



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45234

Kl. 12 o, 14

Chemische Werke Witten G. m. b. H.

Witten, Niemiecka Republika Federalna

Sposób wytwarzania estrów kwasów benzenodwukarboksylowych

Patent trwa od dnia 23 kwietnia 1960 r.

Pierwszeństwo: 9 maja 1959 r. (Niemiecka Republika Federalna).

W niemieckim opisie patentowym Nr 1.041.945 podano sposób wytwarzania estrów kwasów benzenodwukarboksylowych przez wspólne katalityczne utlenianie ksylenów lub mieszanin ich izomerów oraz estrów, które powstają przez utlenienie tworzących się kwasów toluilowych w fazie ciekłej, tlenem lub gazami zawierającymi tlen, w obecności katalizatorów utleniających ewentualnie pod zwiększonym ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze, estryfikację mieszaniny utlenianej, wydzielenie estru kwasu benzenodwukarboksylowego i ponowne utlenienie estrów kwasu toluilowego wspólnie z ksylenami. Sposób odznacza się tym, że mieszaninę, która zawiera większą część estrów kwasu toluilowego niż ksylenów, utlenia się i utlenianie prowadzi celowo w ten sposób, że powstaje w zasadzie taka sama ilość kwasu toluilowego przez utlenianie odpowiedniego ksyleny, jak ilość estru kwasu toluilowego, która ulega utlenieniu do monoestru kwasu benzenodwukarboksylowego.

Jest również możliwe prowadzenie utleniania w ten sposób, że przy osiągnięciu odpowiedniego stopnia utleniania ksylen praktycznie nie znajduje się w mieszaninie utleniającej, albo też możliwe jest prowadzenie utleniania w ten sposób, że ksylen w toku utleniania wiąże się całkowicie lub częściowo z estrem kwasu toluilowego.

Utlennianie można prowadzić w sposób ciągły w przeciwnieży w wieży reakcyjnej lub w szeregu naczyń do utleniania.

W sposobie według niemieckiego opisu patentowego nr 1041945 stosuje się jako materiały wyjściowe ksylen, korzystnie p-ksylen, a jako ester kwasu toluilowego p-toluenian metylu.

Do utleniania celowo jest stosować mieszaninę w stosunku wagowym 1:3 do najwyżej 1:1 i utleniać ją przez dłuższy czas, co najmniej w ciągu 4 godzin.

Utlennianie prowadzi się w podwyższonej temperaturze od 80—250°C, przede wszystkim

140–160°C, w obecności katalizatorów i ewentualnie pod ciśnieniem.

Dotychczasowe publikacje dotyczące stosowania ksylenów przy otrzymywaniu kwasów dwukarboksylowych ewentualnie estrów kwasów dwukarboksylowych najczęściej nie podają stężeń, a jeżeli wskazania co do stężenia są podane, wymieniane są jedynie mieszaniny ksylenów o zawartości izomeru p-ksylenu ewentualnie m-ksylenu do najwyżej 98%.

Stwierdzono, że otrzymuje się szczególnie dobre wydajności estru dwumetylowego kwasu izo- lub tereftalowego, jeżeli zamiast dotychczas stosowanych stężeń ksyleny stosuje się p- lub m-ksylen 98,5–100%-owy. Stosowanie tego rodzaju ksylenów działa szczególnie korzystnie na wydajność teoretyczną, wydajność na jednostkę objętości i czasu oraz powstrzymanie tworzenia się produktów ubocznych.

Polepszenie wydajności dzięki stosowaniu odpowiednich stężeń ksyleny jest tym bardziej zaskakujące, że jak było wiadomo, przy stosowaniu mieszaniny ksyleny na przykład o zawartości 25% p-ksylenu albo o zawartości 90% p-ksylenu nie osiąga się podwyższenia wydajności. Następujący przykład wyjaśnia znaczenie

stosowania ksylenów w wymienionych wyższych stężeniach w stosunku do dotychczas stosowanych mieszanin ksylenów.

Przykład. Przez wspólne utlenianie na przykład p-ksylenu i estru metylowego kwasu p-toluenowego otrzymuje się ester dwumetylowy kwasu tereftalowego. Skład wyjściowy wynosi 15 kg p-ksylenu i 30 kg estru metylowego kwasu p-toluilowego. Mieszaninę utlenia się w ciągu 18 godzin w temperaturze 140°C, przepuszczając powietrze z szybkością objętościową 2 litry/min/kg w obecności 0,1% przedgonowej frakcji destylacji kwasów tłuszczowych i ko-baltu pod ciśnieniem 1,5 atm. Otrzymany produkt utlenienia poddaje się estryfikacji meta-nolem pod ciśnieniem, powstały ester dwumetylowy kwasu tereftalowego wydzielił się i pozostały ester uzupełnia się 45 kg p-ksylenu i ponownie utlenia. Ten sposób postępowania prowadził się dziesięciokrotnie. Przy całkowicie takich samych warunkach jako materiał wyjściowy wprowadza się:

- a) p-ksylen — 95,5%-owy
- b) p-ksylen — 96,4%-owy
- c) p-ksylen — 98,0%-owy
- d) p-ksylen — 99,4%-owy

Wyniki:	a	b	c	d
średnia LK produktu utlenienia	256	258	262	268
średnia LZ produktu utlenienia	510	505	506	512
wydajność estru dwumetylowego kwasu tereftalowego w % wydajności teoretycznej	82,0	83,0	88,5	91,0
wydajność estru dwumetylowego kwasu tereftalowego na jednostkę objętości i czasu w kg/godz.	0,93	0,96	1,05	1,14
% produktów ubocznych w stosunku do estru dwumetylowego kwasu tereftalowego	5,22	5,12	4,86	3,74
Podobne stosunki. stwierdzono przy użyciu-ksylenu.				

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania estrów kwasów benzenodwukarboksylowych przez wspólne utlenianie katalityczne ksylenów lub ich izomerycznych mieszanin oraz estrów, które z nich powstają przez utlenianie w fazie ciekłej utworzonych kwasów toluilowych, przy czym udział estrów kwasu toluilowego jest większy niż udział ksylenów, za pomocą tlenu lub gazów zawierających tlen w obecności katalizatorów utleniających, ewentualnie przy podwyższonym ciśnieniu i w podwyższonej temperaturze, przy czym utlenienie prowadzi się celowo w

ten sposób, że zasadniczo powstaje tyle samo kwasu toluilowego przez utlenienie odpowiedniego ksyleny, ile estrów kwasu toluilowego ulega utlenieniu do monoestrów kwasu benzenodwukarboksylowego, następnie estryfikację mieszaniny ksylenów, wydzielenie estrów kwasu toluilowego i ponowne utlenienie estrów kwasu toluilowego, znamienny tym, że jako ksyleny stosuje się 98,5–100%-owy p- lub m-ksylen.

Chemische Werke Witten G.m.b.H.
Zastępca: dr Andrzej Ań,
rzecznik patentowy