

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

102359

Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

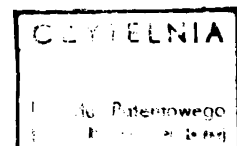
Int. Cl<sup>2</sup> . C07C 69/82

Zgłoszono: 07.09.76 (P. 192260)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 13.02.78

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1980



Twórcy wynalazku: Andrzej Małkiewicz, Genowefa Wawrzyniak

Uprawniony z patentu : Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Błachownia”,  
(Kędzierzyn-Koźle) Polska

## Sposób wytwarzania dwumetylotereftalanu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania dwumetylotereftalanu przez wykorzystanie wysokowrzących związków powstających w znanym procesie wytwarzania dwumetylotereftalanu metodą wspólnego utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu, estryfikacji utworzonych kwasów, rozdziału powstałych estrów na drodze destylacji i krystalizacji z metanolem i zawrocie p-toluilanu metylu do stadium utleniania.

W wyniku wspólnego utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu, a następnie estryfikacji produktów utleniania, oprócz dwumetylotereftalanu i p-toluilanu metylu powstają znaczne ilości aldehydów, głównie estru metylowego kwasu p-formylobenzoesowego, który ze względu na podobną do dwumetylotereftalanu lotność, w czasie destylacji surowych estrów przechodzi do frakcji zwanej surowym dwumetylotereftalanem.

W skali przemysłowej surowy dwumetylotereftalan oczyszcza się w znany sposób, to jest przez krystalizację z metanolem, w wyniku czego otrzymuje się oprócz czystego dwumetylotereftalanu filtrat zawierający zanieczyszczenia. Szczegółowa analiza wielokrotnie przeprowadzonych prób przemysłowych wskazuje niezbicie, że w czasie krystalizacji surowego dwumetylotereftalanu ester metylowy kwasu p-formylobenzoesowego ulega niekorzystnym przemianom, w wyniku których główną jego część kondensuje tworząc rozpuszczalne w metanolu związki wyżej wrzące od dwumetylotereftalanu. Wyniki te potwierdzają próby laboratoryjne wykonane na mediach technologicznych pochodzących z instalacji przemysłowej.

W analogicznych próbach laboratoryjnych, przeprowadzonych na mediach sporządzonych z czystych substancji, nie zaobserwowano zjawiska niekorzystnej przemiany estru metylowego kwasu p-formylobenzoesowego. Wynika stąd, że o tym czy zachodzi przemiana estru metylowego kwasu p-formylobenzoesowego do związków wyżej wrzących od dwumetylotereftalanu decydują czynniki nieuchwytnie ilościowo. Nieznajomość tych czynników uniemożliwia zapobieganie tej przemianie, przez co duże znaczenie przemysłowe ma sposób odzyskania estru metylowego kwasu p-formylobenzoesowego.

Z opisu patentowego 91566, wynika, że w celu uzyskania dodatkowych ilości dwumetylotereftalanu wysokowrzące produkty uboczne poddaje się, ewentualnie w obecności oksydantu, estryfikacji metanolem w wysokiej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem.

Natomiast z opisu patentowego 96988 wiadomo, że w warunkach bardzo wysokiej próżni rzędu 3,9–13,3 kPa i w temperaturze ok. 300°C uzyskuje się w wyniku termicznej obróbki pewną ilość dwumetylotereftalanu i p-toluilanu metylu. Opisane sposoby dotyczą przerobu związków ubocznych, wydzielonych w stadium destylacji surowych estrów, głównie przemiany związków wielopierścieniowych typu bezwodnikowego do dwumetylotereftalanu i p-toluilanu metylu i nie wskazują na mający techniczne znaczenie odzysk estru metylowego kwasu p-formylobenzoowego. Istota wynalazku polega na otrzymywaniu estru metylowego kwasu p-formylobenzoowego metodą obróbki termicznej w temperaturze powyżej 150°C, najlepiej w temperaturze 150–250°C, związków wyżej wrzących od dwumetylotereftalanu, powstałych w stadium krystalizacji surowego dwumetylotereftalanu, a następnie zawróceniu otrzymanego estru metylowego kwasu p-formylobenzoowego do stadium utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu, w celu otrzymania według znanej metody dodatkowej ilości dwumetylotereftalanu.

Sposób według wynalazku polega na tym, że pozostałość uzyskaną w wyniku odpędzenia metanolu z filtratu pochodzącego z krystalizacji surowego dwumetylotereftalanu poddaje się obróbce termicznej w wyniku której zachodzi przemiana związków wyżej wrzących od dwumetylotereftalanu do estru metylowego kwasu p-formylobenzoowego przy czym wydajność tej przemiany jest większa od 95%. Reakcję tę można prowadzić zarówno w sposób ciągły jak i periodyczny, pod normalnym lub zmniejszonym ciśnieniem, w typowych reaktorach wyposażonych w skraplacz lub deflegmator służący do kondensacji lekkich produktów reakcji. Proces korzystnie prowadzić jest pod ciśnieniem normalnym w temperaturze wyższej niż 150°C przez okres od kilku do kilkunastu godzin w zależności od zastosowanej temperatury reakcji. Pozostałość po destylacji filtratu wzbogaconą w odzyskany ester metylowy kwasu p-formylobenzoowego można zawrócić do stadium utleniania lub w znany sposób poddać regeneracji w celu usunięcia z układu dwumetyloizoftalanu, dwumetyloortoftalanu oraz innych niepożądanych w układzie związków.

Zaletą omawianego sposobu jest wyraźna poprawa selektywności procesu wytwarzania dwumetylotereftalanu wynosząca od 1–4% oraz zmniejszenie w strumieniach technologicznych zawartości ubocznych związków, przez co zwiększa się przepustowość hydrauliczną instalacji przemysłowej. Dodatkową korzyścią, mającą duże znaczenie w procesach wytwarzania dwumetylotereftalanu stosujących periodyczny sposób utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu, jest skrócenie czasu inicjacji reakcji utleniania spowodowane zwiększoną zawartością w mieszaninie wsadowej do reaktora utleniania aktywatora, którym jest ester metylowy kwasu p-formylobenzoowego.

**Przykład I.** Surowy dwumetylotereftalan zawierający 0,3% wagowych p-toluilanu metylu, 2,1% wagowych estru metylowego kwasu p-formylobenzoowego, 85,1% wagowych dwumetylotereftalanu, 9,5% wagowych dwumetyloizoftalanu, 2,0% wagowych dwumetyloortoftalanu oraz 1% związków wyżej wrzących od dwumetylotereftalanu, poddano krystalizacji. Do krystalizacji użyto, pochodzący z instalacji przemysłowej, filtrat z drugiego stopnia krystalizacji o następującym składzie: 90,2% wagowych metanolu, 2,5% wagowych p-ksylenu, 4,8% wagowych dwumetylotereftalanu, 2,0% wagowych octanu metylu, 0,3% wagowych wody oraz 0,2% wagowych związków wyżej wrzących od dwumetylotereftalanu. Proces krystalizacji przebiegał w następujących warunkach:

|                                                            |           |
|------------------------------------------------------------|-----------|
| stosunek wagowych filtrat do surowego dwumetylotereftalanu | 1,6 : 1   |
| początkowa temperatura krystalizacji                       | 105°C     |
| końcowa temperatura krystalizacji                          | 48°C      |
| czas trwania krystalizacji                                 | 4 godziny |

Po zakończeniu krystalizacji i odwirowaniu kryształów otrzymano czysty dwumetylotereftalan oraz filtrat o następującym składzie: 81,4% wagowych metanolu, 2,3% wagowych p-ksylenu, 0,2% wagowych estru metylowego kwasu p-formylobenzoowego, 5,0% wagowych dwumetylotereftalanu, 5,4% wagowych dwumetyloizoftalanu, 1,2% wagowych dwumetyloortoftalanu, 1,8% wagowych octanu metylu, 0,4% wagowych wody oraz 2,0% wagowych związków wyżej wrzących od dwumetylotereftalanu. Do otrzymanego w ten sposób filtratu dodano frakcję estrową w ilości na 1 część wagową filtratu 0,07 części wagowej frakcji estrowej. Frakcja ta zawierała: 1,1% wagowych p-ksylenu, 64,2% wagowych p-toluilanu metylu, 5,5% wagowych benzoesanu metalu, 0,98% wagowych estru metylowego kwasu p-formylobenzoowego, 13,9% wagowych dwumetylotereftalanu, 8,3% wagowych dwumetyloizoftalanu, 2,1% wagowych dwumetyloortoftalanu, 3,3% wagowych związków wyżej wrzących od dwumetylotereftalanu. Z otrzymanej w ten sposób mieszaniny odpędzono metanol, octan metylu, wodę oraz część p-ksylenu. Odpęd prowadzono w kolumnie posiadającej 20 pól, wyposażonej w skraplacz i wyparkę obiegową. Parametry odpędu:

|                             |       |
|-----------------------------|-------|
| temperatura szczytu kolumny | 65°C  |
| temperatura dołu kolumny    | 80°C  |
| stopień orosienia           | 0,25  |
| ciśnienie szczytu kolumny   | 1 ata |

W wyniku tak przeprowadzonego odpędu z dołu kolumny odebrano wywar o następującym składzie: 2,2% wagowych p-ksylenu, 21,8% wagowych p-toluilanu metylu, 1,8% wagowych benzoesanu metylu, 1,3% wagowych estru metylowego kwasu p-formylobenzoowego 27,2% wagowych dwumetylotereftalanu, 28,1% wagowych dwumetyloizoftalanu, 6,0% wagowych dwumetyloortoftalanu, 10,7% wagowych związków wyżej wrzących od dwumetylotereftalanu. 200 g wywaru z kolumny odpędowej poddano obróbce termicznej w temperaturze 230°C. Proces prowadzono pod ciśnieniem normalnym przez okres 4 godzin. W wyniku tak przeprowadzonej obróbki termicznej uzyskano 196,7 g mieszaniny zawierającej 2,0% wagowych p-ksylenu, 22,3% wagowych p-toluilanu metylu: 1,7% wagowych benzoesanu metylu: 5,3% wagowych estru metylowego kwasu p-formylobenzoowego: 27,8% wagowych dwumetylotereftalanu: 28,6% wagowych dwumetyloizoftalanu 6,0% wagowych dwumetyloortoftalanu; 5,3% wagowych związków wyżej wrzących od dwumetylotereftalanu. 150 g mieszaniny otrzymanej w wyniku obróbki termicznej poddano wspólnemu utlenianiu powietrzem ze 100 g czystego p-ksylenu w obecności tłuszczanu kobaltu jako katalizatora w ilości na 1 część wagową wsadu substratów  $0,2 \cdot 10^{-3}$  części wagowych katalizatora w przeliczeniu na czysty kobalt. Proces utleniania prowadzono w reaktorze o pojemności roboczej 0,6 l wyposażonym w płaszcz termostatu, deflegmator oparów, barbotkę powietrza oraz układy pomiaru temperatury i ciśnienia. W wyniku utleniania prowadzonego przez okres 5 godzin pod ciśnieniem 5 atm w temperaturze 145°C otrzymano oksydant o liczbie kwasowej 67 mg KOH/g oksydantu zawierający: 31,6% wagowych p-ksylenu, 9,0% wagowych p-toluilanu metylu; 0,9% wagowych benzoesanu metylu; 1,7% wagowych estru metylowego kwasu p-formylobenzoowego; 16,2% wagowych dwumetylotereftalanu; 16,6% wagowych dwumetyloizoftalanu; 3,5% wagowych dwumetyloortoftalanu; 10,4% wagowych kwasu p-toluilowego, 6,5% wagowych estru monometylowego kwasu tereftalowego; 0,3% wagowych kwasu tereftalowego; 2,9% wagowych związków wyżej wrzących od dwumetylotereftalanu.

**Przykład II.** 150 g wywaru z kolumny odpędowej o składzie jak w przykładzie I poddano wspólnemu utlenieniu ze 100 g czystego p-ksylenu. Utlenianie prowadzono w warunkach identycznych jak w przykładzie I. W wyniku utleniania otrzymano po 5 godzinach oksydant o liczbie kwasowej 51 mg KOH/g oksydantu zawierający 33,5% wagowych p-ksylenu: 9,5% wagowych p-toluilanu metylu 1,1% wagowych benzoesanu metylu; 0,4% wagowych estru metylowego kwasu p-formylobenzoowego; 16,0% wagowych dwumetylotereftalanu; 16,5% wagowych dwumetyloizoftalanu; 3,5% wagowych dwumetyloortoftalanu; 8,5% wagowych kwasu p-toluilowego; 4,4% wagowych estru monometylowego kwasu tereftalowego; 0,2% wagowych kwasu tereftalowego oraz 6,1% wagowych związków wyżej wrzących od dwumetylotereftalanu.

**Przykład III.** 200 g wywaru z kolumny odpędowej o składzie jak w przykładzie I poddano obróbce termicznej w temperaturze 170°C. Proces prowadzono pod ciśnieniem normalnym przez okres 4 godzin. W wyniku tak przeprowadzonej obróbki termicznej uzyskano 198,3 g mieszaniny zawierającej: 2,1% wagowych p-ksylenu 22,0% wagowych p-toluilanu metylu; 1,7% wagowych benzoesanu metylu; 2,9% wagowych estru metylowego kwasu p-formylobenzoowego 27,5% wagowych dwumetylotereftalanu; 28,3% wagowych dwumetyloizoftalanu; 6,0% wagowych dwumetyloortoftalanu; 8,7% wagowych związków wyżej wrzących od dwumetylotereftalanu.

**Przykład IV.** Powtórzono opisane w przykładzie III doświadczenie zwiększając czas obróbki termicznej do 10 godzin. W stosunku do wyników z przykładu III uzyskano wyższą wynoszącą 5,1% wagowych zawartość estru metylowego kwasu p-formylobenzoowego oraz niższą, wynoszącą 5,5% wagowych zawartość związków wyżej wrzących od dwumetylotereftalanu.

**Przykład V.** 200 g wywaru z kolumny odpędowej o składzie jak w przykładzie I poddano obróbce termicznej pod zmniejszonym ciśnieniem. Proces prowadzono w układzie składającym się z kolby ogrzewanej elektrycznie, kolumny destylacyjnej wypełnionej zwiłkami ze stali kwasoodpornej, nasadki destylacyjnej wyposażonej w termometr i układ do automatycznej regulacji stopnia orosienia kolumny, odbieralnika destylatu i pompy próżniową. Zawartość kolby ogrzano do temperatury 170°C pod ciśnieniem normalnym. Po osiągnięciu temperatury 170°C rozpoczęto stopniowe obniżanie ciśnienia w układzie aż do wartości 3,9 kPa. Po osiągnięciu w układzie próżni 3,9 kPa rozpoczęto programowe zwiększenie temperatury w kolbie, aby utrzymać uzyskaną próżnię. Proces zakończono po uzyskaniu w kolbie temperatury 250°C. W czasie trwania całej próby układ automatycznej regulacji utrzymywał stosunek orosienia kolumny wokół wartości 1 : 1. W wyniku przeprowadzonego procesu uzyskano 186,7 g destylatu zawierającego 2,2% wagowych p-ksylenu: 23,6% wagowych p-toluilanu metylu, 1,9% wagowych benzoesanu metylu; 5,6% wagowych estru metylowego kwasu p-formylobenzoowego, 29,5% wagowych dwumetylotereftalanu, 30,2% wagowych dwumetyloizoftalanu, 6,3% wagowych dwumetylo-

ortoftalanu; 0,3% wagowych związków wyżej wrzących od dwumetylotereftalanu oraz 10,1 g wywaru zawierającego 96,8% wagowych związków wyżej wrzących od dwumetylotereftalanu.

Przykład VI. Z 1500 g filtratu o składzie jak w przykładzie I odpędzano metanol, octan metylu, wodę oraz część p-ksylenu. Odpęd prowadzono w typowym zestawie laboratoryjnym składającym się z kolby szklanej, nasadki destylacyjnej, chłodnicy wodnej i odbieralnika. Odpęd prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym a temperatura końcowa wywaru wynosiła 165°C. W wyniku odpędu uzyskano 211,5 g pozostałości po destylacji filtratu o następującym składzie: 2,2% wagowych p-ksylenu, 1,42% wagowych estru metylowego kwasu p-formylobenzoesowego, 35,46% wagowych dwumetylotereftalanu, 38,30% wagowych dwumetyloizoftalanu, 8,51% wagowych dwumetyloortoftalanu, 14,18% wagowych związków wyżej wrzących od dwumetylotereftalanu. 200 g otrzymanej pozostałości poddano obróbce termicznej w temperaturze 190°C. Proces prowadzono pod ciśnieniem normalnym przez okres 4 godzin. W wyniku tak przeprowadzonej obróbki termicznej otrzymano 197,8 g mieszaniny zawierającej: 2,0% wagowych p-ksylenu, 8,64% wagowych estru metylowego kwasu p-formylobenzoesowego, 35,73% wagowych dwumetylotereftalanu, 38,42% wagowych dwumetyloizoftalanu, 8,49% wagowych dwumetyloortoftalanu oraz 6,72% wagowych związków wyżej wrzących od dwumetylotereftalanu.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania dwumetylotereftalanu z wysokowrzących związków ubocznych, które powstają w czasie wytwarzania dwumetylotereftalanu przez współutlenianie powietrzem w fazie ciekłej p-ksylenu i p-toluilanu metylu, w stosunku wagowym 1 : 1–3, estyfikację kwasów aromatycznych metanolem i rozdział powstałych estrów na drodze destylacji i krystalizacji z metanolem oraz zawrót produktów pośrednich do procesu utleniania, z n a m i e n n y t y m, że związki wysokowrzące znajdujące się w mieszaninie otrzymanej przez destylację filtratu z krystalizacji surowego dwumetylotereftalanu ewentualnie zawierającego frakcję estrową o składzie 0,01–3% p-ksylenu, 60–98% p-toluilanu metylu, 0,3–11% benzoesanu metylu, 1–25% dwumetylotereftalanu oraz 0,1–13% izomerów dwumetylotereftalanu poddaje się termicznej obróbce w temperaturze powyżej 150°C, a powstający w wyniku tej obróbki ester metylowy kwasu p-formylobenzoesowego zawraca się do stadium utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu i przerabia w znany sposób do dwumetylotereftalanu.

2. Sposób wytwarzania dwumetylotereftalanu według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że obróbkę termiczną prowadzi się pod normalnym lub obniżonym ciśnieniem.

3. Sposób wytwarzania dwumetylotereftalanu według zastrz. 1, 2, z n a m i e n n y t y m, że wysokowrzące produkty uboczne znajdujące się w mieszaninie otrzymanej przez destylację filtratu z krystalizacji poddaje się obróbce termicznej w temperaturze 150–250°C.