



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

209 102

(11)

(B 1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 12 11 79

(21) PV 7704-79

(51) Int. Cl.³ B 01 J 23/76
// C 07 C 69/82

(40) Zverejnené 31 12 80

(45) Vydané 30 11 81

(75)
Autor vynálezu

KOVAĽ JÁN ing.,
MASAROVÍČ FRANTIŠEK ing.,
HRONEC MILAN ing. CSc.,
REVÚS MILOŠ ing.,
MOKRÁŇ PAVOL ing.,
KOPERNICKÝ IVAN ing. RNDr. CSc.,

ŠTEFÁNIK VINCENT ing.,
BUČKO MILOŠ ing.,
DANILLA FRANTIŠEK ing.,
TATRANSKÝ IVAN ing. a
ILAVSKÝ JÁN ing. doc. DrSc., BRATISLAVA

(54)

Spôsob prípravy oxidačného katalyzátora

1

Vynález sa týka zlepšeného spôsobu prípravy kobaltnatého a viaczložkových katalyzátorov, pozostávajúcich z kobaltu, mangánu a prísad chrómu a niklu, alebo chrómu a draslíka oxidácie zmesi p-xylénu a metylesteru kyseliny tereftalátovej vzduchom, kyslíkom alebo plynmi obsahujúcimi kyslík na kyselinu toluylovú a monometylester kyseliny tereftalátovej.

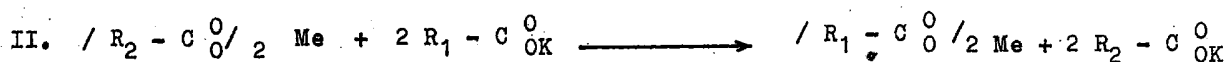
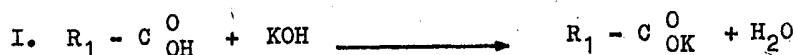
Zlepšenie podľa vynálezu spočíva v zjednodušenom spôsobe prípravy kobaltnatého a viaczložkových katalyzátorov pozostávajúcich z kobaltu a mangánu a prísad chrómu a niklu alebo chrómu a draslíka a vo zvýšenom výťažku kyselín a vyššej selektivite oxidácie p-xylénu na kyselinu toluylovú a metylester kyseliny toluylovej na monometylester kyseliny tereftalátovej.

Pri výrobe dimetylesteru kyseliny tereftalátovej podľa Wittena sa oxiduje p-xylén za prítomnosti katalyzátora v kvapalnej fáze vzduchom na kyselinu toluylovú, ktorá sa v ďalšom stupni esterifikuje metanolom na metylester kyseliny toluylovej. Získaný metylester kyseliny koluylovej sa ďalej oxiduje na monometylester kyseliny tereftalátovej. Jeho esterifikáciou metanolom vznikne dimetylester kyseliny tereftalátovej.

V praxi sa tento spôsob prevádza tak, že p-xylén a metylester kyseliny toluylovej sa oxidujú spolu vzduchom za prítomnosti katalyzátora, ktorý pozostáva zo solí kobaltu, alebo zmesi kobaltu a mangánu. Vzniklé kyseliny sa potom v druhom stupni esterifikujú metanolom na príslušné estery. Vzniklé estery sa destilačne spracujú tak, že metylester kyseliny

liny toluylovej sa oddestiluje od dimetylesteru kyseliny tereftálovej a opäť spolu s p-xylénom sa oxidujú v prvom stupni. Dimetylester kyseliny tereftálovej sa ďalej spracuje na stupeň požadovanej čistoty destilačne, extrakčne a čistý produkt sa získa opäť destilačne. Pri výrobe dimetylesteru kyseliny tereftálovej sú ako katalyzátory okrem kobaltu známe aj zmesné katalyzátory, pozostávajúce z kombinácií kobalt-mangán, kobalt a kovy IV. vedľajšej skupiny, z kombinácií kobalt - mangán - meď, kobalt - mangán - nikel (DAS 2010103, DOS 2163031, DOS 2047579, NSR pat. 24 20805, NSR pat. 24 46823). Uvedené viaczložkové katalyzátory sa používajú vo forme naftenátov, oktanoátov a iných solí vyšších mastných kyselín príslušných kovov, alebo ako vodné roztoky dispergované v metylestere kyseliny toluylovej.

Nevýhodou uvedených katalyzátorov je, že sú náročné na prípravu. Naftenáty, oktanoáty a iné soli vyšších mastných kyselín sa pripravujú cez draselnú soľ príslušnej kyseliny a soli príslušných kovov podľa rovnice :



Uvedená príprava je náročná na neutralizáciu mastných kyselín, pranie vzniklého katalyzátora a jeho izoláciu.

Katalyzátory pripravené dispergovaním vodných roztokov octanov príslušných kovov v metylestere kyseliny toluylovej sú málo stabilné a kovová zložka niekedy vypadáva v ďalšom procese výroby dimetylesteru kyseliny tereftálovej, čo spôsobuje zanášanie technologického zariadenia.

Zistili sme, že prípravu kobaltnatého katalyzátora a katalyzátorov, ktoré obsahujú viac zložiek, napríklad kobalt - mangán - chróm - draslík, alebo kobalt - mangán - chróm - nikel je možné zjednodušiť a oxidácia p-xylénu a metylesteru kyseliny toluylovej za prítomnosti týchto katalyzátorov prebieha s vyššími výťažkami a s vyššou oxidačnou rýchlosťou, ako za použitia predtým spomenutých katalyzátorov, pozostávajúcich z kombinácií kobalt - mangán, kobalt - mangán - meď, kobalt - mangán - nikel, alebo samotného kobaltnatého katalyzátora.

Použitím zmesných katalyzátorov, pripravených podľa vynálezu, pozostávajúcich z kombinácií kobalt - mangán - chróm - draslík, alebo kobalt - mangán - chróm - nikel zníži sa tvorba vedľajších produktov oxidácie, to znamená kysličníka uhlíčitého, kysličníka uhoľnatého, kyseliny octovej, kyseliny mravčej a vyššie vrúcich a zvýši sa výťažok požadovaných kyselín.

Pri príprave katalyzátorov podľa vynálezu sa využíva rozdiel medzi bodom varu kyseliny octovej, mravčej a príslušnej mastnej kyseliny a tiež poznatok, že katalyzátor v oxidačnom procese je vo forme komplexných solí.

Podľa vynálezu sa octan, mravčan alebo uhlíčitan kobaltnatý, alebo zmes octanov, mravčanov, alebo uhlíčitanov kobaltu, mangánu, chrómu a niklu, alebo kobaltu, mangánu, chrómu

a draslíka zmieša s ekvivalentným množstvom príslušnej mastnej kyseliny s počtom uhlíkov v molekule 4 až 20. Pri teplote 100 až 150 °C a tlaku 2,6 až 101,0 kPa vydestiluje sa kryštalicky viazaná voda a ekvivalentné množstvo kyseliny octovej alebo mravčej alebo pri použití uhličitanov voda a kyslíčnik uhličitý. Vzniklý katalyzátor sa rozpustí v p-xyléne, zmesi xylénov alebo zmesi xylénu a alkoholov s počtom uhlíkov v molekule 2 až 8, alebo v iných rozpúšťadlách s počtom uhlíkov v molekule 9 až 11.

Podľa vynálezu je vhodná táto forma prípravy katalyzátora oxidácie :

Octan, mravčan alebo uhličitan kobaltnatý, alebo zmes octanov, mravčanov a uhličitanov kobaltu, mangánu, chrómu a niklu alebo kobaltu, mangánu, chrómu a draslíka sa zmieša s ekvivalentným množstvom mastnej kyseliny s počtom uhlíkov v molekule 4 až 20. Zmes sa zahreje na 100 až 150 °C a pri tlaku 2,6 až 101,0 kPa sa za miešania oddestiluje kryštalicky viazaná voda a ekvivalentná časť kyselín, pri použití uhličitanov uvoľní sa ekvivalentné množstvo kyslíčnika uhličitého. Reakcia výmeny sa urýchli privádzaním vzduchu alebo dusíka do systému. Pridá sa rozpúšťadlo, pozostávajúce z toluénu alebo zmesi xylénov, zmesi xylénov a alkoholov s počtom uhlíkov v molekule 2 až 8, alebo zmesi uhľovodíkov s počtom uhlíkov v molekule 9 až 11. Vznikne homogenný roztok kobaltnatej soli mastných kyselín s počtom uhlíkov v molekule 4 až 20 alebo zmes soli kobaltu, mangánu, chrómu a niklu, alebo kobaltu, mangánu, chrómu a draslíka, mastných kyselín so 4 až 20 atómami uhlíka v molekule v použitom rozpúšťadle. Koncentrácia kobaltu, mangánu, chrómu a niklu, alebo kobaltu, mangánu, chrómu a draslíka sa riadi množstvom použitého rozpúšťadla. Pomer rozpúšťadla k produktu je 2 : 1 až 1 : 1.

V reaktore sa oxiduje zmes p-xylénu a metylesteru kyseliny toluylovej vzduchom za prítomnosti kobalt-mangánovej zložky katalyzátora a prímiesi chróm-draslík, alebo chróm-nikel, pripraveného podľa vynálezu.

Oxiduje sa pri tlaku 0,3 až 2,0 MPa s výhodou 0,45 až 0,9 MPa pri teplote 100 až 200 °C, výhodne 130 až 180 °C.

Vzniknutý oxidát pozostáva z kyseliny toluylovej, z monometylesteru kyseliny tereftálovej, kyseliny tereftálovej, metylesteru kyseliny toluylovej, toluylaldehydu a ostatných produktov oxidácie. Oxidát sa potom esterifikuje metanolom. Vzniklé estery sa rozdelia oxidačne. Metylester kyseliny toluylovej sa vracia späť do oxidácie a dimetylester kyseliny tereftálovej sa spracuje ďalej na produkt požadovanej kvality.

Prednosť prípravy katalyzátora oxidácie je zrejmá z nasledujúcich príkladov.

Príklad 1

Do 500 ml baňky opatrenej chladičom sa pridá 155 g octanu kobaltnatého a 200 g mastnej kyseliny s počtom uhlíkov v molekule 4 až 20. Zmes sa za miešania postupne zahreje na 100 až 150 °C pri tlaku 2,6 až 101,0 kPa. Vydestiluje ekvivalentné množstvo kyseliny octovej a vody. Potom sa pridá 120 až 150 ml rozpúšťadla, pozostávajúceho zo zmesi p-xylénu a alkoholu s počtom uhlíkov v molekule 2 až 8. Pomer p-xylénu ku alkoholu je 1 : 5. Ďalším miešaním vznikne homogenný katalyzátor s koncentráciou kobaltu okolo 10,0 % hm.

Do nerezového reaktora o objeme 1,5 l sa dá 650 g zmesi pozostávajúcej z p-xylénu a metylesteru kyseliny toluylovej v pomere 1 : 1 a 100 ppm kobaltu vo forme katalyzátora, pripraveného vyššie uvedeným spôsobom. Zmes sa zahreje na 156 °C a privádza sa pri tlaku 686 kPa vzduch v množstve 90 l za hodinu. Pri pokusoch s katalyzátormi kobalt-mangán, kobalt-mangán-meď, kobalt-mangán-chróm-draslík, alebo kobalt-mangán-chróm-nikel sa tieto privádzajú v zhode s kvantitatívnymi údajmi v tabuľke 1. Oxiduje sa 13 hodín. Odplyn z oxidácie sa odvádza cez chladiace zariadenie a prietokomer do ovzdušia. Každé dve hodiny sa v odplyne stanovuje chromatograficky koncentrácia kyslíčnika uhličitého a kyslíčnika uhoľnatého. Vzniklá reakčná voda sa oddeľuje a zachytáva v odlučovači, po skončení pokusu sa v nej stanovuje obsah kyseliny octovej a kyseliny mravčej. Oxidačná zmes sa po oxidácii homogenizuje a chromatograficky sa v nej metódou vnútorného štandardu stanoví množstvo p-xylénu, kyseliny toluylovej, monometylesteru kyseliny tereftálovej a ostatných produktov oxidácie. Kyselina tereftálová sa stanoví ako v acetóne nerozpustný podiel.

V porovnaní s katalyzátormi uvedenými v tabuľke 1 vzniká pri oxidácii s katalyzátorom pripraveným podľa vynálezu o 3 až 4 % viac kyselín, o 4,2 až 5,1 % menej vyššie vrúcich a o 1,6 až 2,3 % menej vedľajších produktov.

Tabuľka 1

Čís- lo po- kusu	Katalyzátor	g kyseliny		Spo- lu	g		g kyslíčnika		g kyseliny	
		toluy- lovej	monometylester tereftálovej a tereftálovej		vyššie vrúcich	vyššie vrúcich 100 g kyselín	uhli- čitého	uhoľ- natého	octo- vej	mrav- čej
1.	Nuodex 100 ppm kobaltu	162,90	107,00	269,90	32,60	12,07	9,20	1,98	1,20	0,21
2.	Soligen 100 ppm kobaltu	163,10	107,80	270,90	27,37	10,10	9,15	1,95	1,21	0,25
3.	podľa vyná- lezu 100 ppm kobaltu	163,20	108,10	271,30	28,06	10,34	9,22	1,97	1,20	0,23
4.	podľa vyná- lezu 100 ppm kobaltu 10 ppm man- gánu 2 ppm chrómu 0,9 ppm dras- líka	160,10	135,70	295,80	28,10	9,49	9,76	1,36	0,53	0,12

Príklad 2

Do 500 ml baňky opatrenej chladičom sa dá 137,5 g mravčanu kobaltnatého, 28,34 g mravčanu manganatého, 6,0 g mravčanu chromitého a 1,6 g octanu draselného a 220 g mastných kyselín s počtom uhlíkov 4 až 20. Zmes sa za miešania zahreje postupne na 100 až 150 °C pri tlaku 2,6 až 101,0 kPa. Vydestiluje ekvivalentné množstvo kyseliny mravčej, octovej a vody. Pridá sa 150 ml n-butylalkoholu. Ďalším miešaním vznikne homogenný katalyzátor, obsahujúci 10 % hm. kobaltu, 2 % hm. mangánu, 0,4 % hm. chrómu a 0,18 % hm. draslíka.

Prístroj popísaný v príklade 1 sa naplní 650 g zmesi, pozostávajúcej z p-xylénu a metylesteru kyseliny toluylovej v pomere 1 : 1,5, pridá sa 100 ppm kobaltu, 20 ppm mangánu, 4 ppm chrómu a 1,8 ppm draslíka vo forme katalyzátora pripraveného vyššie uvedeným spôsobom. Zmes sa zahreje na 156 °C a privádza sa pri tlaku 686 KPa vzduch v množstve 90 l za hodinu. Množstvá vedľajších produktov a vzniklých kyselín sú uvedené analogicky ako v príklade 1 v tabuľke 2.

Z výsledkov uvedených v tabuľke 2 vyplýva, že pri oxidácii podľa vynálezu sú výťažky kyselín o 2,7 až 3,6 % vyššie, vyššie vrúce sú o 2,1 až 3,0 % a vedľajšie produkty o 1,8 až 2,0 % nižšie ako pri katalytických systémoch uvedených v tabuľke 2.

Tabuľka 2

Číslo po- kusu	Katalyzátor	g kyseliny		Spolu	g vyššie vrúcich	g vyššie vrúcich 100 g kyseliny	g kyslíčnika		g kyseliny	
		toluy- lovej	monometylester tereftálovej a tereftálovej				uhlíči- tého	uhľo- natého	octovej	mravčej
1.	100 ppm ko- baltu	162,90	107,00	269,90	32,61	12,07	9,20	1,98	1,20	0,21
2.	podľa vyná- lezu 100 ppm kobaltu 20 ppm man- gánu 4 ppm chró- mu 1,8 ppm dra- slíka	162,30	136,80	299,10	27,10	9,06	6,02	1,30	0,55	0,12
3.	podľa vyná- lezu 100 ppm ko- baltu 20 ppm man- gánu 0,1 ppm chró- mu 0,05 ppm dra- slíka	155,90	133,20	289,1	28,4	9,82	6,40	1,27	0,52	0,14

Príklad 3.

Do 500 ml banky opatrenej chladičom sa dá 75,83 g uhličitanu manganatého, 35 g octanu chromitého, 8 g octanu draselného a 200 g mastných kyselín s počtom atómov uhlíka 4 až 20. Zmes sa za miešania zahreje postupne na 100 až 150 °C pri tlaku 2,6 až 101,0 kPa. Vydestiluje sa ekvivalentné množstvo vody, kyslíčnika uhličitého a kyseliny octovej. Prídá sa 150 ml alifatických uhľovodíkov s počtom uhlíkov v molekule 6 až 11. Ďalším miešaním vznikne homogenný katalyzátor.

Prístroj popísaný v príklade 1 sa naplní 650 g zmesi, pozostávajúcej z p-xylénu a metylesteru kyseliny toluylovej v pomere 1 : 1,5 a pridá sa 100 ppm kobaltnatého katalyzátora vo forme xylenického roztoku soli mastnej kyseliny. Zmes sa zahreje na 156 °C a privádza sa pri tlaku 686 kPa vzduch v množstve 90 l za hodinu. Pri pokusoch s katalyzátormi kobalt-mangán, kobalt - mangán - meď, kobalt - mangán - chróm - draslík a kobalt - mangán - chróm - nikel sa ďalšie zložky ku kobaltnej zložke pridávajú až po 2 až 3 hodinách oxidácie a to v súlade s kvantitatívnymi údajmi v tabuľke 3. Množstvá vzniklých kyselín a vedľajších produktov sú uvedené analogicky ako v príklade 1. v tabuľke 3.

Z výsledkov uvedených v tabuľke 3 vyplýva, že pri oxidácii s katalyzátorom pripraveným podľa vynálezu sú výťažky kyselín o 3,1 až 3,8 % vyššie, vyššie vrúce sú o 2,2 až 2,3 % a vedľajšie produkty o 1,9 až 2,5 % nižšie ako pri uvedených katalytických systémoch v tabuľke 3.

Číslo pokusu	Katalyzátor	g kyseliny		Spolu	g vyššie vrúcich	g vyššie vrúcich / 100 g kyseliny	g kyslíčnika		g kyseliny	
		toluylovej	monometyles-ter tereftálovej a tereftálovej				uhličitého	uhľo- natého	octovej	mravčej
1.	100 ppm kobaltu	162,90	107,00	269,90	32,60	12,07	9,20	1,98	1,20	0,21
2.	podľa vynálezu 100 ppm kobaltu 50 ppm mangánu 10 ppm chrómu 3,6 ppm draslíka	163,60	139,00	302,60	26,00	8,59	5,30	1,23	0,52	0,29

Príklad 4.

Do 500 ml banky opatrenej chladičom sa dá 160 g octanu manganatého, 35 g octanu chromitého, 7,6 g uhličitanu nikelnatého a 200 g mastných kyselín s počtom atómov uhlíka 4 až 20. Zmes sa za miešania zahreje postupne na 100 až 150 °C pri tlaku 2,6 až 101,0 kPa. Vydustiluje sa ekvivalentné množstvo kyseliny octovej, vody a kyslíčnika uhličitého. Pridá sa 150 ml toluénu. Ďalším miešaním vznikne homogenný katalyzátor.

Prístroj popísaný v príklade 1. sa naplní 650 g zmesi pozostávajúcej z p-xylénu a metylesteru kyseliny toluylovej v pomere 1 : 1,5 a pridá sa 200 ppm kobaltnatého katalyzátora vo forme xylenického roztoku soli mastnej kyseliny. Zmes sa zahreje na 150 °C a privádza sa pri tlaku 686 KPa vzduch v množstve 90 l za hodinu. Pri pokusoch s katalyzátormi kobalt - mangán, kobalt - mangán - meď, kobalt - mangán - chróm - nikel sa ďalšie zložky ku kobaltnatej zložke pridajú po dvoch až troch hodinách oxidácie a to v súlade s kvantitatívnymi údajmi v tabuľke 4. Množstvá vzniklých kyselín a vedľajších produktov sú uvedené analogicky ako v príklade 1. v tabuľke 4.

Z výsledkov uvedených v tabuľke 4. vyplýva, že pri oxidácii s katalyzátorom pripraveným podľa vynálezu sú výťažky kyselín o 2,6 až 3,5 % vyššie, vyššie vrúce sú o 2,1 až 3,0 a vedľajšie produkty o 1,85 až 2,21 % nižšie ako pri uvedených katalytických systémoch v tabuľke 4.

Tabuľka 4

Číslo pokusu	Katalyzátor	g kyseliny		Spolu	g vyššie vrúcich	g vyššie vrúcich /100 g kyselín	g kyslíčnika		g kyseliny	
		toluylovej	monometylester tereftálovej a tereftálovej				uhličitého	uhľnatého	octovej	mravčej
1.	100 ppm kobaltu	162,90	107,00	269,90	32,60	12,07	9,20	1,98	1,20	0,21
2.	podľa vynálezu 200 ppm Co 10 ppm Mn 0,1 ppm Cr 0,05 ppm Ni	159,40	131,28	290,68	28,30	9,75	5,60	1,30	0,54	0,11
3.	podľa vynálezu 200 ppm Co 20 ppm Mn 4 ppm Cr 2 ppm Ni	161,90	134,70	296,60	26,90	9,00	6,13	1,34	0,51	0,40
4.	podľa vynálezu 100 ppm Co 50 ppm Mn 10 ppm Cr 5 ppm Ni	164,00	140,10	304,10	26,60	8,74	5,45	1,30	0,54	0,33

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob prípravy oxidačného katalyzátora na báze soli mastných kyselín kobaltu alebo zmesi soli kobaltu, mangánu, chrómu, niklu alebo zmesi soli kobaltu, mangánu, chrómu, draslíka, vyznačujúci sa tým, že mravčany a/alebo uhličitany príslušných kovov sa zmiešajú s ekvivalentným množstvom mastnej kyseliny s počtom uhlíkov v molekule 4 až 20, zmes sa zahreje na teplotu 100 až 150 °C pri tlaku 2,6 až 101,0 kPa, pričom sa odstráni kryštalická voda a reakciou vzniklá kyselina mravčia a/alebo kyselina octová a/alebo voda s kyslíčnikom uhličitým, vzniknutý produkt sa rozpustí v toluéne alebo v p-xyléne alebo v zmesi xylénov a alkoholov s počtom uhlíkov v molekule 2 až 8 alebo v alicyklických uhľovodíkoch s počtom uhlíkov v molekule 6 až 11 v pomere 2 : 1 až 1 : 1.
2. Spôsob prípravy katalyzátora podľa bodu 1. vyznačujúci sa tým, že počas reakcie sa do zmesi privádza vzduch alebo dusík.