



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 29.07.76 (P. 191538)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.02.78

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1980

Int. Cl.²
C07C 69/82

Twórcy wynalazku: Zofia Pokorska, Henryk Boebel, Paweł Smoczyński,
Andrzej Małkiewicz, Euzebiusz Dziwiński, Jacek
Hetper

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

Sposób wytwarzania dwumetylotereftalanu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania dwumetylotereftalanu z pełnym wykorzystaniem powstających w znanych sposobach produkcji dwumetylotereftalanu związków wielopierścieniowych o mostkach metylenooksykarbonylowych głównie pochodnych p-toluilanu p-ksylilu.

Dotychczas w procesach wytwarzania dwumetylotereftalanu przez utlenianie p-ksylenu i p-toluilanu metyłu tlenem z powietrza, estryfikacji uzyskanych w utlenianiu aromatycznych kwasów karboksylowych metanolem, oczyszczaniu surowego dwumetylotereftalanu na drodze destylacji próżniowej i krystalizacji z metanolu minimalna, przypadkowa ilość związków wielopierścieniowych o mostkach metylenooksykarbonylowych była zawracana do procesu utleniania, przy czym przeważająca ilość była usuwana z procesu razem z pozostałościami po destylacji, lub była z dużymi stratami razem z pozostałością po destylacji surowych estrów przerabiana do dwumetylotereftalanu i p-toluilanu metyłu [opisy patentowe RFN nr 949.564, nr 1.041.945, 2.010.137, polski opis patentowy 96988].

[W czasie badań procesu utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metyłu tlenem z powietrza w temperaturze 130–160°C pod zwiększonym ciśnieniem stwierdzono, że oprócz aromatycznych kwasów karboksylowych i aldehydów powstają równomierne ilości p-toluilanu p-ksylilu lub jego pochodne zawierające oprócz mostków metylenooksykar-

2

bonylowych grupy aldehydowe, karboksylowe i estrowe.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że p-toluilan p-ksylilu i jego pochodne estrowe bardzo łatwo utleniają się tlenem z powietrza do kwasów p-toluilowego, tereftalowego oraz do estru monometylowego kwasu tereftalowego, z których po estryfikacji metanolem dają dwumetylotereftalan i p-toluilan metyłu.

Analizując własności i skład estrów metylo-
wych uzyskanych w stadium estryfikacji i składu pozostałości po destylacji surowych estrów stwierdzono, że wielopierścieniowe związki o mostkach metylenooksykarbonylowych ulegają w wyniku destylacji surowych estrów częściowej przemianie. Fakt ten spowodował poszukiwania takiego sposobu wydzielania p-toluilanu p-ksylilu i jego pochodnych, aby zmniejszyć w sposób istotny rozkład tych związków i zawrócić je do procesu utleniania.

Prosta destylacja próżniowa pozostałości po destylacji surowych estrów nie umożliwiała w pełni odzysku wielopierścieniowych związków o mostkach metylenooksykarbonylowych.

[W czasie prób destylacji surowych estrów stwierdzono nieoczekiwanie, że prowadząc destylację surowych estrów w stosunkowo niskiej temperaturze 230–245°C przy ciśnieniu 40–50 mm Hg i przy minimalnym orosieniu wynoszącym ok. 10% wagowych w stosunku do zasilania kolumny można ilościowo p-toluilan p-ksylilu i jego pochodne

wydestylować razem z estrami metylowymi jednopiersścieniowymi, to jest z p-toluilanem metylu i dwumetylotereftalanem oraz jego izomerami od pozostałości zawierającej głównie związki wielopierscieniowe typu bezwodników.

Podobnie dobre wyniki uzyskano prowadząc destylację próżniową pozostałości po destylacji surowych estrów przy wprowadzaniu jako oroszenia ciekły p-toluilan metylu i dwumetylotereftalan. Można również przeciwdziałać rozkładowi p-toluilanu p-ksylilu i jego pochodnych przez wprowadzenie rzutowej destylacji surowych estrów. Uzyskuje się wówczas wywar z kolumny odpędowej zawierający ok. 20% wagowych p-toluilanu metylu i dwumetylotereftalanu. Wywar ten poddawany destylacji próżniowej w temperaturze dołu kolumny nie wyższej niż 255°C przy ciśnieniu 50 mm Hg daje destylat zawierający oprócz estrów jednopiersścieniowych prawie całą ilość p-toluilanu p-ksylilu i jego pochodnych.

Sposób według wynalazku polega na zachowawczym wydzieleniu p-toluilanu p-ksylilu i jego pochodnych estrowych razem z p-toluilanem metylu i dwumetylotereftalanem przez oddestylowanie z surowych estrów lub z pozostałości po destylacji surowych estrów zawierających duże ilości dwumetylotereftalanu.

Uzyskaną mieszaninę estrów metylowych jednopiersścieniowych zawierających p-toluilan p-ksylilu i jego pochodne rozdziela się w znany sposób przez destylację próżniową na frakcję p-toluilanu metylu i surowy dwumetylotereftalan, z którego na drodze krystalizacji z metanolu usuwa się zanieczyszczenia w tym p-toluilan p-ksylilu i jego pochodne.

Z roztworu metanolowego z krystalizacji, zawierającego oprócz p-toluilanu p-ksylilu i jego pochodnych, izomery dwumetylotereftalanu, p-toluilan metylu, ester metylowy kwasu p-formylobenzoowego, ester trójmetylowy kwasu trójmetylowego i pewne ilości dwumetylotereftalanu, odpędza się metanol i częściowo w sposób periodyczny lub ciągiły przez destylację próżniową usuwa się izomery dwumetylotereftalanu i ester trójmetylowy kwasu trójmetylowego, resztę zawierającą głównie p-toluilan p-ksylilu i jego pochodne oraz p-toluilan metylu, ester metylowy kwasu p-formylobenzoowego i dwumetylotereftalan zawraca się do procesu utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu.

Można również otrzymaną mieszaninę po odpędzeniu metanolu poddawać utlenianiu w osobnym reaktorze tlenem z powietrza w temperaturze 120–200°C i pod zwiększonym ciśnieniem w obecności znanych katalizatorów utleniania najlepiej soli organicznych kobaltu, manganu i niklu lub ich mieszanin. Po utlenieniu mieszaninę aromatycznych kwasów karboksylowych poddaje się w znany sposób estyfikacji metanolem w celu otrzymania dwumetylotereftalanu i p-toluilanu metylu.

W wyniku pełnego wydzielenia p-toluilan p-ksylilu i jego pochodnych i ich zawrotu do procesu utleniania uzyskuje się zwiększenie selektywności procesu wytwarzania dwumetylotereftalanu o około 1–3% molowych w zależności od spo-

sobu prowadzenia produkcji dwumetylotereftalanu.

W przypadku stosowania przerobu pozostałości po destylacji surowych estrów poprawa selektywności procesu wytwarzania dwumetylotereftalanu wynosi około 1% molowy.

Opracowany sposób również zapewnia uzyskiwanie dobrej selektywności procesu wytwarzania dwumetylotereftalanu przy zmiennym zasilaniu instalacji produkcyjnej i zakłóceniach ruchowych, gdyż pozwala na zawrót półproduktów dotychczas uznawanych jako odpad, który był kierowany do spalania lub do specjalnej obróbki, w czasie której występowały duże straty p-toluilanu p-ksylilu i jego pochodnych.

Przykład I. Surowe estry uzyskane w procesie wytwarzania dwumetylotereftalanu zawierające:

p-ksylen	0,2% wagowych
benzoesan metylu	2,3% wagowych
p-toluilan metylu	32% wagowych
estru metylowego p-formylobenzo-	
esowego	2% wagowych
innych związków niżej wrzających	
od dwumetylotereftalanu	0,2% wagowych
dwumetylotereftalanu	50% wagowych
dwumetyloizoftalanu	6% wagowych
dwumetyloortoftalanu	1% wagowy
estru trójmetylowego kwasu	
trójmetylowego	0,5% wagowych
p-toluilanu p-ksylilu i jego po-	
chodnych	2% wagowych
związków wielopiersścieniowych	
typu bezwodnikowego	3% wagowych
innych związków wyżej wrzających	
od dwumetylotereftalanu	0,8% wagowych
poddano destylacji na drodze destylacji próżnio-	
wej.	

Destylację prowadzono w układzie dwóch kolumn przemysłowych ze stali H17N13M2T, z których pierwsza o średnicy 2,6 m i wysokości 6,9 m posiadała 6 półek kołpakowych, a druga o średnicy 3,0 m i wysokości 28,0 m posiadała 30 półek kołpakowych. Układ do destylacji posiadał odprowadniki, skraplacze i pompy do zasilania.

Parametry pracy pierwszej kolumny były następujące: refluks kolumny — 10% wagowych w stosunku do wielkości zasilania, temperatura dołu kolumny wynosiła 249°C, temperatura góry kolumny — 200°C, ciśnienie góry kolumny — 113 Torr, natomiast parametry pracy drugiej kolumny były następujące: temperatura góry kolumny — 140 °C, temperatura dołu kolumny — 235°C, ciśnienie góry kolumny — 50 Torr. Przedstawione wyżej parametry pozwoliły otrzymać z drugiej kolumny wywar, którym jest surowy dwumetylotereftalan o następującym składzie:

p-toluilan metylu	0,1% wagowych
ester metylowy kwasu	
p-formylobenzoowego	2,6% wagowych
dwumetylotereftalan	33,6% wagowych
dwumetyloizoftalan	8,1% wagowych
dwumetyloortoftalan	1,1% wagowych
ester trójmetylowy kwasu	
trójmetylowego	0,9% wagowych
p-toluilan p-ksylilu i jego	

pochodne	2,6% wagowych
związki pierścieniowe typu	
bezwodnikowego	0,5% wagowych
związki wyżej wrzące od	
dwumetylotereftalanu	0,5% wagowych

Poddając otrzymany surowy dwumetylotereftalan krystalizacji z metanolem wg znanej technologii otrzymywania dwumetylotereftalanu, otrzymano oprócz czystego dwumetylotereftalanu filtrat, z którego po odpędzeniu metanolu otrzymano pozostałość o następującym składzie:

p-ksylen	1,8% wagowych
p-toluilan metylu	21,0% wagowych
benzoesan metylu	1,7% wagowych
ester metylowy kwasu	
p-formylobenzoesowego	2,4% wagowych
inne związki niżej wrzące od	
dwumetylotereftalanu	0,9% wagowych
dwumetylotereftalan	23,8% wagowych
dwumetyloizoftalan	28,4% wagowych
dwumetyloortoftalan	3,8% wagowych
ester trójmetylowy kwasu	
trójmetylowego	3,1% wagowych
p-toluilan p-ksylilu i jego	
pochodne estrowe	9,7% wagowych
związki wielopierścieniowe typu	
bezwodnikowego	1,7% wagowych
inne związki wyżej wrzące od	
dwumetylotereftalanu	1,7% wagowych

Otrzymaną pozostałość poddano współutlenianiu z p-ksylenem, w stosunku wagowym 1,4:1, za pomocą tlenu i powietrza.

Proces prowadzono w laboratoryjnym reaktorze periodycznym o pojemności 3 l, zaopatrzonym w płaszcz grzejny, barbotkę oraz układ skraplacz — rozdzielacz do zwracania nieprzereagowanych surowców. Temperaturę na poziomie 160°C i ciśnienie 5,5 atm procesu utrzymywano za pomocą automatycznych układów regulacji.

Prowadząc proces utleniania w obecności tłuszczów kobaltu manganu i niklu przez okres 9 godzin uzyskano liczbę kwasową 160 mg KOH/g oksydatu. Po zakończeniu procesu utleniania skład mieszaniny reakcyjnej wynosił:

p-ksylen	14,5% wagowych
benzoesan metylu	1,7% wagowych
p-toluilan metylu	8,3% wagowych
ester metylowy kwasu	
p-formylobenzoesowego	0,4% wagowych
inne związki niżej wrzące od	
dwumetylotereftalanu	0,2% wagowych
dwumetylotereftalan	13,5% wagowych
dwumetyloizoftalan	16,3% wagowych
dwumetyloortoftalan	1,5% wagowych
ester trójmetylowy kwasu	
trójmetylowego	1,4% wagowych
p-toluilan p-ksylilu	0,5% wagowych
związki wielopierścieniowe typu	
bezwodnikowego	0,9% wagowych
związki wyżej wrzące od	
dwumetylotereftalanu	0,8% wagowych
kwas p-toluilowy	25,1% wagowych
kwas tereftalowy	2,9% wagowych
ester monometylowy kwasu	
tereftalowego	12% wagowych

Z bilansu procesu utleniania wynika, że przereagowanie p-toluilanu p-ksylilu i jego pochodnych wynosi ponad 90% wagowych.

Z wyliczenia wydajności procesu utleniania przy założeniu, że celowe związki takie jak kwas p-toluilowy, tereftalowy i ester monometylowy kwasu tereftalowego powstają wyłącznie z p-ksylenu i p-toluilanu metylu wynika, że selektywność wynosi powyżej 100% molowych co świadczy o tym, że kwasy te powstają również z p-toluilanu p-ksylilu i jego pochodnych.

Uznając w wyliczeniu wydajności procesu utleniania p-toluilan metylu i jego pochodne jako reagenty w omawianej próbie uzyskano selektywność rzędu 97% molowych co odpowiada selektywności uzyskiwanej w czasie utleniania czystych reagentów p-ksylenu i p-toluilanu metylu. Do identyfikacji i ilościowego oznaczenia p-toluilanu p-ksylilu i jego pochodnych zastosowano metody chromatografii gazowej i spektrografii masowej.

Przykład II. Pozostałość po oddestylowaniu metanolu z filtratu z krystalizacji o składzie opisanym w przykładzie I utleniano w reaktorze laboratoryjnym opisanym w przykładzie I. Utlenianie tlennem z powietrza prowadzono w obecności octanu kobaltu i manganu aktywowanych mieszaniną z utleniania p-ksylenu o stężeniu jonów kobaltu w przeliczeniu na wsad 0,08% wagowych jonów manganu 0,04% wagowych i 0,5% wagowych mieszaniny reakcyjnej z utleniania p-ksylenu po 2 godzinie reakcji. Proces prowadzono w ciągu 9 godzin w temperaturze 165°C, pod ciśnieniem 6 atmosfer, uzyskano mieszaninę reakcyjną o składzie:

p-ksylen	ślady
benzoesan metylu	1,6% wagowych
p-toluilan metylu	9,5% wagowych
ester metylowy kwasu	
p-formylobenzoesowego	2,3% wagowych
inne niżej wrzące związki od	
dwumetylotereftalanu	0,8% wagowych
dwumetylotereftalan	23,5% wagowych
dwumetyloizoftalan	28,0% wagowych
dwumetyloortoftalan	3,5% wagowych
ester trójmetylowy kwasu	
trójmetylowego	3,0% wagowych
p-toluilan p-ksylilu i jego	
pochodne	0,8% wagowych
związki wielopierścieniowe typu	
bezwodnikowego	1,5% wagowych
inne związki wyżej wrzące od	
dwumetylotereftalanu	2,0% wagowych
kwas p-toluilowy	15,0 wagowych
kwas tereftalowy	2,5% wagowych
ester monometylowy kwasu	
tereftalowego	6,0% wagowych

Selektywność powstających kwasów p-toluilowego, tereftalowego i monometylotereftalowego w przeliczeniu na przereagowany p-toluilan metylu i p-toluilan p-ksylilu oraz jego pochodne wynosiła 96,5% molowych.

Przykład III. Pozostałość po oddestylowaniu metanolu z filtratu z krystalizacji o składzie opisanym w przykładzie I dozowano w sposób ciągły z p-toluilanem metylu do przemysłowych reakto-

rów, do których dozowano również p-ksylen i katalizator stanowiący roztwór wodny octanów kobaltu, manganu i niklu. Proporcje wagowe reagentów i składników katalizatora wynosiły p-ksylen 1 część, p-toluilan metylu 1,2 części, pozostałość po destylacji filtratu z krystalizacji 0,3 części jony kobaltu $1,75 \cdot 10^{-4}$ części, jony manganu $8,8 \cdot 10^{-4}$ części jony niklu $3 \cdot 10^{-4}$ części. Całość utleniano w sposób ciągły w trzech reaktorach ze stali HYDRAUMET o pojemności roboczej 60 m³ każdy, w których znajdowała się już mieszanina reakcyjna z poprzednio prowadzonych prób. Reaktory mają wbudowaną wewnątrz wytłocznice pary niskotemperaturowej spełniającą rolę odbieralnika ciepła reakcji utleniania.

Reaktory są zaopatrzone w kondensator par, chłodnicę gazów odlotowych, rozdzielacze, odbieralniki i filtry węglowe do adsorpcji p-ksylenu z gazów odlotowych. Temperatury i ciśnienia w poszczególnych reaktorach wynosiły: w pierwszym 140°C i 6,0 atm, w drugim 155°C i 5,8 atm, w trzecim 160°C i 5,6 atm. Po upływie kilkunastu godzin skład mieszaniny reakcyjnej z poszczególnych reaktorów ustabilizował się.

Z przeliczenia wydajności procesu utleniania wynika, że selektywność reakcji wynosiła 96,6% molowych, co w porównaniu z identycznie prowadzoną próbą utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu o zawartości 0,8% wagowych związków wyżej wrzających od dwumetylotereftalanu daje ten sam wynik.

Przykład IV. Pozostałość po destylacji surowych estrów wychodząca z układu destylacyjnego opisanego w przykładzie I posiadała skład:

p-toluilan metylu	1,5% wagowych
inne niżej wrzające związki od dwumetylotereftalanu	0,5% wagowych
ester metylowy kwasu formylobenzoesowego	1,8% wagowych
dwumetylotereftalan	19,5% wagowych
izomery dwumetylotereftalanu	3,5% wagowych
ester trójmetylowy kwasu trójmetylowego	2,0% wagowych
p-toluilan p-ksylilu i jego pochodne	25% wagowych
związki wielopierścieniowe typu bezwodnikowego	140% wagowych
inne związki wyżej wrzające od dwumetylotereftalanu	6,2% wagowych

uzyskany przy parametrach pracy pierwszej kolumny: temperatura dołu kolumny 235°C, ciśnienie 40 mm Hg, orosienie 8% wagowych w stosunku do zasilania. Pozostałość tę poddano destylacji w kolumnie laboratoryjnej z wypełnieniem szklanym o sprawności odpowiadającej 4 półkom teoretycznym. Temperatura kupa kolumny wynosiła 236°C, ciśnienie 40 mm Hg, orosienie 12% wagowych w stosunku do zasilania. Jako destylat odebrano 50 części wagowych wsadu. Skład destylatu był następujący:

p-toluilan metylu	3,2% wagowych
inne niżej wrzające związki od dwumetylotereftalanu	1,0% wagowy
ester metylowy kwasu	

formylobenzoesowego	2,5% wagowych
dwumetylotereftalan	40% wagowych
izomery dwumetylotereftalanu	7% wagowych
5 ester trójmetylowy kwasu trójmetylowego	3,6% wagowych
p-toluilan p-ksylilu i jego pochodne	33,7% wagowych
związki wielopierścieniowe typu bezwodnikowego	4% wagowych
16 inne związki wyżej wrzające od dwumetylotereftalanu	5% wagowych
Destylat poddano dwukrotnej krystalizacji z metanolu w stosunku wagowym 1 część wagowa destylatu i 2 części wagowe metanolu. Po rozpuszczeniu całości w temperaturze wrzenia wykryształizowano część dwumetylotereftalanu w temperaturze 40°C. Z roztworu metanolu oddestylowano rozpuszczalnik a pozostałość o składzie:	
13 p-toluilan metylu	5% wagowych
20 inne niżej wrzające związki od dwumetylotereftalanu	1,5% wagowych
ester metylowy kwasu formylobenzoesowego	3,8% wagowych
dwumetylotereftalan	17,7% wagowych
21 izomery dwumetylotereftalanu	10,5% wagowych
ester trójmetylowy kwasu trójmetylowego	5,5% wagowych
p-toluilan p-ksylilu i jego pochodne	51,8% wagowych
32 związki wielopierścieniowe typu bezwodnikowego	6,2% wagowych
inne związki wyżej wrzające od dwumetylotereftalanu	8,0% wagowych
33 Pozostałość o podanym wyżej składzie utleniano periodycznie w reaktorze laboratoryjnym o pojemności 200 ml zaopatrzonym w barbotkę powietrza, odprowadzenia opar i odgazów, płaszczy grzewczy i kondensator opar.	
40 W wyniku utleniania w obecności tlenku kobaltu, manganu i niklu w ciągu 10 godzin i w temperaturze 165°C uzyskano selektywność reakcji rzędu 92,5% molowych, przy przereagowaniu p-toluilanu p-ksylilu i jego pochodnych rzędu 40% wagowych. Podobnie utleniany p-toluilan metylu dawał selektywność rzędu 94% molowych	
45 przy przereagowaniu p-toluilanu metylu rzędu 25% wagowych.	

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania dwumetylotereftalanu na drodze utleniania tlenem z powietrza p-ksylenu i cyrkulującego p-toluilanu metylu w temperaturze 120°C do 250°C wobec znanych katalizatorów soli organicznych kobaltu, manganu i niklu i ich mieszaniny, estryfikacji metanolem otrzymanych z utleniania karboksylowych kwasów organicznych wydzielania i oczyszczania dwumetylotereftalanu przez destylację i krystalizację, **znamienny tym**, że związki wielopierścieniowe o mostkach metyleno-oksycarbonylowych $-CH_2-O-C=O$ głównie p-toluilan p-ksylilu i jego pochodne wydzielają się po stadium estryfikacji na drodze destylacji próżniowej przez oddestylowanie ich razem z p-toluilanem metylu i dwumetylotereftalanem i/lub przez rzutowe wydestylowanie ich z pozostałości po des-

tylacji surowych estrów, a następnie zawraca się je do procesu utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu lub utlenia osobno tlenem z powietrza.

2. Sposób według zatz. 1, **znamienny tym**, że związki wielopierścieniowe o mostkach metyleno-
5 oksykarbonylowych rozpuszczone wraz z innymi

związkami znajdującymi się w surowym dwumetylotereftalanie w metanolu w stadium krystalizacji po oddzieleniu metanolu i ewentualnie izomerów dwumetylotereftalanu zawracane są w całości lub w części do stadium utleniania p-ksylenu i p-toluilanu metylu.