

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

67 951

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 18.X.1967 (P. 123 087)

Pierwszeństwo: 20.X.1966 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 11.VII.1973

Kl. 12o,14

MKP C07c 63/32

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
PRL Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Hans-Leo Hülsmann, Gerhart Hoffmann, Gustav Renckhoff, Albino Pastura

Właściciel patentu: Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Troisdorf (Niemiecka Republika Federalna)

Sposób otrzymywania kwasu trójmelitowego lub jego bezwodnika

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kwasu trójmelitowego lub jego bezwodnika.

Kwas trójmelitowy i bezwodnik kwasu trójmelitowego zyskały ostatnio wielkie znaczenie techniczne jako surowiec wyjściowy do wytwarzania poliestrów, imidów poliestrów i zmiękczaczy.

Do wytwarzania kwasu trójmelitowego proponowano różne sposoby, jak wielostopniowe utlenienie pseudokumenu za pomocą powietrza (brytyjski opis patentowy nr 727 989), utlenianie pseudokumenu za pomocą kwasu azotowego (opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 3 086 992), kombinacja obu wyżej podanych sposobów (brytyjski opis patentowy nr 904 926), utlenianie pseudokumenu tlenu pod ciśnieniem w silnie korodującym środowisku składającym się z kwasu octowego, bromków i soli ciężkich metali (opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 2 833 816). Znane sposoby są trudne technicznie do przeprowadzenia. W związku z tym wytwarza się dotąd całkowicie niewystarczające ilości kwasu trójmelitowego i bezwodnika kwasu trójmelitowego.

Przeprowadzenie kwasu trójmelitowego w jego bezwodnik może być wykonane znanymi sposobami, na przykład przez ogrzewanie kwasu pod próżnią.

Stwierdzono niespodziewanie, że ester trójmetylowy kwasu trójmelitowego powstaje jako produkt uboczny przy wytwarzaniu estru dwumetylowego kwasu tereftalowego przez utlenianie powietrzem

2

p-ksylenu, przykładowo według niemieckiego opisu patentowego nr 1 041 945, chociaż stosowany w tym sposobie ksylenu jest praktycznie wolny od trójmetylobenzenów.

5 Prawdopodobnie kwas trójmelitowy tworzy się w wyniku procesu utleniania trójfunkcyjnych związków powstających pośrednio przez wewnątrzcząsteczkową kondensację reaktywnych produktów przejściowych.

10 Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kwasu trójmelitowego lub jego bezwodnika z produktów ubocznych powstających przy produkcji estru dwumetylowego kwasu tereftalowego wyżej podanymi sposobami.

15 Podczas wytwarzania estru dwumetylowego kwasu tereftalowego na drodze utleniania p-ksylenu powietrzem otrzymuje się kwasy, które następnie estryfikuje się metanolem, po czym uzyskaną mieszaninę estrów metylowych składającą się głównie z estru metylowego kwasu p-toluilowego i estru dwumetylowego kwasu tereftalowego jak również z wysoko wrzących związków, rozdziela się w to-
20 ku procesie przez destylację lub krystalizację lub przez kolejne połączenie obu tych operacji na frakcję zawierającą ester dwumetylowy kwasu tereftalowego oraz na frakcję zawierającą przejściowe produkty utleniania i produkty uboczne, stanowiące ciekłą pozostałość.

25 Stwierdzono, że kwas trójmelitowy lub jego bezwodnik można otrzymać z ciekłej pozostałości (po
30

oddzieleniu teraftalanu dwumetylowego) na drodze jej destylacji próżniowej, korzystnie w temperaturze 190°—230°C i pod ciśnieniem 10 torów. Otrzymuje się przy tym frakcję destylatu wzbogaconą w ester trójmetylowy kwasu trójmelitowego, którą zmydla się kwasem lub zasadą, po czym po zakwaszeniu w przypadku zmydlenia zasadą z kwaśnego hydrolizatu wytrąca się kwas trójmelitowy, który ewentualnie odwadnia się do bezwodnika znanym sposobem.

Jako surowiec wyjściowy w sposobie według wynalazku stosuje się pozostałość podestylacyjną otrzymaną przy wytwarzaniu tereftalanu dwumetylowego, jak też przesącze otrzymane podczas oczyszczania surowego tereftalanu dwumetylowego na drodze krystalizacji. Dotychczas produkty te spalano jako bezużyteczne odpady.

Do przeróbki sposobem według wynalazku korzystnie stosuje się frakcję destylatu wzbogaconą do ponad 50% estrem trójmetylowym kwasu trójmelitowego. Zmydlenie frakcji destylatu wzbogaconej estrem trójmetylowym kwasu trójmelitowego prowadzi się zarówno sposobem kwaśnym jak też alkalicznym. Przy kwaśnym zmydleniu frakcji destylatu wzbogaconej estrem trójmetylowym kwasu melitowego przez ogrzewanie z wodnymi roztworami kwasów nieorganicznych, korzystnie z oddestylowaniem metanolu otrzymuje się po zakończonej hydrolizie zawiesinę trudno rozpuszczalnych na gorąco kwasów w roztworze kwasu trójmelitowego w kwasie nieorganicznym.

Z otrzymanej mieszaniny kwasów, po ochłodzeniu roztworu, można oddestylować po uprzednim odwodnieniu bezpośrednio bezwodnik kwasu melitowego lub też uzyskuje się czysty kwas trójmelitowy, przez krystalizację po uprzednim oddzieleniu z przesącza trudno rozpuszczalnych na gorąco kwasów.

Korzystnie najpierw oddziela się trudno rozpuszczalne substancje uboczne po intensywnym schłodzeniu roztworu do temperatury 60°C, gdyż w tym przypadku z wodnego roztworu po dalszym ochłodzeniu krystalizuje do temperatury pokojowej czysty kwas trójmelitowy.

Alkaliczne zmydlenie frakcji destylatu wzbogaconej w ester trójmetylowy kwasu trójmelitowego następuje przez ogrzanie z wodnymi roztworami silnych zasad, korzystnie takich jak ług potasowy lub sodowy. Stężenie ługu może zmieniać się w szerokich granicach, korzystnie dobiera się takie stężenie, przy którym na gorąco powstaje nieprzeźroczysty do klarownego roztwór końcowy, z którego nie wytrącają się żadne sole w temperaturze wrzenia tego roztworu.

Powyższe warunki są spełnione, gdy stosuje się 8—15% ług. Zastosowanie bardziej rozcieńczonego ługu nie jest zalecane, gdyż w toku hydrolizy roztwór reakcyjny silnie pieni się. Przy otrzymaniu wyżej podanego stężenia ługu niedogodność ta nie występuje.

Po zakwaszeniu hydrolizatu przez dodanie przynajmniej równoważnej ilości kwasu nieorganicznego, korzystnie azotowego w temperaturze bliskiej temperaturze wrzenia roztworu soli, oddziela się z mieszaniny reakcyjnej po intensywnym schłodzeniu

roztworu, korzystnie do temperatury 60°C osad trudno rozpuszczalnych na gorąco kwasów i substancje niezmydlające się. Przy dalszym schłodzeniu gorącego kwaśnego przesącza do temperatury pokojowej krystalizuje kwas trójmelitowy. Kwas trójmelitowy zawarty w roztworze kwasu nieorganicznego w postaci krystalicznej i to zarówno po obróbce kwaśnej jak i alkalicznej otrzymuje się po przemyciu i wysuszeniu w postaci krystalicznej lub przeprowadza się go w bezwodnik znanym sposobem, na przykład przez ogrzewanie pod próżnią.

Poniższe przykłady objaśniają sposób według wynalazku.

Przykład I. 8000 części wagowych przesącza po krystalizacji surowego estru dwumetylowego kwasu tereftalowego otrzymanego według niemieckiego opisu patentowego nr 1 041 945 poddano frakcjonowanej destylacji w aparaturze destylacyjnej pracującej okresowo, składającej się z kotła destylacyjnego o pojemności 10 000 litrów i kolumny z 16 półkami dzwonowymi przy czym destylację prowadzono przy ciśnieniu 20 torów, stosunku flegmy 1:1.

Otrzymano 2 200 części wagowych frakcji wrzącej w temperaturze 200—220°C i zawierającej 65% estru trójmetylowego kwasu trójmelitowego.

500 części wagowych powyższej frakcji destylatu wdroplono do 1 104 części wagowych 30%-owego kwasu siarkowego ogrzanego przy mieszaniu do wrzenia. W ciągu 6 godzin oddestylowano 268 części wagowych mieszaniny metanol-woda. Następnie rezygnując z wytrącenia składników trudno rozpuszczalnych na gorąco, mieszaninę reakcyjną schłodzono do temperatury 20°C. Wytrącone kwasy odsączono i przemyto 50 częściami wagowymi zimnej wody. Otrzymano 605 części wagowych wilgotnych kwasów. Wysuszoną próbkę tego kwasu wykazuje liczbę kwasową 772 (obliczona 800). Do odwodnienia wzięto 585 części wagowych wilgotnego kwasu. Po odpędzeniu okłodowanej wody przy temperaturze 160 do 210°C i ciśnieniu 15 torów kwas trójmelitowy poddano destylacji próżniowej w temperaturze 256—260°C i ciśnieniu 20 torów, przy czym otrzymano 200 części wagowych bezwodnika kwasu trójmelitowego.

Liczba kwasowa wynosiła 867 (obliczona 876), % S=0,08. Bezwodnik topi się w temperaturze 160—163°C (dane literaturowe 162,5—163,5).

Przykład II. 300 części wagowych otrzymanego według przykładu I koncentratu estru trójmetylowego kwasu trójmelitowego ogrzewano do wrzenia w ciągu 6 godzin z 1 500 częściami objętościowymi 30%-owego kwasu siarkowego z jednoczesnym oddestylowaniem odszczepionego metanolu. Po zakończonym oddestylowaniu mieszaniny metanolu z wodą pozostałość oziębiono do temperatury 20°C i otrzymano osad 206 części wagowych surowego kwasu trójmelitowego odsączono. Surowy kwas trójmelitowy przekrystalizowano dwukrotnie z wody i otrzymano wówczas 159 części wagowych czystego kwasu trójmelitowego o temperaturze topnienia 223—226°C (dane literaturowe: 221°C). Liczba kwasowa: 788. Liczba zmydlenia 790 (Obliczona 800).

Przykład III. 8 000 części wagowych pozostałości podestylacyjnej z frakcjonowanej destylacji surowych mieszanin estrów metylowych otrzymanych przy wytwarzaniu estru dwumetylowego kwasu tereftalowego według niemieckiego opisu patentowego 1 041 945 poddano destylacji w pracującej periodycznie aparaturze destylacyjnej w takich samych warunkach temperatury i ciśnienia jak w przykładzie I. Otrzymano 830 części wagowych frakcji zawierającej 52% estru kwasu trójmelitowego.

1 000 części wagowych frakcji destylatu wzbogaconej w ester trójmetylowy kwasu trójmelitowego oddestylowanej w temperaturze wrzenia 207 do 208°C i pod ciśnieniem 15 torów z przesączu po odsączeniu estru dwumetylowego kwasu tereftalowego i zawierającej według danych analizy chromatografii gazowej około 60% estru trójmetylowego kwasu trójmelitowego o liczbie kwasowej 17, liczbie zmydlenia 631, poddano zmydleniu ogrzewając i mieszając z 450 częściami wagowymi roztworu wodorotlenku sodu w 4750 częściach wagowych wody. Czas zmydlenia wynosił cztery godziny. Oddestylowało 750 części wagowych mieszaniny metanol-woda. W temperaturze 95°C dodano stopniowo 1847 części wagowych 50%-owego kwasu azotowego. Wytworzyła się biała dobrze mieszająca się zawiesina, którą ochłodzono do temperatury 60°C. Po odsączeniu w tej temperaturze otrzymano 70 części wagowych substancji stałej. Przesącz ochłodzono następnie do temperatury 15°C. Wykryształował tym kwas trójmelitowy, który po odsączeniu przemyto wodą i wysuszono. Wydajność suchego kwasu wynosiła 657,5 części wagowych. Liczba kwasowa 783 (obliczona 800). Kwas przeprowadzono w bezwodnik przez ogrzewanie w temperaturze 160—210°C pod ciśnieniem 15 torów.

Po obróbce przez destylację w temperaturze 250—253°C i pod ciśnieniem 17 torów otrzymano 453 części wagowe bezwodnika kwasu trójmelitowego.

Temperatura topnienia destylowanego bezwodni-

ka wynosiła 160°—163°C. Liczba zmydlenia 865 (obliczona 876).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania kwasu trójmelitowego lub jego bezwodnika, **znamienny tym**, że ciekłą pozostałość, otrzymaną po oddzieleniu tereftalanu dwumetylowego wytworzonego przez utlenianie powietrzem p-ksylenu nad estrem metylowym kwasu p-toluilowego, poddaje się destylacji próżniowej, korzystnie w temperaturze 190—230°C i pod ciśnieniem 10 torów, w celu otrzymania frakcji destylatu wzbogaconej w ester trójmetylowy kwasu trójmelitowego, a następnie tę frakcję wzbogaconą w wymieniony ester poddaje się zmydleniu kwasem lub zasadą, po czym po zakwaszeniu w przypadku zmydlenia zasadą z kwaśnego hydrolizatu wydziela kwas trójmelitowy, który ewentualnie przeprowadza się znanym sposobem w jego bezwodnik.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zmydlenie prowadzi się za pomocą wodnych roztworów kwasów nieorganicznych.

3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że prowadzi się zmydlenie alkaliczne, korzystnie za pomocą ługu potasowego lub sodowego, po czym otrzymany alkaliczny hydrolizat zakwasza się kwasem nieorganicznym, korzystnie azotowym, w temperaturze bliskiej temperaturze wrzenia roztworu reakcyjnego.

4. Sposób według zastrz. 1—3 **znamienny tym**, że trudno rozpuszczalne kwasy i składniki nie ulegające zmydleniu wytrąca się w postaci osadu z kwaśnego hydrolizatu w temperaturze niższej od temperatury wrzenia roztworu, korzystnie w temperaturze 60°C i usuwa je z roztworu przez odsączenie lub odwirowanie, a z przesączu po jego dalszym ochłodzeniu do temperatury pokojowej wykryształizuje czysty kwas trójmelitowy.

ERRATA

Łam 1, wiersz 14

jest: pseudokumenu tlenu

powinno być: pseudokumenu tlenem