

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245906 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441762**

(22) Data zgłoszenia: **2022.07.18**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.01.22 BUP 04/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.10.28 WUP 44/2024**

(51) MKP:

C07C 63/26 (2006.01)

C07C 51/265 (2006.01)

C07C 37/58 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
DAWID LISICKI, Gliwice, PL
BEATA ORLIŃSKA, Gliwice, PL
KINGA NOWAK, Kalety, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Katarzyna Borkowy, Gliwice, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania kwasu tereftalowego z *p*-cymenu

PL 245906 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasu tereftalowego z *p*-cymenu, mającego zastosowanie w produkcji poli(tereftalanu etylenu), poliestrów, poliamidów, żywic, włókien, plastyfikatorów, barwników oraz leków.

Dotychczas znany jest na skalę przemysłową sposób otrzymywania kwasu tereftalowego z *p*-ksylenu znany z amerykańskiego opisu patentowego US2833816, US308990 jako wielkoprzemysłowy proces utleniania *p*-ksylenu gazami zawierającymi tlen.

Utlenianie prowadzi się w obecności soli metalu przejściowego oraz soli zawierającej anion bromkowy, pod zwiększonym ciśnieniem w fazie ciekłej, wobec kwasu octowego jako rozpuszczalnika. Niedogodnością procesu przemysłowego jest silnie korozyjne środowisko reakcji, które w połączeniu z wolnorodnikowym łańcuchowym mechanizmem utleniania tlenem *p*-ksylenu, powoduje korozję wżerową, osłabiającą materiał konstrukcyjny instalacji przemysłowej. Wielkoprzemysłowy proces polega na utlenianiu *p*-ksylenu w fazie ciekłej do mieszaniny zawierającej kwas *p*-formylobenzoowy, toluilowy oraz tereftalowy. Utlenianie prowadzi się w temperaturze 170°C–225°C pod ciśnieniem 1,5 MPa–3 MPa, w czasie 2 h–4 h, przy użyciu katalizatora złożonego z soli kobaltu lub/i manganu oraz soli bromkowej, w kwasie octowym.

Interesujące jest zastąpienie *p*-ksylenu jako surowca pochodzenia petrochemicznego, *p*-cymenem, surowcem pochodzącym ze źródeł odnawialnych przedstawiono w amerykańskim opisie patentowym US2636899, gdzie proces utleniania *p*-cymenu prowadzi się za pomocą kwasu azotowego(V) w czasie 0,5 h, w temperaturze 180°C pod ciśnieniem 1,4 MPa. Zastosowane warunki umożliwiły na uzyskanie kwasu tereftalowego z 80,7% wydajnością. Niedogodnością powyższego rozwiązania jest zastosowanie w procesie stechiometrycznego czynnika utleniającego, który ma niekorzystny wpływ na środowisko w związku z tworzeniem się w procesie znaczącej ilości tlenków azotu,

Z innego amerykańskiego opisu patentowego US2858334 znany jest sposób utleniania *p*-cymenu gazami zawierającymi tlen w obecności bromku manganu(II). Reakcję utleniania prowadzi się przez 2 h, w temperaturze 180°C, pod ciśnieniem 2,1 MPa–2,8 MPa, powietrzem z przepływem 400 l/h, wobec rozpuszczalnika w postaci kwasu octowego. Otrzymano kwas tereftalowy z 55% wydajnością.

Z brytyjskiego opisu patentowego GB807091 znany jest proces utleniania *p*-cymenu gazami zawierającymi tlen, wobec octanu manganu(II) i bromku amonu, gdzie reakcję prowadzi się w czasie 9 h, w temperaturze 180°C, tlenem z przepływem 100 l/h, wobec rozpuszczalnika w postaci kwasu octowego, w wyniku której uzyskano kwas tereftalowy z 58,6% wydajnością. Niedogodnością powyższego rozwiązania jest długi czas reakcji oraz niska wydajność.

Z brytyjskiego opisu patentowego GB833438 znany jest proces utleniania *p*-cymenu gazami zawierającymi tlen, w obecności octanu kobaltu(II), octanu manganu(II) i bromku sodu. Reakcję prowadzono przez 30 h, w temperaturze 130°C, tlenem z przepływem 20 l/h, wobec kwasu propionowego jako rozpuszczalnika. Otrzymano kwas tereftalowy z 67% wydajnością.

Ponadto z opisu patentowego WO2014133433 znany jest dwustopniowy proces utleniania *p*-cymenu, gdzie w pierwszym etapie utlenianie *p*-cymenu prowadzi się w fazie gazowej, gazami zawierającymi tlen w reaktorze rurowym, wobec tlenku wanadu(V) w czasie 1 h, w temperaturze 200°C, pod ciśnieniem atmosferycznym, powietrzem z przepływem 4 m³. Stosunek *p*-cymenu do powietrza 100 g/1 m³. Mieszanina poreakcyjna jest absorbowana i suszona. Uzyskano stopień przereagowania wynoszący 90%. Otrzymano kwas toluilowy oraz tereftalowy z odpowiednio 50% i 40% wydajnością. W drugim etapie utlenianie mieszaniny reakcyjnej z etapu pierwszego prowadzi się w fazie ciekłej, gazami zawierającymi tlen, wobec octanu kobaltu(II), octanu manganu(II) i promotora w postaci soli bromkowej. Reakcję prowadzono przez 2 h, w temperaturze 200°C, pod ciśnieniem 2 MPa, wobec kwasu octowego jako rozpuszczalnika. Otrzymano kwas tereftalowy z 97% wydajnością. Niedogodnością jest złożoność procesu oraz zastosowanie wysokiej temperatury

Z rumuńskiego opisu patentowego RO133419 znany jest proces utleniania *p*-cymenu gazami zawierającymi tlen, wobec mieszanego tlenku typu Mn_xCoO₂, bez dodatku rozpuszczalnika. Reakcję prowadzono przez 1 h–24 h, w 80°C–150°C, pod ciśnieniem 0,8 MPa–4 MPa. Stopień przereagowania wyniósł 95%–99,9%. Otrzymano kwas toluilowy oraz tereftalowy z odpowiednio 70%–80% i 8%–10% selektywnością.

Ponadto z europejskiego opisu patentowego EP0962442 znany jest sposób utleniania *p*-cymenu gazami zawierającymi tlen, wobec soli kobaltu, manganu oraz nieorganicznej lub organicznej soli bromkowej. Reakcję prowadzi się w temperaturze 150°C do 220°C, wobec kwasu karboksylowego jako rozpuszczalnika.

Zagadnieniem technicznym wymagającym rozwiązania jest opracowanie nowego, innowacyjnego sposobu otrzymywania kwasu tereftalowego z *p*-cymenu w środowisku o ograniczonym działaniu korozyjnym.

Cel ten osiągnięto poprzez prowadzenie utleniania *p*-cymenu pod zwiększonym ciśnieniem, gazami zawierającymi tlen, w obecności soli lub kompleksu kobaltu, oraz czwartorzędowej soli amoniowej lub fosfoniowej zawierającej anion bromkowy (Br⁻), w podwyższonej temperaturze, w podwyższonym ciśnieniu, w polarnym rozpuszczalniku.

Sposób otrzymywania kwasu tereftalowego z *p*-cymenu polega na tym, że utlenianie *p*-cymenu prowadzi się czynnikiem utleniającym zawierającym tlen w polarnym rozpuszczalniku, przy stosunku objętościowym *p*-cymenu do rozpuszczalnika w przedziale 1 : 20 do 10 : 1, korzystnie 1 : 4, wobec katalizatora w ilości 0,01%–10% mol. w przeliczeniu na surowiec, korzystnie od 1% mol. bromków organicznych w ilości 0,01%–100% mol. w przeliczeniu na surowiec, korzystnie 5% mol., w czasie 2 h–6 h, w temperaturze od 50°C do 250°C, korzystnie w 130°C, pod ciśnieniem od 0,11 MPa do 5,0 MPa, korzystnie 2,0–3,0 MPa, po czym proces prowadzi się w temperaturze korzystnie 130°C w czasie co najwyżej do 2 godzin, korzystnie 2 h.

Korzystnie w sposobie otrzymywania kwasu tereftalowego według wynalazku jako czynnik utleniający stosuje się powietrze, powietrze wzbogacone w tlen lub w inny gaz zawierający tlen.

Korzystnie w sposobie otrzymywania kwasu tereftalowego według wynalazku jako polarny rozpuszczalnik stosuje się kwas octowy, kwas propionowy, benzonitryl lub acetonitryl.

Korzystnie w sposobie otrzymywania kwasu tereftalowego według wynalazku jako katalizator stosuje się metale przejściowe takie jak: kobalt lub mangan lub chrom lub żelazo lub miedź, lub kobalt w postaci acetyloacetoniów, octanów, 2-etylokapronianów, chlorków, azotanów, naftenianów, stearynianów, 2-etylokapronianów.

Korzystnie w sposobie otrzymywania kwasu tereftalowego według wynalazku jako katalizator stosuje się układ dwóch lub trzech katalizatorów metali przejściowych, takich jak kobalt i mangan.

Korzystnie w sposobie otrzymywania kwasu tereftalowego według wynalazku jako bromek organiczny stosuje się bromkowe lub polibromkowe czwartorzędowe sole amoniowe takie jak: bromek tetra-*n*-butyloamoniowy, tribromek fenylotrimetyloamoniowy, bromek butylotrimetyloamoniowy, bromek heksadecylotrimetyloamoniowy, bromek (2-bromoetylo)-trimetyloamoniowy, bromek benzylotrimetyloamoniowy, bromek benzylotributyloamoniowy, bromek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, bromek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy.

Korzystnie w sposobie otrzymywania kwasu tereftalowego według wynalazku jako bromek organiczny stosuje się bromkowe lub polibromkowe czwartorzędowe sole fosfoniowe takie jak: bromek tetra-*n*-butylofosfoniowy, bromek benzylotrifenylofosfoniowy, bromek tetrafenylofosfoniowy, bromek trifenylo(metylo)fosfoniowy, bromek etylotrifenylofosfoniowy, bromek trifenylo(propylo)fosfoniowy, bromek butylotrifenylofosfoniowy, bromek triheksylo(tetradecylo)fosfoniowy, bromek tributylo(heksadecylo)fosfoniowy, bromek tetrafenylofosfoniowy.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest otrzymanie kwasu tereftalowego z *p*-cymenu gazami zawierającymi tlen z najwyższą opisaną dotychczas w literaturze wydajnością, przy całkowitym prze-reagowaniu surowca. Zastosowanie czwartorzędowych soli amoniowych lub fosfoniowych zawierających anion bromkowy, przyczynia się do wyeliminowania lub ograniczenia zjawiska korozji aparatury. Wyeliminowanie nieorganicznych soli zawierających anion bromkowy skutkuje poprawą bezpieczeństwa procesu. Kation fosfoniowy lub amoniowy działa inhibitująco na zjawisko korozji stali konstrukcyjnej, zwiększa szybkość utleniania dzięki transferze elektronów, a anion bromkowy umożliwia konwersję produktów pośredniego utleniania *p*-cymenu do kwasu tereftalowego.

Katalizator obniżając energię aktywacji umożliwia konwersję surowca w niższej temperaturze do produktów przejściowych, w sposób selektywny.

Rozpuszczalnik polarny umożliwia odbiór ciepła, homogeniczność układu katalitycznego z surowcem, oraz polarność układu reakcyjnego.

Wynalazek przedstawiono w poniższych przykładach wykonania.

Przykład 1

Proces utleniania *p*-cymenu prowadzi się w reaktorze ciśnieniowym o pojemności 100 ml, wykonanym ze stali Hastelloy C-276. Do reaktora wprowadza się 4 ml *p*-cymenu, 16 ml kwasu octowego, 1,0% mol. octanu kobaltu(II) oraz 5% mol. bromku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego, w przeliczeniu na surowiec. Zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 130°C i wprowadza do reaktora 3,0 MPa tlenu. Proces utleniania prowadzi się w czasie 6 h, przy 1000 obr./min. Straty ciśnienia spowodowane konsumpcją tlenu przez mieszaninę reakcyjną uzupełnia się poprzez wprowadzanie tlenu, tak aby ciśnienie w reaktorze było stałe i wynosiło 3,0 MPa. Mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury otoczenia i powoli rozpręża reaktor. Otrzymano kwas tereftalowy oraz toluilowy z odpowiednio 73,4% i 14,5% wydajnością. Stopień przereagowania *p*-cymenu wyniósł 100%.

Przykład 2

Proces utleniania *p*-cymenu prowadzi się w reaktorze ciśnieniowym o pojemności 100 ml, wykonanym ze stali Hastelloy C-276. Do reaktora wprowadza się 4 ml *p*-cymenu, 16 ml kwasu octowego, 1,0% mol. octanu kobaltu(II), 0,2% mol. octanu manganu(II) oraz 5% mol. bromku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego, w przeliczeniu na surowiec. Zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 130°C i wprowadza do reaktora 3,0 MPa tlenu. Proces utleniania prowadzi się w czasie 6 h, przy 1000 obr./min. Straty ciśnienia spowodowane konsumpcją tlenu przez mieszaninę reakcyjną uzupełnia się poprzez wprowadzanie tlenu, tak aby ciśnienie w reaktorze było stałe i wynosiło 3,0 MPa. Mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury otoczenia i powoli rozpręża reaktor. Otrzymano kwas tereftalowy oraz toluilowy z odpowiednio 79,6% i 15,7% wydajnością. Stopień przereagowania *p*-cymenu wyniósł 100%.

Przykład 3

Proces utleniania *p*-cymenu prowadzi się w reaktorze ciśnieniowym o pojemności 100 ml, wykonanym ze stali Hastelloy C-276. Do reaktora wprowadza się 4 ml *p*-cymenu, 16 ml kwasu octowego, 1,0% mol. octanu kobaltu(II), 0,2% mol. octanu manganu(II) oraz 5% mol. bromku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego, w przeliczeniu na surowiec. Zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 110°C i wprowadza do reaktora 3,0 MPa tlenu. Proces utleniania prowadzi się w czasie 6 h, przy 1000 obr./min. Straty ciśnienia spowodowane konsumpcją tlenu przez mieszaninę reakcyjną uzupełnia się poprzez wprowadzanie tlenu, tak aby ciśnienie w reaktorze było stałe i wynosiło 3,0 MPa. Mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury otoczenia i powoli rozpręża reaktor. Otrzymano kwas tereftalowy, toluilowy oraz *p*-metyloacetofenon z odpowiednio 9,7%, 55,9% i 30,5% wydajnością. Stopień przereagowania *p*-cymenu wyniósł 100%.

Przykład 4

Proces utleniania *p*-cymenu prowadzi się w reaktorze ciśnieniowym o pojemności 100 ml, wykonanym ze stali Hastelloy C-276. Do reaktora wprowadza się 4 ml *p*-cymenu, 16 ml kwasu octowego, 1,0% mol. octanu kobaltu(II), 0,2% mol. octanu manganu(II) oraz 5% mol. bromku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego, w przeliczeniu na surowiec. Zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 150°C i wprowadza do reaktora 3,0 MPa tlenu. Proces utleniania prowadzi się w czasie 6 h, przy 1000 obr./min. Straty ciśnienia spowodowane konsumpcją tlenu przez mieszaninę reakcyjną uzupełnia się poprzez wprowadzanie tlenu, tak aby ciśnienie w reaktorze było stałe i wynosiło 3,0 MPa. Mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury otoczenia i powoli rozpręża reaktor. Otrzymano kwas tereftalowy oraz toluilowy z odpowiednio 74,5% i 2,7% wydajnością. Stopień przereagowania *p*-cymenu wyniósł 100%.

Przykład 5

Proces utleniania *p*-cymenu prowadzi się w reaktorze ciśnieniowym o pojemności 100 ml, wykonanym ze stali Hastelloy C-276. Do reaktora wprowadza się 4 ml *p*-cymenu, 16 ml kwasu octowego, 1,0% mol. octanu kobaltu(II), 0,2% mol. octanu manganu(II) oraz 5% mol. bromku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego, w przeliczeniu na surowiec. Zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 130°C i wprowadza do reaktora 2,0 MPa tlenu. Proces utleniania prowadzi się przez 6 h, przy 1000 obr./min. Straty ciśnienia spowodowane konsumpcją tlenu przez mieszaninę reakcyjną uzupełnia się poprzez wprowadzanie tlenu, tak aby ciśnienie w reaktorze było stałe i wynosiło 2,0 MPa. Mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury otoczenia i powoli rozpręża reaktor. Otrzymano kwas tereftalowy, toluilowy oraz *p*-metyloacetofenon z odpowiednio 65,4, 30,4 i 0,2% wydajnością. Stopień przereagowania *p*-cymenu wyniósł 100%.

Przykład 6

Proces utleniania *p*-cymenu prowadzi się w reaktorze ciśnieniowym o pojemności 100 ml, wykonanym ze stali Hastelloy C-276. Do reaktora wprowadza się 4 ml *p*-cymenu, 16 ml kwasu octowego, 1,0% mol. octanu kobaltu(II), 0,2% mol. octanu manganu(II) oraz 5% mol. bromku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego, w przeliczeniu na surowiec. Zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 130°C i wprowadza do reaktora 1,0 MPa tlenu. Proces utleniania prowadzi się przez 6 h, przy 1000 obr./min. Straty ciśnienia spowodowane konsumpcją tlenu przez mieszaninę reakcyjną uzupełnia się poprzez wprowadzanie tlenu, tak aby ciśnienie w reaktorze było stałe i wynosiło 1,0 MPa. Mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury otoczenia i powoli rozpręża reaktor. Otrzymano kwas tereftalowy, toluilowy oraz *p*-metyloacetofenon z odpowiednio 3,5, 1,5 i 27,0% wydajnością. Stopień przereagowania *p*-cymenu wyniósł 100%.

Przykład 7

Proces utleniania *p*-cymenu prowadzi się w reaktorze ciśnieniowym o pojemności 100 ml, wykonanym ze stali Hastelloy C-276. Do reaktora wprowadza się 4 ml *p*-cymenu, 16 ml kwasu octowego, 1,0% mol. octanu kobaltu(II), 0,2% mol. octanu manganu(II) oraz 5% mol. bromku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego, w przeliczeniu na surowiec. Zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 130°C i wprowadza do reaktora 3,0 MPa tlenu. Proces utleniania prowadzi się przez 2 h, przy 1000 obr./min. Straty ciśnienia spowodowane konsumpcją tlenu przez mieszaninę reakcyjną uzupełnia się poprzez wprowadzanie tlenu, tak aby ciśnienie w reaktorze było stałe i wynosiło 3,0 MPa. Mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury otoczenia i powoli rozpręża reaktor. Otrzymano kwas tereftalowy, toluilowy oraz *p*-metyloacetofenon z odpowiednio 18,5%, 71,7% i 9,7% wydajnością. Stopień przereagowania *p*-cymenu wyniósł 100%.

Przykład 8

Proces utleniania *p*-cymenu prowadzi się w reaktorze ciśnieniowym o pojemności 100 ml, wykonanym ze stali Hastelloy C-276. Do reaktora wprowadza się 4 ml *p*-cymenu, 16 ml kwasu octowego, 1,0% mol. octanu kobaltu(II), 0,2% mol. octanu manganu(II) oraz 5% mol. bromku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego, w przeliczeniu na surowiec. Zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 130°C i wprowadza do reaktora 3,0 MPa tlenu. Proces utleniania prowadzi się przez 4 h, przy 1000 obr./min. Straty ciśnienia spowodowane konsumpcją tlenu przez mieszaninę reakcyjną uzupełnia się poprzez wprowadzanie tlenu, tak aby ciśnienie w reaktorze było stałe i wynosiło 3,0 MPa. Mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury otoczenia i powoli rozpręża reaktor. Otrzymano kwas tereftalowy, toluilowy oraz *p*-metyloacetofenon z odpowiednio 59,5, 40,5 i 0,2% wydajnością. Stopień przereagowania *p*-cymenu wyniósł 100%.

Przykład 9

Proces utleniania *p*-cymenu prowadzi się w reaktorze ciśnieniowym o pojemności 100 ml, wykonanym ze stali Hastelloy C-276. Do reaktora wprowadza się 4 ml *p*-cymenu, 16 ml kwasu octowego, 1,0% mol. octanu kobaltu(II), 0,2% mol. octanu manganu(II) oraz 5% mol. bromku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego, w przeliczeniu na surowiec. Zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 130°C i wprowadza do reaktora 3,0 MPa tlenu. Proces utleniania prowadzi się przez 8 h, przy 1000 obr./min. Straty ciśnienia spowodowane konsumpcją tlenu przez mieszaninę reakcyjną uzupełnia się poprzez wprowadzanie tlenu, tak aby ciśnienie w reaktorze było stałe i wynosiło 3,0 MPa. Mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury otoczenia i powoli rozpręża reaktor. Otrzymano kwas tereftalowy oraz toluilowy z odpowiednio 69,8, i 22,0% wydajnością. Stopień przereagowania *p*-cymenu wyniósł 100%.

Przykład 10

Proces utleniania *p*-cymenu prowadzi się w reaktorze ciśnieniowym o pojemności 100 ml, wykonanym ze stali Hastelloy C-276. Do reaktora wprowadza się 4 ml *p*-cymenu, 16 ml kwasu octowego, 1,0% mol. octanu kobaltu(II), 0,2% mol. octanu manganu(II) oraz 5% mol. bromku tetra-*n*-butyloamoniowego, w przeliczeniu na surowiec. Zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 130°C i wprowadza do reaktora 3,0 MPa tlenu. Proces utleniania prowadzi się przez 6 h, przy 1000 obr./min. Straty ciśnienia spowodowane konsumpcją tlenu przez mieszaninę reakcyjną uzupełnia się poprzez wprowadzanie tlenu, tak aby ciśnienie w reaktorze było stałe i wynosiło 3,0 MPa. Mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury otoczenia i powoli rozpręża reaktor. Otrzymano kwas tereftalowy oraz toluilowy z odpowiednio 71,1% i 16,4% wydajnością. Stopień przereagowania *p*-cymenu wyniósł 100%.

Przykład 11

Proces utleniania *p*-cymenu prowadzi się w reaktorze ciśnieniowym o pojemności 100 ml, wykonanym ze stali Hastelloy C-276. Do reaktora wprowadza się 4 ml *p*-cymenu, 16 ml kwasu octowego, 1,0% mol. octanu kobaltu(II), 0,2% mol. octanu manganu(II) oraz 5% mol. bromku benzylotributyloamoniowego, w przeliczeniu na surowiec. Zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 130°C i wprowadza do reaktora 3,0 MPa tlenu. Proces utleniania prowadzi się przez 6 h, przy 1000 obr./min. Straty ciśnienia spowodowane konsumpcją tlenu przez mieszaninę reakcyjną uzupełnia się poprzez wprowadzanie tlenu, tak aby ciśnienie w reaktorze było stałe i wynosiło 3,0 MPa. Mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury otoczenia i powoli rozpręża reaktor. Otrzymano kwas tereftalowy oraz toluilowy z odpowiednio 73,6% i 18,3% wydajnością. Stopień przereagowania *p*-cymenu wyniósł 100%.

Przykład 12

Proces utleniania *p*-cymenu prowadzi się w reaktorze ciśnieniowym o pojemności 100 ml, wykonanym ze stali Hastelloy C-276. Do reaktora wprowadza się 4 ml *p*-cymenu, 16 ml kwasu octowego, 1,0% mol. octanu kobaltu(II), 0,2% mol. octanu manganu(II) oraz 5% mol. bromku tetra-*n*-butylofosfoniowego, w przeliczeniu na surowiec. Zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 130°C i wprowadza do reaktora 3,0 MPa tlenu. Proces utleniania prowadzi się przez 6 h, przy 1000 obr./min. Straty ciśnienia spowodowane konsumpcją tlenu przez mieszaninę reakcyjną uzupełnia się poprzez wprowadzanie tlenu, tak aby ciśnienie w reaktorze było stałe i wynosiło 3,0 MPa. Mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury otoczenia i powoli rozpręża reaktor. Otrzymano kwas tereftalowy oraz toluilowy z odpowiednio 70,0% i 20,1% wydajnością. Stopień przereagowania *p*-cymenu wyniósł 100%.

Przykład 13

Proces utleniania *p*-cymenu prowadzi się w reaktorze ciśnieniowym o pojemności 100 ml, wykonanym ze stali Hastelloy C-276. Do reaktora wprowadza się 4 ml *p*-cymenu, 16 ml kwasu octowego, 1,0% mol. octanu kobaltu(II), 0,2% mol. octanu manganu(II) oraz 5% mol. bromku tetrafenylofosfoniowego, w przeliczeniu na surowiec. Zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 130°C i wprowadza do reaktora 3,0 MPa tlenu. Proces utleniania prowadzi się przez 6 h, przy 1000 obr./min. Straty ciśnienia spowodowane konsumpcją tlenu przez mieszaninę reakcyjną uzupełnia się poprzez wprowadzanie tlenu, tak aby ciśnienie w reaktorze było stałe i wynosiło 3,0 MPa. Mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury otoczenia i powoli rozpręża reaktor. Otrzymano kwas tereftalowy oraz toluilowy z odpowiednio 76,7% i 23,2% wydajnością. Stopień przereagowania *p*-cymenu wyniósł 100%.

Przykład 14

Proces utleniania *p*-cymenu prowadzi się w reaktorze ciśnieniowym o pojemności 100 ml, wykonanym ze stali Hastelloy C-276. Do reaktora wprowadza się 4 ml *p*-cymenu, 16 ml kwasu octowego, 1,0% mol. octanu kobaltu(II), 0,2% mol. octanu manganu(II) oraz 5% mol. bromku benzylotrifenylofosfoniowego, w przeliczeniu na surowiec. Zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 130°C i wprowadza do reaktora 3,0 MPa tlenu. Proces utleniania prowadzi się przez 6 h, przy 1000 obr./min. Straty ciśnienia spowodowane konsumpcją tlenu przez mieszaninę reakcyjną uzupełnia się poprzez wprowadzanie tlenu, tak aby ciśnienie w reaktorze było stałe i wynosiło 3,0 MPa. Mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury otoczenia i powoli rozpręża reaktor. Otrzymano kwas tereftalowy oraz toluilowy oraz *p*-metyloacetofenon z odpowiednio 74,1% i 23,3% wydajnością. Stopień przereagowania *p*-cymenu wyniósł 100%.

Przykład 15

Proces utleniania *p*-cymenu prowadzi się w reaktorze ciśnieniowym o pojemności 100 ml, wykonanym ze stali Hastelloy C-276. Do reaktora wprowadza się 4 ml *p*-cymenu, 16 ml kwasu octowego, 1,0% mol. azotanu kobaltu(II), 0,2% mol. octanu manganu(II) oraz 5% mol. bromku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego, w przeliczeniu na surowiec. Zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 130°C i wprowadza do reaktora 3,0 MPa tlenu. Proces utleniania prowadzi się przez 6 h, przy 1000 obr./min. Straty ciśnienia spowodowane konsumpcją tlenu przez mieszaninę reakcyjną uzupełnia się poprzez wprowadzanie tlenu, tak aby ciśnienie w reaktorze było stałe i wynosiło 3,0 MPa. Mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury otoczenia i powoli rozpręża reaktor. Otrzymano kwas tereftalowy oraz toluilowy z odpowiednio 68,7% i 31,5% wydajnością. Stopień przereagowania *p*-cymenu wyniósł 100%.

Przykład 16

Proces utleniania *p*-cymenu prowadzi się w reaktorze ciśnieniowym o pojemności 500 ml, wykonanym ze stali Hastelloy C-276. Do reaktora wprowadza się 40 ml *p*-cymenu, 160 ml kwasu octowego, 1,0% mol. octanu kobaltu(II), 0,2% mol. octanu manganu(II) oraz 5% mol. bromku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego, w przeliczeniu na surowiec. Reakcję prowadzi się pod ciśnieniem 2 MPa, powietrzem z przepływem 150 l/h, przez 4 h, przy 1200 obr./min., w temperaturze 130°C. Mieszanicę poreakcyjną chłodzi się do temperatury otoczenia i powoli rozpręża reaktor. Otrzymano kwas tereftalowy, toluilowy oraz *p*-metyloacetofenon z odpowiednio 62,8%, 12,2% i 0,2% wydajnością. Stopień przereagowania *p*-cymenu wyniósł 100%.

Przykład 17

Proces utleniania *p*-cymenu prowadzi się w reaktorze ciśnieniowym o pojemności 500 ml, wykonanym ze stali Hastelloy C-276. Do reaktora wprowadza się 40 ml *p*-cymenu, 160 ml kwasu octowego, 1,0% mol. octanu kobaltu(II), 0,2% mol. octanu manganu(II) oraz 5% mol. bromku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego, w przeliczeniu na surowiec. Reakcję prowadzi się pod ciśnieniem 2 MPa, powietrzem z przepływem 150 l/h, przez 4 h, przy 1200 obr./min. Pierwsze 2 h utleniania prowadzono w temperaturze 130°C, a przez kolejne 2 h w 150°C. Mieszanicę poreakcyjną chłodzi się do temperatury otoczenia i powoli rozpręża reaktor. Otrzymano kwas tereftalowy oraz toluilowy z odpowiednio 73,6% i 1,7% wydajnością. Stopień przereagowania *p*-cymenu wyniósł 100%.

Przykład 18

Proces utleniania *p*-cymenu prowadzi się w reaktorze ciśnieniowym o pojemności 500 ml, wykonanym ze stali Hastelloy C-276. Do reaktora wprowadza się 40 ml *p*-cymenu, 160 ml kwasu octowego, 1,0% mol. octanu kobaltu(II), 0,2% mol. octanu manganu(II) oraz 5% mol. bromku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego, w przeliczeniu na surowiec. Reakcję prowadzi się pod ciśnieniem 2 MPa, powietrzem z przepływem 150 l/h, przez 4 h, przy 1200 obr./min. Pierwsze 2 h utleniania prowadzono w 130°C, a przez kolejne 2 h w temperaturze 170°C. Mieszanicę poreakcyjną chłodzi się do temperatury otoczenia i powoli rozpręża reaktor. Otrzymano kwas tereftalowy oraz toluilowy z odpowiednio 78,0% i 0,7% wydajnością. Stopień przereagowania *p*-cymenu wyniósł 100%. W wyniku procesu utleniania otrzymuje się kwas tereftalowy, toluilowy oraz *p*-metyloacetofenon.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania kwasu tereftalowego z *p*-cymenu **znamienny tym**, że utlenianie *p*-cymenu prowadzi się czynnikiem utleniającym zawierającym tlen w polarnym rozpuszczalniku, przy stosunku objętościowym *p*-cymenu do rozpuszczalnika w przedziale 1 : 20 do 10 : 1, korzystnie 1 : 4, wobec katalizatora w ilości 0,01%–10% mol. w przeliczeniu na surowiec, korzystnie od 1% mol. bromków organicznych w ilości 0,01%–100% mol. w przeliczeniu na surowiec, korzystnie 5% mol., w czasie 2 h–6 h, w temperaturze od 50°C do 250°C, korzystnie w 130°C, pod ciśnieniem od 0,11 MPa do 5,0 MPa, korzystnie 2,0–3,0 MPa, po czym proces prowadzi się w temperaturze korzystnie 130°C w czasie co najwyżej do 2 godzin, korzystnie 2 h.
2. Sposób otrzymywania kwasu tereftalowego według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako czynnik utleniający stosuje się powietrze, powietrze wzbogacone w tlen lub w inny gaz zawierający tlen.
3. Sposób otrzymywania kwasu tereftalowego według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako polarny rozpuszczalnik stosuje się kwas octowy, kwas propionowy, benzonitryl lub acetonitryl.
4. Sposób otrzymywania kwasu tereftalowego według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się metale przejściowe takie jak: kobalt lub mangan, lub chrom, lub żelazo, lub miedź, lub kobalt w postaci acetyloacetonianów, octanów, 2-etylokapronianów, chlorków, azotanów, naftenianów, stearynianów, 2-etylokapronianów.
5. Sposób otrzymywania kwasu tereftalowego według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się układ dwóch lub trzech katalizatorów metali przejściowych, takich jak kobalt i mangan.
6. Sposób otrzymywania kwasu tereftalowego według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako bromek organiczny stosuje się bromkowe lub polibromkowe czwartorzędowe sole amoniowe takie jak: bromek tetra-*n*-butyloamoniowy, tribromek fenylotrimetyloamoniowy, bromek butylotrimetyloamoniowy, bromek heksadecylotrimetyloamoniowy, bromek (2-bromoetylo)-trimetyloamoniowy,

bromek benzylotrietyloamoniowy, bromek benzylotributyloamoniowy, bromek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, bromek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy.

7. Sposób otrzymywania kwasu tereftalowego według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako bromek organiczny stosuje się bromkowe lub polibromkowe czwartorzędowe sole fosfoniowe takie jak: bromek tetra-n-butylofosfoniowy, bromek benzylotrifenylfosfoniowy, bromek tetrafenylfosfoniowy, bromek trifenyl(metylo)fosfoniowy, bromek etylotrifenylfosfoniowy, bromek trifenyl(propylo)fosfoniowy, bromek butylotrifenylfosfoniowy, bromek triheksylo(tetradecylo)fosfoniowy, bromek tributyl(heksadecylo)fosfoniowy, bromek tetrafenylfosfoniowy.