



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 710514

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 11.05.77 (21) 2480075/23-04

(23) Приоритет (32) 11.05.76

(31) 76 14867 (33) Франция

(51) М. Кл.²

С 07 С 63/26
С 07 С 51/33

Опубликовано 15.01.80. Бюллетень № 2

(53) УДК 547.584.
.07(088.8)

Дата опубликования описания 18.01.80

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Жан-Клод Шуле и Андре Лэли
(Франция)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Рон-Пуленк Эндоустри"
(Франция)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

1

Изобретение относится к области органического синтеза, конкретно, к улучшенному способу получения терефталевой кислоты - важного мономера для производства полиэфирного волокна.

Известен способ получения терефталевой кислоты из двукальевого терефталата, получаемого в свою очередь путем дисмутации бензоата калия [1].

Обычно осуществляют преобразование двукальевого терефталата в терефталевую кислоту в два этапа. На первом этапе осуществляют реакцию двукальевого терефталата с бензойной кислотой. На втором этапе образовавшийся кислый терефталат преобразуют с помощью дополнительного количества бензойной кислоты в терефталевую кислоту.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемым результатам является способ получения терефталевой кислоты путем взаимодействия разбавленного водного раствора дикалийтерефталата, содержащего 1-15% или 0,04-0,6 моль соли на 1 кг воды, с бензойной кислотой, при

2

мольном соотношении дикалийтерефталата и кислоты 1-2,5, при 100-140°C, с последующим выделением при температуре не выше 60°C образовавшейся твердой терефталевой кислоты в смеси с бензойной кислотой и кислым терефталатом калия, которую затем подвергают многократной перекристаллизации из воды [2]. Содержание бензойной кислоты в терефталевой составляет не менее 100 млн⁻¹. Кислотное число 668.

Недостатком известного способа является необходимость проведения многократной перекристаллизации целевого продукта. И даже при этом не получают терефталевую кислоту, непосредственно пригодную для изготовления полиэфирных волокон высокого качества.

Цель изобретения заключается в упрощении процесса и повышении качества целевого продукта.

Поставленная цель достигается предлагаемым способом получения терефталевой кислоты путем взаимодействия разбавленного водного раствора дикалийтерефталата, содержащего 0,1-0,4 моль соли на 1 кг воды,

с бензойной кислотой при мольном соотношении кислоты и дикалийтерефталата 4-12, в присутствии бензоата калия в количестве 0,2-0,8 моль на 1 кг воды, процесс проводят при 90-250°C с последующим выделением образовавшейся твердой терефталевой кислоты при 85-160°C и проведением однократной перекристаллизации из воды.

Отличительными признаками процесса являются проведение взаимодействия в разбавленном водном растворе, содержащем 0,1-0,4 моль дикалийтерефталата на 1 кг воды и проведение процесса при мольном соотношении бензойной кислоты и дикалийтерефталата 4-12, в присутствии бензоата калия в количестве 0,2-0,8 моль на 1 кг воды, при 90-250°C, с последующим выделением образовавшейся кислоты при 85-160°C и однократной перекристаллизацией, что позволяет упростить процесс и повысить качество целевого продукта.

Предлагаемый способ относится, в частности, к использованию двукалийевого терефталата, полученного по процессу Хенкеля в результате дисмутации бензоата калия. Однако можно использовать двукалийевый терефталат, полученный другим путем.

Компоненты можно вводить в зону реакции любым способом. Загрузку можно, например, осуществлять тремя потоками. Первый поток - водного раствора двукалийевого терефталата, полученного в результате дисмутации бензоата калия, второй поток - бензойной кислоты и третий - воды, содержащей необходимое количество бензоата калия.

Если реакционная зона состоит из нескольких зон (серия реакторов или реактор с несколькими отделениями), то подача отдельных потоков может быть фракционирована. Во всех случаях, однако, необходимо ввести в первую реакционную зону требуемое количество бензоата калия.

На выходе из зоны реакции терефталевую кислоту отделяют любым известным способом, например фильтрованием или центрифугированием. Отделение осуществляют при температуре выше 80°C, предпочтительно при 85-160°C. Далее производят очистку терефталевой кислоты любым известным методом. Очистку можно, например, производить органическими растворителями, такими как спирт, кетон, ароматический углеводород, но предпочтительно применять водную обработку. Кристаллы терефталевой кислоты можно, например, промыть горячей водой (температура последней обычно составляет 80-250°C, пред-

почтительно 90-150°C). Можно суспендировать кристаллы терефталевой кислоты в горячей воде, причем эту операцию осуществляют в несколько стадий: можно растворить кристаллы в горячей воде с последующим охлаждением раствора. Во всех случаях использования для водной обработки вода может быть рециркулирована в зону реакции. При этом возвращается и бензоат калия.

Способ может осуществляться непрерывно или периодически.

Пример 1. В реактор с мешалкой, температура в котором поддерживается 160°C, непрерывно подают в 1 ч:

1,67 кг двукалийевого терефталата	(6,872 моль)
5,49 кг бензойной кислоты	(45 моль)
1,00 кг бензоата калия	(6,25 моль)
22,4 кг воды	

Таким образом, вводят 0,307 моль двукалийевого терефталата и 0,279 моль бензоата калия на 1 кг воды; молярное соотношение бензойной кислоты и двукалийевого терефталата равно 6,548.

После реакции смесь направляют в сушилку, работающую в изотермическом режиме при 100°C. Выделяют 1,18 кг терефталевой кислоты, содержащей 20% воды. Производят промывку кристаллов терефталевой кислоты, вводя в сушилку горячую воду из расчета 2 кг/ч.

Эти промывочные воды возвращают в цикл. В итоге получают после сушки 0,98 кг/ч чистой терефталевой кислоты. (Кислотное число 675; содержание бензойной кислоты 100 млн⁻¹. Содержание других бензолкарбоновых кислот, калия и шлаков ниже 10 млн⁻¹).

Пример 2. В реактор с мешалкой, температура в котором поддерживается 200°C, непрерывно подают в 1 ч:

1,62 кг двукалийевого терефталата	(6,666 моль)
8,34 кг бензойной кислоты	(68,32 моль)
0,74 кг бензоата калия	(4,625 моль)
21,45 кг воды	

Вводят 0,311 моль двукалийевого терефталата и 0,216 моль бензоата калия на 1 кг воды; молярное соотношение бензойной кислоты и двукалийевого терефталата равно 10,254.

Терефталат калия поступает со стадии дисмутации. Используют промывные воды со стадии очистки, а также 3% маточного раствора, полученного после отделения кристаллов терефталевой кислоты.

После реакции смесь направляют в сушилку, работающую в изотерми-

ческом режиме при 150°C. Отделяют маточный раствор и 1055 г/ч терефталевой кислоты, содержащей 18,5% воды. Затем кристаллы терефталевой кислоты суспендируют в 2000 г горячей воды (150°C). Выделяют 1050 г/ч влажной терефталевой кислоты. После высушивания получают 0,87 кг/ч терефталевой кислоты со следующими характеристиками:

Кислотное число	675
Содержание бензойной кислоты, млн ⁻¹	90
Содержание других бензолкарбоновых кислот, млн ⁻¹	<10
Содержание калия, млн ⁻¹	<1
Средний гранулометрический состав, мкм	95

(99% массы имеет гранулометрический состав выше 25 мкм.

Пример 3. Реакцию проводят в трех реакторах с мешалками, температуру в которых поддерживают 220, 180 и 150°C соответственно.

В первый реактор подают водный раствор терефталата калия, получаемого на стадии дисмутации, воду после очистки кристаллов терефталевой кислоты и 37 вес.% маточного раствора, полученного после отделения терефталевой кислоты. Бензойную кислоту подают в каждый реактор из расчета 4,67 кг/ч в первый реактор и 1,98 кг/ч в остальные реакторы. Общая подача на уровне первого реактора следующая:

Двукалийевый терефталат	2,17 кг/ч (8,930 моль)
Бензойная кислота	4,67 кг/ч (38,279 моль)
Бензоат калия	2,54 кг/ч (15,875 моль)
Вода	69,5 кг/ч

Таким образом, вводят 0,128 моль двукалийевого терефталата и 0,228 моль бензоата калия на 1 кг воды; молярное соотношение бензойной кислоты и двукалийевого терефталата равно 4,286.

После реакции смесь, выходящую из третьего реактора, направляют в сушилку. Отделяют при 150°C маточный раствор, часть которого возвращают в цикл в первый реактор, и выделяют 1,35 кг/ч влажной терефталевой кислоты, содержащей приблизительно 16% воды.

Затем производят промывку кристаллов терефталевой кислоты, вводя в сушилку горячую воду из расчета 2,5 кг/ч. Эти промывочные воды возвращают в цикл в первый реактор. В итоге получают после сушки 1,13 кг/ч

чистой терефталевой кислоты (кислотное число 675; содержание бензойной кислоты 900 млн⁻¹).

Пример 4. В реактор с мешалкой, температуру в котором поддерживают 160°C, непрерывно подают в 1 ч:

1,34 кг двукалийевого терефталата	(5,514 моль)
4,03 кг бензойной кислоты	(33,033 моль)
1,85 кг бензоата калия	(11,562 моль)
22 кг воды.	

Таким образом, вводят 0,251 моль двукалийевого терефталата и 0,525 моль бензоата калия на 1 кг воды; молярное соотношение бензойной кислоты и двукалийевого терефталата равно 5,99.

После реакции смесь направляют в сушилку, работающую в изотермическом режиме при 100°C. Отделяют 2,06 кг/ч терефталевой кислоты, содержащей 20% воды.

Кристаллы терефталевой кислоты обрабатывают при помощи 2,5 кг горячей воды. После отделения и сушки получают 0,85 кг/ч терефталевой кислоты, имеющей характеристики, идентичные характеристикам, данным в примере 2.

Пример 5. В реактор с мешалкой, температуру в котором поддерживают 90°C, непрерывно вводят:

0,567 кг/ч двукалийевого терефталата	(2,333 моль)
1,147 кг/ч бензойной кислоты	(9,402 моль)
0,760 кг/ч бензоата калия	(4,752 моль)
21,8 кг/ч воды	

Таким образом, вводят 0,107 моль двукалийевого терефталата и 0,218 моль бензоата калия на 1 кг воды; молярное соотношение бензойной кислоты и двукалийевого терефталата равно 4,03.

После реакции смесь направляют в сушилку, работающую при 90°C. Кислоту выделяют, как указано в примере 4. Получают 0,455 кг/ч (эта кислота содержит 20% воды). Перекристаллизовав из горячей воды, получают терефталевую кислоту, содержащую не менее 100 млн⁻¹ бензойной кислоты.

Пример 6. Реакцию проводят аналогично примеру 3, температуру в трех реакторах поддерживают соответственно 250, 210 и 180°C. Получают 1,10 кг/ч чистой терефталевой кислоты (кислотное число 675; содержание бензойной кислоты 90 млн⁻¹).

Пример 7. Реакцию проводят аналогично примеру 1; температуру поддерживают 220°C. Вводят

2,102 кг/ч двукалиевого
терефталата (8,650 моль)
7,176 кг/ч бензой-
ной кислоты (58,82 моль)
0,780 кг/ч бензоа-
та калия (17,081 моль)
21,9 кг/ч воды

Таким образом, вводят 0,395 моль
двукалиевого терефталата и 0,780 моль
бензоата калия на 1 кг воды; моляр-
ное соотношение бензойной кислоты
и двукалиевого терефталата равно
6,8.

Терефталевую кислоту выделяют,
как указано в примере 1, перекри-
сталлизуют из горячей воды и
получают 1,35 кг/ч очищенной кисло-
ты (кислотное число 675; содержа-
ние бензойной кислоты 90 млн⁻¹)

Формула изобретения

Способ получения терефталевой
кислоты путем взаимодействия разбав-
ленного водного раствора дикалий-

терефталата с бензойной кислотой
при нагревании с последующим выде-
лением и перекристаллизацией целе-
вого продукта, отличающийся
5 тем, что, с целью упрощения
процесса и повышения качества целе-
вого продукта, взаимодействию под-
вергают водный раствор, содержащий
0,1-0,4 моль дикалийтерефталата
на 1 кг воды, и процесс проводят
10 при молярном соотношении бензойной
кислоты и дикалийтерефталата 4-
12, в присутствии бензоата калия
в количестве 0,2-0,8 моль на 1 кг
воды, при 90-250°C, с последующим
15 выделением образовавшейся кислоты
при 85-160°C и проведением одно-
кратной кристаллизации.

Источники информации,

- 20 принятые во внимание при экспертизе
1. Авторское свидетельство СССР
№ 168680, кл.С 07 С 63/26, 1962.
2. Патент США № 2846468,
кл. 260-525, опублик. 1958 (прото-
тип).

Редактор Е.Хорина Составитель Е.Уткина
Техред Л.Алферова Корректор Е.Папп

Заказ 8793/53 Тираж 495 Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д.4/5

Филиал ППП "Патент", г.Ужгород, ул.Проектная, 4