



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

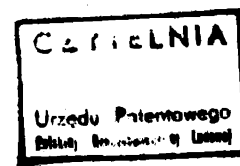
Zgłoszono: 05.12.79 (P. 220191)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.06.81

Opis patentowy opublikowano: 5.04.1984

Int. Cl.⁸
C07C 67/39



Twórcy wynalazku: Manfred Stajszczyk, Zofia Pokorska, Renata Fiszer, Maria Dusza, Andrzej Andrysiak, Ingacy Lachman, Stanisław Młynarczyk, Jerzy Orliński, Jerzy Wiśniewski

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Bla-chownia”, Kędzierzyn-Koźle; Biuro Projektów i Realizacji Inwestycji Przemysłu Syntezy Chemicznej, Gliwice (Polska)

Sposób odzyskiwania i zawrotu katalizatora stosowanego w procesie wytwarzania dwumetylotereftalanu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania i zawrotu katalizatora stosowanego w procesie wytwarzania dwumetylotereftalanu metodą utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu lub jego frakcji oraz estyfikacji uzyskanych kwasów karboksylowych metanolem.

Znany z polskich opisów patentowych nr 70 344 i nr 94 790 sposób odzyskiwania i zawrotu katalizatora polega na ekstrakcji związków metali katalizatora z pozostałości podestylacyjnej surowych estrów rozcieńczonymi wodnymi roztworami kwasów alifatycznych oraz na zachowawczym zateżeniu otrzymanych roztworów wodnych i dozowaniu ich w podwyższonej temperaturze do procesu utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu lub jego frakcji.

Wadą tego sposobu jest konieczność odparowywania znacznej ilości wody odpowiadającej masowo około jedno- do trzykrotnej ilości pozostałości poddanej ekstrakcji, w zależności od wielkości stosunku roztworu wodnego kwasów do pozostałości.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu odzyskiwania katalizatora stosowanego w procesie utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu, na drodze ekstrakcji soli metali katalizatora z pozostałości po destylacji surowych estrów przy pomocy wód pochodzących z macierzystej reakcji utleniania i charakteryzującego się zwiększonym stężeniem jonów metali katalizatora w ekstrakcie,

2

co umożliwia otrzymanie właściwego stężenia katalizatora po zateżeniu przy mniejszym odparowaniu wody.

Istota wynalazku polega na wielostopniowej ekstrakcji w temp. 80—120°C związków metali katalizatora z pozostałości po destylacji surowych estrów kwaśnymi wodami z macierzystej reakcji utleniania przy stosunku fazy organicznej do fazy wodnej jak 1:1 do 1:3 polegającej na tym, że ekstrakt pochodzący z początkowego etapu ekstrakcji zwraca się ponownie do tego etapu ekstrakcji w ilości 1/3 do 2/3 a końcowy etap ekstrakcji prowadzi się przy użyciu świeżych wód z macierzystej reakcji utleniania, stosując łagodne mieszanie i ogrzewanie zewnętrzne tak, aby elementy ogrzewanych aparatów stykające się z mieszaniną ekstrakcyjną oraz z mieszaniną poddawaną separacji miały temperaturę nie niższą, od 90°C.

W badaniach stwierdzono, że wysoki stopień wydzielania jonów metali katalizatora z pozostałości po destylacji surowych estrów utrzymuje się nadal, jeżeli do procesu ekstrakcji zastosuje się rozcieńczony kwaśny roztwór soli tych metali zawierający 0,05—1,5% wagowych katalizatora w przeliczeniu na czysty metal. Całkowite przejście jonów metali katalizatora do fazy wodnej jest jednak w takim prostym przypadku niemożliwe, ponieważ po rozdzieleniu faz w warstwie organicznej pozostaje do 10% wagowych warstwy wodnej zawierającej jony metali katalizatora.

Stwierdzono, że prawie całkowite wydzielenie katalizatora z pozostałości po destylacji surowych estrów można natomiast uzyskać w procesie ekstrakcji wielostopniowej mieszając w początkowej fazie pozostałość z częścią ekstraktu z tego procesu i stosując w końcowej fazie świeże wody poreakcyjne z procesu utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu, zachowując w głównej fazie ekstrakcji, z zastosowaniem zawrotu ekstraktu, korzystny dla tego procesu stosunek faz nie mniejszy niż 1:1.

W końcowej fazie ekstrakcji, w celu uniknięcia powstawania trudnych do rozdzielenia emulsji, należy stosować łagodne mieszanie i ogrzewać strefę separacji tak aby żaden z elementów aparatury nie miał temperatury niższej niż 90°C. Można w ten sposób obniżyć sumaryczny stosunek użytej fazy wodnej do fazy organicznej nawet do wielkości 0,3:1.

Sposobem według wynalazku pozostałość po destylacji surowych estrów zawierającą 3—25% wagowych dwumetylotereftalanu, 0,01—3% p-toluilanu metylu, 0,2—6% monometyloestru kwasu tereftalowego, 70—95% związków organicznych, wyżej i niżej wrzących od dwumetylotereftalanu oraz 0,1—0,5% wagowych jonów metali używanych jako katalizatory w procesie utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu poddaje się w temperaturze 80—120°C ekstrakcji przeciwprądowej w wielostopniowym ekstraktorze dyskowym z dolną i górną komorą odstawania zasilanym od dołu wodami z macierzystej reakcji utleniania i z doprowadzeniem na 1/3 wysokości roboczej aparatu od 1/3 do 2/3 ilości ekstraktu odbieranego z góry ekstraktora tak, aby stosunek ilości pozostałości podestylacyjnej do sumy wód poreakcyjnych i zawracanego ekstrahenta był mniejszy od 1:1.

Proces ekstrakcji może być również prowadzony w kaskadzie dwóch lub więcej ekstraktorów zbiornikowych z międzystopniowym rozdziałem faz i wtedy pierwszy stopień jest zasilany świeżą pozostałością podestylacyjną oraz 1/3 do 2/3 ilości ekstraktu z tego stopnia a drugi stopień ekstrakcji jest zasilany fazą organiczną z pierwszego stopnia i wodami z macierzystej reakcji utleniania.

Zatężenie tak otrzymanego rozcieńczonego roztworu soli metali katalizatora prowadzi się w warunkach zachowawczych, po czym roztwór zawraca się do procesu utleniania w temperaturze 30—70°C.

Zaletą opisanego sposobu odzyskiwania katalizatora procesu utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu jest dwu- do trzykrotne zmniejszenie ilości wody odparowywanej w czasie zatężenia, co radykalnie poprawia wskaźniki energetyczne całego procesu regeneracji katalizatora i pozwala zmniejszyć aparaturę wyparną.

Zaleta ta jest szczególnie korzystna i pożądana w procesach otrzymywania dwumetylotereftalanu przez utlenianie p-ksylenu i p-toluilanu metylu oraz estryfikację uzyskanych kwasów metanolem, w których w fazie destylacji surowych estrów odbiera się zwiększone ilości pozostałości poddawanej po wydzieleniu katalizatora uzupełniającej

estryfikacji w celu otrzymania dodatkowej ilości dwumetylotereftalanu i p-toluilanu metylu.

Przykład I. Do wielostopniowego ekstraktora z wirującymi dyskami o prędkości obrotowej 2,5 S⁻¹ ze strefą roboczą o pojemności 30 dm³ posiadającego komorę odstawania górną i dolną oraz ogrzewanego płaszczowo parą wodną wprowadza się w sposób ciągły pompą do górnej części ekstraktora poniżej komory odstawania 40 dm³/h pozostałości po destylacji surowych estrów o temperaturze 95°C zawierającą 7% wagowych dwumetylotereftalanu, 0,2% p-toluilanu metylu, 1% p-formylobenzoesanu metylu, 2% monometylotereftalanu i wyżej wrzące związki organiczne oraz 0,3% jonów kobaltu, 0,02% jonów manganu i 0,005% niklu.

Do dolnej części ekstraktora powyżej komory odstawania wprowadza się w sposób ciągły pompą 20 dm³/h wód poreakcyjnych z procesu utleniania o temperaturze 90°C zawierających 3,7% kwasu octowego, 1,1% kwasu mrówkowego i 0,1% kwasu propionowego oraz śladowe ilości aldehydów alifatycznych. Na 1/3 wysokości roboczej ekstraktora wprowadza się w sposób ciągły pompą 22 dm³/h ekstraktu odebranego z górnej komory odstawania o temperaturze 90°C. Z dolnej komory odstawania odpływa pozostałość o temperaturze 90°C zawierająca około 8% wagowych wody i praktycznie pozbawiona związków metali katalizatora. Z górnej komory odstawania odpływa około 40 dm³/h ekstraktu zawierającego około 0,63% wagowych kobaltu, 0,04% manganu i 0,01% niklu z czego 22 dm³/h zawraca się na 1/3 wysokości ekstraktora, a resztę zateża się do stężenia około 3,1% kobaltu, 0,21% manganu i 0,05% niklu i zawraca do procesu utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu.

W tym samym procesie ekstrakcji prowadzonym przy wyłączonym ogrzewaniu płaszczowym ekstraktora z dolnej komory odstawania wypływała nie rozwarstwiająca się przez kilka godzin emulsja o temperaturze 70°C zawierająca około 22% wody oraz 0,02—0,03% kobaltu i 0,01% manganu.

Przykład II. Do zestawu ekstrakcyjnego złożonego z dwóch ekstraktorów zbiornikowych o pojemności roboczej 12 dm³ zaopatrzonych w mieszadła łapowe ze zmienną liczbą obrotów i płaszczem grzewczym oraz z dwóch rozdzielaczy o pojemności roboczej 8 dcm³ ogrzewanych płaszczowo wprowadza się w sposób ciągły pompą do pierwszego ekstraktora 16 dm³ pozostałości po destylacji surowych estrów o takiej samej charakterystyce jak w przykładzie I oraz całą ilość fazy wodnej z drugiego rozdzielacza o temperaturze 95°C i 15 dm³/h fazy wodnej (ekstraktu) z pierwszego rozdzielacza o temperaturze 95°C.

Zawodniona pozostałość z pierwszego rozdzielacza spływa w sposób ciągły do drugiego ekstraktora, do którego doprowadzana jest również woda poreakcyjna z procesu utleniania w ilości 10 dm³/h o temperaturze 90°C. Z drugiego rozdzielacza odpływa zawodniona pozostałość o temperaturze 95°C zawierająca około 6% wody i śladowe ilości jonów metali katalizatora.

Z pierwszego rozdzielacza odpływa około 24 dm³/h ekstraktu zawierającego 0,53% wagowych kobaltu, 0,035% manganu i 0,009% niklu z czego 15 dm³/h zawraca się do pierwszego ekstraktora, a resztę zateża się do stężenia 5,6% kobaltu, 0,38% manganu i 0,09% niklu i zawraca do procesu utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu.

W tym samym procesie ekstrakcji prowadzonym przy zwiększonych obrotach mieszadeł do 1,5 s⁻¹ i wyłączonych ogrzewaniach rozdzielaczy z drugiego ekstraktora wypływała trudno rozwarstwiająca się emulsja, a pozostałość odpływająca z drugiego rozdzielacza zawierała około 30% wody oraz od 0,02 do 0,03% kobaltu i 0,001% manganu i ślady niklu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób odzyskiwania i zawrotu katalizatora stosowanego w procesie wytwarzania dwumetylote-

reftalanu przez utlenianie p-ksylenu i czystego p-toluilanu metylu lub jego frakcji i estryfikację uzyskanych w procesie utleniania kwasów, polegający na wielostopniowej ekstrakcji soli metali katalizatora z pozostałości po destylacji surowych estrów kwaśnymi wodami z macierzystej reakcji utleniania, przy stosunku fazy organicznej do fazy wodnej jak 1:1 do 1:3, w temperaturze 80—120°C, ⁵ **znamienny tym, że ekstrakt pochodzący z początkowego etapu ekstrakcji zawraca się ponownie do tego etapu ekstrakcji w ilości 1/3 do 2/3, a końcowy etap ekstrakcji prowadzi się przy** ¹⁰ **użyciu świeżych wód z macierzystej reakcji utleniania, stosując łagodne mieszanie i ogrzewanie** ¹⁵ **zewewnętrzne tak, aby elementy ogrzewanych aparatów stykające się z mieszaniną ekstrakcyjną oraz z mieszaniną poddawaną separacji miały temperaturę nie niższą od 90°C.**