

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

239764

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 D 307/89,

C 07 C 15/24

/22/ Přihlášeno 20 06 84

/21/ PV 4687-84

(40) Zveřejněno 13 06 85

(45) Vydáno 15 04 87

(75)

Autor vynálezu

PLACHÝ JOSEF ing.; RŮŽEK JOSEF ing., VALAŠSKÉ MEZIRŘÍČÍ

(54) Surovina na bázi naftalenu pro výrobu anhydridu kyseliny ftalové

Surovina na bázi naftalenu pro výrobu anhydridu kyseliny ftalové selektivní katalytickou oxidací, zejména na vanadiovém katalyzátoru, je tvořena naftalenovou frakcí s rozmezím teplot tuhnutí 70 až 78 °C. Tato naftalenová frakce obsahuje 80 až 96 % hmotnostních naftalenu, 1 až 15 % hmotnostních těžších podílů, zejména metylnaftalenů, 1 až 5 % hmotnostních lehčích podílů, zejména alkylbenzenů a hydrogenovaných derivátů naftalenu, a do 0,2 % hmotnostních fenolů.

Vynález se týká suroviny na bázi naftalenu pro výrobu anhydridu kyseliny ftalové selektivně katalytickou oxidací, zejména na vanadiovém katalyzátoru.

V průmyslové praxi se pro výrobu anhydridu kyseliny ftalové katalytickou oxidací používá o-xylen nebo naftalenu. Při použití naftalenu k této výrobě se dosud používá suroviny výlučně s obsahem nad 97 % účinné složky, nejčastěji technický naftalen s teplotou tuhnutí nejméně 78,9 °C a s obsahem naftalenu nad 97,5 % hmotnostních.

Technický naftalen se nejčastěji získává při frakcionaci černouhelného dehtu odfenolováním a čtyřstupňovou fyzikální rafinací naftalenové frakce. Vzhledem k omezeným zdrojům a ke vzrůstající poptávce se naftalen stává nedostatkovou surovinou, je proto stále naléhavější kladen důraz na selektivitu oxidační reakce při výrobě anhydridu kyseliny ftalové, ale současný stav techniky tomuto požadavku zcela neodpovídá.

Samotný průběh katalytické oxidace naftalenu spočívá totiž v tom, že výchozí látky v plynné fázi, tj. naftalen a kyslík, jsou z hlavního proudu plynu vstupujícího do reaktoru dopravovány konvekci a difuzí k vnějšímu povrchu částice katalyzátoru a difundují póry k jeho vnitřnímu povrchu.

Zde jsou chemisorbovány na aktivních centrech a reagují spolu za vzniku adsorbovaných produktů. Tyto produkty desorbují z vnitřního povrchu katalyzátoru a difundují póry zpět k povrchu částice, odkud jsou dopravovány do hlavního proudu plynných reakčních zplodin difuzí a konvekci.

Selektivitu oxidace naftalenu na anhydrid kyseliny ftalové ovlivňují proto vedle vlastností použitého katalyzátoru rovněž poměry koncentrací jednotlivých složek reakčních v reakční směsi na aktivních centrech katalyzátoru.

Důsledkem je, že při stávající katalytické oxidaci technického naftalenu v plynné fázi na vanadiovém katalyzátoru v pevném loži konverguje cca 83 % naftalenu obsaženého v surovině na anhydrid kyseliny ftalové.

Zbývajících 17 % naftalenu přechází na jiné reakční zplodiny. Jsou to produkty mírné oxidace, jako jsou naftochinony, převážně však produkty hlubší oxidace, jako je maleinanhydrid, kyselina benzoová a kyselina akrylová, zejména ale kysličníky uhlíku.

Všechny tyto vedlejší reakční zplodiny jsou balastními látkami, od kterých je nutno vyrobený anhydrid kyseliny ftalové izolovat. Nedostatečně vysoká selektivita oxidace naftalenu na anhydrid kyseliny ftalové za dosavadního stavu, kdy se jako surovina používá technického naftalenu, zvyšuje proto surovinové náklady výroby anhydridu kyseliny ftalové, ale i její energetickou náročnost.

Uvedené nedostatky je možno do značné míry zmírnit použitím suroviny pro výrobu anhydridu kyseliny ftalové podle vynálezu. Jeho podstatou je, že surovina je tvořena naftalenovou frakcí s rozmezím teplot tuhnutí 70 až 78 °C, s výhodou o teplotě tuhnutí 75 °C.

Tato naftalenová frakce obsahuje 80 až 96 % hmotnostních, s výhodou 90 % hmotnostních naftalenu, 1 až 15 % hmotnostních, s výhodou 6,5 % hmotnostních podílů těžších naftalenů, zejména metylnaftalenů, 1 až 5 % hmotnostních, s výhodou 3,5 % hmotnostních podílů lehčích naftalenu, zejména alkylbenzenů a hydrogenovaných derivátů naftalenu, a do 0,2 % hmotnostních, s výhodou do 0,1 % hmotnostních fenolů.

Výhodou plynoucí z použití suroviny pro výrobu anhydridu kyseliny ftalové podle vynálezu je zvýšení výtěžnosti anhydridu kyseliny ftalové o cca 5 % při současném snížení energetické náročnosti výroby. Bylo totiž zjištěno, že přítomnost látek, jako jsou metylnaftaleny a vyšší alkylbenzeny v naftalenové frakci, používané jako suroviny pro selektivní katalytic-

kou oxidaci na anhydrid kyseliny ftalové, nejen že není na překážku, ale naopak příznivě ovlivňuje konverzi naftalenu a zvyšuje výtěžek anhydridu kyseliny ftalové z naftalenu obsaženého ve směsi, neboť hluboké oxidaci, vedoucí ke vzniku vedlejších produktů oxidace naftalenu až po kysličník uhlíčitý, podléhají především tyto složky, chrání tak naftalen před hlubokou oxidací a svými oxidačními zplodinami pomáhají udržovat kinetickou rovnováhu probíhajících reakcí ve prospěch přeměny naftalenu na anhydrid kyseliny ftalové.

Mimo tohoto žádoucího zvýšení selektivity oxidační reakce vznikají ještě další úspory naftalenu, protože odpadají ztráty naftalenu způsobované dosud jeho únikem při čtyřstupňové fyzikální rafinaci naftalenové frakce až na technický naftalen.

Příprava suroviny podle vynálezu je výrazně výhodnější nejen energeticky, ale především tím, že se v podobě této suroviny podstatnou měrou zvýší účinnost izolace naftalenu z černouhelného dehtu.

Konkrétní složení suroviny pro výrobu anhydridu kyseliny ftalové podle vynálezu a srovnání s dosavadním stavem včetně důsledků pro výrobu anhydridu kyseliny ftalové vyplývá z následujících příkladů.

P ř í k l a d 1

Jako suroviny pro selektivní katalytickou oxidaci na vanadiovém katalyzátoru bylo použito 100 g naftalenové frakce následujících vlastností:

Teplota tuhnutí	75 °C
Obsah naftalenu	90,0 % hmotnostních
Obsah podílů lehčích naftalenu /styren, mezitylen, hydrinden, inden, tetralin, dekalin, pyridin a homology/	3,5 % hmotnostních
Obsah podílů těžších naftalenu /zejména metylnaftaleny a thionafte/	6,5 % hmotnostních
Obsah fenolů	0,1 % hmotnostních

Po oxidaci, stabilizaci a destilaci bylo získáno celkem 90,9 g anhydridu kyseliny ftalové následujících vlastností:

Teplota tuhnutí	131,1 °C
Zabarvení - primární	30 °Hazená
- po tepelné expozici	90 °Hazená
Obsah 1,4-naftochinonu	0,0005 % hmotnostních
Obsah maleinanhydridu	0,01 % hmotnostních

Molární výtěžnost anhydridu kyseliny ftalové, vztažená na obsah naftalenu v původní naftalenové frakci, činila 87,4 %.

P ř í k l a d 2

100 g naftalenové frakce podle příkladu 1 se zpracovalo fyzikální rafinací za vzniku 88,4 g technického naftalenu následujících vlastností:

Teplota tuhnutí	78,9 °C
Obsah naftalenu	97,6 % hmotnostních

Toto množství technického naftalenu se použilo pro selektivní katalytickou oxidaci na vanadiovém katalyzátoru za stejných podmínek jako v příkladu 1. Po oxidaci, stabilizaci a destilaci bylo získáno celkem 85,1 g anhydridu kyseliny ftalové stejných vlastností jako v příkladu 1.

Molární výtěžnost anhydridu kyseliny ftalové, vztažená na obsah naftalenu v původní naftalenové frakci, činila 81,8 %.

P ř í k l a d 3

Jako suroviny pro selektivní katalytickou oxidaci na vanadiovém katalyzátoru bylo použito 100 g naftalenové frakce následujících vlastností:

Teplota tuhnutí	70 °C
Obsah naftalenu	80 % hmotnostních
Obsah podílů lehčích naftalenu	5 % hmotnostních
Obsah podílů těžších naftalenu	15 % hmotnostních
Obsah fenolů	0,15 % hmotnostních

Po oxidaci, stabilizaci a destilaci bylo získáno 79,2 g anhydridu kyseliny ftalové následujících vlastností:

Teplota tuhnutí	131,0 °C
Zabarvení - primární	40 ° Hazena
- po tepelné expozici	100 ° Hazena
Obsah 1,4-naftochinonu	0,0008 % hmotnostních
Obsah maleinanhydridu	0,01 % hmotnostních

Molární výtěžnost anhydridu kyseliny ftalové, vztažená na obsah naftalenu v původní naftalenové frakci, činila 85,6 %.

P ř í k l a d 4

100 g naftalenové frakce podle příkladu 3 bylo fyzikální rafinací zpracováno na technický naftalen. Bylo získáno celkem 79,3 g technického naftalenu s teplotou tuhnutí 77,3 °C a s obsahem naftalenu 97,6 % hmotnostních.

Uvedené množství bylo oxidováno způsobem podle příkladu 3. Po následující stabilizaci a destilaci bylo získáno celkem 74,4 g anhydridu kyseliny ftalové s vlastnostmi podle příkladu 3. Molární výtěžnost anhydridu kyseliny ftalové, vztažená na obsah naftalenu v původní naftalenové frakci, činila 80,4 %.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Surovina na bázi naftalenu pro výrobu anhydridu kyseliny ftalové selektivní katalytickou oxidací, zejména na vanadiovém katalyzátoru, vyznačená tím, že je tvořena naftalenovou frakcí s rozmezím teplot tuhnutí 70 až 78 °C a obsahující 80 až 96 % hmotnostních naftalenu, 1 až 15 % hmotnostních podílů těžších naftalenu, zejména metyl-naftalenů, 1 až 5 % hmotnostních podílů lehčích naftalenu, zejména alkylhomologů benzenu a hydrogenovaných derivátů naftalenu, a do 0,2 % hmotnostních fenolů.