



Patent dodatkowy
do patentu _____

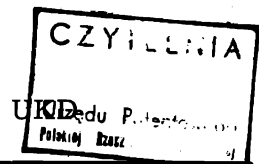
Kl. 12 o, 14

Zgłoszono: 03.VIII.1966 (P 115 911)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 07 c 63/06

Opublikowano: 15.V.1968



Współtwórcy wynalazku: Stanisław Grzelczyk, Hipolit Dobrowolski, Józef Życzynski, Marek Koprowski

Właściciel patentu: Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa (Polska)

Sposób przerobu mieszaniny poreakcyjnej z procesu utleniania toluenu powietrzem na surowiec do wytwarzania kwasu tereftalowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób przerobu mieszaniny poreakcyjnej z procesu utleniania toluenu powietrzem na surowiec do wytwarzania kwasu tereftalowego metodą katalitycznego dysproporcjonowania benzoesanu potasowego lub mieszaniny benzoesanu potasowego z benzoesanem sodowym.

Nieoczyszczony produkt katalitycznego utleniania toluenu powietrzem składa się z 25—60% wagowych kwasu benzoesowego, 25—40% nieprzereagowanego toluenu, 1—10% estrów benzylowych kwasu mrówkowego, octowego, propionowego i benzoesowego oraz aldehydu benzoesowego, 0,01—0,5% związków kobaltu, używanych jako katalizator w tym procesie, oraz z niewielkich ilości innych ubocznych produktów reakcji.

Z kolei w procesie dysproporcjonowania benzoesanu potasowego lub sodowego do odpowiedniej soli kwasu tereftalowego używano dotychczas sól czystego kwasu benzoesowego. Dlatego w celu uzyskania kwasu benzoesowego w czystej postaci z mieszaniny poreakcyjnej utleniania toluenu konieczne było zastosowanie destylacji, a następnie krystalizacji. Tak oczyszczony kwas benzoesowy przeprowadzano potem w sól potasową lub sodową zobojętniając go węglanem lub wodorotlenkiem tych metali bądź w stanie stopionym, bądź w roztworach wodnych. Powstającą w reakcji w obu przypadkach wodę, czy też użytą do przygotowywania roztworów, należało usuwać ze środo-

2

wiska w temperaturach nie niższych niż 100°C, ponieważ obecność wody w dalszym procesie dysproporcjonowania obniża znacznie wydajność kwasu tereftalowego.

5 Według wynalazku można znacznie uprościć omawiany proces unikając szeregu kłopotliwych operacji technologicznych, jeżeli produkt katalitycznego utleniania powietrzem, nie poddany żadnym zabiegom czyszczącym, podda się reakcji zobojętniania do wartości pH nie niższej od 7, najkorzystniej 8,5, w warunkach panujących w reaktorze katalitycznego utleniania toluenu, bądź w warunkach ciśnienia w zakresie 1—10 at i temperatury nie niższej od +15°C. Jako czynnik 10 zobojętniający stosuje się węglan potasowy i/lub sodowy, bądź wodorotlenek potasowy i/lub sodowy, ewentualnie mieszaninę tych związków, przy czym związki te znajdują się w stanie stałym, w roztworze lub jako zawiesina jednych w roztworze pozostałych. Po zobojętnieniu powstały produkt suszy się przez ogrzewanie w atmosferze 15 gazu obojętnego w temperaturze od 84°C podwyższając ją stopniowo aż do temperatury optymalnej dla reakcji dysproporcjonowania. Katalizator 20 dysproporcjonowania dodaje się bądź do produktu katalitycznego utleniania toluenu powietrzem przed jego zobojętnianiem, bądź do soli powstałej w wyniku zobojętniania po jej wysuszeniu.

Otrzymany sposobem według wynalazku surowiec 30 nie zawiera szkodliwych dla procesu dyspro-

porcjonowania zanieczyszczeń i może być poddawany w znanych warunkach reakcji tej przemiany na sole kwasu tereftalowego, z których można wydzielić za pomocą jednej ze znanych metod wolny kwas tereftalowy nadający się do bezpośredniej estryfikacji glikolem etylenowym lub do przerobu na tereftalan dwumetylowy.

Zastosowanie surowca przygotowanego sposobem według wynalazku do otrzymywania kwasu tereftalowego jest korzystniejsze od dotychczas stosowanego sposobu, ponieważ upraszcza się znacznie produkcję kwasu benzoowego przez utlenianie toluenu powietrzem. Urządzenie do tego procesu składające się dotychczas z reaktorów do utleniania, kolumn destylacyjnych i krystalizatorów można w tym przypadku ograniczyć tylko do reaktorów do utleniania. Ponadto sposób ten nie wymaga specjalnego usuwania wody podczas przeprowadzania kwasu benzoowego w sole.

Używając bowiem surowego produktu utleniania toluenu powietrzem zobojętnianie kwasu benzoowego wykonuje się w toluenie, dzięki czemu wodę oddestylowuje się łatwo jako azeotrop z toluenem w temperaturze 84,1°C, do czego można wykorzystać ciepło odpadkowe, na przykład gazów poreakcyjnych z reaktora do utleniania toluenu.

Eliminując wydzielanie kwasu benzoowego z produktów utleniania toluenu i oczyszczania go, można łatwo połączyć proces utleniania toluenu z procesem dysproporcjonowania w jeden ciąg pracujący w sposób ciągły. Upraszcza to znacznie i w znacznym stopniu obniża koszty produkcji kwasu tereftalowego.

Przykład I. 100 części wagowych surowego produktu katalitycznego utleniania toluenu powietrzem, zawierającego 25 części kwasu benzoowego, zobojętniano pod normalnym ciśnieniem w temperaturze 85°C za pomocą 14,3 części wagowych stałego węgla potasowego do wartości $\text{pH} = 8,1$. Utworzoną sól, mieszając, suszono 2 godziny w atmosferze dwutlenku węgla, stopniowo podnosząc temperaturę suszonej soli do 320°C. Po wysuszeniu otrzymano 32,8 części produktu, który wymieszano z 0,328 częściami tlenu kadmowego i powstałą mieszaninę poddano dysproporcjonowaniu. W produktach dysproporcjonowania znaleziono 23,2 części tereftalanu potasowego, z którego wydzielono 15,9 części kwasu tereftalowego.

Przykład II. 100 części wagowych surowego produktu katalitycznego utleniania toluenu powietrzem zawierającego 55 części kwasu benzoowego, wymieszano pod normalnym ciśnieniem w temperaturze +15°C z 37,9 częściami węgla potasowego w postaci nasyconego roztworu wodnego. Utworzoną pastę mieszając suszono w atmosferze dwutlenku węgla 2,5 godziny podnosząc stopniowo temperaturę do 350°C. Po suszeniu otrzymano 72,2 części wagowych produktu, wymieszano z 0,722 częściami tlenu kadmowego i poddano dysproporcjonowaniu uzyskując 54,1 części wagowych tereftalanu potasowego, a po wydzieleniu — 37,0 części kwasu tereftalowego.

Przykład III. 100 części wagowych produktu katalitycznego utleniania toluenu po-

wietrzem pod ciśnieniem 8 atmosfer w temperaturze 160°C, zawierającego 60 części kwasu benzoowego zobojętniano w tych samych warunkach temperatury i ciśnienia mieszaniną złożoną z 16,9 części stałego węgla potasowego i 13 części stałego węgla sodowego do wartości $\text{pH} = 8,5$. Powstałą mieszaninę benzoesu potasowego z benzoesanem sodowym suszono w atmosferze dwutlenku węgla pod ciśnieniem 8 atmosfer podnosząc w ciągu 1,5 godziny temperaturę do 400°C. W tej temperaturze do suszonej soli dodano 0,75 części tlenu kadmowego i zachowując ciśnienie 8 atmosfer dwutlenku węgla ogrzewano zawartość do temperatury 450°C pozostawiając mieszaninę w tej temperaturze przez 2 godziny. W wyniku przeprowadzonej w tych warunkach reakcji dysproporcjonowania otrzymano produkt zawierający 54,3 części tereftalanów sodowego i potasowego, z których wydzielono 39,8 części wagowych kwasu tereftalowego.

Przykład IV. Do 100 części wagowych surowego produktu katalitycznego utleniania toluenu powietrzem zawierającego 46 części kwasu benzoowego, w temperaturze 85°C dodano 1,146 części tlenu kadmowego a następnie 10 części węgla sodowego w postaci zawiesziny w nasyconym wodnym roztworze zawierającym 10,55 części wodorotlenku potasowego. Wartość pH zobojętnionego produktu wynosiła 8,5. Następnie produkt ten suszono mieszając w atmosferze azotu i podnosząc stopniowo w ciągu 2 godzin temperaturę do 330°C. Suchą mieszaninę poddano dysproporcjonowaniu i otrzymano produkt zawierający 56,2 części tereftalanów sodowego i potasowego, z których następnie wydzielono 41 części wagowych kwasu tereftalowego.

Jednakowo dobre wyniki otrzymuje się w przypadku użycia do zobojętniania surowego produktu utleniania toluenu pozostałych wymienionych w opisie czynników zobojętniających w warunkach wymienionych w przykładzie I—IV.

Z uzyskanego sposobem według wynalazku produktu poprzez dysproporcjonowanie, wydzielanie i oczyszczanie znanymi metodami otrzymywano czysty kwas tereftalowy, który bądź bezpośrednio estryfikowano glikolem etylenowym, bądź też przeprowadzając uprzednio sól w wolny kwas tereftalowy a następnie w ester dwumetylowy tego kwasu. Po czym z tereftalanu glikolowego w wyniku reakcji polikondensacji otrzymywano włóknotwórcze polimery o ciężarach cząsteczkowych mieszczących się w granicach 22000—245000.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przerobu mieszaniny poreakcyjnej z procesu utleniania toluenu powietrzem na surowiec do wytwarzania kwasu tereftalowego metodą katalitycznego dysproporcjonowania benzoesu potasowego lub mieszaniny benzoesu potasowego z benzoesanem sodowym **znamienny tym**, że produkt utleniania toluenu o składzie 25—60% wagowych kwasu benzoowego, 20—40% nieprzereagowanego toluenu, 1—10% ubocznych produktów reakcji w postaci estrów benzylowych kwasów karboksylowych, aldehy-

du benzoesowego oraz związków kobaltu stosowanych jako katalizator w tym procesie, bezpośrednio zobojętnia się do wartości pH nie niższej od 7, najkorzystniej do $\text{pH} = 8,5$ w warunkach panujących w reaktorze katalitycznego utleniania toluenu, bądź w warunkach ciśnienia w zakresie 1—10 at i temperatury, nie niższej jednak od $+15^{\circ}\text{C}$ za pomocą węglanu potasowego i/lub sodowego, bądź wodorotlenku potasowego i/lub sodowego ewentualnie mieszaniną tych związków, przy czym związki te znajdują się w stanie stałym, w roztworze lub jako zawiesina jednych w roztworze pozosta-

łych, zaś po zobojętnieniu powstały produkt suszy się przez ogrzewanie w atmosferze gazu obojętnego w temperaturze od 84°C podwyższając ją stopniowo aż do temperatury optymalnej dla reakcji katalitycznego dysproporcjonowania, którą prowadzi się następnie w znany sposób.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że katalizator dysproporcjonowania dodaje się bądź do produktu reakcji utleniania toluenu przed jego zobojętnianiem, bądź do soli powstałej w wyniku jej zobojętniania po jej wysuszeniu.