



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

196171

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 06 04 78
/21/ /PV 2246-78/

(40) Zveřejněno 29 06 79

(45) Vydáno 15 06 82

(51) Int. Cl.³

B 01 J 23/70
C 07 C 69/82

(75)

Autor vynálezu

SÁDLO LUBOŠ ing. a SEITL JAROMÍR ing., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy roztoku katalyzátoru a bázi kobaltu pro oxidaci směsi p-xyleny a methyl-p-toluylátu

1

Vynález se týká způsobu přípravy roztoku katalyzátoru na bázi kobaltu pro oxidaci směsi p-xyleny a methyl-p-toluylátu při výrobě dimethyltereftalátu.

Jedním z hlavních stupňů výroby dimethyltereftalátu je oxidace směsi p-xyleny a methyl-p-toluylátu vzduchem, která se provádí při teplotě 130 až 170 °C a pod tlakem 0,6 MPa. Jako katalyzátoru oxidace se používají soli kobaltu buďto samotné, nebo s přídavkem dalších kovů, jako manganu, niklu, olova, železa apod.

Vnášení katalyzátoru do oxidační směsi se provádí tak, že se stanovené množství kobaltnaté sloučeniny rozpustí v methyl-p-toluylátu a po rozpouštění se roztok přečerpá do oxidátoru.

Jako výchozí látky pro rozpouštění v methyl-p-toluylátu se používá kobaltnatých mýdel mastných kyselin s 6 až 10 uhlíkovými atomy v řetězci, která se připravují zmydlením příslušných mastných kyselin louhem draselným a vysrážením kobaltnatých mýdel přídavkem roztoku octanu kobaltnatého. Takto připravená kobaltnatá mýdla se pak promyjí do neutrality.

Tento poměrně zdlouhavý postup, který současně představuje těž ztráty na kobaltu, byl u některých výrobních postupů nahrazen přímým rozpouštěním octanu kobaltnatého v methyl-p-toluylátové frakci, která obsahuje vedle methyl-p-toluylátu také organické kyseliny vznikající při oxidaci p-xyleny a methyl-p-toluylátu a která se získává při výrobě dimethyltereftalátu z paty kolony, sloužící k oddělení methanolu od esterů. Nyní bylo nalezeno, že roztok katalyzáto-

2

ru na bázi kobaltu pro oxidaci směsi p-xyleny a methyl-p-toluylátu lze připravit ještě jednodušším a ekonomičtějším způsobem, který je předmětem vynálezu a jehož podstata spočívá v tom, že se na kovový kobalt, výhodně v práškové formě, působí kyselinami vznikajícími oxidací p-xyleny a/nebo methyl-p-toluylátu, zejména kyselinou toluylovou a/nebo monomethylesterem kyseliny tereftalové, při teplotě od 140 °C až do varu reakční směsi.

Výhodné je použít k rozpouštění kovového kobaltu směsi obsahující zmíněné kyseliny a to zejména směsi, které se při výrobě dimethyltereftalátu vyskytují jako meziprodukty; například je vhodný přímo produkt oxidace směsi p-xyleny a methyl-p-toluylátu, nebo již uvedená methyl-p-toluylátová frakce, která se získává z paty kolony, sloužící k oddělení methanolu od esterů a která obsahuje vedle methyl-p-toluylátu obvykle 10 % hmot. methylbenzoátu a dimethyltereftalátu a okolo 20 % hmot. těkavých kyselin, převážně kyseliny toluylové. Obsah kyselin musí být nejméně takový, aby odpovídal číslu kyselosti 30 mg KOH/g. Obsah kyselin v methyl-p-toluylátové frakci je závislý na technologickém režimu a obvykle se pohybuje kolem 40 mg KOH/g. Číslo kyselosti oxidátu je možno volit v širokém rozmezí, počínaje minimální hranicí 30 mg KOH až po například 300 mg KOH/g.

Pro přípravu roztoku kobaltnatého katalyzátoru podle vynálezu je možno použít také současně obou nahoře popsaných směsí v libovolném poměru. V zásadě je možno pracovat také se směsím uměle připravenými;

podmínkou je pouze obsah kyselin vznikajících při oxidaci p-xylynu a/nebo methyl-p-toluylátu, který musí odpovídat číslu kyselosti 30 až 300 mg KOH/g.

Z hlediska provozní praxe je výhodné provádět přípravu roztoku kobaltnatého katalyzátoru přímo ve směsi p-xylynu a methyl-p-toluylátu, která je určena k oxidaci. Obsah kyselin vznikajících při oxidaci je již v zásadě roven cca 30 až 40 mg KOH/g a přichází sem s methyl-p-toluylátem, který se vrací. Již tento obsah kyselin je dostačující k tomu, aby se kovový kobalt, který se vnese přímo do oxidační směsi, začal rozpouštět do té míry, aby při zahřívání a přivádění molekulárního kyslíku naskočila oxidace. Oxidací vznikající kyseliny pak dále působí na přítomný kovový kobalt, jehož rozpouštění se dokončí. V tomto případě se kovový kobalt vnáší do oxidační směsi v množství potřebném pro požadovaný průběh a stupně oxidace.

Pokud se pro oxidaci směsi p-xylynu a methyl-p-toluylátu používá kombinovaný katalyzátor, obsahující vedle kobaltu ještě další kovy, např. mangan, železo, nikl, olovo apod., je možno tyto složky dodat rovněž ve stadiu rozpouštění kovového kobaltu; mangan je vhodné přidat jako MnO_2 , olovo ve formě octanu, železo a nikl je např. možno přidat rovněž ve formě kovu.

Kobaltnatý katalyzátor, případně kombinovaný katalyzátor, připravený podle vynálezu, vykazoval při oxidaci směsi p-xylynu s methyl-p-toluylátem stejnou účinnost jako katalyzátor připravovaný a vnášený podle doposud známých postupů.

Výhodou způsobu přípravy roztoku katalyzátoru na bázi kobaltu podle vynálezu je především jednoduchost, neboť spočívá pouze v jedné operaci, bere-li se kovový kobalt jako výchozí surovina, zatímco doposud byly nutny jedna a více operací, spočívající především v převedení kovového kobaltu na octan, resp. dále ještě na kobaltnatá mydla, jak je vpředu popsáno. V případě, že se kovový kobalt rozpouští přímo v oxidační směsi, odpadá jakákoliv separátní příprava katalyzátoru.

S uvedeným úzce souvisí kladný přínos k celé ekonomice výroby, neboť zde prakticky nejsou žádné ztráty na kobaltu. Rovněž sám kobalt je ve formě kovu cenově přístupnější nežli ve formě svých sloučenin, hodnoceno podle obsahu Co.

Pro bližší objasnění podstaty vynálezu jsou dále uvedeny příklady provedení.

Příklady provedení

Příklad 1

Do baňky obsahu 2 000 ml se nasadí 250 g práškového kobaltu a přidá se 1 000 ml frakce methyl-p-toluylátu, získané z paty kolony, na které se odděluje methanol od esterů a která má obsah kyselin vznikajících oxidací p-xylynu a/nebo methyl-p-toluylátu, odpovídající číslu kyselosti 73 mg KOH/g. Za míchání se zahřívá na teplotu 215 °C po dobu 5 hodin. Potom se míchání zastaví,

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy roztoku katalyzátoru na bázi kobaltu pro oxidaci směsi p-xylynu a methyl-p-toluylátu při výrobě dimethyltereftalátu vyznačující se tím, že se na kovový kobalt, výhodně v práškové formě, působí kyselinami vznikajícími oxidací p-xylynu a/nebo methyl-p-toluylátu, zejména kyselinou toluylovou a/nebo monomethylesterem kyselin tereftalové, při teplotě 140 °C až varu reakční směsi.

nerozpuštěný kobalt se nechá usadit a kapalná fáze se slije. Získá se roztok obsahující 1,97 g kobaltu v litru.

Ke zbytku v baňce se přidají 2 g nového práškového kobaltu a 1 000 ml methyl-p-toluylátové frakce a celý postup se opakuje. Získá se roztok s obsahem 5,22 g kobaltu v litru.

Po přidání dalšího kobaltu v množství, které ubýlo s roztokem, který byl slit, a dalších 1 000 ml methyl-p-toluylátové frakce se stejným postupem získá roztok o koncentraci 6,1 g kobaltu v litru. Při dalším opakování zůstává tato koncentrace již prakticky stejná.

Příklad 2

Postupuje se stejně jako v příkladu 1 pouze s tím rozdílem, že se zahřívá na teplotu 160 °C. Aby se získala přibližně stejná koncentrace kobaltu jako v příkladu 1, nasadí se 400 g kobaltu a doba rozpouštění se prodlouží na 10 hodin. Po trojím opakování se koncentrace získaného roztoku ustálí na hodnotě 5,8 g kobaltu v litru.

Příklad 3

Do baňky obsahu 2 000 ml se nasadí 200 g práškového kobaltu, který zbyl z dřívějšího rozpouštění podle příkladu 1, a přidá se 1 000 ml reakční směsi z oxidace p-xylynu a methyl-p-toluylátu s číslu kyselosti 127 mg KOH/g. Za míchání se zahřívá na teplotu 180 °C po dobu 5 hodin. Oddělená kapalná fáze obsahuje 5,6 g kobaltu v litru.

Příklad 4

Pro přípravu kombinovaného katalyzátoru podle PV 3 314-77 se do baňky nasadí za podmínek uvedených v příkladu 1 250 g kobaltu, 2 g práškového železa a 0,6 g MnO_2 . Po trojím opakování operace se získá roztok, obsahující 6 g kobaltu, 0,05 g železa a 0,4 g manganu v litru.

Před dalším cyklem se doplňuje celé odebrané množství kobaltu a rovněž celé množství MnO_2 . Rozpuštěné železo je možno doplnit vždy po 5 až 10 cyklech.

Příklad 5

Do nerezového oxidátoru objemu 20 m³ se předloží 3 000 kg p-xylynu a 3 000 kg vratného methyl-p-toluylátu a za tlaku 0,6 MPa se začne uvádět vzduch rychlostí 400 Nm³/h. Potom se přidá 1,2 kg kovového kobaltu a za stálého uvádění vzduchu a zahřívání se dočerpá vratný methyl-p-toluylát na celkovou zásadu 13 000 kg. Obsah kyselin, které do zásady přicházejí s vratným methyl-p-toluylátem, odpovídá číslu kyselosti 35 mg KOH/g. Po naskočení oxidace se upraví dávkování vzduchu na 1 000 Nm³/h a teplota se udržuje na 140 až 160 °C. Kyselinami vznikajícími oxidací p-xylynu a methyl-p-toluylátu se rozpustí všechny přítomné kovový kobalt. Po 12 hodinách oxidace se dosáhne čísla kyselosti 275 mg KOH/g.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se na kovový kobalt působí směsí, obsahující kyseliny vznikající oxidací p-xylynu a/nebo methyl-p-toluylátu, zejména směsí, vyznačujícími se jako meziprodukty při výrobě dimethyltereftalátu, přičemž obsah kyselin v těchto směsích odpovídá číslu kyselosti 30 až 300 mg KOH/g.