



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57835

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 16.X.1967 (P 128 426)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.VIII.1969

Kl. 12 o, 14

MKP C 07 c 63/18

UKD

Współtwórcy wynalazku: Tadeusz Wojtowicz, Andrzej Jakubowicz,
Alfons Grzesik, Alfred Chrubasik, Zygmunt
Król

Właściciel patentu: Zakłady Azotowe „Kędzierzyn”, Kędzierzyn (Pol-
ska)

Sposób wytwarzania bezwodnika kwasu ftalowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania bezwodnika kwasu ftalowego z naftalenu przez katalityczne utlenianie w fazie gazowej mieszaniny utworzonej z par węglowodoru i gazu zawierającego tlen molekularny, przeważnie powietrza, w temperaturze 300—400°C pod ciśnieniem 1—10 ata, w obecności fluidalnego katalizatora utleniania o znamiennej powierzchni właściwej i wielkości porów przy określonym składzie chemicznym.

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

Istnieje kilka opisanych i stosowanych wersji katalizatora fluidalnego, różniących się składem chemicznym i sposobem wytwarzania.

Dużą grupę stanowią katalizatory zawierające pięciotlenek wanadu V_2O_5 , osadzony na żelu krzemionkowym jako nośniku z dodatkiem siarczanów alkalicznych na przykład siarczanu potasu. Technika sporządzania tych katalizatorów polega na nasyceniu nośnika roztworem siarczanu wanadylu lub metawanadynianu amonu i roztworem siarczanu potasu oraz na kolejnym suszeniu i prażeniu w celu termicznego rozkładu soli wanadowych na pięciotlenek wanadu.

Znany jest także sposób polegający na nasyceniu nośników silikażelowych stopem pięciotlenku wanadu i pirosiarczanu potasu, w temperaturach

2

wyższych od 250°C (brytyjski opis patentowy nr 906311).

Wadą tych znanych katalizatorów jest stosunkowo mała zdolność przerobowa surowca, na przykład naftalenu. Zdolność ta wyrażona na przykład ilością gramów naftalenu $C_{10}H_8$ utlenianego do bezwodnika kwasu ftalowego na 1 kg katalizatora w czasie 1 godziny nie przekracza na ogół 30 g $C_{10}H_8$ /kg.h.

10 Istotną również wadą znanych katalizatorów jest także stosunkowo mała odporność na ścieranie, co w katalizie przy użyciu złoża fluidalnego powoduje niekorzystne tworzenie się pyłu i w następstwie pogarsza wydajność procesu oraz zwiększa straty katalizatora.

15 Stwierdzono, że przy określonym składzie chemicznym, zdolność przerobowa katalizatora wyrażona ilością gramów surowca na przykład naftalenu na 1 kg katalizatora na 1 godzinę jest ściśle uzależniona od wielkości powierzchni właściwej i wielkości porów w katalizatorze.

20 Wynalazek polega na stosowaniu w procesie wytwarzania bezwodnika ftalowego katalizatora zawierającego 3—10 części wagowych pięciotlenku wanadu, 15—36 części wagowych pirosiarczanu potasu i 50—80 części wagowych żelu krzemionkowego jako nośnika, otrzymanego w sposób następujący. Rozdrobniony nośnik silikażelowy zrasza się roztworem wodnym zawierającym: szczawian 25 wanadylu, wolny kwas szczawiowy i kwaśny siar-

czan potasu, w temperaturze 20–70°C, następnie suszy się nasycyony nośnik w temperaturze 100–150°C i wypraża w temperaturze 250–400°C w strumieniu powietrza.

Uzyskany katalizator wykazuje powierzchnię właściwą większą od 100 m²/g i posiada co najmniej 50% porów o średnicy przekraczającej 25 Å.

Powierzchnia właściwa oznaczona metodą Brunauer-Emmett-Teller'a i wyrażona w m² na 1 g katalizatora jest 30–50% większa w porównaniu z powierzchnią właściwą znanych katalizatorów, natomiast odporność na ścieranie oznaczona ilością procentową przyrostu pyłu w fluidyzującym złożu katalizatora jest około 3-krotnie większa w porównaniu z odpornością znanych katalizatorów.

Najlepsze wyniki pod względem wielkości powierzchni właściwej i porów w katalizatorze oraz odporności na ścieranie przy użyciu katalizatora do pracy w złożu fluidalnym daje zastosowanie do nanoszenia składników katalitycznych na powierzchnię rozdrobnionego nośnika silikażelowego, wodnego roztworu zawierającego w 1 litrze poniżej 250 części wagowych szczawianu wanadylu i do 150 części wagowych wolnego kwasu szczawiowego oraz poniżej 300 części wagowych kwaśnego siarczanu potasu.

Dzięki dużej powierzchni właściwej, katalizator według wynalazku pozwala uzyskać ponad 90% przereagowania naftalenu do bezwodnika kwasu ftalowego przy zdolności przerobowej o 20–30% większej w porównaniu ze zdolnością przerobową znanych katalizatorów.

Oznacza to możliwość uzyskania o 20–30% większej wydajności bezwodnika kwasu ftalowego z 1 kg katalizatora, co w znacznym stopniu zwiększa efekty ekonomiczne.

Dodatkową korzyścią jest zmniejszenie strat katalizatora podczas pracy w złożu fluidalnym, dzięki większej odporności na ścieranie w porównaniu z odpornością na ścieranie znanych katalizatorów.

Przykład. 100 części wagowych rozdrobnionego silikażelu o uziarnieniu 0,1–0,4 mm podczas mieszania zraszano 150 częściami wagowymi roztworu wodnego zawierającego: szczawian wanadylu w ilości 9,2 części wagowych w przeliczeniu na pięciotlenek wanadu, wolny kwas szczawiowy w ilości 7,5 części wagowych i kwaśny siarczan potasu w ilości 36,4 części wagowych, w temperaturze 30–40°C.

Po zakończeniu zraszania całość mieszano w temperaturze około 40°C tak, żeby otrzymać jednorodną masę, po czym pozostawiono bez mieszania w czasie 1 godziny, następnie kolejno suszono w temperaturze 120–130°C i prażono w temperaturze 370–380°C, w złożu fluidalnym w strumieniu powietrza.

Otrzymany katalizator posiadał powierzchnię właściwą 168 m²/g i 57% porów o średnicy przekraczającej 35 Å. Przyrost pyłu w katalizatorze po 100 godzinach pracy w złożu fluidalnym wynosił 0,0018%/godzinę.

Skład chemiczny katalizatora był następujący:

V ₂ O ₅	6,37 części wagowych
K ₂ S ₂ O ₇	23,30 części wagowych
SiO ₂	68,93 części wagowych

Mieszaninę złożoną z par naftalenu i powietrza w stosunku wagowym wynoszącym 1:12,5 przeprowadzono przez reaktor z wsadem 10 kg fluidyzującego katalizatora.

Warunki procesu utleniania:

Temperatura w złożu katalizatora 325–330°C

Obciążenie katalizatora naftalenem 53 ± 2 g/kg.h

Czas zetknięcia mieszaniny reakcyjnej z katalizatorem 11 ± 1 sek.

Analiza gazów poreakcyjnych uchodzących z reaktora wykazała całkowite przereagowanie naftalenu w tym:

przereagowanie naftalenu do bezwodnika kwasu ftalowego	94,1%
przereagowanie naftalenu do bezwodnika kwasu maleinowego	1,1%
przereagowanie naftalenu do naftochinonów	0,3%
spalanie naftalenu (CO ₂ + CO)	do 4,7%

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania bezwodnika kwasu ftalowego z naftalenu przez utlenienie w fazie gazowej mieszaniny złożonej z par naftalenu i gazu zawierającego tlen molekularny, na przykład powietrza, w temperaturze 300–400°C pod ciśnieniem 1–10 ata, w obecności fluidyzującego katalizatora utleniania opartego na pięciotlenku wanadu i pirosiarczanie metalu alkalicznego i osadzonego na nośniku z żelu krzemionkowego, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator zawierający 3–10 części wagowych pięciotlenku wanadu, 15–36 części wagowych pirosiarczanie potasu i 50–80 części wagowych żelu krzemionkowego jako nośnika, posiadający powierzchnię właściwą większą od 100 m²/g i co najmniej 50% porów o średnicy przekraczającej 25 Å, otrzymany przez nasycanie powierzchni rozdrobnionego silikażelu wodnym roztworem szczawianu wanadylu, wolnego kwasu szczawiowego i kwaśnego siarczanu potasu w temperaturze 20–70°C, wysuszenie w temperaturze 100–150°C i wyprażenie w strumieniu powietrza w temperaturze 250–400°C.