



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

254648

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 63/28

(22) Přihlášeno 27 06 86

(21) PV 4827-86.W

(40) Zveřejněno 14 05 87

(45) Vydáno 15 09 88

(75)
Autor vynálezu

SEITL JAROMÍR ing., SÁDLO LUBOŠ ing., PILNÝ MIROSLAV,
PECH LADISLAV, JASANSKÝ SLAVOMÍR, PARDUBICE

(54) Způsob zpracování zbytku při výrobě dimethyltereftalátu po rektifikaci

Řešení se týká způsobu zpracování destilačních zbytků z destilace matečných louhů po krystalizaci DMT. Podstata spočívá v tom, že se zbytek podrobí destilaci a po oddestilování DMT, DMI a esteru kyseliny trimelitové se zbytek podrobí metanolýze při teplotě 170 až 180 °C, přičemž se páry metanolu uvádí pod hladinu destilačního zbytku.

Dimethyltereftalát (dále DMT) se vyrábí katalytickou oxidací směsi p-xyleny a cirkulujícího methyl-p-toluylátu pod tlakem a tlakovou esterifikací vzniklých kyselin metanolem. Získaná reakční směs se podrobí destilaci za sníženého tlaku, při níž se oddělí netěkavé podíly, destilát se rozdělí na koloně na frakci methyl-p-toluylátu, která se vrací do oxidace a surový DMT, který se čistí dvojnásobnou krystalizací, suspendací z metanolu a destilací za sníženého tlaku.

Reakční směs z esterifikace obsahuje kromě methyl-p-toluylátu a DMT ještě další látky na tyto produkty převeditelné jako methylester kyseliny p-formylbenzoové a p-xylylestery všech kyselin, přítomných v oxidátu a současně látky, která na DMT nebo meziprodukty jeho výroby převeditelné nejsou, jako katalyzátor a látky, vznikající nežádoucími vedlejšími reakcemi v oxidaci a esterifikaci jako trimethylester kyseliny trimelitové a vysokomolekulární látky pryskyřičnatého charakteru. Přítomny jsou také látky, vznikající v oxidaci a esterifikaci z izomerních xyleneů, které doprovázejí v malém množství p-xylene, to je dimethyl-o-ftalát a dimethylisofthalát (dále DMJ). Hladinu všech nežádoucích látek je nutno ve výrobním řetězci udržovat na takové úrovni, aby nebyla na závadu probíhajícím procesům. Nežádoucí látky se musí z výrobního řetězce pravidelně odstraňovat při co nejnižších ztrátách na produktech využitelných. Obě tyto skupiny látek jsou od sebe obtížně oddělitelné a při odstraňování nežádoucích nečistot dochází ke ztrátám na užitečných produktech.

Netěkavé nežádoucí produkty odcházejí z výrobního řetězce ve formě destilačních zbytků. Jsou to v první řadě zbytky z destilace za sníženého tlaku reakčního produktu z esterifikace tzv. surového esteru, obsahující hlavně katalyzátor a látky pryskyřičnatého charakteru, méně těkavé než DMT. Tento proud se zpracovává dál přeháněním parami metanolu (metanolysou), ze kterého se destilát vrací do výrobního procesu, zbytek se podrobí extrakci katalyzátoru a po ní z výroby odstraní.

Druhým proudem, obsahujícím nežádoucí nečistoty, je zbytek z tlakové destilace, při níž se odděluje metanol z matečných loughů po krystalizaci surového DMT. Kromě DMT a DMJ obsahuje jednak další látky, přecházející při destilaci surového esteru za sníženého tlaku společně s frakcí DMT, jednak vedlejší produkty, které vznikají hlavně při destilaci matečných loughů tepelnou expozicí. Tento proud se ve výrobním procesu z 85 % hmot. vrací zpět do oxidace, zbylých cca 15 % hmotnostních je nutno z procesu vytáhnout tak, aby se udržovala hladina nečistot na konstantní výši.

Vytahovaný produkt se zpracovává rektifikací za sníženého tlaku, při které se jako destilát oddělí methyl-p-toluylát, methylester kyseliny p-formyl-benzoové a převážná část DMT s DMJ. Podmínky destilace se volí tak, aby nepřecházely nežádoucí vedlejší produkty, hlavně trimethylester kyseliny trimelitové a aby v destilačním zbytku, určeném k likvidaci zůstalo tolik DMJ, aby jeho hladina ve výrobním řetězci nerostla.

Destilační zbytek, určený k likvidaci, obsahuje kromě trimethylesteru kyseliny trimelitové, DMJ a pryskyřičnatých látek také DMT, který nelze od DMJ zcela oddělit a látky, které jsou na DMT nebo meziprodukty jeho výroby štěpitelné a které při stávajícím výrobním procesu přicházejí nazmar.

Uvedenou nevýhodu odstraní postup, který je předmětem tohoto vynálezu a při kterém se zbytek po rektifikaci za sníženého tlaku podílu vařákového zbytku z destilace matečných loughů po krystalizaci surového DMT, určeného k vytažení z výrobního procesu podrobí za tlaku 5 až 10 kPa destilaci při teplotě vařáku 200 až 250 °C, kterou se odstraní zbytek DMT a DMJ spolu s převážnou částí trimethylesteru kyseliny trimelitové. Zbytek se podrobí metanolýze zahřátím na teplotu 170 až 280 °C působením parami metanolu o teplotě 65 až 280 °C, které se uvádějí pod hladinu destilačního zbytku. Odcházející těkavé podíly se vrací do výrobního řetězce buď po kondenzaci nebo přímo. Výhodně se provede metanolýza společně se zbytkem z destilace surového esteru tak, že se destilační zbytek vrátí do výrobního řetězce před destilací surového esteru.

Při postupu podle vynálezu se provede obvyklým způsobem rektifikace za sníženého tlaku vytahovaného podílu destilačního zbytku. Při ní se oddestilují methyl-p-toluylát, methylester kyseliny p-formylbenzoové a převážná část DMT a DMJ. Tato rektifikace se provádí přes kolonu o 22 zvonkových patrech, pracující s refluxním poměrem 1:1 až 1:3. Při tlaku 5 až 10 kPa a teplotě vařáku do 250 °C přechází přes kolonu jen malé množství trimethylesteru kyseliny trimelitové. Spolu s ní zůstává ve vařáku kromě vysokovroucích pryskyřičnatých látek také část DMT a DMJ. Velikost vařákového zbytku se řídí podle poměru DMT:DMJ v matečných loužích po krystalizaci surového DMT, který se pohybuje mezi 1:1 až 1:2. Blíží-li se poměr DMT:DMJ 1:2, ponechává se úmyslně větší destilační zbytek. Destilát se vrací zpět do výrobního řetězce.

Po skončené rektifikaci přes kolonu se provede další destilace pouze přes přestupník, instalovaný paralelně s kolonou, který je při rektifikaci uzavřen. Za stejných podmínek přejde za těchto okolností do destilátu zbytek DMT a DMJ spolu s převážnou většinou trimethylesteru kyseliny trimelitové. Tato frakce se jímá odděleně a z další výroby se vyloučí.

Ve vařákovém zbytku zůstávají vysokomolekulární látky pryskyřičnatého charakteru, které jsou částečně schopny se vlivem teploty za přítomnosti metanolových par štěpit na DMT a meziprodukty jeho výroby. Zbytek se proto zpracuje metanolysou, při které s parami metanolu odcházejí produkty štěpení zpět do výrobního procesu. Produkt z metanolýzy je možné uvádět do výrobního řetězce přímo ve formě par, např. do aparátu, který slouží jako mezizásobník oxidátu před jeho nástřikem do esterifikace a zároveň přes něj odcházejí z esterifikace páry metanolu. Je možné také provést kondenzaci odcházejícího produktu a pak jej vracet do výrobního procesu s metanolem nebo bez něj. Prvá varianta je výhodnější, protože nepotřebuje žádnou další aparaturu.

Tímto postupem se získá z destilačního zbytku 30 až 50 % hmot. užitkovatelných látek, čímž se zvýší výtěžek celého procesu výroby DMT o 1 až 1,5 % hmotnostních.

Po stránce manipulační je výhodné neprovádět metanolýzu zbytku po oddestilování DMT, DMJ a trimethylesteru kyseliny trimelitové samostatně, ale vrátit jej na vhodné místo výrobního řetězce buď přidáním do oxidátu nebo do surového esteru. S hlavním výrobním proudem projde pak zbytek destilací surového esteru a se zbytkem z ní přechází do metanolýzy. Při tomto postupu není třeba na provoz žádné nové zařízení.

Pro bližší objasnění podstaty vynálezu jsou dále uvedeny příklady provedení, kde je srovnán stávající postup s postupem dle vynálezu.

P ř í k l a d 1

Při stávajícím postupu se do vařáku objemu 6 000 l nasadí 4 460 kg zbytku z destilace matečných louhů po krystalizaci surového DMT, který obsahuje 5,3 % hmot. methylesteru kyseliny p-formylbenzoové, 26,8 % hmot. DMT, 23,3 % hmot. DMJ a 14,6 % hmot. trimethylesteru kyseliny trimelitové. Destiluje se při tlaku 6 kPa přes kolonu o 22 zvonkových patrech při refluxním poměru 1:2 až do teploty na vařáku 240 °C. Získá se 2 300 kg destilátu, který obsahuje 5,8 % hmot. methylesteru kyseliny p-formylbenzoové, 47,8 % hmot. DMT, 41,5 % hmot. DMJ a 2,8 % hmot. trimethylesteru kyseliny trimelitové. Zbytek o hmotnosti 2 160 kg obsahuje 0,4 % hmot. methylesteru kyseliny p-formylbenzoové, 4,4 % hmot. DMT, 3,9 % hmot. DMJ a 26,8 % hmot. trimethylesteru kyseliny trimelitové. Tento zbytek se z výroby vyloučí.

P ř í k l a d 2

Při postupu podle vynálezu se zbytek z příkladu 1 o hmotnosti 2 160 kg, který se jinak z výroby vyloučí, podrobí další destilaci na stejném zařízení a za stejných podmínek s tím rozdílem, že se destilace provede přes přestupník, který je instalován paralelně s kolonou a který byl při rektifikaci v příkladu 1 uzavřen. Otevřením přestupníku se rektifikační

kolona vyřadí. Získá se 770 kg destilátu, který obsahuje 0,6 % hmot. methylesteru kyseliny p-formylbenzoové, 12,1 % hmot. DMT, 10,8 % hmot. DMJ a 74,2 % hmot. trimethylesteru kyseliny trimelitové. Tato frakce se z výroby vyloučí.

Destilační zbytek o hmotnosti 1 390 kg převede do 2 500 l kotle topeného thermoforem, kde se vyhřeje na teplotu 250 °C a pak se uvádějí pod hladinu páry metanolu o teplotě 80 °C v množství 1 200 kg/hod. po dobu 3 hod. Získaný destilát se po kondenzaci jímá, oddestiluje se z něj metanol a získá se 650 kg produktu, který obsahuje 0,5 % hmot. methylesteru kyseliny p-formylbenzoové, 24,4 % hmot. DMT, 6,3 % hmot. DMT a dále estery p-xylylalkoholu s kyselinami, které se vyskytují jako meziprodukty výroby DMT. Tento produkt se vrátí do oxidace v hlavním řetězci. Zbytek o hmotnosti 740 kg se z výroby vyloučí.

Tímto postupem se získá oproti postupu popsanému v příkladu 1 navíc 650 kg využitelných produktů.

P ř í k l a d 3

Postupuje se stejně jako u příkladu 2, ale methanolýza se neprovede na samostatném zařízení. Zbytek po oddestilování frakce DMT, DMJ a trimethylesteru kyseliny trimelitové o hmotnosti 1 390 kg se přidá k surovému esteru z esterifikace v hlavním výrobním řetězci, podrobí se společně s ním destilaci za sníženého tlaku a přejde do vařákového zbytku, který se zpracovává methanolýzou.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob zpracování zbytku při výrobě dimethyltereftalátu po reifikaci za sníženého tlaku podílu vařákového zbytku z destilace matečných louhů po krystalizaci surového dimethyltereftalátu, určeného k vytlačení z výrobního procesu při výrobě dimethyltereftalátu oxidací směsi p-xyleny a cirkulujícího methyl-p-toluylátu a tlakovou esterifikací získané směsi kyselin metanolem vyznačující se tím, že se tento zbytek podrobí za tlaku 5 až 10 kPa destilaci při teplotě vyřáku 200 až 250 °C, kterou se odstraní dimethyltereftalát a dimethylisofthalát spolu s trimethylesterem kyseliny trimelitové a zbytek se podrobí methanolýze zahřátím na teplotu 170 až 180 °C působením parami metanolu o teplotě 65 až 280 °C, které se uvádějí pod hladinu destilačního zbytku, odcházející těkavé podíly se buď po kondenzaci nebo přímo vracejí do výrobního řetězce, výhodně se methanolýza zbytku provede společně se zbytkem z destilace surového esteru tak, že se destilační zbytek vrátí do výrobního řetězce před destilací surového esteru.