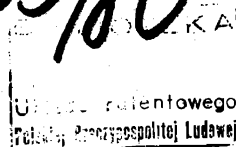


Opis wydano drukiem dnia 5 grudnia 1963 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 47779

Kl. 12 o, 14
Kl. internat. C 07 c 69/80

Chemische Werke Witten G. m. b. H.

Witten/Ruhr, Niemiecka Republika Federalna

Sposób przerobu mieszanin zawierających ester dwumetylowy kwasu izoftalowego

Patent trwa od dnia 29 września 1961 r.

Pierwszeństwo: 15 kwietnia 1961 r. (Niemiecka Republika Federalna)

Wiadomo, że przez utlenianie powietrzem p-i(lub) m-ksylenu i estyfikację otrzymanych kwasów wytwarza się ester dwumetylowy kwasu tereftalowego i(lub) ester dwumetylowy kwasu izoftalowego. Wychodzi się przy tym z ksylenu, który zawiera ponad 96% p-ksylenu i mniej niż 4% m-ksylenu lub jako produkt wyjściowy wprowadza się ksylen bogatszy w izomer meta. W każdym przypadku otrzymuje się przede wszystkim mieszaninę estru dwumetylowego kwasu tereftalowego i estru dwumetylowego kwasu izoftalowego, z której ester dwumetylowy kwasu tereftalowego daje się łatwo wydzielić w czystej postaci przez krystalizację z rozpuszczalników. Rozdzielenie odbywa się na ogół w ten sposób, że mieszaninę zetryfikowanych kwasów destyluje się i wytrącającą się przy tym frakcję, zawierającą ester dwumetylowy kwasu tereftalowego i ester dwumetylowy kwasu izoftalowego

przekrystalizowuje się z odpowiednich rozpuszczalników, przede wszystkim metanolu. Wytrąca się przy tym większość estru dwumetylowego kwasu tereftalowego, który poddaje się odwirowaniu, podczas gdy przesącz odparowuje się w celu otrzymania surowego estru kwasu izoftalowego.

Tak otrzymana pozostałość po odparowaniu składa się w 70—80% z mieszaniny estru dwumetylowego kwasu tereftalowego i estru dwumetylowego kwasu izoftalowego w stosunku około 1:1 oraz 20—30% z mieszaniny ubocznych produktów utlenienia. Przez powtórne przekrystalizowanie z metanolu daje się jeszcze otrzymać z rozpuszczalnych części po pierwszej krystalizacji około 20—30% estru dwumetylowego kwasu tereftalowego, przy czym uboczne produkty utleniania oraz ester dwumetylowy kwasu izoftalowego jak również część estru dwumetylowego kwasu tereftalowego pozostaje

w roztworze. Przez stopniowe zagęszczenie ługu macierzystego otrzymuje się jako produkt krystalizacji substancję, która obok estru dwumetylowego kwasu tereftalowego zawiera również większe ilości ubocznych produktów utleniania i dlatego nie daje się zastosować w technice. Przez całkowite odparowanie ługów macierzystych i frakcjonowaną destylację pozostałości po odparowaniu na kolumnie o wysokiej zdolności rozdzielczej, na przykład stalowej kolumnie zwrotnej o średnicy 2,5 cm i wysokości 1,5 m, o stopniu deflegmacji 1:30, udaje się wprawdzie otrzymać przy małej wydajności czystą frakcję estrów dwumetylowych kwasu tere- i izoftalowego lecz metodę tę daje się tylko z trudnością wprowadzić do techniki, tak by była ona opłacalna.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że produkty utleniania, znajdujące się we wzbogaconej w ester dwumetylowy kwasu izoftalowego pozostałości po odparowaniu, udaje się w dużej mierze usunąć, o ile produkt ten poddaje się utlenieniu tlenem lub gazami, zawierającymi tlen w temperaturze 130–200°C, przede wszystkim w temperaturze 140–160°C, dodając 0,02–0,1% rozpuszczalnej w mieszaninie reakcyjnej soli kobaltu lub manganu, zwłaszcza kwasów tłuszczowych, a powstałe w toku utleniania kwasy estryfikuje się następnie metanolem. Zamiast soli kobaltu i manganu można stosować zwykle katalizatory używane przy utlenianiu powietrzem lub mieszaniny różnych katalizatorów, na przykład sole ceru lub talu. Utlenianie przeprowadzać można beztętnie. Korzystnie jest jednak pracować pod ciśnieniem do 20 atm, szczególnie 2–10 atm. Produkt poddany takiej obróbce wstępnej można przez zwykłą krystalizację frakcjonowaną w odpowiednich rozpuszczalnikach rozdzielić na czyste estry dwumetylowe kwasów tereftalowego oraz izoftalowego, wolne od ubocznych produktów utleniania. Ester dwumetylowy kwasu izoftalowego zawiera jedynie jeszcze niewielkie ilości estru dwumetylowego kwasu tereftalowego. Dalsza korzyść z tej wstępnej obróbki polega na tym, że uboczne produkty utleniania przekształcają się przy tym głównie w ester dwumetylowy kwasu tereftalowego, który przez przekrystalizowanie utlenionego i zestryfikowanego produktu otrzymuje się dodatkowo, oprócz zawartego już w produkcie pierwotnym estru dwumetylowego kwasu tereftalowego. Podczas gdy z nie poddanej obróbce wstępnej pozostałości po odparowaniu otrzymuje się tylko 20–30% estru dwumetylo-

wego kwasu tereftalowego, z produktu poddanego obróbce wstępnej przez utlenianie i estryfikację udaje się przez jednorazową krystalizację otrzymać 40–50% estru dwumetylowego kwasu tereftalowego. Ester dwumetylowy kwasu tereftalowego, otrzymany z pozostałości po odparowaniu poddanej wstępnej obróbce, ma ponadto znacznie wyższy stopień czystości.

Według wynalazku pozostałość po odparowaniu przesącza otrzymanego po przekrystalizowaniu estru dwumetylowego kwasu tereftalowego, po wykonaniu wyżej opisanego utleniania powietrzem i następującej estryfikacji przekrystalizowuje się z odpowiedniego rozpuszczalnika. Jako rozpuszczalnik, nadają się szczególnie alifatyczne, aromatyczne i hydroaromatyczne węglowodory jak również niższe alkohole. Jako węglowodory aromatyczne nadają się na przykład: normalna benzyna i węglowodory o 6–12 atomach węgla, jako węglowodory aromatyczne na przykład: benzen, toluen i izomeryczne ksyleny, jako hydroaromatyczne węglowodory na przykład: cykloheksan, tetralen i dekalen, a jako niższe alkohole jednowartościowe nasycone alkohole aromatyczne, jak metanol, etanol, propanol i butanol. Po oziębieniu wykryszalizowuje przede wszystkim ester dwumetylowy kwasu tereftalowego. Po jego odwirowaniu ług macierzysty zagęszcza się do 20–40% objętości pierwotnej. Wykryszalizowuje przy tym ester dwumetylowy kwasu izoftalowego razem z około 8–12% estru dwumetylowego kwasu tereftalowego. Kryształy odwirowuje się najlepiej na wirówce i w celu wydzielenia zabarwionych zanieczyszczeń poddaje zwykłej destylacji. W ten sposób otrzymuje się produkt, który na podstawie swych liczb znamionowych składa się z około 90% estru dwumetylowego kwasu izoftalowego i 10% estru dwumetylowego kwasu tereftalowego. Ług macierzysty z frakcjonowanej krystalizacji odparowuje się i pozostałość po odparowaniu częściowo dodaje się ponownie do produktu wyjściowego. Dalszą część pozostałości, usuwa się celowo z procesu, aby uniknąć wzbogacenia w nieutleniające produkty uboczne.

Rozdzielenie otrzymanej według wynalazku mieszaniny, zawierającej estry dwumetylowe kwasu tereftalowego i izoftalowego na ester dwumetylowy kwasu tereftalowego i ester dwumetylowy kwasu izoftalowego jest możliwe tylko przez wielokrotne przekrystalizowanie z różnych rozpuszczalników; na przykład według sposobu podanego w niemieckim opisie

patentowym nr 1.055.521. Ester dwumetylowy kwasu izoftalowego zawierający ester dwumetylowy kwasu tereftalowego, stosuje się jednak jako surowiec przede wszystkim tam, gdzie to rozdzielanie jest zbędne, jak na przykład, przy otrzymywaniu mieszanych polikondensatów z kwasów tere- i izoftalowego lub przy wytwarzaniu plastyfikatorów.

Skład czystych mieszanin kwasów tereftalowego i izoftalowego może być oznaczony za pomocą załączonych wykresów krzywych topnienia układu ester dwumetylowy kwasu tereftalowego (E.d.k.t) — ester dwumetylowy kwasu izoftalowego (E.d.k.i.), na podstawie temperatury krzepnięcia mieszaniny. W przypadku mieszanin bogatych w kwas izoftalowy dodaje się celowo 20—30% czystego estru dwumetylowego kwasu tereftalowego, aby wyjść z obszaru mieszaniny eutektycznej.

Korzyści, które daje wynalazek wynikają z następujących przykładów. W przykładzie I produkt nie poddawany obróbce, wzbogacony w ester dwumetylowy kwasu izoftalowego, przekrystalizowuje się z metanolu, podczas gdy w przykładzie II ten sam produkt wyjściowy poddaje się według wynalazku obróbce wstępnej przez utlenianie powietrzem, a następnie estryfikuje powstałe kwasy i przekrystalizowuje z metanolu.

Przykład I. 10 części wagowych produktu wzbogaconego w ester dwumetylowy kwasu izoftalowego, który uzyskuje się jako pozostałość po odparowaniu w metodzie otrzymywania estru dwumetylowego kwasu tereftalowego według niemieckiego opisu patentowego nr 1.041.945 po przekrystalizowaniu frakcji estrów dwumetylowych kwasów tereftalowego i izoftalowego i odparowaniu otrzymanego przy tym ługu macierzystego, ogrzewa się do wrzenia, mieszając z 15 częściami wagowymi metanolu. Po ochłodzeniu tej mieszaniny wytrąca się 2,8 części wagowych estru dwumetylowego kwasu tereftalowego, który odsąca się na filtrze próżniowym i suszy. Produkt ma temperaturę krzepnięcia 129,8°C i jest zazwyczaj silnie zanieczyszczony. Z przesączu po odparowaniu do 50% objętości wytrąca się 1,1 części wagowych mieszaniny estrów dwumetylowych kwasu tereftalowego i izoftalowego, która na podstawie swej liczby zmydlenia równej 527 jest jeszcze silnie zanieczyszczona ubocznymi produktami utleniania. (Teoretyczna liczba zmydlenia estrów dwumetylowych kwasu tereftalowego i izoftalowego wynosi 577,9). Po

odparowaniu do 25% pierwotnej objętości strąca się dalsze 2,3 części wagowych o liczbie zmydlenia 510. Po całkowitym odparowaniu metanolu pozostaje 3,9 części wagowych jako pozostałość (liczba zmydlenia: 464). Destylacją 1,1 części wagowych mieszaniny wytrącającej się przy 30%-wym zagęszczeniu daje 0,7 części wagowych produktu o liczbie zmydlenia 538,3 i liczbie zabarwienia Hazena 120. Chodzi tu o mieszaninę kompleksową złożoną z estru dwumetylowego kwasu tereftalowego, estru dwumetylowego kwasu izoftalowego oraz ubocznych produktów utleniania.

Przykład II. 45,0 części wagowych tego samego produktu jak w przykładzie I po dodaniu 0,07 części wagowych soli kobaltu kwasów tłuszczowych z przedgonu kokosowego umieszcza się w stojącej kolumnie reakcyjnej ze stali V4A o wysokości 2,5 m i średnicy 0,25 m. Następnie w temperaturze 150°C i ciśnieniu 2,0 atm. przepuszcza się powietrze z szybkością 45 litrów/minutę. Analiza powietrza odlotowego wskazuje, że po krótkim okresie indukcyjnym zawartość tlenu obniża się do około 10%, a następnie w ciągu 2—3 godzin powoli wzrasta ponownie do 20%. Po 3¹/₂ godzinach reakcja ustaje i produkt o liczbie kwasowej około 50 przeprowadza się do autoklawu ze stali C4A. Tam składniki kwasowe estryfikuje się w temperaturze 220°C przepuszczając 8 części wagowych par metanolu na godzinę. Ciśnienie w autoklawie utrzymuje się przez rozprężanie par metanolu na poziomie 25 atm. Po upływie 4—5 godzin liczba kwasowa produktu obniża się do 4—5 i estryfikację przerywa się. Pary metanolu po rozprężeniu poddaje się frakcjonowanej kondensacji i skondensowany produkt, wolny od metanolu i wody, po zakończeniu reakcji łączy się z zawartością autoklawu. Otrzymuje się 43,7 części wagowych zestryfikowanego produktu o liczbie kwasowej 4,9.

10 części wagowych tego produktu przekrystalizowuje się z metanolu jak opisano w przykładzie I. Wykrystalizowuje przy tym najpierw 4,28 części wagowych estru dwumetylowego kwasu tereftalowego o temperaturze krzepnięcia 140,35°C, który odsąca się. Z przesączu przez zagęszczenie do 75 % objętości otrzymuje się dalsze 0,07 części wagowych estru dwumetylowego kwasu tereftalowego, o temperaturze krzepnięcia 128,0°C. Po dalszym odparowaniu do 25% objętości wytrąca się 2,2 części wagowych estrów dwumetylo-

wych kwasów tereftalowego i izoftalowego o liczbie zmydlenia 577. Przez zwykłą destylację 2,2 części wagowych otrzymuje się 2,0 części wagowych mieszaniny o liczbie zmydlenia 578,0, liczbie kwasowej 0,02 i liczbie zabarwienia Hazena 10. Temperatura krzepnięcia produktu wynosi 63,1°C. Po dodaniu 30% czystego estru dwumetylowego kwasu tereftalowego temperatura krzepnięcia wynosi 100,4°C. Z pomocą załączonych wykresów określa się skład na 92% estru dwumetylowego kwasu izoftalowego i 8% estru dwumetylowego kwasu tereftalowego. Po całkowitym odparowaniu pozostaje 4,4 części wagowych o liczbie zmydlenia 525,5.

Przykład III. 10 części wagowych produktu otrzymanego według przykładu II przez traktowanie powietrzem i następną estryfikację ogrzewa się do wrzenia, mieszając z 25 częściami wagowymi normalnej benzyny (zakres temperatury wrzenia 86—112°C). Po ochłodzeniu tej mieszaniny wytrąca się 5,3 części wagowych estru dwumetylowego kwasu tereftalowego, który odsacza się na lejku próżniowym i suszy. Produkt posiada temperaturę krzepnięcia 127,2°C. Z przesączu wytrąca się po odparowaniu do 75% objętości 2,3 części wagowych mieszaniny estrów dwumetylowych kwasu tereftalowego i kwasu izoftalowego. Przez destylację tej mieszaniny otrzymuje się produkt o następujących liczbach znamionowych: liczba zmydlenia 578,0, liczba kwasowa 0,4, temperatura krzepnięcia 63,9°C, liczba zabarwienia według Hazena 20. Przez dodatek 30% czystego estru dwumetylowego kwasu tereftalowego otrzymuje się temperaturę krzepnięcia 99,8°C, co odpowiada zawartości estru dwumetylowego kwasu tereftalowego 8,0%. Po dalszym odparowaniu przesączu do 25% objętości pierwotnej nie wytrąca się żaden produkt. Po całkowitym odparowaniu metanolu otrzymuje się 2,4 części wagowych pozostałości.

Przykład IV. 10 części wagowych produktu otrzymanego według przykładu II przez traktowanie powietrzem i następującą po tym estryfikację, ogrzewa się do wrzenia, mieszając z 25 częściami wagowymi mieszaniny ksylenów (70% m-ksylenu, 30% p-ksylenu). Po oziębieniu tej mieszaniny wytrąca się 3,3 części wagowych estru dwumetylowego kwasu tereftalowego, który odsacza się na lejku próżniowym i suszy. Produkt posiada temperaturę krzepnięcia

139,7°C. Z przesączu wytrąca się po odparowaniu do 75% objętości dalsza 1,0 część wagowa estru dwumetylowego kwasu tereftalowego o temperaturze krzepnięcia 131,5°C. Po dalszym odparowaniu do 50% objętości wytrąca się 1,5 części wagowych mieszaniny estrów dwumetylowych kwasu tereftalowego i kwasu izoftalowego. Przez destylację tej mieszaniny otrzymuje się produkt o następujących liczbach znamionowych: liczba zmydlenia 577,5, liczba kwasowa 0,2, temperatura krzepnięcia 61,5°C, liczba zabarwienia Hazena 20. Po dodaniu 30% czystego estru dwumetylowego kwasu tereftalowego otrzymuje się produkt o temperaturze krzepnięcia 103,2°C, co odpowiada zawartości 10,5% estru dwumetylowego kwasu tereftalowego. Ponieważ przesącz zawiera jeszcze 4,2 części wagowych rozpuszczonych składników, poddaje się go ponownie utlenieniu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przerobu mieszanin zawierających ester dwumetylowy kwasu izoftalowego, które otrzymuje się przy utlenianiu powietrzem mieszanin p- i/lub m-ksylenu i estryfikację powstałych kwasów, znamieny tym, że mieszaniny te poddaje się utlenieniu tlenem lub gazami zawierającymi tlen, w temperaturze 130—200°C, a zwłaszcza w temperaturze 140—160°C, w obecności znanych katalizatorów w ilościach zwłaszcza od 0,02—0,1% w przeliczeniu na produkt wyjściowy, celowo pod ciśnieniem do 20 atm., po utlenieniu mieszaninę reakcyjną poddaje się całkowitej estryfikacji metanolem, a następnie rozpuszcza ją w gorących alifatycznych, aromatycznych lub hydroaromatycznych węglowodorach lub niższych alkoholach, pozostawia do ochłodzenia w temperaturze pokojowej, a po oddzieleniu wytrąconego estru dwumetylowego kwasu tereftalowego ługi macierzyste odparowuje się tak dalece, aż wykrystalizuje ester dwumetylowy kwasu tereftalowego i ester dwumetylowy kwasu izoftalowego.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się metanol.
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się normalną benzynę.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do krystalizacji frakcjonowanej stosuje się m- i/lub p-ksylen, a otrzymane po oddzieleniu wykrystalizowanych estrów dwumetylowych kwasów tereftalowego i izoftalowego

wego ługi macierzyste ponownie poddaje się utlenieniu powietrzem.

Chemische Werke Witten G.m.b.H.

Zastępca dr Andrzej Au
rzecznik patentowy

