



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

198252

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 07 D 307/89

/22/ Přihlášeno 30 05 78
/21/ /PV 3499-78/

(40) Zveřejněno 31 07 79

(45) Vydáno 15 09 82

(72) Autor vynálezu

MANIKOWSKA IRENA dipl. ing., STEFANIAK LECH dipl. ing.,
DUKIELSKI MACIEJ dipl. ing., OBŁÓJ JÓZEF prof. dr.,
ORMANIEC WŁADYSŁAW dr. ing., WOŹNIAKIEWICZ-BAJ MARIA dipl. ing.,
BELLEN NATALIA dipl. ing. a GRZYBOWSKA MARIA dipl. ing., VARŠAVA /PLR/

(73) Majitel patentu

INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ, VARŠAVA /PLR/

(54) Způsob výroby anhydridu kyseliny ftalové

1

Předmětem vynálezu je způsob výroby anhydridu kyseliny ftalové oxidací aromatických uhlovodíků, zejména naftalenu a/nebo o-xylenu, v plynné fázi. Oxidace se provádí vzduchem nebo jiným plynem obsahujícím kyslík v přítomnosti katalyzátorového lože, usazeného na nosiči a vyrobeného na bázi směsi kysličníku vanadičného a kysličníku antimonitého s přísadou síranů nebo kysličníků alkalických kovů, při teplotě 300 až 600 °C.

Je známo, že při procesu oxidace uhlovodíků je průběh reakce v podstatě závislý na druhu použitého katalyzátoru. Známé a pro výrobu anhydridu kyseliny ftalové nejčastěji používané katalyzátory představují systémy, u nichž jsou katalytické hmoty usazeny na nosiči.

Jako nosiče se používají látky s malým měrným povrchem, například α - Al_2O_3 , karborundum, křemen aj. Katalytická hmota sestává z kysličníku vanadičného, který je nejčastěji smíšen s kysličníky jednoho nebo více prvků, například kysličníkem molybdenovým MoO_3 , kysličníkem wolframovým WO_3 , kysličníkem titaničitým TiO_2 , kysličníkem cíničitým SnO_2 a/nebo se sírany nebo pyrosíranu alkalických kovů.

Kromě shora uvedených směsí, které tvoří hlavní podíl katalytických hmot, mají podstatný vliv na konverzi uhlovodíků na anhydrid kyseliny ftalové tzv. promotory, jako kysličník fosforečný P_2O_5 , kysličník hořečnatý MgO , kysličník manganatý MnO , kysličník zirkoničitý ZrO_2 , kysličník stříbrný Ag_2O , kysličníky, sírany a pyrosíranu alkalických kovů, které se v malých množstvích přidávají ke hmotě.

Větší počet známých a používaných katalyzátorů se skládá z více složek. Z polského patentového spisu č. 66 965 je například znám katalyzátor, který obsahuje tyto kysličníky, smíšené v určitých hmotnostních poměrech: kysličník vanadičný V_2O_5 , kysličník molybdenový MoO_3 , kysličník wolframový WO_3 , kysličník titaničitý TiO_2 , kysličník cíničitý SnO_2 , kysličník draselný K_2O , kysličník sodný Na_2O , kysličník sírový SO_3 . Jsou také známy katalyzátory, které tvoří tyto systémy kysličníků: kysličník vanadičný V_2O_5 , kysličník wolframový WO_3 , kysličník fosforečný P_2O_5 , kysličník sodný Na_2O ; kysličník vanadičný V_2O_5 , kysličník wolframový WO_3 ,

kysličník fosforečný P_2O_5 , kysličník sodný Na_2O , kysličník titaničitý TiO_2 , síran draselný K_2SO_4 ; kysličník vanadičný V_2O_5 , kysličník wolframový WO_3 , kysličník fosforečný P_2O_5 , kysličník sodný Na_2O , kysličník manganatý MnO , síran draselný K_2SO_4 , jakož i kysličník hořečnatý MgO a kysličník zirkoničitý ZrO_2 /viz NSR patentový spis č. 1 250 806/, jakož i katalyzátor, který podle japonského patentového spisu č. 7 305 739 obsahuje kysličník vanadičný V_2O_5 , kysličník titaničitý TiO_2 , kysličník draselný K_2O a kysličník stříbrný Ag_2O .

Velký počet složek v aktivní hmotě katalyzátorů přináší s sebou při jejich výrobě mnoho potíží.

Jsou také známy způsoby, při kterých se naftalen nebo o-xylen oxiduje dvoustupňově a v každém stupni se použije jiný katalyzátor. Podle jednoho způsobu, popsaného v japonském patentu č. 7 326 749, se v prvním stupni použije katalyzátor ve složení kysličník vanadičný V_2O_5 , kysličník titaničitý TiO_2 a síran draselný a v druhém stupni katalyzátor ve složení kysličník vanadičný V_2O_5 , kysličník titaničitý TiO_2 a síran lithný Li_2SO_4 . Podle DOS číslo 2 020 482 se v prvním stupni použije kysličník vanadičný V_2O_5 , kysličník titaničitý TiO_2 , kysličník fosforečný P_2O_5 a v druhém stupni kysličník vanadičný V_2O_5 , kysličník titaničitý TiO_2 a síran sodný Na_2SO_4 .

Při dvoustupňovém způsobu oxidace uhlovodíků v přítomnosti těchto dvou tříložkových katalyzátorů se sice dosáhlo příznivé konverze naftalenu na anhydrid kyseliny ftalové, ovšem bylo k tomu zapotřebí vyrobit dva rozdílné katalyzátory, přičemž naplnění jednotlivých trubek provozního reaktoru dvěma katalyzátory přinášelo dodatečné potíže.

Pro dosažení vyšších výtěžků anhydridu kyseliny ftalové zpracovávají se někdy katalyzátory předem plynným kysličníkem siřičitým SO_2 nebo se toto provádí dodatečně v reakční směsi uhlovodíků, kdy se kysličník siřičitý přivádí spolu se vzduchem. Přítomnost kysličníku siřičitého v reakčním systému iniciuje katalyzátory, což bylo například zjištěno u katalyzátoru obsahujícího kysličník vanadičný V_2O_5 , síran draselný K_2SO_4 a silikagel /Kinetika i Kataliz 1974, 15/1, 127-31/ nebo u katalyzátoru obsahujícího kysličník vanadičný V_2O_5 , kysličník antimonitý Sb_2O_3 , dvojsíran dvojdraselný $K_2S_2O_7$, dvojsíran dvojcesný $Cs_2S_2O_7$, kysličník titaničitý (hmotnostní poměr kysličníků: 3 : 4 : /17 až 27/ : /66 až 67/), na kterém bylo dosaženo příznivé konverze o-xylenu na anhydrid kyseliny ftalové /viz DOS č. 2 321 799/.

Zavádění plynného kysličníku siřičitého SO_2 do reakční směsi připravuje však další komplikace při procesu oxidace uhlovodíků.

Shora uvedený DOS č. 2 321 799 se týká způsobu výroby anhydridu kyseliny ftalové oxidací o-xylenu a naftalenu v přítomnosti katalyzátoru, který obsahuje 1 až 10 hmotnostních dílů kysličníku vanadičného V_2O_5 , 30 až 90 hmotnostních dílů kysličníku titaničitého TiO_2 , 0,5 až 20 hmotnostních dílů kysličníku antimonitého Sb_2O_3 a 0,2 až 60 hmotnostních dílů pyrosíranů alkalických kovů, avšak bez zavádění plynného kysličníku siřičitého do reakčního systému.

Pyrosíran alkalických kovů sestává z 10 až 100 % z pyrosíranu cesného a zbytek z pyrosíranu draselného.

Podíl jednotlivých složek je vztažen na celkovou hmotnost těchto složek, což činí celkem 100 %. Složka vystupující v katalyzátoru v největších množstvích - kysličník titaničitý TiO_2 - je označena v patentovém spisu jako nosič. Je však všeobecně známo, že při procesu oxidace o-xylenu a naftalenu obsahuje řada zde používaných katalyzátorů jako složky své aktivní hmoty vedle kysličníku vanadičného V_2O_5 i kysličník titaničitý TiO_2 . Kysličník titaničitý TiO_2 nehraje zde tedy roli inertní složky katalyzátoru, nýbrž je jeho katalyticky aktivní složkou se zásadním procentovým podílem.

Podle zmíněného patentového spisu se při procesu oxidace se shora uvedeným katalyzátorem dosáhne konverze u o-xylenu 72,1 % mol. a u naftalenu 79 % mol. při zatížení katalyzátoru odpovídajícím 45 g/l/h a 50 g/l/h.

Známé způsoby výroby anhydridu kyseliny ftalové oxidací uhlovodíků v plynné fázi v přítomnosti známých katalyzátorů se vyznačují všeobecně malou konverzí surovin.

Všechna shora popsaná opatření, jako použití katalyzátorů obsahujících více složek /více než 4/, předběžné zpracování katalyzátorů plynným kysličníkem siřičitým SO_2 , provedení procesu ve dvou stupních nebo v přítomnosti kysličníku siřičitého SO_2 , působí sice příznivě na zvýšení výkonu katalyzátorů s ohledem na konverzi, avšak jsou spojena s mnoha dodatečnými technickými komplikacemi.

Nyní bylo neočekávaně zjištěno, že se oxidace uhlovodíků v plynné fázi dá provádět s vel-

kým výtěžkem anhydridu kyseliny ftalové a při velké konverzi surovin, když se použije katalyzátor, který jako katalytickou hmotu obsahuje pouze směs dvou aktivních kysličníků, a to kysličníku vanadičného V_2O_5 a kysličníku antimonitého Sb_2O_3 , s přísadou malých množství síranů alkalických kovů jako promotoru, s výhodou síranu sodného. Tato hmota je nanášena na inertní nosiči s malým měrným povrchem, jako kysličník hlinitý modifikace α , $\alpha-Al_2O_3$, karborundum, $\alpha-Al_2O_3$ + kysličník křemičitý SiO_2 .

Podle vynálezu se aromatické uhlovodíky, zejména naftalen a o-xylen, oxidují v přítomnosti katalyzátoru, u něhož kysličník vanadičný V_2O_5 a kysličník antimonitý Sb_2O_3 jsou ve hmotnostním poměru 100 : 5 až 30 usazeny na nosiči s malým měrným povrchem. Je výhodné zavést do katalyzátoru dodatečně síran alkalického kovu a/nebo kysličník alkalického kovu, přičemž obsah dotyčných složek je ve hmotnostním poměru $V_2O_5 : Sb_2O_3 : Me_2O$, kde Me je alkalický kov = 100 : /50 až 30/ : /0,2 až 5/. Jako kysličník alkalického kovu se s výhodou používá kysličník sodný.

Katalyzátor používaný při způsobu podle vynálezu je ve vztahu k využití surovin univerzální a může se použít jak pro oxidaci naftalenu, tak i pro oxidaci o-xylenu. Aktivní hmota obsahuje pouze dvě, maximálně tři výchozí složky, přičemž se dosáhne vysoké konverze naftalenu nebo o-xylenu na anhydrid kyseliny ftalové při jednostupňovém procesu a není nutné použití plynného kysličníku siřičitého jako promotoru.

Nový katalyzátor se vyznačuje vysokým konverzním výkonem s ohledem na suroviny, například 150 až 300 g naftalenu nebo 140 až 180 g o-xylenu na 1 litr katalyzátoru za hodinu, při současně dobrém výtěžku anhydridu kyseliny ftalové, 82 až 90 % mol při použití naftalenu a 65 až 70 % mol při použití o-xylenu.

Způsob podle vynálezu bude dále ilustrován pomocí příkladů provedení.

P ř í k l a d 1 - Oxidace naftalenu

Katalyzátor, sestavený z 10,3 % hmot. kysličníku vanadičného V_2O_5 , 1,2 % hmot. kysličníku antimonitého Sb_2O_3 a 88,5 % hmot. nosiče /preparovaný korund/, byl nasypán do trubkového reaktoru z kyselinovzdorné oceli, o průměru 25 mm. Výška vrstvy katalyzátoru činila 200 cm. Trubkovým reaktorem naplněným katalyzátorem byla vedena směs par naftalenu a vzduchu /41 g naftalenu na 1 m³ vzduchu/. Proces oxidace byl veden při teplotě katalyzátorového lože 370 až 440 °C. Zatížení katalyzátoru asi 180 g/l/h.

Zjištěná konverze podle analýzy plynných reakčních produktů:

na anhydrid kyseliny ftalové	85,7 % mol
na anhydrid kyseliny maleinové	6,0 % mol
na naftochinon	2,0 % mol
na kysličník uhelnatý a uhličitý CO + CO ₂	6,3 % mol

P ř í k l a d 2 - Oxidace naftalenu

Katalyzátor, sestavený z 9,8 % hmot. kysličníku vanadičného V_2O_5 , 1,1 % hmot. kysličníku antimonitého Sb_2O_3 , 0,07 % hmot. síranu sodného a 88,4 % hmot. nosiče /preparovaný elektrokorund/, byl nasypán do trubkového reaktoru jako v příkladu 1. Směs par naftalenu se vzduchem /41,0 g naftalenu na 1 m³ vzduchu/ byla vedena trubkovým reaktorem, naplněným katalyzátorem, při teplotě katalyzátorového lože 370 až 460 °C. Zatížení katalyzátoru naftalenem činilo 200 g/l/h, doba styku 1 sekunda.

Provedená analýza prokázala, že naftalen zcela zreagoval, a to:

na anhydrid kyseliny ftalové	89,8 % mol
na anhydrid kyseliny maleinové	6,1 % mol
na naftochinon	1,5 % mol
na kysličník uhelnatý a uhličitý CO + CO ₂	2,6 % mol

P ř í k l a d 3 - Oxidace o-xylenu

Katalyzátor se složením jako v příkladu 2 byl nasypán jako v příkladu 1 do trubkového reaktoru. Reaktorem byla vedena směs par o-xylenu a vzduchu /41,5 g o-xylenu na 1 m³ vzduchu/. Zátížení katalyzátoru o-xylenem činilo 160 g/l/h, teplota katalyzátorového lože 400 až 466 °C.

Z analýzy plynných reakčních produktů bylo zřejmé, že o-xylene zreagoval, a to:

na anhydrid kyseliny ftalové	69,9 % mol
na anhydrid kyseliny maleinové	9,4 % mol
na ftalimid	0,2 % mol
na o-toluylaldehyd	stopy
na kyselinu benzoovou	stopy
na kysličník uhelnatý a uhličitý CO + CO ₂	20,1 % mol
nezreagovaný o-xylene	0,4 % mol

P ř í k l a d 4 - Oxidace směsi naftalenu a o-xylenu

Katalyzátor sestavený jako v příkladu 2 byl nasypán jako v příkladu 1 do trubkového reaktoru. Reaktorem byla vedena směs par uhlovodíků /80 % naftalenu a 20 % o-xyleny/ se vzduchem /41,5 g směsi uhlovodíků na 1 m³ vzduchu/. Zátížení katalyzátoru směsí uhlovodíků činilo 165 g/l/h. Teplota lože katalyzátoru 385 až 462 °C.

Analýza plynných reakčních produktů prokázala, že směs uhlovodíků zreagovala, a to:

na anhydrid kyseliny ftalové	80,5 % mol
na anhydrid kyseliny maleinové	7,8 % mol
na naftalen	0,2 % mol
na ftalimid	0,3 % mol
na o-toluylaldehyd	stopy
na kyselinu benzoovou	stopy
na kysličník uhelnatý a uhličitý CO + CO ₂	10,7 % mol
nezreagovaný o-xylene	0,5 % mol

P ř í k l a d 5 - Oxidace naftalenu

Katalyzátor, sestavený z 10 hmotnostních dílů %/ kysličníku vanadičného V₂O₅, 0,6 % hmotnostních kysličníku antimonitého Sb₂O₃, 89,4 % hmotnostních nosiče /preparovaný elektrokorund/, byl nasypán do trubkového reaktoru jako v příkladu 1. Směs par naftalenu a vzduchu /40,0 g naftalenu na 1 m³ vzduchu/ byla vedena trubkovým reaktorem naplněným katalyzátorem. Oxidační proces byl veden při teplotě katalyzátorového lože 370 až 440 °C. Zátížení katalyzátoru naftalenem činilo 150 g/l/h.

Analýza plynných produktů ukázala, že naftalen zcela zreagoval, a to:

na anhydrid kyseliny ftalové	79,6 % mol
na anhydrid kyseliny maleinové	7,2 % mol
na naftochinon	0,5 % mol
na kysličník uhelnatý a uhličitý	12,7 % mol

P ř í k l a d 6 - Oxidace naftalenu

Katalyzátor, sestavený z 9,5 % hmot. kysličníku vanadičného V₂O₅, 2,4 % hmot. kysličníku antimonitého Sb₂O₃ a 88,1 % hmot. nosiče /preparovaný elektrokorund/, byl nasypán do trubkového reaktoru jako v příkladu 1. Směs par naftalenu a vzduchu /39,8 g naftalenu na 1 m³ vzduchu/ byla vedena trubkovým reaktorem naplněným katalyzátorem.

Proces oxidace byl veden při teplotě katalyzátorového lože 390 až 440 °C. Zátížení katalyzátoru naftalenem činilo 150 g/l/h.

Analýza plynných reakčních produktů ukázala, že naftalen zcela zreagoval, a to:

na anhydrid kyseliny ftalové	77,2 % mol
na anhydrid kyseliny maleinové	10,3 % mol
na naftochinon	2,9 % mol
na kysličník uhelnatý a uhličitý CO + CO ₂	9,6 % mol.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby anhydridu kyseliny ftalové oxidací naftalenu a/nebo xyleny v plynné fázi vzduchem nebo plynem obsahujícím kyslík při teplotě 300 až 600 °C, v přítomnosti katalyzátoru, naneseného na nosič a vyrobeného na bázi směsi kysličníku vanadičného a kysličníku antimonitého s přísadou promotoru, vyznačující se tím, že se použije katalyzátoru, obsahujícího kysličník vanadičný, kysličník antimonitý, jakož i jako promotor síran nebo kysličník alkalického kovu, přičemž hmotnostní poměr $V_2O_5 : Sb_2O_3 : Me_2O$, kde Me je alkalický kov, je 100 : /5 až 30/ : /0,2 až 5/, s výhodou 100 : 12 : 0,7, a hmotnostní poměr V_2O_5 k nosiči činí 5 až 20 : 95 až 80.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako promotor použije síran sodný.