

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 140233

**Patent dodatkowy
do patentu —**

Zgłoszono: 82 08 20 (P. 237977)

Pierwszeństwo —

Zgłoszenie ogłoszono: 84 02 27

Opis patentowy opublikowano: 88 09 30

CELILNIA

Urzędu Patentowego
Państwa ...

Int. Cl.⁴ C07C 63/26
C07C 69/82

Twórcy wynalazku: Zofia Pokorska, Franciszek Błaszkiwicz, Renata Fiszer,
Paweł Smoczyński, Jerzy Witkoś, Tadeusz Andracki

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Elachownia",
Kędzierzyn-Koźle; Zakłady Włókien Chemicznych "Elana",
Toruń (Polska)

SPOSÓB PROWADZENIA WIELOSTADIOWEGO PRZEMYSŁOWEGO PROCESU UTLENIANIA P-KSYLENU I P-TOLUILANU METYLU

Przedmiotem wynalazku jest sposób prowadzenia wielostadiowego przemysłowego procesu utleniania p-ksylanu i p-toluilanu metylu na instalacji do wytwarzania dwumetylotereftalanu.

W dotychczasowych sposobach wytwarzania dwumetylotereftalanu-DMT metodą Witten (opis patentowy PRL nr 87 505, 102 150, opis patentowy RFN nr 949 564, 1 041 945 i 2 010 137), w której stosuje się utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu, nie podaje się sposobu prowadzenia i warunków utrzymania optymalnych parametrów utleniania w zależności od zmiennej wielkości produkcji. W znanych i opisanych sposobach utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu podaje się rodzaj katalizatora, temperatury i ciśnienia procesu, stosunki wagowe reagentów, zawroty związków wyżej wrzających do dwumetylotereftalanu do procesu utleniania. Brak jest natomiast omówienia wpływu składu i czasu przebywania surowców wprowadzanych do reaktorów utleniania na przebieg procesu.

Z opisu patentowego PRL nr 102 150 znany jest sposób wytwarzania dwumetylotereftalanu na drodze utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu przy stosunku wagowym reagentów jak 1:1-3 w obecności znanych katalizatorów utleniania, takich jak sole organiczne kobaltu, manganu i niklu lub ich mieszaniny, lub innych soli organicznych metali o zmiennej wartościowości pod ciśnieniem 0,4-1,5 MPa, w podwyższonej temperaturze, następnie estryfikacji metanolem aromatycznych kwasów karboksylowych, oraz wydzielenia i oczyszczania dwumetylotereftalanu przez destylację i krystalizację. Proces utleniania prowadzi się w trzech stadiach różniących się ilością dozowanego powietrza.

W pierwszym stadium stosuje się przy temperaturze reakcji utleniania na poziomie 125-150°C dozowanie takiej ilości powietrza, aby ilość tlenu w gazach odlotowych wynosiła 1,1 do 2% wagowych, w drugim stadium stosuje się przy temperaturze 145 do 160°C dozowanie takiej ilości powietrza, aby ilość tlenu w gazach odlotowych wynosiła 2-5% wagowych, a

w trzecim stadium przy temperaturze 155-170°C dozuje się taką ilość powietrza, aby ilość tlenu w gazach odlotowych wynosiła 3-6% wagowych. Okazuje się, że dla zmiennej produkcji DMT w okresach zmiany zasilania procesu utleniania w surowce nie można stosować znanych i opisanych zależności, gdyż okres dochodzenia do optymalnych warunków procesu utleniania jest bardzo długi i często następuje zmniejszenie szybkości utleniania. Proces utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu staje się wówczas niesterowny, co wyraża się tym, że wyniki utleniania nie nadążają ze zmianami parametrów procesu utleniania. Na przykład nie ma korelacji między obciążeniem wężla utleniania w surowce a wielkością produkcji dwumetylotereftalanu. Efektem ujemnym tego są duże straty surowców i trudności w osiągnięciu planowanej produkcji, mimo że instalacja posiada wystarczającą zdolność produkcyjną.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu prowadzenia wielostadiowego przemysłowego procesu utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu, który umożliwiłby w zmiennych warunkach produkcyjnych uzyskiwanie wysokiej selektywności procesu dla różnych wielkości produkcji DMT. Rozwiązanie tego zadania jest szczególnie istotne dla zmieniającej się sytuacji światowej w zapotrzebowaniu na włókna poliestrowe, do produkcji których używany jest dwumetylotereftalan i dla zmiennych warunków krajowych w podaży surowców i części zamiennych niezbędnych do prowadzenia ciągłego ruchu produkcyjnego. Nieoczekiwanie w czasie zakłóceń procesu produkcyjnego stwierdzono, że stosowanie dotychczasowych parametrów procesu utleniania, uznawanych za optymalne, nie umożliwia osiągnięcia zadanej produkcji i wskaźników zużycia surowców, że poprawa wyników produkcyjnych możliwa jest przez wprowadzenie zmian sterowania procesem, polegających między innymi na tym, że w okresie przejściowym, gdy zmienia się produkcję dwumetylotereftalanu z jednej wielkości na drugą lub w okresie zakłóceń należy stosować minimalny czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w reaktorach utleniania i nadmiar katalizatora i stosować szybkie zmiany w powstałych wielkościach parametrów procesu.

Istota sposobu prowadzenia przemysłowego procesu utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu, w którym p-toluilan metylu stosuje się w postaci frakcji wydzielonych z następnych stadiów procesu wytwarzania dwumetylotereftalanu, a utlenianie prowadzi się w obecności katalizatora w postaci wodnych roztworów octanów lub octanów i mrówczanów takich pierwiastków jak kobalt, mangan i nikiel, chrom i miedź lub ich mieszaniny i w takiej ilości, że stężenie jonów tych pierwiastków w mieszaninie reakcyjnej wynosi od 40 do 200 ppm, w temperaturze 125 do 180°C, pod ciśnieniem 0,3 do 1 MPa, przy czym utlenianie prowadzi się tlenem z powietrza stosowanym w takiej ilości, aby ilość tlenu w gazach odlotowych w drugim stadium 2-5% wagowych a w trzecim stadium 3-6% wagowych polega na tym, że proces utleniania prowadzi się przy utrzymywaniu zawartości tlenu w gazach poreakcyjnych z pierwszego stadium na poziomie 3-4% i przy zawartości trójmetylanu metylu we frakcji p-toluilanu metylu dozowanej do procesu utleniania nie wyższej od 2,5% wagowych, stosując w okresie przejściowym, gdy zmienia się wielkości produkcji na instalacji od jednej wielkości zadanej do drugiej, najniższe czasy przebywania reagentów w reaktorach z zakresu: dla pierwszego stadium utleniania 6,3-7,2 godziny, dla drugiego 6,2-7,1 godziny i dla trzeciego stadium 5,4-6,3 godziny, a ilości katalizatora zwiększone o 10 do 50% wagowych w stosunku do normalnych, przy czym w okresie zmniejszenia produkcji dwumetylotereftalanu w stosunku do zdolności produkcyjnej zwiększa się ilość dozowanej frakcji p-toluilanu metylu o 5 do 30% wagowych w stosunku do wyznaczonego zasilania zaś zawartość p-toluilanu metylu we frakcji p-toluilanu metylu utrzymuje się na poziomie powyżej 60% wagowych, a ilość dozowanego p-ksylenu zmniejsza się o tę samą ilość o jaką zwiększa się ilość frakcji p-toluilanu metylu, natomiast w okresie zwiększania produkcji odwrotnie, zwiększa się ilość dozowanego p-ksylenu o 5-30% wagowych a zmniejsza ilość frakcji p-toluilanu metylu o 5-30% wagowych zaś zawartość p-toluilanu metylu we frakcji p-toluilanu metylu utrzymuje się na poziomie powyżej 55% wagowych. Okres przejściowy powinien być jak najkrótszy i wynosić od 24 do 48 godzin.

Sterowanie procesem utleniania na instalacji przemysłowej w oparciu o zadaną wielkość produkcji dwumetylotereftalanu i wyznaczone dla niej optymalne wielkości zasilania reaktorów utleniania w surowce oraz przez zastosowanie optymalnych czasów przebywania mieszaniny reakcyjnej w każdym stadium procesu utleniania i dostosowanych do nich pozostałych parametrów procesu różni się zasadniczo od dotychczasowego sposobu prowadzenia procesu utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu. Optymalne zasilania poszczególnych reaktorów wyznaczono eksperymentalnie i ujęto w postaci syntetycznych wskaźników. A mianowicie, dla pierwszego stadium utleniania ilości p-ksylenu wylicza się z wielkości wskaźników 1,16-1,23 Mg/Mg dwumetylotereftalanu, ilości frakcji p-toluilanu metylu z wielkości 1,25 do 1,33 Mg/Mg produktu, powietrza z wielkości 820-882 m³/Mg produktu; dla drugiego stadium wielkości te wynoszą odpowiednio: p-ksylen 0,18-0,24 Mg/Mg frakcja p-toluilanu metylu 0-1,3 Mg/Mg powietrze 816-857 m³/Mg; dla trzeciego stadium odpowiednio p-ksylen 0-0,15 Mg/Mg, frakcja p-toluilanu metylu 0,21-0,29 Mg/Mg, powietrze 720-754 m³/Mg.

Dotychczas parametrami zmieniającymi wielkości zasilania reaktorów w surowce były temperatura i ciśnienie w reaktorach i sposób pracy pozostałych węzłów technologicznych głównie węzłów oczyszczania produktu i półproduktów. Również czas przebywania mieszaniny reakcyjnej był wynikowy i zależał od stopnia odparowania p-ksylenu, zmiennej ilości powietrza oraz różnej aktywności katalizatora, na którą wpływała niekontrolowana obecność trójmelitanu metylu i jego pochodnych.

W sposobie według wynalazku utrzymywanie zadanej wielkości zasilania w surowce poszczególnych stadiów procesu utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu i optymalnych czasów przebywania mieszaniny reakcyjnej w reaktorach oraz uzyskiwanie odpowiednich składow mieszaniny poreakcyjnej pozwala na uzyskanie wysokiej selektywności procesu utleniania i niskiego zużycia surowców na jednostkową produkcję dwumetylotereftalanu. Trudności w utrzymaniu zadanych wielkości zasilania i czasów przebywania mieszaniny reakcyjnej w reaktorze świadczą o zakłóceniach w procesie wytwarzania dwumetylotereftalanu i należy wówczas przeanalizować parametry pracy pozostałych węzłów technologicznych lub wskazania aparatury kontrolno-pomiarowej. W praktyce przemysłowej sposób postępowania w czasie zmian wielkości produkcji na instalacji o określonej zdolności produkcyjnej ma niezwykle duży wpływ na uzyskiwaną wielkość produkcji i wskaźniki zużycia surowców. W czasie takich zmian w sterowaniu wykorzystywano znane zależności wyników od parametrów procesu. Prowadziło to do długiej destabilizacji procesu utleniania, a nawet uniemożliwiało osiągnięcie optymalnych parametrów procesu. W sposobie według wynalazku proponuje się zastosowanie szybkiego dochodzenia do optymalnych parametrów procesu utleniania nawet kosztem chwilowego pogorszenia wyników pracy instalacji. Stosuje się wówczas minimalne czasy przebywania mieszaniny reakcyjnej w reaktorach do utleniania, nadmiar katalizatora, oczyszczone strumienie technologiczne, wyższe temperatury co umożliwia gwałtowne zmiany w warunkach i wynikach pracy instalacji.

W wyniku prób przemysłowych nieoczekiwanie okazało się, że taki sposób pozwala na szybkie osiągnięcie zadanych, optymalnych warunków prowadzenia procesu utleniania i pozwala na szybszą stabilizację procesu wytwarzania dwumetylotereftalanu. Rezultaty osiągnięte tym sposobem były również nieoczekiwanie korzystne. Uzyskane w sposób szybki niskie wskaźniki zużycia surowców zniwelowały przejściowe straty surowców i w efekcie wskaźniki zużycia surowców były znacznie niższe od osiągniętych dotychczas.

Sposób według wynalazku umożliwia uzyskiwanie niskich wskaźników zużycia surowców w przemysłowym procesie wytwarzania dwumetylotereftalanu dla zmiennej produkcji dwumetylotereftalanu i pozwala na kontrolę przebiegu procesu utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu w okresach zakłóceń, wyłączeń i awarii. Porównując wyniki pracy instalacji przemysłowej, w której nie stosowano i w której zastosowano sposób prowadzenia procesu utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu opisany w wynalazku stwierdzono, że sposób według wynalazku umożliwia poprawę wskaźnika zużycia p-ksylenu na 1 Mg dwumetylotereftalanu o

około 2 do 25 kg, a metanolu o około 1-10 kg w zależności od skali zmian i zakłóceń w warunkach pracy instalacji przemysłowej. Odpowiada to zwiększeniu selektywności procesu o od 0,3 do 3,8% wagowych w stosunku do p-ksylenu i od 0,2 do 2,2% wagowych w stosunku do metanolu.

P r z y k ł a d. Proces utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu stosowanego w postaci frakcji z destylacji estrów metylowych prowadzono w dwóch ciągach układu reaktorów, przy czym w każdym ciągu były trzy reaktory o pojemności 90 m³ każdy, zapewniające prowadzenie procesu utleniania w trzech stadiach. Reaktory zaopatrzone były w urządzenia do odbioru ciepła reakcji, układy do zasilania w surowce i do wydzielania p-ksylenu z gazów poreakcyjnych. Proces utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu prowadzono wobec trójskładnikowego katalizatora utleniania w postaci wodnego roztworu octanów kobaltu, manganu i niklu o proporcjach metali jak 93:5:2.

Proces utleniania prowadzono w sposób ciągły, dozując surowce, powietrze i katalizator do pierwszych reaktorów utleniania, z których mieszanina poreakcyjna w sposób ciągły grawitacyjnie przepływała do drugich reaktorów, do których dozowano powietrze i p-ksylen. Mieszanina z drugich reaktorów wpływała do trzecich, do których wprowadzano powietrze i frakcję p-toluilanu metylu. Z trzecich reaktorów mieszanina reakcyjna kierowana była po odpędzie do estryfikacji i następnych stadiów procesu.

Bilansowano ilość otrzymanego dwumetylotereftalanu i ilości zużytych surowców. Uzyskane wyniki zawiera tabela. W tabeli podano również zakresy parametrów prowadzenia procesu:

- według dotychczasowego sposobu, jako punkt odniesienia dla prób według wynalazku,
- dla próby 1 przy zadanej produkcji 9,333 Mg dwumetylotereftalanu/godzinę,
- dla okresu przejściowego przy zmianie produkcji z 9,333 Mg/godzinę na 7,5 Mg/godzinę,
- dla próby 2 przy zadanej produkcji 7,5 Mg dwumetylotereftalanu/godzinę,
- dla okresu przejściowego przy zmianie produkcji z 7,5 na 9,333 Mg/godzinę.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób prowadzenia wielostadiowego przemysłowego procesu utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu, w którym p-toluilan metylu stosuje się w postaci frakcji wydzielonych z następnych stadiów procesu wytwarzania dwumetylotereftalanu a utlenianie prowadzi się w obecności katalizatora w postaci wodnych roztworów octanów lub octanów i mrówczanów kobaltu, manganu, niklu, chromu i miedzi lub ich mieszanin stosowanych w takiej ilości, że stężenie jonów tych pierwiastków w mieszaninie reakcyjnej wynosi od 40 do 200 ppm w temperaturze 125-180°C i pod ciśnieniem 0,3-1 MPa, przy czym utlenianie prowadzi się tlenem z powietrza stosowanym w takiej ilości, aby ilość tlenu w gazach odlotowych, w drugim stadium procesu wynosiła 2-5% wagowych, a w trzecim stadium 3-6% wagowych, z n a m i e n n y t y m, że proces utleniania prowadzi się przy utrzymywaniu zawartości tlenu w gazach poreakcyjnych z pierwszego stadium procesu na poziomie 3-4% wagowych i przy zawartości trójmelitanu metylu we frakcji p-toluilanu metylu dozowanej do procesu utleniania nie wyższej od 2,5% wagowych, stosując w okresie przejściowym, gdy zmienia się wielkość produkcji na instalacji, od jednej wielkości zadanej do drugiej najniższe czasy przebywania reagentów w reaktorach z zakresu dla pierwszego stadium utleniania 6,3-7,2 godziny, dla drugiego 6,2-7,1 godziny i dla trzeciego stadium 5,4-6,3 godziny, a ilości katalizatora zwiększone o 10 do 50% wagowych w stosunku do normalnych, przy czym w okresie zmniejszania produkcji dwumetylotereftalanu w stosunku do zdolności produkcyjnej zwiększa się ilość dozowanej frakcji p-toluilanu metylu o 5 do 30% wagowych w stosunku do wyznaczonego zasilania, zaś zawartość p-toluilanu metylu we frakcji p-toluilanu metylu wydzielonej z następnych stadiów procesu

wytwarzania dwumetylotereftalanu utrzymuje się na poziomie powyżej 60% wagowych, a ilość dozowanego p-ksylenu zmniejsza się o tę samą ilość o jaką zwiększa się ilość frakcji p-toluilanu metylu, natomiast w okresie zwiększania produkcji odwrotnie, zwiększa się ilość dozowanego p-ksylenu o 5-30% wagowych, a zmniejsza ilość frakcji p-toluilanu metylu o 5-30% wagowych zaś zawartość p-toluilanu metylu we frakcji p-toluilanu metylu wydzielonej z następnych stadiów procesu wytwarzania dwumetylotereftalanu utrzymuje się na poziomie powyżej 55% wagowych.

T a b e l a

Zestawienie parametrów i uzyskiwanych wyników utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu w procesie wytwarzania dwumetylotereftalanu

Lp.	Kontrolowany parametr i wyniki procesu.	Jedn. miary	Wartości dla próby w/g dotychczasowego sposobu		Próba 1 produkcja DMT 9,333 Mg/godz.		Okres przejściowy Produkcja dwumetylotereftalanu zmniejszona z 9,333 do 7,5 Mg/godz.		Próba 2 Produkcja dwumetylotereftalanu 7,5 Mg/godz.		Okres przejściowy Produkcja dwumetylotereftalanu zwiększona z 7,5 do 9,333 Mg/godz.	
			zakres	średnio	zakres	średnio	zakres	średnio	zakres	średnio	zakres	średnio
1.	Zasilanie p-ksylenem I stadium utleniania II stadium utleniania	Mg/godz.	9,1-13,2 -	12,6 -	11,40-11,50 1,60-1,66	11,44 1,63	7-7,4 1,4-1,46	7,17 1,43	8,3-10,0 1,4-1,46	9,15 1,43	13,5-14,0 1,4-1,46	13,73 1,43
2.	Zasilanie frakcją p-toluilanu metylu I stadium utleniania II stadium utleniania	Mg/godz.	10,1-13,2 1,6-2,0	12,4 1,8	12,30-12,45 1,8-2,2	12,37 2,0	11,4-12,4 1,5-1,9	11,88 1,65	9,5-10,2 1,5-1,9	9,9 1,65	9,5-10,5 1,5-1,9	10,08 1,65
3.	Zwiększenie ilości frakcji p-toluilanu metylu lub p-ksylenu w okresie przejściowym	Mg/godz.	-	-	-	-	zwiększenie ilości frakcji p-toluilanu metylu o 6-30%	śred. o 17%	-	-	zwiększenie ilości p-ksylenu o 13,2-18,9%	śred. o 16%
4.	Zasilanie powietrzem na 1 reaktor I stadium utleniania II stadium utleniania III stadium utleniania	m ³ /godz.	3500-4000 3100-3600 2400-3000	3800 3400 2800	4000-4050 3780-3850 3330-3380	4030 3810 3360	3050-3100 3030-3090 2670-2730	3075 3060 2700	3200-3250 3075-3125 2750-2800	3225 3112 2775	4050-4100 3850-3950 3360-3430	4080 3900 3405
5.	Zawartość tlenu w gazach odlotowych z I stadium utleniania z II stadium utleniania z III stadium utleniania	% obj.	0-3,0 0-5,0 2,0-8,0	1,0 2,0 4,0	3-4,5 4,6-5,4 5,1-6,4	4,0 5,0 6,0	3-4,5 4,5-5,5 5,5-6,5	4 5 6	3-4,5 4,5-5,5 5,5-6,5	4 5 6	3-4,5 4,5-5,5 5,5-6,5	4 5 6

od. tabeli

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
6.	Czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w I stadium utleniania	godz.	5,7-7,3	6,3	6,6-6,8	6,7	6,4-6,6	6,5	6,6-6,8	6,7	6,3-6,5	6,4
	w II stadium utleniania		5,8-7,5	6,3	6,4-6,6	6,5	6,2-6,4	6,3	6,4-6,6	6,5	6,2-6,3	6,2
	w III stadium utleniania		5,8-6,2	5,9	5,6-5,8	5,7	5,4-5,7	5,6	5,6-5,8	5,7	5,4-5,6	5,5
7.	Temperatury w I stadium utleniania	°C	144,5-145,5	145	142-146	144	145-147	146	140-145	143	143-145	144
	w II stadium utleniania		154,5-155,5	155	151-156	154	155-157	156	150-156	153	154-156	155
	w III stadium utleniania		164,5-165,5	165	160-165	163	163-164	164	160-165	162	163-165	164
8.	Cisnienie I stadium utleniania	MPa	-	0,65	-	0,65	-	0,65	-	0,65	-	0,65
	II stadium utleniania		-	0,60	-	0,60	-	0,60	-	0,60	-	0,60
	III stadium utleniania		-	0,54	-	0,54	-	0,54	-	0,54	-	0,54
9.	Zawartość metylu w frakcji p-toluilanu	% wag.	2,1-5,6	3,5	1,8-2,7	2,4	1,6-2,4	2,2	1,5-2,5	2,1	1,8-2,4	2,1
10.	Zawartość p-toluilanu w frakcji p-toluilanu metylu	% wag.	44-63	51,5	48-58	52	60-62	60,4	50-59	53,5	55-58	56,7
11.	Stężenie katalizatora w oksydacie	ppm	75-105	90	80-100	90	110-125	120	80-100	90	110-125	118
12.	Procentowe zwiększenie ilości katalizatora (w stosunku do stęż. 90 ppm)	%	-	-	-	-	22-39	33,3	-	-	22-39	31,1
13.	Wakafnik zużycia p-ksyleny	kg/Mg	-	655	-	635	-	-	-	638	-	-
14.	Wakafnik zużycia metanolu	kg/Mg	-	445	-	435	-	-	-	430	-	-
15.	Produkcja dwumetylotereftalanu	Mg/godz.	8,0-9,3	9,1	9,25-9,4	9,33	-	-	7,3-7,7	7,5	-	-