

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

PATENTU TYMCZASOWEGO

93 058

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 29.10.74 (P. 175210)

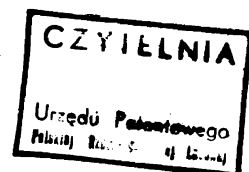
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.10.75

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1977

MKP C07c 69/82

Int. Cl.² C07C 69/82



Twórcy wynalazku: Józef Ziółkowski, Zbigniew Kowalik, Zofia Pokorska,
Renata Fiszer, Marian Spadło, Witold Rybak

Uprawniony z patentu tymczasowego: Uniwersytet Wrocławski im. Bolesława Bieruta,
Wrocław (Polska)

Sposób utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu

Przedmiotem wynalazku jest sposób prowadzenia procesu utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu do kwasu p-toluilowego i tereftalowego oraz estru monometylowego kwasu tereftalowego wobec aktywnego układu katalitycznego złożonego ze związków metali ciężkich i nienasyconych kwasów tłuszczowych.

Dotychczas w procesach utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu stosowano katalizatory w postaci soli metali ciężkich otrzymywanych z kwasów tłuszczowych nasyconych, takich jak kwas mrówkowy, octowy, naftenowy lub mieszanina kwasów o ilości węgla od 6 do 12 i związków metali takich jak kobalt, mangan i nikiel; opisy patentowe RFN nr nr 1041945 i 2010137). Reakcje utleniania katalizowane takimi solami metali ciężkich, szczególnie solami kobaltu charakteryzują się dobrą selektywnością i wydajnością, jednakże istnieje okres inicjacji reakcji, który można poprzez udoskonalenie katalizatora skrócić. W opisie patentowym polskim nr 73621 stosuje się aktywowany układ katalityczny, zawierający inicjatory, które przyspieszają proces utleniania i zwiększają wydajność chemiczną procesu.

Przy zastosowaniu znanych układów katalitycznych proces utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu przebiega zbyt wolno, a selektywność procesu nieznacznie przekracza 80%. Celem wynalazku jest opracowanie nowego układu katalitycznego, który przyspieszy proces utleniania i zwiększy wydajność chemiczną.

W czasie badań procesu utleniania p-ksylenu i mieszaniny p-ksylenu z p-toluilanem metylu stwierdzono, że aktywną formę katalizatora można uzyskać przez zastosowanie do jego wytwarzania nienasyconych kwasów tłuszczowych. Inicjując działanie wiązań podwójnych w kompleksie katalizatora polega na aktywacji cząsteczek tlenu i dzięki temu szybkiemu utlenianiu metali. Sposób ten jest szczególnie korzystny dla katalizatorów kobaltowych.

Sposobem według wynalazku proces utleniania mieszaniny p-ksylenu i p-toluilanu metylu stosowanego w postaci czystej lub w postaci frakcji prowadzi się w obecności katalizatora złożonego w soli metali ciężkich i nienasyconych kwasów tłuszczowych. Jako nienasycone kwasy tłuszczowe stosowane są: kwas oleinowy lub kwas erukowy lub mieszanina tych kwasów z nasyconymi kwasami tłuszczowymi zawierającymi od 8 do 21 atomów węgla, lub mieszanina kwasu erukowego lub oleinowego z trójglicerydami kwasów tłuszczowych, lub

mieszanina składająca się z nienasyconych i nasyconych kwasów tłuszczowych i trójglicerydów kwasów tłuszczowych. Kwasy te stosowane są jako sole metali ciężkich takich jak kobalt, mangan i nikiel, lub mieszaniny kobalt-mangan lub mieszaniny kobalt-mangan-nikiel, lub kobalt-metale II lub III szeregu pierwiastków przejściowych.

Proces z zastosowaniem takich katalizatorów stosowanych w przeliczeniu na jon metalu w ilości poniżej 0,02% wagowych w stosunku do wsadu prowadzi się w temperaturze 120–200°C pod ciśnieniem od 2 do 20 atn. przy stosunku wagowym p-ksylenu do p-toluilanu metylu wynoszącym od 1:1 do 1:3. Proces utleniania prowadzić można w ciśnieniowym reaktorze rurowym na stali nierdzewnej, ogrzewanym olejem obiegowym lub parą, zaopatrzonym w układ chłodzenia, dopływ i odpływ gazu oraz chłodnicę z rozdzielaczem. Czynnikiem utleniającym jest tlen z powietrza, które dozuje się w ilości 0,01 do 0,1 Nm³/h i na 1 kg wsadu.

Dzięki stosowaniu katalizatorów wytwarzanych z nienasyconych kwasów tłuszczowych uzyskuje się niewielki wzrost selektywności procesu o około 2% oraz znaczne skrócenie czasu reakcji o około 10% w stosunku do dotychczas stosowanych katalizatorów. W wyniku skrócenia czasu reakcji i wzrostu selektywności uzyskuje się zwiększenie przepustowości aparatury i wydajności procesu.

Przykład I. Reakcję utleniania prowadzono w reaktorze rurowym o pojemności 3 l, wykonanym z nierdzewnej stali. Reaktor zaopatrzony jest w płaszcz oraz układ do rozprężania gazu. Do reaktora tego wprowadzono 0,7 kg p-ksylenu i 0,0072 kg roztworu katalizatora. Roztwór katalizatora sporządzono w następujący sposób. 1000 g mieszaniny kwasów tłuszczowych wydzielonych z oleju rzepakowego o liczbie kwasowej 122 i składzie:

kwas laurynowy	3,1% wagowych
kwas mirystynowy	
kwas palmitynowy	5% wagowych
kwas stearynowy	2,8% wagowych
kwas oleinowy	20,2% wagowych
kwas erukowy	14,0% wagowych
trójglicerydy kwasów tłuszczowych	53–54% wagowych

zmydlono za pomocą wodnego roztworu wodorotlenku potasowego. Po godzinie mieszania w temperaturze 60°C wkroplono około 30 g siedmiowodnego siarczanu kobaltu w roztworze wodnym. Zawartość mieszano przez 4 godziny. Po oddzieleniu warstwy wodnej, warstwę organiczną przemyto wodą destylowaną. Zawartość kobaltu w roztworze wynosi około 2,5% wagowych. Po załadowaniu reaktora do utleniania p-ksylenu i katalizatora temperaturę podwyższono i dodano 1,3 kg p-toluilanu metylu zawierającego 97% wagowych głównego składnika. Temperaturę podwyższono do 145°C utrzymując ją przez 5 godzin, po czym podniesiono ją do 150°C, a po 10 godzinach do 155°C. Ciśnienie w reaktorze wynosiło około 6 atn. Po 14,5 godzinach proces zatrzymano i poddano oksydat analizie chromatograficznej, której wyniki przedstawia poniższe zestawienie:

p-ksylen	0,9% wagowych
p-toluilan metylu	23,7% wagowych
kwas p-toluilowy	23,0% wagowych
kwas tereftalowy	11,4% wagowych
ester monometylowy kwasu tereftalowego	26,0% wagowych

Resztę stanowią: kwas benzoesowy, benzoesan metylu, p-aldehydoester kwasu tereftalowego, substancje wyżej wrzące i substancje niezidentyfikowane.

Selektywność na przereagowany p-ksylen i p-toluilan metylu wynosi około 82% wagowych. Dotychczas stosowany katalizator – tłuszczan kobaltu oparty na bazie kwasów tłuszczowych nasyconych daje w tych warunkach selektywność utleniania niższą o około 1,5% wagowych.

Przykład II. Do reaktora opisanego w przykładzie I wprowadzono 0,7 kg p-ksylenu oraz 0,009 kg katalizatora sporządzonego z kwasu oleinowego o czystości około 95% wagowych i zawierającego 2,0% wagowych kobaltu i 0,1% wagowych manganu. Po załadowaniu p-ksylenu i katalizatora do reaktora wprowadzono 1,3 kg p-toilanu metylu zawierającego 97% wagowych głównego składnika. Temperaturę podwyższono do 150°C. Po 5 godzinach temperaturę podniesiono do 155, a po 10 godzinach do 160°C. Analizę oksydatu uzyskanego po 14 godzinach utleniania przedstawiono poniżej:

p-ksylen	0,5% wagowych
p-toluilan metylu	22,1% wagowych
kwas p-toluilowy	22,1% wagowych
kwas tereftalowy	12% wagowych
ester monometylowy kwasu tereftalowego	29,9% wagowych

Selektywność licząc na przereagowany p-ksylen i p-toluilan metylu wynosi około 86,0% wagowych.

Przykład III. Reakcję utleniania prowadzono w reaktorze rurowym o pojemności 3 l, opisanym w przykładzie I. Umieszczono w nim 0,7 kg p-ksylenu i 0,009 kg katalizatora zawierającego 1,95% wagowych kobaltu, 0,1% wagowych manganu i 0,04% wagowych niklu i spreparowanego w oparciu o mieszaninę kwasów oleinowego i erukowego w proporcji 60% i 40% wagowych. Następnie do reaktora wiano 1,3 kg p-toluilanu metylu o czystości 97% wagowych. Reakcję prowadzono 14 godzin rozpoczynając w temperaturze 150°C, a kończąc w 165°C. Ciśnienie wynosiło 10 atn. Skład uzyskanego oksydatu wynosił:

p-ksylen	1,0% wagowych
p-toluilan metylu	24,1% wagowych
kwas p-toluilowy	24,0% wagowych
kwas tereftalowy	11,4% wagowych
ester monometylowy kwasu tereftalowego	26,9% wagowych

W przeliczeniu na stosowane surowce i p-ksylen i p-toluilan metylu uzyskano selektywność rzędu 86,5% wagowych.

Przykład IV. Reakcję utleniania prowadzono w reaktorze opisanym w przykładzie 1 stosując w roli surowców 0,7 kg p-ksylenu i 1,3 kg frakcji p-toluilanu metylu o zawartości głównego składnika 61,7% wagowych, 18,1% wagowych dwumetylotereftalanu i jego izomerów, 4,8% wagowych benzoesanu metylu oraz 15,4% wagowych związków wyżej wrzących i niepożądanych. Katalizator spreparowany został z soli manganu i niklu oraz kwasów tłuszczowych wydzielonych z mieszaniny oleju rzepakowego i słonecznikowego o liczbie kwasowej 93,2, i składzie:

kwas laurynowy	3,7% wagowych
kwas mirystynowy	
kwas palmitynowy	3,0% wagowych
kwas stearynowy	9,0% wagowych
kwas oleinowy	11,0% wagowych
kwas erukowy	15,0% wagowych
trójglicerydy kwasów tłuszczowych	57,0% wagowych.

Do reakcji użyto 0,01 kg katalizatora zawierającego 1,2% wagowych manganu i 0,23% wagowych niklu. Reakcję prowadzono w ciągu 13 godzin w temperaturze około 170°C pod ciśnieniem około 19 atn. i uzyskano oksydat o składzie:

p-ksylen	0,5% wagowych
p-toluilan metylu	18,1% wagowych
kwas p-toluilowy	18,8% wagowych
kwas tereftalowy	14,2% wagowych
ester monometylowy kwasu tereftalowego	23,6% wagowych

Selektywność uzyskana w czasie reakcji przekracza 100% wagowych. Wynika to najprawdopodobniej z rozkładu substancji wyżej wrzących zawartych we frakcji p-toluilanu metylu stosowanej w reakcji. Przydatność stosowanego katalizatora można ustalić porównując uzyskane wyniki z wynikami jakie otrzymano stosując w roli katalizatora nasycony tłuszczan kobaltu:

p-ksylen	0,7% wagowych
p-toluilan metylu	17,8% wagowych
kwas tereftalowy	10,1% wagowych
kwas p-toluilowy	20,9% wagowych
ester monometylowy kwasu tereftalowego	24,0% wagowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób utleniania mieszaniny p-ksylenu i p-toluilanu metylu w postaci czystej lub frakcji w fazie ciekłej tlenem z powietrza w temperaturze podwyższonej 120–200°C pod ciśnieniem rzędu 2 do 20 atn, z n a m i e n n y t y m , że jako katalizator procesu stosuje się układ katalityczny złożony z soli nienasyconych kwasów tłuszczowych takich jak kwas oleinowy, erukowy lub ich mieszaniny, lub ich mieszaniny z nasyconymi kwasami tłuszczowymi zawierającymi od 8 do 21 atomów węgla i metali ciężkich takich jak kobalt, mangan, nikiel i/lub ich mieszanin.

2. Sposób, według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m , że jako mieszaniny kwasów tłuszczowych można zastosować frakcję kwasów tłuszczowych wydzielaną z olejów rzepakowego, słonecznikowego, kokosowego, palmowego lub sojowego, zawierających co najmniej 10% wagowych nienasyconych kwasów tłuszczowych.