



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 14.X.1961 (P 97 487)

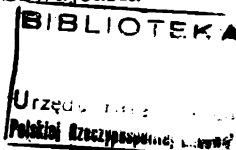
Pierwszeństwo: 31.X.1960 Szwajcaria

Opublikowano: 25.V.1965

Kl 12 q, 29/01

MKP C 07 c

UKD



65/06

Współtwórcy wynalazku: dr chem. Johann Giesen, dr chem. Clau Berther

Właściciel patentu: Inventa A.G. für Forschung und Patentverwertung,
Zurych (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania p-hydroksybenzoesu potasowego

1

Kwas p-hydroksybenzoesowy ma zastosowanie jako środek konserwujący oraz jako produkt pośredni przy wytwarzaniu tworzyw sztucznych. Otrzymuje się go poprzez p-hydroksybenzoetan potasowy, którego synteza opisana jest na przykład w sprawozdaniach FIAT Nr 744 i BIOS Nr 986. Synteza ta polega na działaniu dwutlenku węgla pod zwiększonym ciśnieniem na bezwodny fenolan potasowy w temperaturze 18—220°C. Reakcję prowadzi się wtłaczając dwutlenek węgla okresowo. Po każdym okresie karbonizacji oddestylowuje się powstały fenol pod ciśnieniem obniżonym. Wtłaczanie dwutlenku węgla powoduje reakcję silnie egzotermiczną. Ponieważ stop reakcyjny źle przewodzi ciepła i trudne jest odprowadzenie ciepła reakcji w krótkim okresie czasu, konieczne jest stosunkowo powolne wprowadzanie dwutlenku węgla. Powoduje to łącznie z koniecznością oddestylowywania fenolu długotrwałość procesu. Na przykład przereagowanie wsadu 4200 kg fenolanu trwa powyżej 60 godzin. Ponadto zawsze istnieje możliwość lokalnego znacznego przekroczenia pożądanej temperatury 210°C i powstania wskutek tego produktów ubocznych.

Proponowano ominięcie trudności odprowadzania ciepła w różny sposób np. przez prowadzenie reakcji w środowisku rozpuszczalnika jak fenole według niemieckiego opisu patentowego nr 955598 lub prowadzenie jej w fazie fluidalnej przy zastosowaniu kaolinu jako środka rozcieńczającego

2

według niemieckiego opisu patentowego nr 960206. Sposoby te nie zapewniają całkowitego opanowania reakcji egzotermicznej.

5 Przedmiotem wynalazku jest sposób całkowicie pozbawiony wymienionych wad, nie wymagający skomplikowanej aparatury, umożliwiający wysoki stopień przereagowania fenolanu i wysoką wydajność p-hydroksybenzoesu.

10 Według wynalazku p-hydroksybenzoetan potasowy wytwarza się w reakcji fenolanu potasowego z dwutlenkiem węgla przy podwyższonym ciśnieniu i w podwyższonej temperaturze jak w sposobach znanych, jednakże stosuje się przy tym ciągły obieg gazu obojętnego. A mianowicie odbiera się 15 z naczynia reakcyjnego ciągły strumień gazu obiegowego, który po wydzieleniu z niego fenolu i uzupełnieniu dwutlenkiem węgla wprowadza się z powrotem do tego naczynia, przy czym gaz ochładza się, a w miarę potrzeby podgrzewa.

20 Sposób według wynalazku jest następujący. Najpierw przez autoklaw zawierający fenolan potasowy przeprowadza się azot i doprowadza się do ciśnienia 1—2 atm przy ogrzewaniu autoklawu. Następnie do azotu utrzymywanego w cyrkulacji 25 doprowadza się dwutlenek węgla do osiągnięcia ciśnienia gazu obiegowego 5—6 atm. W reaktorze utrzymuje się stałą temperaturę w granicach 180—220° zwłaszcza temperaturę bliską 210° mimo egzotermicznego przebiegu reakcji, regulując szybkość krążenia gazu poprzez chłodnicę oraz regu-

lując intensywność chłodzenia tego gazu. Fenol wytworzony w reakcji odchodzi z gazem obiegowym i wydziela się w chłodnicy. Ubytek dwutlenku węgla spowodowany jego udziałem w reakcji uzupełnia się doprowadzaniem go do gazu obiegowego. Przepływ gazu obiegowego winien być dostatecznie duży, aby skutecznie usuwać zarówno fenol jak i ciepło powstałe w reakcji. Jeżeli by odbiór ciepła gazem obiegowym okazał się zbyt duży, można po ochłodzeniu gazu i wydzieleniu fenolu podgrzewać go w podgrzewaczu regulowanym umieszczonym na drodze obiegu gazu przed zawróceniem do naczynia reakcyjnego.

Postępując według wynalazku można proces, który trwa przy prowadzeniu znanym sposobem powyżej 60 godzin ukończyć w ciągu 5—10 godzin. Fenol odbiera się ilościowo a jego ilość wydzielana w chłodnicy może służyć za wskaźnik przebiegu reakcji.

Masa poreakcyjna zawiera tak małą ilość fenolu, że zbędne jest wygrzewanie jej pod zmniejszonym ciśnieniem w celu uwolnienia od fenolu. Stopień przereagowania fenolanu wynosi 65—70%, zaś wydajność p-hydroksybenzoesanu wynosi powyżej 85%. Jeżeli stosuje się dwutlenek węgla, tak zwany techniczny, celowe jest przeprowadzanie go uprzednio przez stężony kwas siarkowy.

Przykład. Do autoklawu 1 zawierającego obustronnie ułożyskowane mieszadło, oraz zaopatrzony w płaszcz 2 do ogrzewania lub chłodzenia wprowadzono przez zawór 3 6325 części wagowych bezwodnego stopionego fenolanu potasowego o temperaturze 120°. Podczas mieszania przepłukiwano autoklaw azotem i podwyższono temperaturę do 200° oraz wytworzono w całej aparaturze ciśnienie azotu 2 atn. Przy pomocy pompy cyrkulacyjnej 4 gaz utrzymywano w obiegu przez autoklaw 1, chłodnicę 6 i podgrzewacz 7.

Zaworem 5 wprowadzono dwutlenek węgla do osiągnięcia ogólnego ciśnienia w aparaturze około 5 atn. Następnie zaprzestano dalszego ogrzewania autoklawu i rozpoczęto chłodzenie gazu obiegowego w chłodnicy 6 przy nieczynnym na razie podgrzewaczu 7, utrzymując w autoklawie temperaturę 200—210°. Fenol wydzielał się w chłodnicy 6. Stałym dodatkiem dwutlenku węgla przez zawór 5 utrzymywano ciśnienie około 5 atn. W dalszym ciągu utrzymywano w autoklawie stałą temperaturę regulacją natężenia strumienia gazu krążącego oraz przez podgrzewanie gazu w podgrzewaczu 7, ewentualnie przez włączanie ogrzewania autoklawu. Zaprzestanie wydzielania fenolu w chłodnicy 6 oraz pochłanianie dwutlenku węgla świadczyły o ukończeniu reakcji. Ciśnienie w aparaturze obniżono przez częściowe wypuszczenie gazu, spuszczone z chłodnicy 6 fenol w ilości stanowiącej 1575 części wagowych, co oznacza 65% przereagowania, po czym ochłodzono zawartość autoklawu za pomocą dalszej cyrkulacji chłodzonego gazu oraz stosując chłodzenie płaszcza 2.

Mieszaninę reakcyjną przy temperaturze 110° rozpuszczono w wodzie. Po rozłożeniu otrzymanego p-hydroksybenzoesanu kwasem siarkowym w znany sposób uzyskano 3650 części wagowych kwasu p-hydroksybenzoesowego co stanowiło 85% wydajności z fenolanu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania p-hydroksybenzoesanu potasowego przez reakcję z fenolanu potasowego i dwutlenku węgla pod podwyższonym ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze, **znamienny tym**, że gaz obojętny zawierający dwutlenek węgla prowadzi się obiegowo poprzez naczynie reakcyjne, a następnie odprowadza z tego naczynia, wydziela z niego fenol przez ochłodzenie, uzupełnia dwutlenkiem węgla po czym po ewentualnym podgrzaniu zawraca do naczynia reakcyjnego.

