ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
( 19 )

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

227320

(11) (B2)

(51) Int. Cl.[3]
C 07 C 69/82
C 07 C 67/39

(22) Přihlášeno 12 12 80
(21) (PV 8784-80)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 14 12 79
(P 29 50 318.2) a od 01 10 80
(P 30 37 054.8)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 29 07 83

(45) Vydáno 15 03 86

(72) Autor vynálezu DIESSEL KARL-HEINZ dr., NIENBURG, MODIC RUDOLF dr., STEYBERG, STRUSS FRIEDRICH, LIEBENAU (NSR)

(73) Majitel patentu DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT, TROISDORF (NSR)

## (54) Způsob zpětného získávání oxidačních katalyzátorů na basi těžkých kovů při výrobě dimethyltereftalátu podle Wittena



Vynález se týká způsobu zpětného získávání oxidačních katalyzátorů na bázi těžkých kovů při výrobě dimetyltereftalátu způsobem podle Wittena. Vychází se z vysokovroucích destilačních zbytků s obsahem kobaltu v rozmezí 1 až 10 g/kg zbytku a popřípadě s obsahem manganu v rozmezí 0,1 až 5 g/kg zbytku a/nebo s obsahem niklu v rozmezí 0,1 až 5 g/kg zbytku, které odpadají při oxidaci směsí obsahujících p-xylen a/nebo metylester kyseliny p-toluylové, v kapalné fázi, pomocí plynů obsahujících kyslík. Tato oxidace se provádí při tlaku v rozmezí 140 až 170 °C za přítomnosti rozpuštěného oxidačního katalyzátoru, následuje esterifikace oxidačního produktu metylalkoholem při tlaku v rozmezí 2 až 3 MPa a teplotě v rozmezí 230 až 280 °C a destilativní rozdělení produktu esterifikace na frakci bohatou metylesterem kyseliny p-toluylové, na frakci bohatou na dimetyltereftalát a na vysokovroucí destilační zbytky.

Dimetyltereftalát je potřebný jako surovina pro výrobu polyesteru reakcí etylénglykolu nebo tetrametylénglykolu. Tento polyester se využívá pro výrobu vláken, filamentů, filmů nebo tvarových dílů. Dimetyltereftalát se vyrábí v různých velkoprůmyslových zařízeních známými způsoby podle Wittena nebo podle Wittena a Herculesa.

Průmyslově se pracuje tak, že se směs obsahující p-xylen a metylester kyseliny p-toluylové nechá za nepřítomnosti rozpouštědel a halogenových sloučenin zreagovat za přítomnosti sloučenin kobaltu a manganu, rozpuštěných v reakční směsi, na oxidát sestávající převážně z kyseliny p-toluylové, monometyltereftalátu a kyseliny tereftalové a tento oxidát se při teplotě v rozmezí 230 až 280 °C a tlaku v rozmezí 2 až 3 MPa esterifikuje metylalkoholem. Systém oxidačního katalyzátoru na bázi těžkých kovů se výhodně přidává v množství asi 70 až 200 ppm kobaltu a 7 až 100 ppm manganu, vztaženo na množství oxidátu a přepočteno na obsah kovu. Produkt esterifikace se v takzvané destilaci surového esteru destilativně

rozdělí na frakci bohatou na metylester kyseliny p-toluylové, na frakci bohatou na dimetyltereftalát a na vysokovroucí destilační zbytek. Frakce bohatá na metylester kyseliny p-toluylové se vrací zpět na oxidaci, a frakce bohatá na dimetyltereftalát se vede k následujícímu čištění a dalšímu zpracování. Vysokovroucí zbytek obsahuje vedle organických podílů sloučeniny katalyzátorového systému na bázi těžkých kovů, například sloučeniny kobaltu a manganu.

Technicky je možné přivádět vysokovroucí destilační zbytky oxidace alkylaromátů, z nichž se již nemají získávat žádné další využitelné produkty buď izolací nebo přeměnou, ke spalování, popřípadě za využití spalovacího tepla, a získávat popel s obsahem těžkých kovů ze spalin po spalování například pomocí cyklonu (viz US patentní spis č. 3 341 470).

Popel uváděného druhu obsahuje součásti katalyzátoru, které byly přítomné ve vysokovroucím destilačním zbytku, pokud tyto nebyly odstraněny dříve například extrakcí, dále části materiálu použitého zařízení uvolněné působením koroze, jakož i nespalitelné součásti přidávaného paliva, například mazutu nebo těžkého topného oleje.

Popel uváděného druhu se může zpracovat minerálními kyselinami a těžké kovy se z roztoku vysrážejí jako uhličitany nebo hydroxidy (DE-OS 22 60 498). Oddělení takových sraženin filtrací nebo odstřeďováním, jakož i odstranění ulpělých zbytků odpovídajících minerálních kyselin promýváním filtračního koláče ale činí technické potíže.

Úplné odstranění zbytků anorganických kyselin je předpokladem pro opětné použití těžkých kovů, pocházejících z vysokovroucích destilačních zbytků, jako oxidačních katalyzátorů pro oxidaci alkylaromátů v kapalné fázi vzdušným kyslíkem.

Způsob podle předloženého vynálezu dále vychází z toho, že v takových popelech, vzniklých spalováním vysokovroucích destilačních zbytků ze způsobu výroby alkylaromátů oxidací v kapalné fázi za přítomnosti katalyzátorů na bázi těžkých kovů, se zvyšuje obsah podílu těžkých kovů, jako je například železo, chrom, vanad, molybden, měď a titan, které pocházejí z materiálů použitého zařízení a z paliv používaných pro spalování zbytků. Tyto těžké kovy podstatně snižují, popřípadě inhibují aktivitu kobaltových, niklových nebo manganových katalyzátorů, popřípadě jejich směsí při opětném zavádění do oxidační reakce.

Pro výrobu dimetyltereftalátu je neobyčejně výhodné zpětně získávat oxidační katalyzátor, to znamená směs kobaltových a manganových sloučenin a/nebo niklových sloučenin, popřípadě po spálení destilačního vysokovroucího zbytku a znovu ho použít k oxidaci p-xylenu a metylesteru kyseliny p-toluylové.

Úkolem předloženého vynálezu tedy je zpětné získání součástí katalyzátoru z vysokovroucích destilačních zbytků z destilace surového esteru. Tyto oddělené součásti se mají po pokud možno jednoduchém zpracování bez odpaření nebo přítomností kyseliny trimellitové a monometylesteru kyseliny trimellitové danými dodatečnými opatřeními zpracované, přímo vést do oxidace nebo se mají získat cenné součásti katalyzátoru ve formě vodných roztoků, vhodné pro jiné použití.

Předložený vynález vychází z toho, že se z kyselého extraktu získá regenerát katalyzátoru, který je prakticky zcela prostý rušivých organických složek, obzvláště kyseliny trimellitové a monometylesteru kyseliny trimellitové, jakož i kovových sloučenin vzniklých z částí zařízení korozí.

V DE patentové přihlášce č. P 29 23 681 je navržen způsob pro zpětné získávání oxidačního katalyzátoru z destilačních zbytků tento katalyzátor obsahujících a které odpadají při výrobě dimetyltereftalátu a opětné použití zpětně získaného katalyzátoru v oxidaci. Cílem tohoto postupu je udržet selektivitu oxidace na stejně vysoké úrovni jako při použití čerstvého katalyzátoru. Při tomto způsobu se ukázalo, že při extrakci destilačních zbytků

s obsahem katalyzátoru z destilace surového esteru se společně s katalyzátorem rozpouští kyselina trimellitová a monometylester kyseliny trimellitové, přičemž kyselina trimellitová a monometylester kyseliny trimellitové mohou při zpětném vedení do oxidace podstatně zhoršit průběh oxidační reakce. Proto se při výše uváděném postupu vyměřuje v extraktu hmotnostní poměr celkového množství kyseliny trimellitové a monometylester kyseliny trimellitové ku množství katalyzátoru na bázi těžkých kovů na hodnotu maximálně 1,8:1.

Podle předloženého vynálezu může být obsah kyseliny trimellitové a monometylesteru kyseliny trimellitové v extraktu destilačních zbytků mnohonásobně vyšší, například pětkrát vyšší, než obsah kobaltu a manganu a tím se dosáhne prakticky trojnásobku poměru celkového množství kyseliny trimellitové a monometylesteru kyseliny trimellitové ku množství katalyzátoru na bázi těžkých kovů, připouštěného v uváděné DE patentní přihlášce číslo P 29 23 681.

Obsah kyseliny trimellitové a monometylesteru kyseliny trimellitové v extraktu je závislý na druhu zpracování surového esteru a tím na chemickém složení vysokovroucího destilačního zbytku. Při stoupajícím obsahu kyseliny trimellitové a monometylesteru kyseliny trimellitové v extraktu je potřebná zvýšená spotřeba čerstvého katalyzátoru na bázi těžkých kovů, aby se zaručil bezchybný průběh oxidační reakce při zpětném vedení extrahovaného katalyzátoru.

Úkolem předloženého vynálezu rovněž je zpětné získání kobaltových nebo kobaltových a manganových sloučenin společně se sloučeninami niklu.

Výše uváděné nedostatky byly odstraněny vypracováním způsobu podle předloženého vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se vysokovroucí destilační zbytky extrahují přímo nebo po spálení vodou, zředěnými minerálními kyselinami, vodnými roztoky nízkomolekulárních alifatických monokarboxylových kyselin s 1 až 4 uhlíkovými atomy nebo alkoholy a vodný kyselý extrakt, obsahující kobalt v množství 0,2 až 20 g/litr, popřípadě mangan v množství 0,05 až 10 g/litr a popřípadě nikl v množství 0,05 až 10 g/litr, se zpracuje silně kyselou kationtoměničovou pryskyřicí v cyklu alkalického kovu, například v sodíkovém nebo draslíkovém cyklu, při teplotě v rozmezí 20 až 95 °C, výhodně při 70 °C, až do dosažení výměnné kapacity iontoměniče a kationtoměničové pryskyřice se potom při teplotě v rozmezí 20 až 95 °C, výhodně při 70 °C, promyje a při teplotě místnosti se regeneruje roztokem octanu sodného nebo octanu draselného.

Zbytky po spálení vysokovroucích destilačních zbytků, obsahující těžké kovy, se rozpustí v minerálních kyselinách, například v kyselině chlorovodíkové za přídavku oxidačních činidel, jako je například roztok peroxidu vodíku, které slouží k oxidaci mimo jiné iontů dvojmocného železa a nečistoty nahromaděné v roztoku, které pocházejí z materiálu zařízení a z použitého paliva, jako je například železo, chrom, vanad, molybden, měď a titan, se vysrážejí úpravou hodnoty pH roztoku na 6 nebo kromě toho například vodným louhem sodným se vysrážejí jako hydroxidy a společně s nerozpustnými podíly popela se odfiltrují.

Takto vyčištěný roztok se zpracuje přídavkem lineárních nízkomolekulárních alifatických monokarboxylových kyselin s 1 až 4 uhlíkovými atomy, například přídavkem kyseliny octové, čímž se nastaví hodnota pH na 5 nebo níže. V roztoku obsažené sodíkové ionty se odstraní zpracováním se silně kyselou kationtoměničovou pryskyřicí, silně obsazenou ionty kobaltnatými, manganatými a/nebo nikelnatými. Roztok těžkých kovů okyselený kyselinou octovou se potom zpracuje silně kyselou kationtoměničovou pryskyřicí v sodíkovém nebo v draslíkovém cyklu až do dosažení kapacity iontoměniče, potom se tento při zvýšené teplotě promyje a při teplotě místnosti se regeneruje roztokem octanu sodného nebo octanu draselného za vytěsnění kovových iontů součástí katalyzátoru a za získání vodného roztoku okyseleného kyselinou octovou, obsahujícího kovové ionty součástí katalyzátoru.

Pomocí zpracování spalných produktů vysokovroucích destilačních zbytků podle předlo-

ženého vynálezu, je možné jednoduchou cestou získat ve vodě rozpustný organický roztok katalyzátoru, prostý zbytků minerálních kyselin a znečištěnin snižujících aktivitu součástí katalyzátoru.

Získané vodné roztoky katalyzátoru obsahují octan kobaltnatý a octan manganatý s obsahem asi 5 až 70 g/l kobaltu, 1 až 35 g/l manganu a popřípadě octan nikelnatý v množství asi 1 až 35 g/l.

Tyto vodné roztoky, obsahující součásti katalyzátoru jako acetáty, se výhodně vedou přímo opět do oxidace směsi obsahující metylester p-xylenu a/nebo kyseliny p-toluylové.

Vedle iontoměniče pracujícího v cyklu alkalických kovů, výhodně sodíku nebo draslíku, se může použít pro absorpci součástí katalyzátoru iontoměniče, který pracuje ve vodíkovém cyklu.

Je výhodné regenerovat iontoměnič nasycený kovovými ionty katalyzátoru pomocí zředěných vodných roztoků octanu sodného, neboť při použití silně kyselých iontoměničů je reakční rovnováha rovnice

$$R\text{-}(Co^{2+}) + 2\ Na^{+} \longleftrightarrow R\text{-}(Na^{+})_2 + Co^{2+}$$

ve srovnání a reakční rovnováhou rovnice

$$R\text{-}(Co^{2+}) + 2H^{+} \longleftrightarrow R\text{-}(H^{+})_2 + Co^{2+}$$

ve kterých značí R stacionární iontoměničovou matrici, posunuta více na pravou stranu reakční rovnice.

Způsobem podle předloženého vynálezu je překvapivě jednoduchým způsobem možné zpracováním se silně kyselou kationtoměničovou pryskyřicí zkoncentrování obsahu katalyzátoru v extraktu na hodnotu asi dvacetkrát vyšší, než je výchozí koncentrace, bez toho, že by srovnatelně vysoké obsahy kyseliny trimellitové a monometylesteru kyseliny trimellitové rušily tvorbou komplexů výměnu kovových iontů katalyzátoru za například sodíkový ion iontoměniče.

Zahušťování extraktu odpařováním, které při zvýšeném obsahu kyseliny trimellitové a monometylesteru kyseliny trimellitové vede ke ztrátám katalyzátorového kovu vznikem vloček a sraženin, může tedy podle vynálezu odpadnout. Naopak se jednoduchým způsobem dosáhne kvantitativního oddělení kyseliny trimellitové a monometylesteru kyseliny trimellitové, jakož i ostatních průvodních organických součástí. Nehledě na poruchy, které způsobují vyšší obsahy kyseliny trimellitové a monometylesteru kyseliny trimellitové při oxidaci směsí, obsahujících p-xylen a/nebo metylester kyseliny p-toluylové, je tento výsledek obzvláště významný.

Způsob podle předloženého vynálezu se technicky ve výhodné formě provádí tak, že se kyselé vodné extrakty o teplotě asi 95 °C zchladí na teplotu místnosti a přitom vysrážené organické součásti se oddělí. Následuje opětné zahřátí na teplotu asi 70 °C, aby se vyloučilo další srážení. Při následujícím zpracování na silně kyselé iontoměničové pryskyřici v sodíkovém cyklu při teplotě asi 70 °C se v extraktu dosud přítomná množství organických součástí, obzvláště kyseliny trimellitové, monometylesteru kyseliny trimellitové, kyseliny tereftalové, monometyltereftalátu a podobných, na iontoměniči neabsorbují, nýbrž zůstávají ve vodné fázi a procházejí iontoměničem bez zábrany.

V případě, že se takto vznikající odpadní vody, obsahující převážně ionty alkalických kovů a organické sloučeniny, nemohou odvádět na biologické zpracování, nýbrž se musejí te-

pelně zpracovávat, mohou se ionty alkalických kovů zpracováním se silně kyselou kationtoměničovou pryskyřicí ve vodíkovém cyklu zachytit v iontoměniči a eluováním silnou kyselinou, výhodně kyselinou chlorovodíkovou, odvést z procesu jako vodný roztok neutrální soli, například chloridu sodného.

Při dosažení výměnné kapacity iontoměniče ionty kobaltnatými a manganatými, zpracuje se nasycený iontoměnič úplně odsolenou vodou jako promývací kapalinou, která je předehřátá na teplotu asi 70 °C. Toto zpracování slouží k odstranění organických součástí, které se absorbovaly na iontoměničové pryskyřici a které tvoří na povrchu matrice vysrážený film, což by podstatně redukovalo výměnnou kapacitu pryskyřice. Odpadající promývací voda se účelně zavádí do extrakce.

Při následující regeneraci, která se provádí při teplotě místnosti, se použijí asi dva objemy lože iontoměniče vodného roztoku octanu sodného, které byly zadrženy při předchozím regeneračním cyklu jako dokap a které se smísí s předkem následujícího regeneračního cyklu a tyto se dají na iontoměnič s navázanými ionty kobaltnatými a manganatými, jehož lože bylo nejprve naplněno zcela demineralizovanou vodou. Asi 50 % objemu lože se odtáhne jako roztok prostý kobaltnatých a manganatých iontů. Potom se zachytí asi 15 % objemu lože jako předek se slabým obsahem kobaltnatých a manganatých iontů. Jako další frakce se odebere asi 135 % objemu lože jako roztok octanu kobaltnatého a manganatého, který je v dalším označován jako koncentrát.

K bezezbytkovému vytěsnění součástí katalyzátoru z iontoměniče je třeba použít dále asi 80 % objemu lože asi 15% vodného roztoku octanu sodného, který obsahuje asi 10 až 15 g/l volné kyseliny octové, a potom následuje asi 80 % objemu lože demineralizované vody k odstranění roztoku octanu sodného s obsahem kobaltnatých a manganatých iontů z iontoměničového lože. Získané roztoky v celkovém množství asi 160 % objemu lože se odtáhnou až do poklesu koncentrace kobaltnatých a manganatých iontů, potom se roztok dále odtahuje v množství 5 až 10 % a spojí se s koncentrátem. Následující frakce v množství asi 150 až 155 % objemu lože se odtahují jako dokap, spojí se s dříve odtaženou předkovou frakcí a dále se použijí při následujícím cyklu vytěsňování.

Následující příklady slouží k bližšímu objasnění předloženého vynálezu.

Zbytek po spálení, uváděný v příkladech 3 a 4, se získá spálením vysokovroucích destilačních zbytků z výroby dimetyltereftalátu ze způsobu podle Wittena při teplotě 800 až 1 200 °C a oddělením ze spalin pomocí elektrofiltru. Přitom se spaluje 95 % hmotnostních vysokovroucích destilačních zbytků za přídavku 5 % hmotnostních těžkého topného oleje. Destilační zbytky, přiváděné ke spálení, obsahují asi 0,1 až 1,0 % hmotnostních popelotvorných součástí těžkých kovů.

Příklad 1

100 kg destilačních zbytků z destilace surového esteru, získaných v průmyslovém zařízení pro výrobu dimetyltereftalátu společnou oxidací směsí, obsahujících p-xylen a metylester kyseliny p-toluylové, v kapalné fázi za použití vzdušného kyslíku jako oxidačního prostředku, za tlaku okolo 0,8 MPa a za teploty v rozmezí 150 až 170 °C, za použití katalyzátoru ve formě roztoku octanu kobaltnatého a octanu manganatého ve vodné kyselině octové, přičemž v oxidačním produktu je stálá koncentrace asi 90 ppm kobaltu a 10 ppm manganu, následuje kontinuální esterifikace oxidačního produktu metylalkoholem při teplotě asi 250 stupňů Celsia a tlaku 2,5 MPa a kontinuální rozdělení produktu esterifikace pomocí vakuové destilace, přičemž v první destilační koloně se v hlavě odebírá frakce bohatá na metylester kyseliny p-toluylové, která se vrací zpět do oxidace, a produkt z paty této kolony se vede do následující destilační kolony, kde se v hlavě odebírá frakce bohatá na dimetyltereftalátu a v patě zůstávají vysokovroucí destilační zbytky s obsahem kobaltu 2,3 g/kg a s ob-

sahem manganu 0,2 g/kg, se extrahuje 60 l reakční vody z produkce dimetylter eftalátu s obsahem kyselin asi 3 %, přepočteno na kyselinu octovou, při teplotě asi 95 °C až do zbytkového obsahu kobaltnatých iontů 20 ppm.

Po dekantaci se získá 56 l extraktu obsahujícího kobaltnaté a manganaté ionty, přičemž obsah kobaltnatých iontů činí 3,8 g/l a obsah manganatých iontů činí 0,3 g/l. Horký extrakt se ochladí na teplotu 20 °C a vysrážené organické látky se odstraní filtrací.

Zfiltrovaný roztok se kvůli zabránění dodatečnému srážení zahřeje na teplotu 70 °C a zespodu se zavádí do trubice naplněné silně kyselou iontoměničovou pryskyřicí v sodíkovém cyklu s obchodním označením "Lewatit S 100". Objem pryskyřice je 1,1 litru. Toto zavádění se provádí až do vyčerpání kapacity iontoměniče.

Z 56 litrů vyrobeného extraktu, obsahujícího kobalt a mangan, se při teplotě 70 °C vede přes kationtoměničovou pryskyřici 19 litrů, což odpovídá celkovému obsahu kobaltnatých a manganatých iontů 78,4 g, nebo 2,66 valu kobaltnatých iontů. Potom se kationtoměnič shora promyje jedním litrem zcela demineralizované vody při teplotě 70 °C. Potom se eluování zakončí přelitím kationtové pryskyřice shora 2,2 litry 10% vodného roztoku octanu sodného, což odpovídá 1,3 valu sodíkových iontů v jednom litru roztoku, a následuje promytí sloupce jedním litrem zcela demineralizované vody při teplotě místnosti. Získá se 0,4 litru předku, 2,0 litru koncentrátu a 0,8 litru dokapu.

Vodný koncentrát obsahuje následující složky:

| | |
|---|---|
| kobaltnaté ionty | 30,1 g/l |
| manganaté ionty | 2,6 g/l |
| sodné ionty | 1,0 g/l |
| kyselina octová | 12,0 g/l |
| organické nečistoty | nezjistitelné (polarograficky) |

Aby se snížily ztráty kobaltnatých a manganatých iontů, spojí se předek a dokap s obsahem kobaltnatých, manganatých a sodných iontů a znovu se použije jako eluační roztok.

Příklad 2

V kontinuálně pracujícím extrakčním zařízení se extrahuje 300 kg/h vysokovroucích destilačních zbytků z destilace surového esteru, který byl získán stejně, jako je popsáno v příkladu 1, při teplotě 95 °C. Extrakce se provádí 150 kg/h kyselé reakční vody z produkce dimetylter eftalátu, jejíž původ a obsah kyselin je stejný jako v příkladu 1. Extrakce se provádí za míchání.

Po oddělení organické fáze získaný vodný roztok obsahuje 4,6 g/l kobaltnatých iontů a 0,4 g/l manganatých iontů. Tento vodný roztok se ochladí na teplotu asi 20 °C, přičemž se vysrážejí organické produkty, které se odfiltrují a vracejí se zpět do procesu. Vodný roztok se shromažďuje v zásobníku. Aby se zabránilo dodatečnému srážení organických látek, zahřeje se vodný roztok na teplotu 70 °C a 650 l/h tohoto roztoku se při teplotě 70 °C vede přes sloupec naplněný 180 litry silně kyselé kationtoměničové pryskyřice s obchodním označením "Lewatit S 100", která pracuje v sodíkovém cyklu. Průtok iontoměničem se po uplynutí 3 hodin zastaví.

K odstranění organických sloučenin ze sloupce se tento potom promyje 400 l horké zcela demineralizované vody. Potom se eluují ionty katalyzátoru roztokem octanu sodného s obsahem 10 až 15 g/l volné kyseliny octové, která zčásti pochází z předku a dokapu z předchozí eluce. Tento roztok obsahuje 15 % octanu sodného, přičemž eluce se provádí při teplotě míst-

nosti. Celkem se k eluci použije 515 litrů roztoku. Po eluci se sloupec iontoměniče promyje 170 litry zcela demineralizované vody.

Tímto postupem se získají čtyři frakce:

90 litrů roztoku prostého kobaltnatých a manganatých iontů,
35 litrů předku
240 litrů koncentrátu a
320 litrů dokapu

Získaný koncentrát obsahuje:

37,0 g/l kobaltnatých iontů a
3,1 g/l manganatých iontů.

Organické součásti kromě kyseliny octové nejsou polarograficky prokazatelné. Předek a dokap se spojí a znovu se použije v následujícím cyklu. Získaný koncentrát se přímo zavádí do oxidace, popsané v příkladu 1. Aktivita tohoto koncentrátu je stejná jako aktivita čerstvého katalyzátoru o stejné koncentraci octanu kobaltnatého a manganatého.

Příklad 3

50,5 g zbytků po spalování z procesu výroby dimetyltereftalátu se za míchání rozpouští ve 300 ml zředěného roztoku kyseliny chlorovodíkové (12%) a 2 ml 30% roztoku peroxidu vodíku po dobu 2 hodin při teplotě 95 °C.

Použitý vzorek obsahuje:

50,7 % hmotnostních kobaltu
5,4 % hmotnostních manganu
0,37 % hmotnostních železa
0,13 % hmotnostních niklu
100 ppm chromu
1 000 ppm molybdenu
100 ppm vanadu
100 ppm mědi a
100 ppm titanu.

Nakonec se roztok zředí zcela demineralizovanou vodou a smísí se s asi 40% roztokem hydroxidu sodného do dosažení hodnoty pH 7. Spotřebuje se 9 ml roztoku hydroxidu sodného. Reakční směs se potom po dobu jedné hodiny zahřívá na teplotu 95 °C a nakonec se přefiltruje přes skládaný filtr.

Filtrát se zředí demineralizovanou vodou na objem 8 litrů a přidáním 5 ml koncentrované kyseliny octové se pH roztoku nastaví na hodnotu 4.

Tento roztok obsahuje:

2,9 g/l kobaltu
0,2 g/l manganu
6 ppm niklu
<5 ppm železa
<5 ppm chromu, molybdenu, vanadu, mědi, titanu.

Získaný roztok se kvůli úplnému odstranění sodných iontů vede přes sloupec s 250 ml silně kyselé kationtoměničové pryskyřice, která je nasycena kobaltnatými a manganatými ionty.

Získaný roztok se dále vede přes sloupec naplněný 250 ml silně kyselé kationtoměničové pryskyřice s obchodním označením "Lewatit S 100" v sodíkovém cyklu. Na odtoku získaná odpadní voda obsahuje:

30 ppm kobaltu a
2 ppm manganu.

Přes uvedený sloupec se vede výše popsaný roztok až do počátku vyčerpání iontoměniče, kdy je v odpadní vodě obsaženo 300 ppm kobaltu. Tímto způsobem se přes sloupec přepustí 3,5 l výše popsaného roztoku.

Po vyčerpání iontoměničové pryskyřice se sloupec vymyje 250 ml demineralizované vody.

Eluce kobaltnatých a manganatých iontů se provádí následujícími roztoky:

400 ml spojených předkových a dokapových frakcí z předcházejícího pokusu
200 ml 18% vodného roztoku octanu sodného s 15 g/l volné kyseliny octové
200 ml demineralizované vody.

Při eluci se získají následující frakce:

60 ml předkové frakce
400 ml hlavní frakce chudé na sodné ionty
340 ml dokapové frakce, bohaté na sodné ionty.

Předková a dokapová frakce se spojí a použijí se k eluci při následujícím pokusu.

Hlavní frakce obsahuje následující roztoky:

30,9 g/l kobaltu
2,1 g/l manganu
75 ppm niklu
< 5 ppm chromu, molybdenu, vanadu, mědi a titanu
175 ppm sodíku.

Takto získaná hlavní frakce se může použít jako katalyzátorový roztok v procesu výroby dimetyltereftalátu.

P ř í k l a d 4

50,1 g zbytků po spálení vysokovroucích destilačních zbytků se při teplotě 95 °C a po dobu 2 hodin rozpouští ve směsi 350 ml 12% kyseliny chlorovodíkové a 2 ml 30% roztoku peroxidu vodíku.

Vsazený zbytkový popel obsahuje následující množství jednotlivých součástí:

| | | |
|---|---|---|
| 40,6 % kobaltu | 2 970 ppm železa | < 100 ppm vanadu |
| 4,3 % manganu | < 100 ppm chromu | 80 ppm mědi |
| 19,8 % niklu | 800 ppm molybdenu | < 100 ppm titanu |
| | | 1 280 ppm sodíku. |

Hodnota pH této směsi se pomocí 7 ml asi 40% vodného roztoku hydroxidu sodného nastaví na 6,2. Po jedné hodině se roztok, ohřátý na teplotu 95 °C, zfiltruje přes skládaný filtr. Filtrát se zředí demineralizovanou vodou na celkový objem 10 litrů a hodnota jeho pH se přídavkem 10 ml koncentrované kyseliny octové nastaví na 3,9. Tento roztok obsahuje následující množství jednotlivých součástí:

1,84 g/l kobaltu
0,16 g/l manganu
0,87 g/l niklu
<5 ppm železa
<5 ppm chromu
<5 ppm molybdenu
<5 ppm vanadu
<5 ppm mědi
<5 ppm titanu.

Získaný roztok se kvůli odstranění podstatné části sodných iontů vede přes sloupec 250 ml silně kyselé kationtoměničové pryskyřice, nasycené kobaltnatými, manganatými a nikelnatými ionty.

Tento roztok se nyní vede přes sloupec, naplněný 250 ml silně kyselé kationtoměničové pryskyřice "Lewatit S 100" v sodíkovém cyklu. Odpadní voda na odtoku obsahuje:

25 ppm kobaltu
2 ppm manganu
10 ppm niklu.

K nasycení iontoměniče až k počátku jeho vyčerpání se spotřebuje 4,7 litru uvedeného roztoku.

Po vyčerpání iontoměniče se tento promyje 250 ml demineralizované vody.

K eluci kobaltnatých, manganatých a nikelnatých iontů se použijí následující roztoky:

390 ml spojených předkových a dokapových frakcí z předchozího pokusu
200 ml 18% roztoku octanu sodného, který obsahuje 15 g/l volné kyseliny octové
210 ml demineralizované vody.

Při eluci se získají následující roztoky:

80 ml předkové frakce
400 ml hlavní frakce, chudé na sodné ionty
320 ml dokapové frakce, bohaté na sodné ionty.

Hlavní frakce obsahuje následující složky:

21,5 g/l kobaltu
1,9 g/l manganu
10,2 g/l niklu
<5 ppm železa
<5 ppm chromu
<5 ppm molybdenu
<5 ppm vanadu
<5 ppm mědi
<5 ppm titanu
240 ppm sodíku.

# PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zpětného získávání oxidačních katalyzátorů na bázi těžkých kovů při výrobě dimetyltereftalátu podle Wittena, vycházející z vysokovroucích destilačních zbytků, obsahujících katalyticky účinné kovové sloučeniny, přičemž tyto destilační zbytky pocházejí z oxidace směsí, obsahujících p-xylen a/nebo metylester kyseliny p-toluylové, za přítomnosti rozpuštěného katalyzátoru na bázi těžkých kovů, načež následuje esterifikace vzniklého oxidačního produktu metylalkoholem a destilativní rozdělení produktu esterifikace na frakci bohatou na metylester kyseliny p-toluylové, na frakci bohatou na dimetyltereftalát a na vysokovroucí destilační zbytky, vyznačený tím, že se vysokovroucí destilační zbytky extrahují přímo nebo po spálení vodou, zředěnými minerálními kyselinami, vodnými roztoky nízkomolekulárních alifatických monokarboxylových kyselin s 1 až 4 uhlíkovými atomy nebo alkoholy a vodný kyselý extrakt, obsahující kobalt v množství 0,2 až 20 g/litr, popřípadě mangan v množství 0,05 až 10 g/litr a popřípadě nikl v množství 0,05 až 10 g/litr, se zpracuje silně kyselou kationtoměničovou pryskyřicí v cyklu alkalického kovu, například v sodíkovém nebo draslíkovém cyklu, při teplotě v rozmezí 20 až 95 °C, výhodně při 70 °C až do dosažení výměnné kapacity iontoměniče a kationtoměničová pryskyřice se potom při teplotě v rozmezí 20 až 95 °C, výhodně při 70 °C, promyje a při teplotě místnosti se regeneruje roztokem octanu sodného nebo octanu draselného.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se vysokovroucí destilační zbytky extrahují vodou, vodnými roztoky nízkomolekulárních alifatických monokarboxylových kyselin s 1 až 4 uhlíkovými atomy nebo alkoholy a vodný kyselý extrakt, obsahující kobalt v množství 0,2 až 20 g/litr, popřípadě mangan v množství 0,05 až 10 g/litr a popřípadě nikl v množství 0,05 až 10 g/litr, se zpracuje silně kyselou kationtoměničovou pryskyřicí v cyklu alkalického kovu, například v sodíkovém nebo draslíkovém cyklu, při teplotě v rozmezí 20 až 95 °C, výhodně 70 °C, až do dosažení výměnné kapacity iontoměniče a kationtoměničová pryskyřice se potom při teplotě v rozmezí 20 až 95 °C, výhodně při 70 °C, promyje a při teplotě místnosti se regeneruje roztokem octanu sodného nebo draselného.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se popel po spálení vysokovroucích destilačních zbytků extrahuje pomocí vodných roztoků minerálních kyselin za přídavku oxidačních činidel při teplotě 95 °C, načež se zředí vodou, přídavkem alkálií se zvýší hodnota pH, vysrážené hydroxidy železa a chromu a nerozpustné součásti popela se odfiltrují, filtrát se zředí vodou a okyselí se lineární nízkomolekulární alifatickou monokarboxylovou kyselinou s 1 až 4 uhlíkovými atomy a získaný extrakt, obsahující kobalt v množství 0,2 až 20 g na litr, popřípadě mangan v množství 0,05 až 10 g/litr a popřípadě nikl v množství 0,05 až 10 g/litr, se zpracuje silně kyselou kationtoměničovou pryskyřicí v cyklu alkalického kovu, například v sodíkovém nebo draslíkovém cyklu, při teplotě v rozmezí 20 až 95 °C, výhodně při 70 °C, až do dosažení výměnné kapacity iontoměniče a kationtoměničová pryskyřice se potom při teplotě v rozmezí 20 až 95 °C, výhodně při 70 °C promyje a při teplotě místnosti se regeneruje roztokem octanu sodného nebo draselného.