



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

218081

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 30 12 80

(21) (PV 9512-80)

(40) Zverejnené 28 05 82

(45) Vydané 15 06 84

(51) Int. Cl.³

C 07 C 63/26

(75)

Autor vynálezu

HRONEC MILAN ing. CSc., ILAVSKÝ JÁN doc. ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby kyseliny tereftálovej

Vynález rieši spôsob oxidácie kyseliny tereftálovej oxidáciou p-xylénu kyslíkom, vzduchom alebo kyslík obsahujúcim plynom pri teplote 150 až 220 °C pri tlaku 1 až 15 MPa tak, že reakcia prebieha vo vodných roztokoch aromatických monokarboxylových kyselín za katalytického účinku solí prechodných kovov aktivovaných zlúčeninami brómu a v prítomnosti látok, obsahujúcich aspoň jeden atóm dusíka v molekule alebo sa ako katalyzátory používajú komplexy kovov obsahujúce vo svojej koordinačnej sfére aspoň jeden bromidový ligand a ligand s donorovým atómom dusíka.

Hlavné použitie kyseliny tereftálovej je v oblasti prípravy vlákien.

Vynález sa týka spôsobu výroby kyseliny tereftálovej oxidáciou p-xylénu za katalytického účinku solí prechodných kovov aktivovaných zlúčeninami brómu a v prítomnosti látok obsahujúcich aspoň jeden atóm dusíka v molekule.

Oxidácia p-xylénu na kyselinu tereftálovú v kvapalnej fáze je nevratná následná reakcia, pri ktorej hlavným medziproduktom je p-toluyová kyselina. Nakoľko vznikajúce oxidačné produkty majú vysoké teploty topenia, je potrebné pracovať v rozpúšťadlách, ktoré sú pri podmienkach reakcie stabilné. V priemyselných procesoch výroby tereftálovej kyseliny sa ako rozpúšťadlo používa kyselina octová. Rozpúšťadlo významne zasahuje do priebehu oxidácie. Ovplyvňuje dĺžku indukčnej doby, maximálnu rýchlosť oxidácie, stupeň premeny a koncentráciu produktov v reakčnej zmesi. Rozpúšťadlo môže vystupovať ako ligand, a tým bezprostredne ovplyvňovať aktivitu katalyzátora. Dôležitý je tiež vplyv na fyzikálno-chemické vlastnosti katalyzátora v roztoku. I keď hlavnou funkciou rozpúšťadla je ovplyvnenie týchto účinkov, nemožno zanedbať ani jeho vplyv na zlepšenie látkovej a tepelnej bilancie procesu. V procese oxidácie p-xylénu vzniká ako vedľajší produkt voda, ktorá v závislosti od koncentrácie v reakčnom systéme ovplyvňuje rýchlosť a selektivitu oxidácie. Pri vyšších obsahoch vody v systéme sa prejavuje jej negatívny vplyv. Z týchto dôvodov sa pri oxidácii p-xylénu koncentrácia vody udržiava v reakčnom systéme na určitej hodnote, a to jej kontinuálnym odvádzaním. Sú známe patenty (USA pat. č. 4 081 464, Belg. pat. č. 875 728), kde voda je v určitých koncentráciách pri oxidácii žiaduca. Závisí to od zloženia reakčného systému, podmienok oxidácie a použitého katalyzátora. Katalyzátormi bývajú soli prechodných kovov alebo ich zmesi, ktoré sú rozpustné v reakčnom prostredí. Nakoľko oxidáciou p-xylénu vznikajúca p-toluyová kyselina sa len veľmi pomaly oxiduje ďalej na kyselinu tereftálovú, na urýchlenie tohto kroku sa vyvinuli postupy používajúce katalyzátory alebo promotory kovových katalyzátorov, a to bromidové zlúčeniny, acetaldehyd, paraldehyd, prípadne soli zirkónia. Tieto spôsoby aktivizácie sa používajú v komerčných procesoch, pričom rozpúšťadlom je kyselina octová. Čiastočná spotreba rozpúšťadla spaľovaním pri podmienkach oxidácie ako aj jej korozívne účinky proces výroby tereftálovej kyseliny zdražujú. Hlavné použitie kyseliny tereftálovej je pri príprave vlákien v oblasti kondenzačných reakcií s glykolmi.

Tieto nedostatky sú odstránené spôsobom výroby kyseliny tereftálovej podľa vynálezu oxidáciou p-xylénu kyslíkom, vzduchom alebo kyslík obsahujúcim plynom pri teplote 150 až 220 °C a tlaku 1 až 15 MPa za katalytického účinku solí kovov prechodného mocenstva aktivovaných zlúčeninami brómu a v prítomnosti látok obsahujúcich aspoň jeden atóm dusíka v molekule, ktorej podstatou je, že re-

akcia prebieha za prítomnosti vody a benzenkarboxylových kyselín, pričom molový pomer vody ku benzenkarboxylovej kyseline je od 0,1 do 30. Ako katalyzátory tiež možno použiť komplexy kovov obsahujúce vo svojej koordinačnej sfére aspoň jeden bromidový ligand a ligand s donorovým atómom – dusíkom. Postupovať možno aj tak, že vodný roztok katalyzátora a oxidačných medziproduktov sa po separácii kyseliny tereftálovej z reakčnej zmesi recykluje a podrobí oxidácii.

Reakčné teploty sú závislé od aktivity katalyzátora a obvykle sa pohybujú od 150 do 220 °C. Aby sa zachovala kvapalná fáza, v ktorej reakcia prebieha, pracuje sa pri vyšších tlakoch, s výhodou okolo 2 až 3 MPa. Veľmi dôležité je dokonalé premiešavanie reakčnej zmesi a rozptyľovanie reagujúceho plynu v kvapaline. Dosahuje sa to vhodnou konštrukciou reakčnej nádoby s vhodne umiestnenými distribútormi plynu, prípadne použitím miešadiel. Oxidácia môže prebiehať diskontinuálne alebo kontinuálne v kaskáde, pričom je potrebné zabezpečiť intenzívny odvod reakčného tepla. Aby oxidácia p-xylénu v prítomnosti vody prebiehala, je nutné prítomnosť aromatickej benzenkarboxylovej kyseliny, napríklad benzoovej, 3,5-dimetylbenzoovej, p-toluyovej apod. Množstvo aromatickej kyseliny vzhľadom k oxidujúcemu sa p-xylénu je závislé od množstva vody, teploty reakcie a koncentrácie katalyzátora. Čím je menej aromatickej kyseliny je potreba používať aktívnejšie katalyzátory, čo sa dosahuje prítomnosťou vhodnej dusíkatej zlúčeniny. Katalytickými účinkami sa vyznačujú soli kovov prechodného mocenstva alebo ich synergické zmesi rozpustné v reakčnom prostredí, napríklad bromidy, alkanoáty, toluyláty a pod., kobaltu, mangánu, niklu, chrómu a ďalších kovov v kombinácii s organickými alebo anorganickými zlúčeninami brómu, pričom aktivita vytváraných katalyzátorov sa v súlade s vynálezom podstatne zvyšuje prídavkom dusíkatých zlúčenín. V prípade, že soli kovov nie sú vo forme bromidov, je výhodné zlúčeniny brómu a dusíka pridávať ako ich vzájomné soli alebo organické látky. Katalyticky vysoko účinné sú aj komplexy kovov, obsahujúce vo svojej koordinačnej sfére aspoň jeden bromidový ligand a ligand s dusíkovým donorovým atómom. Najvhodnejšie sú také dusíkaté ligandy alebo promotory, ktoré sú alebo ich reakčné produkty pri podmienkach oxidácie dostatočne stále, pričom atóm dusíka by nemal byť silne stericky blokovaný. Účinné sú alifatické, cyklické a aromatické amíny a polyamíny, alkanolamíny, heterocyklické zlúčeniny dusíka, amóniové soli, prípadne ich substituované deriváty. Aktivita katalyzátora je okrem typu dusíkatej zlúčeniny ovplyvňovaná aj jej koncentráciou, pričom optimum koncentrácie závisí aj od vzájomného pomeru zlúčeniny brómu ku kovovému iónu. Dusíkatými zlúčeninami promotované katalyzátory sú aktívnejšie a selektívnejšie pre tvorbu kyseliny tereftálovej a oxidáciou vzniká menej

kyslíčnika uhlíka. Keďže oxidácia p-xylénu podľa vynálezu prebieha prevažne až na kyselinu tereftálovú po jej separácii vzniká vodný roztok katalyzátora a oxidačných medziproduktov, hlavne p-toluylovej kyseliny, ktorý po miernej úprave je možné recyklovať do reaktora.

Príklad 1

Do 250 ml reaktora intenzívne miešaného a zabezpečujúceho rýchly odvod reakčného tepla sa navázilo 50 g p-xylénu, 20 g kyseliny benzoovej, 20 g vody a 0,81 g komplexu CoBr_2 s pyridínom. Pri tlaku 1,8 MPa a teplote reakčnej zmesi 185 °C sa zavádzal do reaktora vzduch rýchlosťou 0,5 l. min⁻¹. Po 315 minútach oxidácie reakčný produkt obsahoval 48,4 % hm. tereftálovej kyseliny.

Príklad 2

Postupuje sa ako v príklade 1, ale ako katalyzátor sa použilo 0,71 g $\text{CoBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. V priebehu 150 min. oxidácia prakticky neprebíhala.

Príklad 3

Reakčná zmes zložená zo 70 g p-xylénu, 10 g kyseliny 3,5-dimetylbenzoovej, 15 g vody a katalyzátora skladajúceho sa z 0,79 g octanu manganatého a 0,09 g tetrametylamónium bromidu sa pri teplote 178 °C a tlaku 1,9 MPa oxidovala vzduchom s prietokom 1,3 l. min⁻¹. Po 5-ich hodinách oxidácie reakčná zmes obsahovala 34,1 % hm. kyseliny tereftálovej.

Príklad 4

Reakčná zmes zložená z 30 g p-xylénu, 50 g p-toluylovej kyseliny a 17 g vody sa pri teplote 185 °C a tlaku 2,0 MPa oxidovala so vzduchom, ktorý sa do reaktora vŕhal rýchlosťou 0,9 l. min⁻¹. Ako katalyzátor sa použilo 1,5 g komplexu CoBr_2Py_2 . Po 275 minútach oxidácie sa určitým postupom získalo z reaktora 111,5 g produktu s číslom kyslosti 557 mg KOH/g, ktorý obsahoval 72,1 % hm. kyseliny tereftálovej.

Príklad 5

Postupovalo sa ako v príklade 4, ale ako katalyzátor sa použilo 1,5 g $\text{CoBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Po 405 minútach oxidácie sa získalo 99,5 g produktu s číslom kyslosti 545 mg KOH/g, obsahujúceho 67,6 % hm. kyseliny tereftálovej. Z týchto dvoch príkladov vidieť vysoko pozitívny vplyv dusíkatej zlúčeniny na rýchlosť oxidácie, výťažok a selektivitu tvorby kyseliny tereftálovej. V porovnaní s príkladom 4

oxidáciou vzniká tiež viacej kyslíčnika uhlíka, aspoň o 30 %.

Príklad 6

Pri teplote 191 °C a tlaku 2,6 MPa sa vzduchom privádzaným rýchlosťou 0,5 l. min⁻¹ oxidovala zmes zložená z 50 g p-xylénu, 19 g kyseliny p-toluylovej a 21 g vody. Za katalytického pôsobenia 0,78 g octanu kobaltnatého vo forme tetrahydrátu a 0,69 g pyridiniumbromidu vznikol po 295 minútach oxidácie produkt, ktorý obsahoval 68,1 % hm. tereftálovej kyseliny.

Príklad 7

Postupuje sa ako v príklade 6, pričom ako katalyzátor sa použilo 1,8 g $\text{CoBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. V priebehu 110 minút oxidácia neprebíhala. K zmene nedošlo ani po zvýšení reakčnej teploty na 203 °C.

Príklad 8

Pri teplote 185 °C, tlaku 2,0 MPa a prietoku vzduchu 0,5 l. min⁻¹ sa oxidovala zmes zložená z 50 g p-xylénu, 20 g p-toluylovej kyseliny a 30 g vody. Ako katalyzátor sa použilo 1,1 g ekvimolárnej zmesi octanu kobaltnatého a manganatého vo forme tetrahydrátu, 1,5 g 37 % vodného roztoku MBr a 0,7 g alfa-pikolínu. Po 355 minútach reakciou vzniklo 87 g tuhého produktu s číslom kyslosti 577 mg KOH/g, obsahujúceho 83,3 % hm. tereftálovej kyseliny.

Príklad 9

Podmienky a postup ako v príklade 8, ale do systému sa nepridával α -pikolín. V priebehu 60 minút k oxidácii neprišlo.

Príklad 10

Pri 185 °C, 2,1 MPa a prietokom vzduchu 1,0 l. min⁻¹ sa oxidovala zmes zložená z 80 g p-xylénu a 20 g vody. Ako katalyzátor sa použilo 1,62 g komplexu CoBr_2Py_2 . Reakcia prebiehala niekoľko minút a potom sa samovoľne zastavila. Po 120 minútach tereftálová kyselina nevznikla. Z príkladu je vidieť, že je nutná prítomnosť aromatickej kyseliny v reakčnom systéme.

Príklad 11

Pri teplote 185 °C, tlaku 2,0 MPa a prietokom vzduchu 0,5 l. min⁻¹ sa oxidovala zmes zložená z 50 g p-xylénu, 20 g p-toluylovej kyseliny a 20 g vody. Katalyzátorom bol komplex CoBr_2Py_2 v množstve 1,62 g. Po 295 minútach oxidácie vzniklo 91 g tuhého produktu s číslom kyslosti 552 mg KOH/g, ktorý obsahoval 70,0 % hm. tereftálovej kyseliny.

Príklad 12

Postup a podmienky boli ako v príklade 11, ale do systému sa nepridala žiadna voda. Po 435 minútach oxidácie vzniklo 89 g tuhého produktu s číslom kyslosti 532 mg KOH/g obsahujúceho 64,4 % hm. tereftálovej kyseliny. V porovnaní s príkladom 11 vidieť, že prítomnosťou vody na začiatku oxidácie sa skracuje reakčná doba a zvyšujú výťažky žiadaného produktu. Znižuje sa aj tvorba vedľajších plynných produktov.

Príklad 13

Pri teplote 203 °C, tlaku 2,4 MPa a prietoku vzduchu 0,5 l. min⁻¹ sa oxidovala zmes 75 g p-xylénu, 5 g p-toluylovej kyseliny a 50 g vody. Katalytický systém bol tvorený 2,84 g CoBr₂ · 6 H₂O a 11,2 g pyridínu. Po 280 minútach reakcie bola konverzia p-xylénu 62,9 % a vzniklo 12,3 g tereftálovej kyseliny.

Príklad 14

Podmienky reakcie boli ako v príklade 13, ale do systému sa nepridal pyridín. Oxidáciou tereftálová kyselina nevznikla.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby kyseliny tereftálovej oxidáciou p-xylénu kyslíkom, vzduchom alebo kyslík obsahujúcim plynom pri teplote 150 až 220 °C za zvýšeného tlaku 1 až 15 MPa prebiehajúci za katalytického účinku solí kovov prechodného mocenstva aktivovaných zlúčenín brómu a v prítomnosti látok obsahujúcich

aspoň jeden atóm dusíka v molekule alebo komplexu kovov, vyznačený tým, že reakcia prebieha v prítomnosti vody a benzenkarboxylových kyselín, pričom mólový pomer vody ku benzenkarboxylovej kyseline je od 0,1 do 30.