

ŁUKASZ HAMRYSZAK*, ALEKSANDRA JANUSZ-CYGAN, ANNA PAWLACZYK-KUREK, JOLANTA JASCHIK, ELŻBIETA SOŁTYS, ARTUR WOJDYŁA, MAREK TAŃCZYK

ZASTOSOWANIE FOTOKATALIZY W SYNTEZIE KWASU TEREFTALOWEGO Z *P*-KSYLENU

Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

*lukasz.hamryszak@iich.gliwice.pl

W pracy przedstawiono podsumowanie postępów badań dotyczących produkcji kwasu tereftalowego z *p*-ksylenu z wykorzystaniem fotokatalizatorów homogenicznych i heterogenicznych. Omówiono warunki prowadzenia procesu i stosowane fotokatalizatory.

Słowa kluczowe: fotokataliza, produkcja kwasu tereftalowego, fotokatalityczne utlenianie

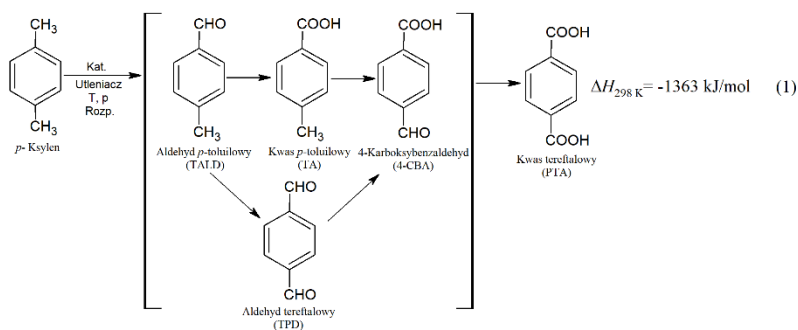
1. WPROWADZENIE

Od wielu lat stale wzrasta zainteresowanie kwestiami związanymi z ochroną środowiska. Coraz większą uwagę zwraca się na przyjazne dla klimatu, niskoemisyjne technologie produkcji. Niewiele z nich zostało wdrożonych na skalę wielkoprzemysłową. Istotną rolę w przemyśle chemicznym odgrywa proces utleniania wiązania $C(sp^3)-H$ [1]. W standardowym, termokatalitycznym podejściu do rozszczepienia tego wiązania wymagane jest stosowanie wysokiej temperatury ($T > 573\text{ K}$) i ciśnienia ($p > 0,5\text{ MPa}$) [1,2]. Skutkuje to dużym zużyciem energii oraz

koniecznością spełniania określonych wymogów bezpieczeństwa aparatury, uwzględniających m.in. egzotermiczność procesu oraz wysokość temperatury zapłonu i samozapłonu [3].

p-Ksylen jest węglowodorem aromatycznym zawierającym dwie grupy metylowe ($-\text{CH}_3$, z wiązaniami $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--H}$), przyłączone do pierścienia aromatycznego w położeniu para (1,4). Związek ten ma szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym do produkcji chemikaliów, w tym kwasu tereftalowego (PTA – Para-Phthalic Acid), poprzez utlenianie wiązań $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--H}$.

Kwas tereftalowy jest ważnym surowcem do syntezy poliestrów (w tym PET – politereftalanu etylenu), plastyfikatorów i włókien kewlarowych [2,4–6]. W latach 2018-2023 światowa produkcja PTA wzrosła z 84 do 107 mln t [7]. W 2021 roku wartość rynku oczyszczonego kwasu tereftalowego przekroczyła 50 mld dolarów. Szacuje się, że do 2029 roku osiągnie ona poziom 70–78 mld dolarów [6]. Stanowiłoby to roczną stopę wzrostu wynoszącą od 4,6 do 5,6% [8]. Według danych za 2023 rok, 85% kwasu tereftalowego wytwarzają kraje azjatyckie [9].



Rys. 1. Schemat ogólny utleniania *p*-ksylenu do kwasu tereftalowego

Fig. 1. General scheme of oxidation of *p*-xylene to terephthalic acid

W warunkach przemysłowych kwas tereftalowy produkuje się poprzez bezpośrednie utlenianie *p*-ksylenu powietrzem, w zakresie temperatur 448–498 K i ciśnień 1,5–3,0 MPa, w obecności wieloskładnikowego katalizatora

homogenicznego w postaci soli octanów metali (kobaltu, manganu) i związków bromu (kwasu bromowodorowego, bromku sodu lub tetrabromoetanu) w środowisku kwasu octowego (proces AMOCO) [10–12]. Proces ten jest wieloetapowy (rys. 1), przebiegający zgodnie z mechanizmem rodnikowym [13]. Reakcja ta jest silnie egzotermiczna. Rolą katalizatora kobaltowego jest zapoczątkowanie mechanizmu rodnikowego poprzez oderwanie rodnika wodorowego od jednej z grup metylowych w *p*-ksylenie. Związki bromu, wspomagane działaniem kwasu octowego, generują wolne rodniki $\cdot\text{Br}$, które inicjują rozpad drugiej grupy metylowej w *p*-ksylenie. Następnie wolne rodniki metylowe w *p*-ksylenie ulegają utlenieniu do aldehydu tereftalowego (TPD) (rys. 1). Katalizator manganowy wspomaga utlenienie TPD (produktu pośredniego) do produktu końcowego – kwasu tereftalowego [12]. W procesie AMOCO osiągana jest 95% selektywność w kierunku tworzenia kwasu tereftalowego przy 98% stopniu przemiany *p*-ksylenu po 12 h. Spośród wielu produktów ubocznych najbardziej niepożądanym jest 4-karboksybenzaldehyd (4-CBA), którego zawartość powyżej 25 ppm może zaburzać polimeryzację PTA z glikolem etylenowym do PET. Jego usunięcia dokonuje się poprzez rozpuszczenie mieszaniny poreakcyjnej zawierającej surowy PTA w gorącej wodzie i redukcji wodorem ($p > 7$ MPa, $T = 543\text{--}563$ K) w obecności katalizatora palladowego (0,5% wag. Pd/C) do kwasu *p*-toluilowego [14,15]. Proces AMOCO wymaga wysokiego zużycia energii (wysoka temperatura i ciśnienie) i generuje toksyczne dla środowiska naturalnego zanieczyszczenia (m.in. CO_2 , CH_3Br) [16]. Oszacowano, że produkcji 1 kg PTA towarzyszy utrata 0,05–0,07 kg kwasu octowego (rozpuszczalnika), który ulega częściowo spaleniowi w wysokiej temperaturze procesu tworząc ok. 0,1 tonę CO_2 na 1 tonę PTA oraz ok. 0,000032 tony CH_3Br na 1 tonę PTA, niszczącego warstwę ozonową [17]. Wymaga to uzupełnienia około 6 mln ton/rok świeżego kwasu octowego, co znacznie zwiększa koszty produkcji. Stwierdzono, że podczas oczyszczania surowego PTA w celu usunięcia 4-CBA wytwarza się 3–10 ton ścieków na tonę czystego PTA. Dezaktywacji ulega też 1000 ton/rok drogiego katalizatora Pd/C [16,18]. W celu uniknięcia korozji aparatury, wywołanej

przez kwas octowy i związki bromu oraz wysoką temperaturę, wymagane jest prowadzenie procesu w reaktorach wykonanych ze stopu tytanu [4]. W Polsce od 2011 roku kwas tereftalowy jest produkowany bezpośrednio z *p*-ksylenu metodą AMOCO przez ORLEN S.A. w Płocku w instalacji o jednostkowej zdolności produkcyjnej 600 tys. ton PTA/rok [19].

W ostatnich latach prowadzone są intensywne prace nad opracowaniem bezpośredniej produkcji kwasu tereftalowego z *p*-ksylenu z udziałem m.in. bakterii *E. coli* [20] oraz biomasy z udziałem i bez udziału enzymów [21,22]. Jednakże aby procesy te mogły konkurować z technologią AMOCO, wymagają przeskalowania oraz zwiększenia stopnia przemiany *p*-ksylenu, wydajności i selektywności w kierunku tworzenia PTA. Istotna jest także poprawa opłacalności procesów oczyszczania mieszaniny poreakcyjnej.

Wciąż prowadzone są badania nad udoskonaleniem istniejącego procesu AMOCO poprzez modyfikację katalizatorów i warunków syntezy kwasu tereftalowego z *p*-ksylenu. Badane są katalizatory homogeniczne w postaci octanów: kobaltu (II) i manganu (II) w obecności N-hydroksyftalimidu (NHPI) [23]; czterowodnego octanu kobaltu lub sześciowodnego chlorku kobaltu (z KBr i bez niego) [6]; bromków: kobaltu (II), manganu (II), miedzi (II), niklu (II), miedziowo-kobaltowo-amonowych i miedziowo-kobaltowych [24], a także w postaci kompleksów skorpionowych żelaza (II) [25]. Spośród katalizatorów heterogenicznych badano m.in. zeolity domieszkowane Cu/Mn-Na [26], kapsułkowane w zeolicie kompleksy Co/Mn [27], stopu Au-Pd [28], CeO₂ [13], Pd/Sb/Mo-TiO₂ [29], Mn-Co/MCM-41 [30] oraz szkielety metalo-organiczne modyfikowane kobaltem i benzenotrikarboksylanem (MOF Co-BTC) [31]. Badania nad utlenianiem kwasu tereftalowego z *p*-ksylenu z udziałem katalizatorów homogenicznych i heterogenicznych prowadzono przede wszystkim w reaktorze półokresowym w zakresie temperatur 303–383 K, ciśnień 0,1–3,3 MPa w obecności kwasu octowego jako rozpuszczalnika. Podejmowano również próby prowadzenia syntezy w obecności wody jako rozpuszczalnika w warunkach standardowych [13], podkrytycznych dla zakresu temperatury 373–647 K [24] i nadkrytycznych dla $T > 647$ K [23], a także z udziałem

nadkrytycznego CO₂ dla $T = 423\text{--}538\text{ K}$ [32] oraz w acetonitrylu [31]. Wprowadzany tlen [13,23,24,27,28,30,31], powietrze [26,29], ozon [6] oraz H₂O₂ [24,25] do procesu pełniły w środowisku reakcyjnym funkcję utleniacza. Reasumując, stwierdzono, że utlenianie *p*-ksylenu do kwasu tereftalowego z udziałem katalizatorów homogenicznych i heterogenicznych osiąga wydajność PTA (W_{PTA}) w zakresie 0,80–98%, przy dochodzącej do 100% selektywności w kierunku jego tworzenia (S_{PTA}), dla około 100% stopnia przemiany *p*-ksylenu ($\alpha_{p\text{-ksylen}}$). Spośród badanych katalizatorów nieznacznie wyższą aktywność w porównaniu do komercyjnego katalizatora homogenicznego procesu AMOCO osiągnął kapsułkowany w zeolicie kompleks Co/Mn [27]. Niemniej jednak jego wysokiej aktywności towarzyszyła zbliżona temperatura (473 K) oraz znacznie wyższe ciśnienie (6 MPa) niż w procesie AMOCO, co wpływa niekorzystnie na opłacalność procesu. Synteza PTA z *p*-ksylenu z udziałem katalizatorów heterogenicznych w większości badań nie wymagała obecności silnie korozyjnych bromków [13,27,29–31], zmniejszając potencjalne koszty związane z budową aparatury ze stopu tytanu.

2. FOTOKATALITYCZNA SYNTEZA KWASU TEREFTALOWEGO Z P-KSYLENU

Skuteczną i przyjazną środowisku naturalnemu drogą przekształcenia *p*-ksylenu do kwasu tereftalowego wydaje się fotokataliza. W procesie tym przekształca się energię słoneczną w energię chemiczną, tym samym minimalizując zużycie paliw kopalnych do generowania ciepła potrzebnego do procesu chemicznego. Procesy fotokatalityczne umożliwiają zachodzenie reakcji chemicznych w łagodnych warunkach (temperatura otoczenia i ciśnienie atmosferyczne), niekorzystnych z punktu widzenia termodynamiki ($\Delta G > 0$) [33] oraz wyeliminowania bądź znaczącego ograniczenia emisji uciążliwych odpadów z procesu [4].

Spośród dostępnych danych literaturowych dotyczących fotokatalitycznej przemiany *p*-ksylenu do kwasu tereftalowego znaleziono zaledwie 6 pozycji

literaturowych, opublikowanych w ciągu ostatnich 5 lat [1,4,5,34–36]. W pracach tych przedstawiono wyniki badań aktywności z udziałem ozonu (pełniącego podwójną rolę: fotokatalizatora i utleniacza) [4,34], tetra-N-butyloamonianu dekawolframu (TBADT) [5], pochodnych antrachinonu [35], złącz molekularnych ceru z ligandami perylenodiimidowymi, sprzężonymi z ligandami kwasu benzoowego (CeBTDD-B), kwasu naftalenowego (CeBTDD-N) lub kwasu 9-antracenokarboksylowego (CeBTDD-A) [1], a także organokatalizatorów [36].

Badania fotokatalitycznej przemiany *p*-ksylenu do kwasu tereftalowego prowadzono w reaktorze okresowym w zakresie temperatur 298–343 K, pod ciśnieniem atmosferycznym. Wprowadzany tlen [1,4,34], powietrze [1,5,34–36], ozon [4,34] pełniły funkcję utleniacza. Źródłem światła w tych badaniach były przede wszystkim lampy rtęciowe [4,34], LEDowe [5,36], ksenonowe [1] i wolframowo-bromowe [35], emitujące promieniowanie o długości fali 310–1100 nm i mocy od 35 do 500 W.

Hwang i współpracownicy [4] przeprowadzili jedne z pierwszych badań fotokatalitycznej syntezy kwasu tereftalowego z *p*-ksylenu w obecności ozonu osiągając 96% wydajność PTA i 98% selektywność w kierunku jego tworzenia, przy stopniu przemiany *p*-ksylenu wynoszącym 98% po 20 h. W procesie wyeliminowano toksyczne i wywołujące korozję octany metali, związki bromu i kwas octowy. Badania prowadzono dla składu mieszaniny reakcyjnej *p*-ksylen:acetonitryl:woda (1:3:2), dla pH = 4,5, doprowadzając do mieszaniny reakcyjnej 10% O₃ w tlenie. Źródłem światła UV była lampka rtęciowa o mocy 100 W (200 mW/cm², λ = 310 nm). W wyniku działania promieniowania UV cząsteczka ozonu w obecności wody ulegała rozpadowi do wolnych rodników hydroksylowych (O₃ + H₂O → 2•OH + O₂), które to inicjują rozpad wiązania C(sp³)–H grup metylowych w *p*-ksylenie, a następnie ulegają przekształceniu w wyniku działania tlenu do PTA. Ponadto badacze opracowali ekonomiczny i przyjazny dla środowiska proces oczyszczania surowego PTA z produktów ubocznych (4-karboksybenzaldehydu i kwasu *p*-toluiloowego) poprzez kilkukrotne przemycie mieszaniną acetonitryl:woda (3:2). Tym samym wyeliminowano

energochłonny proces hydrooczyszczania na katalizatorze platynowym, który generuje ogromne ilości odpadów. Następnie zespół określił dla procesu (syntezy i oczyszczania) stosunek całkowitej masy odpadów z procesu do całkowitej masy produktu (współczynnik E), który jest ponad 26 do 86 razy niższy w porównaniu do wielkoprzemysłowego procesu AMOCO ($E = 3,14-10,14$).

Yuan i współpracownicy [34], podobnie jak zespół Hwanga [4], przeprowadzili fotokatalityczne utlenianie *p*-ksylenu do PTA z udziałem ozonu w obecności rtęciowej lampy UV o mocy 500 W osiągając niższą, bo wynoszącą zaledwie 84% wydajność PTA w 318 K. Badania obejmowały określenie wpływu rozpuszczalnika (wody, acetonitrylu lub ich mieszaniny), temperatury (308–338 K) i objętościowego natężenia przepływu ozonu (150–1000 ml/min) na wydajność PTA. Stwierdzono, że zarówno nadmiar wody i ozonu w środowisku reakcyjnym wpływa niekorzystnie na wydajność w kierunku tworzenia PTA, generując nadmiar rodników $\cdot\text{OH}$ rozkładających *p*-ksylen oraz jego produkty pośrednie (np. kwas *p*-toluilowy) do CO_2 . Wzrost temperatury z 318 do 338 K nie wpłynął na poprawę wydajność w kierunku tworzenia PTA.

Liu i współpracownicy [5] przedstawili wyniki badań utleniania alkilowych pochodnych benzenu, w tym *p*-ksylenu, z udziałem fotokatalizatora homogenicznego *tetra*-N-butyloamonianu dekawolframu (TBADT) osiągającego po 72 h wydajność kwasu tereftalowego równą 90%. Źródłem światła UV była lampa LED emitująca światło fioletowe, a utleniaczem – powietrze. W celu uzyskania maksymalnej wydajności kwasu tereftalowego badano wpływ: rozpuszczalnika (dichlorometanu, octanu etylu, dimetyloformaidu, dimetyloacetamidu, dimetylosulfotlenku, tetrahydrofuranu oraz acetonitrylu i jego mieszaniny z wodą), stężenia katalizatora (1–5 % mol.), rodzaju kwasu mineralnego i jego stężenia (kwas siarkowy, solny, octowy, fosforowy), a także mocy źródła światła UV na aktywność fotokatalizatora w syntezie kwasu tereftalowego z *p*-ksylenu. Stwierdzono, że jedynie rozpuszczalniki polarne tj. dichlorometan oraz acetonitryl i jego mieszanina z wodą (2:1) mogą stanowić środowisko

fotokatalitycznego utleniania *p*-ksylenu do PTA. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że wydajność PTA wzrasta wraz ze stężeniem fotokatalizatora (z 29% do 35%) oraz maleje ze wzrostem stężenia wodnego roztworu kwasu mineralnego (z 84% do 79%). Rolą wprowadzonych kwasów mineralnych jest ograniczenie nadmiernej aktywności układu reakcyjnego w kierunku produktów ubocznych. Zauważono, że dla mocy światła wyższej niż 20 W wydajność PTA nieznacznie maleje, z 85% do 80%.

Jiang i współpracownicy [35] porównali aktywność homogenicznych fotokatalizatorów – pochodnych antrachinonu (2-karboksyantrachinonu, 1-metyloantrachinonu, 2-etyloantrachinonu, 2-bromoantrachinonu, 1,2-diaminoantrachinonu) – użytych do syntezy PTA z *p*-ksylenu, w której źródłem światła UV była lampa wolframowo-bromowa (35 W, 535 mW/cm²). Fotokatalizator modelowy 2-karboksyantrachinon osiągnął około selektywność w kierunku tworzenia kwasu tereftalowego równą 3% oraz selektywność w kierunku tworzenia produktów ubocznych przy 71% stopniu przemiany *p*-ksylenu wynoszącą po 12 h prawie 97%. Na podstawie przeprowadzonych badań nie stwierdzono wpływu utleniacza (tlen lub powietrze) na aktywność fotokatalitycznego utlenienia *p*-ksylenu do PTA. Wprowadzenie do układu reakcyjnego światłoczułej substancji – kwasu benzenosulfonowego – poprawiło prawie dziewięciokrotnie selektywność w kierunku tworzenia PTA (do 27%) oraz zwiększyło o 9% stopień przemiany *p*-ksylenu. W badaniach określono również wpływ m.in. kwasów mineralnych (36% HCl, 98% H₂SO₄, 85% H₃PO₄, kwas octowy) oraz rozpuszczalników organicznych (DMSO, DMF) na fotokatalityczną syntezę kwasu tereftalowego z *p*-ksylenu. Poprawę selektywności w kierunku tworzenia PTA (z 3% do 7%) kosztem zmniejszenia stopnia przemiany *p*-ksylenu (z ok. 71% do ok. 54%) osiągnięto przy wykorzystaniu H₂SO₄, H₃PO₄ oraz DMF. Sugeruje to, że ich obecność w środowisku reakcyjnym działa hamująco na fotokatalityczną przemianę *p*-ksylenu w kierunku tworzenia produktów ubocznych. Dodatkowo na modelowym fotokatalizatorze (2-karboksyantrachinonie) przeprowadzono badania

kinetyczne obejmujące określenie wpływu: temperatury (298–323 K), czasu (12–24 h), stężenia katalizatora (0–10% mol.) na szybkość reakcji fotokatalitycznej syntezy PTA z *p*-ksylenu. Stwierdzono, że wzrost temperatury wpływa jednocześnie na zmniejszenie selektywności w kierunku tworzenia PTA (z około 27 do 3%) i stopnia przemiany *p*-ksylenu (z około 87% do około 35%). Wydłużenie czasu fotoreakcji do 24 h nieznacznie zwiększa selektywność w kierunku tworzenia PTA (z około 27% do około 33%) i stopień przemiany *p*-ksylenu (z około 87% do około 88%). Wzrost stężenia katalizatora powoduje niewielki wzrost selektywności w kierunku tworzenia PTA (o około 5%) i znaczący wzrost w kierunku tworzenia produktów ubocznych (w szczególności kwasu *p*-toluilowego – do 90%) dla stopnia przemiany *p*-ksylenu wynoszącego 71%. W swoich badaniach Jiang i współpracownicy przyjęli założenie, że reakcje są pierwszego rzędu (bez potwierdzenia w obliczeniach). Trudno więc traktować tego typu postępowanie jako pełne badania kinetyczne. Przyjęty model kinetyczny uwzględnia stężenia produktów pośrednich (4-karboksybenzaldehydu, aldehydu tereftalowego, kwasu *p*-toluilowego, aldehydu *p*-toluilowego) powstałych w reakcjach następnych (*p*-ksylen → aldehyd *p*-toluilowy → kwas *p*-toluilowy → kwas tereftalowy). Na podstawie uzyskanych danych wyznaczone zostały stałe szybkości reakcji ($k_1 = 0,574\text{--}1,097 \cdot 10^{-3} \text{ 1/s}$, $k_2 = 1,845\text{--}3,766 \cdot 10^{-3} \text{ 1/s}$, $k_3 = 0,005\text{--}0,025 \cdot 10^{-3} \text{ 1/s}$) i energie aktywacji ($E_{a1} = 24 \text{ kJ/mol}$, $E_{a2} = 26 \text{ kJ/mol}$, $E_{a3} = 89 \text{ kJ/mol}$) w zakresie temperatur 288–308 K. Autorzy stwierdzili, że etapem limitującym szybkość procesu jest reakcja przekształcenia kwasu *p*-toluilowego do kwasu tereftalowego.

W dostępnej literaturze brak jest wystarczających danych odnoszących się do syntezy kwasu tereftalowego z *p*-ksylenu z udziałem fotokatalizatorów heterogenicznych. Prowadzone dotychczas badania dotyczą jedynie kilku fotokatalizatorów heterogenicznych tj. złącz molekularnych z cerem i ligandami perylenodiimidowymi [1] i organokatalizatorów w postaci związków koordynacyjnych 1,3,5-tiazyny modyfikowanej pochodnymi pirydyny [36].

Zhang i współpracownicy [1] badali bezpośrednio utlenianie alkilowych pochodnych benzenu w tym *p*-ksylenu z udziałem fotokatalizatorów heterogenicznych w postaci złącz molekularnych z cerem i ligandami perylenodiimidowymi sprzężonymi z kwasem benzoesowym (CeBTDD-B), kwasem naftalenowym (CeBTDD-N) bądź 9-antracenokarboksylowym (CeBTDD-A). Badania prowadzono z udziałem: lampy ksenonowej o mocy 300 W (200 mW/cm^2 , $\lambda = 300\text{--}1100 \text{ nm}$), tlenu lub powietrza pełniących funkcję utleniacza, bez rozpuszczalnika. Po 24 h osiągnięto stopień przemiany *p*-ksylenu równy 73% dla reakcji z udziałem tlenu i stopień przemiany *p*-ksylenu równy 54% dla reakcji z udziałem powietrza. Autorzy nie określili wydajności oraz selektywności w kierunku tworzenia PTA. Zastosowane fotokatalizatory charakteryzowały się silnym oddziaływaniem $\pi\text{--}\pi$ pomiędzy elementami struktury złącza molekularnego (fotokatalizatora), w którym fotogenerowane są ładunki mogące ulegać szybkiej migracji międzycząsteczkowej, aktywując rozpad wiązań w utleniaczu (O_2) i $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--H}$ w grupach alkilowych pochodnych benzenu pod wpływem promieni UV.

Miao i współpracownicy [36] przeprowadzili badania mechanizmu i aktywności fotokatalizatorów heterogenicznych w postaci związków koordynacyjnych 1,3,5-tiazyny, modyfikowanych pochodnymi pirydyny (organokatalizatory) dla fotoreakcji utleniania izomerów strukturalnych ksylenu. Badania te obejmowały określenie wpływu długości fali światła UV ($\lambda = 365\text{--}410 \text{ nm}$) emitowanego przez lampę LED o mocy 1–12 W ($336\text{--}374 \text{ mW/cm}^2$), rozpuszczalnika (acetonitrylu, wody i ich mieszaniny (2:3)) oraz dodatku związków chemicznych wychytujących nadmiar wolnych rodników w układzie reakcyjnym (Scavenger, m.in. 2,2,6,6-tetrametylo-1-oksopiperydyna, *tert*-butanolu, CuCl_2 , katalazy) na aktywność fotokatalizatora w badanym procesie. Eksperymenty prowadzono dla temperatury pokojowej pod ciśnieniem atmosferycznym, a utleniaczem było powietrze. Dla fali światła o długości $\lambda = 365 \text{ nm}$ osiągnięto po 3h selektywność w kierunku tworzenia kwasu tereftalowego wynoszącą zaledwie 13% przy stopniu przemiany *p*-ksylenu w acetonitrylu równym 99%. Wprowadzenie do mieszaniny reakcyjnej wody lub wzrost długości fali

światła UV (do 410 nm) obniża zarówno S_{PTA} do 1% i stopień przemiany *p*-ksylenu odpowiednio do 81% i 96% po 9 h. Dodatek do mieszaniny reakcyjnej *tert*-butanolu (TBA) nieznacznie zmniejszył stopień przemiany *p*-ksylenu, co może wskazywać, że jedynymi aktywnymi formami biorącymi udział w reakcji są O_2 i $\cdot O_2^-$, natomiast rodniki $\cdot OH$ nie odgrywają żadnej roli w tym procesie.

WNIOSKI

Synteza kwasu tereftalowego z *p*-ksylenu z udziałem fotokatalizatorów umożliwia osiągnięcie wysokiej aktywności w łagodnych warunkach procesu (temperatura otoczenia, ciśnienie atmosferyczne, światło słoneczne), bez konieczności użycia toksycznych i korozyjnych związków bromu i kwasu octowego. Jednym z największych wyzwań stojących przed fotokatalityczną przemianą *p*-ksylenu do kwasu tereftalowego jest opracowanie selektywnego fotokatalizatora eliminującego powstanie trudnych do usunięcia związków chemicznych (kwasu *p*-toluileowego i 4-CBA) z mieszaniny poreakcyjnej. Niska rozpuszczalność kwasu *p*-toluileowego zmniejsza stopień przemiany *p*-ksylenu, utrudnia utlenienie drugiej grupy metylowej w *p*-ksylenie, a także dezaktywuje fotokatalizator. Dokonano przeglądu literaturowego odnoszącego się do syntezy kwasu tereftalowego z *p*-ksylenu z udziałem fotokatalizatorów homogenicznych (ozonu, tetra-*N*-butyloamonianu dekawolframu (TBADT), pochodnych antrachinonu) i heterogenicznych (złącz molekularnych ceru z ligandami perylenodiimidowymi, organokatalizatorów). Większość z tych badań prowadzono w reaktorze okresowym w zakresie temperatur 298–343 K, pod ciśnieniem atmosferycznym. Źródłem światła w tych badaniach były przede wszystkim lampy rtęciowe, LED, ksenonowe oraz wolframowo-bromowe emitujące promieniowanie o długości fali 310–1100 nm. Fotokatalityczną przemianę *p*-ksylenu do kwasu PTA prowadzono przede wszystkim w mieszaninie acetonitryl:woda w obecności utleniacza (O_2 , powietrze, O_3) generującego

rozpad wiązania C–H w grupie metylowej pochodnych benzenu. Spośród badanych fotokatalizatorów ponadprzeciętną aktywność osiągnął ozon, który jednocześnie jest fotokatalizatorem i utleniaczem ($W_{\text{PTA}} = 96\%$ dla $S_{\text{PTA}} = 98\%$ i $\alpha_{p\text{-ksylen}} = 98\%$) oraz *tetra*-N-butyloamonian dekawolframu (TBADT) ($W_{\text{PTA}} = 90\%$). Otrzymane wyniki są bardzo zróżnicowane, często trudne do porównania z powodu braku odpowiednich danych; dużym stopniom przemiany *p*-ksylenu może towarzyszyć mała wydajność kwasu tereftalowego i jego selektywność. W dostępnych danych literaturowych znaleziono tylko dwie prace dotyczące badań aktywności utleniania *p*-ksylenu do kwasu tereftalowego z udziałem fotokatalizatorów heterogenicznych. Konieczne wydaje się przeprowadzenie takich badań. Kluczowym wymogiem zastosowania technologii fotokatalitycznej jest wykorzystanie promieniowania zakresu widzialnego. Tylko wtedy technologia ta będzie mogła być opłacalna. Fotokatalityczna reakcja *p*-ksylenu do kwasu tereftalowego w przyszłości może stać się tanią, prostą i przyjazną środowisku naturalnemu metodą wielkoprzemysłowej produkcji ważnego surowca do syntezy poliestrów (w tym PET – politereftalanu etylenu), plastyfikatorów i włókien kewlarowych.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] L. Zhang, R.-H. Li, X.-X. Li, S. Wang, J. Liu, X.-X. Hong, L.-Z. Dong, S.-L. Li, Y.-Q. Lan, Photocatalytic aerobic oxidation of C(sp³)-H bonds, *Nature Commun.* 15 (2024), 537-548. DOI: 10.1038/s41467-024-44833-y.
- [2] X. Sun, Z. Feng, S. Wang, Q.-N. Wang, P. Zhang, R. Li, C. Li, Insight into the Role of TiO₂ Facets in Photocatalytic Selective Oxidation of *p*-Xylene, *ACS Catal.* 14 (2024), 5356–5365. DOI: 10.1021/acscatal.4c00543.
- [3] J. Labinger, J. Bercaw, Understanding and exploiting C–H bond activation, *Nature*, 417 (2002), 507–514. DOI: 10.1038/417507a.
- [4] K.C. Hwang, A. Sagadevan, P. Kundu, Sustainable Room Temperature Conversion of *p*-Xylene

- to Terephthalic Acid using Ozone and UV Irradiation, *Green. Chem.* 21 (2019), 6082–6088. DOI: 10.1039/C9GC02095K.
- [5] J. Liu, W. Zhao, L. Lu, Y. Liu, Y. Cheng, W. Xiao, Aerobic oxidation of C-H bonds to carboxylic acids enabled by decatungstate photocatalysis, *Green Synt. Catal.* 2 (2021), 389–392. DOI: 10.1016/j.gresc.2021.10.003.
- [6] H. Lapa, L. Martins, *p*-Xylene Oxidation to Terephthalic Acid: New Trends, *Molecules* 28 (2023), 1922–1950. DOI: 10.3390/molecules28041922.
- [7] Production capacity of purified terephthalic acid worldwide in 2018 and 2023 <https://www.statista.com/statistics/1065886/global-purified-terephthalic-acid-production-capacity/> (dostęp: 10.04.2024).
- [8] PTA global market volume 2015–2029 Statista. <https://www.statista.com/statistics/1245249/purifiedterephthalic-acid-market-volume-worldwide> (dostęp: 10.04.2024).
- [9] Global Terephthalic Acid (PTA) Capacity, Production, Demand-Supply, Value Range and Market Forecast Analysis, 2032. <https://prismaneconsulting.com/report-details/global-terephthalic-acid-pta-market-study> (dostęp: 10.04.2024).
- [10] P. Raghavendrchar, S. Ramachandran, Liquid-Phase Catalytic Oxidation of *p*-Xylene, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992), 453–462.
- [11] M. Ghiaci, M. Mostajeran, A. Gil, Synthesis and Characterization of Co–Mn Nanoparticles Immobilized on a Modified Bentonite and its Application for Oxidation of *p*-Xylene to Terephthalic Acid, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012), 15821–15831. DOI: 10.1021/ie3021939.
- [12] R. Tomas, J. Bordado, J. Gomes, *p*-Xylene Oxidation to Terephthalic Acid: A Literature Review Oriented toward Process Optimization and Development, *Chem. Rev.* 113 (2013), 7421–7469. DOI: 10.1021/cr300298j.
- [13] K. Deori, D. Gupta, B. Saha, S.K. Awasthi, S. Deka, Introducing nanocrystalline CeO₂ as heterogeneous environmental friendly catalyst for the aerobic oxidation of para-xylene to terephthalic acid in water, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013), 7091–7099. DOI: 10.1039/c3ta01590d.
- [14] A. Azarpour, G. Zahedi, Performance analysis of crude terephthalic acid hydropurification in an industrial trickle-bed reactor experiencing catalyst deactivation, *Chem. Eng. J.* 209 (2012), 180–193. DOI: 10.1016/j.cej.2012.07.140.
- [15] R. Pellegrini, G. Agostini, E. Groppo, A. Piovano, G. Leofanti, C. Lamberti, 0.5 wt.% Pd/C catalyst for purification of terephthalic acid: Irreversible deactivation in industrial plants, *J.*

Catal. 280 (2011), 150–160. DOI: 10.1016/j.jcat.2011.03.012.

- [16] E. Velilla, J. Fraga-Dubreuil, E. García-Verdugo, P.A. Hamley, W.B. Thomas, D. Housley, W. Partenheimer, M. Poliakoff, Selective aerobic oxidation of para-xylene in sub- and supercritical water. Part 1. Comparison with ortho-xylene and the role of the catalyst, *Green Chem.* 13 (2011), 2389. DOI: 10.1039/C1GC15137A.
- [17] J.B. Dunn, P.E. Savage, Economic and environmental assessment of high-temperature water as a medium for terephthalic acid synthesis, *Green. Chem.* 5 (2003), 649–655. DOI: 10.1039/b305409h.
- [18] R. Kleerebezem, J. Beckers, L. Pol, G. Lettinga, High Rate Treatment of Terephthalic Acid Production Wastewater in a Two-Stage Anaerobic Bioreactor, *Biotech. Bioeng.* 91 (2005), 169–179. DOI: 10.1002/bit.20502.
- [19] PKN Orlen: produkcja paraksylenu i kwasu tereftalowego od lutego <https://www.plastech.pl/temat/lista?query=kwas+tereftalowy-producenci>. (dostęp: 26.04.2024).
- [20] Z.W. Luo, S.Y. Lee, Biotransformation of p-xylene into terephthalic acid by engineered *Escherichia coli*, *Nature Commun.* 8 (2017), 15689–15695. DOI: 10.1038/ncomms15689.
- [21] J. Pang, M. Zheng, R. Sun, A. Wang, X. Wang, T. Zhang, Synthesis of ethylene glycol and terephthalic acid from biomass for producing PET, *Green Chem.* 18 (2016), 342–360. DOI: 10.1039/C5GC01771H.
- [22] S. Song, J. Zhang, G. Gözaydin, N. Yan, Production of Terephthalic Acid from Corn Stover Lignin, *Angew. Chem. Int. Ed.* 58 (2019), 4934–4937. DOI: 10.1002/anie.201814284.
- [23] A.L. Plekhov, O.V. Kushch, I.O. Opeida, M.A. Kompanets, Catalytic oxidation of p-xylene with molecular oxygen in the presence of N-hydroxyphthalimide, *Russ. J. Appl. Chem.* 87 (2014), 982–985. DOI: 10.1134/S1070427214070222.
- [24] N. Fadzil, M. Rahim, G. Maniam, A brief review of para-xylene oxidation to terephthalic acid as a model of primary C–H bond activation, *Chin. J. Catal.* 35 (2014), 1641–1652. DOI: 10.1016/S1872-2067(14)60193-5.
- [25] M. Mendes, A. Ribeiro, E. Alegria, L. Martins, A. Pombeiro, Liquid phase oxidation of xylenes catalyzed by the tripodal C-scorpionate iron(II) complex $[\text{FeCl}_2\{\kappa^3\text{-HC}(\text{pz})_3\}]$, *Polyhedron* 125 (2017), 151–155. DOI: 10.1016/j.poly.2016.10.037.
- [26] C.R. Jacob, S.P. Varkey, P. Ratnasamy, Oxidation of para-xylene over zeolite-encapsulated copper and manganese complexes, *Appl. Catal. A, Gen.* 182 (1999), 91–96. DOI: S0926-

860X(98)00427-X.

- [27] S.A. Chavan, D. Srinivas, P.J. Ratnasamy, Selective Oxidation of para-Xylene to Terephthalic Acid by μ 3-Oxo-Bridged Co/Mn Cluster Complexes Encapsulated in Zeolite-Y, *J. Catal.* 204 (2001), 409-419. DOI: 10.1006/jcat.2001.3385.
- [28] H.L. Liu, Y.W. Li, H.F. Jiang, C. Vargas, R. Luque, Significant promoting effects of Lewis acidity on Au-Pd systems in the selective oxidation of aromatic hydrocarbons, *Chem. Commun.* 48 (2012), 8431. DOI: 0.1039/c2cc32024j.
- [29] J.M. Tibbitt, W.H. Gong, W.P. Schammel, R.P. Hepfer, V. Adamian, S.P. Brugge, P.D. Metelski, C.X. Zhou, WO Patent 133976 A2, 2007.
- [30] E. Karakhanov, A. Maximov, A. Zolotukhina, V. Vinokurov, E. Ivanov, A. Glotov, Manganese and Cobalt Doped Hierarchical Mesoporous Halloysite-Based Catalysts for Selective Oxidation of p-Xylene to Terephthalic Acid, *Catalysts* 10 (2019), 10, 7–22. DOI:10.3390/catal10010007.
- [31] L. Xu, D. Chen, H. Jiang, X. Yuan, Efficient oxidation of p-xylene to terephthalic acid by using N,N-dihydroxypyromellitimide in conjunction with Co-benzenetricarboxylate, *Appl. Catal. A, Gen.* 599 (2020), 117569-117575. DOI: 10.1016/j.apcata.2020.117569.
- [32] D.S. Kim, Y.H. Shin, Y.W. Lee, Synthesis of terephthalic acid by catalytic partial oxidation of p-xylene in supercritical carbon dioxide, *Chem. Eng. Commun.* 202 (2014), 78–84. DOI: 10.1080/00986445.2013.825611.
- [33] Ł. Hamryszak, M. Madej-Lachowska, Application of photocatalysis in the synthesis of methanol from methane, *Przem. Chem.* 102 (2023), 1308-1320. DOI: 10.15199/62.2023.12.2.
- [34] F. Yuan, P. Cao, W. Sun, L. Zhao, A Green Oxidation Process of p-Xylene to Terephthalic Acid through the UV Irradiation-Enhanced Ozonation Process, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2024), 63, 8208–8215. DOI: 10.1021/acs.iecr.4c00895.
- [35] D. Jiang, Q. Zhang, L. Yang, Y. Deng, B. Yang, Y. Liu, C. Zhang, Z. Fu, Regulating effects of anthraquinone substituents and additives in photo-catalytic oxygenation of p-xylene by molecular oxygen under visible light irradiation, *Renew. Energy* 174 (2021), 928-938. DOI: 10.1016/j.renene.2021.04.100.
- [36] X.-L. Miao, M.-Z. Jia, X.-R. Yao, Y.-R. Chen, J.-Q. Pan, S.-K. Yu, J. Zhang, Multistage Transformation of Xylene Compounds Enabled by Pyridinium Photocatalyst through Solvent and Light Manipulation, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 12 (2024), 12938–12947. DOI: 10.1021/acssuschemeng.4c04240.

ŁUKASZ HAMRYSZAK, ALEKSANDRA JANUSZ-CYGAN, ANNA PAWLACZYK-KUREK,
JOLANTA JASCHIK, ELŻBIETA SOŁTYS, ARTUR WOJDYŁA, MAREK TAŃCZYK

APPLICATION OF PHOTOCATALYSIS IN THE SYNTHESIS OF TEREPHTHALIC ACID FROM *P*-XYLENE

The photocatalytic reaction of *p*-xylene to terephthalic acid can become a cheap, simple and environmentally friendly method for the large-scale production of an important raw material for the synthesis of polyesters (including PET – polyethylene terephthalate), plasticizers and Kevlar fibers. Therefore, a literature review was conducted on the synthesis of terephthalic acid from *p*-xylene using homogeneous photocatalysts (ozone, tetrabutylammonium decatungstate (TBADT), anthraquinone derivatives) and heterogeneous photocatalysts (hetero-motif molecular junction photocatalysts, organocatalysts). Most of these studies were conducted in a batch reactor at temperatures ranging from 298 to 343 K, at atmospheric pressure. The light sources in these studies were primarily mercury vapor lamps, LED lamps, xenon lamps, and tungsten-bromine lamps emitting radiation at wavelengths of 310 to 1100 nm. The photocatalytic conversion of *p*-xylene to PTA was primarily carried out in an acetonitrile: water mixture in the presence of an oxidant (O_2 , air, O_3). Among the tested photocatalysts ozone, which is both a photocatalyst and an oxidant ($W_{PTA} = 96\%$ for $S_{PTA} = 98\%$ and $\alpha_{p\text{-xylene}} = 98\%$) and tetrabutylammonium decatungstate (TBADT) ($W_{PTA} = 90\%$) showed above-average activity. In the available literature data, only two publications were found concerning the study of the activity of *p*-xylene oxidation to terephthalic acid using heterogeneous photocatalysts.

Keywords: photocatalysis, terephthalic acid production, photocatalytic oxidation

Received: 15.10.2025

Accepted: 21.11.2025