DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 129 439 B1

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) C 07 C 53/10
C 07 C 51/41

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 07 c / 196 675 1	(22)	29.12.76	(45)	27.07.88
				(44)	18.01.78

(71) siehe (72)
(72) Koch, Joachim, Dipl.-Chem.;Otto-Grotewohl-Straße 10, Schwedt, 1330; Dülsen, Uwe, Dipl.-Ing.; Grundmann, Horst, Dipl.-Chem.; Köhler, Hartmut; Staschok, Axel, Dipl.-Chem.; Müller, Henner, Dipl.-Chem.; Kusch, Herald; Gollasch, Rolf; Keilholz, Harald; Neil, Erich, Dipl.-Ing.; Bukowski, Gerd, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Mangan(II)- und Kobalt(II)-azetatlösungen

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Mangan(II)- und Kobalt(II)-acetatlösungen aus Mangan(II)- und Kobalt(II)-karboanten, -hydroxiden und -oxiden, die Anteile an höherwertigen Mangan- und Kobaltkarbonaten, -hydroxiden und -oxiden enthalten, insbesondere technisch erzeugte Produkte oder Flugaschen aus der Verbrennung von Rückständen der Alkylaromatenoxidation mittels Essigsäure bzw. Essigsäure-Wasser-Gemischen, gekennzeichnet dadurch, daß die Karbonate, Hydroxide und Oxide in Essigsäure bzw. Essigsäure-Wasser-Gemischen zunächst in an sich bekannter Weise bei einer Temperatur von 100°C und atmosphärischem Druck und anschließend durch ein- bis zweistündiges Erhitzen auf Temperaturen von 150 bis 220°C und Drücke von 0,5 bis 2,5 MPa gelöst werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mangan(II)- und Kobalt(II)-acetatlösungen aus den entsprechenden Karbonaten, Hydroxiden und Oxiden mittels Essigsäure bzw. Essigsäure-Wasser-Gemischen.
Kobalt(II)- und Mangan(II)-acetate werden als sehr wirksame Katalysatoren für die Flüssigphasenoxidation von Alkylaromaten eingesetzt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß man die Lösungen der Acetate herstellen kann, indem die entsprechenden Karbonate, Hydroxide und Oxide in Essigsäure gelöst werden. Aus diesen Lösungen können durch thermisches Abtrennen des überschüssigen Lösungsmittels die Acetate in fester Form gewonnen werden. Diese Methode ist jedoch nur dann anwendbar, wenn die Karbonate, Hydroxide und Oxide sich vollständig in Essigsäure auflösen.
Bei den Elementen, die Ionen mit verschiedenen Wertigkeitsstufen bilden können, wie Mangan und Kobalt, entstehen bei der Herstellung der Karbonate, Hydroxide und Oxide höherwertige Karbonate, Hydroxide und Oxide, die in Essigsäure nicht löslich bzw. sehr schwer löslich sind und vor dem thermischen Abtrennen des überschüssigen Lösungsmittels durch Filtration entfernt werden müssen. Da diese Karbonate, Hydroxide und Oxide in der Lösung fein dispergiert vorliegen, ist die Abtrennung sehr aufwendig und führt zu erheblichen Kosten. Die Löserückstände werden verworfen.
Die Bildung von höherwertigen Ionen tritt besonders beim Mangan auf. Bei der Herstellung der Karbonate, Hydroxide und Oxide in Inertgasatmosphäre läßt sich die Bildung dieser höherwertigen Karbonate, Hydroxide und Oxide nicht vermeiden. Die technisch hergestellten Mangankarbonate, -hydroxide und -oxide ergeben bei der Auflösung in Essigsäure Löserückstände bis zu 10%.
Werden jedoch Flugaschen eingesetzt, wie sie bei der Verbrennung von Rückständen der Oxidation von Alkylaromaten entstehen, die bedingt durch die Verbrennungstemperatur von 800–1000°C wesentlich größere Mengen an höherwertigen Karbonaten und Oxiden des Mangans und des Kobalts enthalten, so bleiben ca. 80% ungelöst.
Eine wirtschaftliche Verwendung dieser Flugasche für die Acetatherstellung ist nach dem bekannten Stand der Technik nicht möglich.
Es wurde auch versucht, aus Mangandioxid und Acetaldehyd Manganacetat herzustellen, entsprechend der Patentschrift DRP 327086.
Auch in diesem Fall tritt keine vollständige Lösung auf, obwohl Acetaldehyd ein bei niedrigen Temperaturen wirksames Reduktionsmittel ist.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfrahrens zur Herstellung feststofffreier Lösungen von Mangan(II)- und Kobalt(II)-acetat aus Mangan(II)- und Kobalt(II)-karbonaten, -hydroxiden und -oxiden, die Anteile an höherwertigen Mangan- und Kobaltkarbonaten, -hydroxiden und -oxiden enthalten, insbesondere technisch erzeugte Produkte oder Flugaschen aus der Verbrennung von Rückständen der Alkylaromatenoxidation, die direkt zur Flüssigphasenoxidation von Alkylaromaten eingesetzt oder aber dann in bekannter Weise durch thermisches Abtrennen des Lösungsmittels die Mangan(II)- und Kobalt(II)-acetate in fester Form hergestellt werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde ein Verfahren zur Herstellung von feststofffreier Mangan(II)- und Kobalt(II)-acetatlösung zu entwickeln.
Es wurde gefunden, daß Mangan(II)- und Kobalt(II)-karbonate, -hydroxide und -oxide mit Anteilen an höherwertigen Ionen sich vollständig in Essigsäure bzw. Essigsäure-Wasser-Gemischen ohne Zusätze auflösen, wenn zunächst die Hauptreaktion, d. h. die Lösung der Mangan(II)- und Kobalt(II)-karbonate, -hydroxide und -oxide in Essigsäure bzw. Essigsäure-Wasser-Gemischen, in an sich bekannte Weise bei 100°C und atmosphärischen Druck erfolgt und darauffolgend durch ein- bis zweistündliches Erhitzen auf 150–220°C und den entsprechenden Drücken von 0,5–2,5 MPa die Lösung der höherwertigen Mangan- und Kobalt-karbonate, -hydroxide und -oxide erfolgt.

Durch das Auflösen der Mangan(II)- und Kobalt(II)-karbonate, -hydroxide und -oxide zunächst bei 100°C und atmosphärischen Druck wird die Reaktionszeit des Auflösens der höherwertigen Mangan- und Kobaltkarbonate, -hydroxide und -oxide wesentlich verringert.
Die so hergestellten Lösungen enthalten nur noch die zweiwertigen Ionen des Kobalts und Mangans. Das bedeutet, daß das Lösungsmittel gleichzeitig als Reduktionsmittel wirkt.
Dieser Effekt ist überraschend, weil Essigsäure gegenüber Oxidationsmitteln wie z. B. Sauerstoff selbst bei Zugabe von katalytisch wirkenden Kobalt- und Mangansalzen bei Temperaturen bis 200°C resistent ist.
Die erfindungsgemäße Methode zur vollständigen Auflösung der mehrwertigen Kobalt- und Manganoxide, -hydroxide und -karbonate resultiert aus dem Zusammenhang zwischen der Temperaturabhängigkeit des Oxidations- und Reduktionspotentials der mehrwertigen Kobalt- und Manganionen und der von Essigsäure.
Bei der überraschend gefundenden Lösung wirkt Essigsäure bei Temperaturen oberhalb von 150°C als Reduktionsmittel. Die Erwärmung auf diese Temperatur erfolgt vorteilhafterweise unter CO_2 bzw. N_2-Atmosphäre.
Bei der Oxidation der Essigsäure werden als Oxidationsprodukte Wasser, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid gebildet, die zu keinen Verunreinigungen der Mangan- und Kobaltacetate führen.
Durch die erfindungsgemäße Lösung ist es möglich, feststofffreie Lösungen der Mangan(II)- und Kobalt(II)-acetate herzustellen, die entweder direkt als Lösung zur Flüssigphasenoxidation von Alkylaromaten eingesetzt oder aber dann in bekannter Weise durch thermisches Abtrennen des Lösungsmittels die Mangan- und Kobaltacetate in fester Form hergestellt werden können.
Durch die erfindungsgemäße Lösung tritt eine erhebliche Kosteneinsparung durch den Wegfall der Filtrationsstufe gegenüber bestehenden Verfahren bei gleichzeitiger Verbesserung der Ausbeute auf.
Der besondere Vorteil der erfindungsgemäßen Lösung liegt darin begründet, daß auch technische Produkte eingesetzt werden können, die größere Anteile an höherwertigen Ionen enthalten, wie z. B. die Flugaschen der Rückstandsverbrennung bei der Oxidation von Alkylaromaten.
Die Erfindung soll anhand folgender Ausführungsbeispiele näher erläutert werden:

Vergleichsbeispiel 1
In einem 1 l Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Thermometer und Rührer werden 250 g 70%ige Essigsäure und 100 g Mangankarbonat bei 100°C mit ca. 10% höherwertigem Mangankarbonat 8 h unter Inertgasatmosphäre gerührt und danach vom Feststoff abgetrennt. Es bleiben 10,8% des Mangankarbonats ungelöst.
Unter den gleichen Bedingungen werden 100 g Kobaltoxid mit ca. 20% höherwertigem Kobaltoxid eingesetzt. Es bleiben 20,6% des Kobaltoxids ungelöst.

Beispiel 2
Die im Vergleichsbeispiel 1 erhaltenen Lösungen werden nicht vom Feststoff abgetrennt, sondern getrennt in einem 1 l-Titanreaktor mit Rührer, Stickstoffeinlaßrohr, Kühler und Temperatur- und Druckmessung gegeben und die Reaktionsmischungen auf 180°C bei einem Druck von 1,0 MPa 1 h erhitzt.
Die erhaltenen Lösungen sind feststofffrei und können direkt als Katalysator zur p-Xylen-Oxidation eingesetzt werden.

Vergleichsbeispiel 3
In einem 1 l-Titanreaktor mit Rührer, Stickstoffeinlaßrohr, Kühler und Temperatur- und Druckmessung werden 250 g 70%ige Essigsäure und 100 g Mangankarbonat mit ca. 10% höherwertigem Mangankarbonat bei 180°C und einem Druck von 1,0 MPa 1 h gerührt und danach vom Feststoff abgetrennt.
Es bleiben 3,4% des Mangankarbonats ungelöst.
Unter den gleichen Bedingungen werden 100 g Kobaltoxid mit ca. 20% höherwertigem Kobaltoxid eingesetzt. Es bleiben 7,1% des Kobaltoxids ungelöst.

Vergleichsbeispiel 4
Die Versuchsdurchführung ist analog Beispiel 3. Lediglich die Reaktionszeit wurde auf 4 h erhöht.
Es bleiben 0,3% des Mangankarbonats und 0,5% des Kobaltoxids ungelöst.

Beispiel 5
In einem 1 l-Titanreaktor mit Rührer, Stickstoffeinlaßrohr, Kühler und Temperatur- und Druckmessung werden 250 g 70%ige Essigsäure und 100 g Flugasche der Rückstandsverbrennung bei der Oxidation von Alkylaromaten, bestehend aus 75 g Mangankarbonat und -oxid mit ca. 65% höherwertigem Mangankarbonat und -oxid und 25 g Kobaltkarbonat und -oxid mit ca. 60% höherwertigem Kobaltkarbonat und -oxid bei 100°C und atmosphärischem Druck ½ h gerührt und die Reaktionsmischung auf 220°C bei einem Druck von 2,5 MPa erhitzt. Die nach 2 h Reaktionszeit erhaltene Lösung ist feststofffrei.

Beispiel 6
In einem 1 l-Titanreaktor mit Rührer, Stickstoffeinlaßrohr, Kühler und Temperatur- und Druckmessung werden 250 g 70%ige Essigsäure und 100 g Kobalthydroxid mit ca. 15% höherwertigem Kobalthydroxid bei 100°C und atmosphärischem Druck 1 h gerührt und die Reaktionsmischung auf 150°C bei einem Druck von 0,5 MPa erhitzt. Die nach 1 h Reaktionszeit erhaltene Lösung ist feststofffrei.