

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

69 841

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o,14

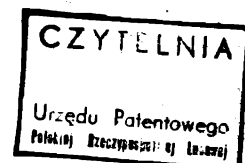
Zgłoszono: 02.09.1967 (P. 122 436)

Pierwszeństwo: 03.09.1966 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP C07c 63/26

Zgłoszenie ogłoszono: 30.11.1972

Opis patentowy opublikowano: 18.03.1974



Uprawniony z patentu: Dynamit Nobel A. G., Troisdorf (Niemiecka Republika Federalna)

Sposób otrzymywania kwasu tereftalowego o czystości wymaganej przy produkcji włókien

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kwasu tereftalowego o czystości wymaganej przy produkcji włókien. Kwas tereftalowy o nadzwyczaj wysokim stopniu czystości potrzebny jest do wytwarzania poliestrowych materiałów włóknistych i błoniastych z kwasu tereftalowego i glikolu etylenowego przez bezpośrednią estryfikację i następną polikondensację. Ostatnio zaoferowano już kilka gatunków kwasu tereftalowego przeznaczonych do produkcji włókien, nie mają one jednak jeszcze osiągalnego optimum czystości i dlatego nie spełniają w żadnym razie stawianych wymagań.

Usunięcie wszystkich zanieczyszczeń z kwasu tereftalowego po jego wytworzeniu jest bardzo trudne i dotychczas usiłowano je przeprowadzić jedynie za pomocą kombinowanych sposobów oczyszczania. Jest to spowodowane zróżnicowaną budową i różnymi właściwościami chemicznymi substancji obcych. Te wymienione trudności powodowały dotychczas konieczność zastosowania estru dwumetylowego kwasu tereftalowego do wytwarzania poliestrów przez przeestryfikowanie z glikolem. Ester dwumetylowy kwasu tereftalowego można otrzymać po przekrystalizowaniu i destylacji, praktycznie w stanie wolnym od wszelkich substancji obcych.

Zadaniem wynalazku jest wyeliminowanie oczyszczania surowego kwasu tereftalowego z zastosowaniem uciążliwego i kosztownego procesu

2

i umożliwienie otrzymania kwasu tereftalowego o najwyższej czystości przez hydrolizę tereftalanu dwumetylu o wysokiej czystości. Zasada ta stanowi już wprawdzie przedmiot opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 2 968 674, według którego kwas adypinowy o najwyższej czystości wytwarza się przez hydrolizę jego estrów w obecności gazów obojętnych, zwłaszcza CO₂, jednak wiadomo było, że estry te dają się wszystkie z trudem hydrolizować.

Dotyczy to szczególnie tereftalanu polietylenu. Jednak tereftalan dwumetylu wykazuje również wysoką odporność na hydrolizę, jak to wynika z francuskiego opisu patentowego nr 1 296 465, w którym zaproponowano oczyszczanie tereftalanu dwumetylu przez destylację z parą wodną w temperaturze około 170°C. W opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3 120 561 opisano hydrolizę tereftalanu polietylenu w temperaturze 230—250°C. Na temat hydrolizy tereftalanu dwumetylu znane są tylko nieliczne badania w mieszaninach wody z dioksanem i wody z acetonem.

Zastosowanie różnych znanych z literatury warunków hydrolizy w przypadku tereftalanu dwumetylu dawało dotychczas niezadowalające wyniki pod względem stopnia przemiany, czystości i postaci krystalicznej kwasu tereftalowego. Rozszczepianie w środowisku alkalicznym prowadzi do utworzenia soli metalu alkalicznego kwasu tereftalowego, którą trzeba z kolei przeprowadzić w

wolny kwas tereftalowy za pomocą kwasu mineralnego, co wymaga zastosowania kosztownego kwasu mineralnego o najwyższej czystości i dużych nakładów aparaturowych. Rozszczepianie w środowisku kwaśnym daje zanieczyszczony kwas tereftalowy, który jedynie z dużą trudnością i nakładem można uwolnić całkowicie od kwasów przez przemywanie. W obu sposobach dodatkowe trudności i koszty powodują problemy ścieków. Reakcja w warunkach obojętnych według opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3 120 561, polegająca na ogrzewaniu tereftalanu polietylenu z wodą, daje nieopłacalnie niski stopień przemiany, rzędu 60 — 65%. Może to być spowodowane zawartością substancji obcych, np. dwutlenku tytanu, w tereftalanie polietylenu, które wywierają działanie katalityczne, podczas gdy tereftalan dwumetylu jest absolutnie wolny od takich substancji.

Proces hydrolizy tereftalanu dwumetylu, użyteczny pod względem technicznym i ekonomicznym, musi spełniać kilka wymagań. Technicznie dostępny materiał naczyń musi zachowywać się podczas reakcji obojętnie wobec kwasu tereftalowego. Proces musi umożliwiać osiągnięcie wysokiego, możliwie całkowitego stopnia przemiany. W przypadku użycia katalizatorów lub dodatków o działaniu specyficznym musi być zapewniona możliwość łatwego ich oddzielenia od wolnego kwasu tereftalowego. Otrzymany kwas tereftalowy musi występować w dobrej postaci krystalicznej.

Obecnie stwierdzono, że można spełnić te warunki i otrzymać kwas tereftalowy o czystości wymaganej przy produkcji włókien, jeśli ester dwumetylowy kwasu tereftalowego o czystości wymaganej przy produkcji włókien poddaje się hydrolizie w temperaturze 180 — 280°C, korzystnie w temperaturze 200 — 250°C, pod zwiększonym ciśnieniem, korzystnie 30 — 50 atn, w wodnych roztworach obojętnych chlorków metali alkalicznych i/albo chlorków metali ziem alkalicznych o stężeniu 5 — 50%, w ilości wielokrotnej, w odniesieniu do ilości estru dwumetylowego kwasu tereftalowego, korzystnie w ilości dwukrotnej do czterokrotnej, i oddzielony przez odsączenie lub odwirowanie kwas tereftalowy przemywa się wodą i ewentualnie następnie rozpuszczalnikami organicznymi, które mieszają się z wodą, albo poddaje się destylacji z parą wodną. Przesącz uzyskany po oddzieleniu kwasu tereftalowego i ewentualnie wodę z przemywania lub składniki przechodzące z parą wodną zwraca się do procesu hydrolizy.

Szczególnie korzystnie stosuje się chlorek sodu, chlorek potasu i chlorek wapnia. Odpowiednio do czystości tereftalanu dwumetylu należy stosować dodatki o stopniu czystości „pro analisi”. Osiąga się stopień przemiany 92 — 96% teoretycznej, nawet wtedy, jeśli uwalniający się metanol podczas reakcji nie zostaje na bieżąco oddestylowany. W przypadku odbierania metanolu podczas reakcji przebiega ona ilościowo. Decydującą zaletą tego procesu stanowi to, że obecnie otrzymany kwas tereftalowy nie zawiera tytanu i wykazuje nieoczekiwanie dobrą postać krystaliczną, która ma duże znaczenie ekonomiczne dla dalszej przeróbki, tj. transportu i manipulacji.

Proces według wynalazku przeprowadza się np. następująco: Tereftalan dwumetylu o czystości wymaganej przy produkcji włókien ogrzewa się z podwójną do czterokrotnej ilości 5 — 50% roztworu soli obojętnej w wodzie destylowanej w autoklawie tytanowym lub w autoklawie z równowartościowego materiału, jak np. tantal przy jednoczesnym mieszaniu lub wytrząsaniu w temperaturze 180 — 250°C w ciągu 1 — 6 godzin, korzystnie w ciągu 2 — 3 godzin, i uwalniający się metanol odbiera się na bieżąco poprzez chłodnicę. Ciśnienie ustala się doświadczalnie na wartość około 30 — 50 atn. Po zakończeniu reakcji, które można zaobserwować przez oznaczenie odciganego metanolu, mieszaninę reakcyjną po oziębieniu do temperatury około 60 — 80°C sączy się lub odwirowuje. Przesącz zwraca się ponownie do procesu hydrolizy i uzupełnia się jedynie straty powstałe podczas przeprowadzenia procesu.

Inny sposób przeprowadzenia procesu według wynalazku polega na przeprowadzeniu hydrolizy bez oddestylowywania metanolu. Czas trwania reakcji można w tym przypadku ustalić doświadczalnie. Wtedy dopiero po zakończeniu lub przerywaniu reakcji oddestylowuje się metanol, a następnie część wody. Wraz z parą wodną przechodzą równocześnie do destylatu ewentualnie obecne niewielkie ilości tereftalanu dwumetylu i estru monometylowego kwasu tereftalowego, które są lotne z parą wodną. Korzystnie zwraca się ten tereftalan dwumetylu i monoester lub cały destylat do procesu hydrolizy. Kwas tereftalowy, oddzielony przez sączenie lub wirowanie, zawiera z reguły jeszcze przylegający roztwór soli. Przez osobne przemywanie zimną lub korzystnie ciepłą wodą albo przez przemywanie na sączku lub w wirówce otrzymuje się bez trudności kwas tereftalowy wolny od soli. W celu zwiększenia czystości można teraz ten słabo uwodniony kwas tereftalowy przemywać również w specjalnym naczyniu albo na sączku lub w wirówce acetonem albo innym rozpuszczalnikiem dla tereftalanu dwumetylu i monoestru, rozpuszczalnym w wodzie. Przy tej obróbce zostają usunięte resztki wody i obecne jeszcze ślady tereftalanu dwumetylu i/albo estru monometylowego kwasu tereftalowego. Usuając z ekstraktu rozpuszczalnik przez destylację, otrzymuje się około 0,1 — 2%, w przeliczeniu na wprowadzony tereftalan dwumetylu, mieszaniny tereftalanu dwumetylu, estru monometylowego kwasu tereftalowego i kwasu tereftalowego w stosunku 1:3:1, którą można również zwrócić ponownie do procesu hydrolizy. Do tego rodzaju obróbki następnie można używać aceton wielokrotnie. Wystarcza 1 — 3-krotna ilość w odniesieniu do ilości kwasu tereftalowego. Obróbka ta jednocześnie znacznie ułatwia suszenie kwasu tereftalowego i pozwala uniknąć obciążenia termicznego kwasu tereftalowego.

Proces według wynalazku przeprowadza się na małą skalę najlepiej w sposób okresowy, jest to również konieczne w skali laboratoryjnej. W skali technicznej przeprowadza się proces w sposób ciągły. Nadają się do tego celu naczynia łączone szeregowo, szczególnie naczynia cylindryczne, w

których kwas może być odciągany u dołu, albo układy rurowe. Można np. pompować w sposób ciągły tereftalan dwumetylu w stanie ciekłym do obiegu roztworu soli i kwas tereftalowy odbierać poprzez wirówkę.

Następujący przykład wyjaśnia szczegółowo sposób według wynalazku.

Przykład. Mieszalnik z tytanu o całkowitej objętości 25 litrów napełniono 11 litrami wody destylowej, 2910 g (15 moli) estru dwumetylowego kwasu tereftalowego w najczystszej postaci handlowej i 500 g chlorku potasu o najwyższej czystości. W ciągu 2 godzin ogrzewano zawartość przy jednoczesnym mieszaniu za pomocą elektrycznego ogrzewania płaszczowego w temperaturze 240°C. Ciśnienie wynosiło 32 atn. Temperaturę 240°C utrzymywano w ciągu dalszych 2 godzin. W tym czasie został oddestylowany wodny roztwór metanolu. Oddestylowywanie kontynuowano podczas następującego oziębiania początkowo powietrzem, a od temperatury 150°C wodą przez podwójny płaszcz aparatury, aż do temperatury wewnętrznej 130°C. Ogółem otrzymano 2600 g destylatu, który po rektyfikacji dostarczył 646 g metanolu, tj. 67,3% ilości przewidywanej teoretycznie. Zawartość naczynia spuszczonego przy temperaturze 60°C i przesączono. Pozostałość z sączenia przemyto następnie porcjami na gorąco, w temperaturze 80°C, za pomocą 3 litrów wody, a potem porcjami na gorąco, w temperaturze 50°C, za pomocą 3 litrów metanolu i następnie wysuszono.

Otrzymano 2407 g kwasu tereftalowego o czy-

stości wymaganej przy produkcji włókien, tj. 96,7% ilości teoretycznej, o następujących liczbach charakterystycznych:

5	liczba kwasowa	676 (obliczono 675,9)
	zawartość popiołu	nie stwierdzono
	Ti	mniej niż 1 ppm
	Fe	mniej niż 1 ppm
	CH ₃₀ —	mniej niż 0,02%
10	ciężar nasypowy	0,872 g/cm ³
	4-karboksybenzaldehyd	ujemny
	przepuszczalność światła	
	7,5 procentowego roztworu tereftalanu potasu	98 — 99%
15	(pomiar przepuszczalności światła w % roztworu	
	7,5 g kwasu tereftalowego w 100 ml 2n KOH w kuwecie	
	5 cm za pomocą światła	
20	o długości fali 380 m).	

Z destylatu wydzielono 9 g tereftalanu dwumetylu, co odpowiada 7,7 g kwasu tereftalowego. Z przesączu po przemywaniu metanolem otrzymano jeszcze 68 g estru monometylowego kwasu tereftalowego = 62,7 g kwasu tereftalowego. Przy doliczeniu tych ilości uzyskuje się całkowitą wydajność wynoszącą 99,5% wydajności teoretycznej.

W tabelach 1 i 2 zestawiono podstawowe dane dotyczące przeprowadzenia sposobu z zastosowaniem soli obojętnych oraz bez soli i uzyskane wyniki.

Tabela 1

Przykład	Tereftalan dwumetylu mole	Woda ml	Rozpuszczalnik	Katalizator	Sól obojętna pro analisy	Temperatura w °C	Czas reakcji w godzinach
1	2	3	4	5	6	7	8
I	0,5	500	—	—	—	200	2
II	0,5	500	—	—	—	225	2
III	0,5	500	—	—	—	250	2
IV	0,5	500	—	—	—	180	3
V	0,5	400	—	—	—	250	3
VI	0,5	400	—	—	—	250	3
VII	0,5	400	—	—	20 g KCl	250	3
VIII	0,5	400	—	—	20 g NaCl	250	3
IX	0,5	400	—	—	20 g CaCl ₂ · 2H ₂ O	250	3
X	0,5	400	—	—	50 g NaCl	250	3
XI	0,5	400	—	—	100 g NaCl	250	3
XII	0,5	400	—	—	30 g CaCl ₂ · 2H ₂ O	250	3
XIII	0,5	400	—	—	40 g CaCl ₂ · 2H ₂ O	250	3
XIV	0,5	400	—	—	50 g CaCl ₂ · 2H ₂ O	250	3
XV	1,0	400	—	—	100 g NaCl	250	6
XVI	1,0	400	z odbieraniem metanolu podczas reakcji	—	100 g NaCl	250	6

Tabela 2

Przykład	Kwas tereftalowy % wydajności teoretycznej	Obecność tytanu	Przepuszczalność światła w %	
			380 mμ/5 cm	340 mμ/2 cm
1	2	3	4	5
I	21	+	—	—
II	37	+	—	—
III	41	+	—	—

1	2	3	4	5
IV	11	+	—	—
V	73	+	65	—
VI	74	+	88	—
VII	78	—	97	—
VIII	83	—	97	—
IX	84	—	95	—
X	87	—	98	—
XI	95	—	96	96
XII	83	—	90	98
XIII	93	—	99	99
XIV	92	—	97	97
XV	94	—	97	98
XVI	97	—	98	99

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kwasu tereftalowego o czystości wymaganej przy produkcji włókien przez hydrolizę estru dwumetylowego kwasu tereftalowego, **znamienny tym**, że stosuje się ester dwumetylowy kwasu tereftalowego o czystości wymaganej przy produkcji włókien i hydrolizę przeprowadza się w temperaturze 180—280°C, korzystnie w temperaturze 200—250°C, pod zwiększonym ciśnieniem, korzystnie 30—50 atn, w wodnych roztworach obojętnych chlorków metali alkalicznych i/albo chlorków metali ziem alkalicznych o stę-

żeniu 5—50%, w ilości wielokrotnej, w odniesieniu do ilości estru dwumetylowego kwasu tereftalowego, korzystnie w ilości dwukrotnej do czterokrotnej, i oddzielony przez odsączenie lub odwirowanie kwas tereftalowy przemywa się wodą i ewentualnie następnie rozpuszczalnikami organicznymi, które mieszają się z wodą, albo poddaje się destylacji z parą wodną.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przesącz uzyskany po oddzieleniu kwasu tereftalowego i ewentualnie wodę z przemywania lub składniki przechodzące z parą wodną zawraca się do procesu hydrolizy.