

УДК 542.943:661.715

ПОЛУЧЕНИЕ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА ОКИСЛЕНИЕМ н-БУТАНА

Липчак О.А., студент гр. ХОб-181, IV курс

Руководитель: Боркина Г.Г., к.х.н., доцент

Кузбасский государственный технический университет

имени Т.Ф. Горбачева

г. Кемерово

Малеиновый ангидрид является важным полупродуктом в химической промышленности. Основная его часть, приблизительно 55 % от объема всемирного производства, приходится на получение ненасыщенных полиэфирных смол. Полиэфирные смолы являются основой в производстве стеклопластика, kleящих составов, лаков, красок, защитных покрытий и других полимерных материалов для строительства. Так же малеиновый ангидрид используют в качестве пластификатора в составе бетона и в агрохимии для получения фунгицидов, инсектицидов и регуляторов роста растений [1].

Исторически первым промышленным способом получения малеинового ангидрида было парофазное окисление бензола на гетерогенном катализаторе – смесь оксидов ванадия и молибдена ($V_2O_5 + MoO_3$) [2]. Хотя данный метод характеризуется высокими показателями эффективности процесса, он имеет ряд существенных недостатков. Во-первых, углеводородное сырье – бензол является токсичным и канцерогенным веществом, во-вторых, в процессе окисления образуется большое число тяжелых побочных продуктов [3].

Альтернативным сырьем для производства малеинового ангидрида стал н-бутан. Впервые промышленное производство малеинового ангидрида из н-бутана было осуществлено в 1960-х гг. в Англии и США, но процесс оказался не рентабельным и производство закрылось. Производство было возобновлено с некоторыми изменениями в 1970 г. в Японии [4]. Данное углеводородное сырье имеет ряд преимуществ по сравнению с бензолом. Во-первых, н-бутан значительно менее токсичен чем бензол, во-вторых, он содержит такое же число атомов углерода, что и целевой продукт - малеиновый ангидрид, в-третьих, экзотермический эффект реакции окисления н-бутана ниже. Кроме того, стоимость н-бутана значительно ниже стоимости бензола и оказывает меньшее воздействие на окружающую среду [3].

н-Бутан трансформируется в малеиновый ангидрид через различные последовательные этапы окислительного дегидрирования и вставки кислорода [5,6].

Для окисления углеводородов С₄ (н-бутан, н-бутины, 1,3-бутадиен, или их смесей с молекулярным кислородом или кислородсодержащим газом) ранее использовались катализаторы, содержащие оксиды ванадия и фосфора. Подобные катализаторы получают восстановлением какого-либо соединения ванадия (+5) и объединением его соединением фосфора и промоторами в условиях, при которых валентность ванадия будет ниже +5, с получением соединения способного превращаться в оксиды ванадия и фосфора [7]. В условиях окисления распад малеинового ангидрида увеличивается с ростом температуры, времени контакта и парциального давления кислорода, также на распад продукта влияет присутствующая каталитическая фаза. В работе [8] установлено, что активность распада малеинового ангидрида была меньше для соединения ванадий (+4) ((VO)O₂P₂O₇), а катализатор ванадий (+5) (β -VOPO₄) привел к увеличению распада малеинового ангидрида. Наиболее эффективным катализатором окисления н-бутана является ванадий-фосфорный катализатор (V-P-O) с различными добавками: Ti, Co, Nb, Mo и т. д. [7].

Процесс окисления может осуществляться как в реакторе со стационарном слое катализатора так и в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора. Однако, процесс с псевдоожиженным слоем катализатора имеет ряд преимуществ. В реакторе со стационарным слоем катализатора максимальная концентрация бутана в смеси с воздухом должна быть вне пределов взрываемости (менее 2%). Применение режима псевдоожижения обеспечивает лучшие условия для отвода тепла реакции и поэтому максимально допустимая концентрация бутана в исходном газе может составлять 4% [9]. Кроме того, основным преимуществом такого реактора являются, простота загрузки и выгрузки катализатора, контроль температуры и устранения перегревов [4].

В условиях псевдоожижения оптимальная температура в реакторе составляет 440-500°C, давление 0,1-0,3МПа. Объемная скорость подачи газа 0,8–1,7 с^{-1} . При этом степень конверсии бутана достигает 80-85%, а селективность по малеиновому ангидриду 50-70% [9].

Для селективного улавливания малеинового ангидрида из продуктов реакции используют воду или органический абсорбент. При улавливании водой происходит трансформация продукта в малеиновую кислоту, и требуется дополнительная стадия дегидрирования кислоты до малеинового ангидрида. Органический абсорбент подбирается таким образом, чтобы его температура кипения была выше температуры кипения малеинового ангидрида. Известны процессы, где в качестве абсорбента используют диалкиловый эфир циклоалифатической кислоты, например, дибутиловый эфир циклогексан -1,2-дикарбоновой кислоты. Это исключает образование малеиновой кислоты, а малеиновый ангидрид выделяют ректификацией [4].

Список литературы:

1. Инженерный Химико-Технологический Центр. ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА. Малеиновый ангидрид.- 09.04.2019 г.-URL: https://ect-center.com/blog/maleic-anhydride_1. (дата обращения: 26.03.2022г.) – Текст: электронный.
2. Weissermel, K. Industrial Organic Chemistry/ K. Weissermel, H.-J.Arpe. Arpc. Transl. by Charlct R. Lindley. 3., completely rev. ed. -Weinheim: VCH, 1997, 481p. -ISBN 3-527-28838-4 Gb. –Текст: непосредственный.
3. Pavarelli, G. The synthesis of maleic anhydride: study of a new process and improvement of the industrial catalyst: DOTTORATO DI RICERCA IN Chimica: CHIM.04 / Pavarelli, Giulia; Coordinatore Dottorato Prof. Aldo Roda, Relatore prof. Fabrizio Cavani; Bologna, Italy : Alma Mater Studiorum – Università di Bologna, 2015 г. – 168р. – Текст: непосредственный.
4. Studme.org. Технология переработки углеводородных газов: Промышленные технологии производства малеинового ангидрида из бутана.- URL:https://studme.org/397046/tehnika/promyshlennye_tehnologii_proizvodstva_maleinovogo_angidrida_butana (дата обращения: 26.03.2022г.) – Текст: электронный.
5. F.Cavani F.Trifirò. The characterization of the surface properties of V-P-O-based catalysts by probe molecules.- Evanston, Illinois, United States of America : б.н., 1994 г. ISSN: 0926-860X. –Текст: непосредственный.
6. Патент №3985775 USA. VANADIUM-PHOSPHORUS OXIDATION OF N-BUTANE TO MALEIC ANHYDRIDE: опубл. 12.10.1976 г./ Jonas P. Harrison, Pinole, Calif.: - 9c. - Текст: непосредственный.
7. Патент №2605550 RU, МПК B01J 27/198(2006.01), B01J 27/199(2006.01), B01J 37/02(2006.01), B01J 35/00(2006.01), C07C 51/215. УЛУЧШЕННЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ Н-БУТАНА В МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИД : № 2014120691/04 : заявл. 22.10.2012 : опубл. 20.12.2016 / ХАДДАД Муин С., ГУСТАФЕРРО Роберт А. : заявитель ИНЕОС Юроп АГ. – 26 с. - Текст: непосредственный.
8. Moser, T-P. Model vanadium-phosphorous-oxygen catalysts for the selective oxidation of C4 hydrocarbons to maleic anhydride. : Dissertation / Moser, Thomas Patrick ; Iowa State University. / Iowa, USA, 1986 г. – 146 р. – Текст: непосредственный.
9. И.В. Ошанина, Л.Г. Брук, О.Н Темкин, «Альтернативные методы получения продуктов основного органического синтеза», М. МИТХТ, 2002, 106с.URL:https://portal.tpu.ru/SHARED/v/VOLGINATN/instr_work/vkr/Tab2/05.pdf (дата обращения: 26.03.2022г.) – Текст: электронный.