



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 747417

(61) Дополнительный к патенту —
(22) Заявлено 15.12.76 (21) 2428803/23-04
(23) Приоритет — (32) 17.12.75
(31) Р-185698 (33) ПНР

(51) М. Кл.²

С 07 С 69/82
С 07 С 67/08

Опубликовано 07.07.80. Бюллетень № 25

(53) УДК 547.584.
.07(088.8)

Дата опубликования описания 07.07.80

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Андзэй Малкевич, Зофя Покорска, Хэнрык Боэбэль
и Гэновэфа Вавжыняк
(ПНР)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Институт Ценжкей Сынтэзы Органичнэй "Бляховня"
(ПНР)

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ВЫСОКОКИПАЩИХ ОСТАТКОВ
ПРОИЗВОДСТВА ДИМЕТИЛТЕРЕФТАЛАТА

1

Изобретение относится к химической технологии, а именно к улучшенному способу переработки высококипящих остатков производства диметилтерефталата, полученных в процессе совместного окисления п-ксилола и п-метилтолуилата с последующей этерификацией образовавшегося оксидата, выделением и очисткой диметилтерефталата и возвращением п-метилтолуилата на стадию окисления.

Остатки после перегонки, полученные в процессе синтеза диметилтерефталата, представляют собой в основном смесь низкоконденсированных (с двумя или тремя кольцами) соединений с мостиками типа ангидридного и кетонного. Установлено, что в этих остатках имеется значительное количество соединений с молекулярной массой 240, 258, 270, 284, 312, 328, 418, 430, 446 и 462. В зависимости от способа проведения перегонки, при которой получают остатки, в их состав входят определенные количества п-метилтолуилата (рТЕ), диметилтерефталата дифенилов, а также эфиры и ангидриды тримеллитовой и гемимеллитовой кислот. Из смеси таких соединений путем высокотемпературной

2

обработки или экстракции метанолом можно получить значительные количества полезных целевых продуктов, главным образом диметилтерефталата и п-метилтолуилата. Степень и стоимость превращения этих остатков в целевые соединения зависят от применяемого способа и аппаратного оформления процесса переработки.

По технической сущности и достигаемому результату к предлагаемому способу наиболее близок способ переработки высококипящих остатков производства диметилтерефталата, полученных при окислении п-ксилола и п-метилтолуилата кислородом воздуха с последующей обработкой образовавшегося оксидата метанолом и отгонкой целевого продукта, заключающийся в том, что образовавшиеся остатки этерифицируют четырехкратным количеством метанола при 250°C с последующей вакуумной перегонкой.

Степень извлечения целевых диметилтерефталата и п-метилтолуилата из остатков после перегонки сырых эфиров составляет 20-30 вес. %.

Недостатком известного способа является низкая степень извлечения полезных целевых продуктов; при этом

происходит образование нежелательных соединений типа метилбензоата, бензола или толуола.

Целью изобретения является повышение выхода целевого продукта.

Поставленная цель достигается способом переработки высококипящих остатков производства диметилтерефталата, полученных в процессе окисления п-ксилола и п-метилтолуилата кислородом воздуха с последующей обработкой образовавшегося оксидата метанолом и отгонкой целевого продукта, заключающимся в этерификации образовавшихся остатков метанолом в присутствии оксидата при весовом соотношении остаток:оксидат:метанол 1:0,02-80:1-80, температура 190-310°C и давлении 15-31 атм.

Этерификации предпочтительно подвергают 17-90 вес.% остатков.

Предлагаемый способ позволяет достигнуть степени извлечения целевых продуктов выше 50%.

Отличительным признаком этого способа является проведение этерификации в присутствии оксидата при весовом соотношении остаток:оксидат:метанол 1:0,02-80:1-80 соответственно, температуре 190-310°C и давлении 15-31 атм, что позволяет увеличить выход целевого продукта.

Исследования показали, что для количественной этерификации остатков желательное присутствие полярных соединений, лучше всего карбоновых кислот, а также присутствие воды.

Этерификацию можно проводить как в присутствии такой кислоты, как п-толуиловая, так и в присутствии реакционной смеси, называемой оксидатом, полученным в процессе окисления п-ксилола и п-метилтолуилата кислородом — основной стадии в технологии получения диметилтерефталата.

Из остатка, полученного после перегонки сырых эфиров, до проведения этерификации можно удалить соединения, являющиеся катализаторами окисления. Процесс этерификации остатка с добавкой оксидата проводят либо в типовом реакторе с перемешиванием, либо в тарельчатой колонне. Метанол в реактор лучше всего вводить в виде перегретых паров, так как в этом случае обеспечивается подвод необходимого количества тепла в реакцию этерификации.

Преимуществом способа согласно изобретению, кроме достижения высокого выхода, является возможность возвращения значительной части остатка после перегонки сырых эфиров в процесс этерификации оксидата метанолом, а всего остатка после перегонки фильтрата в процесс этерификации или окисления. Часть остатка после перегонки сырых эфиров, которая не возвращается в

процесс этерификации оксидата, можно этерифицировать метанолом в отдельном реакторе или подвергать высокотемпературной обработке и вакуумной перегонке с целью полного выделения диметилтолуилата и диметилтерефталата.

Пример 1. Смесь, состоящую из 160 г остатка I после перегонки сырых эфиров и 160 г оксидата, подвергают этерификации метанолом в количестве 160 г при температуре 310°C и под давлением 31 атм. Оксидат, входящий в состав смеси, содержит, вес.%: 23,1 п-толуиловой кислоты, 17,5 монометилового эфира терефталевой кислоты, 11,3 терефталевой кислоты, 23,5 метилового эфира п-толуиловой кислоты, 1,0 метилового эфира п-формилбензойной кислоты (ТАЕ) и 8,2 диметилового эфира терефталевой кислоты (ДМТ). Остаток после перегонки сырых эфиров, подвергаемый этерификации в присутствии оксидата, включает, вес.%: 6,3 диметилового эфира терефталевой кислоты, 0,3 метилового эфира п-толуиловой кислоты и менее 0,1 метилового эфира п-формилбензойной кислоты.

Процесс проводят в реакторе емкостью 600 мл с электрическим обогревом, а необходимый для этерификации метанол получает в автоклаве емкостью 3 л.

Пары непрореагировавшего метанола и продуктов реакции, выводимые из реактора, конденсируются в воздушном холодильнике и отбираются непрерывным способом в стеклянный приемник. По окончании процесса, продолжавшегося 3 ч, содержимое приемника перегоняют и получают 50,8 г сухого остатка, называемого в дальнейшем фракцией А, содержащего, г: 31,3 метилового эфира п-толуиловой кислоты, 0,6 метилового эфира п-формилбензойной кислоты и 14,2 диметилового эфира терефталевой кислоты.

Давление в реакторе доводят до атмосферного, а затем содержимое его подвергают глубокой вакуум-перегонке, в результате чего выделяют 208,9 г дистиллата, называемого в дальнейшем фракцией В, и 68,9 г остатка, называемого в дальнейшем фракцией С. По данным хроматографического анализа 208,9 г фракции В содержит, г: 64,0 метилового эфира п-толуиловой кислоты, 0,7 метилового эфира п-формилбензойной кислоты, 124,4 диметилового эфира терефталевой кислоты, а 68,9 г фракции С включает, г: 0,3 г метилового эфира п-толуиловой кислоты и 2,5 диметилового эфира терефталевой кислоты, а также менее 0,1 г метилового эфира п-формилбензойной кислоты.

Пример 2. Смесь состава, г: 80 остатка после перегонки сырых

эфиров, 80 остатка III после перегонки фильтрата и 160 оксидата подвергают этерификации метиловым спиртом в количестве 320 г при температуре 310°C и под давлением 31 атм. Остаток после перегонки фильтрата, входящий в состав смеси, содержит 2,5 вес.% метилового эфира п-толуиловой кислоты и 0,1 вес.% диметилового эфира терефталевой кислоты, а остаток после перегонки сырых эфиров и оксидат имеют состав, как в примере 1.

Проводя процесс, как в примере 1, получают 48,7 г фракции А, 188,3 г фракции В и 90,3 г фракции С.

Содержание целевых компонентов в отдельных фракциях приведено в таблице.

Пример 3. Смесь, состоящую из 160 г остатка после перегонки сырых эфиров и 160 г оксидата, описанных в примере 1, подвергают этерификации метанолом в количестве 320 г при температуре 310°C и под давлением 31 атм. Перед приготовлением вышеуказанной смеси из остатка после перегонки сырых эфиров удаляют катализатор путем экстракции при помощи уксусной кислоты. Процесс проводят в соответствии с примером 1. Получают 46,6 г фракции А, 200,3 г фракции В и 80,9 г фракции С.

Содержание целевых компонентов в отдельных фракциях приведено в таблице.

Пример 4. Смесь, состоящую из 40 г остатка после перегонки сырых эфиров и 200 г оксидата, описанных в примере 1, подвергают этерификации метиловым спиртом в количестве 120 г при температуре 250°C и под давлением 25 атм. В результате процесса, описанного в примере 1, получают 45,1 г фракции А, 160,9 г фракции В и 38,6 г фракции С.

Содержание целевых компонентов в отдельных фракциях приведено в таблице.

Пример 5. Смесь, состоящую из 20 г остатка после перегонки сырых эфиров и 300 г оксидата, описанных в примере 1, подвергают этерификации метиловым спиртом в количестве 320 г при температуре 250°C и под давлением 25 атм. Процесс проводят аналогично примеру 1. Получают 49,9 г фракции А, 232 г фракции В и 43,6 г фракции С.

Содержание целевых компонентов в отдельных фракциях приведено в таблице.

Пример 6. 160 г остатка после перегонки сырых эфиров с теми же свойствами, что в примере 1, подвергают этерификации 80 г метилово-

го спирта при температуре 310°C и под давлением 31 атм. Процесс проводят аналогично примеру 1. Получают 32,3 г фракции А, 23,5 г фракции В и 105,6 г фракции С.

5

Содержание целевых компонентов в отдельных фракциях приведено в таблице.

Пример 7. 160 г оксидата с теми же свойствами, что в примере 1, подвергают этерификации 80 г метилового спирта при температуре 250°C и под давлением 25 атм. Процесс проводят аналогично примеру 1. Получают 47,6 г фракции А, 95,8 г фракции В и 19,1 г фракции С.

15

Содержание целевых компонентов в отдельных фракциях приведено в таблице и служит для определения эффективности получения целевых компонентов в примерах 1-5 и 8-10.

20

Для вычисления степени получения (регенерации) в примерах 1-5 и 8-10 из количества целевых компонентов, содержащихся во фракциях А и В, вычитают количество целевых компонентов, которые образовались бы из оксидата, если бы он не прореагировал с выходом, который определяется в примере 7.

25

30

Пример 8. Смесь, состоящая из 20 г остатка после перегонки сырого эфира и 400 г оксидата, подвергают этерификации 200 г метанола при температуре 300°C и под давлением 30 атм. Процесс проводят, как описано в примере 1. Получают 115,4 г фракции А и 257,6 г фракции В, а также 60,3 г фракции С.

35

40

Содержание целевых компонентов в отдельных фракциях приведено в таблице.

45

Пример 9. Смесь, включающую 5 г остатка после перегонки сырого эфира и 400 г оксидата, подвергают этерификации 400 г метанола при температуре 190°C и под давлением 15 атм. Процесс проводят, как описано в примере 1. В результате получают 155,8 г фракции А; 216,4 г фракции В и 49,5 г фракции С.

50

Содержание целевых компонентов в отдельных фракциях приведено в таблице.

55

Пример 10. Смесь, состоящую из 400 г остатка после перегонки сырого эфира и 8 г оксидата, подвергают этерификации 400 г метанола при температуре 310°C и под давлением 31 атм. Проводя процесс, как в примере 1, получают 33,7 г фракции А, 159,3 г фракции В и 236,1 г фракции С.

60

Содержание целевых компонентов в отдельных фракциях представлено в таблице.

65

Но- мер при- мера	Состав смеси, подвер- гаемой этерификации		Параметры эте- рификации		Фракция						Степень извлече- ния, вес. %	
	оста- ток I	оста- ток II	окси- дат	дав- ле- ние, атм	тем- пе- ра- ту- ра, °C	В		С		Об- щая мас- са фрак- ции	Об- щая мас- са фрак- ции	ДМТ
						Общая мас- са, г	Содержание, г	Общая мас- са, г	Содержание, г			
						рТЕ	ТАЕ	рТЕ	ТАЕ	рТЕ	ТАЕ	ДМТ
1	160			31	310	3 50,8	53,3 0,6	14,2 208,9	64,0 0,7	124,6 68,9	0,3	2,5
2	80			31	210	3 48,7	27,2 0,5	13,9 118,3	58,7 0,5	1188 90,3	0,3	4,1
3	160			31	310	3 46,6	27,4 0,6	12,8 200,3	63,5 0,6	1216 80,9	0,4	4,1
4	40			25	250	5 45,1	32,1 0,5	8,8 160,9	67,2 1,1	824 38,6	0,2	1,8
5	20			25	250	5 49,9	34,9 0,4	9,9 232,0	108,8 1,6	1035 43,6	0,2	0,1
6	160			31	310	3 32,3	8,4 1,0	18,9 23,5	1,3 0,6	18,6 105,6	0,3	3,9
7				25	250	5 47,6	32,4 0,3	9,6 95,8	42,9 0,7	45,2 19,1	0,1	0,7
8	20			30	300	3 115,4	78,3 0,7	23,3 257,6	112,6 2,0	1245 60,3	0,3	2,1
9	5			15	190	10 155,8	107,6 1,0	33,6 216,4	81,4 2,6	1061 49,5	0,3	2,1
10	400			31	310	3 33,7	17,7 0,7	11,3 159,3	10,3 1,4	1330 236,1	0,8	0,1

*Остаток I без катализатора

Формула изобретения

Способ переработки высококипящих остатков производства диметилтерефталата, полученных в процессе окисления п-ксилола и п-метилтолуила-
 5 та кислородом воздуха с последую-
 щей обработкой образовавшегося
 оксидата метанолом и отгонкой целе-
 вого продукта, путем их этерифика-
 ции метанолом при нагревании, о т-
 л и ч а ю щ и й с я тем, что, с
 10 целью увеличения выхода целевого

продукта, остатки этерифицируют
 в присутствии оксидата при весовом
 соотношении остатки:оксидат:мета-
 нол 1:0,02-80:1-80, температуре
 190-310°C и давлении 15-31 атм.

2. Способ по п.1, о т л и ч а ю-
 щ и й с я тем, что этерификации
 подвергают 17-90 вес.% остатков.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Патент ФРГ № 1.142.858,
 кл. 120/4, опублик. 1963 (прототип).

Редактор З. Бородкина Составитель Е. Уткина
 Техред М. Петко Корректор И. Муска

Заказ 3989/56

Тираж 495

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета СССР
 по делам изобретений и открытий
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4