

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

55341

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 o, 14

Zgłoszono: 29.VII.1966 (P 115 834)

Pierwszeństwo: _____

BIBLIOTEKA

MKP C 07 c 63/26

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Opublikowano: 25.IV.1968

UKD

Współtwórcy wynalazku: Stanisław Grzelczyk, Hipolit Dobrowolski, Józef Życzyński, Aleksandra Helbrecht

Właściciel patentu: Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa (Polska)

Sposób wydzielania kwasu tereftalowego z mieszaniny poreakcyjnej z procesu izomeryzacji i/lub dysproporcjonowania kwasów benzenokarboksylowych w czystej postaci nadającej się bezpośrednio do zastosowania w produkcji włókien sztucznych

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania kwasu tereftalowego z mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej z procesu izomeryzacji i/lub dysproporcjonowania kwasów benzenokarboksylowych, w której obok tereftalanów, ftalanów i benzoesanów potasowego i sodowego znajdują się, aldehydy, nieokreślone pod względem chemicznym związki barwne, koloidalny węgiel i związki żelaza. Uzyskiwany produkt przeznaczony jest do przerobu na tereftalan polietylenowy stosowany do produkcji włókien syntetycznych, przy czym stawia się bardzo duże wymagania, jeśli chodzi o czystość kwasu tereftalowego. Nie może on zawierać innych kwasów benzenokarboksylowych, aldehydów, związków barwnych, kationów metali ciężkich i metali alkalicznych, co jest bardzo trudne do osiągnięcia ze względu na specyficzne właściwości tego kwasu. Jest to ciało stałe, sublimujące powyżej temperatury 300°C, rozpuszczające się tylko w kilku rozpuszczalnikach, które nie mogą być zastosowane na skalę przemysłową.

Dotychczas do oczyszczania kwasu tereftalowego zawierającego wymienione wyżej zanieczyszczenia, w celu otrzymywania produktu nadającego się do przerobu na tereftalan polietylenowy stosowano metodę polegającą na przeprowadzeniu zanieczyszczonego kwasu w ester dwumetylowy, tak zwany DMT. Następnie w celu otrzymywania tereftalanu glikolu oczyszczony DMT przez kry-

2 niem ogrzewano z glikolem etylenowym, w wyniku tego tworzył się tereftalan glikolu, a uwolniony alkohol metylowy oddestylowano ze środowiska reakcji i po oczyszczeniu stosowano ponownie do estryfikacji.

5 Metoda oczyszczania kwasu tereftalowego poprzez DMT jest skomplikowana i pracochłonna, gdyż składa się z wielu operacji, takich jak estryfikacja kwasu tereftalowego, krystalizacja otrzymanego estru z roztworu w metanolu, destylacja DMT pod obniżonym ciśnieniem, płukowanie przedestylowanego DMT, regeneracja nieprereagowanego metanolu itd.

15 Do tego dochodzi następnie proces wymiany estrowej z glikolem etylenowym, w którym także należy oddestylować odszczepiający się metanol, a następnie oczyścić go przed ponownym użyciem.

20 Technologia produkcji tereftalanu polietylenowego nie wymaga wcale stosowania tej długiej i skomplikowanej drogi poprzez DMT. Glikolem etylenowym można estryfikować wolny kwas tereftalowy, jeśli ma on dostateczną czystość.

25 Inny sposób oczyszczania kwasu tereftalowego podany w opisie patentowym nr 51531 dotyczy usuwania z kwasu tereftalowego kwasu ftalowego i kwasu benzoesowego i polega na tym, że surowy kwas tereftalowy zawierający wodę w ilości 5—50% ogrzewa się w temperaturze 250—310°C w ciągu 15—45 minut. Według tego sposobu inne zanieczyszczenia powinny być usunięte wcześniej,

przy czym niezbędnym warunkiem przeprowadzenia operacji jest wolna postać kwasu tereftalowego.

Stwierdzono, że można otrzymywać wolny kwas tereftalowy nadający się do bezpośredniej estryfikacji glikolem etylenowym przez wydzielenie tego kwasu z mieszanin poreakcyjnych sposobem według wynalazku. W tym celu mieszaninę zawierającą nie mniej niż 50 procent wagowych tereftalanów sodowego i potasowego obok benzoesanów i (lub) ftalanów tych metali, niezdefiniowane związki barwne, koloidalny węgiel, związki żelaza, miesza się z wodnym roztworem kwasu nieorganicznego mocniejszego od kwasu tereftalowego, korzystnie z kwasem solnym lub siarkowym użytym w takiej ilości, aby z zawartych w mieszaninie soli kwasu tereftalowego wydzielić go w wolnym stanie w ilości nie mniejszej od 0,1 procenta, najlepiej 5—10 procent. Zakwaszoną mieszaninę ogrzewa się mieszając przez 30 minut w temperaturze zawartej pomiędzy temperaturą wrzenia kwasu benzoesowego a temperaturą sublimacji kwasu tereftalowego, korzystnie w temperaturze 295°C w atmosferze dwutlenku węgla lub azotu lub pary wodnej.

Po zakończeniu ogrzewania mieszaninę zobojętnia się na mokro za pomocą węglanu sodowego lub wodorotlenku sodowego, do wartości pH = 8—9 a następnie rozpuszcza w gorącej wodzie przygotowując 20-procentowy roztwór licząc na kwas tereftalowy, dodaje się węgiel aktywny i po krótkim ogrzewaniu sączy.

Przesącz mieszają z wodnym roztworem nadmanganianu potasowego i po ogrzewaniu w temperaturze nie niższej od 50°C, korzystnie w 95°C do zaniku fioletowej barwy, dodaje się ponownie węgiel aktywny, po czym po wymieszaniu sączy na gorąco. Z przesączu rozcieńczonego za pomocą gorącej odsolonej wody, do 5-procentowego stężenia licząc na kwas tereftalowy wytrąca się kwas tereftalowy, w temperaturze nie niższej od 50°C, korzystnie w 80°C, kwasem mineralnym mocniejszym od kwasu tereftalowego, najlepiej kwasem siarkowym wprowadzanym do roztworu w postaci bezwodnika. Wytrącony osad kwasu tereftalowego odsącza się i przemywa gorącą odsoloną wodą, a następnie suszy do stanu bezwodnego w temperaturze leżącej pomiędzy temperaturą wrzenia wody i temperaturą sublimacji kwasu tereftalowego, korzystnie w 150°C.

Wysuszony kwas tereftalowy nadaje się do bezpośredniej estryfikacji glikolem etylenowym i polikondensacji otrzymanego estru na tereftalan polietylenowy służący do wytwarzania włókna i błon.

Przykład. 160 części produktu transkarboksylacji mieszaniny benzoesanu sodowego z ftalanem potasowym i tlenkiem kadmowym zawierającej 84 części wagowych tereftalanu sodowego, 38,4 części tereftalanu potasowego, 21,6 części benzoesanu sodowego, 7,2 części wagowych ftalanu potasowego oraz stanowiących resztę węglanów sodowego i potasowego, tlenku kadmowego, koloidalnego węgla, niezdefiniowanych związków żelaza i nie-

określonych związków barwnych wymieszano ze 160 częściami wagowymi wodnego roztworu kwasu siarkowego zawierającego 41,2 części wagowych H_2SO_4 , na jednolitą pastę i ogrzewano pół godziny, mieszając w temperaturze 295°C, pod normalnym ciśnieniem w atmosferze dwutlenku węgla. Otrzymany produkt wymieszano ze 150 częściami wody i 34 częściami wagowymi węglanu sodowego na jednolitą pastę, którą następnie rozcieńczono 312 częściami gorącej wody o temperaturze 90°C otrzymując roztwór o wartości pH = 8,2. Do roztworu dodano 2,77 części węgla aktywnego Carbol O-ekstra i utrzymując roztwór w temperaturze 95°C mieszano 10 minut. Po tym czasie zawieszinę nierozpuszczonych części odsączono, do przesączu ponownie ogrzanego do temperatury 95°C dodano 2,77 części wagowych nadmanganianu potasowego rozpuszczonego w 27,7 częściach wody i mieszając ogrzewano w temperaturze 95°C do zniknięcia fioletowej barwy roztworu nadmanganianu. Po zniknięciu zabarwienia fioletowego do roztworu dodano 0,92 części wagowych węgla aktywnego Carbol O-ekstra i utrzymując zawieszinę w temperaturze 95°C mieszano 15 minut, a następnie przesączono. Przesącz rozcieńczono 1350 częściami gorącej odsolonej wody i utrzymując go w temperaturze 80°C nasyciono gazowym dwutlenkiem siarki do wartości pH = 1. Wytrącony kwas tereftalowy odsączono, przemyto 5-krotnie 460 częściami gorącej odsolonej wody o temperaturze 90°C uzyskując całkowite odmycie jonów SO_3^{2-} . Przemyty kwas tereftalowy wysuszono do stanu bezwodnego w temperaturze 150°C otrzymując 92,7 części wagowych kwasu.

Oczyszczony w ten sposób kwas tereftalowy poddano bezpośredniej estryfikacji glikolem etylenowym na tereftalan glikolu, który poddany następnie polikondensacji dał włóknotwórczy polikondensat o ciężarze cząsteczkowym 23 000.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wydzielania kwasu tereftalowego z mieszaniny poreakcyjnej z procesu izomeryzacji i/lub dysproporcjonowania kwasów benzenokarboksylowych w czystej postaci nadającej się bezpośrednio do zastosowania w produkcji włókien sztucznych **znamienny tym**, że mieszaninę poreakcyjną zawierającą tereftalan potasowy i/lub sodowy obok benzoesanów i/lub ftalanów tych metali i zanieczyszczenia ubocznymi produktami reakcji zakwasza się wodnym roztworem kwasu nieorganicznego mocniejszego od kwasu tereftalowego, korzystnie kwasem solnym lub siarkowym w takiej ilości, aby z mieszaniny soli wydzielić wolny kwas tereftalowy w ilości nie mniejszej od 0,1% po czym mieszaninę ogrzewa w temperaturze gazu obojętnego do temperatury zawartej pomiędzy temperaturą wrzenia kwasu benzoesowego, a temperaturą sublimacji kwasu tereftalowego, najkorzystniej w 295°C zobojętnia węglanem lub wodorotlenkiem sodowym do wartości pH = 8—9, rozcieńcza gorącą wodą do stężenia 20-procentowego licząc na kwas tereftalowy i oczyszcza za pomocą węgla aktywnego

5

i nadmanganianu potasowego, następnie przesącz ponownie zadaje gorącą wodą do uzyskania około 5-procentowego stężenia tego kwasu, po czym wytrąca się wolny kwas tereftalowy za pomocą

6

mocniejszego od niego kwasu bezwodnika, wytrącony produkt przemywa wodą i suszy do stanu bezwodnego.