

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

223682
(11) (B1)

(22) Prihlášené 20 08 81
(21) (PV 6244-81)

(40) Zverejnené 28 01 83

(45) Vydané 15 03 86

{51} Int. Cl.³
C 07 C 63/26

(75)
Autor vynálezu HRONEC MILAN ing. CSc., ILAVSKÝ JÁN doc. ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby kyseliny tereftálovej

1

2

Vynález spadá do odboru prípravy organických látok a rieši spôsob výroby kyseliny tereftálovej. Jeho podstatou je, že heterogénny katalyzátor obsahujúci kobalt alebo mangán alebo ich zmesi sa použije v rozsahu 0,05 až 3,0 % hmotnostných kovov príslušného heterogénneho katalyzátora na násadu kvapalnej zmesi p-xylénu, p-toluylovej kyseliny a vody, ktorá je oxidovaná plynom, obsahujúcim molekulový kyslík.

Použitie kyseliny tereftálovej je hlavne v oblasti prípravy polyesterov, používaných na prípravu vlákien alebo fólií.

Vynález sa týka spôsobu prípravy kyseliny tereftálovej oxidáciou zmesi xylénu a p-toluylovej kyseliny vo vode v prítomnosti kobaltu alebo mangánu.

Použitie kyseliny tereftálovej je hlavne v oblasti prípravy polyesterov, pripravovaných polykondenzačnými reakciami viacsýtnych kyselín alebo ich esterov s viacsýtnymi alkoholmi, používaných na prípravu vlákien alebo fólií.

Poces výroby kyseliny tereftálovej sú založené na oxidácii p-xylénu v kvapalnej fáze vzduchom alebo kyslíkom. Reakcia je katalyzovaná kovmi prechodného mocenstva, ktoré sú pridávané do reakčného prostredia vo forme solí alebo komplexov rozpustených v reakčnom prostredí. Následnými reakciami vznikajúca p-toluylová a tereftálová kyselina sú tuhé produkty s vysokými teplotami topenia a málo rozpustné v p-xyléne. Z technologických dôvodov je preto potrebné používať rozpúšťadlo, ktorým býva najčastejšie kyselina octová. Táto okrem funkcie rozpúšťadla vplýva aj na aktivitu kovových katalyzátorov. Prítomnosť vody v mnohých prípadoch negatívne ovplyvňuje reaktivitu.

V niektorých prípadoch však voda má pozitívny vplyv na reakciu a dokonca ju možno použiť ako rozpúšťadlo (NSR patent č. 2745 918). V týchto prípadoch sa na oxidáciu nepoužíva čistý p-xylén, ale jeho zmes s p-toluylovou kyselinou v určitých rozmedziach mólových pomerov. Ako katalyzátory možno použiť rozpustné soli kobaltu, mangánu, ich zmesi, alebo v kombinácii s ďalšími kovmi. Na dosiahnutie vysokej katalytickej aktivity nie je potrebné pridávať aktívatory alebo promotory, ako sú napr. aldehydy, ketóny, zlúčeniny brómu a podobne. Typ soli kovu ovplyvňuje katalytickú aktivitu.

Uvedené nedostatky je možné odstrániť spôsobom výroby kyseliny tereftálovej podľa vynálezu oxidáciou kvapalnej zmesi p-xylénu, p-toluylovej kyseliny a vody plynom, obsahujúcim molekulový kyslík za použitia katalyzátora, obsahujúceho kobalt alebo mangán alebo ich zmes, prípadne tieto v kombinácii s ďalšími kovmi, pri teplote od 140 do 230 °C, za molového pomeru p-xylénu ku kyseline p-toluylovej od 0,05 do 50 a za molového pomeru vody ku kyseline p-toluylovej od 0,1 do 30, ktorého podstatou je, že sa použije heterogenný katalyzátor obsahujúci uvedené kovy alebo ich zmes v rozsahu 0,05 až 3,0 % hmotnostných kovu príslušného heterogenného katalyzátora počítané na násadu.

Katalyzátor podľa vynálezu môže byť práškový alebo granulovaný, pričom pri experimentálnych podmienkach podľa vynálezu len postupne reaguje so zložkami reakčnej zmesi za vzniku rozpustnej zlúčeniny, pričom účinné heterogenné katalyzátory sú na báze kobaltu alebo mangánu, respektíve ich vzájomných zmesí.

Výhodou podľa vynálezu je, že využitím

synergického vplyvu ďalších kovov ako céru, olova, niklu, chrómu a iných kovov v kombinácii s kobaltom, resp. mangánom, je možné získať selektívnejšie katalyzátory. Množstvo katalyzátora, používaného na reakciu sa môže meniť v širokom rozmedzí, obvykle sa pohybuje v rozsahu 0,05 až 3,0 % hmotnostné kovu príslušného heterogenného katalyzátora, počítané na násadu organického materiálu. Na rozdiel od homogenných katalyzátorov, katalyzátory podľa predmetu vynálezu sú aktívne už v nízkych koncentráciách, čo vidieť na ďalej uvedených príkladoch.

Ostatné podmienky zabezpečujúce transport reagujúcich komponent s katalyzátorom sú známe z literatúry a ako výhodné sú tu popísané teploty od 140 do 230 °C a také tlaky, aby sa zachovala kvapalná fáza. Obvykle sa molový pomer p-xylénu k p-toluylovej kyseline pohybuje od 0,05 do 50 a molový pomer vody k p-toluylovej kyseline od 0,1 do 30.

Predmet vynálezu je ilustrovaný na príkladoch prevedenia.

Pr í k l a d 1

Oxidačná reakcia sa uskutočnila v 250 ml nerezo-vom reaktore, vybavenom miešadlom, prívodom a odvodom reakčného plynu cez tlakový regulátor plynu a chladič, snímačom otáčok a teploty, regulátorom teploty, ohrevným plášťom a kapilárnymi ventilmi na odber vzoriek. Do reaktora sa navážilo 30 g p-xylénu, 50 g p-toluylovej kyseliny, 17 g vody a 1,5 g heterogenného katalyzátora obsahujúceho 68,3 % hmotnostných kobaltu. Reaktor sa uzavrel, natlakoval vzduchom na 2,1 MPa a zapol sa elektrický ohrev. Prietok vzduchu a otáčky miešadla sa v priebehu vyhrievania nastavili približne na 20 % požadovaných hodnôt. Po dosiahnutí reakčnej teploty 185 °C sa prietok vzduchu upravil na 30 dm³. h⁻¹ a tento čas sa zaznamenal ako začiatok reakcie. Plyn odchádzajúci z reaktora sa kontinuálne analyzoval na obsah O₂ a CO₂. Po zastavení reakcie, ochladení reaktora a znížení tlaku sa reakčný produkt zväžil a analyzoval na obsah jednotlivých produktov kombináciou viacerých fyzikálne-chemických metód. Oxidáciou reakčnej zmesi pri uvedených podmienkach zreagovalo po 6 hodinách 98,1 % p-xylénu a získalo sa 98,5 g tuhého produktu s číslom kyslosti 525 mg KOH/g, ktorý obsahoval 54,2 perc. hmotnostných kyseliny tereftálovej a 43,1 % hmotnostných p-toluylovej kyseliny. Zbytok tvoril 4-karboxybenzaldehyd spolu s inými vedľajšími produktami.

Pr í k l a d 2

Postup a podmienky rovnaké ako v príklade 1, ale na začiatku reakcie sa nepri- dá voda. Po 4 hodinách sa pri konverzii p-

-xylénu 81,3 % oxidácia samovoľne zastavila a vzniklo 77,0 g oxidačného produktu, obsahujúceho 26,2 % hmot. tereftálovej kyseliny.

Príklad 3

Popísaným postupom sa pri teplote 175 °C oxiduje zmes, zložená z 50 g p-xylénu, 20 g p-toluylovej kyseliny a 20 g vody. Katalyzátor je rovnaký ako v príklade 1 a použil sa v množstve 0,3 g. Po 260 minútach reakcie zreagovalo 86,2 % p-xylénu a vzniklo 68,4 gramov tuhého produktu s číslom kyslosti 492 mg KOH/g, ktorý obsahoval 39,7 % hmot. tereftálovej kyseliny.

Príklad 4

Použili sa rovnaké množstvá p-xylénu, p-toluylovej kyseliny a vody ako v príklade 1 a oxidovali sa pri teplote 195 °C a tlaku 2,8 MPa vzduchom, privádzaným do reaktora rýchlosťou 45 dm³.h⁻¹. Množstvo katalyzátora v porovnaní s príkladom 1 je 0,5 g. Po 6 hodinách zreaguje 98,9 % p-xylénu. Vzniká 94,5 g oxidačného produktu obsahujúceho 69,4 % hmot. tereftálovej kyseliny, 25,7 % hmot. p-toluylovej kyseliny, 2,1 % hmot. 4-karboxybenzaldehydu a zbytok tvoria vedľajšie produkty.

Príklad 5

Použili sa rovnaké množstvá p-xylénu, p-toluylovej kyseliny a vody ako v príklade 3 a oxidujú sa pri teplote 185 °C, vzduchom privádzaným rýchlosťou 30 dm³.h⁻¹ v prítomnosti 0,5 g heterogénneho katalyzátora obsahujúceho 64,1 % hmot. mangánu. Po 8 hodinách sa dosahuje 94,8 % konverzia p-xylénu a vzniká 81,5 g oxidačného produktu s číslom kyslosti 570 mg KOH/g. Analýzou sa zistil obsah tereftálovej kyseliny 66,3 perc. hmot.

Príklad 6

Podmienky boli rovnaké ako v príklade 1, ale použilo sa 1,5 g homogénneho katalyzátora, alkanoátu kobaltnatého, obsahujúceho 10,5 % hmot. kobaltu. Po 380 min bola konverzia p-xylénu 94,3 % a reakciou vzniklo 94,0 g tuhého produktu, ktorý obsahoval 44,4 % hmot. tereftálovej kyseliny. V porovnaní s heterogénnym katalyzátorom v príklade 1 je homogénny katalyzátor menej aktívny a selektívny.

Príklad 7

Pri teplote 185 °C a tlaku 2,0 MPa sa oxi-

dovala zmes 50 g p-xylénu, 20 g p-toluylovej kyseliny a 20 g vody. Vzduch sa privádzal rýchlosťou 30 dm³.h⁻¹. Heterogénny katalyzátor obsahujúci kobalt a chróm v mólovom pomere 20 : 1 sa použil v množstve 0,5 gramov. Po 350 minútach reakcie vzniklo 79,1 g oxidačného produktu s číslom kyslosti 531 mg KOH/g, obsahujúceho 52,3 % hmot. tereftálovej kyseliny. Konverzia p-xylénu bola 94,8 %.

Príklad 8

Podmienky reakcie boli rovnaké ako v príklade 7, ale použilo sa 1,08 g homogénneho katalyzátora Co(OAc)₂.4H₂O. Po 290 minútach reakcie sa dosiahla 91,2 % konverzia p-xylénu a vzniklo 75,5 g produktu s číslom kyslosti 485 mg KOH/g s obsahom 31,9 % hmot. tereftálovej kyseliny. V porovnaní s príkladom 7 je vidieť, že heterogénny katalyzátor je aktívnejší, pretože zmes homogénnych katalyzátorov, obsahujúcich kobalt a chróm v rovnakom pomere ako v prípade heterogénneho katalyzátora sa pri študovaných podmienkach nevyznačuje synergickým účinkom.

Príklad 9

Podmienky reakcie boli rovnaké ako v príklade 7, ale použilo sa 0,5 g heterogénneho katalyzátora, obsahujúceho mangán a cín v mólovom pomere 20 : 1. Po 450 minútach bola konverzia p-xylénu 94,9 % a vzniklo 83,7 g produktu s číslom kyslosti 573 mg KOH/g a obsahom 65,8 % hmot. tereftálovej kyseliny.

Príklad 10

Podmienky reakcie boli rovnaké ako v príklade 7, ale nepoužila sa p-toluylová kyselina. V priebehu 100 minút k oxidačnej reakcii prakticky nedochádzalo. Z príkladu je zrejmé, že pre uskutočnenie reakcie je nevyhnutná prítomnosť p-toluylovej kyseliny.

Príklad 11

Násada p-xylénu, p-toluylovej kyseliny a vody do reaktora bola rovnaká ako v príklade 7, ale reakcia sa uskutočnila pri teplote 178 °C, tlaku 2,2 MPa a prietoku vzduchu 45 dm³.h⁻¹. Heterogénny katalyzátor v množstve 0,6 g obsahoval kobalt a mangán v mólovom pomere 5 : 1. Po 435 minútach konverzie p-xylénu bola 98,9 % a reakciou vzniklo 80,5 g produktu obsahujúceho 61,1 % hmot. tereftálovej kyseliny.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby kyseliny tereftálovej oxidáciou kvapalnej zmesi p-xylénu, p-toluylovej kyseliny a vody plynom, obsahujúcim molekulový kyslík za použitia katalyzátora, obsahujúceho kobalt alebo mangán alebo ich zmes, prípadne tieto v kombinácii s ďalšími ťažkými kovmi, pri teplotách od 140 do 230 °C, za mólového pomeru p-xylénu ku

kyseline p-toluylovej od 0,05 do 50 a za mólového pomeru vody ku kyseline p-toluylovej od 0,1 do 30, vyznačený tým, že sa použije heterogenný katalyzátor, obsahujúci uvedené kovy alebo ich zmes v rozsahu 0,05 až 3,0 % hmotnostných kovov príslušného heterogenného katalyzátora počítané na násadu.