

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

97498

Opis patentowy
przedrukowano ze względu
na zauważone błędy

MKP C07c 63/26

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

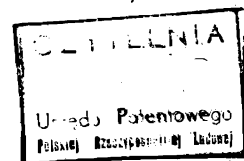
Zgłoszono: 06.01.74 (P. 167949)

Pierwszeństwo: 05.01.73 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 01.02.75

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1979

Int. Cl.²
C07C 63/26



Iwórcą wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Philips Petroleum Company, Bartlesville Oklahoma
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania kwasu tereftalowego w fazie półpłynnej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasu tereftalowego w fazie półpłynnej metodą ciąglą.

Wiadomo, że sole metali alkalicznych kwasu benzoowego można przekształcić w odpowiednie sole kwasu tereftalowego przez ogrzewanie ich w podwyższonej temperaturze. Wiadomo również, że ta przemiana jest reakcją zachodzącą w fazie stałej, to znaczy, że sól metalu alkalicznego w stanie stałym ogrzewa się dla wywołania przemiany zwanej dysproporcjonowaniem, a produkt również znajduje się w stanie stałym. Prowadzenie tej reakcji, zachodzącej w fazie stałej, na skalę przemysłową napotyka na poważne trudności. Do tych trudności należy złe przenoszenie ciepła w reaktorze oraz trudności związane z mieszaniem i transportem reagentów i produktu reakcji. W dodatku podczas reakcji w fazie stałej ciała stałe ulegają stapianiu w duże kęsy zwane tu dalej klinkierem, które niezmiernie utrudniają, jeżeli nie wręcz uniemożliwiają, wszelkie operacje, zatykają reaktor powodując przerwy w procesie i trudności w oddzieleniu i uzyskaniu produktu.

Wiadomo również, że produkt reakcji i dysproporcjonowania, na przykład tereftalen dwupotasowy, może być przekształcony w odpowiedni kwas karboksylowy na przykład kwas tereftalowy, przez poddanie produktu reakcji i dysproporcjonowania reakcji z artomatycznym kwasem karboksylowym, na przykład kwasem benzoowym. Reakcja ta

2

jest znana jako reakcja podwójnej wymiany. Przykładem może być opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 930 813.

Podczas reakcji podwójnej wymiany oprócz żądanego kwasu tereftalowego powstaje odpowiednia sól metalu alkalicznego kwasu benzoowego, który był poddawany reakcji dysproporcjonowania dla otrzymania produktu tej reakcji. Na przykład benzoosan potasu można w reakcji dysproporcjonowania przekształcić w tereftalan dwupotasowy, tereftalan dwupotasowy przeprowadza się w kwas tereftalowy w reakcji podwójnej wymiany z kwasem benzoowym, przy czym powstaje również benzoosan potasowy z którego w reakcji dysproporcjonowania otrzymać można dodatkowe ilości tereftalanu dwupotasowego. Dlatego istotną sprawą jest odzyskiwanie benzoosanu potasowego powstałego podczas reakcji podwójnej wymiany, w celu zawrócenia go do procesu i ponownego użycia w reakcji i dysproporcjonowania. Jednakże zastosowanie na skalę przemysłową procesu reakcja dysproporcjonowania — reakcja podwójnej wymiany, napotyka na poważne trudności. Do tych trudności należą problemy związane z odzyskiwaniem, transportem i ponownym użyciem w procesie regenerowanego benzoosanu.

W jednym ze znanych procesów produkt reakcji podwójnej wymiany przemiywa się wodą i sączy odbierając placek filtracyjny a przesącz poddaje się odparowaniu do sucha dla odzyskania soli kwa-

su benzoosowego metalu alkalicznego zawracanej do procesu w postaci stałej. Przykładem może być opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 905 709. Metoda ta nie rozwiązuje jednak głównego problemu odzyskiwania i transportu soli metalu alkalicznego w sposób prosty i dogodny, ponieważ operacje z ciałami stałymi są trudne do przeprowadzenia i kosztowne.

Znany jest również sposób odzyskiwania zużytego katalizatora reakcji dysproporcjonowania, jak to podano na przykład w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 930 813, przez rozpuszczenie produktu dysproporcjonowania w gorącym roztworze wodnym, takim jak gorący wodny roztwór metanolu i kwasu benzoosowego. Rozpuszczony zużyty katalizator poddaje się następnie reakcji z odpowiednim związkiem regenerującym katalizator. Ten sposób związany jest z wprowadzaniem nowej substancji chemicznej do układu, to jest rozpuszczalnika dla zużytego katalizatora a ponadto wymaga szeregu zmian stanu nie tylko katalizatora, lecz także innych składników produktu reakcji.

Kwas tereftalowy ma duże znaczenie przemysłowe jako surowiec do wyrobu włókien syntetycznych typu poliestrowego, dlatego prowadzi się intensywne prace mające na celu uzyskanie ekonomicznej i dogodnej metody produkcji dużych ilości względnie czystego kwasu tereftalowego.

Znany jest sposób wytwarzania kwasu tereftalowego na drodze przemiany soli metalu alkalicznego kwasu benzoosowego polegający na tym, że wspomniana sól metalu alkalicznego i stosowany jako katalizator reakcji dysproporcjonowania benzoosanu cynku, kadmu, rtęci, ołowiu, żelaza, manganu, magnezu lub chromu dysperguje się w ciekłym ośrodku dyspergującym tworząc pulpę, przy czym jako ośrodek dyspergujący stosuje się trójfenyle, tetrafenyle, pentaftenyle, dwunaftenyle, antracen, fenantren, piren, trójfenylen, chryzen, perylen lub pentacen, otrzymaną pulpę ogrzewa się, korzystnie w temperaturze 440—460°C i pod ciśnieniem 1—340 atn, w strefie dysproporcjonowania, prowadząc dysproporcjonowanie wspomnianej soli metalu alkalicznego w odpowiedni tereftalan, masę reakcyjną powstającą w reakcji dysproporcjonowania chłodzi się wodą, zwykle do temperatury 249—299°C i pod ciśnieniem 42—68 atn, w wyniku czego powstaje faza ośrodka dyspergującego i faza wodna zawierająca rozpuszczony w niej tereftalan i zawieszony w niej zużyty katalizator dysproporcjonowania, oddziela się od tych faz zużyty katalizator reakcji dysproporcjonowania i kontaktuje się powstałą fazą wodną, pozbawioną zużytego katalizatora z kwasem benzoosowym, przeprowadzając tereftalan metalu alkalicznego w kwas tereftalowy a kwas benzoosowy w benzoosan metalu alkalicznego i odzyskuje się wytrącony kwas tereftalowy z powstałej mieszaniny reakcyjnej, przy czym mieszanie fazy wodnej z kwasem benzoosowym i odzyskiwanie wytrąconego kwasu tereftalowego prowadzi się zwykle w temperaturze 79—135°C.

Sposób ten następcza jednak szereg opisanych poprzednio trudności związanych z regenerowa-

niem katalizatora w celu ponownego zastosowania go w procesie oraz zawracaniem do procesu powstałego benzoosanu metalu alkalicznego, wymagając operowania tymi substancjami w fazie stałej.

Sposób według wynalazku stanowi ulepszenie opisanego znanego sposobu wytwarzania kwasu tereftalowego i polega na tym, że zateżą się wodny ług macierzysty, pozostały po odzyskaniu wytrąconego kwasu tereftalowego, do otrzymanego koncentratu dodaje się ciekły ośrodek dyspergujący i odparowując z niego wodę tworzy się bezwodną pulpę ośrodka dyspergującego i benzoosanu metalu alkalicznego, którą zawraca się do strefy dysproporcjonowania, a zużyty katalizator reakcji dysproporcjonowania miesza się z ośrodkiem dyspergującym, do otrzymanej pulpy zużytego katalizatora i ośrodka dyspergującego dodaje się kwas benzoosowy i przeprowadza reakcję pomiędzy kwasem benzoosowym i zużytym katalizatorem w temperaturze 125—260°C, przy czym powstaje pulpa zregenerowanego katalizatora w ośrodku dyspergującym, którą zawraca się do strefy dysproporcjonowania.

Fazę ośrodka dyspergującego z etapu odzyskiwania zużytego katalizatora można dzielić na co najmniej dwie części, z których jedną stosuje się jako ośrodek dyspergujący w etapie wytwarzania pulpy zużytego katalizatora, a drugą jako ośrodek dyspergujący w etapie tworzenia pulpy ośrodka dyspergującego z benzoosanem metalu alkalicznego.

Zwykle pierwsza ze wspomnianych części stanowi tylko niewielką część fazy ośrodka dyspergującego, pochodzącego z etapu odzyskiwania zużytego katalizatora, natomiast druga z nich stanowi główną część tej fazy ośrodka dyspergującego.

Zużyty katalizator pochodzący z etapu oddzielenia zużytego katalizatora od fazy wodnej i kwas benzoosowy można dodawać do bezwodnej pulpy utworzonej z ośrodka dyspergującego i benzoosanu metalu alkalicznego, zawracanej do strefy dysproporcjonowania. Katalizator ten korzystnie stanowi benzoosan, a zużyty katalizator zawiera również tlenek cynku.

Podczas chłodzenia produktu reakcji dysproporcjonowania wodą katalizator dysproporcjonowania, którym jest sól metalu z kwasem benzoosowym ulega przemianie w węglany i tlenki metalu, głównie w tlenek. Wyklóconą z wodą pulpę stanowiącą produkt reakcji dysproporcjonowania wprowadza się następnie do separatora opisanego niżej, gdzie następuje oddzielenie otrzymanego tereftalanu. Następnie sporządza się pulpę złożoną wyłącznie z tlenku metalu i organicznego ośrodka dyspergującego i miesza się z kwasem benzoosowym dla zregenerowania katalizatora dysproporcjonowania.

Sposób według wynalazku, prowadzony w fazie półpłynnej jest bliżej wyjaśniony na rysunku, przedstawiającym schemat procesu dysproporcjonowania kwasu benzoosowego do kwasu tereftalowego. Jest rzeczą oczywistą, że benzoosany metali alkalicznych ulegają dysproporcjonowaniu w ten sam sposób.

Sposobem według wynalazku główna reakcja zachodzi w reaktorze I, gdzie stałe cząstki benzoosanu (KBz) zdyspergowane w rozcieńczalniku

trójfenylowym ulegają dysproporcjonowaniu do tereftalanu potasu (K₂TP) w obecności stałego benzoesanu cynku (Zn/Bz₂) jako katalizatora.

Jako produkt uboczny powstaje również benzen. Reaktor 1 może pracować okresowo lub w sposób ciągi. Reaktor utrzymuje się pod ciśnieniem, wprowadzając w sposób ciągi przewodem 2 dwutlenek węgla i wypuszczając go przez zawór redukcyjny (nie uwidoczony na rysunku) umieszczony na przewodzie 3. Większość powstającego ubocznie benzenu uchodzi wraz z dwutlenkiem węgla przewodem 3. Typowe warunki pracy reaktora do reakcji dysproporcjonowania przedstawiono w tablicy I.

Pulpę tereftalową benzoesanu potasu pompuje się ciągle do reaktora 1 przewodem 4 jak przedstawiono na rysunku. Trójfenylową pulpę Zn/Bz₂ wprowadza się również do reaktora 1 przewodem 5. Pulpę tereftalową zawierającą powstały tereftalan potasu odbiera się z reaktora przewodem 6. Otrzymany ftalan dwupotasowy jest w zasadzie izomerem para (żądany produkt) zawierającym małą ilość izomeru orto oraz ślady izomeru meta i kwasów trójzasadowych.

Tablica I

temperatura	440°C do 460°C
ciśnienie	55 atn
czas reakcji	0,3 do 1 godz.
konwersja	90%
selektywność	85%
Surowiec	Części wagowe
benzoesan potasu	29,5
ftalan dwupotasowy	3,9
benzoesan cynku	1,5
trójfenyl	40,1
Produkt	Części wagowe
benzoesan potasu	2,9
ftalan dwupotasowy	22,0
tlenek cynku	0,4
trójfenyl	40,0
benzen	7,4
węglan potasu	1,1
pozostałość	1,1

Strumień produktu składający się z pulpy ze stałych ftalanów dwupotasowych, katalizatora i terefenylu przechodzi do strefy chłodzenia 7, w której na każdą część pulpy dodaje się przewodem 31 jedną część wody w celu oddzielenia tereftalanu dwupotasowego od trójfenylu. Powstają w ten sposób dwie fazy: faza wodna zawierająca rozpuszczone ftalany i faza organiczna zawierająca trójfenyl i produkt uboczny — benzen. Pozostaje również faza stała składająca się głównie z katalizatora, który teraz po dodaniu wody występuje jako tlenek cynku. Warunki pracy w strefie chłodzenia podano w tablicy II.

Faza stała przechodzi w separatorze 8 do fazy wodnej. Fazę wodną kieruje się przewodem 33 do strefy rozdzielania 9, gdzie części stałe oddziela się przez filtrację lub wirowanie. Oddzielone części stałe ze strefy rozdzielania 9 przechodzą przewodem 35 do strefy 42 gdzie ulegają ponownemu dyspergowaniu w pewnej ilości trójfenylu doprowadzonego do strefy 42 przewodem 34 ze strefy 8, tworząc pulpę stałego tlenku cynku w trójfenylu. Wytworzoną pulpę tlenku cynku i trójfenylu wprowadza się przewodem 10 do strefy sporządzania katalizatora 11, do której doprowadza się przewodem 12 stopiony kwas benzoesowy dla przeprowadzenia tlenku cynku w benzoesan cynku.

Warunki pracy strefy sporządzania katalizatora 11 podano w tablicy III.

Chociaż, jak widać, pozostałość organiczna jest wprowadzana do operacji sporządzania katalizatora, korzystne jest usuwanie części tej pozostałości wraz z pewną ilością tlenku cynku przed tą operacją aby uniknąć nagromadzenia się jej przy zawracaniu do procesu. Jeżeli całą pozostałość wprowadza się do procesu sporządzania katalizatora, dobra rozpuszczalność benzoesanu cynku w trójfenylu w temperaturze 157°C pozwala na jej oddzielenie przez odsączenie po usunięciu benzenu i wody. Mieszaninę z katalizatorem wprowadza się przewodem 36 do suszarki 13, gdzie uwalnia się go od wody usuwając ją przewodem 38 i zawraca do procesu przewodem 5 do reaktora dysproporcjonowania 1.

Ewentualnie placek filtracyjny z separatora 9 wrzuca się bezpośrednio do zbiornika regeneracyjnego dla katalizatora umieszczonego między wyparką 14 a suszarką 15. Wodę z wyparki 14 usuwa się przewodem 30. W tej alternatywnej metodzie

Tablica II

temperatura		299°C do 249°C			
ciśnienie		68 do 42 atn			
czas przebywania		0,25 godz.			
Faza wodna	Części wagowe	Faza trójfenylowa	Części wagowe	Faza stała	Części wagowe
benzoesan potasu	2,9	trójfenyl	40,1	tlenek cynku	0,4
ftalany potasu	22,0	benzen	7,4	pozostałość	1,1
węglan potasu	1,1				
woda	76,0				

Tablica III

temperatura 157°C czas 0,5 godz.					
Surowiec	Części wagowe	Opary odlotowe	Części wagowe	Produkt	Części wagowe
tlenek cynku	0,4	woda	0,1	benzoesan cynku	1,5
pozostałość organiczna	1,1	benzen	0,1	pozostałość organiczna	1,1
trójfenyl	50,0			trójfenyl	50,0
benzen	1,1				
kwasy benzoesowe	1,2				

do zbiornika, w którym przeprowadza się regenerację katalizatora wprowadza się również trójfenylową pulpę utworzoną z cząstek stałego benzoesu potasu z wyparki 14. Następnie dodaje się stopiony kwas benzoesowy dla przeprowadzenia przemiany tlenku cynku w benzoesan cynku, jak to opisano dla procesu regeneracji w strefie regenerowania katalizatora 11. Otrzymaną pulpę stałego benzoesu cynku i stałego benzoesu potasu w trójfenylu suszy się w suszarce 15, z której wodę usuwa się przewodem 40, a pulpę zwraca do procesu przewodem 4 do reaktora dysproporcjonowania 1.

Przesącz wodny ze strefy rozdzielania 9 zawierający rozpuszczone tereftalany odbarwia się i klaruje przez podziałanie węglem drzewnym i następnie kieruje przewodem 16 do reaktora 17, w którym zachodzi reakcja podwójnej wymiany i do którego przewodami 41 i 18 wprowadza się stopiony kwas benzoesowy dla spowodowania wytrącenia kryształów surowego kwasu tereftalowego.

Warunki pracy reaktora 17 przedstawiono w tablicy IV.

Tablica IV

temperatura 135°C czas przebywania 0,5 godz.			
Surowiec	Części wagowe	Przesącz	Części wagowe
ftalan dwupotasowy	22,0	benzoesan potasu	29,5
benzoesan potasu	2,9	ftalan potasu	3,9
węgiel potasu	1,1	woda	106,0
woda	106,0	kwas benzoesowy	7,0
kwas benzoesowy	27,8		
Osad	Części wagowe		
kwas tereftalowy	12,4		
kwas benzoesowy	0,6		

15 Dodanie 30%-owego nadmiaru stopionego kwasu benzoesowego do gorącego wodnego roztworu powoduje wytrącenie kryształów surowego kwasu tereftalowego. Kryształy przeprowadza się przewodem 26 do strefy 19 i oddziela w tej strefie od 20 wodnego roztworu przez sączenie uzyskując produkt procesu. Otrzymane wydzielone kryształy przeprowadza się następnie przewodem 20 do strefy końcowego oczyszczania 21. Przewód 37 służy do odbieraniażądanego krystalicznego produktu. 25 Przewód 39 służy do usuwania czynnika przemysłowego ze strefy 21. Przesącz wodny ze strefy 19 zawierający znaczne ilości benzoesu potasu przechodzi przewodem 27 do wyparki 22 i ulega 30 następnie zatężeniu przez zwykłe odparowanie wody, którą usuwa się przewodem 28, aż do chwili gdy stężenie soli osiągnie około 35% wagowych. Powstały koncentrat wprowadza się następnie przewodem 29 do drugiej wyparki 14 z której wodę usuwa się przewodem 30. Do koncentratu dodaje 35 się w wyparce 14 przewodem 23 większość gorącego trójfenylu z separatora 8. Dla doprowadzenia odpowiedniej ilości ciepła do wyparki 14 trójfenyl można dodatkowo ogrzewać lub oziębiać w wymienniku ciepła 24. Dodawanie gorącego trójfenylu do wodnego roztworu benzoesu potasu spełnia 40 dwa cele: Po pierwsze gorący terfenyl powoduje wyparowanie praktycznie całej wody oraz wytrącenie benzoesu potasu, a po drugie, wytrącony benzoesan potasu tworzy od razu pulpę z trójfenylem, co ułatwia transport do reaktora dysproporcjonowania 1. Resztki wody pozostałe w 45 pulpie z trójfenylu usuwa się przez przepuszczenie pulpy przewodem 25 przez suszarkę 15 przed wprowadzeniem jej przewodem 4 do reaktora 1. Resztki wody, o ile są obecne, są usuwane przewodem 40.

Zanieczyszczone kryształy kwasu tereftalowego w separatorze 19 odmywa się od zanieczyszczeń przez kilkakrotne przemycanie wodą. Osiąga się 55 to przez sporządzanie pulpy kryształów w wodzie i następne odsączenie i przemycie wodą na filtrze. Placek filtracyjny ponownie przeprowadza się w pulpę z wodą i odsącza. Ciepła woda o temperaturze 79°C ułatwia usuwanie zanieczyszczeń.

60 Korzystna metoda oczyszczania kryształów polega na przepuszczeniu ich w postaci opadającego złoża przez płuczkę pionową w przeciwnym kierunku do strumienia wody przepływającego od dołu ku 65 górze.

Organiczny ośrodek dyspergujący stosowany w sposobie według wynalazku powinien spełniać następujące warunki: nie ulegać rozkładowi w warunkach procesu, być obojętny w stosunku do reagentów i być ciekły w temperaturze dysproporcjonowania. Jako takie organiczne ośrodki dyspergujące stosuje się węglowodory aromatyczne zawierające trzy lub więcej oddzielnych pierścieni aromatycznych, węglowodory aromatyczne wielopierścieniowe o dwóch lub więcej pierścieniach skondensowanych i ich mieszaniny. Przykładem takich organicznych ośrodków dyspergujących są trójfenyle, tetrafenyle, pentaftenyle i wyższe polifenyle, dwunafteny, naftalen, antracen, fenantren, piren, trójfenylen, chryzen, porylene, pentacen i ich mieszaniny.

Zwykle stosuje się substancje, które są ciekłe w warunkach reakcji dysproporcjonowania, korzystnie jednak stosuje się ośrodki organiczne ciekłe w temperaturze pokojowej. Dla obniżenia temperatury topnienia ośrodka można stosować mieszaniny dwu lub więcej związków. Ośrodek dyspergujący powinien również odznaczać się dość wysoką temperaturą wrzenia, na przykład powyżej 250°C, aby ułatwić utrzymanie niezbyt wysokiego ciśnienia podczas reakcji.

Ilość organicznego ośrodka dyspergującego w pulpie wynosi 25—80 procent wagowych, korzystnie 60—75 procent wagowych całkowitego ciężaru pulpy.

Pulpę sporządza się mieszając organiczny ośrodek dyspergujący z solą metalu alkalicznego aromatycznego kwasu karboksylowego poddawanego dysproporcjonowaniu. W celu sporządzenia pulpy stosuje się dowolną znaną metodę mieszania ciała stałego z cieczą. Na przykład przy użyciu reaktora o działaniu okresowym umieszcza się w reaktorze ośrodek dyspergujący w stanie ciekłym, następnie podczas mieszania cieczy sól poddawaną dysproporcjonowaniu, taką jak benzoesan potasu, oraz odpowiedni katalizator dysproporcjonowania, taki jak benzoesan cynku, korzystnie oba składniki w postaci dokładnie rozdrobnionej. Przy użyciu reaktora o działaniu ciągłym składniki stale odmierza się do oddzielnego zbiornika zaopatrzonego w mieszadło i zawierającego ciekły ośrodek dyspergujący, gdzie sporządza się pulpę wprowadzaną następnie do reaktora. Po wymieszaniu proces prowadzi się dobrze znanym sposobem dysproporcjonowania, to znaczy pulpę soli metalu alkalicznego aromatycznego kwasu karboksylowego oraz odpowiedni katalizator dysproporcjonowania ogrzewa się w atmosferze bezwodnej, pozabawionej tlenu obojętnego dla spowodowania konwersji soli metalu alkalicznego do żądanego kwasu tereftalowego.

Ilość stosowanego katalizatora zawiera się w szerokich granicach 0,1—100 gramów katalizatora na mol użytego aromatycznego karboksylanu, korzystnie stosuje się 1—50 gramów na mol. Stosuje się katalizator szczególnie dokładnie rozprowadzony w mieszaninie reakcyjnej, otrzymany w drodze przemiany na suchy proszek roztworu wodnego soli stanowiącej surowiec do procesu i zawierającego rozpuszczone lub zawieszony w nim katalizator przez suszenie rozpyłowe lub inną znaną metodą. Wymienione wyżej katalizatory stosuje się również na nośniku takim jak ziemia okrzemkowa. Katalizatory stosuje się bądź jako takie bądź też osadzone na nośnikach, odzyskuje się je z nierozpuszczalnych pozostałości i w wielu przypadkach zwraca do procesu bez dalszego oczyszczania.

Konwersja metalu alkalicznego w nieobecności tlenu lub wody przebiega praktycznie całkowicie.

Sposobem według wynalazku proces prowadzi się nie tylko w obecności dwutlenku węgla, lecz także w atmosferze innego gazu, takiego jak na przykład: azot, metan, argon, neon, butan, etan, hal i podobnych. Kiedy stosuje się dwutlenek węgla, wykorzystuje się atmosferę zawierającą dodatkowo co najmniej 50% molowych dwutlenku węgla. Jednak ani obecność dwutlenku węgla ani też innych gazów nie jest niezbędna dla otrzymania wysokiego stopnia konwersji wyjściowej reagentów. Ponadto w sposobie według wynalazku do prowadzenia procesu stosuje się również mieszaninę tlenu i dwutlenku węgla.

Sposobem według wynalazku proces prowadzi się pod ciśnieniem w zakresie 1—340 lub więcej atmosfer nadciśnienia lecz korzystnie stosuje się niższe ciśnienie w zakresie od 1 do 69 atm nadciśnienia.

W celu uzyskania odpowiedniego stopnia konwersji stosuje się odpowiedni czas reakcji. Ogólnie czas reakcji wynosi od 1 sek. do około 48 godzin, korzystnie od 5 sekund do 2 godzin.

W razie potrzeby reakcję dysproporcjonowania zapoczątkowuje się przez dodanie do mieszaniny reakcyjnej jako promotora soli metali alkalicznych, korzystnie soli potasowych pochodnych kwasu cyjanowego lub jego polimerów. Odpowiednimi polimerami lub pochodnymi kwasu cyjanowego są na przykład kwas cyjanurowy, cyjanamid lub dwucyjanamid. Pochodne kwasu cyjanowego korzystnie stosuje się w postaci soli potasowych, o ile tworzą one sole z metalami alkalicznymi.

W jednej z korzystnych postaci sposobu według wynalazku stosuje się cyjanian potasu. Ilość kwasu benzoesowego używanego do regeneracji katalizatora określa się stechiometrycznie. Stosunek molowy aromatycznego kwasu karboksylowego do tlenu metalu w operacji regeneracji wynosi 1,9—2,1, korzystnie 1,95—2,0.

Regenerację tlenu metalu do jego soli z aromatycznym kwasem karboksylowym przez podziałanie stopionym kwasem karboksylowym w obecności organicznego ośrodka dyspergującego prowadzi się w temperaturze 125°—260°C, korzystnie 145°—225°C. Czas kontaktu między użytym katalizatorem i kwasem wystarcza do wytworzenia w strefie reakcji regeneracji drugiej pulpy złożonej z soli metalu z aromatycznym kwasem karboksylowym i organicznego ośrodka dyspergującego. Czas ten wynosi na ogół 0,01—10 godzin, korzystnie 0,1—2,0 godzin.

Ilość organicznego ośrodka dyspergującego w pulpie tlenu metalu w strefie regeneracji wynosi 10—99,9% wagowych względem całego ciężaru pulpy, korzystnie 40—99,5%.

Przed regeneracją użytego katalizatora zdyspergowanego w ośrodku organicznym stężenie orga-

nicznego ośrodka doprowadza się do wyżej wymienionego poziomu, stosując w operacji rozdzielania takie metody rozdzielania jak osadzanie, oddzielanie w cyklonie, filtrowanie, wirowanie i podobne. Tak na przykład zawieszinę cząstek tlenku metalu w organicznym ośrodku dyspergującym otrzymaną w opisanej poprzednio operacji i chłodzenia wodą wprowadza się do cyklonu, w którym usuwa się na przykład do 80% organicznego ośrodka jako odciek, zwracany bezpośrednio do procesu do reaktora dysproporcjonowania lub do innej operacji w procesie. Odciek z dna cyklonu zawiera cząsteczki tlenku metalu o dużym stężeniu w organicznym ośrodku dyspergującym i jest wprowadzany do operacji regeneracji katalizatora, gdzie tlenek metalu przeprowadza się w odpowiednią sól kwasu benzoowego. Stąd większość organicznego ośrodka dyspergującego nie przechodzi przez operację regeneracji katalizatora.

Tak więc, w sposobie według wynalazku reakcję dysproporcjonowania prowadzi się w środowisku płynnym, stosuje w całym procesie dyspersję stałych reagentów w płynnym środowisku. Katalizator reakcji dysproporcjonowania wprowadza się do reaktora odzyskuje z reaktora, regeneruje i zwraca

do obiegu w stanie stałym, jednak w postaci dyspersji, co umożliwia przeprowadzenie go przez wszystkie etapy procesu tak, jak gdyby był cieczą. Taki sposób operowania stosowanymi reagentami i katalizatorem znacznie ułatwia prowadzenie procesu, eliminując trudności związane z przenoszeniem stałych reagentów i tym samym obniża koszty procesu ze względu na duży wzrost szybkości przenoszenia ciepła i masy w tych etapach procesu, w których reakcje przebiegają w fazie stałej.

Przykład. Bilans materiałowy dla opisanego poprzednio układu, przedstawionego na rysunku podaje typowe przepływy składników w poszczególnych strumieniach oznaczonych numerami takimi jak na rysunku. Warunki prowadzenia poszczególnych operacji są takie same jak opisane poprzednio.

Powyższe dane przedstawiają typowe przepływy składników w układzie w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku. Ponadto dane te ilustrują efektywność sposobu wytwarzania kwasu tereftalowego z kwasu benzoowego z odzyskiwaniem i zwracaniem do procesu soli potasowej oraz katalizatora cynkowego, prowadzonego cały czas w fazie półpłynnej.

Tablica V

Składnik		Strumień nr (przepływ w kg/godz.)					
		41	18	16	26		
(1)	Kwas benzoowy	31200	29500	1815	2270		
(2)	Benzoosan potasu	—	—	3900	44000		
(3)	Kwas tereftalowy	—	—	—	19450		
(4)	Benzen	—	—	—	—		
(5)	Tereftalan dwupotasowy	—	—	34200	4990		
(6)	Woda	—	—	88400	88400		
(7)	Dwutlenek węgla	—	—	—	—		
(8)	Trójfenyl	—	—	—	—		
(9)	Benzoosan cynku	—	—	—	—		
(10)	Tlenek cynku	—	—	—	—		
		20	27	39	37	28	29
(1)		453	1815	408	45	—	1815
(2)		906	43100	560	45	—	43100
(3)		19450	—	—	19450	—	—
(4)		—	—	—	—	—	—
(5)		—	4990	—	—	—	4990
(6)		11350	77000	10900	453	31890	45300
(7)		—	—	—	—	—	—
(8)		—	—	—	—	—	—
(9)		—	—	—	—	—	—
(10)		—	—	—	—	—	—

c.d. tablicy V

Strumień nr przepływ w kg/godz.	30	23	25	40	4	2	
(1)	—	—	1815	—	1815	—	
(2)	—	—	43100	—	43100	—	
(3)	—	—	—	—	—	—	
(4)	—	—	4990	—	4990	—	
(5)	49900	9060	4530	4530	—	—	
(6)	—	—	—	—	—	453	
(7)	—	45300	45300	—	45300	—	
(8)	—	—	—	—	—	—	
(9)	—	—	—	—	—	—	
(10)	—	—	—	—	—	—	
Strumień nr przepływ w kg/godz.	5	3	6	31	32	33	
(1)	—	—	1815	—	1815	1815	
(2)	—	—	3900	—	3900	3900	
(3)	—	—	—	—	—	—	
(4)	—	9550	—	—	—	—	
(5)	—	—	34200	—	34200	34200	
(6)	—	—	—	101000	101000	90600	
(7)	—	453	—	—	—	—	
(8)	7940	—	53400	—	53400	—	
(9)	2000	—	—	—	—	—	
(10)	—	—	548	—	548	548	
Strumień nr przepływ w kg/godz.	34	35	10	12	36	38	5
(1)	—	—	—	1635	—	—	—
(2)	—	—	—	—	—	—	—
(3)	—	—	—	—	—	—	—
(4)	—	—	—	—	—	—	—
(5)	—	—	—	—	—	—	—
(6)	1360	2270	3630	—	3630	3630	—
(7)	—	—	—	—	—	—	—
(8)	7940	—	7940	—	7940	—	7940
(9)	—	—	—	—	2170	—	2170
(10)	—	537	537	—	—	—	—

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kwasu tereftalowego w fazie półpłynnej z soli metali alkalicznych kwasu benzooesowego, polegający na tym, że wspomniana sól metalu alkalicznego i stosowany jako katalizator reakcji dysproporcjonowania benzoosan cynku, kadmu, rtęci, ołowiu, żelaza, manganu, magnezu, wapnia lub chromu dysperguje się w ciekłym ośrodku dyspergującym tworząc pulpę, przy czym jako ośrodek dyspergujący stosuje się trójfenyle, tetrafenyle, pentaftenyle, dwunaftyle, antracen, fenantren, piren, trójfenylen, chryzen, perylen i/lub pentacen, otrzymaną pulpę ogrzewa się, korzystnie w temperaturze 440—460°C i pod ciśnieniem 1—340 atn. w strefie dysproporcjonowania, prowadząc dysproporcjonowanie wspomnianej soli metalu al-

kalicznego w odpowiedni tereftalan, masę reakcyjną powstającą w reakcji dysproporcjonowania chłodzi się wodą w temperaturze 249—299°C i pod ciśnieniem 42—68 atn. w wyniku czego powstaje faza ośrodka dyspergującego i faza wodna zawierająca rozpuszczony w niej tereftalan i zawieszony w niej zużyty katalizator dysproporcjonowania, oddziela się od tych faz zużyty katalizator reakcji dysproporcjonowania i kontaktuje się powstałą fazę wodną, pozbawioną zużytego katalizatora, z kwasem benzooesowym, przeprowadzając tereftalan metalu alkalicznego w kwas tereftalowy a kwas benzooesowy w benzoosan metalu alkalicznego, i odzyskuje się wytrącony kwas tereftalowy z powstałej mieszaniny reakcyjnej, przy czym mieszanie fazy wodnej z kwasem benzooesowym i odzyskiwanie wytrąconego kwasu tereftalowego prowadzi się w temperaturze 79—135°C, znamienny tym, że za-

tężą się wodny ług macierzysty pozostały po odzyskaniu wytrąconego kwasu tereftalowego, do powstałego koncentratu dodaje się ciekły ośrodek dyspergujący i przez odparowanie wody tworzy się bezwodną pulę ośrodka dyspergującego i benzoesanu metalu alkalicznego, którą zawraca się do strefy dysproporcjonowania, a zużyty katalizator reakcji dysproporcjonowania miesza się z ośrodkiem dyspergującym, do utworzonej w ten sposób pulpy dodaje się kwas benzoesowy i przeprowadza reakcję pomiędzy kwasem benzoesowym i zużytym katalizatorem, w temperaturze 125—260°C, przy czym powstaje pulpa zregenerowanego katalizatora w ośrodku dyspergującym, którą zawraca się do strefy dysproporcjonowania.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że fazę ośrodka dyspergującego z etapu odzyskiwania

zużytego katalizatora dzieli się na co najmniej dwie części, z których pierwszą stosuje się jako ośrodek dyspergujący w etapie wytwarzania pulpy zużytego katalizatora, a drugą jako ośrodek dyspergujący w etapie tworzenia pulpy ośrodka dyspergującego z benzoesanem metalu alkalicznego.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że fazę ośrodka dyspergującego z etapu odzyskiwania zużytego katalizatora dzieli się tak, aby pierwsze z oddzielonych części tej fazy stanowiła tylko niewielką część ośrodka dyspergującego, natomiast druga z nich stanowiła główną część ośrodka dyspergującego.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zużyty katalizator z etapu odzyskiwania zużytego katalizatora i kwas benzoesowy dodaje się do bezwodnej pulpy utworzonej z ośrodka dyspergującego i benzoesanu metalu alkalicznego.