



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

197297
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 26 07 77
(21) {PV 4957-77}

(32) (31) (33) Právo přednosti od 26 07 73
(708338) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 31 07 79

(45) Vydáno 15 02 83

(51) Int. Cl.³
C 07 C 63/24
C 07 C 63/23

(72)

Autor vynálezu

STARK LEONARD EUGENE, BRISTOL a
MARSH DAVID RUSSELL, LISLE (Sp. st. a.)

(73)

Majitel patentu

STANDARD OIL COMPANY, CHICAGO (Sp. st. a.)

(54) Způsob výroby kyseliny isoftalové nebo tereftalové oxidací m-xylenů nebo p-xylenů vzduchem za zvýšené teploty až 275 °C v přítomnosti kapalně kyseliny benzoové

1

Předmětem vynálezu je způsob výroby kyseliny isoftalové nebo tereftalové oxidací m-xylenů nebo p-xylenů vzduchem za zvýšené teploty až 275 °C v přítomnosti kapalně kyseliny benzoové a vody jakožto reakčního rozpouštědla, obsahujícího katalyzátorovou soustavu tvořenou kombinací zdroje bromu s nejméně jedním oxidačním katalyzátorem na bázi přechodového kovu, jako je mangan, kobalt a cer, přičemž se kyselina benzoová udržuje při uvedené teplotě v kapalném stavu zvýšeným tlakem. Při způsobu podle vynálezu se používá kapalného rozpouštědlového systému sestávajícího z kapalně kyseliny benzoové a vody, což umožňuje regulování oxidační teploty, přijatelné s ekonomického hlediska, které by jinak při oxidaci xylenů nebylo bez přítomnosti vodné složky této katalyzátorové soustavy možné.

Jediná katalýza, vyvolaná katalyzátorovou soustavou tvořenou kombinací zdroje bromu s nejméně jedním oxidačním katalyzátorem na bázi přechodového kovu, je popsána v patentu USA č. 2 833 816 a v příslušných zahraničních patentech jako obecně použitelná pro výrobu aromatických karboxylových kyselin za zvýšených teplot v rozmezí 50 až 275 °C a za tlaků, nutných k udržení pracovního prostředí v kapalně fázi při oxidaci aromatických uhlovodíků s nej-

2

méně jedním substituentem, který je oxidovatelný molekulárním kyslíkem za vzniku karboxylové skupiny. V těchto patentech se rovněž popisuje použití karboxylových kyselin se 2 až 8 atomy uhlíku pro takovou katalytickou oxidaci v kapalně fázi.

Na základě této katalytické oxidace v kapalně fázi vznikl způsob výroby kyseliny isoftalové, tereftalové a trimellitové, používaný téměř v celém světě v technickém měřítku, oxidací m-xylenů, p-xylenů a pseudokumenu vzduchem za přítomnosti kyseliny octové. Obdobný způsob katalytické oxidace v kapalně fázi byl použit i pro výrobu kyseliny benzoové v technickém měřítku, ovšem v podstatně menším rozsahu, oxidací toluenu vzduchem v přítomnosti kyseliny benzoové jakožto rozpouštědla.

Nevýhodou použití kyseliny octové jakožto rozpouštědla při takovéto výrobě benzen-dikarboxylových a benzentrikarboxylových kyselin v technickém měřítku — i když z ekonomického hlediska je tento postup nejvýhodnější — je, že současně dochází k oxidaci kyseliny octové v množství 80 až 160 kg na 1 tunu vzniklého produktu. Kyselina octová, jež ze skupiny alifatických karboxylových kyselin se 2 až 8 atomy uhlíku je za tepla nejstálější, se při tomto způsobu

oxidačně štěpí za vzniku kysličníků uhlíku, vody a methylacetátu.

Regulování teploty při takových oxidacích, které se provádějí v přítomnosti kyseliny octové jakožto rozpouštědla, nepředstavuje při provozu v technickém měřítku žádný problém vzhledem k poměrně blízkosti teplot varu kyseliny octové a vody, vznikající jako vedlejší produkt a přítomné v koncentraci 3 až 18 % hmotnostních, vztaženo na rozpouštědlo.

Rozpouštědlový systém, sestávající z kyseliny octové a vody, je z praktického hlediska jednosložkovou soustavou mísitelných kapalin, a má z hlediska pravidla o fázích pouze jeden stupeň volnosti. Proto se při provozu za konstantního objemu a při udržování konstantního pracovního přetlaku ustaví i konstantní provozní teplota.

Dále byl popsán kontinuální způsob výroby benzendikarboxylových a benzentrikarboxylových kyselin, zejména kyseliny tereftalové, katalytickou oxidací vhodných methylderivátů benzenu v kapalně fázi vzduchem v přítomnosti kyseliny benzoové místo kyseliny octové, jakožto reakčního rozpouštědla a v přítomnosti již uvedených katalyzátorové soustavy, tvořené kombinací zdroje bromu s nejméně jedním oxidačním katalyzátorem na bázi přechodového kovu. V britském patentu č. 1 088 183 se uvádějí podrobnosti takovýchto oxidací, které se provádějí v přítomnosti kyseliny benzoové jakožto rozpouštědla.

Podle tohoto patentu byla místo monokarboxylových kyselin se 2 až 8 atomy uhlíku zvolena kyselina benzoová, protože provzdušněním této kyseliny za teploty v rozmezí 50 až 275 °C vzniká — na rozdíl od kyseliny octové, přivádí-li se do ní za této teploty vzduch — prostředí, které je méně korozivní vůči kovům používaným na výrobu oxidačních zařízení. Kyselina benzoová je ve srovnání s kyselinou octovou méně těžká, a vodní páru, jež vzniká při oxidaci jako vedlejší produkt, je možno v místě reakce snáze oddělit od par kyseliny benzoové než od par kyseliny octové. Tak například je možno dosáhnout selektivní kondenzace par kyseliny benzoové ze směsi par této kyseliny s vodou, vznikající jako vedlejší produkt, jednoduchou parciální kondenzací, zatímco dělení směsi par kyseliny octové s vodními parami, vznikajícími jako vedlejší produkt, vyžaduje frakcionaci.

Dalšími výhodami použití kyseliny benzoové jakožto rozpouštědla jsou podle uvedeného britského patentu možnost použití vysokých oxidačních teplot (170 až 275 °C), čímž se dosáhne vysoké rychlosti oxidace, dále možnost použití vysokých provozních přetlaků v rozmezí 2,0594 až 3,4323 MPa, čímž se dosáhne vysoké koncentrace kyslíku v reakčním prostředí tvořeném kapalnou fází, dále pak možnost odstraňování reakční vody, vznikající jako vedlejší produkt, a

nezávislost provozní teploty na provozním tlaku.

Uvedený britský patent obsahuje tři příklady kontinuální oxidace p-xyleny vzduchem za vzniku kyseliny tereftalové, jež se získá ve výtěžcích 85 až 95 % molárních a v čistotě 99 až 99,9 % hmotnostních.

Avšak přes tyto vysoké výtěžky a čistotu kyseliny tereftalové, připravené v přítomnosti kapalně kyseliny benzoové, jakožto rozpouštědla, bylo zjištěno, že kontinuální provádění způsobu podle tohoto britského patentu je spojeno se značnými problémy.

Bylo zjištěno, že k tomuto problému dochází během iniciace oxidace p-xyleny za provozního přetlaku v rozmezí 2,0594 až 3,4323 MPa při odstraňování reakční vody, vznikající jako vedlejší produkt. Za takových podmínek iniciování oxidace nelze provozní teplotu regulovat a kyselina benzoová a/nebo p-xylen-nebo produkty jejich částečné oxidace se značně rychle přeoxydují za vzniku uhlíkatých zbytků. Okolnost, že se kapalná fáze nemíchá — v příkladech citovaného britského patentu se neuvádí použití reakční nádoby s míchadlem jakožto oxidační nádoby — by mohla vést k nedokonalému rozptýlení a rozdělení reakčního tepla v kapalně fázi za vzniku lokálních „horkých míst“, přičemž příčinou vysoké rychlosti oxidace v těchto lokálních „horkých místech“ je právě vysoká teplota a koncentrace kyslíku v těchto velmi četných horkých místech.

Avšak trubkové reaktory bez míchání byly s úspěchem použity pro jiné oxidace, například při přípravě kyseliny benzoové oxidací toluenu vzdušným kyslíkem v přítomnosti katalyzátorové soustavy, tvořené kombinací zdroje bromu s nejméně jedním přechodovým kovem v roztoku v kyselině benzoové, aniž by docházelo k náhlému zuhelnatění reakčních složek, produktu nebo kyseliny benzoové použité jakožto rozpouštědlo. Z toho plyne, že nepřítomnost míchání nebyla rozhodující příčinou rychlého zuhelnatění vyplývajícího z neschopnosti regulovat teplotu během iniciování oxidace p-xyleny.

Bylo zjištěno, že vlivy vyvolávající rychlé zuhelnatění během iniciování oxidace souvisí s požadovanými vysokými provozními přetlaky v rozmezí 2,0594 až 3,4323 MPa a s odstraňováním vznikající reakční vody. Toto bylo zjištěno při zkoumání vlivu zbylého nepatrného množství vody v kyselině benzoové jakožto rozpouštědla, popřípadě vlivu její nepřítomnosti na ovládání počáteční pracovní teploty za přetlaku v rozmezí 2,0594 až 3,4323 MPa, požadovaného v uvedeném britském patentu.

Pokusy bylo zjištěno, že změnou obsahu vody z 5 až na 0 % hmotnostních v kapalně kyselině benzoové za provozního přetlaku 2,4517 až 3,4323 MPa a za provozní počáteč-

ní teploty 205 °C dochází ke zvýšení teploty až o 110 °C beze změny tlaku.

Důvody takovýchto vlivů, vyvolávajících rychlé zuhelnatění, lze pochopit z výsledků dále uvedených pokusů. Kyselina benzoová (teplota varu 249 °C za tlaku 101,325 kPa) s obsahem vody 5 % hmotnostních se zahřeje na počáteční teplotu 205 °C za přetlaku v rozmezí 2,0594 až 3,4323 MPa. Zjišťuje se teplota kapalně kyselin benzoové, když obsah vody se snižuje z původních 5 na 0 procent. Snižováním obsahu vody z 5 na 0 % se zvýší teplota kapalně kyselin benzoové až o 110 °C, aniž by to vyvolalo vzrůst přetlaku. Z toho vyplývá zcela mimořádná citlivost na teplotu v závislosti na obsahu vody v kapalně kyselině benzoové jakožto rozpouštědla, což vysvětluje rychlé a drastické přeoxydování při iniciaci p-xyleny za přetlaku v rozmezí 2,0594 až 3,4323 MPa, při němž vznikají zuhelnatělé produkty za podmínek požadovaných podle uvedeného britského patentu.

Vzhledem k tomuto drastickému vzestupu teploty zjištěnému při uvedených pokusech se dospělo k názoru, že odstraňováním vody vznikající jako vedlejší produkt v okamžiku jejího vzniku, aby se tím udržoval přibližně nulový obsah vody, a prováděním alespoň iniciování oxidace za tak vysokého přetlaku, jakým je 2,0594 až 3,4323 MPa, nelze dosáhnout účinné regulace teploty, jak je nutná pro komerční výrobu kyselin isoftalové nebo tereftalové oxidací m-xyleny nebo p-xyleny vzduchem za přítomnosti kapalně kyselin benzoové jakožto rozpouštědla.

Ještě další problém vyvstal kromě iniciace kontinuální oxidace m-xyleny nebo p-xyleny vzduchem v přítomnosti kapalně kyselin benzoové jakožto rozpouštědla při pracovních podmínkách podle uvedeného britského patentu. Přes úspěšnou iniciaci oxidace v míchané kapalně fázi při vyhovující regulaci teploty umožněné vhodným počátečním a pozdějším obsahem vody v kapalně kyselině benzoové, dochází k velkým výkyvům reakční teploty, vyvolávaným změnami množství odstraňované vody. Tyto výsledky spolu s předchozími vedly k závěru, že pracovní tlak v rozmezí 2,0594 až 3,4323 MPa uvedený ve zmíněném britském patentu je příliš vysoký a že požadované odstraňování reakční vody ihned po jejím vzniku v množství, v jakém vzniká, je zbytečné a že se tímto postupem nedospěje ke komerčně způsobitelné a použitelné kontinuální výrobě.

Nyní bylo zjištěno, že regulace pracovní teploty jak při iniciování, tak i při provádění komerčně vyhovujícího způsobu katalytické oxidace m-xyleny nebo p-xyleny vzduchem lze dosáhnout použitím rozpouštědlového systému, sestávajícího v podstatě z 85 až 97 % hmotnostních kapalně kyselin benzoové a z 15 až 3 % hmotnostních vody, za předpokladu, že pracovní přetlak je v

rozmezí 0,5884 až 2,4517 MPa a že odstraňování vody vznikající jako vedlejší produkt nepovede k tomu, aby obsah vody v takovémto rozpouštědlovém systému přestoupil 15 % nebo klesl pod 3 %. Za takových pracovních podmínek se může a má použít oxidační teploty v rozmezí 175 až 235 st. Celsia.

Pro takovouto kontinuální oxidaci je vhodným katalyzátorem kombinace alespoň jednoho přechodového kovu se zdrojem bromu; tato kombinace se získá rozpouštěním vhodných zdrojů těchto složek v uvedeném rozpouštědlovém systému.

Předmětem vynálezu je tedy způsob výroby kyselin isoftalové nebo tereftalové oxidací m-xyleny nebo p-xyleny vzduchem za zvýšené teploty až 275 °C v přítomnosti kapalně kyselin benzoové jakožto reakčního rozpouštědla, obsahující katalyzátorovou soustavu tvořenou kombinací zdroje bromu s nejméně jedním oxidačním katalyzátorem na bázi přechodového kovu, jako je mangan, kobalt a cer, přičemž kyselina benzoová se udržuje při uvedené teplotě v kapalném stavu zvýšeným tlakem, kterýžto způsob se provádí tak, že se m-xylen nebo p-xylen oxiduje vzduchem v míchané oxidační zóně, obsahující uvedený katalyzátor rozpouštěný v rozpouštědlovém systému, sestávajícím z kapalně kyselin benzoové a vody, za zvolené konstantní teploty v rozmezí od 175 do 235 °C, přičemž se v rozpouštědlovém systému udržuje koncentrace kyselin benzoové v rozmezí 85 až 97 % hmotnostních, a vody v rozmezí 15 až 3 % hmotnostní a přetlak v oxidační zóně se udržuje v rozmezí od 0,5884 do 2,4517 MPa, plyny odcházející z oxidační zóny se ochladí ke zkondenzování jednak veškerých par kyselin benzoové na kapalnou kyselinu benzoovou, jednak alespoň části vodních par na kapalnou vodu, kapalná kyselina benzoová a zkondenzovaná voda se vrací do oxidační zóny přičemž množství této zkondenzované, do oxidační zóny vracené vody kolísá pro udržení teploty v oxidační zóně v rozmezí ± 5 st. Celsia od zvolené teploty, avšak celkové množství vody v rozpouštědlovém systému zůstává v rozmezí 3 až 15 % hmotnostních, hmotnostní poměr rozpouštědlového systému k přiváděnému xyleny je v oxidační zóně v rozmezí 2 : 1 až 10 : 1, složky katalyzátoru jsou v rozpouštědlovém systému přítomny v množství 0,2 až 1,5 % hmotnostního celkového množství kovu a 0,2 až 1,5 hmotnostního % bromu, vztaženo na xylen, přičemž hmotnostní poměr bromu k součtu všech kovů je v rozmezí 0,5 až 2,5 dílu hmotnostního bromu na 1 díl hmotnostní součtu veškerých kovů, a vzduch a xylen se přivádějí do uvedené zóny v poměru odpovídajícím obsahu nezreagovaného kyslíku v plynech odcházejících z oxidační zóny 2 až 10 % objemových, vztaženo na odcházející plyny bez par kyselin benzoové.

Způsob nepřetržité oxidace se podle vynálezu provádí v míchané oxidační zóně, aby se dosáhlo účinného rozptýlení vzduchu a rozdělení reakčního tepla v kapalně fázi oxidační zóny.

Reakčním teplem se z oxidační zóny odpaří malé množství kyseliny benzoové a větší množství vody. Xylenu se odpaří jen velmi malé množství, popřípadě žádné, protože se xylen oxiduje za vzniku produktů, které za reakčních podmínek netěkají. Uspokojivé regulace teploty k udržení prakticky konstantních pracovních podmínek se dosahuje tak, že se reguluje obsah vody v kapalném zpětném toku, ivořeném hlavně vodou, přiváděném do oxidační zóny po zkondenzování těchto par k odstranění reakčního tepla. Obsah vody v kapalném zpětném toku, který činí zpravidla 90 až 95 % hmotnostních, je možno regulovat pracovní teplotou kondenzátoru zpětného toku. Změnu oxidační teploty od zvolené konstantní pracovní teploty lze napravit změnou rychlosti přidávání vody (protože kondenzát obsahuje pouze 5 až 10 % hmotnostních kyseliny benzoové), vrácené zpět do oxidační zóny. Tak například se množství vody vrácené zpětným tokem sníží nebo zvýší, sníží-li se nebo zvýší-li se teplota oxidační zóny oproti zvolené konstantní teplotě. V dalším jsou popsány prostředky, jimiž se dosáhne změny obsahu vody v kapalném zpětném toku, jakož i změny množství zpětného toku vody do oxidační zóny. Těmito prostředky je možno udržovat změny teploty v oxidační zóně v rozmezí $\pm 5^\circ\text{C}$ od konstantní teploty v oxidační zóně.

Změna množství vody ve zpětném toku nemá snížit obsah vody v rozpouštědlovém systému pod 3 % hmotnostní, protože za takových podmínek by opět docházelo k neovladatelným teplotním výkyvům. Změna množství vody ve zpětném toku nemá také zvýšit obsah vody v rozpouštědlovém systému asi nad 15 % hmotnostních, například na 18 % hmotnostních, protože takovéto množství vody částečně nebo úplně deaktivuje katalyzátorovou soustavu, čímž se rychlost oxidace stane komerčně nepřijatelnou.

Při způsobu podle vynálezu se oxidace m-xyleny nebo p-xyleny provádí za hmotnostního poměru rozpouštědlového systému, sestávajícího z kyseliny benzoové a vody, ke xylenu v rozmezí 2 : 1 až 10 : 1. Katalyzátorová soustava zahrnuje kombinaci zdroje bromu s nejméně jedním oxidačním katalyzátorem na bázi přechodového kovu, jako je mangan, kobalt a cín. Přitom je výhodné přivádět do oxidační zóny vzduch a xylen v poměru, odpovídajícím obsahu nezreagovaného kyslíku 2 až 10 % objemových v plynech odcházejících z oxidační zóny, vztaženo na odcházející plyny bez par kyseliny benzoové, aby vzniklo jen minimální množství částečně zoxidovaných produktů, jakož

i barevných nečistot v získané kyselině iso-ftalové nebo tereftalové.

Způsob podle vynálezu se provádí kontinuálně za použití přetlaku 0,5884 až 2,4517 MPa společně s uvedeným rozpouštědlovým systémem, čímž se dosáhne účinné regulace v podstatě konstantní teploty v oxidační zóně v rozmezí 175 až 235 $^\circ\text{C}$.

Kontinuální způsob podle vynálezu se nevyznačuje poměrně vysokou koncentrací xyleny při zahájení, tj. při iniciování oxidace, jak bude zřejmé ze zahajovací operace kontinuálního provozu. Toto zahájení se liší od vsázkového provozu tím, že se zpočátku vnesou do míchané oxidační zóny složky katalyzátorové soustavy a rozpouštědlového systému. Vzniklý roztok se míchá a zahřeje na teplotu, při níž se iniciuje oxidace, například na 160 až 170 $^\circ\text{C}$, ale výhodně na pracovní teplotu 175 až 235 $^\circ\text{C}$. Jakmile se při tomto zahřívání dosáhne teploty zahájení oxidace, začne se do míchané kapaliny v oxidační zóně přivádět m-xylen nebo p-xylen a také vzduch v množství přibližně 1000 až 1500 litrů na 1 kg xyleny tak dlouho, až teplota v oxidační zóně dosáhne pracovní teploty v rozmezí 175 až 235 $^\circ\text{C}$. Potom se do oxidační zóny čerpá xylen a rychlost přívodu vzduchu se zvýší na množství přibližně 3800 až 5900 litrů na 1 kg xyleny tak, aby plyny odcházející z oxidační zóny obsahovaly 3 až 10 % nezreagovaného kyslíku, vztaženo na odcházející plyny bez par kyseliny benzoové a vody.

Jakmile hmotnostní poměr zpočátku vneseného rozpouštědlového systému k celkovému množství vneseného xyleny dosáhne zvolené hodnoty v rozmezí (3 až 10) : 1, začne se roztok katalyzátorových složek v rozpouštědlovém systému, sestávajícím z kyseliny benzoové a vody přivádět v takovém množství (se zřetelem k dalšímu nepřetržitému přivádění xyleny), aby se udržoval zvolený hmotnostní poměr rozpouštědla ke xylenu, přičemž se pokračuje v přivádění vzduchu v množství 3800 až 5900 litrů na 1 kg xyleny, jež skýtá 3 až 10 % objemových nezreagovaného kyslíku v plynech odcházejících z oxidační zóny. Doba pro takovouto iniciaci k dosažení kontinuálního provozu s nepřetržitým přiváděním surovin je poměrně krátká, poskytuje však dosti času pro nastavení pracovních podmínek kondenzátoru, kam se přivádí plyn z oxidační zóny, pro odstraňování reakčního tepla a pro nastavení zvoleného množství zkondenzované vody, vrácené s kapalným zpětným tokem z kondenzátoru do míchané oxidační zóny. Jakmile reakční směs v oxidační zóně dosáhne provozního kapalného objemu oxidační zóny, začne se kapalná směs z oxidační zóny odvádět k oddělení vzniklé kyseliny iso-ftalové nebo tereftalové od rozpouštědlového systému, sestávajícího z kyseliny benzoové a vody.

Ačkoliv takový postup, od iniciace až po

zcela nepřetržitý provoz, při němž se přivádějí reakční složky a rozpouštědlový systém obsahující katalyzátorovou soustavu a odvádí kapalná reakční směs, není obzvláště výhodný, může přesto sloužit jako cenný způsob zahájení reakce k získání zkušeností s unikátní citlivostí teploty na obsah vody v rozpouštědlovém systému, který má právě velice výrazný vliv na úspěšnou regulaci provozní teploty.

Po získání takovýchto zkušeností se zahajování způsobu podle vynálezu může zjednodušit tím, že se přejde na výhodné podmínky zahájení provozu. Při výhodném zahájení se rozpouštědlový systém, obsahující katalyzátorovou soustavu, vnesl do oxidační zóny v množství, potřebném k dosažení pracovního objemu reaktoru, promíchá se a zahřeje na zvolenou provozní teplotu za zvoleného provozního tlaku. Potom se začne přivádět xylen a vzduch do míchaného rozpouštědlového systému ve stálých provozních množstvích, přičemž kondenzátor zpětného toku pracuje v závislosti na teplotě v oxidační zóně. Kapalina se začne odvádět v okamžiku, jakmile se celkovým množstvím přiváděným xylenem dosáhne zvoleného hmotnostního poměru rozpouštědlového systému ke xylenem, vztaženo na množství na počátku vneseného rozpouštědlového systému.

Nepřetržitá výroba způsobem podle vynálezu se může provádět v oxidační nádobě opatřené míchadlem, zpětným chladičem pracujícím při teplotě rovnající se přibližně teplotě tání kyseliny benzoové (121,7 °C), aby kyselina benzoová kondenzovala v podobě kapaliny stékající do míchané oxidační zóny a rovněž frakčním kondenzátorem pro kondenzování vodní páry, vzniklé jako vedlejší produkt. Mezi těmito kondenzátory nebo výhodně za kondenzátorem vodních par, například v místě výstupu z kondenzátoru, může být umístěn tlakový regulační ventil pro vypouštění nezkondenzovaných plynů z tohoto kondenzátoru. Reakční nádoba má být opatřena zařízením k měření teploty a tlaku, jakož i dalšími zařízeními k přivádění reakčních složek, složek katalyzátoru rozpouštěných v rozpouštědlovém systému a zařízením k vypouštění kapalného proudu z oxidační zóny. Při takového kombinaci jednotlivých prvků aparatury lze snadno regulovat obsah vody v rozpouštědlovém systému, sestávajícím z kyseliny benzoové a vody, a udržovat jej v rozmezí 3 až 15 % hmotnostních vody na bázi materiálové bilance vody.

Ze soustavy se odstraňuje pouze takové množství z kondenzované vody, které je ekvivalentní množství vody vzniklé jako vedlejší produkt; zbytek kondenzátu se čerpá zpět do reakční zóny, aby se v ní udržoval konstantní tlak.

Vyrobenou kyselinou isoftalovou nebo tereftalovou, jež je v rozpouštědlovém systému poměrně málo rozpustná, lze oddělit od

kapalného proudu odváděného z oxidační zóny v jakémkoliv oddělovacím zařízení k oddělování tuhé látky od kapaliny, jako je například filtrační nebo odstředivací zařízení, při teplotě, při níž kyselina benzoová zůstává ve vypouštěném proudu v kapalném stavu. Protože kapalný proud se vypouští z oxidační zóny s teplotou 175 až 235 °C (což je značně vyšší teplota než je teplota tuhnutí kyseliny benzoové) a za přetlaku 0,5884 až 2,4517 MPa, je možno vyrobený produkt oddělit snížením tlaku za současného chlazení vypouštěného proudu, přičemž snížení tlaku může být na tlak atmosférický nebo i nižší.

Ochlazený, ale stále ještě kapalný, vypouštěný proud se čerpá do uvedeného zařízení, kde se oddělí tuhé složky od kapalných. S výhodou se tlak snižuje na tlak nižší než je atmosférický, aby se totiž znemožnilo mžikové odpařování v zařízení pro oddělování tuhých složek od kapalných.

Oddělený krystalický produkt lze potom promýt horkou čerstvou kapalnou kyselinou benzoovou a pak xylenem, toluenem nebo jejich směsí k odstranění ulpělé kyseliny benzoové. Promytý produkt se suší, přičemž se xylen nebo směs xylenem s toluenem odstraněné při sušení znovuzískává pro další použití.

Promývání produktu xylenem a/nebo toluenem lze provádět v zařízení k oddělování tuhých složek od kapalných, ale výhodně se provádí suspendováním tuhého produktu promytého kyselinou benzoovou v aromatickém uhlovodíku. Tento způsob oddělování a promývání vyrobené kyseliny isoftalové nebo tereftalové je výhodný z důvodu vyšší čistoty produktu, protože se produkt získává za vyšší teploty, než kdyby rozpouštědlem byla kyselina octová. Při takovémto dělení za vyšší teplot zůstává v matečném louhu větší podíl nečistot, vznikajících oxidací jako meziprodukty. Další odstraňování nečistot se ještě zvyšuje promytím xylenem a/nebo toluenem, protože tyto aromatické uhlovodíky rozpouštějí nečistoty lépe než kyselina octová.

Dalšími přednostmi postupu podle vynálezu jsou nižší spalování organických složek rozpouštědlového systému, čistší proudy odstraňované z výrobního zařízení, menší případná koroze oxidačního reaktoru, přepravního potrubí a zařízení k izolování produktu, jakož i nižší náklady na oxidační reaktor vzhledem k nižšímu provoznímu tlaku.

Pokud jde o spalování kyseliny benzoové jakožto složky rozpouštědlového systému, je toto poloviční ve srovnání se spalováním při použití kyseliny octové jakožto rozpouštědla za stejných hmotnostních poměrů rozpouštědla ke xylenem a za stejných pracovních teplot. Mimoto, při spalování kyseliny benzoové vzniká pouze voda a kyslíčníky uhlíku, takže odpadá vypouštění esteru, tj. methylesteru kyseliny octové, z výrobního zařízení nebo jeho oddělování z rozpouště-

dla k opětovnému použití, jak je to nutné, když se jakožto reakčního rozpouštědla použije kyseliny octové. Rovněž nedochází k úniku žádného většího množství par rozpouštědla s nekondenzovatelnými podíly, jako je tomu při použití kyseliny octové jakožto reakčního rozpouštědla. V praxi to vede k větší čistotě plynů, vypouštěných z výrobního zařízení.

Provzdušněná, vlhká kyselina benzoová obsahující 3 až 15 % hmotnostních vody je za pracovních teplot podstatně méně korozivní, i když obsahuje bromovou složku katalyzátoru, než je provzdušněná, vlhká kyselina octová (5 až 10 % vody), obsahující bromovou složku. Takováto podstatně nižší korozivnost, již se vyznačuje rozpouštědlový systém sestávající z kapalné kyseliny benzoové a vody, dovoluje použití méně nákladných nerezavějících ocelí typu SS 316 na výrobní zařízení, zejména na kondenzátor, oproti značně nákladným kovům, jako je titan, kterých se používá, je-li rozpouštědlem kyselina octová.

Investiční a provozní náklady při způsobu podle vynálezu jsou nižší ve srovnání s náklady při použití kyseliny octové nebo bezvodé kyseliny benzoové jakožto reakčního rozpouštědla. Tyto nižší náklady vyplývají přímo z použití méně nákladných kovů na výrobní zařízení, nižšího provozního tlaku v oxidačním reaktoru a v pomocných kondenzačních zařízeních a zařízeních pro zachycování kondenzátu, dále z okolnosti, že odpadají jednak praní odpadních plynů, jednak nutnost dalších stupňů při krystalizaci, jež při použití kyseliny octové jakožto rozpouštědla je obvykle dvoustupňová nebo i třístupňová, a rovněž frakcionovaná destilace rozpouštědla k jeho opětovnému získání pro znovupoužití v oxidaci.

Postup podle vynálezu není zpomalován přítomností více než 5 % hmotnostních vody, jako je tomu u postupů používajících kyseliny octové, jakožto rozpouštědla, avšak vliv vody, spočívající ve zpomalení reakční rychlosti, se projeví až při obsahu nad 20 procent hmotnostních vody.

Jak již bylo uvedeno, tvoří podmínku podstatnou pro provádění způsobu podle vynálezu kombinace provozního přetlaku 0,5884 až 2,3536, s výhodou 1,373 až 1,961 MPa, s rozpouštědlovým systémem, sestávajícím z 85 až 97 % hmotnostních kyseliny benzoové a 15 až 3 % hmotnostní vody, čímž se dosáhne regulace prakticky konstantní provozní teploty v rozmezí 175 až 235 °C. V příkladech provedení jsou uvedeny kombinace provozního přetlaku a složení rozpouštědlového systému, jimiž se dosáhne dobrého ovládnutí prakticky konstantní teploty (s odchylkou od průměrné provozní teploty na nejvýš ± 5 °C), z nichž si odborníci mohou vybrat vhodnou kombinaci nebo podle nich navrhnout jinou výhodnou kombinaci.

Ačkoliv použití míchané reakční zóny je důležité pro dobré dispergování vzduchu v

kapalné reakční směsi a pro účinné odstraňování tepla z ní, stačí použít míchadla s pouze běžnou účinností. Tak například postačují běžné konstrukční parametry u reaktoru a lopatek míchadla, režim míchání a výkon míchadla, aby krystaly vzniklého produktu zůstaly suspendovány v rozpouštědlovém systému. Tyto parametry lze snadno vypočítat z publikovaných vzorců nebo empirických dat, která se snadno získají z jednoduchých pokusů za použití poloprovozního zařízení.

Výhodný hmotnostní poměr rozpouštědlového systému k m-xylynu nebo p-xylynu je — jak již bylo uvedeno — v rozmezí od 2:1 do 10:1. Příklady provedení poskytují údaje pro provoznímu technikovi, aby na jejich základě buď zvolil poměr pro návrh speciálního provozu, nebo vybral jiný poměr, který vyhovuje uvažovanému provozu.

Reakční teplo je možno odstraňovat, jak bude v dalším ukázáno, přidáváním vody do reakční zóny pro odpaření. Odpařením 5 kg vody na 1 kg zoxidovaného xylenu se reakční teplo odstraní. Reakční teplo je možno také odvádět známými prostředky pro vnitřní nepřímou výměnu tepla kapalinou, proudící například chladicími hady v reakční zóně. Reakční teplo je možno rovněž odvádět pomocí kapaliny, vedené známým vnějším smyčkovým výměníkem tepla, kdy kapalná reakční směs jde z oxidační zóny do vnějšího smyčkového výměníku tepla k nepřímé výměně tepla, například s vodou za výrobu vodní páry, a ochlazená reakční směs se čerpá zpět do míchané reakční zóny. Je možno použít i jiných známých zařízení k odstraňování reakčního tepla.

Zatím nebyla zmínka o množství složek katalyzátorové soustavy, jež činí 0,3 až 1,5 procent hmotnostního celkového množství kovu a 0,3 až 1,5 % hmotnostního bromu, uvažováno jako prvky a vztaženo na množství xylenu. Při výhodném provedení se reakční teplo odnímá odpařením rozpouštědla v reaktoru, které potom kondenzuje v třístupňovém kondenzátoru. Voda z reaktoru se odstraní z posledního stupně kondenzátoru a jiná zkondenzovaná kapalina se vrací zpět do reaktoru na bázi xylenu.

Vhodnými zdroji manganu, kobaltu a céru mohou být soli těchto kovů, pokud se rozpouštějí v rozpouštědlovém systému sestávajícím z kyseliny benzoové a vody. Tyto soli zahrnují soli karboxylových kyselin, například octany, propionany, máseľnany, benzoany a naftenany, komplexy acetylacetonátu a ethylendiamintetraoctanu, jakož i bromidy.

Zdrojem bromu může být elementární brom, iontové formy bromu včetně bromidu amonného, bromidy přechodových kovů tvořících složky katalyzátoru, plynný bromovodík kyselina bromovodíková, bromid sodný nebo draselný nebo bromičnan sodný nebo draselný, dále organické sloučeniny bromu, například tetrabromethan, di-

bromethylen, benzylbromid a brombenzen. Tyto zdroje bromu jsou známé z patentu USA č. 2 833 816 a z příslušných patentů jiných států.

V následujících 13 příkladech je blíže objasněn způsob podle vynálezu pro polokontinuální oxidaci, při níž se z p-xyleny oxidací vzdušným kyslíkem vyrábí kyselina tereftalová. Oxidačním zařízením je válcová nádoba s míchadlem v reakční zóně, která množstvím použitého rozpouštědlového systému a v něm suspendovaného produktu zaujímá po vnesení a provzdušnění veškerého p-xyleny asi 60 % objemových z celkového objemu nádoby.

Zbývajících 40 % objemových umožňuje unikání plynů a par z míchané kapaliny v reakční zóně. Tato oxidační nádoba je rovněž vybavena zvláštními zařízeními k přivádění vzduchu do dolní části oxidační zóny, p-xyleny a vody do horní části oxidační zóny, k vypouštění kapalného oxidovaného proudu ze dna nádoby, k vypouštění vzniklé směsi plynů a par z hlavy nádoby, a dále pak zařízením k utěsnění nádoby při provozu za tlaků vyšších než je okolní tlak. Zařízení k vypouštění plynů a par z hlavy nádoby je spojeno s kondenzátorem refluxu pro kondenzování par kyseliny benzoové do podoby kapalného zpětného toku, přičemž nezkondenzované plyny a páry se vedou do frakčního kondenzátoru, v němž zkondenzuje vodí pára.

Kondenzátor vodní páry je spojen s jímací nádobou, v níž se jímá zkondenzovaná voda, zatímco nezkondenzované plyny (směs dusíku, kyslíku a kysličníků uhlíku spolu s určitým podílem vodní páry) se vypouštějí z horní části přes tlakový regulační ventil do odvodušňovacího potrubí. Mezi uvedeným tlakovým ventilem (nastavitelným) a zařízením pro odebrání vzorků vypouštěných plynů a jejich analyzování je upraveno zařízení pro vymrazování vody. P-xylen se přivádí do oxidační zóny pomocí dávkova-

vacího čerpadla z tlakového zásobníku. Voda se do oxidační zóny přivádí z tlakového zásobníku (o přetlaku 0,3432 MPa vůči oxidační zóně) přes jehlový dávkovací ventil a rotametr, přičemž je dále upraven vedlejší obtok přes kulový ventil, aby bylo možno přivést do reakční zóny velké množství vody k rychlému přerušení reakce v případě, že by došlo k náhlému neovládnutelnému zvýšení reakční teploty. Rovněž jsou upravena zařízení pro zahřívání nebo chlazení míchaného kapalného nebo tekutého obsahu oxidační zóny, zpočátku vneseného do reakční nádoby, a pro udržování tohoto roztlaku na provozní teplotě do okamžiku, kdy se začne přivádět p-xylen a vzduch a popřípadě i po skončení přívodu p-xyleny. Kondenzátor zpětného toku se zahřívá parou o minimálním přetlaku 0,6865 MPa, přiváděnou přes regulátor ovládaný tlakovým vzduchem, přičemž regulováním tlaku vzduchu se řídí tlak vodní páry v rozmezí 0 až 0,6865 MPa a tím se dosahuje regulace provozní teploty kondenzátoru. Tlak vzduchu se pak ovládá v závislosti na teplotě v reakční zóně. Při takovémto ovládání teploty kondenzátoru v závislosti na teplotě v oxidační zóně se tlak páry zvýší, klesne-li reakční teplota, a sníží, zvýší-li se reakční teplota. Příslušným zvýšením tlaku páry se sníží obsah vody v rozpouštědlovém systému, zatímco poklesem tlaku páry se obsah vody v rozpouštědlovém systému zvýší. V dále uvedených příkladech provedení, shrnutých v tabulkách I, II a III, vyhovovaly popsané prostředky pro regulování reakční teploty ovládáním teploty v kondenzátoru zpětného toku (tlak přiváděné vodní páry) v dostatečné míře, takže nebylo třeba přivádět vodu ve větším množství k náhlému ochlazení. Avšak když průtok odcházející vodní páry byl malý a regulace teploty vypouštěných plynů byla obtížná, bylo snazší dosáhnout přesnější regulace teploty vstřikováním malých množství vody.

Tabulka I

Oxidace p-xyleny v rozpouštědlovém systému sestávající z kyseliny benzoové a vody

Příklad č.	1	2	3	4	5	6	7	8
Materiály a podmínky								
p-xylen, g	218	170	153	273	127	127	127	127
přiváděné množství, g/h	327	170	166	193	90	90	90	90
dobu, po kterou se přivádí p-xylen, minuty	40	60	55	85	85	85	85	85
voda v rozpouštědlovém systému % hmot.	10	10	10	10	10	10	10	10
voda, g	81	90	90	90	90	90	90	90
kyselina benzoová, g	729	810	810	810	810	810	810	810
množství Co, vztaženo na rozpouštědlo, % hmot.	0,04	0,04	0,06	0,10	0,03	0,03	0,06	0,03
množství Mn, vztaženo na rozpouštědlo, % hmot.	0,08	0,08	0,12	0,02	0,008	0,09	0,009	0,18
množství Br, vztaženo na rozpouštědlo, % hmot.	0,20	0,20	0,30	0,02	0,18	0,18	0,18	0,18
množství rozpouštědla, vztaženo na množství p-xylynu, hmot.	3,7	5,3	5,85	5,3	7,1	7,1	7,1	7,1
provozní teplota, °C	218	216	218	204	215	205	205	205
pracovní tlak, MPa	1,3729	1,6181	1,422	2,4124	1,8731	1,9711	1,9319	1,9319
množství kyslíku v odpadním plynu, % obj.	6-10	3-9	5-9	6-8	9-12	9-12	9-12	8-14
celková reakční doba, min.	45	63	60	90	90	90	90	90
Celkový proud odcházející z reakční zóny*								
4-karboxybenzaldehyd, ppm	2700	430	610	2000	290	400	300	770
kyselina p-toluylová, % hmot.		0,03	0,013	1,27	0,093	0,13	0,12	0,13
p-xylen, % hmot.		0,042	0,033	0,001	—	—	0,005	—
kyselina tereftalová, % hmot.		20,4	19,3	30,21	22,3	21,6	22,1	22,3
výtěžek kyseliny tereftalové, mol. %		95,7	95,8	90,7	95,6	96,6	95,7	96,3
Filtrační koláč								
4-karboxybenzaldehyd, ppm		390	310	3700	290	490	350	1000

*) celkový proud, odcházející z reakční zóny, po uvolnění na okolní tlak. Obsažená voda se při uvolnění tlaku mžikově odpaří.

Oxidace p-xyleny podle příkladu 9 až 14 se provádějí obdobně a ve stejném zařízení, jako tomu je v příkladech 1 až 8, ale v příkladu 14 tvoří reakční prostředí kombinace 80 % matečného louhu, obsahujícího kyselinu benzoovou, z příkladu 13, se zbytkem,

sestavajícím z vody, čerstvé kyseliny benzoové a tetrahydrátu octanu manganatého. Tyto reakční podmínky mají za následek hromadění meziproduktů, tj. 4-karboxybenzaldehydu a kyseliny p-toluylové, a zintenzívnění zbarvení získaných produktů.

Tabulka II

Oxidace p-xyleny v rozpouštědlovém systému sestávajícím z kyseliny benzoové a vody

Příklad č.	9	10	11	12	13	14
Materiály a podmínky						
p-xylen, g	127	127	127	184	184	184
přiváděné množství g/h	90	90	90	184	184	184
dobu, po kterou se p-xylen přivádí, minuty	85	85	85	60	60	60
voda v rozpouštědlovém systému, % hmot.	10	10	10	10	10	10
voda, g	90	90	90	90	90	90
kyselina benzoová, g	810	810	810	810	810	710
množství Co, vztaženo na rozpouštědlo, % hmot.	0,015	0,03	0,03	0	0	0
množství Mn, vztaženo na rozpouštědlo, % hmot.	0,09	0,09	0,09	0,2	0,15	0,16
množství Br, vztaženo na rozpouštědlo, % hmot.	0,18	0,18	0,18	0,3	0,18	0,13
množství rozpouštědla, vztaženo na množství p-xyleny, hmot.	7,1	7,1	7,1	4,9	4,9	4,9
provozní teplota, °C	205	205	205	221	218	218
pracovní tlak, MPa	1,9319	1,9319	1,9319	1,9319	1,7946	1,7946
množství kyslíku v odpadním plynu, % obj.*)	7—14	9—13	9—13	7—12	8—13	10—12
celková reakční doba, minuty	90	90	90	60	60	60
Celkový proud odcházející z reakční zóny						
4-karboxybenzaldehyd, ppm	680	670	480	1900	1400	3100
kyselina p-toluylová, % hmot.	0,14	0,063	0,058	0,20	0,093	0,47
p-xylen, % hmot.	0,055	0,065	0,086	—	0,005	0,056
kyselina tereftalová, % hmot.	23,4	16,5	19,3	26,9	30,5	29,3
výtěžek kyseliny tereftalové, % mol.	97,9	97,0	98,0	96,8	95,8	94,0
Filtrační koláč						
4-karboxybenzaldehyd, ppm	1000	690	770	1600	1400	3000

*) nejnižší — nejvyšší

Další uvedené oxidace p-xyleny objasňují kontinuální provádění způsobu podle vynálezu. Tyto kontinuální oxidace se provádějí v zařízení téhož druhu, jako tomu bylo v předchozích 14 příkladech, jen jsou tato zařízení větší. To souvisí s větším množstvím p-xyleny přiváděného za hodinu. Kontinuální oxidace se zahajují tímž způsobem jako polokontinuální, tj. p-xylen se přičer-

pává tak dlouho, až se dosáhne hmotnostního poměru zpočátku vneseného rozpouštědla k p-xyleny. Potom se přičerpává roztok složek katalyzátoru v rozpouštědlovém systému do reakční zóny v takovém množství, aby se udržel poměr rozpouštědla ke xylenu; kyselina tereftalová se vypouští v takovém množství, aby se dosáhlo doby setrvání uvedené v tabulce III.

Tabulka III

Oxidace p-xyleny v rozpouštědlovém systému sestávajícím z kyseliny benzoové a vody

Příklad	Srovnávací I	Srovnávací II	15
Materiály a podmínky			
množství přiváděného xylenu, g/h	1510	1420	1050
voda v rozpouštědlovém systému, % hmot.	15	8	12
množství Co, vztaženo na rozpouštědlo, % hmot.	0	0	0,03
množství Mn, vztaženo na rozpouštědlo, % hmot.	0,20	0,20	0,09
množství Br, vztaženo na rozpouštědlo, % hmot.	0,30	0,30	0,18
množství rozpouštědla, vztaženo na množství p-xyleny, hmot.	3,0	3,0	4,0
provozní teplota, °C	217	217—226	227
pracovní tlak, MPa	2,1673	1,520	2,4517
množství kyslíku v odpadním plynu, % obj.	6,9	5,5	5,5
doba setrvání, minuty	45	45	50
počet molů CO ₂ /mol xylenu	0,29	0,72	0,79
Celkový proud odcházející z reakční zóny	15 800	7400	630
4-karboxybenzaldehyd, ppm			
kyselina p-toluylová, % hmot.	6,55	2,65	0,037
p-xylene, % hmot.	0,086	0,0005	—
kyselina tereftalová, % hmot.	8,48	18,0	22,7
výtěžek kyseliny tereftalové, % mol.	48,8	79,3	93,8
promytý filtrační koláč 4-karboxybenzaldehyd, % hmot.	1,49	0,71	0,053

Při provádění oxidace p-xyleny podle srovnávacího příkladu I, se neodstraňuje voda vznikající jako vedlejší produkt. To znamená, že kondenzátor zpětného toku pracuje za takové teploty, že se veškerá voda a kyselina benzoová vrací jako kondenzát zpět do oxidační zóny. Tím by při neměnném provozu vzrostl obsah vody v rozpouštědlovém systému, sestávajícím z kyseliny benzoové a vody, z 10 na 18 % hmotnostních. Tento 18% obsah vody leží nad horní hranicí 15 %, při níž se ještě dosáhne přijatelné rychlosti oxidace. Do počáteční vsázky rozpouštědlového systému obsahující složky katalyzátoru, se vnese 225 g p-xyleny a přidávání p-xyleny se pozdrží až do okamžiku (vypočteno), kdy zpočátku vnesený p-xylene je přiváděným vzduchem oxidován. Za těchto změněných pracovních podmínek nelze teplotu v míchané reakční zóně udržovat na zvolených 217 °C, nýbrž teplota v oxidační zóně kolísá značně nad a pod touto hodnotou. Rovněž značně kolísá tvorba kyslíčků uhlíku a obsah kyslíku v plynech odcházejících z oxidační zóny, což je důkazem nejen nedostatečné regulace reakční teploty, ale i podmínek příliš vysoké nebo příliš nízké koncentrace kys-

líku v oxidační zóně, i když přívod vzduchu je neměnný. Souhrn účinků, nepříznivých regulaci reaktivity a udržování konstantní teploty, může způsobit hromadění aromatických koproduktů a vedlejších produktů na takovou koncentraci, že se tím podstatně sníží stupeň konverze p-xyleny v kyselinu tereftalovou.

Oxidace podle srovnávacího příkladu II se provádí při vyšší teplotě kondenzátoru zpětného toku, aby tím bylo umožněno odstranění vody, vzniklé jako vedlejší produkt, ve směsi plynů a páry za teploty 121 st. Celsia, a aby se tím udržovala koncentrace vody v rozpouštědlovém systému na 10 %. Avšak opět se předem vnese p-xylene v množství 908 g. Ale teplota v oxidační zóně opět kolísá a nelze udržet konstantní teplotu 218 °C; spotřeba kyslíku je obecně nízká. Teplota v oxidační zóně dosahuje maxima 226,5 °C a v ten okamžik se spotřeba kyslíku prudce zvýší, jak je patrné ze současného 75% poklesu obsahu kyslíku v plynech odcházejících z oxidační zóny. Dojde rovněž k hromadění kondenzátu p-xyleny ve vymrazovací odlučovací, upraveném před zařízením pro odebrání vzorků vypouštěných plynů a jejich analyzování. Tím

se značné množství p-xyleny odpaří ihned po uvedení do oxidační zóny, udržované na přetlaku 1,3788 MPa, a neoxiduje se. Přesná regulace reakční teploty není možná, protože teplotu kondenzátoru zpětného toku nelze udržovat s dostatečnou přesností.

Při postupu, popsaného v příkladu 15, se udržuje provozní teplota kondenzátoru zpětného toku na zvolené hodnotě vodou, zahřívanou regulovatelným proudem vodní páry, vpouštěné do přívodu horké vody do kondenzátoru. Tímto způsobem se dosáhne přesné regulace teploty v kondenzátoru zpět-

ného toku v rozmezí $121 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Tímto přesným ovládním pracovní teploty kondenzátoru zpětného toku a udržováním uvedeného přetlaku v reakční zóně je možno udržet reakční teplotu přesně na $226,5^\circ\text{C}$, přičemž spotřeba kyslíku je celkem stálá.

Kyselinu isoftalovou dobré jakosti, pokud jde o zbarvení a čistotu, lze v obdobně vysokých výtěžcích vyrobit v rozpouštědlovém systému, sestávajícím z 85 až 95 % kyseliny benzoové a 15 až 5 % vody, postupy popsanými v předchozích příkladech použitím m-xyleny místo p-xyleny.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby kyseliny isoftalové nebo tereftalové oxidací m-xyleny nebo p-xyleny vzduchem za zvýšené teploty až 275°C v přítomnosti kapalné kyseliny benzoové jakožto reakčního rozpouštědla, obsahující katalyzátorovou soustavu tvořenou kombinací zdroje bromu s nejméně jedním oxidačním katalyzátorem na bázi přechodového kovu, jako je mangan, kobalt a cer, přičemž kyselina benzoová se udržuje v kapalném stavu při uvedené teplotě zvýšeným tlakem, vyznačující se tím, že se m-xylen nebo p-xylen oxiduje vzduchem v míchané oxidační zóně, obsahující uvedený katalyzátor rozpuštěný v rozpouštědlovém systému, sestávajícím z kapalné kyseliny benzoové a vody, za zvolené konstantní teploty v rozmezí 175 až 235 st. Celsia, přičemž se v rozpouštědlovém systému udržuje koncentrace kyseliny benzoové v rozmezí 85 až 97 % hmotnostních a vody v rozmezí 15 až 3 hmotnostní % a tlak v oxidační zóně se udržuje v rozmezí 0,5884 až 2,4517 MPa, plyny odcházející z oxidační zóny se ochladí ke zkondenzování jednak veškerých par kyseliny benzoové na kapalnou kyselinu benzoovou, jednak alespoň

části vodních par na kapalnou vodu, kapalná kyselina benzoová a zkondenzovaná voda se vrací do oxidační zóny, přičemž množství této zkondenzované, do oxidační zóny vrácené vody, kolísá pro udržení teploty v oxidační zóně v rozmezí $\pm 5^\circ\text{C}$ od zvolené teploty, avšak celkové množství vody v rozpouštědlovém systému zůstává v rozmezí 3 až 15 hmotnostních %, hmotnostní poměr rozpouštědlového systému k přiváděnému xyleny je v oxidační zóně v rozmezí 2:1 až 10:1, složky katalyzátoru jsou přítomny v rozpouštědlovém systému v množstvích 0,2 až 1,5 % hmotnostního celkového množství kovu a 0,2 až 1,5 % hmotnostního bromu, vztaženo na xylen, přičemž hmotnostní poměr bromu k součtu všech kovů je v rozmezí 0,5 až 2,5 dílu hmotnostního bromu na 1 díl hmotnostní součtu veškerých kovů, a vzduch a xylen se přivádějí do uvedené zóny v poměru odpovídajícím obsahu nezreagovaného kyslíku v plynech, odcházejících z oxidační zóny, 2 až 10 % objemových, vztaženo na odcházející plyny bez par kyseliny benzoové.