



Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 30. VI. 1961 (P 96 863)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 6. III. 1965

Kl. 12 o, 14

MKE

UKD

COY c 63/26

TEKA

Twórca wynalazku: Stanisław Grzelczyk

Właściciel patentu: Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa (Polska)

Sposób regeneracji jonu potasowego w procesie dysproporcjonowania benzoesu potasowego do tereftalanu potasowego

1

W procesie otrzymywania kwasu tereftalowego przez dysproporcjonowanie benzoesu potasowego zużywają się znaczne ilości wodorotlenku lub węgla potasowego, co poważnie podnosi koszty produkcji. Ze względów ekonomicznych do cyklu produkcyjnego należy włączyć proces regeneracji jonów potasowych.

Znane dotychczas sposoby nie rozwiązują należycie tego problemu.

Zastosowanie do regeneracji jonów potasowych dwutlenku siarki jest uciążliwe i złożone. Ze względu na duszące właściwości SO_2 aparatura, w której przeprowadza się regenerację musi być szczelna, a pomieszczenie dobrze wentylowane. Wskutek korodującego działania roztworów kwasu siarkawego aparaty do regeneracji muszą być budowane ze stali kwasoodpornych, co podnosi koszty inwestycyjne.

Wyższa moc kwasu siarkawego niż kwasu benzoowego komplikuje proces regeneracji. Podczas działania na tereftalan potasowy w wodnym roztworze gazowym SO_2 otrzymuje się nierozpuszczalny w wodzie osad kwasu tereftalowego i dobrze rozpuszczalny kwaśny siarczyn potasowy. Aby cel regeneracji osiągnąć, należy (po oddzieleniu kwasu tereftalowego) jon potasowy z kolei uwolnić z połączenia z SO_2 i związać z kwasem benzoowym. Ponieważ kwas siarkawy jest mocniejszy od kwasu benzoowego, więc można osiągnąć to tylko w sposób pośredni. Znane są tutaj dwie

2

drogi. Pierwsza polega na tym, że wodny roztwór kwaśnego siarczynu potasowego zadaje się kwasem benzoowym i odparowuje. Lotniejszy SO_2 uchodzi z roztworu, w którym pozostaje benzoetan potasowy. Aby całkowicie usunąć SO_2 trzeba działać nadmiarem kwasu benzoowego i odparowywanie powtarzać kilkakrotnie, co podnosi koszty regeneracji.

Druga droga prowadząca do otrzymywania benzoesu potasowego polega na wykorzystaniu bardzo małej rozpuszczalności w wodzie kwaśnego siarczynu wapniowego. Roztwór kwaśnego siarczynu potasowego zadaje się benzoetanem wapniowym. W wyniku reakcji podwójnej wymiany z roztworu wypada osad kwaśnego siarczynu wapniowego, który odsącza się. W przesączu pozostaje benzoetan potasowy.

Inny sposób regeneracji polega na bezpośrednim zadawaniu roztworu tereftalanu potasowego roztworem benzoesu wapniowego. Otrzymuje się wtedy roztwór benzoesu potasowego i osad tereftalanu wapniowego, który oddziela się przez sączenie i rozkłada za pomocą kwasu solnego wydzielając wolny kwas tereftalowy.

Posługiwanie się benzoetanem wapniowym ma tę wadę, że po reakcji i odsączeniu tereftalanu wapniowego w roztworze pozostają jednak jony wapniowe. Jeśli nie usunie się ich to będą wpływać ujemnie na przebieg reakcji dysproporcjonowania, gdyż benzoetan wapniowy ulega przemianie

na orto-ftalan i izo-ftalan wapniowy, a w małym stopniu na tereftalan.

Usunięcie jonów wapniowych wymaga nasycania roztworu benzoesanu potasowego dwutlenkiem węgla i odsączenie wytrąconego CaCO_3 .

Jak z tego widać, opisane metody regeneracji jonów potasowych posługując się obcymi dla cyklu produkcyjnego substancjami (SO_2 , wapń), komplikują cały proces.

Sposób regeneracji jonów potasowych według wynalazku jest pozbawiony tych wad. Polega on na kolejnym stosowaniu do regeneracji gazowego dwutlenku węgla i kwasu benzoesowego.

Podczas nasycania wodnego roztworu tereftalanu potasowego, otrzymanego w wyniku znanej reakcji dysproporcjonowania benzoesanu potasowego, powstaje trudno rozpuszczalny w wodzie kwaśny tereftalan potasowy i dobrze rozpuszczalny kwaśny węglan potasowy. Osad kwaśnego tereftalanu potasowego odsącza się i przemywa zimną wodą. Wodę użytą do przemywania dołącza się do przesączu. Przesącz zawierający KHCO_3 i kwaśny tereftalan potasowy (w ilości odpowiadającej jego rozpuszczalności w wodzie) zadaje się kwasem benzoesowym i mieszając ogrzewa do wrzenia. W wyniku zachodzących w roztworze reakcji pomiędzy kwasem benzoesowym i kwaśnym węglanem potasowym oraz wskutek tworzenia się ze znajdującego się w roztworze kwaśnego tereftalanu potasowego kwasu tereftalowego i tereftalanu dwupotasowego, który z kolei reaguje z wydzielającym się z KHCO_3 dwutlenkiem węgla, otrzymuje się nierozpuszczalny osad kwasu tereftalowego i roztwór benzoesanu potasowego. Osad kwasu tereftalowego odsącza się i przemywa gorącą wodą. Przesącz i wodę przemywającą zawierające niewielkie ilości wolnego kwasu benzoesowego łączy się, zubożętnia wodorotlenkiem lub węglanem potasowym do wartości $\text{pH} = 8,0$ i odparowuje do sucha. Otrzymany w ten sposób benzoesan potasowy zawraca się ponownie do procesu dysproporcjonowania.

Opisane dwie reakcje będące podstawą regeneracji jonów potasowych w procesie dysproporcjonowania benzoesanu potasowego, a mianowicie reakcja pomiędzy tereftalanem potasowym i dwutlenkiem węgla, oraz reakcja pomiędzy kwaśnym węglanem potasowym i kwasem benzoesowym oddzielnie są znane. Wynalazek polega na wyżej podanej kolejności ich zastosowania do regene-

racji jonów potasowych w procesie dysproporcjonowania benzoesanu potasowego do tereftalanu potasowego. Zachowanie tej kolejności jest niezbędnym warunkiem uzyskania nowego efektu zapewniającego właściwy przebieg regeneracji. Postępując w ten sposób można łatwo zregenerować 80% jonów potasowych.

Przykład: 2,42 kg tereftalanu dwupotasowego otrzymanego przez dysproporcjonowanie benzoesanu potasowego rozpuszczono w 10 litrach wody i przez otrzymany roztwór przepuszczano w temperaturze pokojowej w ciągu 4 godzin gazowy dwutlenek węgla.

Wytrącony po upływie tego czasu osad tereftalanu jednopotasowego odsącza i przemyto 1 litrem wody. Wodę przemywającą zawierającą kwaśny węglan potasowy i kwaśny tereftalan potasowy połączono z przesączem, zadano 2,44 kg kwasu benzoesowego i ogrzano do wrzenia. Wytrącony osad kwasu tereftalowego odsącza i przemyto 1 litrem gorącej wody.

Przesącz i wodę przemywającą zawierające nieprzereagowany kwas benzoesowy zubożętniono w obecności fenoloftaleiny 0,213 kg KOH i odparowano do sucha. W otrzymanym suchym osadzie znaleziono 3,20 kg benzoesanu potasowego. Wydajność regeneracji jonów potasowych wyniosła więc 81% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób regeneracji jonów potasowych w procesie dysproporcjonowania benzoesanu potasowego do tereftalanu potasowego przez nasycanie roztworu tereftalanu dwupotasowego dwutlenkiem węgla i odsączenie osadu kwaśnego tereftalanu potasowego od roztworu zawierającego kwaśny węglan potasowy i niewielkie ilości kwaśnego tereftalanu potasowego **znamienny tym**, że roztwór otrzymany po odsączeniu osadu kwaśnego tereftalanu potasowego zadaje się kwasem benzoesowym wytrącony kwas tereftalowy odsącza, a przesącz zawierający nieprzereagowany kwas benzoesowy zubożętnia w obecności fenoloftaleiny ługiem potasowym odparowuje do sucha, po czym otrzymany benzoesan potasowy zawraca do procesu dysproporcjonowania.