



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

228934

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.³
C 07 D 307/89

(22) Přihlášeno 14 06 82

(21) (PV 4398-82)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 16 06 81
(22358 A/81) Itálie

(40) Zveřejněno 15 09 83

(45) Vydáno 15 08 86

(72)

Autor vynálezu

BENEDETTI FRANCESCO, LODI, POLACCO EZIO ing., MONZA, CELLI
ANGELO, MILANO (Itálie)

(73)

Majitel patentu

CARBOCHIMICA ITALIANA S.p.A., MILANO (Itálie)

(54) Způsob výroby ftalanhydridu a zařízení k provádění tohoto způsobu

1

Vynález se týká způsobu výroby ftalanhydridu oxidací směsi o-xylenu a naftalenu v přítomnosti katalyzátoru na bázi oxidu vanadičného a oxidu titaničitého a rovněž zařízení pro provádění tohoto způsobu.

Dosud se ftalanhydrid získává dvěma v základu odlišnými postupy, z nichž jeden vychází z o-xylenu a druhý z naftalenu. Každý z těchto postupů vyžaduje pro oxidaci vzduchem specifický katalyzátor na bázi oxidu vanadičného a oxidu titaničitého. Tyto katalyzátory mají relativně krátkou životnost a vyžadují neustálé testování změny reakčních podmínek, zvláště reakční tep-

2

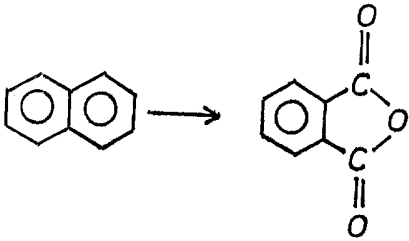
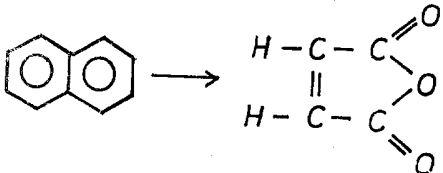
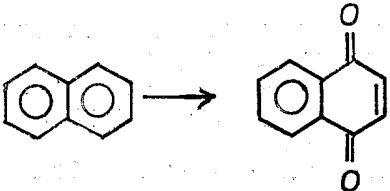
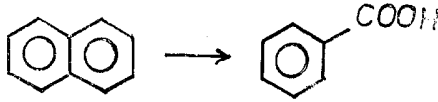
loty, a způsobují tvorbu nečistot, které mohou být tolerovány pouze při extrémně nízkém procentickém zastoupení.

Důsledkem částečné desaktivace katalyzátoru je pokles produktivity používaného výrobního zařízení.

Dále jsou uvedena reakční schémata, složení a tepelná bilance pro lepší ilustraci obou odlišných postupů, a sice v tabulce I pro oxidaci naftalenu vzduchem a v tabulce II pro oxidaci o-xylenu vzduchem, v přítomnosti specifického komerčně dostupného katalyzátoru na bázi oxidu vanadičného a oxidu titaničitého.

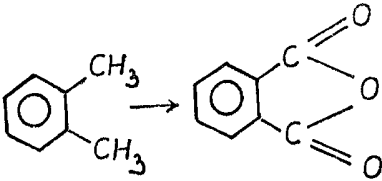
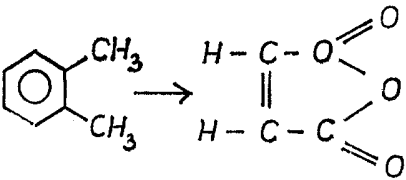
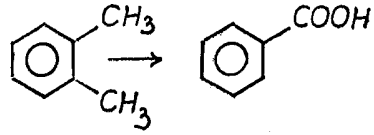
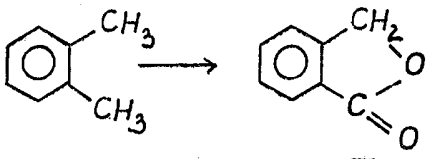
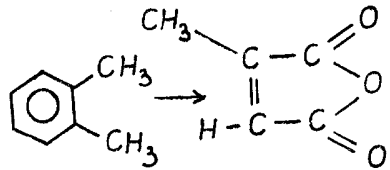
Tabulka I

Oxidace naftalenu vzduchem v přítomnosti katalyzátorů na bázi V_2O_5 a TiO_2

		Složení % mol.	% hmot.	Reakční hodnota v tisících kJ	
				na 100 mol	na 10 kg
					
naftalen	ftalanhydrid				
1) $C_{10}H_8 + 4\frac{1}{2} O_2 \rightarrow$ $\rightarrow C_8H_4O_3 + 2 CO_2 + 2 H_2O + 1876 \text{ kJ}$		79,60	92,00	149,47	116,812
2) $C_{10}H_8 + 12 O_2 \rightarrow$ $\rightarrow 10 CO_2 + 4 H_2O + 5150 \text{ kJ}$		12,40	—	52,34	40,821
3) $C_{10}H_8 + 7 O_2 \rightarrow$ $\rightarrow 10 CO + 4 H_2O + 2324 \text{ kJ}$ (poměr CO_2/CO v oxidačním plynu přibližně 2/1)					
		7,83	6,00	29,31	23,027
naftalen	maleinanhydrid				
4) $C_{10}H_8 + 9 O_2 \rightarrow$ $\rightarrow C_4H_2O_3 + 6 CO_2 + 3 H_2O + 3760 \text{ kJ}$					
		0,12	0,15	0,08	0,054
naftalen	1,4-naftochinon				
5) $C_{10}H_8 + 1\frac{1}{2} O_2 \rightarrow$ $\rightarrow C_{10}H_6O_2 + H_2O + 544 \text{ kJ}$					
		0,05	0,05	0,12	0,075
naftalen	kyselina benzoová				
6) $C_{10}H_8 + 4\frac{1}{2} O_2 \rightarrow$ $\rightarrow C_7H_6 + 3 CO_2 + H_2O + 1926 \text{ kJ}$		100,00	—	231,32	180,790

Tabulka II

Oxidace o-xyleny vzduchem v přítomnosti katalyzátorů na bázi V_2O_5 a TiO_2

		Složení % mol.	% hmot.	Reakční hodnoty v tisících kJ na 100 mol na 10 kg	
		74,20	102,60	96,305	90,853
o-xylen	ftalanhydrid				
1) $C_8H_{10} + 3 O_2 \rightarrow C_8H_4O_3 + 3 H_2O + 1298 \text{ kJ}$					
2) $C_8H_{10} + 10\frac{1}{2} O_2 \rightarrow 8 CO_2 + 5 H_2O + 4580 \text{ kJ}$					
3) $C_8H_{10} + 6\frac{1}{2} O_2 \rightarrow 8 CO + 5 H_2O + 2186 \text{ kJ}$ (poměr CO_2/CO v reakčním plynu přibližně 3,3/1)		17,90	62,70	69,057	65,147
					
o-xylen	maleinanhydrid				
4) $C_8H_{10} + 7\frac{1}{2} O_2 \rightarrow C_8H_2O_3 + 4 CO_2 + 4 H_2O + 3182 \text{ kJ}$		6,60	6,00	21,001	32,372
					
o-xylen	kyselina benzoová				
5) $C_8H_{10} + 3 O_2 \rightarrow C_7H_6O_2 + CO_2 + 2 H_2O + 1348 \text{ kJ}$		0,85	1,00	1,147	1,080
					
o-xylen	ftalid				
6) $C_8H_{10} + 2 O_2 \rightarrow C_8H_6O_2 + 2 H_2O$		0,08	0,10	—	—
					
o-xylen	dioxid citrakonový				
7) $C_8H_{10} + 6 O_2 \rightarrow C_5H_4O_3 + 3 CO_2 + 3 H_2O$		0,37	0,40	—	—
		100,0	—	187,510	176,892

Je třeba poznamenat, že při oxidaci o-xyleny mohou vznikat malá množství kyseliny o-toluové, dioxidu trimellitového a dioxidu pyromellitového, antrachinonů atd. Pro lepší ilustraci dosavadního stavu je třeba uvést, že například pro výrobu ftalanhydridu z o-xyleny se běžně používá katalyzátor na bázi oxidu vanadičného a oxidu titaničitého typu F. Záruční životnost katalyzátoru typu F je přibližně 3 roky, ale jak již bylo uvedeno, kvalita konečných produktů se během této doby zvolna zhoršuje vlivem tvorby rostoucího množství vedlejších produktů. Vznikají zejména některé nečistoty.

Tvorba ftalidu se používá jako ukazatel množství nečistot při měření kvality. Na počátku činí tato tvorba 0,05 % a nikdy nesmí překročit hranici 0,1 %. Je třeba si uvědomit, že větší množství této nečistoty nelze průmyslově odstraňovat.

Teplotu je nutno postupně zvyšovat až na maximální hodnotu 394 °C, při které se množství ftalanhydridu udržuje pod maximální hranicí. Při vyšší teplotě by nastalo nebezpečí vznícení a také snížení výroby, v průmyslu nevýhodné.

Důsledkem toho je, že při vyšších teplotách a konstantní výrobě by nedošlo ke zlepšení produktu. Aby se tedy udržela konstantní kvalita, je nutno postupně snižovat zásobu o-xyleny a s tím snižovat i výrobu a kapacitu závodu. Kapacitu lze zjevně snižovat pouze v mezích hospodárnosti; za těmito hranicemi je nutno nahradit katalyzátor.

K překonání těchto nedostatků se podle vynálezu navrhuje způsob výroby ftalanhydridu s použitím stejného katalyzátoru na bázi oxidu vanadičného a titaničitého, jehož podstata spočívá v tom, že se provádí oxidace směsi o-xyleny a naftalenu, při níž poměr přiváděcích rychlostí o-xylen/naftalen se pohybuje od 100/0 do 10/90 v závislosti na fyzikálně chemickém stavu katalyzátoru, zjišťovaném analýzou suboxidačních produktů ve ftalanhydridu, přičemž se jako vodítko pro stanovení suboxidačních produktů používá množství ftalidu, které se může pohybovat od 0,01 do 0,1 %.

Způsob podle vynálezu je vhodné použít zejména po 50. měsíci provozu, při kterém se oxidoval pouze o-xylen.

Při provádění způsobu podle vynálezu je výhodné, jestliže naftalen a jeho směs se vzduchem se před oxidací odpařuje, přičemž naftalen vstupuje do odpařovací zóny při teplotě 70 až 85 °C a po jejím opuštění při teplotě 128 až 150 °C se k odpařování recykluje.

Vynález se také týká zařízení pro provádění způsobu výroby ftalanhydridu ze směsi o-xyleny a naftalenu, které má před oxidačním reaktorem umístěn karburátor o-xyleny a karburátor naftalenu s recyklem naftalenu a s tepelnými výměníky zařazenými do recyklu.

Řešení podle vynálezu nalezené a experimentálně ověřené nejprve na poloprovoz-

ním a potom provozním zařízení, konkrétně umožňuje udržovat v jediném zařízení konstantní výrobu ftalanhydridu a konstantní kvalitu produktu s pomocí katalyzátoru, který je součástí vynálezu, a který by při dosavadní technologii již nebyl použitelný, poněvadž by byl částečně nebo zcela vyčerpán.

Základní myšlenka vynálezu spočívá v tom, že do zařízení se přivádí směs naftalenu a o-xyleny v závislosti na fyzikálně chemických podmínkách katalyzátoru na bázi oxidu vanadičného a oxidu titaničitého, které se mění v průběhu času — v zásadě s využitím faktu, že oxidace naftalenu vyžaduje nižší aktivační energii.

Vynález je blíže osvětlen pomocí připojených výkresů, na kterých představuje

obr. 1 diagram výtěžků ftalanhydridu, kterých lze dosáhnout s použitím o-xyleny, naftalenu a jejich směsí; na ose x je uvedeno množství o-xyleny v procentech (horní úsečka, klesající množství) a množství naftalenu v procentech (spodní úsečka, stoupající množství) výchozí směsi, na ose y je uveden výtěžek ftalanhydridu v procentech,

obr. 2 schéma zobrazující možnosti přivádění o-xyleny a naftalenu jako funkce měsíců používání zařízení a dále ukazující reakční teploty a hlavní nečistoty, například ftalid; na ose x je životnost katalyzátoru v měsících, na ose y (měřítko vlevo) je množství (kg/h) přiváděného uhlovodíku (křivka 1 o-xylen, křivka 2 naftalen) a na měřítku osy y vpravo je teplota (°C) představovaná přerušovanou čarou 3, křivka 4 ukazuje množství ftalidu,

obr. 3 schéma možného zařízení pro výrobu ftalanhydridu ze smíšené výchozí suroviny podle vynálezu,

obr. 4, resp. 5 absorpční — desorpční isotermy a distribuční křivky měrného objemu pórů pro vzorek F (obchodně dostupný katalyzátor, levá křivka na obr. 4 a č. 1 na obr. 5), resp. S (katalyzátor podle vynálezu, pravá křivka na obr. 4 a č. 2 na obr. 5). Osa x na obr. 4 představuje relativní tlak (P/P_0) dusíku použitého k měření, osa y ukazuje množství absorbovaného a desorbovaného dusíku (ml/g). Osa y na obr. 5 představuje měrný objem pórů (V_p , ml/g) jako funkci jejich poloměru (R_p , nm, osa x).

Křivka na obr. 1 zřetelně ukazuje procentuální výtěžek při použití o-xyleny, naftalenu a jejich směsí, přičemž má lineární průběh od 104,5 %, odpovídajících 100 % o-xyleny ve výchozí látce, do 92 %, odpovídajících 100 % naftalenu ve výchozí látce.

Schéma na obr. 2 naproti tomu zobrazuje křivku možné směsné výchozí látky (o-xylen + naftalen) s lineárním poklesem od 40. měsíce a se stupňovitým poklesem od 57. do 85. měsíce u o-xylenové suroviny s odpovídajícím stupňovitým vzestupem u naftalenové suroviny počínaje 57. měsícem, přičemž teplota je vždy pod 394 °C.

Stejné schéma zároveň ukazuje, jak se udržuje pod kontrolou přítomnost ftalidu. Vzestup je prakticky lineární až do 61. měřící a pak má pilovitý průběh se zřejmým poklesem vždy, kdy dochází k vzestupu naftalenu ve výchozí směsi.

Pouze jako typický příklad je možno uvést, že v závislosti na stavu katalyzátoru na bázi oxidu vanadičného a oxidu titaničitého je možno naftalen a o-xylen používat v postupně se měnícím poměru, rovném 30/50, 50/50, 70/30 až do dosažení 100 % naftalenu. Například do výrobního zařízení, které při přívodu 1000 kg/h o-xylenu dosáhlo po 40 měsících provozu oxidační teploty 387 °C, je pak možno přivádět směs 300 kg/h naftalenu a 800 kg/h o-xylenu.

Takto vzroste objem výchozí směsi z 1045 na 1112 kg/h při zachování konstantní kvality a stechiometrického výtěžku. Jakkoli dojde k určité změně typu znečišťujících vedlejších produktů vlivem přítomnosti naftochinonů, lze je v každém případě snadno odstranit po případném zpracování ve standardním čistícím zařízení pro surový ftalanhydrid.

Jak bylo uvedeno, obr. 3 znázorňuje schéma možného zařízení pro uskutečňování způsobu podle vynálezu z výchozí směsi o-xylenu a naftalenu.

Toto zařízení může být například konstruováno pro maximální přívod naftalenu 1000 kg/h a 2500 m³/h vzduchu při 135 °C. Přívod vzduchu se provádí přívodními potrubími 1 a 2. Ta pokračují přes potrubí 3 a karburátor 4 naftalenu a potrubím 5 přes karburátor 6 o-xylenu pro o-xylen a/nebo zplynovaný naftalen; o-xylen se přivádí přímo potrubím 7, které se větví na několik potrubí 7' a 7'', napájecích rozprašovač, zatímco naftalen se přivádí potrubím 8, udržovaným na teplotě kolem 78 °C, a vstupuje do karburátoru 4 naftalenu potrubím 8'. Karburátor 4 naftalenu se ve dně vypouští potrubím 9, kde se odebírá naftalen a vede se do série tepelných výměníků 10, načež se potrubím 11 recykluje do karburátoru 4 naftalenu.

Mezikarburátorem 4 naftalenu a horní částí přívodu do karburátoru 6 o-xylenu je potrubí 13. Zde se o-xylen, naftalen a jejich směs odvádí do oxidačního reaktoru.

Na potrubí 13 je připojeno teplotní čidlo 15". Toto zařízení podle známé technologie reguluje přívod páry přívodním potrubím 14. Malé množství naftalenu (0 až 20 % podle jeho čistoty) se kontinuálně odvádí potrubím 12.

Hlavní prvky, znázorněné na obr. 3, jsou zapisovač 101 teploty, indikátor 102 teploty, regulační indikátor 103 teploty, čidlo 104 vysoké teploty, čidlo 105 střední teploty, indikátor 106 hladiny, regulační indikátor

107 hladiny, čidlo 108 vysoké hladiny, čidlo 109 nízké hladiny, měřič 110 tlaku, zapisovač 111 průtoku, indikátor 112 průtoku a regulační ventil 113.

Páru lze přivádět například poč tlakem 588 kPa.

Jak je zřejmé z uvedeného popisu, v zařízení podle vynálezu lze libovolně měnit přívod o-xylenu a naftalenu, a proto může volně sledovat předem stanovenou křivku složení suroviny, jaká je například znázorněna na obr. 2.

Významným znakem zařízení podle vynálezu je fakt, že může používat stejný oxidační reaktor se stejným katalyzátorem, který by byl standardní technologií již vyčerpán, spojováním přívodu o-xylenu s přívodem naftalenu, zpracovaného předem v karburátoru 4 naftalenu před vstupem do karburátoru 6 o-xylenu.

Je třeba poznamenat, že podle vynálezu je možno naftalen zpracovat jakýmkoli způsobem, pokud je pak vhodný pro vstup do karburátoru 6 o-xylenu.

Byla vypočtena poróznost a měrný povrch pro porovnání katalyzátoru S s obchodně dostupným katalyzátorem F. Vzorky se podrobily předem působení horkého vzduchu při přibližně 400 °C. Vzorek katalyzátoru F pak byl podroben kalcinaci a vzduchu (v muflové peci s porcelánovým pouzdrem) při teplotě postupně se zvyšující na 400 °C po celkovou dobu přibližně 3 h, z toho 2 hodiny při konečné teplotě. Před stanovením vlastností pak byly vzorky podrobeny odplynění zahřátím na 200 °C ve vakuu 0,013 Pa.

Celkový měrný povrch byl vypočten metodou BET z adsorpce—desorpce čistého dusíku při teplotě kapalného dusíku. Objem „mrtvých“ prostorů ve vzorku — nosiči byl vypočten z komprese — expanze hélia, opět při teplotě kapalného dusíku.

Z dat, zpracovaných počítačem se speciálním numerickým programem, byly nejprve získány adsorpční — desorpční isotermy, znázorněné na obr. 4 pro vzorky F a S.

Celkový měrný povrch (S_{BET}) byl vypočten z dat pro segmenty adsorpční — desorpční isotermy při hodnotách relativního tlaku (P/P_0) 0,05 až 0,35. Povrch je 14,3 m²/g pro vzorek F a 10,5 m²/g pro vzorek S.

Pak s použitím dat pro celkové desorpční isotermy byly vypočteny distribuční křivky měrného objemu pórů (V_p) jako funkce jejich poloměru (R_p). Měrný celkový objem pórů (V_t) je roven 0,11 ml/g pro vzorek F a 0,15 ml/g pro vzorek S.

V uvedeném textu byla popsána sice jen některá provedení vynálezu, ale odborník v dané oblasti snadno určí modifikaci a obměny, spadající rovněž do jeho rozsahu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby ftalanhydridu oxidací v přítomnosti katalyzátoru na bázi oxidu vanadičného a oxidu titaničitého, vyznačující se tím, že se provádí oxidace směsi o-xylenu a naftalenu, při níž poměr přiváděcích rychlostí o-xylenu/naftalenu se pohybuje od 100/0 do 10/90 v závislosti na fyzikálně chemickém stavu katalyzátoru zjišťovaném analýzou suboxidačních produktů ve ftalanhydridu, přičemž se jako vodítko pro stanovení suboxidačních produktů používá množství ftalidu, které se pohybuje od 0,01 do 0,1 proc.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že oxidace směsi uvedených surovin se provádí s katalyzátorem po 50. měsíci pro-

vozu, při kterém se oxidoval pouze o-xylen.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že naftalen a jeho směs se vzduchem se před oxidací odpařuje, přičemž naftalen vstupuje do odpařovací zóny při teplotě 70 až 85 °C a po jejím opuštění při teplotě 128 až 150 °C se k odpařování recykluje.

4. Zařízení k provádění způsobu podle bodů 1 až 3, obsahující oxidační reaktor, vyznačující se tím, že před oxidačním reaktorem je umístěn karburátor (6) o-xylenu a karburátor (4) naftalenu s recyklem naftalenu a s tepelnými výměníky (10) zařazenými do recyklu.

5 listů výkresů

