



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 12.10.79 (P. 218949)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 08.05.81

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1984

Int. Cl³ C07C 51/265
C07C 63/04
C07C 63/26
C07C 69/82

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polski Urząd Patentowy w Warszawie

Twórcy wynalazku: Zofia Pokorska, Henryk Boebel, Józef Ziolkowski,
Renata Fiszer, Paweł Smoczyński

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Bla-
chownia”, Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu stosowanego w postaci czystej lub mieszanin, zawierających półprodukty z procesu wytwarzania dwumetylotereftalanu za pomocą tlenu z powietrza w obecności katalizatora wieloskładnikowego złożonego z metali przejściowych.

Dotychczas znane są katalizatory procesu utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu złożone ze związków kobaltu (opis patentowy PRL nr 45456) z mieszaniny związków kobaltu i manganu (opis patentowy PRL nr 73621), związków kobaltu, manganu i niklu (pat. PRL nr 87505) związków kobaltu, manganu i miedzi (opis patentowy PRL 98592) związków kobaltu i metali VI odgrupy układu okresowego pierwiastków. Proces utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu tlenem z powietrza wobec znanych katalizatorów prowadzony jest w podwyższonej temperaturze 120–200°C i pod ciśnieniem 0,4 do 1,2 MPa przy stosunku wagowym p-ksylenu do p-toluilanu metylu jak 1 do 1–3.

Zastosowanie mieszaniny soli metali przejściowych przy odpowiednio dobranych proporcjach i stężeniach jonów metali w mieszaninie reakcyjnej pozwoliło na wzrost selektywności i szybkości procesu utleniania. Pierwotnie stosowane tłuszczany lub nafteniany kobaltu jako katalizatory procesu utleniania pozwalały na osiągnięcie selektywności procesu wytwarzania dwumetylotereftalanu na poziomie 80–81% molowych. W

2

wyniku opracowania nowych katalizatorów osiągnięto poprawę selektywności do 83–85% molowych.

Każdy z użytych związków metali przejściowych inaczej wpływa na przebieg procesu utleniania. Wiadomo jednak, że najlepiej reakcję utleniania katalizują związki kobaltu (E. Katzschnmann Chemie Ing. Techn. 38, 1/10/1966), inne pojedynczo stosowane związki metali przejściowych katalizują proces słabiej. Mieszaniny związków metali przejściowych tylko w określonych warunkach mogą wpływać na poprawę wyników procesu utleniania. Zależność wpływu kombinacji związków metali przejściowych na selektywność i szybkość reakcji utleniania nie jest dotychczas znana i opisana.

W czasie badań wpływu różnych mieszanin związków metali przejściowych na proces utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu stwierdzono nieoczekiwanie, że przy zastosowaniu odpowiednich proporcji związków kobaltu, manganu, niklu i miedzi można uzyskać wyniki lepsze niż przy zastosowaniu mieszanin związków kobaltu, manganu i miedzi, lub związków kobaltu, manganu i niklu jako katalizatorów utleniania.

Stwierdzono, że dobre wyniki w procesie wytwarzania dwumetylotereftalanu uzyskuje się stosując na 100 części wagowych kobaltu, 1–20 części wagowych manganu, 0,1–25 części wagowych niklu i 0,5–50 części wagowych miedzi, przy czym

kobalt i nikiel stosuje się w nadmiarze dwukrotnym i więcej w stosunku do ilości manganu i miedzi.

Selektywność procesu utleniania liczona jako stosunek ilości moli powstających w procesie utleniania kwasów p-toluilowego i tereftalowego, estru metylowego kwasu p-formylobenzoesowego i ich pochodnych aldehydowych do ilości moli przereagowanego p-ksylenu i p-toluilanu metylu wynosiła powyżej 90%, natomiast selektywność całego procesu wytwarzania dwumetylotereftalanu od 85,5—87,5% w zależności od czystości stosowanego p-ksylenu.

Sposób według wynalazku polega na utlenianiu mieszaniny p-ksylenu i p-toluilanu metylu w postaci czystej lub frakcji zawierającej półprodukt z procesu wytwarzania dwumetylotereftalanu tlenem z powietrza w temperaturze 120—200°C pod ciśnieniem 0,1÷2 MPa w obecności mieszaniny związków kobaltu, manganu, niklu i miedzi w postaci soli kwasów karboksylowych C₁—C₁₂ zawierającej na 100 części wagowych kobaltu, 1 do 20 części wagowych manganu, 0,1 do 25 części wagowych niklu i 0,5 do 50 części wagowych miedzi, przy czym ilości kobaltu i niklu stosuje się w nadmiarze dwukrotnym i więcej w stosunku do ilości manganu i miedzi.

W procesie utleniania według wynalazku stężenie katalizatora w mieszaninie utlenionej wynosi od 0,005 do 0,01% wagowych, w przeliczeniu na metale, a na 1 część wagową p-ksylenu stosuje się 0,7 do 3 części wagowych p-toluilanu metylu. Temperatura utleniania zmienia się w zależności od czasu prowadzenia procesu i proporcji metali w katalizatorze, przy czym w pierwszej fazie stosuje się temperatury 130—145°C, w drugiej 145—160°C a w trzeciej 150—170°C.

W przypadku maksymalnych ilości związków manganu i miedzi stosuje się wyższe temperatury utleniania. Jako związki kobaltu, manganu, niklu i miedzi można stosować sole tych metali i nasyconych kwasów karboksylowych o ilości węgla od 1 do 12 atomów w cząsteczce, takich jak kwas mrówkowy, octowy, propionowy, izomasłowy lub frakcję przedgonową z destylacji kwasów tłuszczowych o liczbie kwasowej 340—360 lub ich mieszaniny.

Proces utleniania według wynalazku można prowadzić w reaktorach ze stali kwasoodpornej, w sposób periodyczny lub ciągły z tym, że w procesie prowadzonym periodycznie należy uprzednio układ katalityczny lub reakcyjny zaktywować w znany sposób.

Uzyskane w czasie utleniania karboksylowe kwasy aromatyczne takie jak kwas p-toluilowy (kpT), kwas tereftalowy (KTT), ester metylowy kwasu tereftalowego (MMT) kieruje się w procesie wytwarzania dwumetylotereftalanu do estryfikacji metanolem prowadzonego w temperaturach 240—280°C i pod ciśnieniem 2,0—3,0 MPa a następnie uzyskane surowe estrы metylowe głównie p-toluilan metylu i dwumetylotereftalan rozdziela się na drodze destylacji frakcjonowanej i

frakcję p-toluilanu metylu zawraca się do procesu utleniania a dwumetylotereftalan poddaje dalszemu oczyszczaniu w procesie krystalizacji z metanolu i w destylacji końcowej dwumetylotereftalanu.

Cyrkulacja p-toluilanu metylu umożliwia stosowanie łagodniejszych warunków prowadzenia procesu utleniania p-ksylenu w stosunku do utleniania p-ksylenu bezpośrednio do kwasu tereftalowego, wpływa jednak niekorzystnie na jednostkowe wskaźniki zużycia p-ksylenu na produkt końcowy, gdyż część p-ksylenu dwukrotnie ulega niekorzystnym przemianom w reakcji utleniania.

Przez zastosowanie w procesie utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu katalizatora złożonego z soli kobaltu, manganu, niklu i miedzi w proporcjach i w stężeniu według wynalazku uzyskuje się poprawę selektywności reakcji utleniania o 0,5 do 2,5% molowych, a także wzrost selektywności całego procesu wytwarzania dwumetylotereftalanu.

Przykład. Proces utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu (pTE) tlenem z powietrza wobec katalizatorów w postaci roztworów soli kwasów tłuszczowych i metali podanych w tabeli prowadzono w przemysłowym reaktorze o pojemności całkowitej 41 m³ ze stali VAE4 wyposażonym w układ grzewczy i chłodniczy, pompy i przewody doprowadzające surowce, doprowadzenie powietrza, chłodnice gazów odlotowych, kondensatory, rozdzielacze adsorber z węglem aktywnym i w instalację do pomiarów i regulacji parametrów procesu.

W każdej wykonanej próbie do reaktora załadowywano 9,5 m³ p-ksylenu w temperaturze 80°C, 200 l roztworu katalizatora o składzie i stężeniu metali podanym w tabeli i 19,1 m³ frakcji p-toluilanu metylu w temperaturze 130°C. Skład frakcji pTE we wszystkich próbach wynosił:

p-ksylen	(p-X)	0,29
benzoesan metylu	(BE)	2,20
p-toluilan metylu	(pTE)	60,50
45 ester metylowy kwasu p-formylobenzoesowego	(TAE)	2,25
dwumetyloortofoalan	(DMo)	1,25
dwumetyloizoftalan	(DMI)	18,50
dwumetylotereftalan	(DMT)	3,75
50 ester trójmetylowy kwasu trójmellitowego	(TMT)	4,08
inne związki niżej wrzące od DMT		1,03
inne związki wyżej wrzące od DMT		6,15

Proces utleniania prowadzono każdorazowo 15 godzin pod ciśnieniem 0,6 MPa a pozostałe parametry utrzymywano na zadanym poziomie:

Czas reakcji	Temperatura	Przepływ powietrza
1—5 h	140—145°C	1900—2000 Nm ³ /h
6—9 h	145—150°C	1900—2000 Nm ³ /h
10—15 h	155—160°C	1900—2000 Nm ³ /h

Wielkości przepływu powietrza i temperatury w każdej próbie regulowano w zakresie podanym wyżej na podstawie zawartości tlenu w gazach odlotowych. W przypadku słabego przereagowania tlenu podnoszono temperaturę, lub gdy temperatura osiągała górną wartość zmniejszano ilość powietrza.

W czasie trwania procesu utleniania pobierano

tylu stosowanego w postaci czystej lub mieszanin zawierających półprodukty z procesu wytwarzania dwumetylotereftalanu tlenem z powietrza w temperaturze 120 do 200°C pod ciśnieniem 0,1 do 2 MPa przy stosunku wagowym p-ksylenu i p-toluilanu metylu wynoszącym 1 do 0,7 : 3 w obecności związków metali przejściowych stosowanych jako katalizatory, **znamienny tym**, że

Tabela wyników prób utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu

Numer próby	Katalizator i stężenie jonów metali w mieszaninie reakcyjnej $\times 10^{-4}$ % wagowych	Zawartość powstałych kwasów KpT, KTT i MMT w mieszaninie reakcyjnej % wagowy	% objętościowy CO i CO ₂ w gazach odlotowych	Stosunek ilości powstałych CO i CO ₂ do przereagowanego tlenu	Zawartość kwasu octowego i mrówkowego w wodach poreakcyjnych % wagowy	Selektywność reakcji utleniania % molowy
1.	Co 72,0 Mn 3,2 Ni 0,8 Cu 4,0	58,4	1,265	0,0791	4,24	94,5
2.	Co 64,0 Mn 8,0 Ni 4,0 Cu 4,0	57,2	1,568	0,098	5,30	94,1
3.	Co 51,8 Mn 8,6 Ni 9,1 Cu 10,5	56,1	1,392	0,087	4,75	90,5
4.	Co 75,2 Mn 4,0 Ni 0,8	58,7	1,94	0,124	6,55	89,2
5.	Co 76,0 Mn 4,0	56,7	1,84	0,115	5,85	87,5

co 1,5 godziny próbki gazów odlotowych, wód reakcyjnych i mieszaniny reakcyjnej.

Skład pobieranych próbek oznaczono metodą chromatografii gazowej. Zawartość tlenu w gazach odlotowych rejestrowano w sposób ciągły. Wyniki z przeprowadzonych prób utleniania podano w tabeli.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób utleniania p-ksylenu i p-toluilanu me-

do procesu utleniania stosuje się katalizator będący mieszaniną soli kobaltu, manganu, niklu i miedzi w postaci soli kwasów karboksylowych C₁—C₁₂, zawierający 100 części wagowych kobaltu, 1—20 części wagowych manganu, 0,1—25 części wagowych niklu i 0,5—50 części wagowych miedzi, w której to mieszaninie ilość kobaltu i niklu jest dwa i więcej razy większa od ilości manganu i miedzi przy czym stężenie katalizatora w mieszaninie reakcyjnej w przeliczeniu na metale wynosi 0,005—0,01% wagowych.