



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 18.03.76 (P. 188109)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 10.10.77

Opis patentowy opublikowano: 12.09.1979

Int. Cl.²

C07D 307/89

Twórcy wynalazku: Jan Szajna, Ryszard Sadłucki, Tadeusz Wojtowicz,
Alfred Chrubasik

Uprawniony z patentu: Zakłady Azotowe „Kędzierzyn”, Kędzierzyn
(Polska)

Sposób wytwarzania bezwodnika kwasu ftalowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania bezwodnika kwasu ftalowego z naftalenu przez kontaktowe utlenianie w fazie gazowej mieszaniny, utworzonej z tego węglowodoru i gazu zawierającego tlen molekularny, przeważnie

powietrza, w temperaturze 300—400°C, pod ciśnieniem 1—10 atm.

Fluidalna metoda katalitycznego utleniania węglowod. pochodnych, zwłaszcza naftalenu do bezwodnika kwasu ftalowego, znajduje szerokie zastosowanie.

Istotne znaczenie ekonomiczne w tej metodzie posiada żywotność katalizatora, wyrażona zwykle czasem utrzymywania się optymalnie wysokiej wydajności i selektywności procesu utleniania. Żywotność katalizatora jest odwrotnie proporcjonalna do wielkości jego zużycia na jednostkę produktu gotowego, co bezpośrednio wpływa na kształtowanie się kosztów wytwarzania.

Jednym z podstawowych czynników, determinujących właściwą pracę złoża fluidalnego w sensie utrzymania przez możliwie długi okres czasu wysokiej wydajności i selektywności procesu utleniania naftalenu do bezwodnika kwasu ftalowego, jest skład granulometryczny ziarnistego katalizatora.

Stwierdzono, że dobre katalizatory fluidalne mają złożony skład uziarnienia, najlepiej w granicach 0,05—0,30 mm, przy czym zawartość ziaren poniżej 0,08 mm nie powinna być niższa niż

2

25%. Zmniejszenie zawartości ziaren 0,08 mm poniżej 25% pogarsza homogeniczne cechy katalizatora w stanie wrzenia fluidalnego, co uwidacznia się spadkiem wydajności i selektywności procesu utleniania. Prawie zawsze w takich wypadkach stwierdza się obecność sporych ilości nieprzereagowanego naftalenu w gazach poreakcyjnych.

Wobec naturalnego zjawiska ścierania się ziaren katalizatora w procesie fluidyzacji i ciągłego ubytku pyłów unoszonych strumieniem gazów poreakcyjnych przez układ filtracyjny reaktora, utrzymanie optymalnego składu granulometrycznego katalizatora jest niezmiernie trudne.

W znanych sposobach eksploatacji katalizatora w procesie fluidalnym wytwarzania bezwodnika kwasu ftalowego z naftalenu, niekorzystne zmiany składu granulometrycznego, zwłaszcza ubytek ziaren pyłowych poniżej 0,08 mm, powoduje, że już po kilku lub kilkunastu miesiącach pracy katalizator traci aktywność i musi być wyładowany z reaktora.

Znane sposoby poprawy aktywności przez dosypywanie do reaktora pylistych ziaren poniżej 0,08 milimetrów katalizatora świeżego nie dają zadowalających wyników. Wprawdzie zwykle osiąga się poprawę selektywności utleniania, ale niestety, kosztem obniżenia wydajności bezwodnika ftalowego na skutek wzrostu spalania naftalenu do mieszaniny CO₂:CO.

Normalnym postępowaniem w znanych sposo-

bach eksploatacji katalizatorów jest wyładowanie części lub całości wsadu zdeaktywowanego katalizatora, zawartego w reaktorze i załadowanie części lub całości katalizatora świeżego o zawartości frakcji do 0,08 mm 35 + 45%.

Wadą takiego postępowania są znaczne straty naftalenu, spowodowane nadmiernym spalaniem w początkowym okresie pracy świeżego katalizatora o dużej zawartości pyłu.

Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że jako pierwotny wsad do reaktorów fluidalnych używa się katalizator świeży o zawartości frakcji pyłowej poniżej 0,08 mm nie przekraczającej 25%, a następnie ubytki tej frakcji, wynikłe w czasie eksploatacji, uzupełnia się rozdrobnionym katalizatorem używanym po co najmniej jednomiesięcznej pracy, zawierającym od 40—80% ziaren o wielkości do 0,08 mm. Stwierdzono, że aktywacja wsadu katalizatora w reaktorach fluidalnych, polegająca na uzupełnieniu ubytków pyłu rozdrobnionym katalizatorem używanym, umożliwia utrzymanie stałej wysokiej wydajności i selektywności procesu utleniania naftalenu do bezwodnika ftalowego.

Zasadniczą korzyścią stosowania sposobu według wynalazku jest zmniejszenie zużycia katalizatora na jednostkę produktu gotowego, a przez to poprawa ekonomiki wytwarzania bezwodnika ftalowego z naftalenu oraz utrzymanie stałej, wysokiej aktywności katalizatora.

Przykład I. 12.000 kg katalizatora świeżego w reaktorze zawiera 28,0% frakcji ziaren poniżej 0,08 mm. Osiągane przereagowanie naftalenu wynosi 100%, w tym do bezwodnika ftalowego 80,0%.

Po okresie trzech miesięcy eksploatacji reaktora, na wskutek naturalnych strat poprzez układ filtracji, wsad katalizatora ulega zmniejszeniu do 11.000 kg, katalizator zawiera 22,0% frakcji ziaren poniżej 0,08 mm i wykazuje objawy niskiej

aktywności. Osiągane przereagowanie naftalenu wynosi 97,0% w tym do bezwodnika ftalowego 70,0%.

W celu poprawy wyników pracy dosypano do reaktora 1000 kg katalizatora po rocznej eksploatacji, zawierającego 80,0% ziaren poniżej 0,08 mm. Po wykonaniu tej operacji katalizator zawierał 27% frakcji poniżej 0,08 mm.

Stwierdzono metodami analizy chemicznej wzrost przereagowania naftalenu do 100%, w tym do bezwodnika ftalowego do 81,0%.

Przykład II. Postępując, jak w przykładzie I, do reaktora wykazującego objawy niskiej aktywności katalizatora, przy zawartości pyłu 23,2%, dodano 1000 kg katalizatora świeżego, zawierającego 76% ziaren poniżej 0,08 mm. Po wykonaniu tej operacji katalizator zawierał 27,3% frakcji poniżej 0,08 mm, a metodami analizy chemicznej stwierdzono wzrost przereagowania ogólnego naftalenu z 96,7% do 98,8% w tym do bezwodnika ftalowego z 70,0% do 74,0%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania bezwodnika kwasu ftalowego przez utlenianie naftalenu tlenem z powietrza w fazie gazowej, w temperaturze 300—400°C, pod ciśnieniem 1—10 atn., w złożu fluidalnym, w obecności katalizatora wanadowego o uziarnieniu do 0,7 mm, zawierającego frakcję ziaren o wielkości poniżej 0,08 mm w ilości co najmniej 25%, którą uzupełnia się w miarę zużywania katalizatora w trakcie trwania procesu przez dodek frakcji, zawierającej ziarna o wielkości do 0,08 mm, **znamienny tym**, że do katalizatora, w którym zawartość frakcji ziaren o wielkości poniżej 0,08 mm jest mniejsza od 25%, dodaje się rozdrobniony katalizator używany po co najmniej jednomiesięcznej pracy, zawierający ziarna o wielkości do 0,08 mm w ilości 40—80%.