

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 02.VII.1962 (P 99 195)

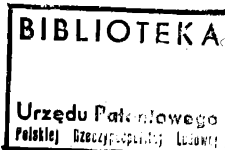
Pierwszeństwo: 24.VII.1961
dla zastrz. 1, 8—13
18.VI.1962 dla zastrz. 2—7
Francja

Opublikowano: 8.1.1966

Kl. 12 o, 14

MKP C 07 c 63/46

UKD



Współtwórcy wynalazku: inż. André Saur, inż. Pierre Simonnin

Właściciel patentu: Socaty, Société Française, Montreuil S/Bois (Francja)

Sposób wytwarzania kwasów ftalowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania kwasów ftalowych przez utlenianie katalityczne jednego z izomerów ksylenu, lub ich mieszaniny.

Znany jest sposób utleniania alkiłowanych związków aromatycznych w fazie ciekłej za pomocą powietrza przepuszczanego pod ciśnieniem rzędu od 2—100 KG/cm² w temperaturze 100—320°C w obecności katalizatora i rozpuszczalnika. Do takiego sposobu utleniania stosowano liczne katalizatory. Tak na przykład, według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 245 528 jako katalizatory stosuje się octan manganu, jak również chlorki kobaltu, ceru, wanadu, samych lub w połączeniu z nadmanganianami kobaltu lub boru, azotynem kobaltowo-sodowym i propionianami, masłanami i octanami baru, manganu i potasu z tym, że jako szczególne połączenie zaleca się octan kobaltu — octan manganu.

Sole manganu znane są jako katalizatory utleniania, bez względu na rodzaj kwasu wchodzącego w skład soli, w związku z czym proponowano jako katalizatory inne sole manganu lub kobaltu. Podobnie w francuskim opisie patentowym nr 1 197 609 przewiduje się stosowanie katalizatora złożonego z chlorku (lub bromku) manganu lub kobaltu lub synergicznego połączenia obu, albo też w opisie patentowym nr 73 008 dod. do pat. nr 1 197 609 przewiduje się stosowanie katalizatora zawierającego brom i metal, zwłaszcza kobalt lub mangan.

2

Poza tym stosowano już różnego rodzaju rozpuszczalniki, jak na przykład kwas organiczny: propionowy, masłowy, trójmetylooctowy, izomasłowy, fenylooctowy, metoksyoctowy, a zwłaszcza kwas octowy, które są dogodniejsze od czterochloru węgla i benzenu. Znane jest również stosowanie jako rozpuszczalnika ortodwuchlorobenzenu.

Wszystkie znane dotychczas sposoby miały tę wspólną niedogodność, że czas trwania reakcji był stosunkowo długi, zwykle rzędu 20 godzin, przy czym wydajność była nie wysoka.

Wynalazek ma na celu szybki proces utleniania katalitycznego, który pozwala na otrzymywanie wysokich wydajności.

Sposób według wynalazku polega na zmieszaniu przeznaczonego do utleniania jednego z izomerów ksylenu lub ich mieszaniny z rozpuszczalnikiem mieszanym synergicznym, zawierającym co najmniej jeden z kwasów organicznych, zwłaszcza kwas octowy i (lub) jego homologi i kwas benzoesowy i (lub) jego homologi oraz co najmniej jedną z następujących substancji: benzen, ortodwuchlorobenzen, etylobenzen, bromobenzen oraz benzen techniczny, zawierający 95% benzenu i 5% toluenu, a następnie z katalizatorem mieszanym synergicznym, składającym się z soli takich jak octany, bromki i (lub) benzoesany manganu, amonu i (lub) kobaltu.

Przez tak uzyskaną mieszaninę przepuszcza się gaz utleniający w temperaturze 100—320°C, pod

ciśnieniem co najmniej równym prężności par tej mieszaniny w wymienionej temperaturze, aż do przekształcenia substratu reakcji w produkt utlenienia.

Produkty utleniania otrzymane w kwasie octowym są zwykle koloru brunatnego, podczas gdy zastosowanie kwasu benzoowego i jego homologów pozwala na bezpośrednie otrzymywanie produktów o dostatecznej czystości, dla których dalszy proces oczyszczania jest zbędny.

Szczególnie korzystny jest jako rozpuszczalnik kwas benzoowy, gdyż dzięki niemu zbędne są wszelkie dalsze czynności związane z destylacją. Ze względu na temperaturę wrzenia kwasu benzoowego (około 250°C), która jest wyższa aniżeli temperatura wrzenia kwasu octowego (około 118°C), straty na skutek odparowania kwasu benzoowego w czasie utleniania, są dużo mniejsze niż w przypadku stosowania kwasu octowego.

Poddana utlenieniu mieszanina ciekła może zawierać 50—250 części wagowych kwasu benzoowego lub octowego i 50—250 części wagowych benzenu lub jego pochodnych halogenowych na 100 części wagowych izomeru ksylenu poddawanego utlenieniu.

Jako gaz utleniający stosuje się powietrze lub tlen.

Przez utlenianie metaksyleny otrzymuje się kwas izoftalowy, z ortoksyleny — kwas ortoiftalowy i z paraksyleny — kwas tereftalowy.

Przy utlenianiu najkorzystniejsze jest ciśnienie rzędu od 20 do 40 KG/cm².

Następujące przykłady wyjaśniają bliżej istotę wynalazku, nie ograniczając przy tym jego zakresu.

Przykład I. Mieszaninę 106 g metaksyleny, 99 cm³ kwasu octowego, 180 cm³ ortodwuchlorobenzenu, 0,26 g octanu kobaltu, 1,60 g bromku manganu ogrzewa się w autoklawie ze stali nierdzewnej, zaopatrzonej w mieszadło w ciągu 4 godzin, w temperaturze 200°C pod ciśnieniem 25 KG/cm², przepuszczając powietrze w ilości 700 litrów na godzinę. Otrzymuje się 151 g kwasu izoftalowego, co odpowiada wydajności 91% (w przeliczeniu molowym).

Dla porównania postępuje się w ten sam sposób i w tych samych warunkach z mieszaniną klasyczną, w której synergiczny rozpuszczalnik kwas octowy — ortodwuchlorobenzon zastąpiony jest rozpuszczalnikami klasycznym, składającym się wyłącznie z kwasu octowego (272 g). Po upływie 4 godzin otrzymuje się 133,4 g kwasu izoftalowego, co odpowiada wydajności jedynie 80%.

Przykład II. Postępuje się podobnie jak w przykładzie I z tym, że ortodwuchlorobenzon zastępuje się równoważną objętością benzenu i podnosi ciśnienie do 30 KG/cm². Po upływie 2,5 godzin otrzymuje się 149,3 g kwasu izoftalowego, co odpowiada wydajności 90%.

Przykład III. W tych samych warunkach, jak w przykładzie II działa się na 106 g metaksyleny zmieszanego z 90 cm³ kwasu octowego, 180 cm³ benzenu, 2 g bromobenzenu, 2,26 g octanu kobaltu

1,04 g octanu manganu. Otrzymuje się 122,5 g kwasu izoftalowego, co odpowiada wydajności 74%.

Dla porównania postępuje się w ten sam sposób z mieszaniną klasyczną, składającą się z 106 g metaksyleny, 272 g kwasu octowego, 0,26 g octanu kobaltu i 1,04 g octanu manganu. Otrzymuje się jedynie 17,5 g kwasu izoftalowego, co odpowiada wydajności tylko 10,5%.

Przykład IV. W tych samych warunkach jak poprzednio, pod ciśnieniem 25 KG/cm², postępuje się z mieszaniną składającą się z 106 g metaksyleny, 180 cm³ ortodwuchlorobenzenu, 90 cm³ kwasu octowego, 0,26 g octanu kobaltu i 1,04 g octanu manganu. Otrzymuje się 21 g kwasu izoftalowego, co odpowiada wydajności 12,6%.

Przykład V. Postępuje się w ten sam sposób jak w przykładzie IV z tym, że ortodwuchlorobenzon zastępuje się benzenem. Wydajność wynosi 22 g kwasu izoftalowego, czyli 13,25%.

Przykład VI. Mieszaninę składającą się z 3,65 g etylobenzenu, 83,9 g metaksyleny, 16,15 g paraksyleny, 2,30 g ortoksyleny, 90 cm³ kwasu octowego, 180 cm³ benzenu, 1,60 g bromku manganu i 0,26 g octanu kobaltu utlenia się pod ciśnieniem 40 KG/cm². Po upływie 4 godzin otrzymuje się 125,3 g mieszaniny kwasów ftalowych, co w stosunku do metaksyleny i paraksyleny stanowi 80% wydajności.

Przykład VII. Analogicznie jak wyżej utlenia się mieszaninę o składzie: 106 g metaksyleny, 90 cm³ kwasu octowego, 180 cm³ benzenu, 1,20 g octanu manganu i 1,10 bromku amonu. Otrzymuje się 135,4 g kwasu izoftalowego, co odpowiada wydajności 81,5%.

Dla porównania postępuje się w ten sam sposób z mieszaniną klasyczną zastępując benzen przez tę samą ilość kwasu octowego. Otrzymuje się tylko 127,5 g kwasu izoftalowego, co odpowiada wydajności 76,5%.

Przykład VIII. 530 g mieszaniny na bazie metaksyleny (pochodzącej z destylacji produktów naftowych, zawierającej 406 g metaksyleny, 85,9 g paraksyleny, 24,15 g ortoksyleny i 13,5 g etylobenzenu) z 915 g kwasu benzoowego, 900 cm³ benzenu, 25 g bromobenzenu, 1,3 g octanu kobaltu i 5,3 g octanu manganu, ogrzewa się 2 godziny w 200°C pod ciśnieniem 30 KG/cm² w reaktorze cylindrycznym z nierdzewnego materiału o średnicy 50 mm i pojemności 5 litrów przepuszczając powietrze w ilości 1500 litrów na godzinę. Otrzymuje się w ten sposób 695 g kwasów ftalowych czystych, które wydziela się przez odsączenie na gorąco, co odpowiada wydajności 90% w stosunku do metaksyleny i paraksyleny. Przesącze po filtracji zawierają 930 g kwasu benzoowego, co stanowi 1,6% więcej aniżeli ilość wprowadzona na początku. Ta nadwyżka praktycznie wyrównuje straty manipulacyjne i przesącze te, po odparowaniu nadmiaru wody powstałej podczas reakcji można ponownie użyć do procesu.

Otrzymane w ten sposób i odcisnięte kwasy ftalowe są barwy białej oraz odznaczają się dużą czystością. Dla porównania postępuje się w ten sam sposób z mieszaniną klasyczną otrzymaną przez zastąpienie benzenu tą samą ilością kwasu benzo-
esowego. Wydajność w najlepszych warunkach nie przekracza 75%.

Przykład IX. W autoklawie, w temperaturze 200°C i pod ciśnieniem 20 kG/cm² utlenia się w ciągu 4 godzin, przepuszczając 1500 litrów powietrza na godzinę, mieszaninę 530 g metaksyleny, 915 g kwasu benzo-
esowego, 900 cm³ benzenu, 25 g bromobenzenu, 1,3 g benzo-
esanu kobaltu i 5,2 g octanu manganu. Otrzymuje się w ten sposób 750 g czystego kwasu izoftalowego, co odpowiada wydajności 90%.

Przykład X. Postępując tak samo jak w przykładzie IX, z tą różnicą, że zamiast 915 g kwasu benzo-
esowego wprowadza się 400 g kwasu octowego i 400 g kwasu benzo-
esowego, otrzymuje się identyczną wydajność.

Przykład XI. Postępując tak samo jak w przykładzie IX, z tym, że w miejsce metaksyleny wprowadza się paraksylen, a na miejsce octanu — benzo-
esanu manganu, otrzymuje się tę samą ilość kwasu tereftalowego.

Przykład XII. Postępując w ten sam sposób jak w przykładzie IX, lecz przy temperaturze 225°C i pod ciśnieniem 40 kG/cm² z ortoksylenem w miejsce metaksyleny i ortodwuchlorobenzenem w miejsce benzenu, otrzymuje się kwas orto-
ftalowy o tej samej wydajności.

Przykład XIII. W tych samych warunkach przy zachowaniu tych samych proporcji co w przykładzie IX oraz zastępując metaksylen etylobenzenem otrzymuje się kwas benzo-
esowy również z wydajnością 90%.

Przykład XIV. Powtarza się te same czynności jak w przykładzie IX, X, XI i XII, zastępując przy tym benzen tą samą ilością benzenu technicznego z destylacji węgla, składającego się z mieszaniny 95% benzenu i 5% toluenu. Zawartość w tym benzenie toluenu, który utlenia się w tym samym czasie co ksylen, daje ilość kwasu benzo-
esowego, która równoważy straty manipulacyjne z chwilą recyklicacji mieszaniny po ekstrakcji powstałego kwasu ftalowego.

Jest rzeczą oczywistą, że przytoczone przykłady nie ograniczają w żadnym stopniu sposobu według wynalazku. Mogą one ulegać różnym zmianom dostępnym dla fachowca, w zależności od potrzeb i zastosowania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kwasów ftalowych przez katalityczne utlenianie pod ciśnieniem jednego z izomerów ksyleny lub ich mieszaniny za pomocą gazu zawierającego tlen, w obecności katalizatora synergicznego złożonego z dwóch soli, z których przynajmniej jedna jest bromkiem lub octanem kobaltu lub manganu w środowisku rozpuszczalnika, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się sole manganu, amonu i (lub) kobaltu w postaci octanów, bromków i (lub) benzo-
esanów, jako rozpuszczalnik stosuje się mieszaniny rozpuszczalnik synergiczny zawierający kwas octowy i (lub) benzo-
esowy lub ich homologi oraz benzen, ortodwuchlorobenzen, bromobenzen i (lub) benzen techniczny zawierający do 5% toluenu, przy czym proces utleniania prowadzi się pod ciśnieniem co najmniej równym prężności par mieszaniny w temperaturze 100—320°C.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się mieszaninę kwasu octowego i benzenu.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się mieszaninę kwasu octowego, benzenu i etylobenzenu.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się mieszaninę kwasu octowego i ortodwuchlorobenzeny.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się mieszaninę kwasu benzo-
esowego, benzenu i bromobenzenu.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się mieszaninę kwasu octowego, benzenu i bromobenzenu.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się mieszaninę kwasu benzo-
esowego, kwasu octowego, z benzenem i bromobenzenem.
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się kwas benzo-
esowy, ortodwuchlorobenzen i bromobenzen.
9. Sposób według zastrz. 1—8, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się mieszaninę octanu kobaltu i bromku manganu.
10. Sposób według zastrz. 1—8, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się mieszaninę octanu kobaltu i octanu manganu.
11. Sposób według zastrz. 1—8, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się mieszaninę octanu manganu i bromku amonu.
12. Sposób według zastrz. 1—8, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się mieszaninę benzo-
esanu kobaltu i octanu manganu.