



ŘÁD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

223838
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 67/05
C 07 C 69/773

- (22) Přihlášeno 18 12 80
(21) (PV 9027-80)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 27 12 79
(P-220846) Polská lidová republika
(40) Zveřejněno 31 12 82
(45) Vydáno 15 04 86

(72)
Autor vynálezu

FISZER RENATA, POKORSKA ZOFIA, KOTOWSKI WŁODZIMIERZ,
WITKOŚ JERZY, STAJSZCZYK MANFRED, KEDZIERZYN-KOŹLE,
LACHMAN IGNACY, MLYNARCZYK STANISŁAW, GLIWICE,
ORLIŃSKI JERZY, KEDZIERZYN-KOŹLE, ŻUKOWSKI JACEK, GLIWICE
(PLR)

(73)
Majitel patentu

INSTYTUT CIEZKIEJ SYNTEZY ORGANICZNEJ „BLACHOWNIA“
KEDZIERZYN-KOŹLE,
BIURO PROJEKTÓW I REALIZACJI INWESTYCJI PRZEMYSŁU SYNTEZY
CHEMICZNEJ „PROSYNCHEM“, GLIWICE (PLR)

(54) Způsob oxidace p-xyleny a methyl-p-toluylátu

1

2

Způsob oxidace p-xyleny a methyl-p-toluylátu na kyselinu p-toluylovou, kyselinu tereftalovou a její monomethylester se podle vynálezu provádí v přítomnosti katalytického systému, který má vyšší selektivitu než dosud existující systémy. Při oxidaci se používá aktivovaného katalytického systému, který je tvořen směsí organických solí kobaltu, manganu, niklu a chromu, sestávající z 0,001 až 0,1 % hmot. kobaltu, 0,0001 až 0,05 % hmot. manganu, 0,00002 až 0,001 % hmot. niklu a 0,0001 až 0,05 % hmot. chromu. Poměr příslušných kovů přítomných v katalytickém systému je takový, že na 100 dílů hmot. kobaltu je přítomno 1 až 20 dílů hmot. manganu, 0,1 až 10 dílů hmot. niklu a 0,5 až 20 dílů hmot. chromu.

Vynález se týká způsobu oxidace p-xyleny a methyl-p-toluylátu na kyselinu p-toluylovou, kyselinu tereftalovou a její monomethylester v přítomnosti katalytického systému, který má vyšší selektivitu než dosud existující systémy.

Známe způsoby oxidace p-xyleny a methyl-p-toluylátu jsou popisovány v NSR patentových spisech č. 1 041 945 a č. 2 010 137 a polském patentu č. 87 505, podle nichž se používá jako katalyzátorů soli těžkých kovů ze skupiny kobaltu, manganu, niklu a mědi. Použití binárních a ternárních sloučenin na bázi těchto kovů jako katalyzátorů umožnilo dosažení vyšší selektivity procesu ve srovnání s postupem používajícím katalyzátoru, který obsahuje pouze organické soli kobaltu.

V patentové literatuře jsou až dosud uváděny rozmanité aplikace těchto katalytických komponent.

Katalytické systémy vyzkoušené v průmyslové výrobě, zahrnující kombinace kobalt — mangan, kobalt — mangan — nikl, kobalt — mangan — měď a mangan — nikl, vykazují vyšší selektivitu než katalyzátory obsahující pouze sloučeninu kobaltu.

Bylo zjištěno, že selektivita každého katalytického systému závisí na teplotě oxidačního procesu. Existuje tedy optimální teplotní rozmezí, v kterém se může dosáhnout vyšší selektivity oxidačního procesu při použití daného katalytického systému.

Při provádění oxidace p-xyleny a methyl-p-toluylátu při zvýšené teplotě a v přítomnosti dosud používaných katalyzátorů je možno dosáhnout zvýšené rychlosti oxidace, avšak selektivita oxidačního procesu se snižuje.

Účelem vynálezu je vyvinout katalytický systém s optimální pracovní teplotou udržovanou v rozmezí 140 až 175 °C, přičemž by se zvýšila účinnost oxidačního procesu a udržovala by se nebo zvýšila selektivita procesu.

Podstata vynálezu spočívá v použití aktivovaného katalytického systému pro oxidaci p-xyleny a methyl-p-toluylátu v čisté formě p-toluylátové frakce. Zmíněný katalytický systém je tvořen směsí organických solí kobaltu, manganu, niklu a chromu, sestávající 0,001 až 0,1 % hmot. kobaltu, 0,0001 až 0,05 % hmot. manganu, 0,00002 až 0,001 procenta hmot. niklu a 0,0001 až 0,05 % hmot. chromu. Poměr příslušných kovů přítomných v katalytickém systému je takový, že na 100 dílů hmot. kobaltu je přítomno 1 až 20 dílů hmot. manganu, 0,1 až 10 dílů hmot. niklu a 0,5 až 20 dílů hmot. chromu.

Podle vynálezu se provádí oxidace p-xyleny a methyl-p-toluylátu v přítomnosti aktivovaného katalytického systému zahrnujícího soli kobaltu, manganu, niklu a chromu. Katalyzátoru se používá v množství 0,00122 až 0,201 % hmot., vztaženo na kovové prvky, přičemž koncentrace kobaltu ve směsi je 0,001 až 0,1 % hmot., manganu 0,0001 až 0,5 % hmot. niklu 0,00002 až 0,001 % hmot.

a chromu 0,0001 až 0,05 % hmot. Poměr odpovídajících složek katalyzátoru, počítáno na kovové prvky katalyzátoru, je takový, že na 100 dílů hmot. kobaltu je přítomno 1 až 20 dílů hmot., manganu, 0,1 až 10 dílů hmot. niklu a 0,5 až 20 dílů hmot. chromu.

Použitý katalyzátor se s výhodou volí ze solí organických kyselin, například naftenátů, esterů alifatických karboxylových kyselin, acetátů, benzoátů, toluylátů, formiátů atd. Jako promotorů je možno použít aldehydických sloučenin a alkylaromatických hydroxylových sloučenin, s výhodou oxidačního produktu z prvních hodin výchozí oxidační reakce. Oxidaci je možno provádět kontinuálně nebo šaržovitě.

Neočekávaně bylo zjištěno, že vlivem použití kvarterního katalytického systému s organickými solemi kobaltu, manganu, niklu a chromu se optimální teplotní rozsah oxidace rozšířil na rozmezí 140 až 175 °C, tj. na vyšší teplotní rozmezí než v případě katalytického systému obsahujícího soli kobaltu, manganu a niklu, jehož optimální teplotní rozmezí je 140 až 165 °C.

Použití katalytického systému, zahrnujícího kombinaci kobalt — mangan — nikl — chrom, umožnilo zvýšení selektivity a rychlosti procesu tím, že stoupla teplota oxidačního procesu ve srovnání se selektivitou a reakční rychlostí při použití katalytického systému typu kobalt — mangan — nikl. V teplotním rozmezí 140 až 165 °C je reakční rychlost a selektivita reakce téměř stejná pro oba tyto katalytické systémy.

Způsob podle vynálezu je ilustrován v dále uvedeném příkladu provedení:

Oxidační proces se prováděl v reaktoru s provozním objemem 3 dm³, který byl zhotoven z nerezavějící oceli, opatřen topným pláštěm s cirkulujícím olejem a vybaven chladičem, jímkou pro reflux s dělicí nálevkou a zařízením pro expanzi plynů.

Do reaktoru bylo vneseno 0,7 kg p-xyleny o čistotě 99,9 % hmot., 1,3 kg methyl-p-toluylátu o čistotě 99,0 % hmot. a roztok katalyzátoru ve 12 cm³ xyleny, obsahující soli alifatických karboxylových kyselin odvozené od kobaltu, manganu, niklu a chromu a aktivovaný oxidačními produkty z výchozí oxidační reakce, jak je výše uvedeno.

Soli alifatických karboxylových kyselin odvozené od kobaltu, manganu, niklu a chromu byly připraveny z odpovídajících formiátů, acetátů, nebo nitrátů a alifatických karboxylových kyselin s 6 až 12 atomy uhlíku v řetězci. Xylenový roztok katalyzátoru obsahoval 13,8 g kobaltu/dm³ roztoku, 0,6 g manganu/dm³ roztoku, 0,15 g niklu/dm³ roztoku, 0,45 g chromu/dm³ roztoku a 0,2 g oxidačního produktu/dm³ roztoku.

Obsah reaktoru byl vyhříván až do teploty 140 °C za tlaku 0,59 MPa. Ve dvanácté hodině oxidačního procesu se teplota reakce zvyšovala postupně až do 170 °C. Postup byl ukončen po 14 hodinách.

Vzniklý oxidační produkt obsahoval:

25,0 % hmot. kyseliny p-toluylové

12,9 % hmot. kyseliny tereftalové

27,4 % hmot. monomethylesteru kyseliny tereftalové.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob oxidace p-xyleny a methyl-p-toluylátu v čisté formě nebo ve formě p-toluylátové frakce, recyklované z následujících stupňů výroby dimethyltereftalátu, při hmot. poměru reakčních složek 1 : 1 až 1 : 3, vzduchem při teplotě 120 až 175 °C a za tlaku do 1,9 mPa, v přítomnosti katalytického systému na bázi kobaltu, manganu a niklu, aktivovaného oxidačním produktem z prvních hodin výchozí reakce, vyznačující se tím, že

se při oxidaci používá katalyzátoru ve formě aktivovaného katalytického systému, obsahujícího organické soli kobaltu, manganu, niklu a chromu, přičemž koncentrace kobaltu v reakční směsi činí 0,001 až 0,1 % hmot., koncentrace manganu 0,0001 až 0,05 procenta hmot., koncentrace niklu 0,00002 až 0,001 % hmot. a koncentrace chromu 0,0001 až 0,05 % hmot.