

СИНТЕЗ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Абдрашитов Я.М.¹, Саиткулов А.Р.²

¹Абдрашитов Ягафар Мухарямович – доктор технических наук, профессор;

²Саиткулов Артур Радикович – магистрант,
кафедра химии и химической технологии,
Бакирский государственный университет, филиал,
г. Стерлитамак

Аннотация: из всех фталевых кислот важнейшее промышленное значение имеет терефталевая кислота (ТФК). Около 70% мирового объема производства очищенной ТФК (оТФК) приходится на производство полиэфирных волокон; 25% - на производство полиэтилентерефталата (ПЭТ) для текстильных полиэфирных волокон, упаковочных материалов, в том числе для пищевой промышленности, радиодеталей, химического оборудования и др. Остальные 5% ТФК используются в производстве плёнки и технологических смол.

Ключевые слова: терефталевая кислота, тфк, окисление, реакции жидкофазного окисления, получение терефталевой кислоты.

Только в 2013 - 2014 гг. были запущены более 10 предприятий по производству ТФК в Юго-Восточной Азии, из которых крупнейшими являются Yisheng Dahua (3 млн т в год), Hengli Petrochemical (4,4 млн. т в год), Zhejiang Yuandong (1,5 млн. т в год). Технологическими лидерами на текущий момент являются BP и Du Pont. Собственные технологии разработали также Inca (ныне в составе Dow Chemical), компании Mitsubishi, Eastman Chemical, Mitsui и Samsung. Акционерное общество «ПОЛИЭФ» — российское предприятие, производитель терефталевой кислоты и полиэтилентерефталата. Входит в состав Сибура (Дирекция пластиков, эластомеров, органического синтеза). Является единственным (на 2016 г.) производителем терефталевой кислоты в Российской Федерации. ООО «Сафпэт» планирует построить в Нижнекамске импортзамещающее предприятие по выпуску терефталевой кислоты (ТФК) мощностью 210 тыс. тонн в год, полиэтилентерефталатов (ПЭТФ) - мощностью 250 тыс. тонн в год.

Одним из самых удобных способов синтеза терефталевой кислоты (ТФК) является окисление п-замещённых диалкилбензолов, в том числе п-ксилола. Окислителями могут выступать такие неорганические реагенты, как перманганат калия $KMnO_4$, дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ и азотная кислота HNO_3 [1].

Удобство данного метода заключается в том, что в карбоксильные группы -COOH окисляются любые алкильные заместители ароматического ядра: так, при действии этих сильных окислителей в ТФК по аналогичной схеме окисляется п-цимол. При этом бензольное кольцо окислению не подвергается.

Однако этот способ окисления диалкилбензолов имеет ряд весьма существенных недостатков: применяемые окислители довольно дороги, токсичны (особенно дихромат калия, содержащий шестивалентный хром, проявляющий канцерогенные свойства) и агрессивны (азотная кислота). К тому же азотная кислота кроме окисления метильных групп способна нитровать бензольное кольцо с образованием побочных продуктов. В связи с этим такой способ синтеза фталевых кислот и их производных в настоящее время сохранил значение только в научно-исследовательских лабораториях.

Вследствие низкой технологичности процесса окисления п-ксилола сильными неорганическими окислителями, в химической промышленности начали разрабатываться более эффективные способы получения ТФК. Тогда же обнаружилось вредное влияние примесей в ТФК на качество получаемых из неё полимерных продуктов. Важной целью разрабатываемых технологических процессов стало снижение содержания в ТФК таких примесей как п-карбоксибензальдегид (4-карбоксибензальдегид, 4-КБА), п-толуиловой кислоты (п-ТК) и окрашенных примесей. Решение этой важной задачи осталось актуальным и в настоящее время.

Из п-диалкилбензолов лучшим сырьем для синтеза терефталевой кислоты является п-ксилол, так как более доступен, а также при жидкофазном окислении п-ксилола кислородом воздуха образуется преимущественно п-толуиловая кислота, для которой дальнейшее окисление требует менее жестких условий, чем для окисления промежуточных продуктов, образуемых другими п-диалкилбензолами.

Чистая терефталевая кислота (ЧТФК) получается в результате окисления п-ксилола в среде уксусной кислоты в присутствии соединений кобальта и марганца в качестве катализаторов и соединений брома в качестве промоторов. Очистка ТФК от примесей осуществляется каталитическим гидрированием.

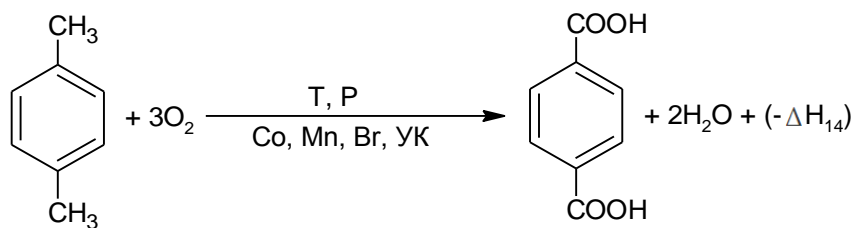


Рис. 1. Брутто-реакция синтеза ТФК

Процесс окисления сопровождается выделением тепла в количестве 326 ккал/г. моль. Окисление осуществляется в реакторе барботажного типа со встроенной колонной ректификации в верхней части аппарата при следующих условиях:

- расход п-ксилола – 16557,8 кг/ч;
- расход воздуха – 61888,3 м³/ч;
- давление – 0,9 – 1,1 МПа;
- температура – 185 - 195°С;
- соотношение уксусная кислота: п-ксилол - 5÷6 : 1 масс/масс;
- содержание кислорода в отходящем газе – 3 – 3,5% об.;
- соотношение Со : Мп в каталитической системе – 2 : 1 масс/масс;
- содержание Вг – (1,0 – 1,2) × 10⁻⁵ г/атом/ч растворителя;
- уровень оксидата – 85-90%.

Образующаяся в процессе вода за счет тепла реакции отгоняется из оксидата и выводится из верха колонной части реактора.

Выход ТФК составляет ~ 97% моль. от теории [2].

Список литературы

1. Хатмуллина Д.Д. Значение и получение терефталевой кислоты // Технические науки: традиции и инновации: материалы II Междунар. науч. конф. (г. Челябинск, октябрь 2013 г.). Челябинск: Два комсомольца, 2013. С. 86-88.
2. Абдрашитов Я.М., Сабиров Р.Г., Мазитов М.Ф., Назимок В.Ф. Оптимальные условия синтеза терефталевой кислоты. АО «ПОЛИЭФ», АО НИПИМ, 2004. 69 с.