



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

208784

(11)

(B2)

(22) Přihlášeno 02 07 79

(21) (PV 4640-79)

(40) Zveřejněno 30 01 81

(45) Vydáno 15 04 84

(51) Int. Cl.³
C 07 C 63/26
(C 07 C 63/26,
51/42)

[72]

Autor vynálezu

YAMAGUCHI KATSUNOBU, OKAGAMI AKIO, TSUCHIYA FUJIO,
JOKOHAMA (Japonsko)

[73]

Majitel patentu

JGC CORPORATION, TOKIO a ORIENT KAGAKU KOGYO K. K., OSAKA
(Japonsko)

[54] Způsob zpracování matečného louhu z výroby kyseliny tereftalové

1

Tento vynález se týká způsobu zpracování matečného louhu z výroby kyseliny tereftalové oxidací p-xyleny v kapalně fázi.

Průmyslová výroba kyseliny tereftalové obvykle používá postupu oxidace suroviny p-xyleny v přítomnosti soli těžkého kovu nebo soli těžkých kovů, například kobaltu nebo kobaltu a manganu, jako katalyzátoru, působením molekulárního kyslíku v kapalném prostředí nižší alifatické kyseliny a obvykle kyseliny octové. Vzniklá kyselina tereftalová se vysráží v reakčním roztoku a odstraní z roztoku jejím oddělením, jako filtrací nebo odstředěním. Matečný louh takto získaný kromě kyseliny octové jako prostředím obsahuje katalyzátor, kyselinu tereftalovou, která je v něm rozpuštěna nebo suspenzována, a vedlejší produkty reakce, jako je voda, kyselina p-toluová, 4-karboxybenzaldehyd, kyselina isoftalová, kyselina benzoová a vysoké polymery.

Matečné louhy se proto zpracovávají nejprve odpařovacím postupem k odstranění hlavní části rozpouštědla, kyseliny octové, a potom odpařením koncentrované suspenze ve filmové odparce k odstranění zbytku rozpouštědla. Hustá suspenze se získá vysrážením pevné látky po ochlazení. Sloučeniny těžkých kovů se z této pevné látky extrahu-

2

jí pro regeneraci a opětovné použití jako katalyzátor.

Obecně je nutno pracovní postup ve filmové odparce provádět opatrně a je obtížný; zvláště při zpracování kyseliny tereftalové z výroby, která je popsána výše, je obtížné pokračovat bez neshody v operaci, pravděpodobně v důsledku určitého obsahu látky, která se zpracovává. Proto výrobní postup včetně oxidačního stupně se často přerušuje. Kromě toho z husté suspenze z filmové odparky vypadávají ochlazením pevné látky, které vytvářejí pevnou hmotu, a tu je zapotřebí rozdrtit a atomizovat pro extrakci sloučenin těžkého kovu.

Jako řešení tohoto problému je dcsud navrženo přidávat alifatický keton k matečnému louhu (japonská zveřejněná patentová přihláška č. 136 634/1976), zahušťovat matečné louhy v určitém rozsahu a při zahřívání potom přidat aromatický uhlovodík, aby se oddestilovala kyselina octová a získaly pevné složky (japonská zveřejněná patentová přihláška č. 136 635/1976). Podle těchto zlepšených metod je možné provádět účinněji oddělování pevné látky od kapaliny a získat pevnou látku, kterou je možné snáze zpracovat. Avšak zavádění látek, které nejsou přímo potřebné pro reakci, do postupu přináší nový problém, spočívající v

nutnosti separačního kroku pro tyto látky.

Předmětem tohoto vynálezu je dosáhnout řešení shora uvedeného problému ve výrobě kyseliny tereftalové, při kterém se nepoužívá filmové odparky a vyhne se zavádění dalších látek do postupu.

Vyřešení shora uvedeného problému lze dosáhnout podle tohoto vynálezu takto:

Matečný louh, který se získá oddělením kyseliny tereftalové vysrážené z reakčního roztoku filtrací nebo odstředováním, se dává do trubkového ohříváku s alespoň jednou vyhřívanou trubkou (o relativně malém průměru), která ústí na jednom konci do oddělovací komory (o relativně velké kapacitě), přičemž kapalina se zahřívá na teplotu nad teplotou varu kyseliny octové za pracovního tlaku avšak pod 250 °C, tak, že se tvoří směs, která sestává hlavně ze dvou fází, pevné a plynné, rychlost toku směsi je od 1/10 rychlosti zvuku do rychlosti zvuku, směs se vypouští do oddělovací komory pro oddělení pevné a plynné fáze a plynná fáze, kterou tvoří hlavně kyselina octová, se odvádí z oddělovací komory a kondenzuje hned po ochlazení, přičemž pevná fáze, obsahující sůl nebo soli těžkého kovu, část kyseliny tereftalové a reakční vedlejší produkty, se odvádí ze dna oddělovací komory ve formě oddělených částí prášku nebo lehce drtitelné hmoty.

Matečný louh se může před zaváděním do vyhřívané trubky zpracovat předběžným odpařením, aby se odpařila část kyseliny octové v kapalině. Předběžné odpařování se může snadno provádět v běžné odparce typu se spodním vařákem a kapalinovým samočinným chlazením. Použití odparky je výhodné, protože podíl odpařování ve vyhřívané trubce a oddělovací komoře se také může zmenšit, a proto se může snížit nezbytná kapacita oddělovací komory. Avšak příliš hustá suspenze může být příčinou ucpání vyhřívané trubky, a proto by předběžné odpařování mělo být v rozsahu, který je výhodný pro odpařování ve vyhřívané trubce.

Jednotlivé podmínky pro odpaření ve vyhřívané trubce jsou teplota zahřívání, tlak a rychlost toku, zvláště na otevřeném konci trubice. Tyto parametry by se měly volit v závislosti na složení matečného louhu nebo jeho koncentraci, průměru vyhřívané trubky a tlaku v oddělovací komoře. Zvláště důležité z těchto faktorů jsou teplota zahřívání a rychlost toku.

Teplota je samozřejmě vyšší, než je teplota varu kyseliny octové za provozního tlaku, a s výhodou se volí v rozmezí alespoň o 20 °C vyšším, než je teplota varu kyseliny octové, avšak pod 250 °C. Je-li teplotní rozdíl mezi provozní teplotou a teplotou varu příliš malý, aby se dosáhlo dostatečného přehřátí, odpařování ve vyhřívací trubici není dostatečné, aby se mohla vytvořit směs pevné látky a plynu ve výhodné formě. Tak se nemůže očekávat, že se pevná složka dostane v práškové formě nebo alespoň ve

formě částic připravených k rozdrčení v důsledku neúplného oddělení těkavé složky od složky pevné. Naopak příliš vysoká teplota způsobuje ulpívání pevné látky na vnitřní stěně vyhřívané trubky a hromadění pevné látky může nakonec mít za výsledek ucpání trubky. Tak se mají volit provozní podmínky včetně teploty zahřívání experimentálně, podle daných podmínek. Takovou volbu může snadno provést odborník v oboru.

Co se týká tlaku uvnitř oddělovací komory, může se pracovat za atmosférického tlaku, ale výhodný je tlak snížený, jako 6,7 až 26,7 kPa. Pro dosažení dostatečně vysoké rychlosti toku, ke vzniku dvofázové soustavy pevná látka — plyn ve vyhřívané trubce, aniž by docházelo k ulpívání pevné složky na vnitřní stěně trubky, je výhodné používat podmínek za vakua v oddělovací komoře. Je-li tlak v oddělovací komoře nízký, tlak ve vyhřívané trubce může být malý a v důsledku toho je teplota varu kyseliny octové za tohoto tlaku nízká a tak se může použít relativně nízká teplota vyhřívání. Takové podmínky jsou výhodné z hlediska snadného řízení procesu, spotřeby energie a dlouhé životnosti přístroje. Příliš velké tlakové rozdíly mezi vyhřívanou trubkou a oddělovací komorou však způsobují významný pokles teploty v důsledku adiabatické expanze v oddělovací komoře. Teplotní pokles způsobuje, ve spojitosti s původně nízkou provozní teplotou, nežádoucně nízkou teplotu pro úplné oddělení těkavých složek. Vhodný tlak by se měl stanovit pokusně v závislosti na praktické situaci.

Tato metoda umožňuje získávat nepřetržitě pevné složky z matečného louhu z výroby kyseliny tereftalové ve formě prášku nebo snadno drtitelné hmoty, která obsahuje velmi malé množství kyseliny octové a vody. Recirkulované a opětovně používané procento kyseliny octové proto může vzrůstat k mezní hodnotě. Postup je velmi jednoduchý pro odstranění a opětovné použití složky těžkého kovu v pevném zbytku. Vyřešení potíží ve stupni zpracování matečného louhu umožňuje stabilní postup v hlavním stupni, katalytické oxidaci, a tak pozoruhodně přispívá k průmyslové výrobě kyseliny tereftalové.

Příklad 1

Za použití kobaltnaté a manganaté soli kyseliny octové, jako katalytické složky a bromidu sodného, jako promotoru se vzduchem oxiduje p-xylen v kyselině octové, která tvoří reakční prostředí. Průběh reakce se sleduje, reakce je ukončena, když skončí absorpce kyslíku. Pro oddělení vzniklé kyseliny tereftalové se reakční směs odstředí. Pevná látka se promyje kyselinou octovou a promývací tekutina se spojí s filtračním roztokem.

Matečný louh získaný z reakce obsahuje 76,2 % hmotnostního těkavých složek (ky-

selina octová a voda) a 23,8 % hmotnostních složek netěkavých (kyselina tereftalová, ostatní organické vedlejší produkty a katalytické složky).

Matečný louh se zavede do vyhřívané trubky, kde se zahřeje párou na 151 °C a vypustí do oddělovací komory, ve které se udržuje tlak 13,3 kPa. Rychlost toku na otevřeném konci vyhřívané trubky je okolo 80 proc. rychlosti zvuku. Odpařené složky se vedou do kondenzátoru, kde se zkapalní a pevné složky se odebírají přes ventil ve dně oddělovací komory.

Pevnou látku tvoří zcela oddělené částice prášku, který obsahuje pouze 0,5 % hmotnostního zbytkové kyseliny octové. Nebylo pozorováno, že by došlo k ucpání vyhřívané trubky.

Příklad 2

Stejný matečný louh, jako se zpracoval v příkladu 1, se také vypouští vyhřívanou trubkou, zahřívanou párou na 151 °C, do oddělovací komory, ve které se udržuje podtlak 13,3 kPa. Rychlost toku se volí asi 14 proc. rychlosti zvuku a nepozoruje se, že by docházelo k ucpávání. Získaný produkt tvoří směs prášku a snadno rozmělnitelné hmoty. Zbytkový obsah kyseliny octové je 3,5 proc.

Příklad 3

Stejný matečný louh jako v příkladu 1 se zpracuje v odparce za atmosférického tlaku, aby se odstranila část kyseliny octové a vody. Získaná suspenze obsahuje 51,5 % těkavých složek a 48,5 % složek netěkavých.

Suspenze se potom zavede do vyhřívané trubky, kde se zahřívá na 180 °C, a vypouští se do oddělovací komory, kde je udržován tlak 26,6 kPa. Rychlost zvuku za těchto podmínek činí asi 34 % rychlosti zvuku. Nepozoruje se, že by docházelo k ucpávání, a výsledná pevná složka je ve formě oddělených částic prášku. Zbytkový obsah kyseliny octové je 1,1 %.

Porovnávací příklad

Stejný matečný louh, jako se zpracoval ve shora uvedených příkladech, se dávkuje do vyhřívané trubky, která se zahřívá párou na 151 °C, a vypouští do oddělovací komory, uvnitř které se udržuje podtlak 13,3 kPa. Dávkování matečného louhu se řídí tak, aby rychlost toku byla okolo 6 % rychlosti zvuku.

Zahřívaná trubka se brzy ucpe a nedá se použít.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zpracování matečného louhu z výroby kyseliny tereftalové získané oxidací p-xyleny molekulárním kyslíkem za použití soli těžkého kovu jako katalyzátoru, v kyselině octové jako prostředí, při kterém se kyselina tereftalová takto vzniklá a vysrážená v reakčním roztoku odděluje filtrací nebo odstředováním, pro získání matečného louhu z reakce, vyznačující se tím, že se matečný louh dávkuje do trubkového ohříváku alespoň s jednou vyhřívanou trubkou, která ústí na jednom konci do oddělovací komory, při zahřívání louhu na teplotu nad teplotu varu kyseliny octové za pracovního tlaku, avšak pod 250 °C, přičemž se tvoří směs sestávající ze dvou fází, pevné látky a plynu, rychlost toku směsi je od 1/10 rychlosti zvuku do rychlosti zvuku, směs se vypouští do oddělovací komory k oddělení pevné a plynné fáze, přičemž plynná fáze,

kterou tvoří kyselina octová, se odvádí z oddělovací komory a kondenzuje chlazením, zatímco se pevná fáze, kterou tvoří sůl těžkého kovu, kyselina tereftalová a vedlejší reakční produkty, odebírá ze spodní části oddělovací komory.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se matečný louh dávkuje do vyhřívané trubky po zahuštění odpařením kyseliny octové v louhu.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se zahřívání ve vyhřívané trubce provádí na teplotu alespoň 20 °C vyšší, než je teplota varu kyseliny octové za pracovního tlaku, avšak pod 250 °C.

4. Způsob podle bodů 1, 2 nebo 3, vyznačující se tím, že se zpracování provádí za tlaku v oddělovací komoře v rozmezí od atmosférického tlaku do 2,7 kPa.