



Patent dodatkowy
do patentu _____

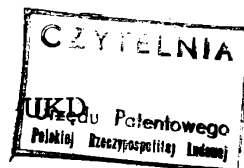
Zgłoszono: 15.VIII.1968 (P 128 649)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5.V.1972

Kl. 12o, 21

MKP C07c 57/14



Współtwórcy wynalazku: Andrzej Cybulski, Jerzy Gromadowski, Jerzy
Chrząszcz, Lucjan Rybacki, Alfred Chrubasik

Właściciel patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób prowadzenia reakcji utleniania benzenu do bezwodnika kwasu maleinowego

1

Wynalazek dotyczy sposobu prowadzenia reakcji utleniania benzenu do bezwodnika kwasu maleinowego na drodze katalitycznego utleniania benzenu w fazie gazowej w rurowym reaktorze przepływowym z nieruchomym złożem katalizatora wanadowo-molibdenowego z dodatkiem różnych substancji promotorujących.

W dotychczas znanych sposobach katalitycznego utleniania benzenu jednym z podstawowych problemów ograniczających uzyskanie dużych zdolności produkcyjnych z jednostki objętości reaktora jest zagadnienie dostatecznie intensywnego odbierania ciepła wydzielającego się w czasie przebiegu reakcji. Reakcja utleniania benzenu do bezwodnika kwasu maleinowego, jak wszystkie reakcje utleniania węglowodorów, jest reakcją silnie egzotermiczną.

W wyniku przebiegu reakcji w złożu katalizatora wydzielają się znaczne ilości ciepła proporcjonalne do szybkości reakcji w danym punkcie reaktora. Powoduje to wzrost temperatury, szczególnie duży w tych częściach reaktora, gdzie reakcja przebiega najbardziej intensywnie. Wzrost temperatury powoduje z kolei dalsze zwiększenie szybkości reakcji i ilości wydzielanego ciepła.

Zjawisko to jest przyczyną istnienia w reaktorze obszaru o wysokiej temperaturze, w którym następuje prawie całkowite przereagowanie substratów. Dalej poza obszarem maksymalnej temperatury szybkość reakcji jest już znacznie mniejsza na sku-

2

tek znacznego zmniejszenia się stężenia benzenu w wyniku jego przereagowania.

Utlennianie benzenu do bezwodnika kwasu maleinowego, jak większość reakcji częściowego utleniania, jest bardzo wrażliwa na zmiany temperatury prowadzenia reakcji. W zbyt wysokiej temperaturze obok zasadniczej reakcji utleniania zachodzą w znacznym stopniu reakcje uboczne i następne, np. zupełne utlenianie (spalanie) benzenu i bezwodnika maleinowego do CO, CO₂ i wody, co w istotny sposób wpływa na wydajność procesu. Jest to szczególnie ważne przy dużych obciążeniach katalizatora. I tak, na przykład, przy utlenianiu benzenu do bezwodnika kwasu maleinowego w nieruchomym złożu katalizatora wanadowo-molibdenowego stosując obciążenie katalizatora 40—50 g benzenu na litr katalizatora i godzinę, utrzymując temperaturę łaźni w granicach 340—360°C, uzyskuje się stopień przereagowania rzędu 0,57—0,58.

Przy obciążeniu około 60 g benzenu stopień przereagowania spada do 0,53, zaś dalsze zwiększenie obciążenia powoduje jeszcze bardziej gwałtowne obniżenie się stopnia przereagowania. Powodem tego zjawiska są przede wszystkim trudności w odprowadzeniu znacznych ilości ciepła w czasie przebiegu reakcji. We wszystkich dotychczasowych rozwiązaniach starano się tak prowadzić proces, aby maksymalna temperatura w reaktorze nie przekraczała pewnej, zależnej od rodzaju użytego katalizatora granicznej wartości, powyżej której proces przebiega

niestabilnie lub nieselektywnie. Uzyskano to przez odpowiednie zintensyfikowanie wymiany ciepła na drodze zwiększenia współczynnika wnikania ciepła po stronie czynnika chłodzonego. Częściowe wyrównanie temperatury wzdłuż reaktora można także uzyskać przez umieszczenie rur reaktora w kilku-
 częściowym płaszczu chłodzącym, do którego wprowadza się czynnik chłodzący o różnych temperaturach.

W pierwszym przypadku, mimo niewielkiego wzrostu szybkości wymiany ciepła między złożem katalizatora i czynnikiem chłodzącym, zagadnienie odbioru ciepła reakcji nadal pozostaje problemem limitującym możliwość stosowania większych obciążeń katalizatora benzenem. Drugie rozwiązanie, choć daje lepsze wyniki, to jednak jest znacznie bardziej kosztowne i trudniejsze do technicznej realizacji.

Wad tych nie posiada sposób według wynalazku, którego istota polega na zastosowaniu złoża katalizatora składającego się z dwóch lub więcej warstw różniących się aktywnością katalityczną i/lub efektywnym przewodnictwem ciepła. Stwarza to odpowiednie warunki wywiązywania się ciepła i jego odprowadzania w poszczególnych częściach reaktora, dzięki czemu temperatura w złożu katalizatora zbliża się do optymalnej z punktu widzenia wydajności i selektywności procesu. Temperatura czynnika chłodzącego w całym reaktorze może być zasadniczo jednakowa.

W pierwszej warstwie, licząc od wlotu reagentów do reaktora, stosuje się katalizator mający dobre efektywne przewodnictwo cieplne i/lub zmniejszoną aktywność katalityczną. Na początku złoża katalizatora stężenie benzenu będzie największe, co sprzyja stosunkowo dużej szybkości reakcji utleniania i wywiązywaniu się dużych ilości ciepła.

W rzeczywistych warunkach ograniczonej zdolności odprowadzania ciepła przez czynnik chłodzący prowadzi to do wzrostu temperatury, który w konsekwencji powoduje dalsze zwiększenie szybkości reakcji i szybkości wywiązywania się ciepła. Zastosowanie więc katalizatora o dużym efektywnym przewodnictwie cieplnym zwiększa intensywność wymiany ciepła, zaś aby uniknąć gwałtownego przebiegu reakcji stosuje się w tej warstwie katalizator o stosunkowo małej aktywności.

W drugiej warstwie, gdzie na skutek pewnego przereagowania w pierwszej warstwie stężenie ben-

zenu jest już mniejsze, stosuje się katalizator o dużym efektywnym przewodnictwie cieplnym i zwiększonej aktywności. W warstwie tej zachodzi dalsze utlenianie benzenu z szybkością zbliżoną do szybkości reakcji w warstwie pierwszej.

Można także zastosować trzecią i ewentualnie dalsze warstwy katalizatorów, z tym że korzystnie jest w tym przypadku, aby dalsze warstwy złożone były z katalizatorów o znacznie zwiększonej aktywności katalitycznej — gdyż stężenie benzenu jest już niewielkie — dużej selektywności i małym efektywnym przewodnictwem cieplnym — aby uniknąć zbytniego chłodzenia mieszaniny reakcyjnej, co zmniejszyłoby szybkość reakcji.

Różnicę aktywności katalitycznej złoża uzyskuje się w sposobie według wynalazku bądź przez rozcieńczenie katalizatora obojętnym nośnikiem lub przez zastosowanie katalizatora osadzonego na nośniku o różnej wielkości ziarna lub różnej powierzchni właściwej, bądź też użycie w poszczególnych warstwach katalizatorów o innym składzie.

Zmianę efektywnego przewodnictwa cieplnego katalizatora uzyskuje się przez stosowanie nośników o różnej wielkości ziarna lub osadzeniu masy katalitycznej na różnych typach nośników różniących się właściwym przewodnictwem cieplnym.

Zastosowanie opisanego wyżej wielowarstwowego złoża katalizatora umożliwia znaczne zwiększenie ilości benzenu (i powietrza lub tlenu) przerabianego w jednostkowej objętości złoża katalizatora zasadniczo bez zmniejszenia stopnia przereagowania i selektywności procesu.

Szczegóły sposobu będącego przedmiotem niniejszego wynalazku oraz korzyści wynikające z jego stosowania ilustruje poniższy przykład.

Przykład. W reaktorze przepływowym o średnicy 27 mm i długości 2000 mm, umieszczonym w łaźni fluidalnej o temperaturze 355°C prowadzono proces katalitycznego utleniania benzenu do bezwodnika maleinowego na katalizatorze wanadowo-molibdenowym.

W pierwszym przypadku złożo stanowiła jednolita warstwa katalizatora o wielkości ziarn 5—7 mm, przy czym uzyskiwano różne stopnie przemiany benzenu do bezwodnika maleinowego w zależności od obciążenia katalizatora. Wyniki przedstawiono w tabelce 1.

Tabela 1

Obciążenie (g benzenu na 1 l katalizatora i godz.)	35	40	45	50	55	60	65	70
Stopień przemiany do bezwodnika maleinowego	0,575	0,590	0,585	0,571	0,562	0,541	0,483	0,411

W drugim przypadku proces prowadzono stosując sposób według wynalazku, przez wypełnienie reaktora dwoma różnymi warstwami ziarnistymi. Pierwszą warstwę o wysokości 300 mm stanowił stosowany poprzednio katalizator o uziarnieniu 5—7 mm rozcieńczony w stosunku 1:1 obojętnym nośnikiem o tym samym uziarnieniu. Drugą warstwę o wysokości 1700 mm wypełniono takim samym katalizatorem, lecz o uziarnieniu 3—4 mm bez

rozcieńczenia. W przypadku tym zwiększając obciążenie katalizatora od 35 do 100 g benzenu na liter katalizatora i godzinę obserwowano, w przeciwieństwie do znanego sposobu, jedynie niewielki spadek konwersji do bezwodnika maleinowego. Wyniki przedstawiono w tabelce 2. W obu przypadkach skład mieszaniny podawanej do reaktora był jednakowy.

Tabela 2

Obciążenie (g benzenu na 1 l katalizatora i godz)	35	45	60	75	90	100
Stopień prze- miany do bez- wodnika ma- leinowego	0,651	0,623	0,605	0,602	0,600	0,595

Z porównania wyników uzyskiwanych dotychczasowym sposobem z wynikami zamieszczonymi w tabelce widać, że zastosowanie sposobu według wynalazku zwiększa stopień przereagowania benzenu do bezwodnika kwasu maleinowego, umożliwiając jednocześnie stosowanie znacznie większych obciążeń katalizatora przy takich samych stopniach przereagowania, co zwiększa wydajność bezwodnika kwasu maleinowego z jednostki objętości reaktora.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób prowadzenia reakcji utleniania benzenu do bezwodnika kwasu maleinowego przez katali-

tyczne utlenianie benzenu w fazie gazowej w nieruchomym złożu ziarnistego katalizatora wanadowo-molibdenowego z ewentualnym dodatkiem substancji promotorujących, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w złożu katalizatora podzielonym na dwie lub więcej warstw różniących się aktywnością katalityczną i/lub efektywnym przewodnictwem cieplnym, przy czym w pierwszej warstwie stosuje się katalizator o dużym efektywnym przewodnictwie cieplnym i/lub zmniejszonej aktywności katalitycznej, zaś w następnych warstwach stosuje się katalizator o coraz to większej aktywności katalitycznej i/lub zmniejszającym się efektywnym przewodnictwem cieplnym.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że aktywność katalityczną poszczególnych warstw katalizatora obniża się przez rozcieńczenie katalizatora obojętnym nośnikiem oraz przez stosowanie katalizatora o coraz większych ziarnach.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że efektywne przewodnictwo cieplne poszczególnych warstw zwiększa się przez użycie katalizatora osadzonego na nośniku o różnej wielkości ziarn lub różnej powierzchni właściwej i/lub na nośniku o większym przewodnictwie cieplnym.