



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

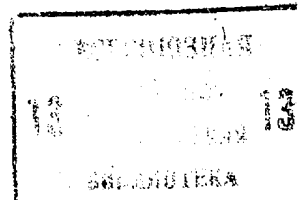
(19) **SU** (11) **1088662** **A**

3(51) С 07 С 69/82

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ



(21) 2932202/23-04
(22) 10.06.80
(31) Р 2923681.5
(32) 12.06.79
(33) ФРГ
(46) 23.04.84. Бюл. № 15
(72) Гейнрих Бюнгер, Рудольф Кордес и Герхард Хоффмани (ФРГ)
(71) Динамит Нобель АГ (ФРГ)
(53) 547.584.07(088.8)
(56) 1. Заявка ФРГ № 2525135, кл. С 07 С 69/82, 1973.
2. Заявка ФРГ № 2531106, кл. С 07 С 69/82, 1977 (прототип).
(54) (57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИМЕТИЛ-ТЕРЕФТАЛАТА путем жидкофазного окисления n -ксилола и/или сложного метилового эфира n -толуиловой кислоты кислородом или кислородсодержащим газом при 150-170°C и давлении 5-7 атм в присутствии катализатора - ацетатов кобальта и марганца - с последующими этерификацией продукта окисления метанолом при 250-260°C и давлении 20-30 атм и разделением продукта этерификации путем перегонки на фракцию сырого диметилтерефталата, сложного метилового эфира n -толуиловой кислоты и высококипящий остаток, содержащий катализатор, экстракцией катализатора водой или разбавленным раствором

низкомолекулярных алифатических карбоновых кислот или спиртов и рециркуляцией экстракта на окисление, отличающийся тем, что, с целью повышения селективности процесса, на окисление рециркулируют экстракт, содержащий тримеллитовую кислоту плюс монометиловый эфир тримеллитовой кислоты и катализатор в количественном соотношении (0,001 - 1,8):1 и окисление проводят при концентрации катализатора (в ч./млн), вычисляемой по формуле

$$C = 44a/b + x,$$

где a - сумма концентраций тримеллитовой кислоты и монометилового эфира тримеллитовой кислоты, г/л;

b - концентрация катализатора, г/л;

x - 60-300,

при этом концентрацию тримеллитовой кислоты и ее монометилового эфира в экстракте устанавливают путем ионообмена со слабоосновным анионитом в ацетатном и/или формиатном виде или смешением растворов с различным содержанием тримеллитовой кислоты и ее эфира с последующей, в случае необходимости, добавкой растворимых соединений катализатора.

(19) **SU** (11) **1088662** **A**

Изобретение относится к органическому синтезу, конкретнее к способам получения диметилтерефталата (ДМТ).

Известен способ получения ДМТ путем жидкофазного окисления *n*-ксилола (ПК) и/или сложного метилового эфира *n*-толуиловой кислоты (МЭПТК) кислородом или кислородсодержащим газом при повышенной температуре и давлении в присутствии катализатора растворенных тяжелых металлов, этерификации продукта окисления метанолом при повышенной температуре и давлении, разделения перегонкой продукта этерификации на фракцию сырого ДМТ, фракцию, богатую сложным метиловым эфиром *n*-толуиловой кислоты, и высококипящий остаток, содержащий катализатор, экстракции последнего водой или разбавленным водным раствором низкомолекулярных алифатических монокарбоновых кислот или спиртов с предыдущей или последующей обработкой метанолом при повышенной температуре и рециркуляции содержащего катализатор экстракта на окисление [1].

Недостаток способа заключается в том, что для проведения необходимой для активирования рециркулируемого катализатора обработки метанолом требуется специальная аппаратура, чтобы обеспечить тесный контакт высококипящего остатка или экстракта с метанолом. Кроме того, обработка метанолом при повышенной температуре приводит к повышению энергозатрат и потерям метанола.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемым результатам к предлагаемому является способ получения ДМТ путем жидкофазного окисления *n*-ксилола и/или сложного метилового эфира *n*-толуиловой кислоты кислородом или кислородсодержащим газом при повышенной температуре и давлении в присутствии катализатора, растворенных тяжелых металлов, этерификации продукта окисления метанолом при повышенной температуре и давлении, разделения перегонкой продукта этерификации на фракцию сырого ДМТ, фракцию, богатую сложным метиловым эфиром *n*-толуиловой кислоты и высококипящий остаток, содержащий катализатор, экстракции катализатора водой или разбавленным водным раствором низкомолекулярных алифа-

тических монокарбоновых кислот или спиртов и рециркуляции экстракта на окисление после испарения воды и летучих кислот [2].

Недостаток известного способа заключается в том, что каталитическая селективность рециркулированного экстракта, содержащего катализатор раствор регенератного катализатора), меньше на 4 мол.% чем растворов свежего катализатора той же концентрации, и селективность не одинакова, несмотря на одинаковую концентрацию катализатора. Недостатки известного способа обусловлены тем, что содержащий катализатор экстракт из остатка перегонки имеет переменное количество тримеллитовой кислоты (ТМК) и монометилового эфира тримеллитовой кислоты (ММЭТМК) воздействующее на минимально допустимую концентрацию катализатора в продукте окисления.

Целью изобретения является повышение селективности процесса.

Эта цель достигается способом получения ДМТ, включающим жидкофазное окисление *n*-ксилола и/или сложного метилового эфира *n*-толуиловой кислоты кислородом или кислородсодержащим газом при 150-170°C и давлении 5-7 атм в присутствии катализатора - ацетатов кобальта и марганца, этерификацию продукта окисления метанолом при 250-260°C и давлении 20-30 атм, разделение перегонкой продукта этерификации на фракцию сырого ДМТ, фракцию сложного метилового эфира *n*-толуиловой кислоты и высококипящий остаток, содержащий катализатор, экстракцию остатка водой или разбавленным водным раствором низкомолекулярных алифатических монокарбоновых кислот или спиртов и рециркуляцию экстракта на окисление, согласно которому на окисление рециркулируют экстракт, содержащий ТМК, ММЭТМК и катализатор в количественном соотношении (0,001-1,8):1 и окисление проводят при концентрации катализатора в ч./млн. вычисляемой по формуле

$$C = 44 \alpha / b + x$$

где α - сумма концентраций ТМК и ММЭТМК в растворе катализатора, г/л;

b - концентрация катализатора в растворе, г/л;

x - 60-300,

при этом концентрацию ТМК плюс ММЭТМК в экстракте устанавливают путем ионообмена со слабоосновным анионитом в ацетатном и/или формиатном виде или смешением растворов с различным содержанием ТМК+ММЭТМК с последующей, в случае необходимости, добавкой растворимых соединений катализатора.

Предлагаемая концентрация катализатора является критической, т.е. ниже $C_{мин} = 44 \frac{г}{г} + 60$ могут возникнуть помехи, а выше $C_{макс} = 44 \frac{г}{г} + 300$ могут засориться этерификационные колонны. Количественное соотношение можно устанавливать, например, путем дополнительной добавки растворимых соединений катализатора окисления. Кроме того, раствор регенератного катализатора с высоким содержанием ТМК можно смешивать в соответствующем соотношении с раствором катализатора, содержащим небольшое количество ТМК.

ТМК и ММЭТМК можно выделить из водного раствора регенератного катализатора слабоосновным анионитом. Особенно пригодными являются макропористые аниониты в ацетатном и формиатном виде. Таким образом, ТМК, ММЭТМК и другие содержащиеся в растворе катализатора ди- и трикарбоновые кислоты заменяют на уксусную или муравьиную кислоту и селективно удаляют из раствора катализатора.

ТМК и сложный эфир тримеллитовой кислоты могут быть удалены перед экстракцией путем обработки анионита или перегонкой из экстрагируемого остатка.

Для экстракции катализатора окисления из остатков перегонки желательно использовать разбавленные водные растворы уксусной кислоты, в частности содержащий уксусную и муравьиную кислоты сточные воды окисления, которые получают при окислении ПК и МЭПТК.

Пример 1. 80 кг/ч п-ксиола и 98 кг/ч сложного метилового эфира п-толуиловой кислоты подвергают жидкофазному окислению 60 м³ воздуха при 159°C и давлении 6 атм в присутствии свежеприготовленного катализатора, состоящего из 90 ч/млн. кобальта и 9 ч/млн. марганца в виде ацетатов, растворенных в 2%-ной водной уксусной кислоте. Получаемый про-

дукт окисления подвергают этерификации 80 кг/ч метанола при 260°C и давлении 24 атм. Продукт этерификации подвергают непрерывной фракционной перегонке при 260°C и давлении 0,1 атм.

При этом получают 230 кг/ч (87 мол.%) диметилтерефталата с т. пл. 140,62°C и 1,5 т/ч высококипящего остатка, который не утилизируют. По истечении 24-часового производства диметилтерефталата отходящий газ окисления содержит 0,6 об.% окиси углерода и 1,8 об.% кислорода. При этом селективность образования диметилтерефталата составляет 98,5%. После 5 дней производства вместо свежего катализатора на стадию окисления подают экстракт, получаемый из высококипящего остатка следующим образом:

1,5 т/ч высококипящего остатка, содержащего катализатор, кислоты и их эфиры, в том числе тримеллитовую кислоту (ТМК) и ее монометиловый эфир (ММЭТМК), и замещенные би- и трифенилы, экстрагируют 1,5 т/ч водного раствора, содержащего 2,5 вес.% уксусной кислоты, 1,5 вес.% муравьиной кислоты и 0,8 вес.% формальдегида, путем пропускания остатка с температурой 60°C через колонну, содержащую анионит "Леватит МР 62" фирмы Байер АГ (ФРГ), предварительно активированный 4%-ным водным раствором гидроокиси натрия и обработанный водным раствором указанного состава. После концентрации получают 0,3 т/ч экстракта, который содержит 35 г/л кобальта, 3,5 г/л марганца и 0,1 г/л ИМК плюс ММЭТМК. Этот экстракт, в котором соотношение катализатора к ТМК плюс ММЭТМК равно 1:0,0026, рециркулируют на стадию пятидневного окисления в количестве, обеспечивающем концентрацию 90 с/мин кобальта и 9 ч/млн. марганца в реакционной среде. При этом указанные выход диметилтерефталата с т.пл. 140,62°C и селективность образования диметилтерефталата не ухудшаются.

Пример 2. Повторяют пример 1 с той разницей, что до рециркуляции на стадию окисления экстракт еще раз пропускают через колонну и затем соотношение ТМК плюс ММЭТМК и катализатора доводят до 0,001:1 путем добавления 1 г/л кобальта и 0,5 г/л марганца в виде ацетатов. При этом выход диметилтерефталата и селектив-

ность образования диметилтерефталата являются такими же, как и в примере 1.

Пример 3. Повторяют пример 1 с той разницей, что высококипящий остаток и экстрагент подают в смеситель и экстракцию проводят при 95°C. Получаемую эмульсию разделяют на водную и органическую фазу, причем водную фазу сгущают при нормальном давлении. Получаемый раствор, содержащий 59,3 г/л ТМК плюс ММЭТМК 35 г/л кобальта и 3,5 г/л марганца (соотношение ТМК+ММЭТМК и катализатора 1,54:1), рециркулируют на стадию окисления в количестве, обеспечивающем концентрацию 300 ч/млн, кобальта и 30 ч/млн, марганца в реакционной смеси. При этом выход диметилтерефталата с т.пл. 140,62°C составляет 231 кг/ч (87,4 мол.%), а селективность диметилтерефталата 98,6%.

Пример 4. Повторяют пример 3 с той разницей, что содержание ТМК плюс ММЭТМК в рециркулируемом экстракте доводят до 69,5 г/л путем добавления водного раствора тримеллитовой кислоты. При этом соотношение ТМК плюс ММЭТМК в экстракте составляет 1,8:1. Этот экстракт рециркулируют на стадию окисления в количестве, обеспечивающем концентрацию 330 ч/млн. кобальта и 33 ч/млн марганца в реакционной среде. Выход диметилтерефталата с т.пл. 140,62°C и селективность его образования является таким же, как и в примере 3.

Пример 5. Повторяют пример 2 с той разницей, что экстракт подают на окисление в количестве, обеспечивающем концентрацию 54,58 ч/млн кобальта и 5,46 ч/млн. марганца в реакционной среде. При этом выход диметилтерефталата с т.пл. 140-62°C составляет 219,5 кг/ч (83 мол.%), а селективность образования диметилтерефталата составляет 93%.

Пример 6. Повторяют пример 4 с той разницей, что экстракт по-

дают на окисление в количестве, обеспечивающем концентрацию 344,7 ч/млн. кобальта и 34,5 ч/млн, марганца в реакционной среде. При этом выход диметилтерефталата и селективность его образования являются такими же, как и в примере 3.

Пример 7 (сравнительный).

Повторяют пример 2 с той разницей что экстракцию проводят три раза, причем содержание ТМК плюс ММЭТМК в экстракте снижается до 0,02 г/л. После добавления 1,0 г/л кобальта и 0,5 г/л марганца в виде ацетатов соотношение ТМК плюс ММЭТМК к катализатору составляет 0,0005:1. При этом выход диметилтерефталата и селективность его образования являются такими же, как и в примере 1.

Пример 8 (сравнительный).

Повторяют пример 3 с той разницей, что экстракт, рециркулируемый на стадию окисления, проводимую в условиях примера 1, содержит ТМК плюс ММЭТМК и катализатор в соотношении 2:1. При этом после замены свежего катализатора на регенератный (по истечении 5 дней производства) выход диметилтерефталата с т.пл. 140,62°C снижается до 82 мол.% при селективности образования диметилтерефталата 86%.

Сравнение результатов примеров 1-4 с результатами сравнительных примеров 5 и 6 свидетельствует о том что при соотношении общего содержания тримеллитовой кислоты и монометилового эфира тримеллитовой кислоты к катализатору, которое составляет менее 0,001:1, положительный эффект не усиливается, а при соотношении общего содержания тримеллитовой кислоты и монометилового эфира тримеллитовой кислоты к катализатору которое составляет более 1,8:1, наблюдается снижение селективности образования диметилтерефталата.

Составитель В.Калинин

Редактор Н.Егорова Техред М.Надь Корректор А.Тяско

Заказ 2704/55

Тираж 410

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

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