

2

SLUŻBOWY

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

66965

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o,14

Zgłoszono: 22.XII.1969 (P 137 735)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07c 63/18

Opublikowano: 25. IV. 1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Tadeusz Wojtowicz, Alfons Grzesik, Zygmunt Szyszko, Henryk Struzik

Właściciel patentu: Zakłady Azotowe „Kędzierzyn“, Kędzierzyn (Polska)

Sposób otrzymywania bezwodnika kwasu ftalowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania bezwodnika kwasu ftalowego przez utlenianie w fazie gazowej naftalenu i/lub ortoksylenu powietrzem, w podwyższonej temperaturze i pod normalnym lub zwiększonym ciśnieniem, w obecności katalizatora. Znane i najczęściej stosowane do tego celu katalizatory zawierają w swym składzie: V_2O_5 i MoO_3 ; V_2O_5 , MoO_3 i P_2O_5 ; V_2O_5 , MoO_3 , P_2O_5 i Ag_2O ; V_2O_5 , P_2O_5 i TiO_2 ; V_2O_5 , P_2O_5 , Na_2O , TiO_2 oraz siarczany lub pirosiarczany metali alkalicznych.

Liczna grupa katalizatorów do kontaktowego utleniania naftalenu a szczególnie ortoksylenu, w fazie gazowej do bezwodnika kwasu ftalowego opisana jest w opisie patentowym NRF nr 1 148 225. Katalizatory te obok V_2O_5 zawierają MoO_3 , P_2O_5 , Ag_2O oraz dużą ilość pirosiarczanów alkalicznych i przeznaczone są do prowadzenia procesu utleniania w fluidalnym złożu katalizatora.

Z opisu patentowego NRF nr 1 250 806 znane są katalizatory, w którym masa kontaktowa zawiera następujące składniki: V_2O_5 , WO_3 , P_2O_5 i Na_2O ; V_2O_5 , WO_3 , P_2O_5 , Na_2O i K_2SO_4 ; V_2O_5 , WO_3 , P_2O_5 , Na_2O , TiO_2 i K_2SO_4 ; V_2O_5 , WO_3 , P_2O_5 , Na_2O , SnO_2 i K_2SO_4 ; V_2O_5 , WO_3 , P_2O_5 , Na_2O , MnO i K_2SO_4 oraz MgO i ZrO_2 . Technika preparowania większości znanych katalizatorów polega przeważnie na nasycaniu odpowiednich nośników roztworami wodnymi lub stopami składników katalitycznych oraz na kolejnym suszeniu i prażeniu katalizatora

2

w celu termicznego rozkładu tych składników do odpowiednich tlenków.

Ważną ze względów ekonomicznych wadą znanych katalizatorów jest ich mała zdolność przerobowa surowca. Zdolność ta wyrażona na przykład ilością gramów ortoksylenu lub naftalenu jaką można utleniać do bezwodnika kwasu ftalowego na 1 litrze katalizatora, w czasie 1 godziny, nie przekracza na ogół 100 g/l.h.

Znane katalizatory przeznaczone są do stosowania tylko jednego surowca na przykład naftalenu lub orto-ksylenu i nie posiadają wystarczająco dobrych właściwości katalizatora uniwersalnego to znaczy umożliwiającego uzyskanie wysokich wydajności bezwodnika kwasu ftalowego w procesie utleniania naftalenu i ortoksylenu oddzielnie lub w postaci dowolnych mieszanin.

Stwierdzono, że przez naniesienie mieszaniny złożonej z V_2O_5 , MoO_3 , SnO_2 oraz siarczanów i/lub pirosiarczanów alkalicznych na przykład siarczanu potasu K_2SO_4 , pirosiarczanu potasu $K_2S_2O_7$, siarczanu sodu Na_2SO_4 , pirosiarczanu sodu $Na_2S_2O_7$, na powierzchnię różnych nośników, takich na przykład jak rozdrobniony elektrokorund, alużele, silikażele, glinokrzemiany lub nośniki otrzymane drogą spiekania gliniek naturalnych, uzyskuje się nowy katalizator utleniania przewyższający znane katalizatory walorami użytkowymi. Stwierdzono, że z wielu możliwych metod nanoszenia składników katalitycznych na powierzchnię nośnika, najlepsze

własności użytkowe katalizatora zapewnia następujący sposób postępowania preparatywnego.

Nośnik, na przykład rozdrobniony elektrokorund o wymaganym składzie granulometrycznym podczas mieszania i ogrzewania w temperaturze powyżej 100°C zrasza się zawiesiną otrzymaną przez dodanie do wody V_2O_5 lub NH_4VO_3 , MoO_3 , SnO_2 oraz siarczanów lub pirosiarczanów alkalicznych. W wyniku szybkiego odparowania wody przy zetknięciu rozgrzanego nośnika z zawiesiną na powierzchni nośnika tworzy się trwała mechanicznie i dobrze związana z podłożem powłoka katalityczna.

W celu utrwalenia tej powłoki katalitycznej po zakończeniu zraszania nośnika zawiesiną, katalizator miesza się dalej i wygrzewa w temperaturze do 500°C, w czasie około 15 godzin. Stwierdzono również, że dodanie do zawiesiny wodnej małych ilości trójtlenku wolframu WO_3 i dwutlenku tytanu TiO_2 , zwiększa aktywność katalizatora, szczególnie podczas utleniania mieszaniny ortoksylenu i naftalenu co uwidacznia się wzrostem wydajności bezwodnika kwasu fталowego o 2—3% w porównaniu z wydajnością uzyskiwaną w znanych metodach.

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania bezwodnika kwasu fталowego przez utlenianie w fazie gazowej naftalenu i/lub ortoksylenu powietrzem, w temperaturze 300—600°C pod ciśnieniem 1—10 ata, w obecności nowego katalizatora utleniania.

Istota sposobu według wynalazku polega na zastosowaniu nowego katalizatora utleniania o następującym składzie:

5—15 części wagowych	pięciotlenku wanadu	
	V_2O_5 ,	
0,001— 8 „ „	trójtlenku molibdenu	
	MoO_3 ,	
0,001— 8 „ „	dwutlenku tytanu TiO_2 ,	
0,001— 8 „ „	dwutlenku cyny SnO_2 ,	
0,001— 8 „ „	trójtlenku wolframu	
	WO_3 ,	
0,001— 8 „ „	tlenku potasu i/lub	
	tlenku, sodu K_2O i/lub	
	Na_2O ,	
0,001— 8 „ „	trójtlenku siarki SO_3 ,	
50—95 „ „	nośnika.	

Katalizator zastosowany w sposobie według wynalazku posiada właściwości katalizatora uniwersalnego, to znaczy umożliwiającego utlenianie ortoksylenu i naftalenu oddzielnie lub ich mieszanin do bezwodnika kwasu fталowego. Zdolność przerobowa tego katalizatora liczona na ortoksylen i naftalen wynosi około 350 g/l.h, a więc zdecydowanie przewyższa zdolność przerobową znanych katalizatorów. Te właściwości katalizatora są bardzo interesujące z punktu widzenia ekonomicznego. Pozwalają one bowiem z gabarytowo małego reaktora kontaktowego uzyskać dużą zdolność produkcji bezwodnika kwasu fталowego oraz w zależności od sytuacji na rynku surowcowym stosować do produkcji bezwodnika kwasu fталowego ortoksylen lub naftalen lub mieszaninę tych węglowodorów.

Sposób według wynalazku wyjaśniają następujące przykłady, które w żadnej mierze nie ograniczają jego zakresu. Procesy opisane w przykładach prowadzono w reaktorze rurowym o średnicy 25 mm, zawierającym 1000 cm³ katalizatora w postaci złoża stałego oraz w reaktorze o średnicy 100 mm zawierającym 5000 cm³ katalizatora w postaci złoża fluidalnego.

10 Przykład I. Utlenianie ortoksylenu. 2265 g rozdrobnionego elektrokorundu o uziarnieniu 3—7 mm, podczas mieszania i ogrzewania w temperaturze 235°C zraszano zawiesiną otrzymaną przez dodanie do 3500 cm³ wody: 350 g NH_4VO_3 , 20 g K_2SO_4 , 5 g Na_2SO_4 , 7 g MoO_3 , 7 g WO_3 , 7 g TiO_2 i 5 g SnO_2 . Po zakończeniu zraszania, katalizator wygrzewano w temperaturze 480°C, w czasie 10 godzin.

Otrzymano katalizator o następującym składzie:

20	V_2O_5	10,90 części wagowych,
	MoO_3	0,27 „ „
	WO_3	0,27 „ „
	TiO_2	0,27 „ „
25	SnO_2	0,19 „ „
	K_2O	0,28 „ „
	Na_2O	0,09 „ „
	SO_3	0,31 „ „
30	nośnik	87,42 „ „

Mieszaninę złożoną z par orto-ksylenu i powietrza zawierającą 52,7 g orto-ksylenu w 1 Nm³ powietrza przeprowadzono przez złoże stałe katalizatora o wyżej podanym składzie. Temperatura w złożu katalizatora wynosiła 445—455°C. Obciążenie katalizatora orto-ksylenem wynosiło 207 g/l.h.

Analiza gazów poreakcyjnych uchodzących z reaktora wykazała, że ogólne przereagowanie ortoksylenu wynosi 99,6%, w tym:

przereagowanie do bezwodnika kwasu fталowego	72,2 %
przereagowanie do bezwodnika kwasu maleinowego	5,1 %
przereagowanie do aldehydu toluilowego	0,01 %
przereagowanie do kwasu benzoowego	0,28 %
spalanie do ($CO_2 + CO$)	22,50 %

50 Przykład II. Utlenianie naftalenu. Przez złoże stałe katalizatora z przykładu I, przeprowadzono mieszaninę złożoną z par naftalenu i powietrza w stosunku wagowym 26 części powietrza na 1 część naftalenu. Temperatura w złożu katalizatora wynosiła 450—460°C. Obciążenie katalizatora naftalenem wynosiło 245 g/l.h. W tych warunkach stwierdzono całkowite przereagowanie naftalenu, w tym:

60	przereagowanie do bezwodnika kwasu fталowego	90,0 %
	przereagowanie do bezwodnika kwasu maleinowego	2,3 %
	przereagowanie do naftochinonów	0,5 %
65	spalanie do ($CO_2 + CO$)	7,0 %

Przykład III. Utlenianie mieszaniny par orto-ksylenu i naftalenu powietrzem w obecności zło-
stałego katalizatora z przykładu I. Szybkość prze-
pływu orto-ksylenu w reaktorze wynosi 157 g/go-
dzinę, a naftalenu 68 g/godzinę przy szybkości
przepływu powietrza 4500 Nl/godzinę i temperatu-
rze w złożu katalizatora 460°C. W podanych wa-
runkach procesu otrzymano 100 części wagowych
bezwodnika kwasu ftalowego ze 104 części wago-
wych użytej mieszaniny surowców.

Przykład IV. Utlenianie mieszaniny par orto-
ksylenu i naftalenu powietrzem w obecności flu-
idyzującego złoża katalizatora z przykładu I. Ka-
talizator przygotowano według opisu podanego
w przykładzie I, z wyjątkiem tego, że jako nośnika
użyto elektrokorund mielony o składzie granulo-
metrycznym 0,05 do 0,30 mm. Warunki prowadze-
nia procesu takie jak w przykładzie III. Otrzy-
mano 100 części wagowych bezwodnika kwasu fta-
lowego ze 106,2 części wagowych mieszaniny orto-
ksylenu i naftalenu.

Przykład V. Utlenianie mieszaniny par orto-
ksylenu i naftalenu powietrzem w obecności sta-
łego złoża katalizatora nie zawierającego WO_3
i TiO_2 . Katalizator przygotowano dokładnie we-
dług opisu podanego w przykładzie I, z wyjątkiem
tego, że do 3500 cm³ wody dodano: 350 g NH_4VO_3 ,
25 g K_2SO_4 , 7 g MoO_3 i 5 g SnO_2 . Warunki pro-
wadzenia procesu jak w przykładzie III. Otrzy-
mano 100 części wagowych bezwodnika kwasu fta-
lowego ze 102,5 części wagowych mieszaniny orto-
ksylenu i naftalenu.

Przykład VI. Utlenianie mieszaniny par orto-
ksylenu i naftalenu w obecności stałego złoża ka-
talizatora przygotowanego dokładnie tak jak opi-
sano w przykładzie I, z wyjątkiem tego, że do
3500 cm³ wody zamiast 20 g K_2SO_4 i 5 g Na_2SO_4
dodano 10 g K_2SO_4 i 5 g $K_2S_2O_7$. W warunkach
prowadzenia procesu jak w przykładzie III, otrzy-
mano 100 części wagowych bezwodnika kwasu fta-
lowego ze 104,5 części wagowych użytej miesza-
niny orto-ksylenu i naftalenu.

Przykład VII. Utlenianie mieszaniny par
orto-ksylenu i naftalenu. Katalizator przygotowano
według opisu podanego w przykładzie I. z wy-
jątkiem tego, że zamiast 20 g K_2SO_4 i 5 g Na_2SO_4
dodano 10 g K_2SO_4 , 10 g Na_2SO_4 i 5 g $Na_2S_2O_7$.
W warunkach prowadzenia procesu podanych
w przykładzie III, otrzymano 100 części wagowych
bezwodnika kwasu ftalowego ze 106,2 części wago-
wych użytej mieszaniny orto-ksylenu i naftalenu.

Przykład VIII. Utlenianie mieszaniny par
orto-ksylenu i naftalenu w obecności stałego złoża
katalizatora otrzymanego dokładnie według opisu
podanego w przykładzie I z tym wyjątkiem, że
zamiast 350 g NH_4VO_3 do 3500 cm³ wody do-
dano 275 g V_2O_5 .

W warunkach porównawczych prowadzenia pro-
cesu podanych w przykładzie III, otrzymano 100
części wagowych bezwodnika kwasu ftalowego ze
103,5 części wagowych użytej mieszaniny orto-ksy-
lenu i naftalenu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania bezwodnika kwasu ftalo-
wego przez utlenianie w fazie gazowej naftalenu
i/lub orto-ksylenu powietrzem w obecności stałego
lub fluidalnego złoża katalizatora, osadzonego na
nośniku i opartego na tlenkach wanadu, molibdenu
oraz zawierającego dodatek innych związków me-
tali, w temperaturze 300—600°C, pod ciśnieniem
1—10 atn, **znamienny tym**, że stosuje się kataliza-
tor zawierający: 5—15 części wagowych pięcio-
tlenku wanadu, 0,001—8 części wagowych trójtlenku
molibdenu, 0,001—8 części wagowych tlenku cyno-
wego, 0,001—8 części tlenku potasu i/lub tlenku
sodu, 0,001—8 części wagowych trójtlenku siarki,
50—95 części wagowych nośnika i ewentualnie
0,001—8 części wagowych dwutlenku tytanu i/lub
0,001—8 części wagowych trójtlenku wolframu.