



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

222750
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
B 01 J 23/90
C 07 C 69/82

(22) Přihlášeno 03 06 81

(21) (PV 4092-81)

(40) Zveřejněno 30 11 82

(45) Vydáno 15 03 86

(75)

Autor vynálezu

SEITL JAROMÍR ing., SÁDLO LUBOŠ ing., PILNÝ MIROSLAV,
PARDUBICE

(54) Způsob regenerace směsného oxidačního katalyzátoru

1

2

Vynález se týká způsobu regenerace oxidačního katalyzátoru s obsahem kobaltu, manganu a olova pro oxidaci směsi p-xylenu a cirkulujícího methyl-p-toluylátu při výrobě dimethyltereftalátu.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že se destilační zbytky po vakuové destilaci produktu esterifikace, které obsahují oxidační katalyzátor, podrobí extrakci vodným roztokem kyseliny sírové, mravenčí, octové nebo propionové a ze získaného extraktu se oddělí kovové složky směsného oxidačního katalyzátoru jako uhličitany. Získaná pasta nebo suchý produkt se rozpustí ve směsi methyl-p-toluylátu a kyseliny toluylové o číslu kyselosti nejméně 30 mg hydroxidu draselného/g.

Vynález se týká způsobu regenerace oxidačního katalyzátoru, obsahujícího kobalt, mangan a olovo v množství 0,07 až 40 hmotnostních dílů manganu a 0,07 až 10 hmotnostních dílů olova na 100 hmotnostních dílů kobaltu, pro oxidaci směsi p-xyleny a cirkulujícího methyl-p-toluylátu při výrobě dimethyltereftalátu, spočívající v esterifikaci oxidací vzniklých kyselin methanolem a následném oddělení a čištění vzniklého dimethyltereftalátu.

Při výrobě dimethyltereftalátu oxidací směsi p-xyleny a cirkulujícího methyl-p-toluylátu se používají jako oxidační katalyzátor soli kobaltu, případně ve směsi s manganem a dalšími kovy, jako chrom, nikl, olovo, železo, hořčík a měď. Hlavní složkou je však vždy kobalt. Katalyzátor odchází z výrobního procesu v pryskyřičnatém zbytku z destilace produktu esterifikace za sníženého tlaku, který byl v minulosti odstraňován z výrobního procesu bez dalšího zpracování.

Poněvadž kobalt je celosvětově úzkoprofilovou surovinou, jejíž cena neustále vzrůstá, byla vypracována řada postupů na jeho získání. Spočívají v podstatě v extrakci kobaltu zředěnými kyselinami. Popsané postupy se liší druhem použité kyseliny k extrakci a způsobem dalšího zpracování extraktu.

Byla popsána extrakce směsných katalyzátorů, obsahujících kobalt a mangan (DOS 2 327 773 a DOS 2 427 875) a kobalt, mangan a nikl a kovy 6. a 7. skupiny periodické soustavy (DOS 2 531 106).

Zužitkování získaného extraktu pro přípravu znovu použitého katalyzátoru není bez problémů. Extrahovaný destilační zbytek obsahuje několik desetin hmot. % kobaltu a extrakci lze získat pouze velmi zředěný roztok. Jeho zahuštění na použitelnou koncentraci odpařením vody, případně zředěných kyselin, je energeticky náročné. Mimoto mají organické soli kobaltu tendenci při tepelné expozici přecházet na neaktivní formu, která není rozpustná v zásadě na oxidaci a tím, je neúčinná. Odpařování je proto nutno provádět na speciálním zařízení, kde je velmi krátká doba expozice a teplota nepřesahuje 120 °C (DOS 2 531 106).

Srážení kobaltu na formu použitelnou jako aktivní katalyzátor je možno provést přes mastné kyseliny C₆-10 způsobem známým z technologie kolem r. 1960. Postup je však technicky těžkopádný a vyžaduje speciální surovinu. Oddělení kobaltu z kyselého extraktu ve formě jiných nerozpustných solí kobaltu bylo při doposud známých postupech vždy komplikováno přítomností cizích iontů, zejména alkálií, které jsou v katalyzátoru nežádoucí a vzhledem k jemnosti sraženiny nerozpustné kobaltnaté soli se velice obtížně vypírají. Dále je pak nutno sraženinu převést na formu rozpustnou v zásadě do oxidace. Vzhledem k uvedeným obtížím při regeneraci kobaltu se často volí e-

lektrolytické přepracování, které spočívá v rozpouštění získané sraženiny a elektrolytickém získání kovového kobaltu, který se pak dále zpracuje na kobaltnatou sůl, rozpustnou v zásadě do oxidace. Tento postup je značně nákladný a technologicky náročný.

Nyní bylo zjištěno, že směsný oxidační katalyzátor pro oxidaci směsi p-xyleny a cirkulujícího methyl-p-toluylátu při výrobě dimethyltereftalátu, který obsahuje kobalt, mangan a olovo v množství 0,07 až 40 hmotnostních dílů manganu a 0,07 hmotnostních dílů olova na 100 hmotnostních dílů kobaltu, lze úspěšně regenerovat způsobem, který je předmětem vynálezu, a jehož podstata spočívá v tom, že se destilační zbytky, rezultující po destilaci produktu esterifikace za sníženého tlaku, které obsahují oxidační katalyzátor, nejprve podrobí extrakci vodným roztokem kyseliny sírové, mravenčí, octové nebo propionové, případně jejich směsí, o celkové koncentraci 0,5 až 15 hmotnostních %, výhodně kyselinou reakční vodou, vznikající při oxidaci směsi p-xyleny a methyl-p-toluylátu v prvním stupni výroby, která obsahuje 2,5 až 5 % hmotnostních kyseliny octové, 0,3 až 3 % hmotnostní kyseliny mravenčí a 0,1 až 0,5 % hmotnostních kyseliny propionové, načež se ze získaného extraktu oddělí všechny kovové složky směsného oxidačního katalyzátoru jako příslušné uhličitany srážením sodou, výhodně uváděním kyselého extraktu do vodného roztoku sody o teplotě 80 až 100 °C, promytím a případně vysušením a získaná pasta nebo suchý produkt se rozpustí ve směsi methyl-p-toluylátu a kyseliny toluyllové o čísle kyselosti 30 až 300 mg KOH/g.

Při extrakci přecházejí všechny kovy směsného oxidačního katalyzátoru do roztoku ve stejném poměru, v jakém byly v původním katalyzátoru. Tuto podmínku splňuje i extrakce zředěnou kyselinou sírovou, kdy přechází do roztoku i přítomné olovo ve formě síranu, vzhledem k velice nízké koncentraci, která se pohybuje v hodnotách cca až 1000 × nižších, než-li je koncentrace kobaltu, kterého bývá v extraktu okolo 0,5 % hmotnostních.

Získaný extrakt se pak sráží za horka sodou, čímž vzniká nerozpustná sraženina uhličitánů všech kovových složek směsného oxidačního katalyzátoru při zachování jejich vzájemného hmotnostního poměru. Srážení se provede výhodně tak, že se do předloženého roztoku sody o teplotě 80 až 100 stupňů Celsia připouští kyselý extrakt. Tímto postupem se vytvoří sraženina v poměrně dobře filtrovatelné formě, která umožňuje dobré odstranění přítomných sodíkových iontů praním. Rozdíl, oproti běžně používanému postupu, při kterém se přidává soda k extraktu, je jasně patrný. Při použití stejného množství promývacích vod bylo v osušené sraženině nalezeno u běžného postupu

0,82 % hmot. sodíku, kdežto u postupu obráceného 0,09 % hmot. sodíku. Bylo zjištěno, že sodík v této koncentraci již není na závadu průběhu oxidace.

Získaná sraženina uhličitánů, i když obsahuje jen kovové ionty v katalyzátoru žádoucí, není přímo jako katalyzátor použitelná, protože je neaktivní vzhledem k své nerozpustnosti v násadě do oxidace. Převedení na aktivní formu rozpuštěním ve směsi methyl-p-toluylátu a kyseliny toluylové o číslu kyselosti nejméně 30 mg KOH/g je možno provádět dvojím způsobem. Jednak je možno sraženinu uhličitánů kovů směsného oxidačního katalyzátoru, usušenou nebo ve formě pasty, rozpustit přímo ve frakci methyl-p-toluylátu, obsahující kyselinu toluylovou v množství odpovídajícím číslu kyselosti nejméně 30 mg KOH/g. Tato směs se získává při výrobě dimethyltereftalátu jako patní produkt z kolony, na které se z plynných látek, odcházejících z kontinuální protiproudne esterifikace, odděluje methanol od méně těkavých organických látek. Obsahuje hlavně methyl-p-toluylát a kyselinu toluylovou a její číslo kyselosti se pohybuje mezi 30 a 60 mg KOH/g. Rozpuštění uhličitánů probíhá hladce a získaný roztok se dávákuje s násadou do oxidace, která naskakuje a probíhá stejným způsobem jako při použití směsného oxidačního katalyzátoru, připraveného z čistých složek.

Regenerace směsného oxidačního katalyzátoru podle vynálezu neprobíhá ve fázi extrakce kvantitativně, výtěžek je maximálně 90 %, obvykle 75 až 80 %. Proto je nutno ztráty na katalyzátoru krýt doplněním novým katalyzátorem. Na tom je založen druhý způsob rozpuštění získané pasty nebo suchého produktu karbonátů kovů směsného oxidačního katalyzátoru. Přesto, že karbonáty jsou v násadě do oxidace nerozpustné, nadávkují se přímo spolu s čerstvým katalyzátorem, připraveným z rozpustných složek, do oxidátoru v poměru, aby byly kryty ztráty při regeneraci. Oxidace vzhledem k přítomnosti 10 až 25 % hmot. čerstvého katalyzátoru naskočí obvyklým způsobem a po dosažení čísla kyselosti 30 mg KOH/g se postupně rozpustí i regenerovaný katalyzátor a oxidace proběhne až do konce obvyklým způsobem jako při použití čerstvého katalyzátoru.

Způsob podle vynálezu umožňuje regeneraci 75 až 90 % směsného oxidačního katalyzátoru jednoduchým a technologicky nenáročným způsobem při zachování jeho plné katalytické aktivity.

Vzhledem k nedostatku a vysoké ceně jeho hlavní složky, kobaltu, znamená způsob regenerace směsného oxidačního katalyzátoru podle vynálezu velký ekonomický přínos.

Pro bližší objasnění podstaty vynálezu jsou dále uvedeny příklady provedení.

Příklad 1

Do nerezového oxidátoru objemu 20 m³ se nasadí 4000 kg p-xylynu a 8000 kg vratného methyl-p-toluylátu. Jako katalyzátor se přidá přímo do oxidátoru 5 kg octanu kobaltnatého, 40 g octanu manganatého a 4 g octanu olovnatého. Po 30 min. od zatopení při dosažení teploty 140 °C oxidace naskočí a za 10 hodin se při dávkování 1000 Nm³ vzduchu, tlaku 0,7 MPa a teplotě postupně se zvyšující na 165 °C dosáhne čísla kyselosti 275 mg KOH/g.

Získaná směs kyselin se esterifikuje pod tlakem methanolem na číslo kyselosti 5 mg KOH/g a dále se podrobí destilaci za tlaku 6,65 kPa a teplotě 230 °C, při které jako destilační zbytek zůstanou pryskyřice s obsahem 0,4 % hmot. kobaltu a příslušné množství manganu a olova.

250 kg pryskyřice se extrahuje při 90 °C stejným množstvím 1% kyseliny sírové v 1 m³ nerezovém míchaném kotlíku. Po 1 hodině míchání se směs nechá 1 hodinu separovat. Spodní vrstva pryskyřic se odpustí ke spálení, horní vodná vrstva, obsahující 4 g/l Co a odpovídající malá množství Mn a Pb, se spustí za míchání do cca 5% roztoku sody, vyhřátého na teplotu 90 °C. Množství sody stechiometricky odpovídá cca 5% nadbytku. Po spuštění všeho extraktu musí být reakční směs alkalická, aby nedocházelo ke ztrátám. Vzniklá sraženina se oddělí filtrací na nuči a postupně promyje 500 litry horké vody. Po usušení se získají 2 kg produktu, který obsahuje 47,4 % hmot. Co, 0,36 % hmot. Mn a 0,08 % hmot. Pb; obsah Na je 0,09 % hmot.

Příklad 2

Do oxidace popsané v příkladu 1 se vnese 2 kg regenerovaného katalyzátoru, obsahujícího 47,4 % hmot. Co, 0,36 % hmot. Mn a 0,08 % hmot. Pb, a k němu se přidá 1 kg čerstvého octanu kobaltnatého s přídatkem 8 g octanu manganatého a 0,8 octanu olovnatého. Za stejných podmínek se dosáhne po 10 hodinách čísla kyselosti 275 mg KOH/g.

Dále se provede extrakce destilačního zbytku a vysrážení kovových složek směsného oxidačního katalyzátoru jako v příkladu 1. Získá se 2 kg regenerovaného směsného oxidačního katalyzátoru o složení jako v příkladu 1.

Příklad 3

Do oxidace, popsané v příkladu 1, se použije jako katalyzátor 2,5 kg regenerovaných uhličitánů kobaltu, manganu a olova, které se rozpustí v 1 m³ produktu z paty kolony, na které se dělí methanol odcházející z esterifikace od esterů. Takto rozpuštěný katalyzátor se přičerpá k násadě do oxidace, která naskočí a proběhne stejně jako v příkladu 1.

Příklad 4

Při postupu popsaném v příkladu 1 se použije pro extrakci kovových složek směsného oxidačního katalyzátoru ze zbytku po destilaci za sníženého tlaku produktu esterifikace místo 1% kyseliny sírové kyselé re-

akční vody z oxidace, která obsahuje 3,8 % hmot. kyseliny octové, 1,4 % hmot. kyseliny mravenčí a 0,12 % hmot. kyseliny propionové, ve stejném množství a za stejných podmínek. Další postup a dosažené výsledky jsou stejné jako v příkladu 1.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob regenerace směsného oxidačního katalyzátoru, obsahujícího kobalt, mangan a olovo v množství 0,07 až 40 hmotnostních dílů manganu a 0,07 až 5 hmotnostních dílů olova na 100 hmotnostních dílů kobaltu, pro oxidaci směsi p-xyleny a cirkulujícího methyl-p-toluylátu při výrobě dimethyltereftalátu, spočívající v esterifikaci oxidací vzniklých kyselin methanolem a následném oddělení a čištění vzniklého dimethyltereftalátu, vyznačující se tím, že se destilační zbytky, rezultující po destilaci produktu esterifikace za sníženého tlaku, které obsahují oxidační katalyzátor, nejprve podrobí extrakci vodným roztokem kyseliny sírové, mravenčí, octové nebo propionové, případně jejich směsí, o celkové koncentraci 0,5 až 15

procent hmotnostních, výhodně kyselou reakční vodou, vznikající při oxidaci směsi p-xyleny a methyl-p-toluylátu v prvním stupni výroby, která obsahuje 2,5 až 5 % hmotnostních kyseliny octové, 0,3 až 3 % hmotnostní kyseliny mravenčí a 0,1 až 0,5 % hmotnostních kyseliny propionové, načež se ze získaného extraktu oddělí všechny kovové složky směsného oxidačního katalyzátoru jako příslušné uhličitany srážením sodou, výhodně uváděním kyselého extraktu do vodného roztoku sody o teplotě 80 až 100 °C, promytím a případně vysušením a získaná pasta nebo suchý produkt se rozpustí ve směsi methyl-p-toluylátu a kyseliny toluylové o čísle kyselosti 30 až 300 mg KOH/g.