

РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ

(19) BG

(11) **62849 B1**
6(51) C 07 C 69/82



ОПИСАНИЕ КЪМ ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Регистров № 101159

(22) Заявено на 21.01.97

(24) Начало на действие
на патента от:

Приоритетни данни

(31) 19615886 (32) 22.04.96 (33) DE

(41) Публикувана заявка в
бюлетин № 3 на 31.03.98

(45) Отпечатано на 29.09.2000

(46) Публикувано в бюлетин № 9
на 29.09.2000

(56) Информационни източници:
EP 0464046; DE 4026733
DE 2010137; DE 3011858

(62) Разделена заявка от рег. №

(73) Патентоприитежател(и):

HUELS AKTIENGESELLSCHAFT
MARL (DE)

(72) Изобретател(и):

Udo Lenz, Recklinghausen
Ulrich Neutzler
Anton Schoengen, Witten
Reinhard Sigg, Marl (DE)

(74) Представител по индустриална
собственост:

Фани Владимирова Божинова,
1000 София, п.к. 728

(86) № и дата на РСТ заявка:

(87) № и дата на РСТ публикация:

(54) МЕТОД ЗА ДЕСТИЛИРАНЕ НА СУРОВИ ЕСТЕРИ В DMT/РТА-МЕТОДИ

(57) Изобретението се отнася до метод за получаване на суров диметилтерефталат (суров ДМТ), който включва следните етапи: окисляване на параксилोल (p-X) и метилов естер на паратолуиловата киселина (p-TE); естерифициране на реакционните продукти от окисляването с метанол; разделяне на получените сурови естери в: а) една фракция, която се връща отново в етапа на окисляване, в) една фракция на суров ДМТ и с) една висококипяща остатъчна фракция. Разделянето на суровия естер се извършва в дестилационни съоръжения, снабдени със структурни компановки, при температура в горната част на колоната от 100 до 260°C, като разликата в налягането между горната и долната част на колоната не превишава 30 mbar.

13 претенции

BG 62849 B1

(54) МЕТОД ЗА ДЕСТИЛИРАНЕ НА СУРОВИ ЕСТЕРИ В ДМТ/РТА-МЕТОДИ

Област на техниката

Изобретението се отнася до метод за получаване на суров диметилтерефталат /суров ДМТ/, който включва окисляване на пара-ксилол /р-Х/ и пара-метилов естер на толуиловата киселина /р-ТЕ/, естерифициране на реакционните продукти от окисляването с метанол и разделяне на получените сурови естери в: а) фракция, която отново се връща в етапа на окислението, б) суров ДМТ-фракция и с) висококипяща остатъчна фракция.

Предшествашо състояние на техниката

В световен мащаб диметилтерефталат /ДМТ/ и терефталова киселина /ТА/ се получават промишлено в сложни инсталации. ДМТ и ТА са важни изходни суровини за получаването на полиестери. Отдавна са известни областите на приложение на полиестерите, например за получаване на влакна и фолиа, на филми и магнитни ленти или за получаването на шишета от полиетилентерефталат.

Известно е, че съвременните ДМТ-методи съдържат следните етапи:

- окисляване на пара-ксилол /р-Х/ и пара-метилов естер на толуиловата киселина /р-ТЕ/, по правило с включване на допълнително очистване от отпадъчни газове;

- естерифициране на реакционните продукти от окисляването с метанол;

- разделяне на получените сурови естери в следните фракции: а/ една фракция, която отново се връща в етапа на окисляването; б/ една суров ДМТ-фракция, съдържаща повече от 85% тегл. ДМТ и с/ една висококипяща остатъчна фракция, в даден случай и нейното преработване, например чрез метанолиза или термолиза, и последващо оползотворяване на катализатора /регенериране/;

- очистване на суров ДМТ-фракцията, например чрез промиване, прекристализиране и дестилиране, (Terephthalsäuredime thylester, Ullmann, Bd. 22, 4-h ed., vol. 529-533, EP 0464046B1, DE 4026733).

Възможно е също получаването на терефталова киселина с желано качество от суров

ДМТ-фракции, които са особено богати на ДМТ, или от ДМТ с висока чистота чрез целенасочена хидролиза.

Окисляването на смес от пара-ксилол /р-Х/ и пара-метилов естер на толуиловата киселина /р-ТЕ или рТ-естер/ се осъществява най-общо с атмосферен кислород в присъствие на катализатор тежки метали /DE 2010137/ при температура от 140 до 180°C и налягане от 4 до 8 bar в течна фаза. В зависимост от степента на окисляване се получава реакционна смес, която съдържа предимно монометилтерефталат /ММТ/, р-толуилова киселина /р-ТА/ и терефталова киселина /ТА/, разтворена, съответно суспендирана, в р-ТЕ. Тази смес се естерифицира с метанол при температура от 250 до 280°C и налягане от 20 до 25 bar. Полученият суров естер се разделя чрез дестилиране на една р-ТЕ-фракция, една суров ДМТ-фракция и една висококипяща, съдържаща катализатор, остатъчна фракция. Фракцията, съдържаща р-ТЕ, се връща отново в етапа на окисляване, а фракцията, съдържаща суров ДМТ, се превръща чрез степенно пречистване в продукт с желано качество. Остатъчната фракция, получена от дестилирането на суровия естер, се подлага най-общо на метанолиза или термолиза. Известни са също методи за регенериране и повторно използване на катализаторите, съдържащи техни метали от окисляването, от висококипящи остатъци, съдържащи катализатор, които се получават най-общо при окисляването, естерифицирането или при дестилацията на суров естер.

Известен е метод /DE 3011858 за дестилиране на суров естер в 3-колонна система. За ТАЕ-дестилацията особено препоръчителни са колони с ниско налягане, например такива с подходяща компоновка или пълнеж. Тези 3-колонни системи изискват обаче високи инвестиции.

При ДМТ-методите като дестилационни комплекти за осъществяване на дестилация на суров естер се използват най-общо флашкамерните системи както и 2-колонните системи. Като колони в тези системи обикновено се използват ректификационни колони. Дестилацията на суров естер се осъществява при понижено налягане /вакуум/, при което обикновено върху стените на колоните се установява налягане от 20 до 200.10⁻³N. В резултат на

тези условия на работа са налице относително високи резервоарни температури, които се движат от 230 до 270°C.

Недостатък е, че от високите резервоарни температури се усилват и протичат нежелани странични реакции, например образуването на т.н. висококипяща фракция. Чрез понижаване на налягането при дестилацията на суров естер може да се снижи работната температура на дъното на колоната. При това обаче се получават други недостатъци. При увеличаването на вакуума и постоянния работен капацитет на съоръжението се увеличава обемът от газ и са необходими колони съответно с големи напречни размери и по-високи инвестиции. Възможно е също чрез евентуално понижаване на налягането в главата на колоната да се получат ниски кондензационни температури на отделящите се в главата вторични кондензати. Обикновено се използва отделящата се на това място кондензационна топлина за получаване на пара с ниско, съответно високо, налягане. При голямо понижаване на налягането в главата на колоните се понижава кондензационната температура и получаването на пара става нерентабилно, съответно невъзможно /кондензационна температура < 100°C/, което е недостатък по отношение на енергийния баланс.

Техническа същност на изобретението

Създаден е метод, който осигурява дестилацията на суров естер да се осъществи по възможно най-опростения и икономически рентабилен начин.

Установено е, че с използването на структурни компоновки, например разделителен типов елемент, и на щадящ режим на работа по време на дестилирането на суров естер, по-специално чрез използването на ниска резервоарна температура, е възможно да се повиши добивът, с което си е повишава икономическата рентабилност на ДМТ-метода.

По метода се постига количество на добива, по-голямо от 1 %, отнесено към дестилираните ДМТ-количества в сравнение с известните производствени начини.

По метода съгласно изобретението се получава суров диметилтерефталат /суров ДМТ/, който по същество се състои от следните етапи:

- окисляване на пара-ксилол /р-Х/ и пара-метилестер на толуиловата киселина /р-ТЕ/;

5 - естерифициране на реакционните продукти от окисляването с метанол;

10 - разделяне на получените сурови естери в три фракции: а/ фракция, която се връща отново в етапа на окислението; б/ суров ДМТ-фракция и с/ висококипяща остатъчна фракция.

15 Отделянето на суровия естер се осъществява в такова дестилационно устройство, което е снабдено със структурна компоновка, при температура в горната част от 100 до 220°C и налягане от 30 до 200.10⁻³N и резервоарна температура от 180 до 260°C, като съответното налягане между главата на колоната и дъното ѝ не превишава 30.10⁻³N.

20 Съгласно един предпочитан вариант дестилационното устройство работи при температура в горната част от 100 до 220°C и налягане от 30 до 200.10⁻³N и резервоарна температура от 180 до 245°C, като се предпочита резервоарна температура от 190 до 230°C.

25 При метода съгласно изобретението разликата в налягането в горната част на колоната и дъното ѝ не трябва да превишава 20.10⁻³N, но за предпочитане е 15.10⁻³N.

30 При предпочитан вариант на метода дестилацията на суров естер се осъществява в 2-колонна система или в една флашкамерна система.

35 Под структурна компоновка съгласно изобретението се разбира подредени разделителни елементи, при които отделните, зацепени наклонено, структурни елементи, например ламели, образуват отворени, кръстосващи се канали. Такива структурни елементи могат да се формуват съответно, в даден случай, про-
40 рязана листовка ламарина или плоча, ковък метал, телена мрежа или формувани елементи от керамичен или изкуствен материал. Такива специални строителни компоновки се предлагат и от фирма Sulzer – АГ, Швейцария.

45 В друг предпочитан вариант на метода съгласно изобретението се използват структурни компоновки от неръждаема стомана или други корозионноустойчиви материали, за предпочитане структурни компоновки от алуминий или хастелой /корозионноустойчива сплав/, или
50 титан, или изкуствен материал, например тефлон,

или керамика, например на база алуминий-силикат.

Особено подходящи за метода са тези структурни компановки, които имат повърхност от 100 до 800 m²/m³.

В изобретението под структурни компановки се разбират такива, които по същество не съдържат хоризонтални структурни елементи. Катализаторът, съдържащ се в суровия естер, проявява склонност към най-общо изкрystalизиране и образуване на съединението, като същото се отнася и за познатите системи за дестилация на суров естер. Чрез премахването на множество хоризонтални повърхности по метода е възможно да не се образуват и отлагат утайки, които водят до задръстване, и с това – да отпадне целият процес дестилиране на суровия естер. При метода се използват предимно структурни компановки с възможно най-голямо ограничение спрямо пропускането на течност в посока нагоре, което е съществено предимство спрямо компановки с пълнеж и дъна с вентили.

Във връзка с това предимство е, че се използват структурни компановки, които за предпочитане имат такава повърхност, отстраняваща и възпрепятстваща отлагането и адхезията. Такива за предпочитане са особено гладки повърхности, съответно материали, например тефлон или материали, с действие, подобно на това на тефлона.

Друго предимство е, че при зададени температури в горната част в дестилатора за суров естер се създава възможност за по-щадящ и по-рентабилен режим на работа, като едновременно с това се намалява и склонността за отлагания в сравнение с известните досега методи.

Пояснение на приложените фигури

Фигура 1 представлява блокова схема на дестилацията на суров естер в ДМТ-метода, изобразена като флашкамерна система:

Поток на вещество -
1 - суров естер от естерифицирането;
2 - висококипяща, съдържаща катализатор, остатъчна фракция за дообработване;
3 - ново връщане на р-ТЕ-фракцията в процеса на окисляване и
4 - суров ДМТ за последващо пречистване

Части на съоръжението -

5 - флашкамера и

6 - дестилационна колона за суров естер

Фигура 2 представлява блокова схема за дестилация на суров естер в ДМТ-метода, изобразена чрез двуколонна система:

Поток от вещество -

1 - суров естер от естерификацията;

2 - ново връщане на р-ТЕ-фракция в процеса на окисляване;

3 - суров ДМТ-фракция за по-нататъшно пречистване и

4 - висококипяща, съдържаща катализатор, остатъчна фракция за дообработване

Части на съоръжението -

5 - р-ТЕ - дестилационна колона и

6 - дестилационна колона за суров ДМТ.

Примерно изпълнение на изобретението

Изобретението се пояснява по-подробно със следващите примери.

Пример 1. Производствената практика показва, че при дадена продължителност на реакцията и при резервоарна температура от около 260°C във флашкамерата (фиг. 1) около 8,6% висококипящи съставки, отнесени спрямо дестилираното количество ДМТ, се образуват наново и по познати начини възможно най-изгодно, и около 50% от образуваните висококипящи съставки се връщат отново за оползотворяване /съответно в процеса на метанолиза/. Загубата на добив тук възлиза на 4,3%.

При един вариант на метода е възможно суровият естер да се дестилира при меки условия след подходящо разполагане на структурните компановки и температура на резервоара 190°C. При този вариант загубите, реализирани чрез висококипящи образувания, отнесени спрямо съдържащия се в суровия естер ДМТ, са 5,4%. При едно оползотворяване от 50% загубата на добив е 2,7%.

Чрез подреждане, монтиране на структурните компановки и една ограничена резервоарна температура при дестилацията на суров естер се повишава значително рентабилността на процеса. Това отговаря на повишаване на добива с 1,6% в сравнение с познатия режим на работа във суровия естер.

Съкращенията в описанието означават следното:

p-X – пара-ксилол
 (p-TA – пара-толуилова киселина
 p-TE – метилов естер на пара-толуило-
 вата киселина /pT-естер/

BME – метилов естер на бензоената
 киселина

HM-BME – метилов естер на хидроксиме-
 тилбензоената киселина

MM-BME – метилов естер на метоксиме-
 тилбензоената киселина

DMT – диметилтерефталат

DMT-суров – суров естер /DMT-поток
 от суров естер след естерифициране/

Суров DMT – диметилтерефталатна
 фракция след дестилация на суров естер

DMT чист – диметилтерефталат – чист /с
 висока чистота DMT междинен или краен про-
 дукт/

DMO – диметилортофталова киселина

DMI – диметилизофталова киселина

DMP – диметилфталат = изомерна смес
 от DMT, DMO и DMI

MMT – монометилтерефталат /мономети-
 лов естер на терефталовата киселина/

TA – терефталова киселина

MTA – терефталова киселина със средна
 чистота

PTA – терефталова киселина с висока
 чистота

PTA-p – терефталова киселина с много
 висока чистота, което означава най-висока
 чистота /съдържание на MMT и p-TA заедно <
 от 50 тегл. ppm/

TAS – терефталалдехидна киселина /4-
 CBA/

TAЕ – метилов естер на терефталдехид-
 ната киселина

Патентни претенции

1. Метод за получаване на суров диме-
 тилтерефталат /суров DMT/, състоящ се по
 същество от следните етапи: окисляване на
 пара-ксилол /p-X/ и метилов естер на пара-
 толуиловата киселина /p-TE/; естерифициране
 на реактивните продукти от окисляването с
 метанол и разделяне на получените, т.н. сурови
 естери в три фракции: а/ една фракция, която
 отново се връща в етапа на окислението; б/
 една суров DMT-фракция и с/ една високо-
 кипяща фракция – остатъчна фракция, харак-

теризиращ се с това, че разделянето на суровия
 естер се провежда в такова дестилационно
 съоръжение, което е снабдено със структурни
 компановки и има температура в горната част
 от 100 до 220°C и налягане от 30 до 200.10⁻³N
 и резервоарна температура от 180 до 260°C,
 като разликата между горната и долната част
 на колоната не превишава 30.10⁻³N.

2. Метод съгласно претенция 1, характе-
 ризиращ се с това, че дестилационното ус-
 тройство работи при температура в горната
 част от 100 до 220°C и налягане от 30 до 200.10⁻³
³N и резервоарна температура от 180 до 245°C.

3. Метод съгласно претенция 2, характе-
 ризиращ се с това, че дестилационното устрой-
 ство работи при температура в горната част
 от 100 до 220°C, налягане от 30 до 200.10⁻³N и
 една резервоарна температура от 190 до 230°C.

4. Метод съгласно най-малко една от
 претенциите от 1 до 3, характеризиращ се с
 това, че разликата между горната и долната
 част на колоната по отношение на налягането
 не превишава 20.10⁻³N.

5. Метод съгласно претенция 4, харак-
 теризиращ се с това, че разликата в налягането
 между горната и долната част на колоната не
 превишава 15.10⁻³N.

6. Метод съгласно претенциите от 1 до
 5, характеризиращ се с това, че дестилацията
 на суров естер се осъществява в двуколонна
 система.

7. Метод съгласно най-малко една от
 претенциите от 1 до 5, характеризиращ се с
 това, че дестилацията на суров естер се осъще-
 ствява в такава система, която се състои от
 една флашкамера и една допълнително вклю-
 чена колона.

8. Метод съгласно най-малко една от
 претенциите от 1 до 7, характеризиращ се с
 това, че структурните компановки са от неръж-
 даема стомана или други корозионноустойчиви
 материали.

9. Метод съгласно претенция 8, харак-
 теризиращ се с това, че структурните компа-
 новки са от алуминий или от корозионноус-
 тойчива сплав /хастелой/, или титан, или из-
 куствен материал, или керамика.

10. Метод съгласно най-малко една от
 претенциите от 1 до 9, характеризиращ се с
 това, че структурните компановки са с повърх-
 ност от 100 до 800 m²/m³.

11. Метод съгласно най-малко една от претенциите от 1 до 10, характеризиращ се с това, че структурните компоновки са с възможно най-малка пропускателна възможност на течност в посока нагоре.

12. Метод съгласно най-малко една от претенциите от 1 до 11, характеризиращ се с това, че се използват такива структурни ком-

пановки, които по същество не съдържат хоризонтално ориентирани структурни елементи.

5 13. Метод съгласно най-малко една от претенциите от 1 до 12, характеризиращ се с това, че съдържа такива структурни компоновки, които имат такава повърхност, която възпрепятства отлаганията.

Издание на Патентното ведомство на Република България
1113 София, бул. "Д-р Г. М. Димитров" 52-Б

Експерт: А. Антонова

Редактор: Н. Божинова

Пор. № 40256

Тираж: 40 ЗС