



Patent dodatkowy
do patentu _____

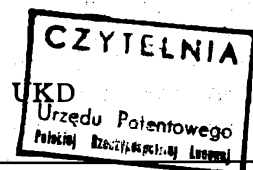
Zgłoszono: 15.XII.1967 (P 124 094)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 31.VII.1972

Kl. 12o,14

MKP C07c 63/26



Współtwórcy wynalazku: Stanisław Grzelczyk, Krzysztof Wakar, Hipolit Dobrowolski, Józef Życzynski

Właściciel patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania czystego kwasu tereftalowego lub tereftalanu dwumetylowego z produktów dysproporcjonowania soli kwasu benzoowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania czystego kwasu tereftalowego lub tereftalanu dwumetylowego z produktów dysproporcjonowania soli kwasu benzoowego, takich jak benzoosan sodowy lub benzoosan potasowy.

Kwas tereftalowy lub tereftalan dwumetylowy stanowią surowiec wyjściowy do produkcji poli-tereftalanu etylenowego mającego zastosowanie do wyrobu folii, kordów i sztucznych włókien (elana, torlon). Benzoosan potasowy lub mieszaniny benzoosan potasowego z benzoosanem sodowym poddawane ogrzewaniu pod ciśnieniem w atmosferze gazu obojętnego w obecności związków cynku lub kadmu jako katalizatorów, ulegają dysproporcjonowaniu na odpowiednie sole kwasu tereftalowego.

Reakcja dysproporcjonowania nie przebiega jednak do końca. W produktach obok tereftalanów sodowego i/lub potasowego znajduje się reszta nieprzereagowanego surowca — benzoosan sodowego lub/i potasowego, który stanowi szkodliwe zanieczyszczenie w dalszym przerobie produktu na tereftalan dwumetylowy, a tym bardziej na czysty kwas tereftalowy do bezpośredniej estryfikacji glikolem etylowym. Ze względów ekonomicznych natomiast korzystnie jest nieprzereagowany surowiec odzyskać i zawrócić ponownie do procesu dysproporcjonowania.

Celem wynalazku było więc otrzymanie tereftalanu potasowego lub/i sodowego, pozbawionego za-

2

nieczyszczeń kwasem benzoowym lub jego pochodnymi i nadającego się do bezpośredniego przerobu go bądź na tereftalan dwumetylowy, bądź na czysty kwas tereftalowy odpowiadający wymogom produkcji włókna elana.

Znane dotychczas sposoby oddzielania nieprzereagowanych soli kwasu benzoowego od uzyskanych soli kwasu tereftalowego polegają na tym, że albo sole obu kwasów albo przynajmniej jednego z nich rozkłada się, uwalnia kwas w wolnej postaci i oddziela go od pozostałości. Stanowi to jednak zasadniczą wadę tych sposobów, gdyż taki tok postępowania jest pracochłonny i wielooperacyjny, a więc kosztowny. Otrzymany kwas tereftalowy jest jeszcze zanieczyszczony w takim stopniu kwasem benzoowym, że nadaje się tylko do przerobu na tereftalan dwumetylowy. W przypadku przerabiania go na czysty kwas tereftalowy nadający się do bezpośredniej estryfikacji glikolem, trzeba go dodatkowo oczyszczać od kwasu benzoowego. W przypadku rozdzielania soli tych kwasów na drodze przeprowadzania ich w wolne kwasy konieczne jest ponowne przeprowadzenie kwasu benzoowego (po oddzieleniu go od kwasu tereftalowego) w sól przed zawróceniem go do procesu dysproporcjonowania.

Sposób według wynalazku eliminuje te niedogodności i polega na tym, że rozdrobniony produkt dysproporcjonowania ekstrahuje się alkoholem metylowym, który selektywnie rozpuszcza benzo-

esan sodowy i potasowy nie rozpuszczając tereftalanów tych metali. Pozwala to łatwo i prosto oddzielić nieprzereagowane benzoesy od tereftalanów i zawrócić do dysproporcjonowania. Można do tego celu używać nawet zawodnionego metanolu, gdyż dopiero przy zawartości wody wynoszącej 5 procent wagowych do ekstraktu przechodzą znaczniejsze ilości tereftalanów.

Ekstrakcję można prowadzić w sposób ciągły lub okresowy, w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, najkorzystniej w zakresie temperatur 15—62°C. Stwierdzono, że istotne znaczenie dla szybkości ekstrakcji ma stopień rozdrobnienia produktów dysproporcjonowania. Średnice ziaren nie powinny być większe od 0,5 mm, w przeciwnym razie w produkcie po ekstrakcji pozostają jeszcze pewne ilości soli kwasu benzoowego.

Przy ziarnach o średnicach 1,5—2 mm produkt nawet po 90 minutach ekstrahowania zawiera jeszcze 0,35 procent wagowych związanego kwasu benzoowego.

Jeśli więc produkt dysproporcjonowania jest zbrylony, należy rozdrobnić go do takiej granulacji, aby 90 procent masy próbki przechodziło przez sito o średnicy oczek 0,25 mm, a 100 procent przez sito o średnicy oczek 0,5 mm. Ekstrakt metanolewy zawierający benzoesy można odparować do sucha odzyskując w ten sposób metanol do następnej ekstrakcji, a benzoesy do dysproporcjonowania. Można też korzystając z tego, że jest on nasycony benzoesanami a zarazem może jeszcze rozpuszczać kwas i wodorotlenki sodu i potasu, użyć go jako rozpuszczalnika do otrzymywania benzoesanów sodowego i/lub potasowego. W tym przypadku także przez odparowanie odzyskuje się metanol do następujących ekstrakcji. Pozbawioną benzoesanów pozostałość po ekstrakcji, zawierającą

tereftalan sodowy i/lub potasowy oraz resztki metanolu, albo po oddzieleniu od metanolu (na drodze odparowania) przerabia się dalej jednym ze znanych sposobów na czysty kwas tereftalowy nadający się do bezpośredniej estryfikacji glikolem etylenowym, albo też bez oddzielania metanolu zakwasza się kwasem mineralnym, najlepiej siarkowym aż do pełnego wytrącenia całego kwasu tereftalowego w wolnej postaci i w tym samym środowisku ekstryfikuje na tereftalan dwumetylowy jednym ze znanych sposobów.

Przykład. Produkt reakcji dysproporcjonowania mieszaniny benzoesanów sodowego i potasowego, zawierający 7 procent wagowych kwasu benzoowego związanego w postaci soli sodowej i potasowej rozdrobniono tak, że cała masa próbki przechodziła przez sito o średnicy oczek 0,5 mm, a 90 procent masy próbki przez sito o średnicy oczek 0,25 mm. Produkt ten ekstrahowano metanolem w sposób okresowy w temperaturze otoczenia wynoszącej 20—22°C. Zawartość wody w metanole użytym do ekstrakcji wynosiła 0,2% wagowych. Surowiec ekstrahowano trzykrotnie. Masa pojedynczej porcji metanolu użytej do ekstrakcji wynosiła 130% masy surowca. Ekstrahowany surowiec zalewano porcją metanolu, mieszano 10 minut, po czym ekstrakt metanolewy odsączano. W produkcie po ekstrakcji nie stwierdzono obecności soli kwasu benzoowego. W ekstrakcie metanolewym nie znaleziono soli kwasu tereftalowego. Wpływy innych parametrów na wyniki ekstrakcji tego samego surowca ilustruje tablica 1. Wartości parametrów nie podanych w tablicy są takie same jak w przykładzie. Takie same wyniki, jak podano w przykładzie i w tablicy 1 otrzymano przeprowadzając próby ekstrakcji z produktami dysproporcjonowania benzoesanu potasowego.

Tablica 1

Granulacja surowca Ø ziaren w mm	Zawartość wody w metanole użytym do ekstrakcji w % wagowych	Czas ekstrakcji pojedynczą porcją metanolu w minutach	Temperatura w jakiej prowadzono ekstrakcję w °C	Zawartość kwasu benzoowego w produkcie po ekstrakcji w % wagowych	Zawartość kwasu tereftalowego w ekstrakcie w % wagowych
90% masy próbki przechodzi przez sito 0,25 mm	1,0	10,0	20—22	nie wykryto	nie wykryto
„	5,0	10,0	20—22	„	0,7
0,25—0,5	0,5	15,0	19—23	0,1	nie wykryto
0,5—1,0	0,5	20	19—23	0,2	nie wykryto
1,0—2,0	0,5	30	19—23	0,35	nie wykryto

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania czystego kwasu tereftalowego lub tereftalanu dwumetylowego z produktów dysproporcjonowania soli kwasu benzoowego **znamienny tym**, że z rozdrobnionego produktu dysproporcjonowania ekstrahuje się metanolem nieprzereagowany surowiec, zaś pozostałość po

ekstrakcji zawierającą jeszcze resztki metanolu albo oddziela się od metanolu i przerabia znany sposóbem na czysty kwas tereftalowy, albo bez oddzielenia metanolu zakwasza kwasem mineralnym do całkowitego wytrącenia kwasu tereftalowego, który estryfikuje się na tereftalan dwumetylowy.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że

proces ekstrakcji prowadzi się alkoholem metylo-
wym zawierającym najwyżej do 5% wagowych
wody.

3. Sposób według zastrz. 1—2 **znamienny tym**,
że ekstrakcji poddaje się rozdrobniony produkt
o średnicy ziaren nie większej od 0,5 mm.