



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

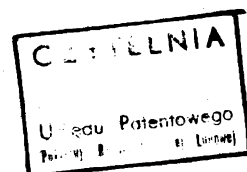
Zgłoszono: 79 12 31 (P. 221107)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 81 07 24

Opis patentowy opublikowano: 1985 11 30

Int. Cl³ C07C 69/82



Twórcy wynalazku: Zofia Pokorska, Włodzimierz Kotowski, Jerzy Witkoś, Manfred Stajszczyk, Renata Fiszer, Andrzej Andrysiak, Maria Just, Ignacy Lachman, Stanisław Młynarczyk, Jerzy Orliński

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Błachownia”, Kędzierzyn-Koźle; Biuro Projektów i Realizacji Inwestycji Przemysłu Syntezy Chemicznej „Prosynchem” w Gliwicach, Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania dwumetylotereftalanu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania dwumetylotereftalanu przez estryfikację metanolem mieszaniny aromatycznych kwasów karboksylowych z utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu przy stosowaniu krótkich czasów przebywania tej mieszaniny w kolumnie estryfikacyjnej i przez powtórna estryfikację metanolem powstałych związków ubocznych i nieprzeestryfikowanych.

W dotychczasowych opisanych sposobach wytwarzania dwumetylotereftalanu przez utlenianie p-ksylenu i p-toluilanu metylu tlenem z powietrza w podwyższonej temperaturze i ciśnieniu do aromatycznych kwasów karboksylowych, takich jak kwas p-toluilowy, tereftalowy i ester jedno-metylowy kwasu tereftalowego i przez estryfikację metanolem tych kwasów do dwumetylotereftalanu i p-toluilanu metylu nie podaje się szczegółowych parametrów procesu estryfikacji.

Z dotychczasowych opisów wynalazków dotyczących procesu wytwarzania dwumetylotereftalanu według tak zwanej metody Witten-Hercules wynika, że proces estryfikacji aromatycznych kwasów karboksylowych z utleniania prowadzi się metanolem pod zwiększonym ciśnieniem i podwyższonej temperaturze (opis patentowy PRL nr 45234 i 45456, opis patentowy RFN nr 1071688). Bardziej znane są sposoby estryfikacji kwasu tereftalowego metanolem (opisy patentowe RFN nr 968603, 1034614 i 1224313, które prowadzi się na ogół w obecności katalizatorów stałych.

2

W opisie patentowym RFN DOS 2010137 dotyczącym procesu utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu wobec katalizatora złożonego z soli kobaltu i manganu wzmiankuje się, że związki manganu korzystnie wpływają na przebieg procesu estryfikacji aromatycznych kwasów karboksylowych powstających w procesie utleniania.

Wzmianka ta nie jest jednak udokumentowana w przykładach i w szczegółowym opisie wynalazku. Lepiej znane są sposoby estryfikacji pozostałości podestylacyjnych z destylacji estrów metylowych uzyskiwanych w procesie wytwarzania dwumetylotereftalanu według metody Witten-Hercules (opis patentowy PRL nr 91566, 103738 i 115115).

W przemysłowych procesach wytwarzania dwumetylotereftalanu według metody Witten-Hercules stosuje się duży stopień przeestryfikowania mieszaniny aromatycznych kwasów karboksylowych z utleniania zwanej oksydatem i czasy przebywania oksydatu w strefie reakcyjnej liczone w sposobie ciągłym jako iloraz objętości roboczej reaktora przez jednostkowe godzinowe przepływy objętościowe oksydatu są dłuższe niż 5 godzin a przeciętnie wynoszą około 5,5–8 godzin. Proces estryfikacji sterowany jest wielkością liczby kwasowej uzyskiwanych produktów, która utrzymywana jest na poziomie 6 ± 2 mgKOH/g próbki.

Utrzymywanie liczby kwasowej produktów estryfikacji na zadanym poziomie powoduje, że czas estryfikacji jest dość długi i w dolnej części ko-

lumny estryfikacyjnej zachodzą niekorzystne wtórne reakcje prowadzące do powstania wielopierścieniowych związków, takich jak podstawione pochodne dwufenylu, terfenylu, dwu- i trójfenylometanów, bezwodników wielopierścieniowych i innych związków o mostkach eterowych i karbonylowych. W procesach wytwarzania dwumetylotereftalanu, w których stosuje się dalszy przerób związków wielopierścieniowych do p-toluilanu metylu i dwumetylotereftalanu z wymienionych wielopierścieniowych związków korzystne są jedynie pochodne bezwodnikowe. Pozostałe związki wielopierścieniowe w niewielkim stopniu ulegają przemianom do p-toluilanu metylu i dwumetylotereftalanu.

Istota wynalazku polega na tym, że w procesie wytwarzania dwumetylotereftalanu na drodze utleniania tlenem z powietrza p-ksylenu i p-toluilanu metylu w postaci czystej lub w postaci mieszaniny zawierającej półprodukty z procesu, w temperaturze 130–190°C, pod ciśnieniem 0,4–1,2 MPa, w obecności katalizatorów w postaci soli metali przejściowych i estryfikacji ciągłej otrzymanych aromatycznych kwasów karboksylowych metanolem pod ciśnieniem 2–3 MPa, w temperaturze 200–300°C oraz przez wydzielanie i oczyszczanie dwumetylotereftalanu na drodze frakcjonowanej destylacji próżniowej i krystalizacji z metanolu i przez stosowanie ekstrakcyjnego odzysku składników katalizatora z pozostałości po destylacji surowych estrów metylowych oraz estryfikację metanolem pozostałości podestylacyjnych, ewentualnie z mieszaniną z utleniania, w temperaturze 170–300°C i pod ciśnieniem 1,5–3,06 MPa, estryfikację mieszaniny aromatycznych, kwasów karboksylowych z utleniania, w temperaturze 170–300°C i pod ciśnieniem 1,5–3,06 MPa, estryfikację mieszaniny aromatycznych kwasów karboksylowych z utleniania metanolem prowadzi się przy takim jej przepływie aby iloraz objętości roboczej kolumny estryfikacyjnej przez jednostkowe godzinowe przepływy objętościowe mieszaniny kwasów był niższy od 5 a wyższy od 3 przy jednoczesnym utrzymywaniu liczby kwasowej powstających estrów metylowych na poziomie 10 ± 4 mg KOH/g próbki.

Korzystnie jest prowadzić proces tak, aby stosunek wagowy pozostałości podestylacyjnej z destylacji surowych estrów metylowych, pozbawionej składników katalizatora i estryfikowanej metanolem wraz z mieszaniną aromatycznych kwasów karboksylowych, do oksydatu wynosił 1 do 0,5–20 w temperaturze 200–300°C.

W czasie analizy wyników prób i zakłóceń przemysłowego procesu estryfikacji oksydatu metanolem nieoczekiwanie stwierdzono, że przy krótkich czasach przebywania reagentów w kolumnie estryfikacyjnej uzyskuje się korzystniejszy skład powstałych wielopierścieniowych związków niż przy dłuższych czasach.

W próbach, w których czas przebywania oksydatu w strefie reakcyjnej był krótszy i wynosił poniżej 5 godzin uzyskiwano wyższe liczby kwasowe estrów metylowych niż w próbach prowadzonych w czasie powyżej 5 godzin. Stwierdzono jed-

nak, że niedoestryfikowanie dotyczy głównie związków wyżej wrzących od dwumetylotereftalanu, które w czasie destylacji surowych estrów przechodzą do pozostałości podestylacyjnej i nie wpływają na jakość końcowego produktu.

Zaobserwowano, że dozowanie oksydatu do estryfikacji w wyższej temperaturze w połączeniu z krótkim czasem estryfikacji wpływa korzystnie na skład uzyskiwanych w estryfikacji związków wyżej wrzących od dwumetylotereftalanu.

Natomiast niekorzystnie wpływa długi czas i wysoka temperatura estryfikacji na wydajność procesu i skład związków wyżej wrzących.

W sposobie według wynalazku estryfikację metanolem mieszaniny aromatycznych kwasów karboksylowych z utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu zwanej oksydatem prowadzi się w sposób ciągły w kolumnie estryfikacyjnej wyposażonej w półki kołpakowe. Oksydat podgrzany do temperatury powyżej 160°C wprowadza się z góry kolumny z taką szybkością aby iloraz objętości roboczej kolumny estryfikacyjnej i objętości dozowanego oksydatu w jednostce czasu — 1 godzinie był mniejszy od 5 a wyższy od 3 a przegrzane pary metanolu w temperaturze 250–290°C wprowadza się od dołu kolumny w takiej ilości aby stosunek wagowy oksydatu do metanolu wynosił jak 1 do 0,4–0,6. Estryfikację prowadzi się przy utrzymywaniu temperatury dołu kolumny na poziomie 220–270°C, a góry na poziomie 205–240°C. Ciśnienie robocze w kolumnie wynosi 2,4–2,7 MPa. Produkty estryfikacji odbierane dołem powinny posiadać liczbę kwasową 10 ± 4 mg KOH/g próbki.

W przypadku gdy liczba kwasowa jest niższa od 6 zwiększa się ilość dozowanego oksydatu lub obniża temperaturę estryfikacji a gdy jest wyższa od 14 zmniejsza się ilość dozowanego oksydatu lub zwiększa ilość dozowanego metanolu lub podwyższa temperaturę przy czym czas przebywania oksydatu w kolumnie nie może przekroczyć 5 godzin. Górą kolumny odbiera się opary metanolu zawierające część niżej wrzących estrów metylowych takich jak benzoesan metylu i p-toluilan metylu oraz niewielkie ilości otrzymanego w estryfikacji dwumetylotereftalanu.

Estry metylowe odbierane z dołu kolumny estryfikacyjnej o liczbie kwasowej 10 ± 4 mg KOH/g próbki zawierają p-toluilan metylu, dwumetylotereftalan i jego izomery, związki uboczne takie jak p-formylobenzoesan metylu, ester trójmetylowy kwasu trójmelitowego i wielopierścieniowe związki głównie o mostkach bezwodnikowych poddawane są frakcjonowanej destylacji próżniowej w układzie dwóch kolumn destylacyjnych. Destylację prowadzić można dwoma sposobami. W pierwszej kolumnie jako destylat odbierać można p-toluilan metylu, dwumetylotereftalan i jego izomery oraz wszystkie związki uboczne niżej wrzące od dwumetylotereftalanu a jako wywar z kolumny, związki wyżej wrzące od dwumetylotereftalanu stanowiące pozostałość po destylacji surowych estrów. W drugiej kolumnie rozdziela się p-toluilan metylu od dwumetylotereftalanu.

W drugim sposobie destylacji w pierwszej kolumnie odbiera się jako destylat frakcję p-toluilanu metylu, a jako wywar dwumetylotereftalanu i jego izomery oraz związki wyżej wrzące od dwumetylotereftalanu. Wywar z pierwszej kolumny poddawany jest w drugiej kolumnie destylacji na destylat złożony z dwumetylotereftalanu i jego izomerów, i wywar stanowiący pozostałość poddestylacyjną z destylacji surowych estrów.

Pozostałość po destylacji surowych estrów poddawana jest w znany sposób ekstrakcji wodami reakcyjnymi z utleniania lub wodnymi roztworami kwasu octowego lub mrówkowego w celu usunięcia składników katalizatora a następnie, po usunięciu resztek wody może być estryfikowana metanolem w znany sposób, przy czym estryfikację metanolem pozostałości z dodatkiem oksydatu można prowadzić również przy stosunku wagowym pozostałości do oksydatu jak 1 do 0,5–20 części w temperaturze 190 do 300°C przy ciśnieniu 1,5 do 3,06 MPa. Można również po usunięciu składników katalizatora pozostałość poddestylacyjną z destylacji surowych estrów poddawać estryfikacji metanolem w obecności rozcieńczalnika takiego jak frakcja p-toluilanu metylu z destylacji surowych estrów, frakcja lub wywar z destylacji estrów metylowych zawartych w metanolu z estryfikacji, frakcja p-toluilanu metylu lub wywar z destylacji filtratu uzyskanego z krystalizacji dwumetylotereftalanu.

Ilości rozcieńczalnika stosowanego w estryfikacji pozostałości poddestylacyjnej wynoszą 0,2 do 5 części wagowych pozostałości, natomiast ilość stosowanego metanolu do estryfikacji od 0,2 do 1,5 części wagowych pozostałości i rozcieńczalnika. Ekstryfikację dobrze jest prowadzić w kolumnie estryfikacyjnej z półkami kołpakowymi, przy czasie przebywania pozostałości poddestylacyjnej i rozcieńczalnika w strefie reakcyjnej wynoszącym od 2,7 do 10 godzin. Estryfikację prowadzi się pod ciśnieniem 2,4–2,7 MPa i przy temperaturze dołu kolumny na poziomie 230–290°C, góry kolumny 215–250°C i przy utrzymywaniu liczby kwasowej na poziomie 10±6 mg KOH/g próbki.

Sposobem według wynalazku można uzyskać wysoką selektywność procesu przemiany aromatycznych kwasów karboksylowych do estrów metylowych i wielopierścieniowych pochodnych bezwodnikowych przy dużej wydajności produktów z objętości reaktora do estryfikacji. Wydajności z pojemności kolumn estryfikacyjnych wzrastają o 10 do 40% w stosunku do dotychczas prowadzonych procesów estryfikacji, a pozostałość poddestylacyjna po destylacji surowych estrów zawierająca wielopierścieniowe pochodne bezwodnikowe poddawana dalej estryfikacji metanolem ulega korzystnym przemianom do p-toluilanu metylu i dwumetylotereftalanu, których uzysk wynosi od 45 do 75% wagowych przerabianej pozostałości i jest większy o 5 do 35% wagowych w stosunku do dotychczasowego sposobu.

Zastosowanie rozcieńczalnika do procesu estryfikacji pozostałości metanolem pozwala na eliminację nośnika z destylacji mieszaniny poestryfika-

cyjnej, oraz na zaniechanie stosowania oksydatu do estryfikacji pozostałości przez co zmniejsza się ilości powstających wielopierścieniowych bezwodników, których już nie opłaca się przerabiać dalej oraz pozwala zawracać pochodne p-toluilanu p-ksyllilu zawarte w oksydacie do procesu utleniania według znanego sposobu.

Prowadzenie procesu estryfikacji mieszaniny aromatycznych kwasów karboksylowych metanolem przy krótkich czasach jej przebywania w strefie reakcyjnej i prowadzenie ponownego procesu estryfikacji metanolem związków wyżej wrzących od dwumetylotereftalanu głównie wielopierścieniowych pochodnych bezwodnikowych według sposobu opisanego w wynalazku pozwala na wzrost selektywności procesu wytwarzania dwumetylotereftalanu o 1 do 4% molowych.

W przykładach podano próby estryfikacji metanolem aromatycznych kwasów karboksylowych prowadzone według dotychczasowego sposobu — przykład I i II i przykłady według wynalazku — III i IV. Porównanie wyników prób pozwala na ocenę wydajności procesu estryfikacji i stopnia przemiany aromatycznych kwasów karboksylowych z utleniania do p-toluilanu metylu i dwumetylotereftalanu.

Przykład I. Do kolumny estryfikacyjnej o pojemności całkowitej 16,7 m³ i pojemności roboczej 14,6 m³ posiadającej 22 półki kołpakowe wprowadzone były od dołu przegrzane pary metanolu o temperaturze 266°C i o ciśnieniu 2,75 MPa w ilości 1150 kg/h oraz z góry oksydant o temperaturze 155°C i o ciśnieniu 2,6 MPa w ilości 2550 kg/h. Dozowany oksydant posiadał następujący skład:

benzoosan metylu	— 3,24% wag
p-toluilan metylu	— 16,23% wag
p-formylobenzoosan metylu	— 1,24% wag
monoester metylowy kwasu tereftalowego	— 21,50% wag
kwas p-toluilowy	— 20,45% wag
kwas tereftalowy	— 13,85% wag
dwumetylotereftalan i jego izomery	— 15,45% wag
inne związki niżej wrzące od dwumetylotereftalanu	— 1,27% wag
związki wyżej wrzące od dwumetylotereftalanu	— 6,77% wag

Parametry pracy kolumny estryfikacyjnej były następujące:

temperatura w dole kolumny	— 250°C
temperatura w górze kolumny	— 227°C
ciśnienie	— 2,55 MPa

W próbie tej czas przebywania oksydatu w reaktorze estryfikacji liczony jako iloraz objętości roboczej reaktora przez jednostkowe godzinowe przepływy objętościowe oksydatu wynosi 6,44 godziny.

Temperatura regulowana była ilością oleju dopływającego do płaszcza grzewczego. Kolumna estryfikacyjna pracowała przy pełnym zalaniu oksydatem i mieszaniną reakcyjną półek kołpakowych i przy stałym poziomie cieczy utrzymywanym przez stabilny odpływ produktów estryfikacji z

dołu kolumny i oparów metanolu i niżej wrzących estrów z góry kolumny.

Wychodzące opary z góry kolumny estryfikacyjnej po połączeniu z oparami z rozprężania produktów estryfikacji odbieranych z dołu kolumny były kierowane do kolumny rozdzielającej metanol i wodę od estrów, metylowych, które zwracano do procesu utleniania.

Produkty estryfikacji odbierane z dołu kolumny estryfikacyjnej po rozprężeniu poddawane były frakcjonowanej destylacji próżniowej w dwukolumnowym układzie destylacyjnym. Surowe estrы o liczbie kwasowej 4,5 mg KHO/g i składzie:

benzoosan metylu	— 2,20% wag
p-toluilan metylu	— 32,10% wag
p-formylobenzoosan metylu	— 1,40% wag
dwumetylotereftalan i jego izomery	— 54,89% wag
inne związki niżej wrzące od dwumetylotereftalanu	— 0,86% wag
związki wyżej wrzące od dwumetylotereftalanu	— 8,55% wag

w ilości 2300 kg/h podawano na pierwszą kolumnę, z której dołem odbierana była pozostałość podestylacyjna w ilości 78 kg/h, a górą destalat zawierający p-toluilan metylu, dwumetylotereftalan i uboczne związki. Destylat z pierwszej kolumny zasilał drugą kolumnę destylacyjną, w której jako destylat odbierano frakcję p-toluilanu metylu a dołem jako wywar surowy dwumetylotereftalan oczyszczany dalej w procesie krystalizacji. Pozostałość podestylacyjna z destylacji surowych estrów posiadała liczbę kwasową 22 mg KOH/g próbki i zawierała:

benzoosan metylu	— 0,30% wag
p-toluilan metylu	— 1,70% wag
dwumetylotereftalan i jego izomery	— 13,65% wag
inne związki niżej wrzące od dwumetylotereftalanu	— 0,75% wag
związki wyżej wrzące od dwumetylotereftalanu	— 83,60% wag

Pozostałość tą razem z oksydatem o składzie podanym na początku próby w stosunku wagowym 1 do 21 części w łącznej ilości 2350 kg/h poddawano estryfikacji według sposobu opisanego na początku przykładu.

Uzyskano 2310 kg/h surowych estrów o liczbie kwasowej 4,7 mg KOH/g i o składzie:

benzoosan metylu	— 2,07% wag
p-toluilan metylu	— 31,16% wag
p-formylobenzoosan metylu	— 1,35% wag
dwumetylotereftalan i jego izomery	— 53,61% wag
inne związki niżej wrzące od dwumetylotereftalanu	— 0,90% wag
związki wyżej wrzące od dwumetylotereftalanu	— 10,91% wag

W czasie destylacji surowych estrów w identycznych warunkach jak destylacja estrów uzyskanych tylko z estryfikacji oksydatu uzyskano 146 kg/h pozostałości podestylacyjnej czyli 38% wagowych poddawanej estryfikacji pozostałości z

oksydatem uległo przemianom. Porównanie składowych surowych estrów uzyskanych w estryfikacji oksydatu metanolem i uzyskanych w estryfikacji oksydatu z pozostałością wynika, że 33% wagowych pozostałości przemienia się w p-toluilan metylu i dwumetylotereftalan.

Przykład II. Do kolumny estryfikacyjnej o pojemności całkowitej 63,7 m³ i pojemności roboczej 48,7 m³ posiadającej 20 półek kołpakowych wprowadzane były od dołu przegrzane pary metanolu o temperaturze 273°C i ciśnieniu 2,75 MPa w ilości 4750 kg/h oraz z góry oksydat o temperaturze 150°C i ciśnieniu 2,6 MPa w ilości 10520 kg/h o następującym składzie:

p-ksylen	— 0,05% wag
benzoosan metylu	— 2,45% wag
p-toluilan metylu	— 17,80% wag
p-formylobenzoosan metylu	— 0,65% wag
monoester metylowy kwasu tereftalowego	— 20,50% wag
kwas p-toluilowy	— 23,12% wag
kwas tereftalowy	— 13,35% wag
dwumetylotereftalan i jego izomery	— 16,72% wag

inne związki niżej wrzące od dwumetylotereftalanu — 1,05% wag
związki wyżej wrzące od dwumetylotereftalanu — 4,32% wag

Parametry pracy kolumny estryfikacyjnej były następujące:

temperatura w dole kolumny	— 250°C
temperatura w górze kolumny	— 226°C
ciśnienie	— 2,55MPa

Regulacja parametrów pracy kolumny estryfikacyjnej była taka sama jak w przykładzie I. Estrы otrzymane z dołu kolumny w ilości 9460 kg/h posiadały liczbę kwasową 5,2 mg KOH/g próbki i następujący skład:

benzoosan metylu	— 1,50% wag
p-toluilan metylu	— 36,05% wag
p-formylobenzoosan metylu	— 0,80% wag
dwumetylotereftalan i jego izomery	— 54,45% wag
inne związki niżej wrzące od dwumetylotereftalanu	— 0,85% wag
związki wyżej wrzące od dwumetylotereftalanu	— 6,35% wag

Zasilały one podobne jak w przykładzie I, dwukolumnowy układ destylacyjny. Otrzymywana z pierwszej kolumny pozostałość podestylacyjna w ilości 280 kg/h i liczbie kwasowej 25 mg KOH/g próbki posiadała skład:

benzoosan metylu	— 0,20% wag
p-toluilan metylu	— 8,26% wag
dwumetylotereftalan i jego izomery	— 0,84% wag
inne związki niżej wrzące od dwumetylotereftalanu	— 0,60% wag
związki wyżej wrzące od dwumetylotereftalanu	— 90,10% wag

Pozostałość ta była spolona.

Czas przebywania oksydatu w strefie reakcji liczony jako iloraz objętości roboczej kolumny estryfikacyjnej przez jednostkowy godzinowy prze-

plyw objętościowy oksydatu wynosił 5,23 godziny

Ilość pozostałości podestylacyjnej w przeliczeniu na ilość oksydatu wynosiła 2,66% wag.

Przykład III. Do kolumny estryfikacyjnej jak w przykładzie II wprowadzane były od dołu przegrzane pary metanolu w ilości 5500 kg/h o temperaturze 275°C i pod ciśnieniem 2,75 MPa oraz z góry oksydat o temperaturze 167°C i ciśnieniu 2,6 MPa w ilości 12 290 kg/h i składzie podanym poniżej:

p-ksylen	— 0,04% wag
benzoesan metylu	— 2,05% wag
p-toluilan metylu	— 17,87% wag
p-formylobenzoesan metylu	— 0,84% wag
monoester metylowy kwasu tereftalowego	— 23,36% wag
kwas p-toluilowy	— 21,34% wag
kwas tereftalowy	— 13,10% wag
dwumetylotereftalan i jego izomery	— 16,24% wag
inne związki niżej wrzące od dwumetylotereftalanu	— 0,98% wag
związki wyżej wrzące od dwumetylotereftalanu	— 4,18% wag
Parametry pracy kolumny estryfikacyjnej były następujące:	
temperatura w dole kolumny	— 246°C,
temperatura w górze kolumny	— 228°C,
ciśnienie	— 2,55 MPa.

Regulacja pracy kolumny estryfikacyjnej była taka sama jak w przykładzie I.

Estry otrzymywane z dołu kolumny estryfikacyjnej w ilości 11050 kg/h posiadały liczbę kwasową 9,1 mg KOH/g próbki i następujący skład:

benzoesan metylu	— 1,02% wag
p-toluilan metylu	— 34,15% wag
p-formylobenzoesan metylu	— 0,97% wag
dwumetylotereftalan i jego izomery	— 56,96% wag
inne związki niżej wrzące od dwumetylotereftalanu	— 0,70% wag
związki wyżej wrzące od dwumetylotereftalanu	— 6,20% wag

Estry te były rozdzielone w układzie dwóch kolumn destylacyjnych i uzyskana z pierwszej kolumny pozostałość podestylacyjna w ilości 335 kg/h i liczbie kwasowej 4,2 mg KOH/g próbki posiadała następujący skład:

benzoesan metylu	— 0,23% wag
p-toluilan metylu	— 0,95% wag
dwumetylotereftalan i jego izomery	— 9,76% wag
inne związki niżej wrzące od dwumetylotereftalanu	— 0,50% wag
związki wyżej wrzące od dwumetylotereftalanu	— 88,56% wag

Czas przebywania oksydatu w kolumnie estryfikacyjnej liczony jako iloraz objętości roboczej reaktora przez jednostkowe godzinowe przepływy objętościowe oksydatu wynosił 4,4 godziny, a ilości uzyskiwanej pozostałości podestylacyjnej z pierwszej kolumny w przeliczeniu na oksydat zasi-

lający kolumnę estryfikacyjną stanowiły 2,73% wagowych.

Pozostałość po destylacji surowych estrów otrzymana jako wywar z pierwszej kolumny po usunięciu składników katalizatora przez ekstrakcję wodami reakcyjnymi zawierającymi około 7% wagowych kwasu octowego i mrówkowego i po odwodnieniu poddawana była estryfikacji metanolem razem z oksydatem o podobnym składzie jak na początku przykładu I w kolumnie estryfikacyjnej o pojemności roboczej 14,6 m³ opisanej w przykładzie I.

Pozostałość po destylacji surowych estrów razem z oksydatem o składzie podanym w przykładzie I w stosunku wagowym 1 do około 7 części w łącznej ilości 2550 kg/h poddawano ciągłej estryfikacji metanolem w kolumnie i w warunkach opisanych w przykładzie I. W wyniku estryfikacji pozostałości podestylacyjnej i oksydatu metanolem uzyskano 2325 kg/h surowych estrów o liczbie kwasowej 4,2 mg KOH/h próbki i o składzie:

benzoesan metylu	— 0,96% wag
p-toluilan metylu	— 31,90% wag
p-formylobenzoesan metylu	— 0,90% wag
dwumetylotereftalan i jego izomery	— 53,78% wag
inne związki niżej wrzące od dwumetylotereftalanu	— 0,69% wag
związki wyżej wrzące od dwumetylotereftalanu	— 11,77% wag

W destylacji surowych estrów prowadzonych podobnie jak w przykładzie I z pierwszej kolumny otrzymano 225 kg/h pozostałości podestylacyjnej czyli 51% wagowych estryfikowanej pozostałości uległo przemianom. Porównanie składów surowych estrów uzyskanych z estryfikacji metanolem samego oksydatu i uzyskanych z estryfikacji metanolem oksydatu i pozostałości wynika, że około 44% wagowych pozostałości przemienia się w p-toluilan metylu i dwumetylotereftalan.

Niewielką część pozostałości uzyskanej w przykładzie III (z estryfikacji samego oksydatu) w ilości 100 g poddano estryfikacji metanolem użytym w ilości 80 g w obecności 200 g frakcji p-toluilanu metylu w autoklawie laboratoryjnym z wymieszaniem o pojemności całkowitej 1 dm³ pod ciśnieniem 2 MPa i w temperaturze 230°C, przy czym metanol załadowywano kilkakrotnie w ciągu 10 godzin. W wyniku estryfikacji tej mieszaniny metanolem uzyskano przyrost p-toluilanu metylu o 17 g i dwumetylotereftalanu o 35 g

Przykład IV. Do kolumny estryfikacyjnej o pojemności roboczej 48,7 m³ opisanej w przykładzie II wprowadzone były od dołu przegrzane pary metanolu o temperaturze 273°C w ilości 6450 kg/h i pod ciśnieniem 2,75 MPa oraz z góry oksydat o temperaturze 180°C pod ciśnieniem 2,6 MPa i składzie według podanego poniżej:

p-ksylen	— 0,04% wag
benzoesan metylu	— 2,04% wag
p-toluilan metylu	— 17,54% wag
p-formylobenzoesan metylu	— 0,46% wag

monoester metylowy kwasu tereftalowego	— 23,84% wag
kwas p-toluilowy	— 19,84% wag
kwas tereftalowy	— 13,27% wag
dwumetylotereftalan i jego izomery	— 17,94% wag
inne związki niżej wrzące od dwumetylotereftalanu	— 0,93% wag
związki wyżej wrzące od dwumetylotereftalanu	— 4,10% wag

Ilość dozowanego oksydatu wynosiła 14 900 kg/h. Parametry pracy kolumny estryfikacyjnej były następujące:

temperatura w dole kolumny	— 242°C
temperatura w górze kolumny	— 223°C
ciśnienie	— 2,55 MPa

Regulacja pracy kolumny była taka sama jak w przykładzie I. Otrzymane z dołu kolumny estry po rozprężeniu w ilości 13 400 kg/h i liczbie kwasowej 11,2 mg KOH/g próbki posiadały następujący skład:

benzoesan metylu	— 1,04% wag
p-toluilan metylu	— 32,12% wag
p-formylobenzoesan metylu	— 0,60% wag
dwumetylotereftalan i jego izomery	— 59,04% wag
inne związki niżej wrzące od dwumetylotereftalanu	— 0,80% wag
związki wyżej wrzące od dwumetylotereftalanu	— 6,40% wag

Podobnie jak w poprzednich próbach estry te były rozdestylowane w układzie dwóch kolumn destylacyjnych w wyniku czego otrzymano pozostałość podestylacyjną w ilości 425 kg/h o liczbie kwasowej 47,5 mg KOH/g próbki i o składzie:

benzoesan metylu	— 0,34% wag
p-toluilan metylu	— 1,20% wag
dwumetylotereftalan i jego izomery	— 10,75% wag
inne związki niżej wrzące od dwumetylotereftalanu	— 0,51% wag
związki wyżej wrzące od dwumetylotereftalanu	— 87,20% wag

Liczony jak w przykładzie II czas przebywania oksydatu w kolumnie wynosił 3,56 godziny. Ilość uzyskanej pozostałości podestylacyjnej z pierwszej kolumny w przeliczeniu na oksydat wyniosły 2,85% wagowych.

Uzyskana tym sposobem pozostałość podestylacyjną z destylacji estru surowego użyto do badań laboratoryjnych. Do autoklawu o pojemności całkowitej 1 dm³ zaopatrzonemu w mieszaninę, załadowano 100 g pozostałości podestylacyjnej i 200 g frakcji p-toluilanu metylu oraz 20 g metanolu. Zawartość autoklawu podgrzewano i po osiągnięciu ciśnienia 2 MPa odbierano metanol z niewielkimi ilościami produktów reakcji. Po osiągnięciu temperatury 230°C zaprzestano odbioru oparów a w wyniku reakcji estryfikacji nastąpiło częściowe zużycie metanolu i związany z tym spadek ciśnienia w autoklawie.

Przy ciśnieniu 1,5 MPa doładowywano bardzo powoli następną porcję metanolu i przy ciśnieniu 2 MPa zaczęto odbierać opary i dalej postępowano tak jak na początku tej próby. Metanol załadowywano kilkakrotnie tak że użyto go w łącznej ilości 80 g. Po ostatnim załadunku metanolu proces prowadzono jeszcze przez 2 godziny przy czym łączny czas trwania próby wynosił 10 godzin.

Po zanalizowaniu składu wsadów i uzyskanych produktów okazało się, że nastąpił przyrost p-toluilanu metylu o 21 g i dwumetylotereftalanu o 42 g.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania dwumetylotereftalanu przez utlenianie tlenem z powietrza p-ksylenu i p-toluilanu metylu w postaci czystej lub mieszaniny zawierającej półprodukty z procesu w temperaturze 130—190°C, pod ciśnieniem 0,4—1,2 MPa wobec katalizatorów w postaci soli metali przejściowych i przez estryfikację ciągłą otrzymanych aromatycznych kwasów karboksylowych metanolem pod ciśnieniem 2MPa do 3 MPa w temperaturze 200 do 300°C, oraz przez wydzielanie i oczyszczanie dwumetylotereftalanu na drodze frakcjonowanej destylacji próżniowej i krystalizacji z metanolu i przez stosowanie ekstrakcyjnego odzysku składników katalizatora z pozostałości po destylacji surowych estrów metylowych oraz estryfikację metanolem pozostałości podestylacyjnych ewentualnie z mieszaniną z utleniania w temperaturze 170—300°C i pod ciśnieniem 1,5 do 3,06 MPa, **znamienny tym**, że estryfikację, mieszaniny aromatycznych kwasów karboksylowych z utleniania, metanolem prowadzi się przy takim jej przepływie aby iloraz objętości roboczej kolumny estryfikacyjnej przez jednostkowe godzinowe przepływy objętościowe mieszaniny kwasów był niższy od 5 a wyższy od 3 przy jednoczesnym utrzymywaniu liczby kwasowej powstających estrów metylowych na poziomie 10±4 mg KOH/g próbki.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszanina aromatycznych kwasów karboksylowych zasila kolumnę estryfikacyjną powinna mieć temperaturę nie niższą niż 160°C, a pary metanolu zasila kolumnę temperaturę od 250°C do 290°C.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pozostałość podestylacyjną z destylacji surowych estrów metylowych po usunięciu z niej składników katalizatora poddawana jest estryfikacji metanolem z dodatkiem rozcieńczalnika w postaci frakcji lub wywarów zawierających estry metylowe z destylacji strumieni technologicznych z procesu wytwarzania dwumetylotereftalanu stosowanych w ilości 0,2 do 5 części wagowych pozostałości.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pozostałość podestylacyjną z destylacji surowych estrów metylowych pozbawioną składników katalizatora estryfikuje się metanolem wraz z mie-

szaniną aromatycznych kwasów karboksylowych w znany sposób, przy czym stosunki wagowe pozostałości i oksydatu wynoszą 1 do 0,5—20 w temperaturze 200—300°C.