

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

56582

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 23. III. 1966 (P 113 657)

Pierwszeństwo: 28. VII. 1965

Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 20. I. 1969

Kl. 12 o, 14

MKP C 07 c

63/26

CZYTELNIA

UKD
Urzędu Patentowego
Polish Patent Office

Twórca wynalazku: Ewald Katzschmann

Właściciel patentu: Chemische Werke Witten G.m.b.H., Witten (Niemiecka Republika Federalna)

Sposób otrzymywania kwasu tereftalowego

1

W wyniku utleniania p-ksylenu środkami utleniającymi zawierającymi związany tlen, takimi jak na przykład kwas azotowy, uzyskuje się jako produkt końcowy kwas tereftalowy, który przed stosowaniem do wytwarzania żywic alkidowych lub włókien, nitek albo folii poliestrowych, trzeba poddać jeszcze intensywnemu procesowi oczyszczania. W wyniku utlenienia p-ksylenu w fazie ciekłej za pomocą tlenu lub powietrza w podwyższonej temperaturze w obecności rozpuszczalnych katalizatorów uzyskuje się praktycznie jako produkt końcowy tylko kwas p-toluilowy. Przy utlenianiu p-ksylenu w kwasie octowym i w obecności rozpuszczalnych katalizatorów oraz tak zwanych inicjatorów, takich, jak na przykład związki bromu, uzyskuje się, obok kwasu p-toluilowego w przeważającej mierze kwas tereftalowy. W przypadku stosowania kwasu octowego i związków bromu, stawia się wysokie wymagania materiałowi z którego są wykonane pojemniki. Aby osiągnąć stadium reakcji, w wyniku którego powstaje kwas tereftalowy potrzebne są temperatury około 200°C i ciśnienia wynoszące od 20 do 30 atm., ażeby uzyskać kwas tereftalowy. Zdatny do wykorzystania technicznego, konieczne są dodatkowe procesy oczyszczania.

Według niemieckiego opisu patentowego nr 949 564 stosuje się dalsze utlenienie kwasu p-toluilowego do stadium w którym powstaje kwas tereftalowy, przez utlenienie estru metylowego kwasu

2

p-toluilowego. Podczas gdy wolny kwas p-toluilowy z trudem tylko można dalej utleniać, to utlenianie estru metylowego kwasu p-toluilowego do monoestru metylowego kwasu tereftalowego przebiega bardzo łatwo.

Utlenianie p-ksylenu razem z estrem metylowym kwasu p-toluilowego dostarcza według niemieckiego patentu nr 1 041 945 obok nieprzereagowanego estru metylowego kwasu p-toluilowego, kwas p-toluilowy, monoester metylowy kwasu tereftalowego i wolny kwas tereftalowy.

W wyniku stosowanego w następnej kolejności zestryfikowania, uzyskuje się mieszaninę estru metylowego kwasu p-toluilowego i estru dwumetylowego kwasu tereftalowego, który oddziela się na drodze destylacyjnej. Ester metylowy kwasu o-toluilowego zawraca się z powrotem do procesu utlenienia, a ester dwumetylowy kwasu tereftalowego wyodrębnia się do dalszej przeróbki na poliestr. Produkt końcowy odznacza się wysoką czystością, ponieważ w czasie procesu nie wprowadza się produktów trudnych do usunięcia oraz dających reakcje uboczne. Uzyskany sposobem według niemieckiego opisu patentowego nr 1 041 945 wolny kwas tereftalowy nie wyodrębnia się jako taki. Zostaje on raczej w trakcie procesu zestryfikowany metanolem.

Dla celów specjalnych na przykład dla wytwarzania żywic alkidowych wychodzi się w przemyśle ze względów technicznych i ekonomicznych z wol-

nego kwasu tereftalowego. Dająca się uzyskać znanymi dotąd środkami czystość kwasu tereftalowego wystarcza dla powyższych celów. Sporadycznie wytwarza się już tak zwany „włóknisto-czysty” kwas tereftalowy, który po bezpośredniej reakcji z glikolem etylenowym można przerabiać dalej do poliestrów, nadających się do wytwarzania włókien.

Próby izolowania i zastosowania dla celów technicznych wolnego kwasu tereftalowego, wytworzonego sposobem według niemieckiego opisu patentowego nr 1 041 945 z produktów utlenienia, w których znajduje się on w ilości 16–20% wagowych, zawiodły wskutek jego niewystarczającej jakości. Wolny kwas tereftalowy, oddzielony jako produkt nierozpuszczalny w metanolu, lub nierozpuszczalny w ksylenu, posiada liczbę zmydlenia od 630 do 545 (liczba obliczona: 676). Zwyczajne metody oczyszczania takie, jak powtórne wytrącenie z soli amonowej lub z soli metali alkalicznych, następnie przemylanie kwasami i inne sposoby, zawiodą mniej lub więcej. Tak, że zadanie, polegające na wyodrębnieniu w dużej mierze technicznie czystego lub dającego się łatwo dalej oczyścić kwasu tereftalowego z produktów utlenienia uzyskanych wyżej wymienionym sposobem, pozostało dotychczas nierozwiązane.

Stwierdzono, że z produktów utlenienia uzyskanych sposobem według niemieckiego opisu patentowego nr 1 041 945 można wyodrębnić wysoko wartościowy kwas tereftalowy wtedy, kiedy te produkty utlenienia podda się dalszej obróbce. Według wynalazku tę dalszą obróbkę prowadzi się w sposób następujący. Produkt utlenienia bezpośrednio po zakończeniu procesu utleniania lub po pewnym czasie składowania ogrzewa się ewentualnie przy zastosowaniu mieszania lub też przy przepuszczaniu obojętnego gazu jako środka mieszającego, w tym samym naczyniu w którym dokonano utleniania, albo też w podłączonych, odpowiednich pojemnikach, wytrzymujących temperaturę do 275°C i ciśnienie do około 10 atm., lub też w układzie rurowym. Proces dalszej przeróbki można również przeprowadzić sposobem ciągłym. Ogrzewanie prowadzi do temperatury 220–250°C. Nie należy przekraczać jednak dolnej granicy wynoszącej 210°C ponieważ przy tej temperaturze nie zyskuje się pożądanego efektu. Podwyższenie temperatury do 275°C nie szkodzi wprawdzie produktowi lecz i nie daje żadnych szczególnych korzyści ekonomicznych ani technicznych.

Korzystne jest utrzymywanie ciśnienia stosowanego w procesie utleniania, ponieważ przy ciśnieniu do 10 atmosfer unika się niepożądanych zjawisk odparowywania i destylacji. W procesie według wynalazku krytycznymi parametrami są temperatura i czas. Czas obróbki powinien wynosić w zależności od temperatury 0,5–4 godzin. Przeciwnie wystarczy 1 godzina. Przy odpowiednim prowadzeniu reakcji może wystarczyć czas potrzebny do ogrzania produktu utleniania do właściwej temperatury.

Wyodrębnienie kwasu tereftalowego z produktu utlenienia poddanego dalszej obróbce prowadzi się bezpośrednio z gorących produktów utlenienia, lub

z gorącej zawiesiny, powstałej przez dodanie rozpuszczalnika organicznego w którym oprócz kwasu tereftalowego, wszystkie inne składniki mieszaniny takie, jak kwas p-toluilowy, ester metylowy kwasu p-toluilowego, monoester metylowy kwasu tereftalowego oraz produkty uboczne są rozpuszczalne. Korzystnie stosuje się do tego celu p-ksylen. Podczas gdy dla wyodrębnienia wolnego kwasu tereftalowego z produktów utlenienia nie poddanych dalszej obróbce potrzebna jest 8–10 ilość wagowa p-ksylenu aby osiągnąć oddzielenie kwasu tereftalowego od produktów mu towarzyszących, to nieoczekiwanie wystarcza dla oddzielenia wolnego kwasu tereftalowego po dalszej obróbce według wynalazku tylko 2–3-krotna ilość wagowa p-ksylenu. Zdolność łatwego oddzielania się kwasu tereftalowego wynika stąd, że zawiesina wytworzona z produktów utlenienia poddanych dalszej obróbce wykazuje charakter ziarnisty, podczas gdy zawiesina uzyskana z produktów utlenienia nie poddanych dalszej obróbce, mimo, że zawiera więcej rozpuszczalnika posiada charakter „mazisty”.

Oddzielenie kwasu tereftalowego z produktów utlenienia, z roztworu lub z zawiesiny następuje drogą dekantacji na gorąco, sączenia na gorąco, lub wirowania na gorąco. Dobrze do tego celu nadaje się filtr Seitz. Można również stosować wirówki z urządzeniem do mycia.

Podczas gdy kwas tereftalowy uzyskany z produktów utlenienia poddanych dalszej obróbce wykazuje wyraźne zabarwienie fioletowo-szare oraz liczbę zmydlenia około 635, kwas tereftalowy uzyskany z produktów utlenienia poddanych dalszej obróbce posiada tylko bardzo słabe zabarwienie i liczbę zmydlenia 675–676 (liczba zmydlenia obliczona: 676).

Przesącz stosuje się albo bezpośrednio do dalszego utlenienia lub też przez oddestylowanie p-ksylenu sprowadza się do stosunku ilościowego wymaganego w metodzie według patentu 1 041 945, określonego jako stosunek molowy estru kwasu metylotoluilowego do p-ksylenu, i wynoszącego około 2:1, lub w obecności p-ksylenu, albo części p-ksylenu lub po całkowitym oddestylowaniu p-ksylenu estryfikuje się metanolem.

Przykłady zestawione są w poniższej tabeli:

Numer bieżący	Obróbka produktów utleniania			Kwas tereftalowy w %	Liczba zmydlenia
	Czas w godzinach	Temperatura, °C	Atm. maks.		
1	—	—	—	20,3	641
2	1	220	ND*)	20,0	671
3	3	220	ND	23,4	670
4	1	240	ND	21,8	676
5	5	240	ND	20,8	676
6	1	250	6	21,0	676
7	3	250	6	21,8	676
8	4	250	6	22,3	676
9	1	275	6,5	21,5	676
10	3	275	6,5	21,9	676

* ND oznacza ciśnienie normalne.

Estryfikację można prowadzić po każdym wsadzie lub w odstępach tak, ażeby występujący kwas p-toluilowy przeprowadzić w zdolny do utlenienia ester metylowy kwasu p-toluilowego.

Kwas tereftalowy uzyskany po obróbce według wynalazku, można bez dalszego oczyszczania stosować do różnych celów, na przykład do produkcji żywic alkidowych. Dla wytwarzania włókien poliestrowych drogą bezpośredniej reakcji z glikolem etylenowym konieczne jest dodatkowe oczyszczanie znanym sposobem.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania kwasu tereftalowego z produktów utlenienia mieszaniny p-ksylenu i estru metylowego kwasu p-toluilowego, **znamienny tym**,
5 że mieszaninę składającą się z kwasu tereftalowego, estru metylowego kwasu p-toluilowego, kwasu p-toluilowego oraz monoestru kwasu tereftalowego poddaje się ogrzewaniu do temperatury 210—280°C korzystnie pod ciśnieniem do 10 atm. w czasie do
10 5 godzin, po czym kwas tereftalowy wyodrębnia się w znany sposób.