



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 17.12.73 (P. 167431)

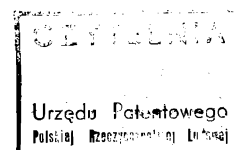
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.02.75

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1977

MKP C07c 69/82

Int. Cl.² C07C 69/82



Twórcy wynalazku: Wiesław Szelejewski, Kazimierz Frączek, Dieter Gornig, Józef Kołt, Rafał Musioł, Franciszek Niezborala, Jerzy Czyż, Anna Niezgoda

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób przerobu pozostałości podestylacyjnej z produkcji dwumetylotereftalanu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób przerobu pozostałości podestylacyjnej z produkcji dwumetylotereftalanu wytwarzanego metodą utleniania p-ksylenu kwasem azotowym do kwasu tereftalowego i niskociśnieniowej estryfikacji metanolem wobec oleum jako katalizatora.

Podczas produkcji dwumetylotereftalanu w procesie końcowej destylacji oczyszczającej otrzymuje się pozostałość podestylacyjną zawierającą 70—90% dwumetylotereftalanu, 10—20% monometylotereftalanu, 1—10% kwasu tereftalowego, pewne ilości niezidentyfikowanych wysokowrzących związków smolistych oraz zanieczyszczenia mineralne. Ze względu na złożony skład tej mieszaniny i rodzaj zanieczyszczeń, stanowiła ona dotychczas odpad produkcyjny. Znane są sposoby wykorzystania tego odpadu polegające na wyczerpującej destylacji odpędowej, selektywnej ekstrakcji dwumetylotereftalanu i monometylotereftalanu, bądź też na wydzielaniu tych składników na drodze krystalizacji.

Z opisu patentowego RFN nr 1142858 znany jest sposób przerobu pozostałości podestylacyjnej polegający na jej estryfikacji nadmiarem metanolu w temperaturze od 250°C wzwyż i przy ciśnieniu powyżej 20 atn. Mieszaninę poestryfikacyjną poddaje się następnie rozdzielaniu przez wstępne odpędzenie nadmiaru metanolu i oddestylowanie, przy obniżonym ciśnieniu i przy wysokim stopniu oroszenia, dwumetylotereftalanu łącznie z małą ilością dwumetyloizoftalanu.

2

Rozwiązanie według opisu patentowego RFN nr 1142858 nie podaje sposobu wydzielania dwumetylotereftalanu z frakcji a szczegółowo zajmuje się jedynie przerobem pozostałości podestylacyjnej pozostałej po odebraniu interesującej nas frakcji dwumetylotereftalanowej.

5

Stosowane dotychczas sposoby były mało ekonomiczne ze względu na konieczność stosowania kosztownej aparatury ciśnieniowej do procesu estryfikacji i destylacji pod próżnią i nie zapewniały otrzymania produktów końcowych o wymaganej jakości.

10

Istota wynalazku polega na poddaniu, wstępnie oczyszczonej przez sedimentację i dekantację pozostałości podestylacyjnej, estryfikacji nadmiarem metanolu wobec oleum jako katalizatora w temperaturze 117°C i pod ciśnieniem nie przekraczającym 5 atn. Mieszaninę poestryfikacyjną schładza się następnie do temperatury nie niższej niż 40°C a wydzielone kryształy dwumetylotereftalanu w znany sposób oddziela od ługów pokryształizacyjnych i przekrystalizowuje z metanolu, po czym otrzymany produkt kieruje do głównego strumienia technologicznego i poddaje wspólnie w znany sposób dalszej przeróbce.

15

20

25

30

Okazało się bowiem, że utrzymanie końcowej temperatury krystalizacji na poziomie nie niższym niż 40°C pozwala osiągnąć ponad dwukrotnie obniżenie zawartości zanieczyszczeń w produkcie w

porównaniu do produktu wykrystalizowanego w temperaturze 25°C.

Sposobem według wynalazku ciekłą pozostałość podestylacyjną odprowadza się okresowo do zbiornika pośredniego, gdzie następuje w temperaturze 170°C sedimentacja i oddzielenie zanieczyszczeń mineralnych i znacznej ilości smół. Następnie przetłacza się ją do estryfikatora. Estryfikację prowadzi się metodą niskociśnieniową w obecności oleum. W tych warunkach następuje estryfikacja kwasu tereftalowego i monoestru do dwumetylotereftalanu. Po ochłodzeniu mieszaniny poestryfikacyjnej do temperatury 40°C oddziela się wytrącony krystaliczny osad dwumetylotereftalanu na wirówkach a następnie przekrystalizowuje z metanolu. Otrzymany tą metodą krystaliczny dwumetylotereftalan stanowi pełnowartościowy produkt o parametrach jakościowych pozwalających na włączenie go do głównego strumienia produkcyjnego.

Przykład I. Ciekłą pozostałość odprowadzono okresowo porcjami po ok. 200 kg z kolumny destylacyjnej do zbiornika pośredniego. Tu w temperaturze 170°C następowała sedimentacja zanieczyszczeń mineralnych i smółek. Oczyszczona pozostałość o składzie 82,0% dwumetylotereftalanu, 16,1% monometylotereftalanu i 1,0% kwasu tereftalowego przelewem przedostawała się do zbiornika magazynowego. Po zebraniu 4 ton pozostałości przetłoczono ją ze zbiornika magazynowego do estryfikatora, dodano 8 ton metanolu, 500 kg oleum i poddano estryfikacji ogrzewając zawartość estryfikatora do temperatury 117°C.

Po zakończeniu estryfikacji mieszaninę schłodzono do temperatury 40°C i odwirowano powstałe kryształy surowego dwumetylotereftalanu. Po przemyciu krystalicznego osadu metanolem na wirówce uzyskano produkt charakteryzujący się następującymi parametrami jakościowymi: absorpcja światła oznaczona według ZN-73(MPCh)Az-480 z zastosowaniem kuwety 1 = 10 mm wynosi 1,22, liczba kwasowa — 0,09.

Produkt ten po rekrystalizacji z metanolu połączono z głównym strumieniem i poddano dalszej obróbce przewidzianej technologią procesu.

Uzyskano około 90% wydajności licząc na składniki użyteczne zawarte w pozostałości podestylacyjnej.

Przykład II. 500 kg ciekłej pozostałości uzyskanej jak w przykładzie I zawierającej 80,3% dwumetylotereftalanu, 8,0% monometylotereftalanu, 1,2% kwasu tereftalowego wprowadzono do estryfikatora razem z 3,5 ton kwasu tereftalowego. Dodano 8 ton metanolu, 900 kg oleum i poddano estryfikacji podgrzewając do temperatury 117°C. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do 40°C odwirowano a następnie przemyci metanolem kryształy surowego dwumetylotereftalanu. W pobranej próbce absorpcja wynosiła 0,90, liczba kwasowa 0,065. Po dalszej obróbce produkt osiągnął wymagane parametry jakościowe.

Przykład III. 4 tony ciekłej pozostałości przygotowanej jak w przykładzie I zawierającej 82,4% dwumetylotereftalanu, 11,2% monometylotereftalanu, 1,0% kwasu tereftalowego poddano estryfikacji jak w przykładzie I. Po zakończeniu reakcji dla celów porównawczych mieszaninę ochłodzono do temperatury przewidywanej normalną technologią procesu to jest do 25°C. Odwirowany i przemyci dwumetylotereftalan charakteryzował się następującymi parametrami: absorpcja 2,22, liczba kwasowa 0,18. Po dalszej obróbce przewidzianej technologią procesu nie uzyskano produktu o wymaganych parametrach jakościowych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób przerobu pozostałości podestylacyjnej z produkcji dwumetylotereftalanu, pozbawionej na drodze sedimentacji zanieczyszczeń mineralnych i smolistych, przez estryfikację metanolem, **znamienny tym**, że poddaje się ją w temperaturze 115—120°C i pod ciśnieniem do 5 atn estryfikacji metanolem użytym w ilości 1 do 3 części wagowych na 1 część wagową pozostałości, w obecności oleum jako katalizatora, a następnie mieszaninę reakcyjną ochładza się do temperatury nie niższej niż 40°C i wydziela krystaliczny osad dwumetylotereftalanu w znany sposób.