NORGE

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningsskrift nr. 122699

Int. Cl. C 07 c 63/26 Kl. 12o-14

Patentsøknad nr. 169.373 Inngitt 15.VIII 1967
Løpedag –
Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968
Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 2.VIII 1971
Prioritet begjært fra: 3.IX 1966 Tyskland, nr. D 51020

Dynamit Nobel Aktiengesellschaft,
D - 521 Troisdorf, Tyskland.

Oppfinner: Ewald Katzschmann,
Kranenbergstrasse 20, Witten-Bommern, Tyskland.

Fullmektig: Dr.ing. Harald Aarflot.

Fremgangsmåte for fremstilling av fiberren tereftalsyre.

Foreliggende oppfinnelse har til gjenstand fremstillingen av høyren - såkalt "fiberren" - tereftalsyre. Tereftalsyre med en for tekniske formål usedvanlig høy renhetsgrad kreves for fremstillingen av polyestere, som fiber- og filmmateriale, av tereftalsyre og etylenglykol ved direkte forestring med tilsluttende polykondensering. Nu for tiden er allerede noen "fiberrene kvaliteter" på markedet. De har imidlertid ennu ikke det oppnåelige optimum med hensyn til renhet og tilfredsstiller derfor ikke på noen måte de krav som stilles til slik tereftalsyre.

Fjernelsen av alle forurensninger som en tereftalsyre oppviser fra fremstillingen, er meget vanskelig og hittil bare oppnåelig med kombinerte rensemetoder. Årsaken til dette må tilskrives den forskjelligaktige struktur og de forskjellige kjemiske

egenskaper av fremmedsubstansene. Disse antydede vanskeligheter har hittil gjort det nødvendig å anvende tereftalsyredimetylester for fremstilling av polyestere ved omforestring med glykol. Tereftalsyredimetylesteren (DMT) kan ved omkrystallisering og destillasjon fremstilles praktisk talt fritt for alle fremmedsubstanser. Oppfinnelsen vedrører i overensstemmelse hermed for fremstillingen av den aller reneste tereftalsyre, istedenfor en rensning av råtereftalsyren over en av de omstendelige og kostbare fremgangsmåter, å underkaste det høyrene DMT en hydrolyse. Et sammenlignbart prinsipp ligger allerede til grunn for US-patent 2 968 674, hvor særlig ren adipinsyre fremstilles ved hydrolyse av dens ester i nærvær av inerte gasser, særlig CO_2.

Selve hydrolysen er en kjent reaksjon, og anvendes ofte i den kjemiske industri med godt resultat. Her skal bare nevnes fettspaltningen. Prinsipielt finner den sted under trykk ved forhøyet temperatur under anvendelse av hensiktsmessig katalysator.

De foran nevnte betingelser gjelder for normalt hydrolyserbare estere. I spesielle tilfeller er ikke betingelsene tilstrekkelige til lett å kunne oppnå en økonomisk anvendbar omsetningsgrad. Dette er særlig tilfellet for tereftalsyreesterne, som alle er vanskelig hydrolyserbare. Dette er alminnelig kjent for polyetylentereftalatet. Men også tereftalsyredimetylesteren oppviser en høy hydrolysebestandighet, hvilket fremgår av det franske patentskrift 1 296 465, hvor det som rensefremgangsmåte for DMT foreslåes vanndampdestillasjon ved temperaturer omkring 170°C. I US-patentskrift 3 120 561 beskrives hydrolysen av polyetylentereftalat ved temperaturer av 230 til 250°C. Angående hydrolysen av DMT er det bare kjent noen få undersøkelser i vann-dioksan og vann-aceton-blandinger. (Can. J. Chem., 40, s. 1826 til 1829 [1962]).

Overføringen av de forskjellige fra litteraturen kjente hydrolysebetingelser på tereftalsyredimetylesteren gav med hensyn til omsetningsgraden, renheten og tereftalsyrens krystallform utilfredsstillende resultater. Den alkaliske spaltning fører til alkalisaltet av tereftalsyren, som på sin side atter må omsettes med mineralsyre til den frie tereftalsyre. Anvendelsen av høyren mineralsyre er kostbar og dette er også tilfellet med den nødvendige apparatur. Den sure spaltning gir en uren tereftalsyre som bare med store omkostninger kan vaskes syrefri. For begge fremgangsmåter kommer i tillegg hertil avvannsproblemer, som dessuten gjør en slik fremgangsmåte omstendelig og kostbar. Den nøytrale omsetning av DMT i overensstemmelse med arbeidsmåten etter US-patent-

skrift 3 120 561, hvor polyetylentereftalat opphetes med vann, fører til en uøkonomisk lav omsetningsgrad av 60 til 65 %. Grunnen hertil kan bero på at polyetylentereftalat inneholder fremmedsubstanser (f.eks. titandioksyd), som utøver en katalytisk virkning, mens DMT er absolutt fritt for slike substanser. En teknisk og økonomisk brukbar hydrolyseprosess for DMT må oppfylle følgende krav:

1) Et teknisk tilgjengelig karmateriale må forholde seg indifferent like overfor tereftalsyre under reaksjonen.
2) Det må kunne oppnås en høy, mest mulig fullstendig omsetningsgrad.
3) Når det anvendes katalysatorer eller tilsetninger med en spesifikk virkning, så må de lett kunne fraskilles den frie tereftalsyre.
4) Tereftalsyren må fåes i en god krystallform slik at den lett kan fraskilles.

Hydrolyseforsøk med 0,25 til 2 mol DMT og 200 til 500 ml destillert vann i en 1-liters titan-rysteautoklav ved temperaturer av 200 til 250°C og trykk av 30 til 45 ato og reaksjonstider av 1 til 6 timer uten tilsetning av katalysatorer og under anvendelse av katalysatorer som sink- eller titansalter og/eller under tilsetning av oppløsningsmidler som metanol, aceton, xylen, dioksan, iseddik o,a., gav utilfredsstillende resultater. Omsetningsgraden lå mellom 60 og 90 % av teorien. En økning var bare mulig ved hjelp av uøkonomisk lange reaksjonstider, hvilket førte til en kvalitetsforringelse av tereftalsyren. Avgjørende for den negative vurdering av disse kjente fremgangsmåter var at den erholdte tereftalsyre oppviste en titan-positiv reaksjon, som senere ikke kunne fjernes. Syren er dårlig filtrerbar, fordi den oppviser en alt for fin kornstørrelse. Målingen av lysgjennomtrengeligheten av en 7,5%'s oppløsning av tereftalsyre i 2-n-KOH ved hjelp av en 50 mm-kyvette med 380 mmy resp. ved hjelp av en 20 mm-kyvette med 340 mmy gav verdier mellom 70 og 90 %, som ikke tilfredsstillet kravene.

I henhold til oppfinnelsen viste det seg nu at de beskrevne vanskeligheter ved fremstillingen av høyren tereftalsyre kan unngås når man gjennomfører hydrolysen i et med titan eller tantal utfóret trykkar med en flerdobbelt, særlig med en 2- til 4-dobbelt vektmengde av en 5- til 50-prosents oppløsning av de reneste vannoppløselige nøytralsalter av alkali- eller jordalkali-

metaller i destillert vann, basert på den innførte vektmengde dimetyltereftalat, ved en temperatur av 180 til 250°C, eventuelt under fraskillelse av den frigjorte metanol, hydrolyseblandingen avkjøles til 60 til 80°C, og tereftalsyren fjernes på vanlig måte og vaskes med vann.

Som nøytralsalter er bl.a. særlig egnet natriumklorid, kaliumklorid og kalsiumklorid. I overensstemmelse med renheten for DMT må tilsetningen selv oppvise renhetsgraden "pro analyse". Det oppnås da omsetningsgrad av 92 til 96 % av teorien, selv når den frigjorte metanol under reaksjonen ikke avdestilleres kontinuerlig. Ved fjernelse av metanolen under reaksjonen forløper denne kvantitativt. Den avgjørende fordel ved denne arbeidsmåte er at den resulterende tereftalsyre nu fås titanfri og oppviser en overraskende god krystallform som er av betydning for videreforarbeidelsen (transport og håndtering).

Gjennomføres hydrolysen i en titanautoklav i nærvær av tantalblikk i fravær av nøytralsalter, så oppnås en omsetningsgrad av 65 til 75 %. Tereftalsyren oppviser en titanpositiv og en tantalnegativ reaksjon. I nærvær av nøytralsalter kan det under de samme betingelser fastslåes en omsetningsgrad av 95 til 97 %. Tereftalsyren er såvel titanfri som også tantalfri.

Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen gjennomføres ved en særlig hensiktsmessig utførelsesform som følger:

Fiberren DMT opphetes med den dobbelte til firedobbelte mengde av en 5 til 50 %'s nøytralsaltoppløsning i destillert vann i en titan-autoklav, eller i en autoklav av tantal under omrøring eller rystning til temperaturer av 180 til 250°C i 1 til 6 timer, fortrinnsvis 2 til 3 timer, og den frigjorte metanol føres kontinuerlig bort over en kjøler. Trykket innstiller seg erfaringsmessig på ca. 30 til 50 ato. Etter at reaksjonen er tilendebragt, hvilket man kan påvise eller etterfølge ved bestemmelse av den bortførte metanol, filtreres reaksjonsgodset eller avkjøling til ca. 60 til 80°C eller også anvendes sentrifugering. Filtratet føres stadig pånyt tilbake som hydrolysekomponent og etterfylles eller fornyes bare svarende til arbeidstapet.

En annen måte å gjennomføre fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen på er hydrolysen uten avdestillering av metanolen. Reaksjonsvarigheten kan i dette tilfelle fastslåes empirisk. Nu blir først etter at reaksjonen er tilendebragt resp. avbrutt metanolen og i tilslutning hertil en del vann avdestillert. Med vanndampen

går samtidig over de eventuelt tilstedeværende små mengder av DMT og tereftalsyremonometylester, som er vanndampflyktige. Fordelaktig føres dette DMT og monoesteren eller hele destillatet tilbake til prosessen.

Den ved filtrering eller sentrifugering fraskilte tereftalsyre inneholder fremdeles noe saltoppløsning. Ved adskilt vaskning med koldt eller fortrinnsvis hett vann vil ved vaskning på filteret eller i sentrifugen fåes tereftalsyren saltfri, hvilket lykkes uten vanskeligheter.

For økning av renheten kan nu den svakt vannholdige tereftalsyre likeledes i et spesialkar eller på filteret resp. i sentrifugen vaskes med aceton eller et annet vannoppløselig oppløsningsmiddel for DMT og monoesteren. Ved denne behandling fjernes det vedhengende vann og fremdeles tilstedeværende spor av DMT og/eller tereftalsyremonometylesteren. Befries ekstrakten for oppløsningsmiddel ved destillasjon, så får man erfaringsmessig ca. 0,1 til 2 % (basert på innført DMT) av en blanding av DMT, tereftalsyremonometylester og tereftalsyre i forholdet 1:3:1, som likeledes atter kan føres tilbake i prosessen. På denne etterbehandlingsmåte kan acetonet anvendes flere ganger. Den 1- til 3-dobbelte mengde basert på tereftalsyren er tilstrekkelig. Med denne behandling lettes samtidig i vesentlig grad tørkningen av tereftalsyren og den termiske påkjenning på tereftalsyren unngåes.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen gjennomføres i liten målestokk best diskontinuerlig, likesom dette også er tvingende nødvendig for laboratoriebearbeidelse. Storteknisk utføres fremgangsmåten kontinuerlig. Hertil er rekkekar, særlig sylindriske kar, egnet, og hvor syren kan tappes av nedentil, eller rørsystemer. Således kan DMT kontinuerlig innpumpes flytende i et kretsløp av saltoppløsningen og tereftalsyren bortføres over en platesentrifuge.

De følgende tabeller inneholder forsøksresultatene som ble erholdt etter kjente arbeidsmåter og sammenlignet hermed arbeidsmåten i henhold til oppfinnelsen:

SAMMENLIGNINGSFORSØK

Nr.	DMT	Vann	Oppløsnings-middel	Katalysator	Nøytralsalt p.a.	Temp.	Reaksjons-tid	Tereftalsyre % av teorien	Ti-innhold	Lysgjennomtrengelighet % x)	
	Mol	ml	g	g	g	°C	timer			a)	b)
1	0.5	500	-	-	-	200	2	21	+	-	-
2	0.5	500	-	-	-	225	2	37	+	-	-
3	0.5	500	-	-	-	250	2	41	+	-	-
4	0.5	500	-	-	-	180	3	11	+	-	-
5	1.0	1.00	300 p-xylen	-	-	220	3	3.6	-	88	-
6	1.0	100	300 p-xylen	-	-	250	3	11.7	-	72	-
7	0.5	100	300 p-xylen	-	-	250	3	37	+	90	-
8	0.5	300	100 p-xylen	-	-	250	3	71	-	96	-
9	0.5	468	32 metanol	-	-	250	3	66	+	94	-
10	0.5	436	64 metanol	-	-	250	3	54	+	91	-
11	0.5	350	50 iseddik	-	-	250	3	76	+	94	-
12	0,5	400	-	5 $KHSO_4$	-	250	3	74	+	89	-
13	0.5	400	-	-	-	250	3	73	+	65	-
14	0.5	400	-	-	-	250	3	74	+	88	-
15	1.0	350	75 metanol	-	-	250	3	36	-	90	-
16	0.5	350	75 metanol	-	-	250	3	50	+	91	-
					EKSEMPLER						
1	0,5	400	-	-	20 KCl	250	3	78	-	97	-
2	0,5	400	-	-	20 NaCl	250	3	83	-	97	-
3	0,5	400	-	-	20 $CaCl_2 2H_2O$	250	3	84	-	95	-
4	0,5	400	-	-	50 NaCl	250	3	87	-	98	-
5	0,5	400	-	-	100 NaCl	250	3	95	-	96	96
6	0,5	400	-	-	30 $CaCl_2 2H_2O$	250	3	83	-	90	98
7	0,5	400	-	-	40 $CaCl_2 2H_2O$	250	3	93	-	99	99
8	0,5	400	-	-	50 $CaCl_2 2H_2O$	250	3	92	-	97	97
9	1,0	400	-	-	100 NaCl	250	6	94	-	97	98
10	1,0	400	med bortføring av metanol under reaksjonen		100 NaCl	250	6	97	-	98	99

x) Se s. 3, linje 30-34

122699

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av høyren tereftalsyre ved hydrolyse av høyrent dimetyltereftalat, k a r a k t e r i s e r t ved at man gjennomfører hydrolysen i et med titan eller tantal utfóret trykkar med en flerdobbelt særlig med en 2- til 4-dobbelt vektmengde av en 5- til 50-prosents oppløsning av de reneste vannoppløselige nøytralsalter av alkali- eller jordalkalimetaller i destillert vann, basert på den innførte vektmengde dimetyltereftalat, ved en temperatur av 180 til 250°C, eventuelt under fraskillelse av den frigjorte metanol, hydrolyseblandingen avkjøles til 60 til 80°C, og tereftalsyren fjernes på vanlig måte og vaskes med vann.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at man som høyrene vannoppløselige nøytralsalter av alkali- eller jordalkalimetaller innfører kloridene.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 og 2, k a r a k t e r i s e r t ved at hydrolysefiltratet føres tilbake til fremgangsmåten.

4. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 til 3, k a r a k t e r i s e r t ved at den med vann vaskede tereftalsyre i tilslutning hertil ettervaskes med et med vann blandbart oppløsningsmiddel, særlig med aceton, dioksan eller metanol, eller underkastes en vanndampdestillasjon.

5. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 til 4, k a r a k t e r i s e r t ved at de oppløsningsmiddelfrie ekstrakter resp. produktene fra vanndampdestillasjonen føres tilbake til hydrolysreaksjonen.

Anførte publikasjoner:
U.S.patent nr. 3.120.561
C.A. 52, 13795g (1958)