



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011153297/04, 26.12.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.12.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.12.2011

(45) Опубликовано: 20.02.2013 Бюл. № 5

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2378248 C1, 10.01.2010. RU 2448952 C1, 27.04.2012. RU 2213725 C2, 10.10.2003. RU 2109727 C1, 27.04.1998. RU 2163231 C2, 20.02.2001.

Адрес для переписки:

453110, Республика Башкортостан, г.
Стерлитамак, ул. Техническая, 32, ОАО
"Каустик" ОНТИ ИР, Д.Х. Переверзевой

(72) Автор(ы):

Ахмадеева Гузель Имамутдиновна (RU),
Япрынцева Ольга Альбертовна (RU),
Минниханова Эльвира Алексеевна (RU),
Фаткуллин Раиль Наилевич (RU),
Афанасьев Федор Игнатьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Открытое акционерное общество "Каустик"
(ОАО "Каустик") (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИАМИДА ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

(57) Реферат:

Предложен способ получения диамида терефталевой кислоты (ДАТФК), пригодного для использования в качестве сырья для получения п-фенилендиамина, находящего применение в производстве полимеров. Способ заключается во взаимодействии терефталевой кислоты с газообразным аммиаком, причем терефталевую кислоту получают из отходов производства терефталевой кислоты, представляющих собой терефталевую кислоту с примесями толуиловой кислоты и примесями неуставленного состава, очисткой от примесей экстрагированием их спиртсодержащим отходом производства пищевого спирта с концентрацией этилового спирта 0,1-92% при весом соотношении отход производства терефталевой кислоты : этанол не менее чем 1,0:0,5 при температуре в пределах

от 50°C до температуры кипения смеси отходов производства терефталевой кислоты и отходов производства пищевого спирта в течение 15-30 мин, с получением чистой терефталевой кислоты и дальнейшим ее взаимодействием с газообразным аммиаком при мольном соотношении терефталевая кислота : аммиак, равном 1,0:2,1-10,0, при температуре 40-70°C, давлении 10,5-20,0 кг/см² до образования диаммонийной соли терефталевой кислоты, а затем при температуре 220-240°C в токе аммиака до прекращения выделения воды. Технический результат выражается в расширении сырьевой базы производства диамида терефталевой кислоты и возможности утилизации промышленных отходов производства терефталевой кислоты и отходов производства пищевого спирта. 5 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C07C 233/65 (2006.01)*C07C 231/02* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2011153297/04, 26.12.2011**(24) Effective date for property rights:
26.12.2011

Priority:

(22) Date of filing: **26.12.2011**(45) Date of publication: **20.02.2013 Bull. 5**

Mail address:

**453110, Respublika Bashkortostan, g. Sterlitamak,
ul. Tekhnicheskaja, 32, OAO "Kaustik" ONTi IR,
D.Kh. Pereverzevoj**

(72) Inventor(s):

**Akhmadeeva Guzel' Imamutdinovna (RU),
Japryntseva Ol'ga Al'bertovna (RU),
Minnikhanova Ehl'vira Alekseevna (RU),
Fatkullin Rail' Nailevich (RU),
Afanas'ev Fedor Ignat'evich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo "Kaustik"
(OAO "Kaustik") (RU)**

(54) METHOD OF PRODUCING TEREPHTHALIC ACID DIAMIDE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: disclosed is a method of producing terephthalic acid diamide (TPADA) which is suitable for use as raw material for producing p-phenylene diamine which can be used in producing polymers. The method involves reaction of terephthalic acid with ammonia gas, the terephthalic acid being obtained from terephthalic acid production wastes which are terephthalic acid with toluic acid impurities and impurities with an unknown composition; removing impurities via extraction thereof with alcohol-containing wastes from production of food-grade alcohol with concentration of ethyl alcohol of 0.1-92% with weight ratio of terephthalic acid production wastes to ethanol of not

less than 1.0:0.5 at temperature ranging from 50°C to the boiling point of the mixture of terephthalic acid production wastes and food-grade alcohol production wastes for 15-30 minutes, to obtain pure terephthalic acid and further reaction thereof with ammonia gas in molar ratio of terephthalic acid to ammonia of 1.0: 2.1-10.0 at temperature of 40-70°C and pressure of 10.5-20.0 kg/cm² until formation of a diammonium salt of terephthalic acid, and then at temperature of 220-240°C in an ammonia current until the release of water ceases.

EFFECT: wider raw material base for producing terephthalic acid diamide and enabling recycling of industrial wastes from production of terephthalic acid and food-grade alcohol.

1 cl, 5 ex

Изобретение относится к области органического синтеза, в частности к способу получения диамида терефталевой кислоты (ДАТФК), и может быть использовано в производстве полимеров, а именно - п-фенилендиамина.

Известен способ получения ДАТФК взаимодействием терефталевой кислоты (ТФК) и водного аммиака в автоклаве при соотношении ТФК:водный аммиак, равном 1:4. Полученный в результате синтеза диамид отфильтровывают, а фильтрат, представляющий собой гомогенный водный раствор аммониевой соли ТФК и терефталевой кислоты, дополнительно насыщают газообразным аммиаком при охлаждении и снова загружают в автоклав для получения ДАТФК. [Прикладная химия. - 2007. - Т.80. - Вып.6. - 1017-1019 с.].

Недостатком известного способа является многостадийность, сложность выделения амида, невысокий выход целевого продукта.

Известен способ получения ДАТФК гидратацией терефталонитрила в автоклаве в присутствии водного аммиака при 150°C и давлении 30 атм при мольном соотношении терефталонитрил:водород:аммиак, равном 1:10:6,75. После охлаждения твердые продукты отфильтровывают, экстрагируют диметилформамидом (ДМФА) (массовое соотношение ДМФА и исходного продукта 10:1). Получают ДАТФК со степенью чистоты 94 мас.%.

Недостатком предлагаемого метода является образование твердой фазы и его очистка от примесей ТФК, терефталонитрила, моноамида ТФК экстракцией их из твердой фазы β-метилэтаноламином, а также регенерация растворителя с целью возврата в цикл и утилизация выделенных примесей [А.С. 1397431 СССР, РЖХим - 1989. - 3Н83П].

Наиболее близким к заявляемому по технической сущности является способ получения диамида терефталевой кислоты, в соответствии с которым в качестве одного из исходных сырьевых компонентов используют отходы производства дихлорангидрида терефталевой кислоты, а именно взаимодействием отходов производства дихлорангидрида терефталевой кислоты с газообразным аммиаком в среде толуола или хлороформа при температуре 70-250° при перемешивании в течение 1,5-4,0 ч при мольном соотношении исходных реагентов, равном 1:2-4, с последующим отделением, фильтрованием образовавшегося ДАТФК [Патент РФ 2378248, опубликовано 10.01.2010].

Недостатком предлагаемого метода является использование растворителей, их регенерация.

Задачей заявляемого изобретения является разработка способа получения диамида терефталевой кислоты, пригодного для использования его в качестве сырья для получения п-фенилендиамина и исключая использование легколетучих и дорогостоящих ароматических растворителей.

Технический результат при использовании изобретения выражается в расширении сырьевой базы для производства диамида терефталевой кислоты и возможности квалифицированной утилизации промышленных отходов производства терефталевой кислоты.

Вышеуказанный технический результат достигается особенностью способа получения диамида терефталевой кислоты взаимодействием терефталевой кислоты с газообразным аммиаком, которая заключается в том, что терефталевую кислоту получают из отходов производства терефталевой кислоты, представляющих собой терефталевую кислоту с примесями толуиловой кислоты и примесями неустановленного состава, а именно очисткой терефталевой кислоты от примесей

экстрагированием их спиртосодержащим отходом производства пищевого спирта с концентрацией этилового спирта 0,1-92% при весовом соотношении отход производства терефталевой кислоты:этиловый спирт не менее чем 1,0:0,5 при температуре в пределах от 50°C до температуры кипения смеси отходов производства терефталевой кислоты и отходов производства пищевого спирта в течение 15-30 мин, с получением чистой терефталевой кислоты и дальнейшим ее взаимодействием с газообразным аммиаком при мольном соотношении терефталевая кислота аммиак, равном 1,0:2,1-10,0, при температуре 40-70°C, давлении 10,5-20,0 кг/см² до образования диаммонийной соли терефталевой кислоты, а затем при температуре 220-240°C в токе аммиака до прекращения выделения воды.

В производстве терефталевой кислоты жидкофазным окислением п-ксилола в CH_3COOH при температуре 175-230°C, давлении 1,5-3,0 МПа в присутствии катализатора, в качестве которого используют соли Со и Мп в течение 0,5-3,0 часов и с дальнейшей очисткой продуктов реакции от примесей 4-формилбензойной кислоты гидрированием при высокой температуре и давлении на платиновом или палладиевом катализаторе, до стадии гидрирования образуются отходы производства, не находящиеся в настоящее время квалифицированного применения. Отходы представляют собой твердое кристаллическое вещество следующего состава, мас. %: терефталевая кислота (ТФК) 85-88; толуиловая кислота 5-10; примеси не установленного состава 5-10 [Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. Изд. Химия, М., 1971].

Твердое кристаллическое вещество вышеуказанного состава подвергают очистке от примесей толуиловой кислоты и примесей не установленного состава экстрагированием спиртом. Толуиловая кислота и примеси не установленного состава хорошо растворяются в спирте. Терефталевая кислота при заявляемых параметрах процесса экстрагирования в спирте не растворяется. Примеси, как и терефталевая кислота, не растворяются в воде. Процесс экстрагирования примесей из отходов терефталевой кислоты проводят в суспензии. Жидкой фазы при подготовке суспензии из отходов производства терефталевой кислоты и водного спиртового раствора должно быть достаточно, чтобы образовать суспензию, при этом спирта в растворе должно быть достаточно для растворения примесей. Экстрагирование примесей спиртом осуществляют при нагревании и при перемешивании.

Отход производства пищевого спирта из пищевого сырья с массовой долей этилового спирта до 92%, представляет собой смесь головных примесей и промежуточных фракций этилового спирта (ТУ 9182-002-52989339-06).

Авторами опытным путем установлено, что наиболее оптимальной температурой для процесса экстрагирования примесей является температура в пределах от 50°C до температуры кипения смеси отходов производства терефталевой кислоты и спиртосодержащих отходов производства пищевого спирта.

Сущность изобретения поясняется следующими примерами.

Пример 1. В реактор объемом 2 дм³, снабженный мешалкой, рубашкой теплообмена, холодильником, термометром, загружают 100 г отходов промышленного производства терефталевой кислоты состава, мас. %: ТФК - 88, толуиловая кислота - 5, примеси н/у состава - 7 и 130 мл отходов производства пищевого спирта с концентрацией этилового спирта 40% в соотношении отходы: этиловый спирт, равном 1:0,5. Включают нагрев и перемешивание. При температуре кипения смеси отходов и раствора этилового спирта перемешивают в течение 15 мин. Горячую смесь фильтруют. На фильтре получают 87 г (0,5 моль) ТФК с

чистотой 99,9% (Тпл 425°C). Выход 98,7%. Фильтрат охлаждают до минус 5°C, выпавшие кристаллы примесей отфильтровывают. Спиртсодержащий раствор возвращают в цикл.

5 Полученные 87 г (0,5 моль) терефталевой кислоты (ТФК) в виде кристаллического вещества (порошок) помещают в реактор объемом 2 дм³, Реактор представляет собой горизонтальный цилиндрический аппарат с рамной мешалкой, рубашкой теплообмена, термопарой, манометром, штуцерами для загрузки, ввода и вывода продуктов реакции. Включают мешалку. Включают подачу 37,4 г (48,52 л или 2,2
10 моль) аммиака (NH₃) (газ) в мольном соотношении ТФК:NH₃, равном 1,0:2,2. При подаче NH₃ в систему температура реакционной массы самопроизвольно повышается до 45°C и происходит увеличение давления до 12 кгс/см². Через 1 ч температура начинает снижаться, что говорит о переходе ТФК в диаммонийную соль ТФК.
15 Полноту реакции определяют по полной растворимости в воде, взятой на анализ пробы. Затем температуру реакционной массы повышают до 220°C, поддерживая атмосферу NH₃ при расходе 2-3 л/ч. После прекращения выделения воды реакционную массу выдерживают в течение 0,5-1 ч в токе NH₃, затем охлаждают и выгружают. Парогазовая фаза из реактора поступает в конденсатор и далее в ресивер, откуда
20 подается в испаритель и NH₃ возвращают в систему, таким образом, создавая замкнутый цикл NH₃. Время синтеза при заданных значениях температуры составляет 1,5 ч. Реакционная масса представляет собой однородный порошок сероватого цвета состава, мас. %: ДАТФК 98,5, ТФК отс, моноамид ТФК 1,5. ДАТФК
25 очищают от моноамида ТФК путем промывания в метилэтилкетоне (МЭК) при комнатной температуре с последующим фильтрованием.

Получают 85 г (выход 98,9%) ДАТФК чистотой 99,9%, Тпл 332°C.

Пример 2. В условиях примера 1 из 100 г отходов состава, мас. %: ТФК-85, толуиловая кислота - 10, примеси н/у состава - 5 и отходов производства пищевого
30 спирта с концентрацией этилового спирта 20 вес. % в соотношении отходы:этиловый спирт, равном 1:1, получают 84,6 г (выход 99,5%) ТФК с чистотой 99,9% (Тпл 425°C).

Далее в условиях примера 1 из 84,6 г (0,5 моль) ТФК и 42,5 г (55,14 л или 2,5 моль) NH₃ при мольном соотношении ТФК:NH₃, равном 1:2,5, при температуре 50°C и
35 давлении 13,5 кгс/см² получают диаммонийную соль ТФК и далее при температуре 230°C при расходе NH₃ 3-5 л/ч в течение 1,2 ч получают реакционную массу состава, мас. %: ДАТФК - 98,8, ТФК - отс, моноамид ТФК - 1,2. Очисткой по примеру 1 получают 83 г (выход 99,4%) ДАТФК чистотой 99,9%, Тпл 332°C.

Пример 3. В условиях примера 1 из 100 г отходов состава, мас. %: ТФК-88, толуиловая кислота - 6, примеси н/у состава - 6 и спиртового раствора отхода
40 производства пищевого спирта с концентрацией в нем этилового спирта 1% и в соотношении отходы производства ТФК: спирт, равном 1:10, получают 87,5 г (выход 99,4%) ТФК с чистотой 99,9% (Тпл 425°C).

45 Далее в условиях примера 1 из 87,5 г (0,53 моль) ТФК и 51 г (66,2 л или 3 моль) NH₃ при мольном соотношении ТФК:NH₃, равном 1:3, при температуре 70°C и давлении 20 кгс/см² получают диаммонийную соль ТФК и далее при температуре 220°C при расходе NH₃ 2-3 л/ч в течение 1,5 ч получают реакционную массу состава, мас. %:
50 ДАТФК - 99, ТФК - отс, моноамид ТФК - 1. Очисткой по примеру 1 получают 85 г (выход 97,1%) ДАТФК чистотой 99,9%, Тпл 332°C.

Пример 4. В условиях примера 1 из 100 г отходов состава, мас. %: ТФК-85, толуиловая кислота - 5, примеси н/у состава - 10 и спиртового раствора отхода

производства пищевого спирта с концентрацией этилового спирта 10% и в соотношении отходы ТФК:спирт, равном 1:5, получают 82,8 г (выход 97,4%) ТФК с чистотой 99,9% (Тпл 425°C).

5 Далее в условиях примера 1 из 82,8 г (0,49 моль) ТФК и 42,5 г (55,1 л или 2,5 моль) NH_3 при мольном соотношении ТФК: NH_3 , равном 1:2,5, при температуре 46°C и давлении 12,5 кгс/см² получают диаммонийную соль ТФК и далее при температуре 225°C при расходе NH_3 2-3 л/ч в течение 1,5 ч получают реакционную массу состава, мас. %: ДАТФК - 98, ТФК - отс, моноамид ТФК - 2. После очистки от моноамида по 10 примеру 1 получают 81,5 г (выход 99,8%) ДАТФК чистотой 99,9%, Тпл 332°C.

Пример 5. В условиях примера 1 из 100 г отходов состава, % масс: ТФК-85, толуиловая кислота - 7, примеси н/у состава - 8 и спиртового раствора отхода производства пищевого спирта с концентрацией этилового спирта 50% и в 15 соотношении отходы ТФК:спирт, равном 1:1, получают 83 г (выход 97,6%) ТФК с чистотой 99,9% (Тпл 425°C).

Далее в условиях примера 1 из 83 г (0,49 моль) ТФК и 68 г (88,2 л или 4 моль) NH_3 при мольном соотношении ТФК: NH_3 , равном 1:4, при температуре 55°C и давлении 16,5 кгс/см² получают диаммонийную соль ТФК и далее при температуре 20 235°C при расходе NH_3 3-4 л/ч в течение 1 ч получают реакционную массу состава, мас. %: ДАТФК 98,5, ТФК отс, моноамид ТФК 1,5. Очисткой по примеру 1 получают 81 г (выход 99,8%) ДАТФК чистотой 99,9%, Тпл 332°C.

Преимущества заявляемого изобретения выражаются в следующем:

- 25 - в качестве исходного сырья используют отходы производства терефталевой кислоты;
- в качестве экстрагирующего агента используют отходы производства пищевого спирта из пищевых продуктов;
- газообразный аммиак имеет замкнутый контур использования;
- 30 - способ обеспечивает достижение высокой конверсии исходной терефталевой кислоты в диамид ТФК;
- способ обеспечивает высокую степень чистоты целевого продукта.

Формула изобретения

35 Способ получения диамида терефталевой кислоты взаимодействием терефталевой кислоты с газообразным аммиаком, отличающийся тем, что терефталевую кислоту получают из отходов производства терефталевой кислоты, представляющих собой терефталевую кислоту с примесями толуиловой кислоты и примесями 40 неустановленного состава, а именно очисткой терефталевой кислоты от примесей экстрагированием их спиртсодержащим отходом производства пищевого спирта с концентрацией этилового спирта 0,1-92% при весовом соотношении отход производства терефталевой кислоты:этиловый спирт не менее чем 1,0:0,5 при 45 температуре в пределах от 50°C до температуры кипения смеси отходов производства терефталевой кислоты и отходов производства пищевого спирта в течение 15-30 мин, с получением чистой терефталевой кислоты и дальнейшим ее взаимодействием с газообразным аммиаком при мольном соотношении терефталевая кислота:аммиак, равном 1,0:2,1-10,0, при температуре 40-70°C, давлении 10,5-20,0 кг/см² до образования 50 диаммонийной соли терефталевой кислоты, а затем при температуре 220-240°C в токе аммиака до прекращения выделения воды.