

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **236673**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **428546**

(22) Data zgłoszenia: **10.01.2019**

(51) Int.Cl.

C07C 51/00 (2006.01)

C07C 51/265 (2006.01)

B01J 23/00 (2006.01)

(54)

Sposób otrzymywania kwasu tereftalowego przez utlenianie paraksyleny

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

13.07.2020 BUP 15/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

08.02.2021 WUP 03/21

(73) Uprawniony z patentu:

**POLSKI KONCERN NAFTOWY ORLEN
SPÓŁKA AKCYJNA, Płock, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ŁUKASZ KURA, Płock, PL
KONRAD BOŁOZ, Włocławek, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Strzelecka

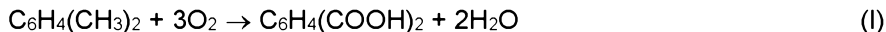
PL 236673 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kwasu tereftalowego przez katalityczne utlenianie paraksyleny tlenem cząsteczkowym w kwasie octowym wobec jonów manganowych, kobaltowych i bromkowych.

Kwas tereftalowy jest głównym surowcem w syntezie termoplastycznych polimerów z grupy poliestrów to jest politereftalanu etylu (PET) mającego zastosowanie w produkcji włókien syntetycznych, a przede wszystkim w butelek do napojów bezalkoholowych.

W procesach przemysłowych kwas tereftalowy jest otrzymywany przez katalityczne utlenienie paraksyleny w reakcji:



Patent US4145560 ujawnia, w przykładach realizacji, utlenienie paraksyleny do kwasu tereftalowego w fazie ciekłej tlenem cząsteczkowym w środowisku alifatycznych kwasów karboksylowych, korzystnie w obecności kwasu octowego. Reakcja prowadzona jest wobec kationów kobaltu i manganu oraz anionów bromkowych (Br⁻) pod ciśnieniem i przy temperaturze powyżej 200°C.

Z kolei patent US4250330 wskazuje, iż w procesie utleniania paraksyleny tlenem w obecności układu katalitycznego, opartego na kobaltcie, manganie i bromie, powstaje ubocznie woda (reakcja (I) i (II)) oraz octan metylu (reakcja (II)).



Powstająca ubocznie woda rozcieńcza kwas octowy będący środowiskiem reakcji i powoduje inhibicję procesu utleniania, co niekorzystnie wpływa na wydajność procesu. Chcąc utrzymać efektywną wydajność procesu należy utrzymywać optymalną zawartość wody w kwasie octowym wprowadzanym do przestrzeni reakcyjnej. W patencie przedstawiono sposób odzysku kwasu octowego, polegający na destylacji azeotropowej cieczy poreakcyjnych zawierających kwas octowy, wodę i octan metylu. Jako czynnik rozdzielający zastosowano octanem *tert*-butylowym w wyniku czego wyizolowano odwodniony kwas octowy, który zwracany jest do reakcji utleniania paraksyleny oraz octan metylu. Patent nie ujawnia jakie jest dalsze przeznaczenie octanu metylu.

Natomiast w patencie US3487108 przedstawiono sposób utleniania paraksyleny do kwasu tereftalowego w układzie katalitycznym zawierającym związek kobaltu oraz estry alkilowe kwasów np. octan etylu, które pełniły tu rolę aktywatora katalizy. Podobną rolę pełni octan metylu odzyskiwany z mieszaniny reakcyjnej i zwracany do procesu w sposobie ujawnionym w patencie JPS5533458, gdzie układ katalityczny stanowią związki manganu, kobaltu i bromu.

Znane są ze stanu techniki, patent US4329493, sposoby prowadzenia reakcji utleniania paraksyleny do kwasu tereftalowego w układzie katalitycznym opartym na jonach kobaltu, manganu oraz bromu, w środowisku kwasu octowego, w których octan metylu dodaje się do mieszaniny reakcyjnej w celu zahamowania degradacji rozpuszczalnika do jego estru metylowego na zasadzie przesunięcia równowagi reakcji w lewo (reakcja (II)).

Nieoczekiwanie okazało się, że dodanie do mieszaniny reakcyjnej metanolu obok octanu metylu dodatkowo redukuje straty kwasu octowego w procesie utleniania paraksyleny do kwasu tereftalowego.

Istotą wynalazku jest sposób otrzymywania kwasu tereftalowego przez utlenianie paraksyleny tlenem cząsteczkowym w układzie katalitycznym zawierającym jony kobaltu, manganu oraz bromu, w środowisku kwasu octowego wobec octanu metylu charakteryzujący się tym, że do środowiska reakcji dodaje się alkohol metylowy.

W jednym ze sposobów realizacji wynalazku alkohol metylowy wprowadza się do środowiska reakcji w mieszaninie z kwasem octowym.

W tym sposobie realizacji wynalazku alkohol metylowy mieszany jest ze strumieniem rozpuszczalnika, to jest kwasem octowym zawierającym wodę, octan metylu oraz układ katalityczny składający się z jonów kobaltu, manganu i bromu albo przed zmieszaniem rozpuszczalnika z paraksylenem albo po zmieszaniu z paraksylenem, a następnie powstały strumień wprowadza się do reaktora utleniania.

W innym sposobie realizacji wynalazku alkohol metylowy wprowadza się bezpośrednio do reaktora utleniania paraksyleny do kwasu tereftalowego. W tym wariantcie realizacji wynalazku alkohol metylowy nie jest mieszany ze strumieniem rozpuszczalnika, ale wprowadzany bezpośrednio do reaktora utleniania.

W sposobie według wynalazku ilość wprowadzanego do środowiska reakcji alkoholu metylowego mieści się w przedziale od 0,1 do 3% w/w stosowanego w reakcji kwasu octowego, korzystnie 0,5% w/w. W sposobie według wynalazku inhibicyjna ilość alkoholu metylowego stanowi od 0,1 do 3% w/w, korzystnie 0,6%, całkowitej ilości rozpuszczalnika, kwasu octowego, wprowadzonego do reaktora utleniania.

Korzystne aspekty

Obecność metanolu w mieszaninie reakcyjnej hamuje rozkład kwasu octowego i w konsekwencji jego straty w procesie utleniania paraksyleny.

W przypadku przemysłowych instalacji wytwarzających kilkaset tysięcy ton kwasu tereftalowego w skali roku uzyskane tą drogą oszczędności kwasu octowego sięgają kilkudziesięciu tysięcy ton kosztem strat tańszego metanolu.

P r z y k ł a d y:

Przykład odniesienia

Przepływowy reaktor utleniania, wyposażony w mieszadło, zasilano 1000 kg/h paraksyleny w mieszaninie ze strumieniem rozpuszczalnika. Stosunek wagowy paraksyleny do strumienia rozpuszczalnika wynosił 1:5. Strumień rozpuszczalnika składał się głównie z kwasu octowego pochodzącego: z ługów po separacji kwasu tereftalowego, z regenerowanego kwasu octowego oraz kwasu octowego otrzymanego z wykroplin po suszeniu kwasu tereftalowego i gazów poreakcyjnych. Strumień rozpuszczalnika zasilający reaktor utleniania zawierał oprócz kwasu octowego: 3,6% w/w octanu metylu, 11,3% w/w wody oraz układ katalityczny składający się z 600 ppm jonów kobaltu, 400 ppm jonów manganu oraz 600 ppm kwasu bromowodorowego. Poza tym do reaktora przepływowego dozowano powietrze w ilości 4875 kg/h (3800 Nm³/h) tak, aby stężenie tlenu w gazach poreakcyjnych było w zakresie od 2 do 4% obj.

Proces utleniania paraksyleny do kwasu tereftalowego prowadzono w temperaturze 195°C, przy ciśnieniu 1,4 MPa, w czasie 1 godziny. Otrzymaną zawiesinę poreakcyjną chłodzono, wytrącony kwas tereftalowy odwirowywano i suszono. Otrzymano 1520 kg/h surowego kwasu tereftalowego, z wydajnością 97%.

Po 24 godzinach pracy przepływowego reaktora utleniania sporządzono bilans kwasu octowego i octanu metylu zawartego w ługach po odwirowaniu kwasu tereftalowego oraz w oparach po suszeniu kwasu tereftalowego i gazach poreakcyjnych. Stwierdzono straty kwasu octowego w ilości 1200 kg/dobę.

Przykład realizacji wynalazku

Przepływowy reaktor utleniania, wyposażony w mieszadło, zasilano 1000 kg/h paraksyleny w mieszaninie ze strumieniem rozpuszczalnika. Stosunek wagowy paraksyleny do strumienia rozpuszczalnika wynosił 1:5. Strumień rozpuszczalnika składał się głównie z kwasu octowego pochodzącego: z ługów po separacji kwasu tereftalowego, z regenerowanego kwasu octowego oraz kwasu octowego otrzymanego z wykroplin po suszeniu kwasu tereftalowego i gazów poreakcyjnych. Strumień rozpuszczalnika zasilający reaktor utleniania zawierał oprócz kwasu octowego 3,6% w/w octanu metylu, 11,3% w/w wody oraz układ katalityczny składający się z 600 ppm jonów kobaltu, 400 ppm jonów manganu oraz 600 ppm kwasu bromowodorowego. Poza tym do strumienia rozpuszczalnika dozowano metanol w ilości 30 kg/h (0,6% w/w). Do reaktora przepływowego dozowano powietrze w ilości 4875 kg/h (3800 Nm³/h) tak, aby stężenie tlenu w gazach poreakcyjnych było w zakresie od 2 do 4% obj.

Proces utleniania paraksyleny do kwasu tereftalowego prowadzono w temperaturze 195°C, przy ciśnieniu 1,4 MPa, w czasie 1 godziny. Otrzymaną zawiesinę poreakcyjną chłodzono, wytrącony kwas tereftalowy odwirowywano i suszono. Otrzymano 1525 kg/h surowego kwasu tereftalowego, z wydajnością 97%.

Po 24 godzinach pracy przepływowego reaktora utleniania sporządzono bilans kwasu octowego i octanu metylu zawartego w ługach po odwirowaniu kwasu tereftalowego oraz w oparach po suszeniu kwasu tereftalowego i gazach poreakcyjnych. Stwierdzono straty kwasu octowego w ilości 300 kg/dobę.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania kwasu tereftalowego przez utlenianie paraksyleny tlenem cząsteczkowym w układzie katalitycznym zawierającym jony kobaltu, manganu oraz bromu, w środowisku kwasu octowego wobec octanu metylu **znamienny tym**, że do środowiska reakcji dodaje się alkohol metylowy.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że alkohol metylowy wprowadza się do środowiska reakcji w mieszaninie z kwasem octowym.
3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że alkohol metylowy wprowadza się bezpośrednio do reaktora utleniania paraksyleny do kwasu tereftalowego.
4. Sposób według któregokolwiek z zastrz. od 1 do 3 **znamienny tym**, że alkohol metylowy wprowadza się do środowiska reakcji w ilości 0,1–3% w/w stosowanego w reakcji kwasu octowego, korzystnie 0,6%.