



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

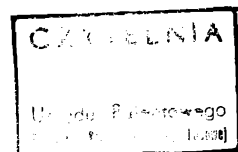
Zgłoszono: 79 12 27 (P. 220846)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 81 07 10

Opis patentowy opublikowano: 1985 11 30

Int. Cl.³ C07C 27/00
C07C 63/26
C07C 63/04
C07C 69/82



Twórcy wynalazku: Renata Fiszer, Zofia Pokorska, Włodzimierz Kotowski,
Jerzy Witkoś, Manfred Stajszyk, Ignacy Lachman,
Stanisław Młynarczyk, Jerzy Orliński, Jacek Żukowski

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej
„Blachownia”, Kędzierzyn-Koźle;
Biuro Projektów i Realizacji Inwestycji
Przemysłu Syntezy Chemicznej „PROSYNCHEM”,
Gliwice (Polska)

Sposób utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu

Przedmiotem wynalazku jest sposób utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu do kwasu p-toluilowego, kwasu tereftalowego i estru monometylowego kwasu tereftalowego wobec układu katalitycznego o wyższej niż dotychczas selektywności.

W znanych procesach utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu stosowano katalizatory w postaci soli metali ciężkich, takich jak kobalt, mangan, nikiel, miedź (opis patentowy RFN nr 1 041 945, nr 2 010 137, opis patentowy PRL 87 505). Zastosowanie w roli katalizatora dwu- i trójskładnikowych układów soli tych metali pozwoliło na uzyskanie lepszej selektywności procesu w porównaniu z katalizatorem zawierającym jedynie organiczną sól kobaltu.

W literaturze patentowej znane są różne kombinacje wymienionych składników katalizatora. Sprawdzone przemysłowo układy katalityczne kobalt-mangan, kobalt-mangan-nikiel, kobalt-mangan-miedź, mangan-nikiel charakteryzują się większą selektywnością niż uzyskiwana z zastosowaniem katalizatora zawierającego jedynie związek kobaltu.

Selektywność każdego układu katalitycznego zależna jest od temperatury prowadzenia procesu utleniania. Istnieje optymalny zakres temperatur, w którym z zastosowaniem danego układu katalitycznego osiągana jest najwyższa selektywność procesu utleniania. Przy użyciu dotychczas stosowanych katalizatorów prowadzenie procesu utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu w wyższej temperaturze pozwala na osiągnięcie większej szybkości utleniania, powoduje jednak obniżenie selektywności procesu utleniania.

Celem wynalazku było opracowanie układu katalitycznego, którego optymalna temperatura pracy leżałaby w granicach 140–175°C co pozwoliłoby na zwiększenie wydajności procesu utleniania przy zachowaniu lub zwiększeniu selektywności procesu.

Istotą wynalazku jest zastosowanie w sposobie utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu w postaci czystej lub w postaci frakcji p-toluiloestrowej zawracanej z następnych etapów wytwarzania dwumetylotereftalanu przy stosunku wagowym reagentów 1 : 1–3, tlenem z powietrza, aktywowanego układu katalitycznego będącego mieszaniną organicznych soli kobaltu, manganu, niklu i

chromu, w której to mieszaninie stężenie kobaltu wynosi 0,00122–0,201% wagowych, manganu 0,0001–0,05% wagowych, niklu 0,0002–0,001% wagowych, chromu 0,0001–0,05% wagowych, przy czym proporcje metali w układzie katalitycznym są takie, że na 100 części wagowych kobaltu przypada 1–20 części wagowych manganu, 0,1–10 części wagowych niklu i 0,5–20 części wagowych chromu. Utlenianie prowadzi się pod ciśnieniem do $20 \cdot 9,81 \cdot 10^4 \text{ Pa}$, w temperaturze 120°C – 175°C .

Sposobem według wynalazku proces utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu prowadzi się w obecności aktywowanego układu katalitycznego złożonego z soli kobaltu, manganu, niklu i chromu. Ilość stosowanego katalizatora w przeliczeniu na pierwiastki metaliczne wynosi 0,00122 do 0,201% wagowych, przy czym stężenie kobaltu w mieszaninie wynosi 0,001–0,1% wagowych manganu, 0,0001–0,05% wagowych niklu 0,00002–0,001% wagowych i chromu 0,0001–0,05% wagowych. Proporcje składników katalizatora licząc na pierwiastki metali katalizatora są takie, że na 100 części wagowych kobaltu przypada 1–20 części manganu, 0,1–10 części wagowych niklu i 0,5–20 części wagowych chromu.

Katalizator stosowany jest w postaci soli kwasów organicznych takich jak nafteniany, tłuszczany, octany, benzoesany, toluilany, mrówczany itd. Aktywatorem mogą być aldehydy i wodoronadtlenki alkiloaromatyczne, a najlepiej oksydant z pierwszych godzin macierzystej reakcji utleniania. Proces utleniania może być prowadzony w sposób periodyczny lub ciągły.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że przez zastosowanie czteroskładnikowego układu katalitycznego złożonego z organicznych soli kobaltu, manganu, niklu i chromu uzyskuje się rozszerzenie optymalnego zakresu temperatur utleniania do 140 – 175°C , tj. do temperatur wyższych niż dla układu katalitycznego złożonego z organicznych soli kobaltu, manganu i niklu, którego optymalny zakres temperatur leży w granicach 140 – 165°C .

Dzięki wprowadzeniu układu katalitycznego kobalt–mangan–nikiel–chrom istnieje możliwość uzyskania wzrostu, szybkości i selektywności procesu poprzez podwyższenie temperatury procesu utleniania w porównaniu z selektywnością i szybkością reakcji z zastosowaniem układu katalitycznego kobalt–mangan–nikiel. W zakresie temperatur 140 – 165°C szybkość i selektywność reakcji jest dla obu układów zbliżona.

Przykład I. Proces utleniania prowadzono w reaktorze laboratoryjnym o pojemności roboczej 3 dm^3 wykonanym ze stali nierdzewnej, zaopatrzonym w płaszcz grzewczy z olejem obiegowym, kondensator, zbiornik refluksowy z rozdzielaczem oraz układ do rozprężania gazu. W reaktorze umieszczono $0,7 \text{ kg}$ p-ksylenu o czystości $99,9\%$ wagowych, $1,3 \text{ kg}$ p-toluilanu metylu o czystości $99,0\%$ wagowych oraz 12 cm^3 przygotowanego ksylenowego roztworu katalizatora zawierającego tłuszczany kobaltu, manganu, niklu i chromu, aktywowanego oksydantem z takiej jak opisana próby utleniania. Tłuszczany kobaltu, manganu, niklu i chromu otrzymano na drodze preparacji z odpowiednich mrówczanów octanów lub azotanów i kwasów tłuszczowych o 6–12 atomach węgla w łańcuchu. Ksylenowy roztwór katalizatora zawierał $13,8 \text{ g}$ kobaltu/ dm^3 roztworu, $0,6 \text{ g}$ manganu/ dm^3 roztworu, $0,15 \text{ g}$ niklu/ dm^3 roztworu, $0,45 \text{ g}$ chromu/ dm^3 roztworu oraz $0,2 \text{ g}$ oksydantu/ dm^3 roztworu.

Zawartość reaktora podgrzewa się do temperatury 140°C pod ciśnieniem $0,59 \text{ MPa}$. Temperaturę procesu podnosi się stopniowo, aż do uzyskania temperatury 170°C w 12 godzinie procesu. Proces utleniania prowadzono przez 14 godzin. Otrzymany oksydant zawierał: $25,0\%$ wagowych kwasu p-toluilowego; $12,9\%$ wagowych kwasu tereftalowego; $27,4\%$ wagowych estru monometyloвого kwasu tereftalowego; $1,9\%$ wagowych nieprzereagowanego p-ksylenu; $4,0\%$ wagowych związków wyżej wrzących; $1,6\%$ inne aromatyczne produkty utleniania.

W procesie wytwarzane są również produkty głębokiego utleniania takie jak CO_2 , CO , kwas octowy, mrówkowy i inne.

Wydajność chemiczna procesu utleniania w przeliczeniu na przereagowany p-ksylen, w porównaniu z procesem z zastosowaniem układu katalitycznego kobalt–mangan–nikiel, jest wyższa o około $0,5\%$ wagowych.

Przykład II. Do reaktora opisanego w przykładzie I wprowadza się $0,7 \text{ kg}$ p-ksylenu, 12 cm^3 roztworu katalizatora zawierającego $14,9 \text{ g}$ kobaltu/ dm^3 , $0,5 \text{ g}$ manganu/ dm^3 , $0,32 \text{ g}$ niklu/ dm^3 i $0,32 \text{ g}$ chromu/ dm^3 oraz $0,3 \text{ g}$ oksydantu z macierzystej reakcji/ dm^3 roztworu. Roztwór katalizatora stanowi wodny roztwór octanów i sporządzony został przez zmieszanie wodnego

roztworu octanu kobaltu, manganu, niklu oraz chromu lub stanowi roztwór po ekstrakcji katalizatora z postostałości I po destylacji estrów wodami reakcyjnymi zawierającymi około 5% wagowych kwasów organicznych, przede wszystkim octowego i mrówkowego.

Po podgrzaniu zawartości reaktora do temperatury 70°C do reaktora wprowadza się 1,5 kg frakcji p-toluilanu metylu o składzie:

p-ksylen	0,3
benzoesan metylu	3,6
p-toluilan metylu	68,0
dwumetylotereftalan, dwumetyloortoftalan i dwumetyloizoftalan	18,0
związki wyżej wrzące	10,1
	100,0%

Proces utleniania prowadzi się identycznie jak w przykładzie I. Otrzymany oksydat analizowany chromatograficznie zawiera:

p-ksylen	0,1
benzoesan metylu	2,3
p-toluilan metylu	17,2
kwas p-toluilowy	29,1
kwas tereftalowy	10,1
ester monometylowy kwasu tereftalowego	28,7
dwumetylotereftalan, dwumetyloortoftalan, dwumetyloizoftalan	10,1
związki wyżej wrzące	2,4
	100,0%

Przeliczona na przereagowany p-ksylen wydajność procesu w odniesieniu do procesu z zastosowaniem układu katalitycznego kobalt-mangan-nikiel jest wyższa o około 1,3% wagowych.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu stosowanego w postaci czystej lub w postaci frakcji p-toluiloestrowej, zawracanej z następnych stadiów procesu wytwarzania dwumetylotereftalanu przy stosunku wagowym reagentów równym 1 : 1-3, tlenem z powietrza w temperaturze 120-175°C, pod ciśnieniem do $20 \cdot 9,81 \cdot 10^4$ Pa wobec układu katalitycznego kobalt-mangan-nikiel aktywowanego oksydatem z pierwszych godzin macierzystej reakcji, **znamienny tym**, że jako katalizator procesu utleniania stosuje się aktywowany układ katalityczny, zawierający organiczne sole kobaltu, manganu, niklu i chromu, przy czym stężenie kobaltu w mieszaninie reakcyjnej wynosi 0,00122-0,201% wagowych, stężenie manganu 0,0001-0,05% wagowych, stężenie niklu 0,00002-0,001% wagowych, stężenie chromu 0,0001-0,05% wagowych.