



Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 15. VI. 1964 (P 104 879)

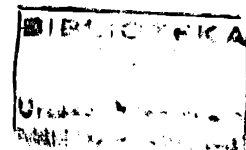
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 1. XII. 1965

Kl. 12 o, 14

MKP C 07 c 69/82

UKD



Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Wacław Sopiela, mgr inż. Henryk Krzystek, inż. Zenon Tybora

Właściciel patentu: Instytut Włókien Sztucznych i Syntetycznych, Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania estru glikolowego kwasu tereftalowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania estru glikolowego kwasu tereftalowego.

Jest rzeczą znaną wytwarzanie estru glikolowego kwasu tereftalowego z glikolem etylenowym przez wymianę estrową. Tak wytworzony bis- β -hydroksyetylotereftalan poddaje się następnie polikondensacji, w celu otrzymywania włóknotwórczego poliestru, przeznaczonego do wyrobu włókien i błon.

Proces wymiany estrowej przeprowadza się w temperaturze 150—210°C w ciągu 8—12 godzin pod zwykłym ciśnieniem przy użyciu nadmiaru glikolu etylenowego i w obecności katalizatora. Jako katalizatory wymiany estrowej stosuje się przeważnie octan wapniowy, kobaltawy, cynkowy, manganawy, ołowiany, lub też tlenek ołowiaowy. Reakcję przeprowadza się przy użyciu deflegmatora, który zawiera glikol etylenowy, a przez który odprowadzany jest wydzielający się na skutek reakcji alkohol metylowy. Produktami wymiany estrowej są bis- β -hydroksyetylotereftalan, oligomery i nieprzereagowany glikol etylenowy.

W procesie wymiany estrowej, poczynając już od temperatury 120°C następuje sublimacja dwumetylotereftalanu, co utrudnia przeprowadzanie procesu.

Podczas procesu wymiany estrowej powstaje cały szereg produktów ubocznych, np. aldehydy i dwuglikole, które nie usunięte z produktów reakcji, zanieczyszczają politereftalan etylenu i wpływają

2

ujemnie na jakość wytwarzanego z niego włókna, a usunięcie tych zanieczyszczeń jest, praktycznie biorąc, rzeczą niemożliwą.

- Poza tym proces wymiany estrowej wymaga zużycia stosunkowo dużej ilości katalizatora i wymaga stosowania uprzednio otrzymanego estru dwumetylowego kwasu tereftalowego, który otrzymuje się przez estryfikację kwasu tereftalowego alkoholem metylowym w obecności katalizatora.
- 10 Estryfikację przeprowadza się zwykle w obecności kwasu siarkowego przy dużym nadmiarze alkoholu metylowego.

- Jest również rzeczą znaną z opisu patentowego nr 38228 sposób wytwarzania estrów glikolowych kwasu tereftalowego przez reakcję kwasu tereftalowego z tlenkiem etylenu w środowisku wodnym, w obecności małej ilości tereftalanu. Reakcja ta przebiega ze stosunkowo małą wydajnością, przy czym wyodrębnianie z produktów reakcji czystego tereftalanu glikolowego jest kłopotliwe ze względu na trudności jego wydzielania ze środowiska wodnego. Bardzo mała rozpuszczalność kwasu tereftalowego w wodzie, w której środowisku przebiega reakcja, wymaga poza tym obecności środków emulgujących.
- 15
- 20
- 25

- Znany jest także z opisu patentowego nr 47794 sposób wytwarzania glikolowych estrów kwasu tereftalowego przez estryfikację tego kwasu glikolem, korzystnie w obecności katalizatora i ewentualnie pod ciśnieniem. Woda zwykle tworząca się pod-
- 30

czas procesu estryfikacji uniemożliwia przebieg tego procesu do końca, co pociąga za sobą zmniejszenie wydajności reakcji i konieczność przedłużenia jej przebiegu.

W celu zwiększenia wydajności reakcji, jak również przyspieszenia jej przebiegu stosuje się zwykle w procesach estryfikacyjnych duży nadmiar jednego z komponentów, co wymaga używania aparatury o dużej pojemności.

Istotą wynalazku jest ciągle usuwanie wody tworzącej się podczas procesu estryfikacji kwasu tereftalowego bezpośrednio glikolem etylenowym.

Sposób według wynalazku polega na tym, że kwas tereftalowy poddaje się bezpośredniej estryfikacji za pomocą glikolu etylenowego pod ciśnieniem 1—7 atn w temperaturze 185—300°C w ciągu 1,5—8,0 godzin, przy czym w czasie estryfikacji odprowadza się ciągle wodę powstającą jako produkt reakcji.

Proces estryfikacji według wynalazku można przeprowadzać przy użyciu nadmiaru glikolu etylenowego w stosunku wagowym do kwasu tereftalowego do 10:1, lecz ciągle odprowadzanie wody tworzącej się podczas procesu estryfikacji umożliwia na znaczne zmniejszenie ilości nadmiaru glikolu do stosunku prawie stechiometrycznego, co również eliminuje konieczność oddestylowywania z produktów reakcji zwykle używanego, dużego jego nadmiaru. Otrzymany ester bis- β -hydroksyetoksytereftalan poddaje dalszemu procesowi polikondensacji znaną, konwencjonalną metodą.

W celu ułatwienia przebiegu procesu estryfikacji kwasu tereftalowego glikolem etylenowym, stosuje się według wynalazku katalizatory kwaśne, np. kwas fosforawy lub kwas fosforowy, w ilości 0,03—0,15% wagowych w stosunku do wagi kwasu tereftalowego.

Sposób według wynalazku znacznie upraszcza i przyspiesza cały proces wytwarzania włóknotwórczego politereftalanu etylenu, a bezpośrednie

estryfikowanie kwasu tereftalowego glikolem etylenowym umożliwia przeprowadzanie procesu estryfikacji zarówno metodą okresową jak również metodą ciągłą.

5 Przykład I. Mieszaninę 1660 g kwasu tereftalowego z 1660 g glikolu etylenowego ogrzewa się w ciągu 90 minut w temperaturze 240°C i pod ciśnieniem 3 atn ze stałym odprowadzaniem wody ze środowiska reakcji. W tych warunkach stopień
10 przereagowania kwasu tereftalowego wynosi 99,2%.

Przykład II. Z zasobnika zawierającego mieszaninę kwasu tereftalowego z glikolem etylenowym, wziętych w stosunku wagowym 1:3, dozuje się pompką do ciśnieniowej kolumny półkowej pracującej pod ciśnieniem 3,5 atn w temperaturze 240°C. Czas przepływu przez kolumnę wynosi 30 minut. Z kolumny tej ciągle odprowadza się tworzącą się w czasie reakcji wodę przez specjalny zawór. Otrzymany na dnie kolumny ester jest od-
20 prowadzany pompką do reaktora.

Zastrzeżenia patentowe

- 25 1. Sposób wytwarzania estru glikolowego kwasu tereftalowego przez bezpośrednią estryfikację kwasu tereftalowego glikolem etylenowym, **znamienny tym**, że proces estryfikacji przeprowadza się w temperaturze 185—300°C w ciągu 1,8—8,0 godzin pod ciśnieniem 1—7 atn przy ciągłym odprowadzaniu wody wydzielającej się na skutek procesu estryfikacji.
- 30 2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces estryfikacji przeprowadza się przy użyciu niewielkiego nadmiaru glikolu etylenowego, w stosunku do kwasu tereftalowego, zbliżonego do ilości stechiometrycznej.
- 35 3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że proces estryfikacji przeprowadza się w obecności katalizatorów kwaśnych.
- 40