



Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 o, 14

Zgłoszono: 02.VII.1965 (P 109 849)

Pierwszeństwo: 06.VII.1964 Czechosłowacja

MKP C 07 c 63/26

Opublikowano: 30.X.1968

CZYTELNIA

Jr. edu. Patentowego
Polski Urząd Patentowy
10-0000

Współtwórcy wynalazku: inż. Miloš Kraus, inż. Petr Schneider, inż.
Karel Setinek, dr Jan Pinkava, inż. Vladimír Bažant

Właściciel patentu: Československá akademie věd, Praga
(Czechosłowacja)

**Sposób uwalniania kwasu tereftalowego
z produktów izomeryzacji lub dysproporcjonowania
soli potasowych kwasów benzenokarboksylowych**

1

Wynalazek dotyczy sposobu uwalniania kwasu tereftalowego z produktów izomeryzacji lub dysproporcjonowania soli potasowych kwasów benzenokarboksylowych oraz regeneracji jonów potasu.

Produkcja kwasu tereftalowego metodą izomeryzacji ftalanu potasowego lub dysproporcjonacji benzoesanu potasowego jest tylko wtedy opłacalna, gdy z produktu reakcji, którym jest zasadniczo tereftalan potasowy, uwalnia się kwas tereftalowy w sposób umożliwiający łatwe ponowne wykorzystanie jonów potasowych w następnym cyklu. Osiąga się to np. przez działanie na produkt izomeryzacji lub dysproporcjonowania tym kwasem benzenokarboksylowym, który stanowił surowiec wyjściowy. Na przykład, z produktu izomeryzacji ftalanu potasowego przez dwuetapowe działanie bezwodnika ftalowego wytwarza się kwas tereftalowy o dobrej czystości i roztwór ftalanu potasowego do dalszej izomeryzacji (opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 2841615, niemiecki opis patentowy nr 1063593 i czechosłowacki opis patentowy nr 95539), a z produktu dysproporcjonowania benzoesanu potasowego przez działanie kwasem benzoesowym wytwarza się kwas tereftalowy (niemiecki opis patentowy nr 960986 i opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 2846468). W tym drugim przypadku jednak wskutek mniej korzystnej równowagi i stopnia rozpuszczalności składników, proces uwalniania kwasu tereftalowego nie przebiega tak łatwo jak w przypadku kwasu lub bezwodnika ftalowego, a w celu

2

uzyskania dużej wydajności konieczne jest zastosowanie wielu etapów. Poza tym jakość uwolnionego kwasu tereftalowego jest gorsza, ponieważ produkt ten zawiera pewną ilość kwasu benzoesowego, którego obecność utrudnia dalszą obróbkę.

Ponadto proponowano szereg innych metod uwalniania kwasu tereftalowego z produktów izomeryzacji i dysproporcjonacji soli potasowych kwasów benzenokarboksylowych. Wspólną cechą tych metod jest stosowanie jako surowce pomocnicze gazów tworzących z wodą słabe kwasy oraz fakt, że nie zachodzi żaden bezpośredni kontakt uwolnionego kwasu tereftalowego z surowcem wyjściowym (kwasem benzoesowym lub ftalowym). Jako gazy kwasowe stosuje się dwutlenek węgla i dwutlenek siarki.

Według niemieckiego opisu patentowego nr 959184 rozpuszczony w wodzie tereftalan potasowy przechodzi pod działaniem dwutlenku węgla w mało rozpuszczalny wodorotereftalan potasowy i roztwór wodorowęglanu potasowego według podanego na rysunku schematu 1. Wodorotereftalan potasowy, po odsączeniu, dysproporcjonuje się przez ogrzewanie z wodą i otrzymuje się nierozpuszczalny kwas tereftalowy i roztwór tereftalanu potasowego w sposób przedstawiony na rysunku schematem 2. Wodorowęglan potasowy z pierwszego etapu przechodzi przez działanie kwasem benzoesowym lub ftalowym w sól potasową, a uwolniony dwutlenek węgla zawraca się ponownie do obiegu (sche-

mat 3). Zaletą tej metody jest brak bezpośredniego kontaktu kwasu tereftalowego z kwasem wyjściowym, a co za tym idzie i zanieczyszczenia kwasu tereftalowego kwasem wyjściowym, możliwość uzyskania wysokiej wydajności i, jak stwierdzono, nawet pewna możliwość oczyszczenia produktu dzięki temu, że resztki kwasu benzoowego lub ftalowego z produktu niecałkowitej izomeryzacji lub dysproporcjonowania nie zostają całkowicie stracone dwutlenkiem węgla i wracają do obiegu. Po-

ważną wadą tej metody jest konieczność zwracania do obiegu połowy ilości tereftalanu potasowego pomiędzy pierwszym a drugim etapem w celu zapewnienia pełnego dysproporcjonowania wodorotereftalanu potasowego, co pogarsza opłacalność procesu i utrudnia jego praktyczne zastosowanie. Dwutlenek siarki, jak podaje opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 2079291 i opis patentowy nr 43434 przeprowadza rozpuszczony w wodzie tereftalan potasowy bezpośrednio w nierozpuszczalny kwas tereftalowy i roztwór wodosiarczyny potasowego zgodnie z reakcją przedstawioną schematem 4.

W drugim etapie roztwór wodosiarczyny potasowego poddaje się działaniu kwasu benzoowego lub ftalowego (bądź bezwodnika ftalowego) otrzymując roztwór soli potasowej kwasu benzenokarboksylowego i zwracając do obiegu uwolniony dwutlenek siarki (schemat 5).

Zaletą tej metody jest prostota pierwszego etapu, jego wadą zaś trudności przy uwalnianiu dwutlenku siarki kwasem organicznym. Konieczne jest zastosowanie bardzo długiego czasu reakcji, próżni lub gazu obojętnego, bądź też, co jest najskuteczniejsze, nadmiaru do 100% molowych kwasu benzenokarboksylowego, który oczywiście trzeba następnie usunąć z soli potasowej. Trudności związane z przeprowadzeniem drugiego etapu są poważną przeszkodą na drodze praktycznego zastosowania tej metody.

Stwierdzono, że przez zastosowanie zarówno dwutlenku węgla jak i dwutlenku siarki powstaje możliwość wykorzystania wyżej omówionych zalet przy równoczesnym wyeliminowaniu związanych z nimi niedogodności. Proces według wynalazku prowadzi się w 4 stadiach, które przedstawiają na rysunku schematy 6—9.

Na roztwór wodny tereftalanu potasowego, stanowiącego produkt izomeryzacji soli potasowych kwasów benzenokarboksylowych wraz z solami kwasów benzenokarboksylowych innych niż kwas tereftalowy działa się dwutlenkiem węgla (schemat 1), przy czym powstający wodorowęglan potasowy i nieprzereagowane sole potasowe kwasów benzenokarboksylowych innych niż kwas tereftalowy pozostają w roztworze, a wytrącony wodorotereftalan potasowy oddziela się i poddaje rozkładowi za pomocą dwutlenku siarki uzyskując nierozpuszczalny kwas tereftalowy, który wyosobnia się w znany sposób, a pozostający w roztworze traktuje się nadmiarem kwasu benzenokarboksylowego wynoszącym do 100%. Uwolniony przy tym dwutlenek siarki zwraca się do poprzedniego stadium procesu, a pozostałość zobojętnia i wydzielony dwutlenek węgla zwraca do pierwszego stadium procesu. Pozostały zaś po wyosobnieniu kwasu tereftalowego

i rozkładzie wodorosiarczynów i wodorowęglanów w roztwór nie przereagowanych soli potasowych, kwasów benzenokarboksylowych i kwasów innych niż kwas tereftalowy oczyszcza się, odparowuje do suchości i zwraca do reakcji izomeryzacji i dysproporcjonowania. Stadium wprowadzania kwasu benzenokarboksylowego stanowi okres stabilizujący całość procesu ponieważ wprowadzenie do pierwszego stadium procesu nieprzereagowanego podczas izomeryzacji lub dysproporcjonowania benzoetanu lub ftalanu potasu, można łatwo zrekompensować przez zastosowanie odpowiedniego nadmiaru kwasu benzenokarboksylowego w stadium trzecim. Zastosowanie mniejszej ilości tereftalanu potasowego w surowcu wprowadzonym do procesu prowadzi do niższej wydajności wodorowęglanu potasowego i wodosiarczyny potasowego, jednakże rekompensuje się to znów w dalszych stadiach.

Sposób według wynalazku oparty jest więc na połączeniu znanych etapów częściowych w zamknięty obieg o zrównoważonym bilansie substancji. Wszystkie produkty uboczne i surowce pomocnicze zwraca się do obiegu tak, że wystarczy tylko uzupełniać nieznaczne straty gazów kwasowych i wody. Nieprzereagowaną sól potasową z podstawowego procesu izomeryzacji lub dysproporcjonowania zwraca się do obiegu bez wyosabniania. Proces według wynalazku obejmuje również oczyszczanie produktu, dzięki któremu zbędne produkty uboczne zostają usunięte. Oczyszczanie to polega na odsączaniu lub krystalizowaniu roztworu benzoetanu potasowego lub ftalanu potasowego zwracanego z ostatniego stadium. W ten sposób zapobiega się nagromadzeniu zbędnych produktów, a cały proces można łatwo kontrolować przy prowadzeniu go metodą ciągłą, dzięki czemu jony potasowe, CO_2 i SO_2 cyrkulują w obiegu kołowym.

Jedynym wprowadzanym surowcem jest kwas benzoowy lub ftalowy (bądź odpowiedni bezwodnik), a jedynym produktem procesu jest kwas tereftalowy.

Sposób według wynalazku jest niezwykle ekonomiczny z punktu widzenia wykorzystania surowców i ilości niezbędnej energii, a ponadto pozwala na uniknięcie konieczności usuwania nadmiaru kwasu benzenokarboksylowego po wyosobnieniu dwutlenku siarki.

Przykład. Roztwór 242 części wagowych tereftalanu potasowego w 1000 częściach wody, poddaje się działaniu dwutlenku węgla w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem 10 atm., otrzymujący 194 części strąconego wodorotereftalanu potasowego i roztwór 95,1 części wodorowęglanu potasowego i 12,1 części tereftalanu potasowego w 1000 części wody. Osad wodorotereftalanu potasu oddziela się i zawieszinę 194 części w 270 częściach wody wprowadza się do reaktora wieżowego z mieszalnikami. Utrzymuje się temperaturę na poziomie $100^\circ\text{--}105^\circ\text{C}$ za pomocą wężownicy grzejnej. Do dolnej części reaktora wprowadza się 61,0 części SO_2 zmieszanego z CO_2 w ilości 3—4% w stosunku do CO_2 pochodzącego z następnego stadium. Po 15—20 minutach otrzymuje się zawieszinę 157,6 części kwasu tereftalowego w roztworze z 114,0 części KHSO_3 w

5

253 częściach wody. Kwas tereftalowy oddziela się, a pozostały roztwór KHSO_3 wprowadza się górą do kolumny destylacyjnej wraz z 232 częściami kwasu benzooesowego w 280 częściach wody na godzinę. Do dolnej części kolumny wprowadza się dwutlenek węgla z prędkością 550 części/godzinę. W kolumnie utrzymuje się temperaturę 110–105°C za pomocą grzejnika umieszczonego u dołu kolumny. Po 90 minutach otrzymuje się roztwór 152 części benzoesanu potasowego, 116 części kwasu benzooesowego i 0,05 części dwutlenku siarki (0,09% ilości wyjściowej) w 382 częściach wody, do którego wprowadza się roztwór wodny pochodzący z pierwszego stadium zawierający KHCO_3 i tereftalan potasowy. Następuje zobojętnienie kwasu benzooesowego i wydzielenie dwutlenku węgla, przy czym powstaje roztwór 304 części benzoesanu potasowego i 12,1 części tereftalanu potasowego w 1400 częściach wody. Roztwór ten odparowuje się do suchości i wykorzystuje się do dysproporcjonowania, a uwolniony dwutlenek węgla zwraca się do pierwszego stadium procesu.

Sposób według wynalazku może być rozmaicie modyfikowany, zwłaszcza w zależności od posiadanego urządzenia. Roztwór soli potasowych z ostatniego stadium ewentualnie oczyszcza się przed odparowaniem do suchości, na przykład przez odsączenie, lub za pomocą węgla aktywowanego lub przez rekrytalizację. Ciepło par otrzymanych z odparowania wykorzystuje się w odpowiednim wymienniku ciepła do wstępnego ogrzewania roztworów. Poza tym, można stosować szereg innych modyfikacji w celu zwiększenia ekonomiczności procesu.

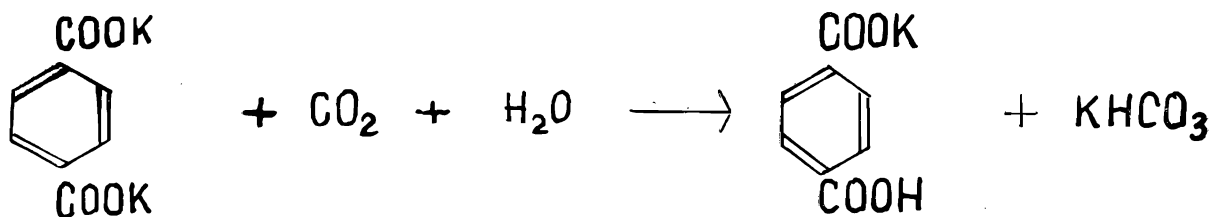
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób uwalniania kwasu tereftalowego z produktów izomeryzacji lub dysproporcjonowania soli potasowych kwasów benzenokarboksylowych z zastosowaniem dwutlenku węgla i dwu-

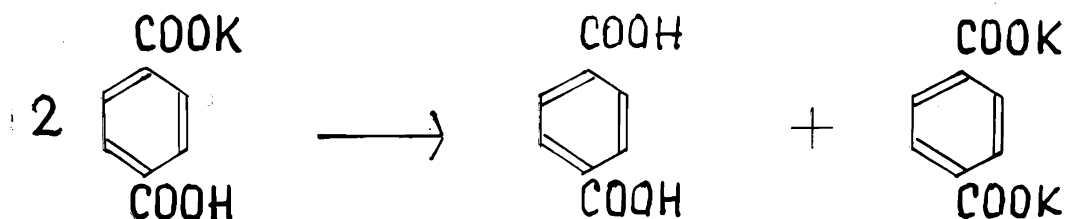
6

tlenku siarki i regeneracją potasu, **znamienny tym**, że na roztwór wodny tereftalanu potasowego stanowiącego produkt izomeryzacji lub dysproporcjonowania soli potasowych kwasów benzenokarboksylowych wraz z solami kwasów benzenokarboksylowych innych niż kwas tereftalowy, działa dwutlenkiem węgla, przy czym powstający wodorowęglan potasowy i nie prze-reagowane sole potasowe kwasów benzenokarboksylowych innych niż kwas tereftalowy pozostają w roztworze, a wytrącony wodorotereftalan potasowy oddziela się i poddaje rozkładowi za pomocą dwutlenku siarki, uzyskując nierozpuszczalny kwas tereftalowy, który wyosabia się w znany sposób, a pozostający w roztworze wodorosiarczyn potasowy traktuje się nadmiarem wyjściowego kwasu benzenokarboksylowego, uwolniony przy tym dwutlenek siarki zwraca się do poprzedniego stadium procesu, a pozostałość zobojętnia i wydzielony dwutlenek węgla zwraca do pierwszego stadium procesu, a pozostały roztwór soli potasowych po ewentualnym oczyszczeniu odparowuje się do suchości i skierowuje do reakcji izomeryzacji lub dysproporcjonowania.

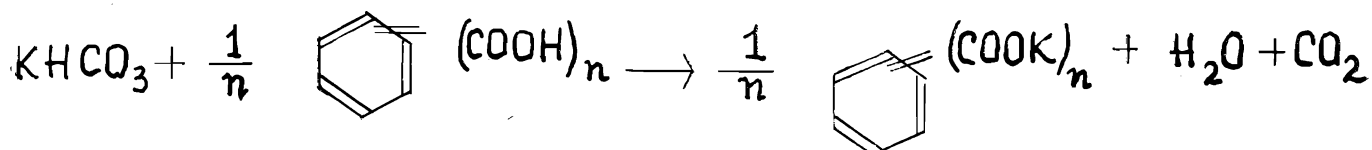
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że kwas benzenokarboksylowy wprowadza się w takiej ilości, żeby jego nadmiar odpowiadał ilości wodorowęglanu potasowego utworzonego w pierwszym stadium procesu.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2 **znamienny tym**, że nieprzereagowane sole potasowe kwasów benzenokarboksylowych innych niż kwas tereftalowy, wprowadzonych do obiegu z produktem izomeryzacji lub dysproporcjonowania znajdujące się w roztworze z wodorowęglanem potasowym zwraca się z powrotem do reakcji izomeryzacji lub dysproporcjonowania wraz z solą potasową wprowadzanego do procesu kwasu benzenokarboksylowego.



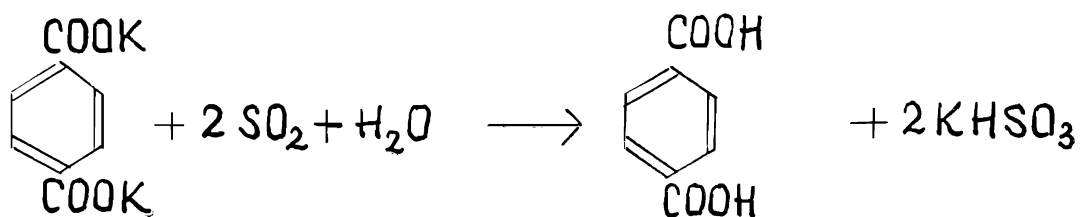
SCHEMAT 1



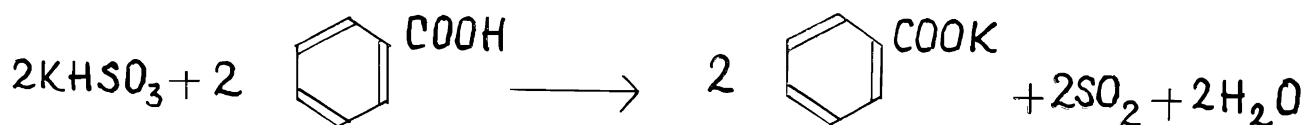
SCHEMAT 2



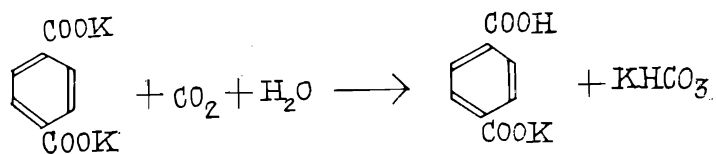
SCHEMAT 3



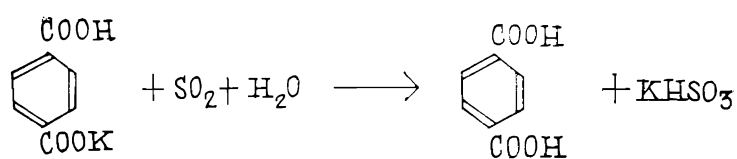
SCHEMAT 4



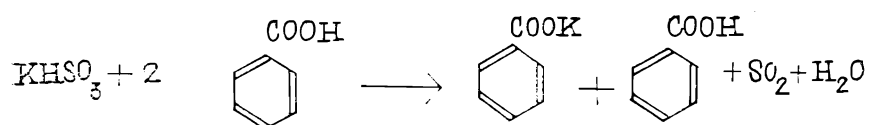
SCHEMAT 5



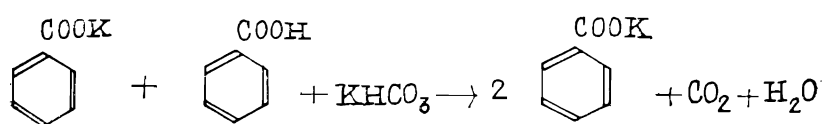
SCHEMAT 6



SCHEMAT 7



SCHEMAT 8



SCHEMAT 9