



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45456

Kl. 12 o, 5/04

Chemische Werke Witten GmbH.

Witten-Ruhr, Niemiecka Republika Federalna

Sposób wytwarzania estrów kwasów ftalowych

Patent trwa od dnia 10 lipca 1958 r.

Pierwszeństwo: 2 sierpnia 1957 r. (Niemiecka Republika Federalna)

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania estrów kwasów ftalowych.

Otrzymywanie monoestrów kwasu tereftalowego nastrocza wiele niedogodności, ponieważ częściowa estryfikacja kwasu tereftalowego, jak również częściowe zmydlenie dwu-estrów kwasu tereftalowego, są przyczyną powstawania trudnych do rozdzielenia mieszanin.

Do tej pory wytwarzano ester metylowy kwasu tereftalowego przez katalityczne utlenianie estru metylowego kwasu p-toluilowego za pomocą tlenu lub gazów zawierających tlen.

Proponowano również otrzymywanie kwasu tereftalowego przez katalityczne utlenianie p-ksyleny tlenem. Otrzymywano przy tym mieszaninę szeregu produktów pośrednich i ubocznych, jak na przykład aldehydu p-toluilowego i aromatycznych estrów kwasu p-toluilowego. Mieszaninę tę rozdzielono przez estryfikację metanolem i krystalizację, przy czym napotymano również na trudności w rozdzieleniu tej mieszaniny.

Na duże uproszczenie i rozszerzenie możliwości wytwarzania nie tylko estru metylowego kwasu ftalowego, lecz również innych estrów ftalowych, pozwala sposób według wynalazku, polegający na wytwarzaniu tych estrów wprost z mieszaniny ksyleny i estrów kwasu p-toluilowego, przy czym uzyskiwane wydajności znacznie przekraczają wydajności do tej pory możliwe do osiągnięcia. Zahamowano przy tym powstawanie niepożądanych produktów przy równoczesnym przyspieszeniu reakcji.

Sposób według wynalazku przeprowadza się tak, że mieszaninę ksylenów i estrów kwasów toluilowych o stosunku wagowym 1:3, najwyżej 1:1, utlenia się przez dłuższy okres czasu, jednakże co najmniej przez 4 godziny, przy czym najpierw cały ksylen przeprowadza się w kwasy toluilowe, a te, po pośrednim estrowaniu wraz z utworzonymi jednoestrami kwasu ftalowego, utlenia się na estry kwasu toluilowego łącznie z już znajdującymi się w mieszaninie estrami kwasu toluilowego tak długo,

aż utleni się tyle estru kwasu toluilowego, ile powstało kwasu toluilowego przez utlenianie ksylenu. W ten sposób osiąga się stopień utlenienia, który po dalszym zestryfikowaniu pozwala uzyskać 40—60% dwuestru kwasu ftalowego w przeliczeniu na ogólną ilość produktów utlenienia.

Korzyść łącznego utleniania sposobem według wynalazku ksylenu i estrów kwasu toluilowego polega na tym, że przy ukończeniu utleniania powstaje zasadniczo mieszanina produktów utleniania i niezmienionych estrów kwasu toluilowego, które posiadają znacznie wyższą zdolność rozpuszczania produktów utlenienia aniżeli ksyleny.

Dalszą korzyścią wspólnego utleniania jest mniejsze tworzenie się produktów ubocznych, które zwykle powstają przy utlenianiu ksylenu, przez co osiąga się przyspieszenie reakcji.

Sposób według wynalazku prowadzi się w znanych warunkach reakcji stosowanych do utleniania węglowodorów alkiloaromatycznych i alkiloaromatycznych estrów kwasów karboksylowych, to znaczy w temperaturze 80—250°C, najkorzystniej w granicach temperatur 140—160°C, przy zastosowaniu normalnego lub podwyższonego ciśnienia, w obecności rozpuszczonych w mieszaninie reakcyjnej katalizatorów, zwłaszcza związków takich metali, jak kobalt lub mangan, mogących występować w wielu stopniach wartościowości. Można stosować w tym celu np. sole kobaltu i kwasów tłuszczowych o 6—12 atomach węgla, otrzymanych np. z przedgonów kwasów tłuszczowych lub heksanian kobaltu (kapronian kobaltu) lub sole aromatycznych kwasów karboksylowych, np. kwasów toluilowych lub kwasów benzo-owych.

Sposób według wynalazku można prowadzić okresowo lub sposobem ciągłym. Jeżeli proces prowadzi się sposobem ciągłym, wskazane jest ze względu na przebieg procesu prowadzenie utleniania w kilku agregatach. Na wszelki przypadek przy stosowaniu sposobu ciągłego należy zapewnić utlenianie w fazie zawierającej ksylenu, a następnie utleniać dalej w fazie wolnej od ksylenu.

Utlenianie np. p-ksylenu na kwas p-toluilowy w obecności estru metylowego kwasu p-toluilowego prowadzi się jak następuje.

Przy prowadzeniu procesu okresowo roztrwórz p-ksylenu w estrze metylowym kwasu p-toluilowego, na przykład z 35 części ksylenu w

65 częściach estru poddaje się utlenianiu powietrzem w obecności związków kobaltu, przy czym uchodzące gazy ochładza się, a uzyskany przy tym kondensat po oddzieleniu znajdującej się w nim wody doprowadza z powrotem do reakcji. Przy prowadzeniu reakcji w temperaturze 140—160°C pod nieco zwiększonym ciśnieniem, np. 1,5—3 atm, zachodzi najpierw utlenianie p-ksylenu nieco przedziej od utleniania estru; gdy tylko jednak stężenie ksylenu znacznie spadnie, zachodzi silne utlenianie estru metylowego kwasu p-toluilowego. Utlenianie prowadzi się aż do utlenienia prawie równych ilości molowych estru metylowego kwasu p-toluilowego do monometylestru kwasu tereftalowego, jak ilości molowych kwasu p-toluilowego, powstającego przez utlenienie p-ksylenu, co daje się łatwo stwierdzić kontrolą analityczną. Obecnie wolną od ksylenu mieszaninę utleniającą estryfikuje się w normalnych warunkach metanolem, a utworzony ester dwuetylowy kwasu tereftalowego jak i nadmiar metanolu usuwa się, zaś nieutleniony ester metylowy kwasu p-toluilowego, którego ilość odpowiada ilości początkowo zastosowanej, poddaje się wraz ze świeżym p-ksylenem utlenianiu.

Przy prowadzeniu sposobu według wynalazku metodą ciągłą można postępować w znany sposób według zasady przeciwprądu w wieży reakcyjnej lub w szeregu naczyń utleniających.

Ważnym dla przeprowadzenia sposobu według wynalazku jest stosunek ilości zastosowanych ksylenu do ilości estrów kwasów toluilowych i czas trwania reakcji, który jest zależny od temperatury reakcji, ciśnienia i ilości mieszanin wyjściowych poddawanych utlenianiu oraz od ilości doprowadzanego środka utleniającego. Stosunek ilości ksylenu do ilości estru kwasu toluilowego musi być podany w stosunkach wagowych i wynosi 1:3, najwyżej 1:1, w przeciwnym razie nie zapewnia się warunków umożliwiających otrzymywanie wyżej wspomnianych wydajności estrów kwasu ftalowego.

Ważne jest poza tym, aby na końcu procesu utleniania pozostawały większe ilości nieprereagowanego estru kwasu toluilowego, które służą jako rozpuszczalnik ewentualnie jako środek rozdzielający otrzymane produkty utlenienia. Im mniej estru pozostaje po zakończeniu utleniania do rozpuszczania dla produktów utleniania, tym wyższa jest temperatura krzepnięcia mieszaniny, a zatem tym trudniejsze

jest przesyłanie jej w stanie ciekłym lub papkowatym.

Utworzone w małych ilościach przy utlenianiu ksylenów kwasy ftalowe są bez znaczenia w sposobie według wynalazku, ponieważ pozostają rozpuszczone lub zawieszone w działających jako rozpuszczalnik estrach kwasu toluilowego, a przy następującym estryfikowaniu mieszaniny zostają wspólnie zestryfikowane i wydzielone.

Według wynalazku stosować można rozmaite izomery ksylenów same lub w mieszaninie, jak również rozmaite izomery estrów kwasu toluilowego. Odpowiednio do tego otrzymuje się po zakończeniu utlenienia rozmaite izomery estrów kwasu ftalowego.

Estry kwasu ftalowego wytworzone sposobem według wynalazku mogą być oddzielane od substancji ubocznych powstających podczas utlenienia w znany sposób albo za pomocą destylacji albo za pomocą krystalizacji.

Wytworzone estry kwasu ftalowego mogą, zależnie od ich budowy, być stosowane jako zmiękczacze lub jako materiały wyjściowe do produktów polikondensacji, na przykład do wytwarzania nitek, włókien, folii, szczeciny itd. Poza tym stosuje się je korzystnie jako dodatki do żywicy.

Przykład I. Wytrzymałe na ciśnienie naczynie do utleniania o pojemności 10 litrów, połączone z chłodnicą zwrotną i z oddzielnikiem wody, napełniono mieszaniną 1,2 g p-ksylenu (96%-owego) i 3,6 kg czystego estru metylowego kwasu p-toluilowego i dodano 10 g soli kobaltowej otrzymanej z przedgonu kokosowego kwasu tłuszczowego jako katalizatora. Utlenianie prowadzono pod ciśnieniem 5 atm, za pomocą 1,08 m³ powietrza/godzinę mierzonego przy ciśnieniu normalnym, w temperaturze 160°C i po 8 godzinach stwierdzono przy liczbie kwasowej 157 i liczbie zmydlenia 428, że znajdowało się jeszcze 2,5% nieutlenionego ksylenu, podczas gdy po 12 godzinach przy liczbie kwasowej 197 i liczbie zmydlenia 468 cała ilość ksylenu została utleniona. Po 20-godzinach prowadzenia procesu utleniania liczba zmydlenia mieszaniny reakcyjnej wzrosła do 250. Ilość produktu utlenionego wynosiła 5,2 kg. Cała ilość utlenionego produktu została zestryfikowana za pomocą 30-godzinnej traktowania 20 litrami metanolu w temperaturze 65°C w obecności 180 g kwasu siarkowego (98%-owego). Po oziębieniu odsączono utworzony ester dwumetylowy kwasu tereftalowego, przesącz uwolniono od nadmiaru metanolu, a pozostałość

przemyto aż do uwolnienia od kwasu siarkowego. Otrzymano 3,6 kg estru metylowego kwasu toluilowego (liczba zmydlenia 402, liczba kwasowa 6) jak również 2,1 kg estru dwumetylowego kwasu tereftalowego (liczba zmydlenia 578, liczba kwasowa 0,6, temperatura topnienia 140,5°C). Do estru metylowego kwasu toluilowego dodano 1,2 świeżego ksylenu i 5 g katalizatora i utlenianie prowadzono w wyżej opisany sposób. Po 18 godzinach produkt utlenienia osiągnął liczbę kwasową 288, a liczbę zmydlenia 495. Estryfikację produktu utlenienia prowadzono w wyżej opisany sposób i otrzymano 2,75 kg estru dwumetylowego kwasu tereftalowego. Pozostały ester dopełniono do 4,8 kg p-ksylenem i dalej utleniano.

Przykład II. W naczyniu do utleniania o pojemności 60 litrów, wytrzymałym na ciśnienie, o budowie opisanej w przykładzie 1, umieszczono mieszaninę 10 kg p-ksylenu (98%-owego) i 20 kg technicznego p-toluenu metylu i dodano 60 g soli kobaltowej otrzymanej z przedgonu kwasów kokosowych jako katalizatora. Utlenianie prowadzono pod ciśnieniem 1,5 atm przy przepuszczaniu 5,4 m³ powietrza (godzinę w temperaturze 140°C) i po 6 godzinach stwierdzono liczbę kwasową 190, liczbę zmydlenia 427 i 5,6% ksylenu nieutlenionego, podczas gdy po 10 godzinach cała ilość ksylenu już została utleniona. Po 18 godzinach, stanowiących łączny czas trwania reakcji, liczba kwasowa mieszaniny reakcyjnej wzrosła do 305. Ilość produktu utlenienia wynosiła 32,25 kg. Mieszaninę reakcyjną estryfikowano pod ciśnieniem metanolem, a produkt estryfikacji wprowadzono następnie w celu oddzielenia estru dwumetylowego kwasu tereftalowego do metanolu. Odsączono 14,3 kg tereftalanu dwumetylu (liczba kwasowa 1,2; liczba zmydlenia 576; temperatura topnienia 140°C). Pozostały ester dopełniono ponownie do 30 kg p-ksylenem i dalej utleniano w wyżej opisanym sposobie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania estrów kwasów ftalowych z ksylenów i estrów kwasów toluilowych z jednowartościowymi nasyconymi alkoholami alifatycznymi o 1—4 atomach węgla w obecności tlenu lub gazów zawierających tlen w temperaturach 80—250°C, najkorzystniej w temperaturach 140—160°C, w obecności katalizatorów ewentualnie pod ciśnieniem przy następującym zestryfikowa-

niu mieszaniny utlenienia, oddzieleniu utworzonych estrów kwasów ftalowych i dalszym utlenieniu estrów kwasów toluilowych łącznie z ksylenami, znamieny tym, że mieszaninę z ksylenów i estrów kwasów toluilowych w stosunku wagowym 1:3 najwyżej 1:1 utlenia się przez dłuższy okres czasu, co najprędzej jednak w ciągu 4 godzin, z początku do całkowitego przeprowadzenia ksylenów w kwasy toluilowe, a następnie utleniania dalej tak długo, aż zostanie utlenionych

tyle estrów kwasów toluilowych, ile powstało kwasu toluilowego przez utlenienie ksylenu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że utlenianie i estyfikowanie prowadzi się metodą ciągłą.

Chemische Werke Witten GmbH.

Zastępca: dr Andrzej Au
rzecznik patentowy

