DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Wirtschaftspatent**

(19) **DD** (11) **246 772 B1**

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1 Patentgesetz

5(51) C 08 G 63/183
C 08 G 63/78

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 08 G / 288 028 8	(22)	19.03.86	(45)	04.04.90
				(44)	17.06.87

(71) VEB Chemiefaserwerk „Friedrich Engels", Friedrich-Engels-Straße 1, Premnitz, 1832, DD
(72) Halbmair, Ulrich; Wünsch, Edgar, Dipl.-Chem.; Klemmer, Artur; Riedel, Alfons, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Polybutylenterephthalat

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Polybutylterephthalat auf Basis Dimethylterephthalat und Butandiol-1,4 in einem Mehrstufenprozeß mit den Prozeßstufen Umesterung und Polykondensation unter Rückführung von aufgearbeiteten Produkten in den Umesterungsprozeß, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Polykondensationsbrüdengemisch auf 30–40°C abgekühlt und bei einem Druck von 70–250 Pa partiell kondensiert wird und das erhaltene Brüdenkondensat bis zu 40 Teilen anstelle von reinem Butandiol-1,4 eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß das wiedereingesetzte Brüdenkondensat aus mindestens 96% Butandiol-1,4, bis zu 0,7 Ma.-% Methanol, bis zu 0,7 Ma.-% Tetrahydrofuran, bis zu 0,7 Ma.-% Wasser und bis zu 3,5 Ma.-% eines Gemisches aus niedermolekularen Hydroxybutylterephthalaten und Dimethylterephthalat besteht.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polybutylenterephthalat auf der Basis von Dimethylterephthalat und Butandiol-1,4.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Polybutylenterephthalat wird gegenwärtig vorrangig durch Umesterung von Dimethylterephthalat mit einem molaren Überschuß Butandiol-1,4 und Polykondensation des erhaltenen Umesterungsproduktes hergestellt.
In allen Prozeßstufen fallen dabei Brüdengemische an, in denen vor allem niedermolekulare Ester der Terephthalsäure neben Wasser, Butandiol-1,4, Methanol und Tetrahydrofuran enthalten sind.
Die Rückführung der für den Kettenaufbau von Polybutylenterephthalat geeigneten Ester der Terephtalsäure und des Butandiol-1,4 durch angesetzte Kolonnen im Polykondensationsprozeß, wie sie für Vor- und Polykondensationsprozesse zur Polyethylenterephthalat-Synthese in der DE-OS 3025574 in Verbindung mit einem installierten Zyklon oder Drallabscheider beschrieben wird, ist insbesondere für einen diskontinuierlichen Prozeß mit geringem Stofffluß unbefriedigend.
Die in der DD-PS 131753 für Polyethylenterephthalat beschriebene Verfahrensvariante, nach der die im anfallenden Vor- und Polykondensationsbrüdenkondensat enthaltenen Oligomeren bei 75–180°C selektiv abgeschieden und zusammen mit dem destillativ aufgearbeiteten Dioldestillat in den Produktionsprozeß zurückgeführt werden, ist apparativ aufwendig und mit zusätzlichem Energieaufwand und Diolverlusten bei der Destillation verbunden.
Nach DD-WP 210916 werden die in der Vorpolykondensation abgespaltenen, mit dicarbonsäurehaltigen Komponenten beladenen Reaktionsprodukte nach ihrer Kondensation ohne vorherige destillative Aufarbeitung entweder dem Rohstoffansatz oder dem Reaktionsprodukt in der Veresterungsstufe wieder zugeführt, wobei das enthaltene Wasser zur Verbesserung der Fließfähigkeit der Terephthalsäure/Ethylenglykol-Paste dient und in der Veresterung sofort abgespalten wird. Für die Polybutylenterephthalatsynthese auf Basis Dimethylterephthalat ist diese Variante nicht anwendbar, da insbesondere der relativ hohe Wasseranteil die Umesterungsgeschwindigkeit von Dimethylterephthalat mit Butandiol-1,4 und die katalytische Aktivität des auch für die Polykondensation benötigten Titankontaktes durch Hydrolyse herabsetzt.
Im DD-WP 152332 wird ein Verfahren zur störungsfreien Destillation von Butandiol-1,4-haltigen Brüdengemischen zu reinem Butandiol-1,4 für den Wiedereinsatz zur Polybutylenterephthalatsynthese auf Basis von Dimethylterephthalat beschrieben. Die vollständig kondensierten Brüden werden mit Alkalien behandelt, um die darin enthaltenen niedermolekularen Feststoffkomponenten, vor allem das Dimethylterephthalat, in Verbindung zu überführen, die bei der nachfolgenden mehrstufigen Destillation nicht verdampfen. Dieses Verfahren erfordert jedoch einen beträchtlichen energetischen und apparativen Aufwand. Ein weiterer Nachteil ergibt sich aus der Abscheidung der Terephthalatbestandteile, die nicht mehr in den Syntheseprozeß zurückgeführt werden können.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Polybutylenterephthalat energie- und materialökonomisch bei guter Raum-Zeit-Ausbeute, Qualität sowie einer geringen Umweltbelastung herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, das bei der Polybutylenterephthalatsynthese anfallende Polykondensationsbrüdengemisch mit dem Hauptanteil der abgespaltenen Butandiol-1,4-Menge ohne Totalkondensation und nachgeschaltete Destillation aufzubereiten und in den Umesterungsprozeß zurückzuführen.
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß das während der Polykondensation anfallende Brüdengemisch auf 30–40°C abgekühlt und bei einem Druck von 70–250 Pa partiell kondensiert wird, wobei die Bestandteile Wasser, Methanol und Tetrahydrofuran weitgehend abdestilliert werden. Das so erhaltene Brüdenkondensat enthält mindestens 96 Ma.-% Butandiol-1,4, bis zu 0,7 Ma.-% Methanol, bis zu 0,7 Ma.-% Tetrahydrofuran, bis zu 0,7 Ma.-% Wasser und bis zu 3,5 Ma.-% eines Gemisches aus niedermolekularen Hydroxybutylterephthalaten und Dimethylterephthalat. Dieses Gemisch wird der Umesterungsstufe, bei der üblicherweise eine Umesterung von Dimethylterephthalat mit molarem Überschuß von Butandiol-1,4 reinst erfolgt, zugeführt. Dabei werden bis zu 40 Teile des aufbereiteten, partiell kondensierten Brüdengemisches anstelle von reinem Butandiol-1,4 zugesetzt.

Es hat sich gezeigt, daß bezüglich der Polybutylenterephthalatqualität, der Raum-Zeit-Ausbeute sowie einer verstärkten Nebenproduktbildung keine Nachteile auftreten. Die Vorteile dieses Verfahrens ergeben sich aus der Nutzung der für den Polykondensationsprozeß erforderlichen Heizenergie zur Destillation des Brüdengemisches. Gleichzeitig werden das anfallende Hydroxybutylterephthalat/Dimethylterephthalatgemisch vollständig in den Syntheseprozeß zurückgeführt sowie die Butandiol-1,4-verluste vermieden, die bei einer externen energieintensiven Brüdendestillation auftreten.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

In einem Edelstahlreaktor wurden 194 kg Dimethylterephthalat, 117 kg Butandiol-1,4 sowie 70 g Tetraisopropyltitanat bei Normaldruck und 175–180 °C unter Rühren umgesetzt, bis 63 kg Methanol abgespalten wurden. Das erhaltene Umesterungsprodukt wurde auf 250 °C erhitzt und gleichzeitig der Druck auf 150 Pa abgesenkt. Das während der ablaufenden Polykondensation innerhalb von 120 min abgespaltene Brüdengemisch aus Butandiol-1,4, Methanol, Tetrahydrofuran, Wasser und Hydroxybutylterephthalatoligomeren sowie Dimethylterephthalat wird in einem Wärmetauscher auf 35 °C abgekühlt, dabei partiell kondensiert und in einer ebenfalls mit dem Reaktionsdruck beaufschlagten Vorlage aufgefangen. In der Dampfphase verbleiben die Hauptmengen der Nebenprodukte an Methanol, Tetrahydrofuran und Wasser.
Das partiell kondensierte Polykondensationsbrüdengemisch setzt sich wie folgt zusammen:

23,5 kg Butandiol-1,4
0,002 kg Methanol
0,002 kg Tetrahydrofuran
0,011 kg Wasser
0,524 kg Gemisch aus Hydroxybutylterephthalaten und Dimethylterephthalat

Dieses Brüdenkondensat wird zusammen mit 93,5 kg Butandiol-1,4, 194 kg Dimethylterephthalat und 70 g Tetraisopropyltitanat, wie oben beschrieben umgesetzt.
Trotz dieses Zusatzes von 20 Teilen des erfindungsgemäßen Brüdengemisches anstelle von reinem Butandiol-1,4 wird ein Polybutylenterephthalat erhalten, das sich hinsichtlich der Qualität und der Nebenproduktbildung unter Einsatz von Butandiol-1,4 reinst nicht unterscheidet. Weiterhin wird eine gute Raum-Zeit-Ausbeute erreicht.

Beispiel 2

29,1 kg Dimethylterephthalat, 21,5 kg Butandiol-1,4 sowie 10,5 g Tetraisopropyltitanat werden bei Normaldruck und 175–180 °C unter Rühren umgesetzt, bis 9,4 kg Methanol abgespalten wurden.
Nach Erhöhung der Produkttemperatur auf 245–250 °C bei Absenkung des Druckes auf 150 Pa wird das erhaltene Umesterungsprodukt innerhalb von 120 Minuten polykondensiert. Die abgespaltenen Brüden werden in einem Wärmetauscher auf 35 °C abgekühlt und partiell kondensiert. Das Brüdenkondensat wird in einer ebenfalls mit Reaktionsdruck beaufschlagten Vorlage aufgefangen. Wesentliche Anteile der Leichtsieder (Tetrahydrofuran, Methanol, Wasser) verbleiben in der Dampfphase. Dabei werden 8 kg Brüden folgender Zusammensetzung kondensiert:

7,72 kg Butandiol-1,4
0,032 kg Methanol
0,024 kg Tetrahydrofuran
0,024 kg Wasser
0,02 kg Gemisch aus Hydroxybutylteraphthalaten und Dimethylterephthalat.

Dieses Brüdenkondensat wird mit 12 kg Butandiol-1,4, 29,1 kg Dimethylterephthalat und 10,5 g Tetraisopropyltitanat wie oben beschrieben, umgesetzt.
Das mit guter Raum-Zeit-Ausbeute erhaltene Polybutylenterephthalat entspricht hinsichtlich Qualität und Nebenproduktbildung solchem unter ausschließlichem Einsatz von Butandiol-1,4 reinst hergestellten.