństwo: 29 stycznia 1960 r. (Francja)

Wynalazek dotyczy sposobu utleniania w fazie gazowej węglowodorów o czterech atomach węgla w obecności katalizatora np. w celu wytwarzania bezwodnika maleinowego.

Znane jest wytwarzanie bezwodnika maleinowego przez utlenianie w fazie gazowej węglowodorów o czterech atomach węgla, w szczególności butenów — 1 i 2 oraz butadienu. Jednakże dotychczas stosowane katalizatory utleniania są mało zadawalające, gdyż większość z nich wykazuje złą selektywność i produkty takie jak np. bezwodnik maleinowy i ewentualnie inne produkty utlenienia, jak kwasy alifatyczne albo aldehydy, otrzymuje się ze średnią tylko wydajnością, podczas gdy większa część surowca zostaje całkowicie utleniona do dwutlenku węgla

i pary wodnej. Ponad to katalizatory te posiadają niedużą trwałość, powodującą konieczność częstych regeneracji, których skuteczność jest tylko częściowa.

Wynalazek dotyczy sposobu utleniania w fazie gazowej węglowodorów o czterech atomach węgla w obecności nowych katalizatorów utleniania, odznaczających się wysoką selektywnością i znaczną trwałością. Katalizatory te są mieszaninami, składającymi się z tlenków wolframu, wanadu i fosforu, wolnych lub związanych między sobą. Mieszaniny te stosuje się bezpośrednio lub naniesione na obojętny nośnik, tak jak np. krzemionka, ziemia okrzemkowa, tlenek glinowy itd. Katalizatory te można przedstawić wzorem:



w którym x , y oraz z najkorzystniej mają następujące znaczenie:

$$x = 3 \div 24, y = 1 \div 12, z = 0,1 \div 1$$

Jest to schematyczne przedstawienie składu katalizatora i naturalnie nie daje możliwości przewidzenia stanu w jakim znajdują się tlenki w katalizatorze, w stanie wolnym czy też związanym ze sobą.

Katalizatory stosowane w sposobie według wynalazku można wytwarzać różnymi metodami, np. świeżo strącony żel krzemionkowy można nasycać roztworem soli amonowych kwasów fosforowego, wanadowego i wolframowego. Po odparowaniu, suchy produkt pastylkuje się albo rozkrusza na ziarno o pożądanej wielkości, po czym kalcynuje w strumieniu powietrza w ciągu mniej więcej godziny, w temperaturze 350°C.

Można także stosować roztwory zawierające odpowiednie kompleksy, np. kompleks opisany przez Rogers'a (J. Amer. Chem. Soc. 1903, 25, 298), który odpowiada wzorowi



Bardzo dobre wyniki osiągnięto za pomocą katalizatora wytworzonego prostym i ekonomicznym sposobem polegającym na zmniejszaniu na sucho składników katalizatora (albo produktów z których powstają te składniki podczas kalcynowania, takich jak fosforan, wanadian i parawolframian amonu) z obojętnym nośnikiem i spastylkowaniu otrzymanej mieszaniny lub na ewentualnym rozkruszeniu jej na ziarna o pożądanej wielkości. Najkorzystniejsze wyniki otrzymuje się przez zmielenie mieszaniny i następnie pastylkowanie. Ziarna mają wówczas średnicę wynoszącą maksymalnie 50 mikronów.

Częściowego utleniania węglowodorów o czterech atomach węgla dokonuje się przez skierowanie na katalizator w postaci złoza stałego lub fluidalnego mieszaniny gazowej, składającej się z powietrza, węglowodoru i ewentualnie pary wodnej. Stężenie węglowodoru w mieszaninie gazowej wynosi mniej więcej 1 — 2% objętościowych, pozostaje więc poza strefą wybuchów.

Jako węglowodory o czterech atomach węgla stosuje się buten — 1 lub buten — 2 oraz butadien. Węglowodory te można stosować w stanie czystym albo zmieszane z odpowiednimi nasycenymi węglowodorami, to znaczy można zastosować np. frakcję C₄ z rafinerii ropy naftowej.

Obecność pary wodnej nie jest bezwzględnie konieczna, ale z jednej strony ułatwia ona usuwanie ciepła powstającego wskutek reakcji, z drugiej strony przyczynia się do znacznego wzrostu wydajności cennych produktów ubocznych, zwłaszcza kwasu octowego, bez uszczerbku dla wydajności bezwodnika maleinowego.

Temperatura reakcji wynosi 250—600°C, korzystnie 300—450°C. Czas zetknięcia waha się jako funkcja wybranej temperatury mniej więcej w granicach od 0,1—2 sekund.

Katalizatory stosowane w sposobie według wynalazku wykazują znaczną aktywność. Np. wydajność utleniania butenów do bezwodnika maleinowego może osiągnąć, a nawet przekroczyć 30% wydajności teoretycznej, co odpowiada 0,53 kg bezwodnika maleinowego na kg butenu, ponad to znaczna część butenów zostaje przeprowadzona w aldehydy, których przeważającą część stanowi aldehyd krotonowy. Trzecią grupą cennych produktów utlenienia stanowią kwasy alifatyczne, zwłaszcza kwas octowy. Sumaryczna wydajność przemiany wyrażona w stosunku do węgla przekracza więc 60%. Przy stosowaniu butadienu sumaryczne wyniki są mniej więcej takie same, lecz częściowa wydajność przemiany na bezwodnik maleinowy może osiągnąć, a nawet przekroczyć 35—40% wydajności teoretycznej.

Jednym z istotnych znamion katalizatorów stosowanych w sposobie według wynalazku jest ich trwałość, która umożliwia ich stosowanie przez dłuższe okresy czasu w jednakowych warunkach pracy, bez potrzeby regeneracji albo wymiany. Ich aktywność nieco wzrasta w ciągu wstępnego okresu stosowania, wynoszącego mniej więcej 500 godzin, po czym stabilizuje się na poziomie utrzymującym się przez 1500 godzin lub nawet więcej.

Przykład I. W przypadku częściowego utlenienia butenów zastosowano katalizator, uzyskany przez zmieszanie krystalicznego fosfowanadowolframianu amonowego, 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. Drobną zmieloną mieszaninę spastylkowano, a pastylki pokruszono na ziarna, o wielkości od 0,8—1,2 mm, które następnie kalcynowano w ciągu godziny w temperaturze 350°C w strumieniu powietrza. Końcowa mieszanina zawierała 32% SiO_2 .

Reaktor, zawierający katalizator w postaci złoza stałego, składał się z szeregu rur, o średnicy 15 mm, zanurzonych w kąpieli ze stopionych azotanów.

Warunki pracy były następujące:
temperatura warstwy katalizatora wynosiła 340°C. zdolność przerobowa w litrach na godzinę, na litr katalizatora przy 0°—760 mm)

butenów	36
powietrza	3.600
pary wodnej	100

W gazach poreakcyjnych, na 100 moli wprowadzonych butenów stwierdzono w molach:

	nie zużytych butenów	bezwodnika maleinowego	kwasu octowego	aldehidów
po 30 godzinach pracy	4,5	24,5	37	26
po 320 godzinach pracy	3,5	26,2	42,5	22
po 1500 godzinach pracy	4	25,1	40,5	23

Przykład II. W przypadku częściowego utlenienia butenów stosowano katalizator, odmienny od tego, jaki stosowano w przykładzie I.

Katalizator ten sporządzono przez zmieszanie 20 części wagowych fosforanu dwuamonowego, 20 części wagowych metawanadianu amonowego, 40 części wagowych parawolframanu amonowego i 40 części wagowych suchego żelu krzemionkowego.

Mieszaninę tę rozdrobniono, pastylkowano oraz kalcynowano w temperaturze 350°C w strumieniu powietrza w ciągu godziny. Wielkość ziarna wahała się w granicach 0,3—0,42 mm.

Katalizator zastosowano w postaci warstwy fluidalnej w reaktorach, składających się z rur o średnicy 40 mm, zanurzonych w kąpeli ze stopionych azotanów.

Warunki pracy były następujące:

temperatura warstwy katalizatora wynosiła 360°

zdolność przerobowa w litrach na godzinę, na litr katalizatora przy 0° — 760 mm)

butenów	38
powietrza	3600

W gazach poreakcyjnych, na 100 moli wprowadzonych butenów stwierdzono w molach:

	nie zużytych butenów	bezwodnika maleinowego	kwasu octowego	aldehidów
po 400 godzinach pracy	4	26,5	39,5	23

Przykład III. W przypadku częściowego utlenienia butadienu stosowano katalizator taki sam i w tych samych warunkach doświadczalnych jak w przykładzie I.

W gazach poreakcyjnych, na 100 moli wprowadzonego butadienu stwierdzono w molach:

	nie zużytego butadienu	bezwodnika maleinowego	kwasu octowego	aldehidów
po 400 godzinach pracy	3,5	34,8	30,4	21

Zastrzeżenie patentowe

Sposób katalitycznego utleniania w fazie gazowej węglowodorów o czterech atomach węgla, znamienny tym, że jako katalizator stosuje się mieszaninę tlenków wolframu, wanadu i fosforu w stanie wolnym lub związanym, odpowiadającą wzorowi ogólnemu: $(WO_3)_x$, $(V_2O_5)_y$, $(P_2O_5)_z$, przy czym korzystnie $x = 3 \div 24$, $y = 1 \div 12$, $z = 0,1 \div 1$ ewentualnie naniesiona na obojętny nośnik, taki jak krzemionka, ziemia okrzemkowa, tlenek glinowy.

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

Zastępca: mgr inż. Bolesław Grochowski
rzecznik patentowy