



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

221918

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 69/82

(22) Přihlášeno 11 06 80

(21) (PV 4129-80)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 12 06 79
(P 29 23 681.5) Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 15 09 82

(45) Vydáno 15 03 85

(72) Autor vynálezu

BÜNGER HEINRICH dr., SIEGBURG, CORDES RUDOLF dr.,
HOFFMANN GERHARDT dr., NIEDERKASSEL (NSR)

(73) Majitel patentu

DYNAMIT NOBEL AKTIENGESSELLSCHAFT TROISDORF (NSR)

(54) Způsob získávání a zpětného zavádění oxidačních katalyzátorů
v procesu výroby dimethyltereftalátu do oxidace

Vynález se týká zlepšeného způsobu získávání a zpětného použití oxidačních katalyzátorů na bázi těžkých kovů extrakcí vysokovroucích destilačních zbytků, které odpadají při oxidaci směsí obsahujících p-xylen a/nebo metylester kyseliny p-toluylové v kapalně fází kyslíkem nebo plynem obsahujícím kyslík. Tato reakce se provádí za zvýšeného tlaku a zvýšené teploty a za přítomnosti rozpuštěných oxidačních katalyzátorů na bázi těžkých kovů, potom následuje esterifikace oxidačního produktu metylalkoholem při zvýšeném tlaku a zvýšené teplotě a dále destilativní rozdělení produktů esterifikace na surovou frakci dimethyltereftalátu, na frakci bohatou na metylester kyseliny p-toluylové a na vysokovroucí destilační zbytek. Tento vysokovroucí destilační zbytek se smísí s vodou nebo zředěnými roztoky nízkomolekulárních alifatických monokarboxylových kyselin nebo alkoholů a extrakt se vede do oxidace, případně po předcházejícím zahuštění.

Dimethyltereftalát je potřebný jako surovina pro výrobu polyesteru reakcí s etylénglykolem nebo s tetrametylénglykolem. Tento polyester se používá pro výrobu vláken, filamentů, filmů nebo tvarových dílů. Vyrábí se v mnoha velkoprámyslových zařízeních podle Witten-tereftalátového způsobu (viz např. DE patentový spis č. 10 41 945).

Při tomto způsobu se oxiduje směs p-xylenů a metylesteru kyseliny p-toluylové za nepřítomnosti rozpouštědel a halogenových sloučenin v kapalně fází a při zvýšeném tlaku a zvýšené teplotě kyslíkem nebo plynem obsahujícím kyslík, za přítomnosti rozpuštěných oxidačních katalyzátorů na bázi těžkých kovů, obzvláště za přítomnosti kobaltu a manganu (viz např. patentový spis DE č. 20 10 137).

Potom se získaná reakční směs, obsahující převážně monomethyltereftalát a kyselinu p-toluylovou, esterifikuje metylalkoholem. Produkt esterifikace se destilativně rozdělí

na frakci surového dimethyltereftalátu, frakci obsahující převážně metylester kyseliny p-toluylové a vysokovroucí dehtovitý zbytek. Frakce obsahující metylester kyseliny p-toluylové se vede zpět do oxidačního stupně. Vysokovroucí dehtovitý destilační zbytek obsahuje mimo jiné veškeré součásti katalyzátoru, například kobalt a mangan.

Jeví se jako výhodné získávat zpět oxidační katalyzátor z dehtovitých destilačních zbytků a znovu jej používat na oxidaci p-xylenů a metylesteru kyseliny p-toluylové.

Je možné destilační zbytky dehtovité konzistence spálit, přitom se součásti oxidačního katalyzátoru na bázi těžkých kovů převedou na kysličníky a tyto se jako popel získávají. Popel se může získávat například pomocí cyklónu nebo elektrofiltru ze spalných plynů.

Při výše uvedeném pracovním postupu ovšem nastávají ztráty kobaltu vytěkáním těžkých sloučenin kobaltu. Kromě toho se popel nemůže přímo použít jako oxidační katalyzátor. Popel se musí nejdříve rozpustit v minerálních kyselinách a potom se musí těžké kovy vysrážet. Takto získané sraženiny obsahují vedle těžkých kovů, použitelných jako oxidační katalyzátory, ještě nežádoucí znečištění, například železo a chrom, které pocházejí ze zařízení a uvolňují se vlivem koroze, a dodatečně vanad, pokud se dehtovité destilační zbytky spalují za pomoci těžkých topných olejů.

Dále bylo navrženo získávání oxidačního katalyzátoru z dehtovitých destilačních zbytků, které odpadávají při výrobě dimethyltereftalátu způsobem Witten, extrakcí kapalina - kapalina, přičemž extrakt obsahující katalyzátor se vede zpět přímo do oxidačního stupně. Jako extrakční činidla byly navrženy: voda, voda za současného vhnění vzduchu, směsi vody a nižších alifatických alkoholů, jakož i směsi vody a nižších alifatických mastných kyselin (viz například DE vykládací spis č. 25 31 106).

Uvedený extrakční způsob má tu nevýhodu, že katalytická selektivita takto získaných extraktů obsahujících těžké kovy, které budou v dalším nazývány "roztoky regenerovaného katalyzátoru", je nižší než selektivita stejně koncentrovaných roztoků katalyzátorů čerstvých. Dále je třeba uvést, že katalytická selektivita roztoků regenerovaných katalyzátorů není konstantní, nýbrž přes konstantní obsah kovů může nabývat velmi rozdílných hodnot.

Menší a nekonstantní selektivita katalyzátoru způsobuje, že výtěžky dimethyltereftalátu jsou nižší než při použití čerstvých oxidačních katalyzátorů, a že ztráty spalováním jsou vyšší, obzvláště vlivem zvýšené tvorby kysličníku uhelnatého a kysličníku uhličitého. Obzvláště neobjasněná a nepředpokladatelná nekonstantnost selektivity způsobuje, že roztoky regenerovaných katalyzátorů dosud způsobují v technických oxidačních zařízeních velké těžkosti.

Pro zvýšení a stabilizaci selektivity regenerovaných katalyzátorových roztoků bylo v DE-OS č. 25 25 135 navrženo buď dehtovité destilační zbytky zpracovat před extrakcí kapalina - kapalina při zvýšené teplotě a za určitých podmínek metylalkoholem a teprve potom extrahovat těžké kovy, například kobalt a mangan, nebo nejprve extrahovat těžké kovy z dehtovitých destilačních zbytků a teprve potom zpracovat extrakt za zvýšené teploty a za určitých podmínek metylalkoholem, je-li třeba po předchozím odstranění části nebo celkového množství extrakčního činidla. Tyto pracovní postupy však vyžadují speciální aparatury, aby byl umožněn těsný styk destilačního zbytku s metylalkoholem, popřípadě extraktu s metylalkoholem. Vzhledem k tomu, že tento postup pracuje se značným množstvím metylalkoholu při zvýšené teplotě, zvýší se tím spotřeba energie a nastávají značné ztráty metylalkoholu.

Úkolem předloženého vynálezu tedy je vypracování způsobu zpětného získávání oxidačního katalyzátoru z destilačních zbytků tento katalyzátor obsahujících, které odpadají při výrobě dimethyltereftalátu podle Wittena. Tyto katalyzátory zpětně získané, by se měly znovu použít při oxidaci p-xylenů a/nebo metylesteru kyseliny p-toluylové při způsobu podle Wittena, bez toho, že by selektivita oxidace byla omezena, bez toho, že by vznikalo více kysliční-

ku uhelnatého a kysličníku uhličitého a bez toho, že by se extrakt nebo ještě neextrahovaný dehtovitý zbytek musel zpracovávat metylalkoholem.

Je nutné, používat při oxidaci pokud možno nepatrná množství katalyzátoru, aby náklady na katalyzátor byly nízké a aby se zamezilo poruchám esterifikace, která je nutná pro oxidaci. Příliš vysoká koncentrace oxidačního katalyzátoru způsobuje ucpávání esterifikačních kolon, vzhledem k vylučování katalyticky účinného kovu. Těmto ucpáváním se dá zabránit a cena zpětného získávání a ztráty při každém zpětném získávání se dají snížit použitím pokud možno nepatrných množství katalyzátoru v oxidačním stupni. Dávkování nepatrných množství regenerovaného katalyzátoru však dosud nebylo možné bez snížení výtěžku dimethyltereftalátu, vzhledem k tomu, že selektivita roztoků regenerovaného katalyzátoru z dosud neobjasněných důvodů i přes konstantní obsah katalyticky účinného kovu, není konstantní.

Dalším úkolem předloženého vynálezu tedy je vypracování způsobu, který by umožnil přidávání zpětně získaného regenerovaného katalyzátoru do oxidačního stupně v pokud možno nepatrném množství, bez toho, že by se selektivita oxidace snížila.

Další úkoly a výhody způsobu podle předloženého vynálezu vyplývají z dalšího popisu.

Provedenými pokusy bylo překvapivě ukázáno, že extrakt s obsahem katalyzátoru z destilačních zbytků obsahujících katalyzátor, odpadajících ze způsobu podle Wittena, obsahuje proměnlivé množství kyseliny trimellitové a monometylesteru kyseliny trimellitové a že tyto sloučeniny ovlivňují nejmenší možnou koncentraci katalyzátoru v oxidačním produktu. Proto při použití takových roztoků regenerovaného katalyzátoru nastávají těžkosti a pokles výtěžku, které za nepřítomnosti kyseliny trimellitové a monometylesteru kyseliny trimellitové nenastávají.

Tyto poznatky jsou tím překvapivější, neboť v japonském vykládacím spisu č. 1239/78 ze 17. ledna 1978 je uvedeno, že přidávkou kyseliny trimellitové během extrakce oxidačního katalyzátoru se katalytická aktivita extraktu zvýší. Objevením způsobu podle předloženého vynálezu byl tedy překonán podstatný technický předsudek.

Dále je překvapivé, že těžkosti a ztráty výtěžku nastávají při použití roztoku katalyzátoru s obsahem kyseliny trimellitové při technicky výhodných oxidačních podmínkách, například při kontinuální oxidaci v kaskádovém reaktoru za přetlaku 0,5 až 0,8 MPa, toto se však nepozoruje při diskontinuální oxidaci při normálním tlaku, což je běžné při laboratorním zkoušení katalyzátorů.

Požadované úkoly byly podle předloženého vynálezu vyřešeny tím, že se oxidační katalyzátor získává z výše popsaných destilačních zbytků s obsahem katalyzátoru extrakcí kapalina - kapalina, aby se popřípadě zahuštěný extrakt mohl použít k oxidaci p-xylenu a metylesteru kyseliny p-toluylové při způsobu podle Wittena, tak, že se nastaví přitom určené kritické množství katalyzátoru v oxidačním produktu, které závisí na hmotnostním poměru mezi kyselinou trimellitovou a monometylesterem kyseliny trimellitové na jedné straně a oxidačním katalyzátorem na bázi těžkých kovů na straně druhé. Tento poměr množství uvedených látek v roztoku regenerovaného katalyzátoru se musí nastavit tak, aby byl pro oxidaci vhodný.

Těžkosti a ztráty výtěžku se mohou podle předloženého vynálezu odstranit tím, že se v extraktu nastaví poměr množství a/b součtu množství kyseliny trimellitové a monometylesteru kyseliny trimellitové k oxidačnímu katalyzátoru na bázi těžkých kovů na hodnotu maximálně 1,8:1. Hodnota koncentrace katalyzátoru, se kterou se pracuje při oxidaci se určí podle vztahu

$$c = 44 \cdot \frac{a}{b} + d \quad (\text{v ppm})$$

příčemž $60 \text{ ppm} \leq d \leq 300 \text{ ppm}$ a hodnota poměru a/b je výše uvedená.

Koncentrace katalyzátoru v oxidačním produktu se nastaví tak, aby nebyla nižší než minimální koncentrace $c_{\min}$, daná vzorcem 1

$$c_{\min} = 44 \cdot \frac{a}{b} + 60 \quad (1)$$

příčemž

$c_{\min}$ značí minimální koncentraci katalyzátoru na bázi těžkých kovů v ppm v oxidačním produktu,

a značí sumu koncentrací kyseliny trimellitové a monometylésteru kyseliny trimellitové v roztoku katalyzátoru v g/l a

b značí koncentraci katalyzátoru na bázi těžkých kovů v tomto roztoku, rovněž v g/l.

Kvociant a/b udává tedy poměr množství sumy kyseliny trimellitové a monometylésteru kyseliny trimellitové ku množství katalyzátoru na bázi těžkých kovů v roztoku.

Aby se zvýšila bezpečnost provozu, dává se přednost koncentraci katalyzátoru, která není pod hodnotou danou vzorcem 2

$$c_{\min} = \frac{a}{b} \cdot 44 + 80 \quad (2)$$

a obzvláště výhodná je koncentrace katalyzátoru, jejíž hodnota není nižší než minimální koncentrace daná vzorcem 3

$$c_{\min} = \frac{a}{b} \cdot 44 + 90 \quad (3).$$

Když je koncentrace katalyzátoru v oxidačním produktu nastavena příliš vysoká, mohou se ucpávat esterifikační kolony a dále dochází ke zvýšení nákladů na zpětné získávání a jsou vyšší ztráty katalyzátoru. Tyto těžkosti se mohou podle předloženého vynálezu bez žádných nevýhod odstranit, když se v oxidačním produktu nastaví koncentrace katalyzátoru tak, aby nebyla nižší než minimální koncentrace dané rovnicemi 1 až 3 a nebyla vyšší než maximální koncentrace $c_{\max}$ (udáno v ppm), která je dána rovnicí 4. Přednostní jsou koncentrace, které nepřevyšují maximální hodnotu danou rovnicí 5 a obzvláště výhodné jsou koncentrace katalyzátoru v oxidačním produktu, které nepřevyšují maximální hodnotu danou rovnicí 6.

$$c_{\max} = \frac{a}{b} \cdot 44 + 300 \quad (4)$$

$$c_{\max} = \frac{a}{b} \cdot 44 + 200 \quad (5)$$

$$c_{\max} = \frac{a}{b} \cdot 44 + 130 \quad (6).$$

Podle předloženého vynálezu stoupá potřebná koncentrace katalyzátoru v oxidačním produktu se stoupajícím obsahem kyseliny trimellitové a monometylésteru kyseliny trimellitové, vztaženo na její obsah v oxidačním katalyzátoru. Proto je vyšší obsah kyseliny trimellitové a monometylésteru kyseliny trimellitové v roztoku, vztaženo na oxidační katalyzátor, nevhodný. Podle předloženého vynálezu se pracuje v poměru množství maximálně 1,8 g kyseliny trimellitové a monometylésteru kyseliny trimellitové na jeden gram oxidačního

katalyzátoru, přednostně činí poměr jeden gram kyseliny trimellitové a monomethylesteru kyseliny trimellitové na jeden gram oxidačního katalyzátoru a obzvláště výhodně činí tento poměr 0,8 gramu kyseliny trimellitové a monomethylesteru kyseliny trimellitové na jeden gram oxidačního katalyzátoru.

Metody, pomocí kterých se nastavuje poměr kyseliny trimellitové a monomethylesteru kyseliny trimellitové ku oxidačnímu katalyzátoru podle předloženého vynálezu nejsou rozhodující. Tento poměr jednotlivých množství se může nastavit například dodatečným přídavkem rozpustných sloučenin oxidačního katalyzátoru na bázi těžkých kovů. Může se také smísit roztok regenerovaného katalyzátoru s vysokým obsahem kyseliny trimellitové a monomethylesteru kyseliny trimellitové s roztokem regenerovaného katalyzátoru s nízkým obsahem kyseliny trimellitové a monomethylesteru kyseliny trimellitové v takovém poměru, že výsledný roztok odpovídá poměru jednotlivých složek podle předloženého vynálezu.

Dále je možné kyselinu trimellitovou a monomethylester kyseliny trimellitové odstranit z roztoků regenerovaného katalyzátoru pomocí silně bazických aniontoměníčových pryskyřic. Obzvláště vhodné pro tento účel jsou silně bazické aniontoměníčové pryskyřice makroporézní v acetátovém nebo formiátovém cyklu. Tímto se kyselina trimellitová a monomethylester kyseliny trimellitové a ostatní dikarboxylové a trikarboxylové kyseliny, obsažené v roztoku katalyzátoru, vymění za kyselinu octovou nebo mravenčí a selektivně se z katalyzátorového roztoku odstraní.

Také je možno odstranit kyselinu trimellitovou a monomethylester kyseliny trimellitové před extrakcí zpracováním s aniontoměníčovými pryskyřicemi nebo destilací z extrahovaného zbytku. Dále je možné snížit nežádoucí přeměnu ve vodě nerozpustných vyšších esterů kyseliny trimellitové na ve vodě rozpustnou kyselinu trimellitovou a monomethylester kyseliny trimellitové použitím mírných podmínek, například malým tepelným namáháním zbytku během oddělování dimethyltereftalátu a jiných produktů, nebo nízkou teplotou a/nebo krátkými dobami prodloužení v extraktoru a/nebo v během po extrakci eventuálně následujícím odpařováním roztoku katalyzátoru.

K extrakci oxidačního katalyzátoru z destilačních zbytků se účelně používají zředěné vodné roztoky kyseliny octové, obzvláště oxidační odpadní vody obsahující kyselinu octovou a kyselinu mravenčí, které odpadají při oxidaci p-xylenu a metylesteru kyseliny p-toluylové při způsobu podle Wittena. Extrakce se může provádět veškerými extrakčními metodami, například diskontinuálně nebo kontinuálně, jednostupňově nebo víceštapňově, v míchaných usazovacích nádobách nebo v kolonách. Kontinuální extrakce v míchaných usazovacích nádobách je nejvýhodnější.

Předložený vynález je použitelný pro oxidační katalyzátory známé pro oxidaci p-xylenu a metylesteru kyseliny p-toluylové, výhodně pro katalyzátory typu kobalt-mangan, které obsahují kobalt a mangan v hmotnostním poměru 40:1 až 5:1.

Následující příklady slouží k bližšímu objasnění vynálezu.

P ř í k l a d 1 (srovnávací)

Roztok regenerovaného katalyzátoru byl získán z destilačního zbytku, odpadajícího v průmyslovém zařízení pro výrobu dimethyltereftalátu způsobem podle Wittena. V tomto zařízení se kontinuálně oxidují společně v kapalně fázi p-xylen a metylester kyseliny p-toluylové při tlaku 0,6 až 0,7 MPa a teplotě v rozmezí 150 až 170 °C. Jako katalyzátor slouží čerstvý roztok octanu kobaltnatého a octanu manganatého v 2% vodné kyselině octové. Tento roztok se přidává kontinuálně tak, aby se v oxidačním produktu nastavila konstantní koncentrace 90 ppm kobaltu a 9 ppm manganu. Oxidační produkt obsahuje vedle uvedeného katalyzátoru a vzniklých karboxylových kyselin nezreagované výchozí produkty a různé meziprodukty a vedlejší produkty.

Tento oxidační produkt se dále kontinuálně esterifikuje metylalkoholem při tlaku v rozmezí 2 až 3 MPa a při teplotě asi 250 °C. Produkt esterifikace se potom kontinuálně dělí vakuovou destilací. Součástí reakční směsi, které mají bod varu vyšší než dimethyltereftalát se podrobují ve vakuu dalšímu tepelnému zpracování, přičemž potom se z výševroucích podílů oddestiluje další dimethyltereftalát.

Stejná množství destilačního zbytku a extrakčního činidla se kontinuálně přivádějí do mísicí nádrže opatřené míchadlem. Teplota destilačního zbytku je 150 °C, teplota extrakčního činidla je 50 °C; v mísicí nádrži se dosáhne teploty 95 °C. Jako extrakční činidlo slouží reakční voda, která odpadá ve výše popsané průmyslové oxidaci p-xylenu a metylesteru kyseliny p-toluylové jako brýdový kondenzát a průměrně obsahuje 2,5 % hmotnostních kyseliny octové, 1,5 % hmotnostních kyseliny mravenčí a 0,8 % hmotnostních formaldehydu. Ventilem umístěným ve dnu mísicí nádrže se kontinuálně odvádí emulze, která se v odsazovací nádrži rozdělí na fázi vodnou a na fázi organickou.

Vodná fáze se zahustí při normálním tlaku a případně vyloučené nerozpustné součásti se oddělí. Celková koncentrace kyseliny trimellitové a monometylesteru kyseliny trimellitové v zahuštěném roztoku činí podle polygrafické analýzy 59,3 g/l. Hodnoty koncentrace kobaltu a manganu se stanoví titračně a činí 35 g/l kobaltu a 3,5 g/l manganu. Uvedený roztok obsahuje 1,54 g sumy kyseliny trimellitové a metylesteru kyseliny trimellitové na jeden gram oxidačního katalyzátoru.

Takto připravený roztok regenerovaného katalyzátoru se kontinuálně přidává nyní namísto čerstvého připraveného katalyzátoru do průmyslového zařízení pro výrobu dimethyltereftalátu. Ostatní pracovní postupy při výrobě zůstávají nezměněny. Po čtyřech dnech provozu stoupne koncentrace kysličníku uhličitého v oxidačním odplyně na 3 až 5 objemových procent oproti obsahu 1,8 až 2,2 % objemových před změnou katalyzátoru. Koncentrace kysličníku uhelnatého v oxidačním odplyně stoupne současně z 0,6 až 0,8 na 0,9 až 1,0 objemových procent.

Výtěžky dimethyltereftalátu, vztažené na p-xylene, byly při použití regenerovaného katalyzátoru o 4,5 molových procent nižší než při použití čerstvě připraveného katalyzátoru.

P ř í k l a d 2 (srovnávací)

Roztok regenerovaného katalyzátoru popsany v příkladu 1 byl zkoušen v kontinuálně pracujícím zkušebním reaktoru z nerezavějící oceli. Jako indikátor změn selektivity sloužila koncentrace kysličníku uhličitého a kysličníku uhelnatého v oxidačním odplyně. Když je rychlost oxidace konstantní, jsou tyto koncentrace přímo vhodné jako míra selektivity, neboť výtěžek snižující vedlejší reakce převážně vedou ke vzniku kysličníku uhličitého a kysličníku uhelnatého a neboť tvorba zbytku je v pozitivní souvislosti s tvorbou kysličníku uhličitého a kysličníku uhelnatého.

Konstantní rychlosti oxidace se dosáhne tak, že se do reaktoru zavádí vzduch s konstantní rychlostí a že se podmínky oxidace volí tak, aby byl kyslík úplně absorbován.

Zkušební reaktor má vnitřní průměr 40 cm a využitelný objem 1,8 m³. Je vybaven trubicí pro zavádění vzduchu, dvojitým pláštěm pro zahřívání nebo chlazení, odlučovačem vody, měrnými a regulačními zařízeními pro napájení p-xylenem a metylesterem kyseliny p-toluylové, odměňovacím zařízením, jakož i dávkovacím čerpadlem pro dávkování roztoku katalyzátoru.

Do hlavy tohoto reaktoru se kontinuálně čerpá čerstvý roztok katalyzátoru popsany v příkladu 1, sestávající z octanu kobaltnatého a octanu manganatého, jakož i 80 kg za hodinu p-xylenu a 93 kg za hodinu metylesteru kyseliny p-toluylové. P-xylene a metylester kyseliny p-toluylové pochází z provozního tanku z technického zařízení pro výrobu dimethyl-

tereftalátu, popsaného v příkladu 1. Přidává se tolik roztoku katalyzátoru, aby se v oxidačním produktu nastavila konstantní koncentrace 90 ppm kobaltu a 9 ppm manganu. Tato koncentrace se přezkušuje regulovaným odběrem a analýzou vzorků. Pomocí hladinového regulátoru a ventilu umístěného ve dnu reaktoru se kontinuálně odtahuje kapalina ze zkušebního reaktoru tak, aby obsah kapaliny v reaktoru činil $1,7 \text{ m}^3$. Teplota reakční směsi u dna reaktoru se udržuje pomocí regulátoru teploty na hodnotě 159°C . U dna reaktoru se kontinuálně zavádí 60 Nm^3 za hodinu vzduchu. Pomocí regulace tlaku se přes odlehčovací ventil odtahuje kontinuálně z hlavy reaktoru vzduch tak, aby v plynovém prostoru reaktoru se udržoval tlak $0,6 \text{ MPa}$. Tyto reakční podmínky prvního reaktoru v třístupňové technické reaktové kaskádě.

Kondenzovatelné podíly, které se vyskytují v oxidačním odplyně se kondenzují v chla-
diči; potom se kontinuálně v tomto plynu měří koncentrace kyslíku, kysličníku uhelnatého
a kysličníku uhličitého. Po jednodenním provozu obsahuje oxidační odplyn $0,6$ objemových pro-
cent kysličníku uhelnatého, $1,8$ objemových procent kysličníku uhličitého a méně než $0,1$ obje-
mových procent kyslíku. Toto složení odpadního plynu se během pěti dní kontinuálního provo-
zu nemění. Po uplynutí těchto pěti dní se namísto čerstvého roztoku katalyzátoru kontinuál-
ně zavádí do hlavy reaktoru roztok regenerovaného katalyzátoru popsaný v příkladu 1. Kon-
centrace kobaltu a manganu v oxidačním produktu se nadále udržuje na hodnotě 90 ppm kobaltu
a 9 ppm manganu. Po přechodu na roztok regenerovaného katalyzátoru vzrůstají pomalu kon-
centrace kysličníku uhelnatého a kysličníku uhličitého v reakčním plynu. Po čtyřech dnech
po tomto přechodu činí koncentrace $0,8$ objemových procent kysličníku uhelnatého a $3,5$ obje-
mových procent kysličníku uhličitého.

P ř í k l a d 3

Z roztoku regenerovaného katalyzátoru popsaného v příkladu 1 se odstraní kyselina tri-
mellitová a monometyléster kyseliny trimellitové adsorpcí na silně bazické aniontoměničové
pryskyřici. K tomu se použije pryskyřice s obchodním označením "Lewatit MP 62" firmy Bayer
AG Leverkusen, která se ve sloupci aktivuje čtyřprocentním roztokem hydroxidu sodného. Po-
tom se tento sloupec promyje reakční vodou z průmyslové oxidace p-xyleny a kyseliny p-to-
luyllové, popsanou v příkladu 1, obsahující kyselinu octovou a kyselinu mravenčí a tím se
pryskyřice převede do acetátového a formiátového cyklu. Nakonec se roztok regenerovaného
katalyzátoru nanese na sloupec při teplotě 60°C a zespodu se odtahuje. Eluát obsahuje roz-
tok katalyzátoru a zbytky promývací vody. Tento eluát se zahustí tak, aby koncentrace či-
nila $35,0 \text{ g/litr}$; vedle toho obsahuje zahuštěný roztok $3,5 \text{ g/litr}$ manganu a méně než
 $0,1 \text{ h/litr}$ kyseliny trimellitové a monometylésteru kyseliny trimellitové.

Takto připravený roztok se zkouší stejným způsobem jako v příkladu 2. Při pokusu se
po přechodu z čerstvého roztoku katalyzátoru na takto regenerovaný katalyzátor, zbavený
kyseliny trimellitové a monometyléster kyseliny trimellitové, nezjistí žádná změna složení
odcházejícího oxidačního plynu. Po pěti dnech nepřetržitého provozu s roztokem regenerova-
ného katalyzátoru zbaveného kyseliny trimellitové a monometylésteru kyseliny trimellitové
obsahuje odcházející plyn stále $0,6$ objemových procent kysličníku uhelnatého, $1,8$ objemových
procent kysličníku uhličitého a méně než $0,1$ objemových procent kyslíku.

P ř í k l a d 4

Roztok regenerovaného katalyzátoru s obsahem kyseliny trimellitové, popsaný v příkla-
du 1, se smísí v různých poměrech s roztokem regenerovaného katalyzátoru, popsaným v příkla-
du 3, ze kterého byla odstraněna kyselina trimellitová a monometyléster kyseliny trimelli-
tové.

Při tomto mísení vznikají různé roztoky regenerovaného katalyzátoru, které všechny obsahují 3,5 g/litr manganu, avšak mají různou koncentraci kyseliny trimellitové a monometylésteru kyseliny trimellitové. Tyto roztoky katalyzátoru se analogicky jako v příkladu 2 zkoušejí v kontinuálně pracujícím zkušebním reaktoru, avšak nejdříve byla nastavena koncentrace 300 ppm kobaltu a 30 ppm manganu v reakčním produktu nastavena čerstvým roztokem katalyzátoru. Potom se přejde na regenerovaný katalyzátor a dále se pracuje při koncentraci katalyzátoru v oxidačním produktu 300 ppm kobaltu a 30 ppm manganu. Za těchto podmínek se složení plynu odcházejícího po oxidaci nemění; plyn obsahuje stále 0,6 objemových procent kysličníku uhelnatého, 1,8 objemových procent kysličníku uhličitého a méně než 0,1 objemových procent kyslíku. Nyní se dávkování katalyzátoru pomalu v malých stupních snižuje; koncentrace katalyzátoru v oxidačním produktu se pravidelně určuje a měří se kontinuálně složení odcházejícího plynu. Koncentrace kyslíku v odcházejícím oxidačním plynu leží nyní pod 0,1 objemových procent, koncentrace kysličníku uhličitého počíná při překročení určité kritické hranice koncentrace katalyzátoru stoupat. Jako nejmenší možná koncentrace katalyzátoru byla zjištěna taková, při které činí koncentrace kysličníku uhličitého v odcházejícím plynu 2,1 objemových procent. Tyto nejmenší možné koncentrace katalyzátoru jsou závislé na poměru množství jednak kyseliny trimellitové + monometylésteru kyseliny trimellitové a katalyzátoru na bázi těžkých kovů v roztoku regenerovaného katalyzátoru. Tuto závislost ukazuje tabulka 1.

T a b u l k a 1

Příklad č.	Hmotnostní poměr v roztoku katalyzátoru g kys. t. m. + m. k. t. m. / g katalyzátoru /	Koncentrace katalyzátoru v oxidačním produktu při 2,1 obj. procentech v odplynu (ppm /Co + Mn/)
4.1.	0	73
4.2.	0,40	82
4.3	0,88	100
4.4.	1,02	110
4.5.	1,20	116
4.6.	1,54	132

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob získávání a zpětného zavádění oxidačních katalyzátorů v procesu výroby dimetyltereftalátu do oxidace, při kterém se extrahují vysokovroucí destilační zbytky, odpadající po destilativním rozdělení produktu esterifikace při výrobě dimetyltereftalátu oxidační směsí obsahující p-xylen a/nebo metylester kyseliny p-toluylové v kapalně fázi kyslíkem nebo kyslík obsahujícím plynem za přítomnosti katalyzátorů na bázi těžkých kovů a následující esterifikací produktu oxidace metylalkoholem, vodou nebo zředěnými vodnými roztoky nízkomolekulárních alifatických monokarboxylových kyselin nebo alkoholů a extrakt, obsahující katalyzátor ve směsi s kyselinou trimellitovou a monometylésterem kyseliny trimellitové se po případném zahuštění vede zpět do oxidace, vyznačený tím, že se hmotnostní poměr celkového množství kyseliny trimellitové a monometylésteru kyseliny trimellitové ku množství katalyzátoru na bázi těžkých kovů v extraktu nastaví na hodnotu maximálně 1,8:1, načež se katalyzátor přivádí do oxidace v takovém množství, že jeho koncentrace je dána vztahem

$$c = 44 \cdot \frac{a}{b} + d,$$

příčemž značí

- a celkové množství kyseliny trimellitové plus monometylésteru kyseliny trimellitové v roztoku katalyzátoru v g/l,
- b množství katalyzátoru na bázi těžkých kovů v roztoku katalyzátoru v g/l,
- c koncentraci katalyzátoru v oxidaci v ppm a
- d má hodnotu danou vztahem

$$60 \text{ ppm} \leq d \leq 300 \text{ ppm}.$$

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se hmotnostní poměr celkového množství kyseliny trimellitové plus monometyléster kyseliny trimellitové ku množství katalyzátoru na bázi těžkých kovů v extraktu nastaví výměnou iontů na slabě bazické iontoměničové pryskyřici v acetátovém a/nebo formiátovém cyklu.