

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 225 490

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 21 05 82
(21) PV 3762 - 82

(11) (B 1)

(51) Int. Cl. C 07 C 69/32

(40) Zveřejněno 24 06 83
(45) Vydáno 15 04 85

(75)
Autor vynálezu

SEITL JAROMÍR ing.,
PILNÝ MIROSLAV,
SÁDLA LUBOŠ ing., PARDUBICE

(54)

Způsob výroby dimethyltereftalátu

Vynález se týká způsobu výroby dimethyltereftalátu oxidací směsi p-xylenů a cirkulujícího methyl-p-tolylátu vzdušným kyslíkem za přítomnosti katalyzátoru, obsahujícího kobalt a mangan, případně další kovy s měnitelnou valencí, jako nikl, olovo, chrom, železo, esterifikací směsi získaných kyselin methanolem a čištěním surového dimethyltereftalátu.

Dimethyltereftalát /dále DMT/ se vyrábí celosvětově ve

velkém měřítku jako surovina pro výrobu polyesterových vláken a fólií. V Evropě se vyrábí převážně technologií, která spočívá v katalytické oxidaci směsi p-xyleny a cirkulujícího methyl-p-toluylátu vzdušným kyslíkem za zvýšené teploty a tlaku a v následující esterifikaci oxidací vzniklých kyselin methanolem. Reakční směs, vzniklá esterifikací, se destilací za sníženého tlaku rozdělí na netěkavý zbytek, frakci methyl-p-toluylátu, která se vrací do oxidace, a na frakci DMT, který se dále čistí krystalizací z methanolu a destilací za sníženého tlaku, šupinkuje a balí.

Jedním z hlavních stupňů výroby DMT je oxidace směsi p-xyleny a methyl-p-toluylátu, který se do oxidace vrací z výrobního řetězce. Jako katalyzátorů se při oxidaci používá soli kovů s měnitelnou valencí, které jsou alespoň částečně rozpustné v reakční směsi. Nejdříve byl používán jako katalyzátor samotný kobalt, později byl k němu přidáván mangan, který pozitivně ovlivňoval průběh reakce. Během další doby byly s úspěchem přidávány další kovy s měnitelnou valencí, jako olovo, železo, chrom, nikl apod.

Pro přípravu se používají čisté soli zmíněných kovů s měnitelnou valencí, které se vnášejí do oxidační násady. Rovněž byl popsán způsob regenerace oxidačního katalyzátoru ze zbytků z destilace za sníženého tlaku produktu esterifikace, který spočívá v extrakci kovových iontů zředěnými kyselinami, jejich vysrážení ze zředěného extraktu a převedení na formu použitelnou opět jako oxidační katalyzátor. Jiný způsob regenerace spočívá v zahuštění kyselých vodných extraktů. Provozní ztráty se hradí dodáváním čistých solí.

Úspěšné vrácení destilačních zbytků z destilace produktu esterifikace, obsahujících katalyzátor, je možné jen u procesů, u nichž je oxidace katalyzována kobaltem a manganem, případně dalšími kovy s měnitelnou valencí. V těchto případech je omezena tvorba vedlejších produktů, které působí jako inhibitory oxidace a které znemožňovaly vrácení destilačních zbytků při oxidaci, katalyzované samotným kobaltem.

Z provozních zkušeností i z literatury je známo, že při tepelné expozici meziproduktů a vedlejších produktů výroby DMT, které jsou na DMT v dalším procesu převeditelné, dochází k jejich přeměně na pryskyřičnaté látky, jejichž využití je obtížné nebo zcela nemožné. Proto je žádoucí tepelnou expozici co nejvíce omezit. Hlavními místy ve výrobním procesu DMT, kde k tepelné expozici dochází, jsou esterifikace a destilace produktu, který z ní odchází.

Nyní bylo zjištěno, že u výrobních procesů, které používají v oxidaci jako katalyzátoru kobaltu a manganu, případně další kovy s měnitelnou valencí, jako chrom, nikl, olovo, železo, lze zajistit vrácení převážné části katalyzátoru do oxidace bez složité regenerace a současně omezit tepelnou expozici ve výrobním řetězci způsobem, který je předmětem vynálezu a jehož podstata spočívá v tom, že se produkt esterifikace podrobí krystalizaci z methanolu, výhodně z methanolicých matečných louhů, postupujících protiproudě z druhé krystalizace dimethyltereftalátu při jeho čištění, načež se oddělí pevná fáze, obsahující dimethyltereftalát, matečné louhy se zbaví methanolu destilací a 20 až 95 % hmotnostních destilačního zbytku, obsahujícího methyl-p-toluylát a oxidační katalyzátor v aktivní formě, se vrací do oxidace.

Při doposud známém způsobu se produkt esterifikace nejprve destiluje za sníženého tlaku, přičemž se nejdříve oddělují netěkavé podíly na flešovací komoře, vytápěné na 230 až 240 °C, které obsahují pryskyřičnaté látky a katalyzátor. Doba pobytu těchto netěkavých podílů ve vytápěném zařízení je okolo 25 hodin. Doposud se tyto destilační zbytky zčásti vracejí do oxidace, zčásti zpracovávají extrakcí kobaltu a přeháněním parami methanolu.

Ve druhé části destilace se těkavý podíl, získaný na flešovací komoře, který obsahuje hlavně methyl-p-toluylát a dimethyltereftalát, rozdělí na patrové koloně na frakci methyl-p-toluylátu, která odchází přes hlavu kolony a vrací se do oxidace a na surový DMT, který se čistí dále dvojnásobnou krystalizací a suspendací z methanolu, který postupuje proti-proudě.

Naproti tomu se podle vynálezu produkt z esterifikace nasadí přímo do protiproudé krystalizace a suspendace z methanolu. Je třeba provést pouze příslušnou změnu v poměru nasazovaných matečných methanolických louhů a frakce, obsahující DMT. Oproti produktu z paty kolony, který obsahuje kromě DMT zhruba 10 % hmot. nečistot, má produkt z esterifikace navíc 20 až 25 % hmot. methyl-p-toluylátu a kolem 3 % hmot. netěkavých látek včetně katalyzátoru. Při stejném objemu násady do krystalizátoru se však snížením množství matečných louhů a zvýšením esterové složky zvýší výtěžek DMT po krystalizaci cca o 25 % hmot. Získaný produkt je čistší než při doposud známém postupu, posuzováno podle teploty tuhnutí a čísla kyselosti.

Získaný DMT se zpracuje dále ve výrobním řetězci běžným postupem. Matečné louhy v doposud používaném procesu obsahují nečistoty a vedlejší produkty, které lze vrácením do oxidace z valné části přeměnit na DMT. V případě postupu podle vynálezu obsahují matečné louhy navíc methyl-p-toluylát, katalyzátor a netěkavé látky. Všechny tyto složky se vracejí do oxidace i při doposud známém způsobu, dochází zde však při destilaci produktu esterifikace k tepelné expozici, která množství pryskyřičnatých látek zvyšuje.

Při obou způsobech, jak při stávajícím, tak podle vynálezu, je nutno z procesu odtahovat část destilačních zbytků, aby nedocházelo k hromadění nezpracovatelných látek ve výrobním řetězci. Zatímco u doposud známého postupu je nutno odtahování provádět na dvou místech /destilační zbytek z flešovací komory a z destilace methanolu z matečných louhů/, u způsobu podle vynálezu se odtahuje pouze z destilace methanolu z matečných louhů. Další zpracování

odtahované frakce je v obou případech stejné.

Jak vyplývá z uvedeného, má postup podle vynálezu řadu předností.

Vypustí se destilace produktu esterifikace, čímž se zjednoduší technologický postup, strojní zařízení a požadavky na obsluhu. Na tomto místě je třeba zdůraznit, že destilace produktu esterifikace /surového esteru/ patří k nejnáročnějším úsekům výroby DMT.

Ušetří se tepelná energie, potřebná pro destilaci produktu esterifikace. Vypuštěním destilace produktu esterifikace se sníží tepelná expozice produktu, čímž se omezí tvorba nezužitkovatelných pryskyřičnatých látek. Vracení katalyzátoru bez jakékoliv regenerace se umožní ve zvýšené míře. Zjednoduší se zpracování z procesu odtahovaných zbytků, které jsou při způsobu podle vynálezu soustředěny do jediného proudu. Zvýší se využití aparatury v první krystalizaci možností zvětšení výtěžků DMT z operace při stejném objemu.

Změnu postupu lze realizovat jednoduchým potrubním propojením.

Pro bližší objasnění podstaty vynálezu a jeho výhodnosti jsou dále uvedeny příklady provedení.

Příklad 1 Podle doposud používaného způsobu výroby DMT se při jeho čištění do prvního krystalizátoru nasadí 2 350 kg surového DMT o složení 3,5 % hmot. methylaldehydobenzoátu, 89 % hmot. DMT, 5,8 % hmot. dimethylisofthalátu a 5 200 kg methanolických matečných louhů z druhé krystalizace, které mají odparek 20,2 g/l s obsahem 4,1 % hmot. methylaldehydobenzoátu, 39,1 % hmot. DMT a 19,8 % hmot. dimethylisofthalátu. Krystalizace se provede zahřátím na 100 °C a ochlazením na 30 °C.

2 131 g této suspenze se nasadí do laboratorního autoklávu objemu 4 l, zahřeje se za míchání na 100 °C a ochladí na 30 °C, aby byly zajištěny srovnatelné podmínky s postupem podle vynálezu, který je uveden v dalším příkladu.

1 litr této suspenze, který má hmotnost 900 g, se zpracuje filtrací a rozmícháním získaného vlhkého DMT s 240 g methanolu. Po další filtraci se surový DMT na filtru promyje ještě 40 g methanolu a usuší.

Získá se 218 g suchého surového DMT o teplotě tuhnutí 139,7 °C a číslu kyselosti 0,186 mg KOH/g.

Z 1 litru /900 g/ zpracované suspenze, 240 g suspenčního methanolu a 40 g promývacího methanolu se získá 832 g matečných louhů. Ovlhčení DMT činí 66 g, ztráty při manipulaci 64 g methanolu.

Ze získaných matečných louhů se oddestiluje methanol a získá se 54,8 g destilačního zbytku, který obsahuje 1,2 % hmot. methyl-p-toluylátu, 6,6 % hmot. methylaldehydobenzoátu, 27,5 % hmot. DMT a 24,5 % hmot. dimethylisofthalátu.

Destilační zbytky se shromažďují, aby mohly být provedeny srovnatelné pokusy.

200 g tohoto destilačního zbytku se nasadí spolu s 300 g p-xylenu a 700 g methyl-p-toluylátu k oxidaci do nerezového laboratorního oxidátoru o objemu 2 litry, který je opatřen přívodem tlakového vzduchu, chladičím a topným systémem a je napojen na zpětný kondenzátor se separátorem reakční vody. Jako katalyzátor se přidají octany kobaltnatý, manganatý a olovnatý v množství 100, 3 a 0,3 mg. Oxidace se provádí za tlaku 0,7 MPa a při teplotě 150 °C uváděním proudu vzduchu rychlostí 400 l za hodinu. Dobrá oxidace byla 7 hodin.

Při pokusech bylo měřeno množství odplynu a stanoven v něm obsah CO a CO₂. Bylo měřeno také množství reakční vody a v ní stanoveno číslo kyselosti. Moly uhlíku byly vypočteny za předpokladu, že kyselina octová a mravenčí jsou v reakční vodě přítomny v molárním poměru 1 : 1. Ztráty v molech uhlíku v odplynu a v reakční vodě byly vzaty jako měřítko ztrát, poněvadž výtěžky oxidátu nebylo možno stanovit s dostatečnou přesností. Stupeň oxidace byl kontrolován číslem kyselosti. Pokus byl proveden 3_x. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

č.kys.	M o l y C		celkem
	v odplynu	v reakční vodě	
274	0,856	0,132	0,988
273	0,852	0,135	0,987
276	0,858	0,130	0,988

Příklad 2 Při postupu podle vynálezu se do laboratorního autoklávu popsaného v příkladu 1 nasadí 750 g produktu esterifikace o složení 1,1 % hmot. methylbenzoátu, 22,3 % hmot. methyl-p-toluylátu, 1,7 % hmot. methylaldehydobenzoátu, 65,3 % hmot. DMT a 4,1 % hmot. dimethylisofthalátu spolu s 800 g matečných louhů z 2. krystalizace, jejichž složení je uvedeno v příkladu 1.

Stejným způsobem, jak je popsáno u příkladu 1, se provede krystalizace, suspendace a promytí surového DMT.

Z 1 litru suspenze o hmotnosti 950 g se získá 278 g surového DMT o teplotě tuhnutí 139,9 °C a číslu kyselosti 0,103 mg KOH/g.

Z 1 litru suspenze, 240 g suspenzačního a 40 g promývacího methanolu se získá dále 797 g matečných louhů, ovlhčení DMT činí 85 g, ztráty při manipulaci 70 g methanolu.

Ze získaných matečných louhů se oddestiluje methanol a získá se 258 g destilačního zbytku, který obsahuje 1,8 % hmot. methylbenzoátu, 63,4 % hmot. methyl-p-toluylátu, 3,6 % hmot. methylaldehydobenzoátu, 11,4 % hmot. DMT, 5,9 % hmot. dimethylisofthalátu a 0,0093 % hmot. Co, Mn a Pb v poměru 100 : 3 : 0,3.

Destilační zbytky z více operací se shromažďují.

Do oxidace, popsané v příkladu 1, se nasadí 300 g p-xyleny, 560 g methyl-p-toluylátu a 221 g destilačního zbytku po oddestilování methanolu z matečných louhů, který obsahuje 140 g methyl-p-toluylátu, 20 mg Co, 0,6 mg Mn a 0,06 mg Pb. Toto množství destilačních zbytků odpovídá 20 % hmot. nasazeného methyl-p-toluylátu i katalyzátoru. Katalyzátor se doplní 80 mg Co, 2,4 mg Mn a 0,24 mg Pb ve formě uhličitanů.

Oxidace se provede stejně jako v příkladu 1 s tímto výsledkem:

č.kys.	M o l y C		celkem
	v odplynu	v reakční vodě	
275	0,853	0,133	0,986
278	0,850	0,136	0,986
270	0,856	0,134	0,990

Příklad 3 Do oxidace, popsané v příkladu 1 se nasadí 300 g p-xyleny, 35 g methyl-p-toluylátu a 1 047 g destilačního zbytku po oddestilování methanolu z matečných louhů, jehož složení je uvedeno v příkladu 2 a který obsahuje 665 g methyl-p-toluylátu,

95 mg Co, 2,85 mg Mn a 0,285 mg Pb a odpovídá 95 % hmot. destilačního zbytku. Katalyzátor se doplní 5 mg Co, 0,15 mg Mn a 0,015 mg Pb ve formě uhličitanů.

Po provedení oxidace postupem popsaným v příkladu 1 se dosáhne těchto výsledků:

č.kys.	M o l y C		celkem
	v odplynu	v reakč. vodě	
272	0,850	0,133	0,983
275	0,854	0,132	0,986
276	0,856	0,133	0,989

Z provedených pokusů vyplývá, že vracení zbytku po oddestilování methanolu z matečných louhů po krystalizaci produktu esterifikace v matečných loužích z 2. krystalizace je bez negativního vlivu na průběh oxidace, že však přináší řadu výhod při krystalizaci.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby dimethyltereftalátu oxidací směsi p-xylenů a cirkulujícího methyl-p-toluylátu vzdušným kyslíkem za přítomnosti katalyzátoru, obsahujícího kobalt a mangan, případně další kovy s měnitelnou valencí, jako chrom, nikl, olovo, železo, esterifikací směsi získaných kyselin methanolem, s použitím izolace dimethyltereftalátu krystalizací z methanolu a vracení destilačního zbytku z destilace methanolu z matečných louhů po krystalizaci, a čištění surového dimethyltereftalátu, vyznačující se tím, že se produkt esterifikace podrobí krystalizaci z methanolu, výhodně z methanolických matečných louhů, postupující protiproudě z druhé krystalizace dimethyltereftalátu při jeho čištění, načež se oddělí pevná fáze, obsahující dimethyltereftalát, matečné louhy se zbaví methanolu destilací a 20 až 95 % hmotnostních destilačního zbytku, obsahujícího methyl-p-toluylát a oxidační katalyzátor v aktivní formě, se vrací do oxidace.