



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 25 B 3/10
C 07 C 55/20

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTCHRIFT** A5

⑪

646 201

⑳① Gesuchsnummer:	4132/80	㉔③ Inhaber:	Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha, Osaka-shi/Osaka (JP)
㉔② Anmeldungsdatum:	28.05.1980		
㉔③ Priorität(en):	29.05.1979 JP 54-65525	㉔② Erfinder:	Yamataka, Kazunori, Nobeoka-shi (JP) Isoya, Toshiro, Nobeoka-shi (JP) Kawamura, Chikayuki, Nobeoka-shi (JP)
㉔④ Patent erteilt:	15.11.1984		
㉔⑤ Patentschrift veröffentlicht:	15.11.1984	㉔④ Vertreter:	Bovard AG, Bern 25

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Sebacinsäure aus Adipinsäure.**

⑤⑦ Adipinsäure wird der Halbveresterung mit Methanol unter Bildung von Monomethyladipat unterworfen. Dann erfolgt elektrolytische Kondensation des Monomethyladipats unter Bildung von Dimethylsebacat mit anschliessender Abtrennung und Reinigung des Dimethylsebacats. Letzteres wird zu Sebacinsäure hydrolysiert. Die gewünschte Sebacinsäure wird unter Gewinnung eines Alkalisalzes von Monomethyladipat und Abtrennung des Dimethylsebacats hergestellt. Nach der elektrolytischen Kondensation wird Methanol aus der Dimethylsebacat enthaltenden Elektrolytlösung nach oder gleichzeitig mit der Zugabe von Wasser zur Elektrolytlösung entfernt. Die restliche Lösung wird in eine ölige und eine wässrige Schicht getrennt. Das Dimethylsebacat wird aus der Ölschicht isoliert. Das Alkalisalz von Monomethyladipat wird als Lösung aus der wässrigen Schicht unter Zugabe von Monomethyladipat vor oder nach dem Abdampfen von Wasser aus der wässrigen Schicht zurückgewonnen. Die Monomethyladipatlösung wird zur elektrolytischen Kondensation im Kreislauf zurückgeführt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Sebacinsäure aus Adipinsäure, bei dem man Adipinsäure der Halbveresterung mit Methanol unter Bildung von Monomethyladipat unterwirft, das Monomethyladipat chargenweise elektrolytisch in Methanol als Medium in Gegenwart eines Alkalisalzes von Monomethyladipat kondensiert, während man den Wassergehalt der Elektrolytlösung im Bereich von 0,15 bis 3,0 Gew.% hält und hierbei eine Dimethylsebacat enthaltende Elektrolytlösung erhält, das Dimethylsebacat von der Elektrolytlösung abtrennt und unter Bildung von Sebacinsäure hydrolysiert, dadurch gekennzeichnet, dass man nach der elektrolytischen Kondensation Methanol aus der Dimethylsebacat enthaltenden Elektrolytlösung nach oder gleichzeitig mit der Zugabe von Wasser zur Elektrolytlösung entfernt und hierdurch die restliche Lösung in zwei Schichten, nämlich eine ölige Schicht, die im wesentlichen Dimethylsebacat enthält, und eine wässrige Schicht, die im wesentlichen das Alkalisalz von Monomethyladipat enthält, trennt, das Dimethylsebacat aus der öligen Schicht isoliert, während man andererseits das Alkalisalz von Monomethyladipat als Monomethyladipatlösung von der wässrigen Schicht unter Zugabe von Monomethyladipat zur wässrigen Schicht zurückgewinnt, bevor oder nachdem man Wasser durch Abdampfen von der wässrigen Schicht in einem solchen Masse entfernt, dass die Höhe des Wassergehalts der Elektrolytlösung bei der elektrolytischen Kondensation aufrecht erhalten wird, und die Monomethyladipatlösung in die elektrolytische Kondensation zurückführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Halbveresterung der Adipinsäure ausführt, indem man eine Adipinsäure und Methanol enthaltende Lösung als Ausgangsmaterial durch ein mit einem stark sauren Kationenaustauscherharz gefülltes festes Bett leitet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die chargenweise elektrolytische Kondensation von Monomethyladipat so lange weiterführt, bis der rückständige Mengenanteil Monomethyladipat in der Elektrolytlösung auf höchstens 0,1 Gew.% des insgesamt zugesetzten Monomethyladipats vermindert ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die chargenweise elektrolytische Kondensation von Monomethyladipat an einer 10–60 Gew.% Monomethyladipat enthaltenden Lösung, die einer Elektrolysezelle mit einer Zuflussgeschwindigkeit von 1–4 m/s zugeführt wird, bei einem Elektrodenabstand von 0,5–3 mm, einer Stromdichte von 5–40 A/dm² und einer Temperatur der Elektrolytlösung von 45–65°C ausführt, wobei das Monomethyladipat in der zugeführten Lösung durch mindestens eine Base aus der Gruppe von Hydroxiden, Carbonaten, Bicarbonaten, Methylenen und Äthylaten von Kalium und Natrium, auf einen Neutralisationsgrad von 5–50 mol% neutralisiert wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man für die Neutralisation des Monomethyladipats Kaliumhydroxid, -carbonat oder -bicarbonat verwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man der Elektrolytlösung Wasser in einer Menge von 0,5–5,0 Gew. Teilen pro Gew. Teil Alkalisalz von Monomethyladipat zusetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Methanol aus der Elektrolytlösung entfernt, bis der Methanolgehalt der restlichen Lösung 6 Gew.% oder weniger beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man Methanol bis auf einen Methanolgehalt der restlichen Lösung von 3 Gew.% oder weniger entfernt.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man der wässrigen Schicht das Monomethyladipat vor

der Entfernung von Wasser durch Verdampfen zusetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man das Monomethyladipat der wässrigen Schicht, die im wesentlichen ein Alkalisalz von Monomethyladipat enthält, in einer Menge von 1–10 Gew. Teilen pro Gew. Teil Alkalisalz von Monomethyladipat zusetzt.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrolyse von Dimethylsebacat ausführt, indem man Sebacinsäure zusetzt und aus dem System während der Hydrolyse das durch die Hydrolyse gebildete Methanol entfernt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Sebacinsäure aus Adipinsäure, insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von Sebacinsäure durch elektrolytische Kondensation von Monomethyladipat.

Die elektrochemische Kondensationsreaktion von Carbonsäuren wird allgemein als Kolbe-Reaktion bezeichnet und in der Literatur von H. Kolbe (Ann. 69 (1849) 257, A. C. Brown (Ann. 261 (1891) 107) und anderen Autoren beschrieben. Bei dieser Reaktion wird Dimethylsebacat aus Monomethyladipat in Methanol als Lösungsmittel und in Gegenwart eines Alkalisalzes von Monomethyladipat gebildet.

Zur Herstellung von Sebacinsäure aus Adipinsäure im grosstechnischen Massstab muss das vorstehend genannte Verfahren in drei aufeinanderfolgenden Stufen durchgeführt werden. Als erste Stufe wird Monomethyladipat hergestellt. In der zweiten Stufe erfolgt die elektrolytische Kondensation des Monomethyladipats zu Dimethylsebacat, die Abtrennung des letzteren von der es enthaltenden Elektrolytlösung und die anschliessende Reinigung, und in der dritten Stufe erfolgt die Hydrolyse des Dimethylsebacats unter Bildung von Sebacinsäure.

Bei der Durchführung der üblichen Verfahren scheint das wichtigste Problem, das noch zu lösen ist, die Abtrennung des Dimethylsebacats in viel reinerer Form aus der es enthaltenden Elektrolytlösung in der zweiten Stufe zu sein.

Für die Lösung des vorstehend genannten Problems für den Fall, in dem die elektrolytische Lösung im wesentlichen drei Bestandteile, nämlich Monomethyladipat, ein Alkalisalz von Monomethyladipat und Dimethylsebacat enthält, beschreiben die japanischen Offenlegungsschriften 89 317/75, 149 919/78, 149 920/78 und 135 921/78 als grosstechnisch durchführbare Methoden ausführliche Massnahmen zur Abtrennung von reinerem Dimethylsebacat und zur Gewinnung von Monomethyladipat und seines Alkalisalzes aus der Elektrolytlösung, die nach der elektrolytischen Kondensation erhalten wird.

Für den anderen Fall, in dem die Elektrolytlösung, die durch chargenweise elektrolytische Kondensation erhalten wird, im wesentlichen kein Monomethyladipat, sondern im wesentlichen zwei Bestandteile, nämlich ein Alkalisalz von Monomethyladipat und Dimethylsebacat enthält, beschreiben die japanischen Auslegeschriften 37 564/71 und 51 327/72 und die japanische Offenlegungsschrift 3816/71 Verfahren zur Abtrennung und Reinigung von Dimethylsebacat und zur Gewinnung eines Alkalisalzes von Monomethyladipat aus der Elektrolytlösung. Diese Verfahren sind jedoch in der Anwendung im grosstechnischen Massstab unbefriedigend.

Beispielsweise beschreibt die japanische Auslegeschrift 51 327/72 ein Verfahren, das für die grosstechnische Herstellung anwendbar ist und dem Verfahren gemäss der Erfindung nahekommt. Gemäss der Beschreibung wird die Elek-

trolytlösung einer Behandlung zur Entfernung von Methanol unterworfen, dann mit Wasser gemischt, um sie in eine ölige Schicht, die im wesentlichen Dimethylsebacat enthält, und eine wässrige Schicht, die im wesentlichen ein Alkalisalz von Monomethyladipat enthält, zu trennen, worauf die wässrige Schicht durch Eindampfen eingeengt wird, wodurch das Alkalisalz als gesättigte wässrige Lösung gewonnen wird.

In dieser Beschreibung wird jedoch nicht die Wasserkonzentration in der Lösung, in der die elektrolytische Kondensation durchgeführt wird, genannt, ausser dass in einem Beispiel festgestellt wird, dass der ursprüngliche Wassergehalt der Elektrolytlösung 2,5 Mol/l beträgt. Es ist allgemein bekannt, dass der Wassergehalt einer elektrolytischen Lösung in enger Beziehung zu den Ergebnissen der elektrolytischen Kondensation steht. In der japanischen Offenlegungsschrift 22 317/79 wird festgestellt, dass sowohl die Stromausbeute als auch die Produktausbeute geringer werden, wenn nicht der Wassergehalt der Elektrolytlösung während der elektrolytischen Kondensation im Bereich von 0,15 bis 3,0 Gew.% gehalten wird. Demgemäss ergeben sich unter der Annahme, dass die elektrolytische Kondensation durchgeführt wird, während der Wassergehalt der Elektrolytlösung im Bereich von 0,15 bis 3,0 Gew.% gehalten wird, die nachstehend genannten beiden Probleme bei der Durchführung des in der japanischen Auslegeschrift 51 327/72 beschriebenen Verfahrens.

Das erste Problem steht mit der Stufe der Entfernung von Methanol aus der Elektrolytlösung im Zusammenhang. Da in diesem Fall weder Wasser noch das als Ausgangsmaterial verwendete Monomethyladipat in wesentlicher Menge vorhanden sind, müsste das Alkalisalz von Monomethyladipat in der Methanoldestillationskolonne am Boden abgeschieden werden, wenn das Methanol entfernt worden ist, um die Methanolkonzentration zu erniedrigen. Ein Beispiel für einen solchen Fall wird im später folgenden Vergleichsbeispiel 1 beschrieben. Um die Ausfällung des Alkalisalzes von Monomethyladipat am Boden der Methanoldestillationskolonne vollständig zu verhindern, scheint es notwendig zu sein, nach der Entfernung des Methanols eine gewisse Methanolmenge zurückzulassen. Dies scheint jedoch die anschliessende Massnahme der Extraktion des Alkalisalzes mit Wasser zu komplizieren, weil dann, wenn die Menge des restlichen Methanols in der Elektrolytlösung eine bestimmte Grenze überschreitet, die Verteilung bzw. der Übergang des Alkalisalzes in die ölige Schicht während der Wassereextraktionsbehandlung gesteigert wird. Das Alkalisalz von Monomethyladipat in der öligen Schicht verursacht nicht nur einen Materialverlust, sondern pflegt auch bei der Reinigung von Dimethylsebacat durch Destillation der öligen Schicht in Dimethyladipat und andere Verbindungen umgewandelt zu werden und das gereinigte Dimethylsebacat zu verunreinigen. Um den Übergang des Alkalisalzes von Monomethyladipat in die ölige Schicht zu verhindern, ist es notwendig, eine grössere Wassermenge für die Extraktion zu verwenden oder die Extraktion mehrmals zu wiederholen. Die Anwesenheit von Methanol bewirkt nicht nur den Übergang eines Alkalisalzes von Monomethyladipat in die ölige Schicht, sondern stört auch die Phasentrennung zwischen der öligen Schicht und der wässrigen Schicht.

Das zweite Problem steht mit der Massnahme der Entfernung von Wasser durch Abdampfen aus der wässrigen Schicht, die ein Alkalisalz von Monomethyladipat enthält, im Zusammenhang. Bei dem in der vorstehend genannten japanischen Auslegeschrift 51 327/72 beschriebenen Verfahren wird eine durch Abdampfen von Wasser gewonnene gesättigte wässrige Lösung des Alkalisalzes zur elektrolytischen Kondensationsstufe zurückgeführt. Angesichts der Einfachheit der Regelung der Konzentration an restlichem

Wasser im Wasserverdampfer und Temperatursenkung in der zur elektrolytischen Kondensation führenden Kreislaufleitung erscheint es notwendig, eine gewisse Wassermenge nicht zu entfernen und im Verdampfer zu belassen, um die Konzentration des Alkalisalzes des Monomethyladipats unter dem Sättigungspunkt zu halten, damit die Ausfällung des Alkalisalzes des Monomethyladipats im Wasserverdampfer und in der Kreislaufleitung vollständig verhindert wird. Dies bedeutet, dass das im Kreislauf geführte Alkalisalz des Monomethyladipats eine ziemlich grosse Wassermenge mit sich führt, so dass es schwierig ist, den Wassergehalt der Lösung für die elektrolytische Kondensation innerhalb des notwendigen Bereichs von 0,15 bis 3,0 Gew.% zu halten. Demzufolge werden sowohl die Stromausbeute als auch die Produktausbeute der elektrolytischen Kondensation unvermeidlich verringert, falls nicht die im Kreislauf geführte Menge des Alkalisalzes des Monomethyladipats sehr niedrig gehalten wird.

In dem Bemühen, die vorstehend genannten Probleme unter der Voraussetzung zu lösen, dass die elektrolytische Kondensation durchgeführt wird, während der Wassergehalt der elektrolytischen Lösung innerhalb des Bereichs von 0,15 bis 3,0 Gew.% gehalten wird, wurde nun gefunden, dass das erste Problem gelöst werden kann, indem Wasser der elektrolytischen Lösung vor oder gleichzeitig mit der Entfernung des Methanols zugesetzt wird, und dass das zweite Problem durch Zusatz von Monomethyladipat vor oder nach der durch Verdampfung erfolgenden Entfernung von Wasser aus der wässrigen Schicht gelöst werden kann. Der Erfindung liegen diese Feststellungen zu Grunde.

Die Erfindung stellt sich daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Sebacinsäure aus Adipinsäure in vorteilhafter Weise im grosstechnischen Massstab unter leichter Abtrennung von Dimethylsebacat und Gewinnung eines Alkalisalzes von Monomethyladipat in der zweiten Stufe verfügbar zu machen.

Die Aufgaben, die die Erfindung sich stellt, werden gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Sebacinsäure, bei dem man Adipinsäure mit Methanol der Halbveresterung unter Bildung von Monomethyladipat unterwirft, das erhaltene Monomethyladipat chargenweise elektrolytisch in Methanollösung in Gegenwart eines Alkalisalzes von Monomethyladipat kondensiert, während man den Wassergehalt der Lösung im Bereich von 0,15 bis 3,0 Gew.% hält und hierbei eine Dimethylsebacat enthaltende Elektrolytlösung erhält, das Dimethylsebacat von der elektrolytischen Lösung abtrennt und unter Bildung von Sebacinsäure hydrolysiert. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man nach oder gleichzeitig mit der Zugabe von Wasser zur Elektrolytlösung Methanol von der Elektrolytlösung entfernt und hierdurch die restliche Lösung in zwei Schichten, nämlich eine ölige Schicht, die im wesentlichen Dimethylsebacat enthält, und eine wässrige Schicht, die im wesentlichen das Alkalisalz von Monomethyladipat enthält, trennt, das Dimethylsebacat von der öligen Schicht isoliert, während man andererseits das Alkalisalz von Monomethyladipat als Monomethyladipatlösung von der wässrigen Schicht unter Zugabe von Monomethyladipat zur wässrigen Schicht abtrennt, bevor oder nachdem man Wasser durch Abdampfen von der wässrigen Schicht in einem solchen Masse entfernt, dass die Höhe des Wassergehalts der Elektrolytlösung bei der elektrolytischen Kondensation aufrecht erhalten wird, und die Monomethyladipatlösung in die elektrolytische Kondensation zurückführt.

Die Abbildung zeigt ein Fließschema, das eine der Ausführungsformen der Erfindung veranschaulicht.

Die Herstellung von Monomethyladipat durch Halbveresterung von Adipinsäure in der ersten Stufe des Verfahrens

gemäss der Erfindung wird nachstehend ausführlich beschrieben.

Die Ausgangslösung kann einfach aus Adipinsäure und Methanol zusammengesetzt sein. Um jedoch das Monomethyladipat in vorteilhafter Weise durch Unterdrücken der Bildung von Dimethyladipat herzustellen, besteht die Ausgangslösung vorzugsweise aus 1 Mol Adipinsäure, 0,2 bis 2 Mol Dimethyladipat, 0,5 bis 5 Mol Methanol und 1 bis 10 Mol Wasser.

Die Reaktion wird im allgemeinen in Gegenwart von sauren Katalysatoren, beispielsweise Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, anderen anorganischen Säuren, p-Toluolsulfonsäure und anderen organischen Sulfonsäuren durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen unterliegen keiner besonderen Begrenzung, jedoch wird vorzugsweise bei Normaldruck oder Überdruck und bei einer Temperatur von 50°C oder höher gearbeitet. Es ist ferner möglich, die Reaktion in Abwesenheit von Katalysatoren bei höherer Temperatur und höherem Druck, nämlich einem Druck von 2 bis 14,7 bar und einer Temperatur von 120°C bis 200°C durchzuführen.

Als saure Katalysatoren können auch stark saure Kationenaustauscherharze verwendet werden. Gegenüber der Verwendung einer Mineralsäure oder einer organischen Sulfonsäure als Katalysator hat die Verwendung von stark sauren Kationenaustauscherharzen den Nachteil hinsichtlich der katalytischen Wirkung, jedoch Vorteile in bezug auf Korrosion des Reaktors usw. und Abtrennung des Reaktionsprodukts vom Katalysator. Ferner ist das Arbeiten ohne Katalysator nachteilig gegenüber der Verwendung eines Katalysators, nämlich vom Standpunkt der Reaktionsbedingungen und der Bildung von Nebenprodukten. Es ist bekannt, dass bei Durchführung der Halbveresterung in Abwesenheit eines Katalysators bei höherer Temperatur, höherem Druck und bei längerer Reaktionszeit die Bildung von Nebenprodukten, z.B. Cyclopentanon und hochsiedenden Verbindungen, gesteigert wird. Unter Berücksichtigung dieser Aspekte ist es besonders vorteilhaft, ein stark saures Kationenaustauscherharz als Katalysator bei der Herstellung von Monomethyladipat im grosstechnischen Massstab zu verwenden.

Als Beispiele stark saurer Kationenaustauscherharze, die sich für die Zwecke der Erfindung eignen, sind Sulfonsäuregruppen enthaltenden Polystyrolharze zu nennen, die vom Geltyp oder vom porösen Typ sein können. Das Harz sollte im Festbett verwendet werden, so dass die Veresterung kontinuierlich durchgeführt und das Harz seine Aktivität wirksam erhalten kann. Bei kontinuierlicher Verwendung für einen langen Zeitraum wird die katalytische Aktivität des stark sauren Kationenaustauscherharzes für die Veresterung als Folge der Anhäufung adsorbierter Metallionen schlechter. Falls erforderlich, kann das Harz für die Wiederverwendung in üblicher Weise, beispielsweise durch Behandlung mit wässriger Salpetersäure, regeneriert werden. Für diesen Zweck ist es zweckmässig, die Adsorption der Metallionen und die Veresterungsreaktion getrennt in zwei Ionenaustauscherharzsäulen durchzuführen.

Zwar wird durch eine höhere Reaktionstemperatur im Festbett eines stark sauren Kationenaustauscherharzes die Reaktionsgeschwindigkeit begünstigt, jedoch ist es im Hinblick auf die Wärmebeständigkeit des Harzes zweckmässiger, die Temperatur bei 60° bis 90°C zu halten.

Beim Durchleiten der Ausgangslösung durch das Festbett des stark sauren Kationenaustauscherharzes ist die Abscheidung von Adipinsäure im Harzfestbett bei der Arbeitstemperatur unerwünscht. Um dies zu vermeiden, ist ein Überschuss der Menge der Lösungsmittel, z.B. Methanol, Wasser und Dimethyladipat, bis zu einer gewissen Grenze erforderlich. Da jedoch das Lösungsmittel zur Abtrennung von im wesent-

lichen reinem Monomethyladipat aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden muss, ist die Verwendung des Lösungsmittels im grossen Überschuss unerwünscht. Um die Abscheidung von Adipinsäure ohne Verwendung des Lösungsmittels im grossen Überschuss zu verhindern, muss der Lösungsmittelüberschuss durch Kreislaufführung eines Teils der aus dem Festbett ablaufenden Lösung wieder ergänzt werden. Die Menge der KreislaufLösung lässt sich nicht vorher bestimmen, weil sie von den Mengen der Adipinsäure und des Lösungsmittels in der Ausgangslösung und von der Arbeitstemperatur des Festbetts abhängt, jedoch genügt es, die Kreislaufmenge so hoch zu halten, dass Abscheidung von Adipinsäure vermieden wird. Ebenso unterliegt die Zuführungsrate der Ausgangslösung zum Festbett keiner besonderen Begrenzung, jedoch wird sie vorzugsweise so eingestellt, dass die Reaktion im Festbett bis nahe zum Gleichgewichtspunkt verlaufen kann.

Nachstehend wird die Umwandlung des in der vorstehend beschriebenen Stufe erhaltenen Monomethyladipats in Dimethylsebacat durch elektrolitische Kondensation in der zweiten Stufe des Verfahrens gemäss der Erfindung ausführlich beschrieben.

Zur Herstellung einer Einsatzlösung für die elektrolitische Kondensation werden das Monomethyladipat, das in der vorherigen Stufe erhalten worden ist, und das aus der später beschriebenen Reinigungsstufe der Elektrolitlösung im Kreislauf geführte Alkalisalz von Monomethyladipat in dem Methanol gelöst, das ebenfalls aus der Reinigungsstufe der elektrolitischen Lösung zurückgeführt wird.

Wenn der Wassergehalt der in dieser Weise hergestellten Einsatzlösung unter 0,15 Gew.% liegt, wird die Stromausbeute äusserst gering, während bei einem über 3,0 Gew.% liegenden Wassergehalt sowohl die Stromausbeute als auch die Produktausbeute erheblich geringer werden. Es ist daher erforderlich, den Wassergehalt im Bereich von 0,15 bis 3,0 Gew.% zu halten, um die elektrolitische Kondensation unter Aufrechterhaltung sowohl einer hohen Stromausbeute als auch einer hohen Produktausbeute durchzuführen.

Die elektrolitische Kondensation wird chargenweise durchgeführt, bis das Monomethyladipat im wesentlichen verbraucht ist. Das restliche Monomethyladipat in der Elektrolitlösung geht nach Beendigung der elektrolitischen Kondensation in erheblichen Mengen in die ölige Schicht über, wenn, wie später beschrieben werden wird, die Elektrolitlösung zum Zwecke der Reinigung mit Wasser behandelt wird. Die Menge des Monomethyladipats, die in die ölige Schicht übergeht, muss durch Verwendung einer grossen Wassermenge gering gehalten werden, weil das Monomethyladipat mit Dimethylsebacat ein Azeotrop bildet und durch Destillation nicht entfernt werden kann und daher als Verunreinigung im gereinigten Dimethylsebacat belibt. Vorzugsweise wird daher die Restmenge an Monomethyladipat möglichst niedrig gehalten, indem die elektrolitische Kondensation fortgesetzt wird, bis die Restmenge im Hinblick auf die Reinheit des Dimethylsebacats höchstens noch 0,1 Gew.% des eingesetzten Monomethyladipats beträgt.

Die Konzentration des Monomethyladipats in der Einsatzlösung beträgt zweckmässig 10 bis 60 Gew.%. Wenn die Konzentration 60 Gew.% überschreitet, wird die Zellenspannung höher, während eine Konzentration unter 10 Gew.% eine Verschlechterung des volumenmässigen Ausnutzungsfaktors und der Stromausbeute zur Folge hat.

Zur Erhöhung der Leitfähigkeit der Elektrolitlösung für die elektrolitische Kondensation können neutralisierende Basen, z.B. Hydroxide, Carbonate, Bicarbonate, Methylate oder Äthylate von Lithium, Kalium und Natrium oder Amine verwendet werden. Amine werden jedoch an der Anode oxidiert, wodurch der Anodenverbrauch beschleunigt

wird, während Lithiumverbindungen eine Senkung der Stromausbeute bewirken. Daher werden vorzugsweise Hydroxide, Carbonate, Bicarbonate und Methyle von Natrium oder Kalium verwendet. Da ferner, wie später beschrieben werden wird, ein Alkalisalz von Monomethyladipat aus der Reinigungsbehandlung der Elektrolytlösung in Form einer Lösung in Monomethyladipat im Kreislauf geführt wird, wird im Hinblick auf die Löslichkeit die Verwendung von Hydroxiden, Carbonaten oder Bicarbonaten von Kalium besonders bevorzugt. Der Neutralisierungsgrad des Monomethyladipats (der Neutralisationsgrad wird definiert als die mit einer Base neutralisierte Monomethyladipatmenge in Mol%) in der Einsatzlösung beträgt vorzugsweise 5 bis 50 Mol%. Wenn er unter 5 Mol% liegt, wird die Zellenspannung hoch, während ein Neutralisationsgrad über 50 Mol% eine Senkung der Stromausbeute zur Folge hat. Für die Zwecke der Erfindung eignet sich eine üblicherweise für organische elektrolytische Reaktionen verwendete Elektrolyse-Zelle, die es ermöglicht, dass die Elektrolytlösung mit hoher Strömungsgeschwindigkeit zwischen beiden Elektroden fließt. Beispielsweise werden in die Elektrolyse-Zelle eine Kathodenplatte und eine Anodenplatte, die einander gegenüberstehen, und zwischen diese Platten eine Polypropylenplatte, die den Abstand zwischen den beiden Elektroden bestimmt, eingesetzt. Die Polypropylenplatte ist im zentralen Teil mit einer Öffnung versehen, die den Durchgang der Elektrolytlösung ermöglicht. Die wirksame Oberflächen-grösse der Elektroden ist durch die Fläche der Öffnung bestimmt, und der Elektrodenabstand hängt von der Dicke der Polypropylenplatte ab. Die umlaufende elektrolytische Lösung aus einem Vorratsbehälter für die Elektrolytlösung gelangt durch eine in der Elektrolyse-Zelle vorgesehene Eintrittsöffnung in die Zelle, strömt dann zwischen den Elektroden hindurch, um die Reaktion einzugehen, und verlässt die Elektrolyse-Zelle durch eine Austrittsöffnung, um in den Vorratsbehälter zurückzukehren.

Als Elektrodenwerkstoffe für die Anode dienen Platin, Rhodium, Ruthenium, Iridium u. dgl., die jeweils allein oder als Legierungen verwendet und gewöhnlich auf ein als Unterlage dienendes Metallblech, beispielsweise aus Titan oder Tantal plattiert sind. Für die Kathode werden vorzugsweise Werkstoffe verwendet, die eine geringe Wasserstoffüberspannung aufweisen, aber nicht auf besondere Metalle begrenzt sind. Geeignet sind Platin, Eisen, nichtrostender Stahl und Titan.

Die Strömungsgeschwindigkeit der Elektrolytlösung in der Elektrolyse-Zelle beträgt vorzugsweise 1 bis 4 m/Sek. Wenn sie unter 1 m/Sek. liegt, wird die Stromausbeute geringer, während beim Überschreiten von 4 m/Sek. der Druckverlust in der Zelle steigt. Der Abstand zwischen den Elektroden beträgt vorzugsweise 0,5 bis 3 mm. Wenn der Abstand geringer ist als 0,5 mm, steigt der Druckverlust in der Elektrolyse-Zelle, während bei Überschreiten von 3 mm die Zellenspannung höher wird. Die Stromdichte beträgt vorzugsweise 5 bis 40 A/dm². Wenn sie geringer ist als 5 A/dm², wird die Stromausbeute geringer. Die Temperatur der Elektrolytlösung beträgt vorzugsweise 45° bis 65°C. Wenn die Temperatur 45°C unterschreitet, wird die Stromausbeute geringer und die Zellenspannung höher. Die obere Temperaturgrenze hängt vom Siedepunkt der Elektrolytlösung ab.

Nachstehend werden ausführlich die Massnahmen in der nächsten Stufe, d. h. bei der Reinigung der Elektrolytlösung beschrieben, in der Dimethylsebacat von der bei der elektrolytischen Kondensation in der zweiten Stufe des Verfahrens erhaltenen Elektrolytlösung abgetrennt und anschliessend gereinigt und das Alkalisalz von Monomethyladipat gewonnen wird.

Die Stufe der Reinigung der Elektrolytlösung umfasst die

Entfernung von Methanol, die Abtrennung von Dimethylsebacat aus dem Alkalisalz von Monomethyladipat, die Reinigung des abgetrennten Dimethylsebacats und die Rückgewinnung und Rückführung (zur elektrolytischen Kondensation) des abgetrennten Alkalisalzes von Monomethyladipat.

Methanol wird aus der Elektrolytlösung nach oder gleichzeitig mit der Zugabe von Wasser zur Elektrolytlösung entfernt. Das Wasser kann direkt der Methanoldestillationskolonne oder der Elektrolytlösung, die auf die Methanoldestillationskolonne aufgegeben wird, zugesetzt werden. Das Wasser wird in einer Menge zugesetzt, die genügt, um zu verhindern, dass das Alkalisalz von Monomethyladipat am Boden der Methanoldestillationskolonne abgeschieden wird. Sie beträgt vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-Teile pro Gew.-Teil Alkalisalz von Monomethyladipat. Wenn die zugesetzte Wassermenge unter 0,5 Gew.-Teilen liegt, muss die Methanolvermenge, die nicht entfernt wird, erhöht werden, während bei einer Wassermenge von mehr als 5 Gew.-Teilen Hydrolyse der Esterbindung stattfinden kann.

Die Entfernung von Methanol in der Methanoldestillationskolonne wird zweckmässig unter Normaldruck durchgeführt. Die Methanolrestmenge im Destillationsrückstand nach der Entfernung eines grösseren Anteils des Methanols muss möglichst gering sein, um die Menge des Alkalisalzes von Monomethyladipat, das bei der anschliessenden Phasentrennungsbehandlung in die ölige Schicht übergeht, so gering wie möglich zu halten. Beim grosstechnischen Betrieb beträgt das restliche Methanol vorzugsweise 6 Gew.% oder weniger, wobei ein Restgehalt von 3 Gew.% oder weniger besonders bevorzugt wird. Bei der Entfernung des Methanols steigt die Temperatur der Destillationskolonne am Boden auf 80°C oder höher, und bei einer solchen Temperatur kann Hydrolyse der Esterbindung stattfinden, wenn der Rückstand längere Zeit am Boden zurückgehalten wird. Die Verweilzeit sollte weniger als 2 Stunden betragen. Je kürzer sie ist, um so besser.

Zur Abtrennung von Dimethylsebacat vom Alkalisalz des Monomethyladipats wird der Rückstand nach der Methanolentfernung gekühlt und stehen gelassen, wobei er sich in eine ölige Schicht und eine wässrige Schicht trennt. Wie bereits beschrieben, geht, wenn die Menge des zurückbleibenden Methanols 6 Gew.% im Rückstand nach der Entfernung von Methanol überschreitet, eine grössere Menge des Alkalisalzes von Monomethyladipat in die ölige Schicht über, und gleichzeitig geht die Trennung in eine ölige Schicht und eine wässrige Schicht weniger glatt vonstatten, obwohl das Ausmass des Übergangs des Salzes vom Gehalt an Salz und Wasser im Rückstand abhängt. Mit steigendem Methanolgehalt des Rückstandes pflegt die ölige Phase die untere Schicht zu sein, obwohl dies auch vom Gehalt an Alkalisalz von Monomethyladipat und vom Wassergehalt des Rückstandes abhängt. Demzufolge muss ein Methanolgehalt des Rückstandes im kritischen Bereich, in dem eine Umkehrung der relativen Lage der öligen Schicht und der wässrigen Schicht stattfindet, vermieden werden.

Die Reinigung des Dimethylsebacats kann durch übliche Destillation der abgetrennten öligen Schicht erfolgen.

Die Rückgewinnung des Alkalisalzes von Monomethyladipat und die Rückführung des zurückgewonnenen Salzes zur elektrolytischen Kondensation werden wie folgt durchgeführt: Vor der Entfernung von Wasser durch Verdampfung wird Monomethyladipat der abgetrennten wässrigen Schicht zugesetzt. Als Alternative wird, wenn die zurückzuführende Menge des Alkalisalzes von Monomethyladipat gering ist, Wasser aus der wässrigen Schicht entfernt, bis eine gesättigte wässrige Lösung des Alkalisalzes erhalten wird, worauf Monomethyladipat zugesetzt wird.

Im ersten Fall, in dem Monomethyladipat der wässrigen

Schicht vor der Entfernung von Wasser durch Verdampfung zugesetzt wird, kann der Wassergehalt des Rückstandes leicht geregelt werden, weil keine Ausfällung des Alkalisalzes von Monomethyladipat stattfindet. Es ist demzufolge möglich, den Wassergehalt in der vorstehend genannten zweiten Stufe des Verfahrens sehr leicht zu regulieren. Das der abgetrennten wässrigen Schicht zugesetzte Monomethyladipat kann durch die Ausgangslösung für die elektrolytische Kondensation ersetzt werden. Die zuzusetzende Menge des Monomethyladipats muss gerade genügen, um die Abscheidung von Alkalisalz von Monomethyladipat aus dem Rückstand zu verhindern, wenn das Wasser möglichst weitgehend entfernt worden ist. Der Zusatz von Monomethyladipat im grossen Überschuss erfordert einen Wasserverdampfer mit erhöhter Kapazität.

Im grosstechnischen Betrieb werden vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-Teile Monomethyladipat pro Gew.-Teil Alkalisalz von Monomethyladipat zugesetzt. Um eine chemische Veränderung als Folge eines thermischen Effekts zu vermeiden, beträgt die Verweilzeit des Rückstandes beim grosstechnischen Betrieb vorzugsweise bis zu 10 Minuten, wobei der Vorteil um so grösser ist, je kürzer die Verweilzeit ist. Da der Wasserdampf aus dem Verdampfer das Monomethyladipat – wenn auch in geringer Menge – begleitet, ist es zweckmässiger eine Kolonne zur Rückgewinnung des mitgenommenen Monomethyladipats vorzusehen.

Im anderen Fall, in dem das Wasser aus der wässrigen Schicht ohne vorherige Zugabe von Monomethyladipat entfernt wird, ist es notwendig, das Wasser in einer zur vollständigen Auflösung des Alkalisalzes von Monomethyladipat genügenden Menge zurückzulassen, um die Regelung des Wassergehalts der restlichen Lösung bei der Entfernung des Wassers zu erleichtern und die Abscheidung des Alkalisalzes von Monomethyladipat zu verhindern. Es ist ferner notwendig, Monomethyladipat zuzusetzen, sobald das Wasser entfernt worden ist, um die Abscheidung des Alkalisalzes von Monomethyladipat aus der restlichen Lösung als Folge einer Temperatursenkung auf dem Rückweg zur elektrolytischen Kondensation zu verhindern. Vorzugsweise wird das Monomethyladipat beim grosstechnischen Betrieb in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-Teilen pro Gew.-Teil Alkalisalz von Monomethyladipat zugesetzt. Auf Grund der hohen Temperatur der Restlösung nach der Entfernung von Wasser durch Verdampfen ist es unzweckmässig, Methanol an Stelle von Monomethyladipat zuzusetzen. Das Alkalisalz von Monomethyladipat, das von einer gewissen Menge Wasser begleitet ist, wird in die Stufe der elektrolytischen Kondensation zurückgeführt. Demgemäss muss der Gehalt an Alkalisalz von Monomethyladipat in der Kreislaufauflösung bei einer bestimmten Konzentration, vorzugsweise bei 4,5 Gew.% oder niedriger, gehalten werden, um den Wassergehalt der Einsatzlösung für die elektrolytischen Kondensation bei 3,0 Gew.% oder niedriger zu halten. Die Verweilzeit der wässrigen Lösung im Wasserverdampfer kann bei grosstechnischem Betrieb 10 Minuten oder weniger betragen.

Wie vorstehend ausführlich beschrieben, ist es gemäss der Erfindung möglich, den Wassergehalt der Elektrolytlösung während der gesamten chargenweisen elektrolytischen Kondensation durch die folgenden verbesserten Methoden bei einer Konzentration im Bereich von 0,15 bis 3,0 Gew.% zu halten: Bei der Reinigung der Elektrolytlösung nach der elektrolytischen Kondensation wird Methanol nach Zusatz von Wasser entfernt. Bei der Entfernung von Wasser durch Abdampfen aus der das Alkalisalz von Monomethyladipat enthaltenden wässrigen Schicht wird Monomethyladipat der wässrigen Lösung vor der Entfernung von Wasser zugesetzt oder, als Alternative, wenn die Menge des zur elektrolytischen Kondensation zurückgeführten Alkalisalzes von

Monomethyladipat klein ist, wird Wasser aus der wässrigen Schicht entfernt, bis eine gesättigte Lösung des Alkalisalzes gebildet worden ist, worauf unmittelbar Monomethyladipat zugesetzt wird. Das in dieser Weise in Form einer Lösung in Monomethyladipat zurückgewonnene Alkalisalz von Monomethyladipat wird zur elektrolytischen Kondensation zurückgeführt, damit der Wassergehalt der Elektrolytlösung bei einer Konzentration im Bereich von 0,15 bis 3,0 Gew.% gehalten werden kann. Es ist somit möglich, ein Verfahren auszubilden, bei dem die chargenweise elektrolytische Kondensation mit hoher Stromausbeute und hoher Produktausbeute durchgeführt wird und die Elektrolytlösung sehr leicht gereinigt werden kann.

In der dritten Stufe des Verfahrens gemäss der Erfindung wird das in der vorhergehenden Stufe abgetrennte und gereinigte Dimethylsebacat in der nachstehend ausführlich beschriebenen Weise hydrolysiert.

Um die Hydrolyse bis zur Vollendung zu führen und die Reinheit der Sebacinsäure durch Vermeidung einer Verunreinigung mit nicht umgesetzten Komponenten, beispielsweise Monomethylsebacat, zu erhöhen, wird die Reaktion chargenweise auf Grund des wirtschaftlichen Vorteils gegenüber einem kontinuierlichen Verfahren durchgeführt.

Die Hydrolyse kann unter Verwendung von Katalysatoren, beispielsweise anorganischen Säuren, z.B. Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure, oder organischen Sulfonsäuren, z.B. p-Toluolsulfonsäure, durchgeführt werden. Hiervon wird Salpetersäure im Hinblick auf die Korrosion der Werkstoffe des Reaktors usw. und der Reaktionsgeschwindigkeit bevorzugt. Die Reaktion kann schnell zur Vollendung gebracht werden, indem zu einer wässrigen Lösung, die 10 bis 20 Gew.% eines sauren Katalysators enthält, Dimethylsebacat in einer Menge, die die Löslichkeit bei der Reaktionstemperatur nicht überschreitet, gegeben und die Reaktion unter Entfernung des freigesetzten Methanols durchgeführt wird. Es ist auch möglich, die Hydrolyse zuerst in Wasser und dann in wässriger Salpetersäure durchzuführen. In diesem Fall kann die Hydrolyse des Dimethylsebacats durch Zusatz von Wasser in der 4fachen Gewichtsmenge des Dimethylsebacats 2 bis 5 Stunden bei 220 bis 280°C unter einem Druck von 34,3 bis 49 bar und dann in wässriger Lösung, die 12 bis 25 Gew.% Salpetersäure enthält, 0,5 bis 1,5 Stunden bei 80 bis 100°C durchgeführt werden. Es ist ferner möglich, die Hydrolyse durch Zusatz von Sebacinsäure, dem gewünschten Produkt, durchzuführen, um die Reaktion zu beschleunigen und das freigesetzte Methanol kontinuierlich zu entfernen. Dieses Verfahren weist gegenüber der Hydrolyse in Gegenwart von Salpetersäure die Vorteile auf, dass die Reaktion in einer Stufe bei verhältnismässig niedriger Temperatur mit annehmbarer Geschwindigkeit vollendet werden kann, ohne dass eine chemische Veränderung des Methanols verursacht wird und ohne dass die anschliessende Entfernung des Katalysators notwendig ist, obwohl das Verfahren vom Standpunkt der Reaktionsgeschwindigkeit nachteilig ist. Bei Verwendung von Salpetersäure als Katalysator reagiert sie mit einem Teil des freigesetzten Methanols unter Bildung von Methylnitrat, auch wenn die Reaktion unter Entfernung des Methanols durchgeführt wird. Ferner hat das Verfahren, bei dem Sebacinsäure verwendet wird, gegenüber dem vorstehend beschriebenen Verfahren, bei dem die Hydrolyse in der ersten Hälfte der Reaktionszeit ohne Katalysator durchgeführt wird, einen Vorteil hinsichtlich der Farbe des Produkts. Unter Berücksichtigung der vorstehenden Tatsachen ist es bei grosstechnischem Betrieb besonders vorteilhaft, die Hydrolyse von Dimethylsebacat durch Zusatz von Sebacinsäure unter Entfernung des durch die Reaktion freigesetzten Methanols aus dem Reaktionssystem durchzuführen.

Die beschleunigende Wirkung der Sebacinsäure ist besonders ausgesprochen in der ersten Hälfte der Reaktionszeit, in der zwei Phasen, nämlich Dimethylsebacat und Wasser, gleichzeitig vorliegen. Die zusetzende Menge der Sebacinsäure beträgt 1 bis 20 Gew.%, bezogen auf das Gewicht von Dimethylsebacat. Ausser der Zugabe von Sebacinsäure, die ein Reaktionsprodukt ist, ist es zur Beschleunigung der Hydrolyse vorteilhaft, das durch die Reaktion gebildete Methanol ständig aus dem Reaktionssystem abzuziehen und gleichzeitig ständig Wasser zuzusetzen, um den durch die Entfernung von Wasser zusammen mit dem Methanol verursachten Unterschuss zu ergänzen. Die Hydrolyse kann in dieser Weise bis zur Vollendung geführt werden. Zwar kann das Methanol unmittelbar nach Beginn der ersten Hälfte der Reaktion, in der Dimethylsebacat und Wasser als heterogenes Gemisch gebildet werden, entfernt werden, jedoch wird es vorzugsweise in der zweiten Hälfte der Reaktion entfernt, in der die beiden Phasen eine homogene Lösung bilden, weil der Effekt der Entfernung von Methanol in dieser Phase stärker ist. Die Entfernung von Methanol aus dem Reaktionssystem durch Verdampfung ist von der Verdampfung von Wasser begleitet. Die Mengen von Methanol und Wasser, die entfernt werden, betragen vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-Teile pro Gew.-Teil des eingesetzten Dimethylsebacats. Vorzugsweise wird der Wassergehalt des Gemisches der Reaktionsteilnehmer während der gesamten Reaktionszeit bei 10 bis 75 Gew.% gehalten.

Eine hohe Reaktionstemperatur ist zwar für die Reaktionsgeschwindigkeit vorteilhaft, führt jedoch zu einem erhöhten Reaktionsdruck und zu Verfärbung des Reaktionsprodukts. Besonders wenn die Temperatur 220°C überschreitet, wird die Verfärbung stark. Vorzugsweise wird die Reaktion während ihrer ersten Hälfte, in der das Gemisch der Reaktionsteilnehmer noch in Form einer heterogenen Lösung bleibt, bei 180 bis 220°C und dann während der zweiten Hälfte, in der das Gemisch eine homogene Lösung bildet, bei 150 bis 220°C durchgeführt.

Eine der Ausführungsformen der Erfindung wird nachstehend unter Bezugnahme auf das Fließschema in der Abbildung beschrieben.

In der ersten Stufe wird einem Lösebehälter 2 Adipinsäure und Methanol durch den Eintritt 1 zugeführt. Methanol und Wasser, die vom Kopf der Destillationskolonne 5 abgezogen werden, Dimethyladipat vom Kopf der Destillationskolonne 7, Adipinsäure und Monomethyladipat vom Boden der Destillationskolonne 8 und ein Teil der Reaktionslösung aus dem verzweigten Austritt 9 werden in den Lösebehälter 2 zurückgeführt. Im Lösebehälter 2 wird Adipinsäure gelöst, und die gebildete Lösung wird als Ausgangslösung oben auf eine Ionenaustauscherharzsäule 3 aufgegeben. In der Säule 3 werden geringfügige Mengen von Metallionen in der Ausgangslösung adsorbiert. Ferner findet die Veresterungsreaktion teilweise statt. Die von Metallionen befreite Ausgangslösung tritt am Boden der Säule 3 aus und wird oben auf die Ionenaustauscherharzsäule 4 aufgegeben. Die Veresterungsreaktion findet hauptsächlich in der Säule 4 statt. Sobald der Ablauf vom Boden der Säule 3 die Anwesenheit von Metallionen in einer Konzentration zeigt, die eine vorbestimmte Grenze überschreitet, muss das Ionenaustauscherharz in üblicher Weise durch Behandlung beispielsweise mit wässriger Salpetersäure regeneriert werden. Ein Teil der vom Boden der Säule 4 ablaufenden Veresterungsreaktionslösung wird durch den verzweigten Austritt 9 in den Lösebehälter 2 zurückgeführt, und der Rest wird der Destillationskolonne 5 zugeführt. Methanol und Wasser, die am Kopf der Kolonne 5 übergehen, werden in den Lösebehälter 2 zurückgeführt, während der am Boden abgezogene Rückstand einer Destillationskolonne 6 zugeführt wird. In der Kolonne 6 werden

Wasser und Cyclopentanon abdestilliert. Der vom Boden abgezogene Rückstand wird einer Destillationskolonne 7 zugeführt. In der Kolonne 7 wird Dimethyladipat abdestilliert, und der vom Fuss der Kolonne abgezogene Rückstand wird einer Destillationskolonne 8 zugeführt. Das vom Kopf der Destillationskolonne 7 abgezogene Dimethyladipat wird zum Lösebehälter 2 zurückgeführt. Vom Kopf der Destillationskolonne 8 wird Monomethyladipat abgezogen, und der Adipinsäure und Monomethyladipat enthaltende Rückstand wird vom Boden der Kolonne abgezogen und zum Lösebehälter 2 im Kreislauf geführt. Das vom Kopf der Kolonne 8 abgezogene Monomethyladipat wird der zweiten Stufe des Verfahrens zugeführt.

In der zweiten Stufe wird einem Elektrolytlösungsbehälter 12 das vom Kopf der Destillationskolonne 8 in der ersten Stufe abgezogene Monomethyladipat zugeführt. Das vom Kopf der Destillationskolonne 14 erhaltene Methanol und die vom Fuss der Rückgewinnungskolonne 20 abgezogene Monomethyladipatlösung, die das Alkalisalz von Monomethyladipat enthält, werden dem Elektrolytlösungsbehälter 12 zugeführt. Die im Behälter 12 gebildete Lösung wird durch eine Elektrolyse-Zelle 13, in der die elektrolytische Kondensation stattfindet, umgewälzt. Nach Beendigung der elektrolytischen Kondensation wird die Elektrolytlösung aus dem Behälter 12 abgezogen und mit Wasser, das vom Kopf der Rückgewinnungskolonne 20 über einen Eintritt 21 zugeführt wird, gemischt. Die hierbei gebildete, Wasser enthaltende Elektrolytlösung wird der Destillationskolonne 14 zugeführt. In der Destillationskolonne 14 wird Methanol über Kopf abdestilliert und zum Elektrolytlösungsbehälter 12 zurückgeführt, während der vom Fuss der Kolonne abgezogene Rückstand einem Dekantiergefäß 15 zugeführt wird, wo er stehen gelassen wird, wobei er sich in zwei Schichten trennt.

Die Ölschicht wird einer Destillationskolonne 16 zugeführt, während die vom Boden abgezogene wässrige Schicht mit Monomethyladipat, das von einem abgezweigten Austritt 11 über einen Eintritt 22 zugeführt wird, gemischt wird. Das hierbei erhaltene Gemisch wird zum Boden eines Verdampfers 19 geführt, wo Wasser verdampft wird. Das verdampfte Wasser wird zusammen mit dem Rückstand der Gewinnungskolonne 20 zugeführt. Das Wasser wird vom Kopf der Rückgewinnungskolonne 20 abgezogen und zur Eintragsöffnung 21 zurückgeführt, während eine Monomethyladipatlösung, die das Alkalisalz von Monomethyladipat enthält, vom Fuss der Kolonne 20 abgezogen und zum Elektrolytlösungsbehälter 12 zurückgeführt wird. In der Destillationskolonne 16 werden die niedrigsiedenden Verunreinigungen abdestilliert, während der Rückstand einer Destillationskolonne 17 zugeführt wird. Vom Rückstand werden in der Kolonne 17 weiter niedrigsiedende Verunreinigungen abgestreift, worauf der Rückstand auf eine Destillationskolonne 18 aufgegeben wird. Vom Kopf der Kolonne 18 wird Dimethylsebacat erhalten und der dritten Stufe des Verfahrens zugeführt. Hochsiedende Verunreinigungen werden vom Boden der Kolonne 18 abgezogen.

In der dritten Stufe wird Dimethylsebacat, das vom Kopf der Destillationskolonne 18 in der zweiten Stufe abgezogen wird, einem Reaktor 23 zugeführt. Sebacinsäure und Wasser werden durch einen Eintritt 27 eingeführt. Nach Auslösung der Reaktion wird weiter erhitzt, bis eine homogene Lösung gebildet worden ist. Nach Bildung der homogenen Lösung werden Methanol und Wasser kontinuierlich abgezogen und einer Destillationskolonne 24 zugeführt. In der Kolonne 24 wird Methanol über Kopf abdestilliert und dem Eintritt 10 zur ersten Stufe zugeführt, während Wasser vom Boden als Rückstand abgezogen und kontinuierlich im Kreislauf in den Reaktor 23 zurückgeführt wird. Nach Beendigung der Hydrolyse im Reaktor 23 wird Aktivkohle durch einen Ein-

tritt 27 zugesetzt, um die Reaktionslösung zu entfärben. Eine wässrige Lösung, die die Aktivkohle und Sebacinsäure enthält, wird vom Reaktor 23 ausgetragen und zur Abtrennung der Aktivkohle einem Filter 25 zugeführt. Das Filtrat wird zu einem Verdampfer 26 geleitet. Im Verdampfer 26 wird Wasser verdampft und abgezogen. Geschmolzene Sebacinsäure wird vom Verdampfer 26 abgezogen und einer Schuppenbildungsvorrichtung oder einem Granulator zugeführt, um schuppenförmige oder körnige Sebacinsäure zu bilden.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert.

Beispiel 1

Sebacinsäure wurde aus Adipinsäure gemäss dem Fließschema in der Abbildung hergestellt. Die Herstellung von Monomethyladipat in der ersten Stufe wurde wie folgt durchgeführt:

Dem Lösebehälter 2 wurden stündlich 13,8 kg Adipinsäure und 3,0 kg Methanol durch den Eintritt 1 zugeführt. In den Behälter 2 wurden ferner Kreislaufmethanol und Wasser vom Kopf der Destillationskolonne 5, Dimethyladipat vom Kopf der Destillationskolonne 7, Adipinsäure und Monomethyladipat vom Boden der Destillationskolonne 8 und ein Teil der Reaktionslösung vom abgezweigten Austritt 9 eingeführt. Während die Temperatur des Behälters 2 bei 80°C gehalten wurde, wurde die im Behälter gebildete Lösung des Ausgangsmaterials in einer Menge von 240 kg/Std. abgezogen und oben auf die Ionenaustauscherharzsäule 3 aufgegeben. Die Lösung der Ausgangsmaterialien hatte die folgende Zusammensetzung: 28,0 Gew.% Adipinsäure, 20,3 Gew.% Dimethyladipat, 30,8 Gew.% Monomethyladipat, 5,7 Gew.% Methanol, 14,9 Gew.% Wasser und 0,3 Gew.% Cyclopentanon. Diese Lösung wurde bei 80°C durch eine Ionenaustauscherharzsäule 3 geleitet, die mit 15 l eines regenerierten stark sauren Kationenaustauscherharzes vom H⁺-Typ (Amberlite 200 C, Hersteller Rohm and Haas Co.) gefüllt war. Das Harz wurde nach jeweils 200 Stunden kontinuierlich in Betriebs unter Verwendung von N-Salpetersäure als Regenerierungsmittel regeneriert. Der Ablauf vom Fuss der Säule 3 wurde oben auf eine weitere Ionenaustauscherharzsäule 4 aufgegeben, die mit 60 l regeneriertem stark saurem Kationenaustauscherharz vom H⁺-Typ «Amberlite 200 C» gefüllt war. Die Temperatur der Lösung wurde ständig bei 80°C gehalten. Die Reaktionslösung wurde vom Fuss der Ionenaustauscherharzsäule 4 in einer Menge von 240 kg/Std. abgezogen. Ein Viertel der Reaktionslösung wurde der Destillationskolonne 5 zugeführt, und dreiviertel wurden über den abgezweigten Austritt 9 dem Lösebehälter 2 zugeführt. Die vom Fuss der Ionenaustauscherharzsäule 4 abgezogenen Reaktionslösung hatte die folgende Zusammensetzung: 22,0 Gew.% Adipinsäure, 20,2 Gew.% Dimethyladipat, 37,4 Gew.% Monomethyladipat, 4,3 Gew.% Methanol, 15,7 Gew.% Wasser und 0,3 Gew.% Cyclopentanon. Die Änderungen des Gehalts an Eisenionen und Cyclopentanon der aus der Ionenaustauscherharzsäule 4 abgezogenen Lösung mit der Zeit sind in Tabelle 1 genannt. Die Temperatur am Boden der bei Normaldruck arbeitenden Destillationskolonne 5 wurde auf 140°C eingestellt. Methanol und Wasser, die am Kopf der Kolonne 5 übergangen, wurden zum Lösebehälter 2 zurückgeführt, während der vom Boden abgezogene Rückstand der Destillationskolonne 6 zugeführt wurde. Die Temperatur am Boden der unter vermindertem Druck von 266 mbar arbeitenden Kolonne 6 wurde auf 175°C eingestellt. Wasser und Cyclopentanon wurden vom Kopf der Kolonne 6 abdestilliert, während der vom Boden abgezogene Rückstand der Destillationskolonne 7 zugeführt wurde. Die Temperatur am Boden der unter Normaldruck von 27 mbar arbeitenden Kolonne 7 wurde auf 200°C eingestellt. Das am Kopf

der Kolonne 7 übergehende Dimethyladipat wurde zum Lösebehälter 2 zurückgeführt, während der Rückstand, der Adipinsäure und Monomethyladipat enthielt, vom Boden abgezogen und der Destillationskolonne 8 zugeführt wurde. Die Temperatur der am Boden unter vermindertem Druck von 27 mbar arbeitenden Kolonnen 8 wurde auf 210°C eingestellt. Das am Kopf der Kolonne 8 in einer Menge von 15 kg/Std. übergehende Monomethyladipat wurde zur Herstellung der Elektrolytlösung für die elektrolytische Kondensation verwendet. Eine Lösung, die Adipinsäure und Monomethyladipat enthielt, wurde vom Boden der Kolonne 8 abgezogen und zum Lösebehälter 2 zurückgeführt.

Tabelle 1

15	Verstrichene Zeit, Std.	Cyclopentanongehalt, Gew.%	Gehalt an Eisenionen, ppm
	50	0,3	5
20	100	0,3	5
	150	0,3	5
	200	0,3	5

25 Für die vorstehend genannten Apparaturen wurden die folgenden Konstruktionswerkstoffe verwendet: Auflösebehälter 2: SUS 304 (JIS); Ionenaustauscherharzsäulen 3 und 4: SUS 304; Destillationskolonne 5 und 6: SUS 304; Destillationskolonne 7: SUS 316; Destillationskolonne 8: Titan (Reboiler) und SUS 316 (andere Teile).

In der zweiten Stufe wurde Dimethylsebacat wie folgt hergestellt:

In den Elektrolytlösungsbehälter 12 wurden das in der ersten Stufe hergestellte Monomethyladipat, vom Kopf der Destillationskolonne 14 übergehendes Methanol und eine vom Boden der Rückgewinnungskolonne 20 abgezogene Monomethyladipatlösung, die das Kaliumsalz von Monomethyladipat enthielt. Die Einsatzlösung hatte ein Gewicht von insgesamt 500 kg und bestand aus einer Methanollösung, die 35,7 Gew.% Monomethyladipat, 5,0 Gew.% (der Neutralisationsgrad entsprach 10 Mol%) des Kaliumsalzes von Monomethyladipat und 1,8 Gew.% Wasser enthielt. Die Einsatzlösung wurde durch den Elektrolytlösungsbehälter 12 und die Elektrolyse-Zelle 13 umgewälzt. Die Elektrolyse-Zelle war mit einer Anode, einer Kathode und drei Zwischenelektroden versehen. Jede Elektrode bestand aus einem 100 cm × 100 cm grossen Titanblech von 3 mm Dicke. Die Anode und die drei Zwischenelektroden waren auf einer Seite mit Platin in einer Dicke von 3 µm plattiert. Die Elektroden wurden durch Einsetzen von Polypropylenplatten von je 1 mm Dicke zwischen benachbarte Elektroden in einem Abstand von 1 mm gehalten. Die effektive Fläche der Elektroden betrug insgesamt 277 dm². Die Elektrolyse-Zelle war mit einem Eintritt und einem Austritt für die Lösung versehen. Die Elektrolyse wurde 13,7 Stunden durchgeführt, wobei die Elektrolytlösung zwischen den Elektroden mit einer linearen Strömungsgeschwindigkeit von 2,0 m/Sek. geleitet und die Stromdichte bei 10,1 A/dm² und die Temperatur der Lösung bei 53 bis 56°C gehalten wurde. Die Zellenspannung pro Elektrodenpaar ändert sich von 7,5 V auf 5,7 V. Die Menge der Elektrolytlösung nach Beendigung der elektrolytischen Reaktion betrug 445 kg. Sie hatte die folgende, durch Gaschromatographie bestimmte Zusammensetzung: 23,0 Gew.% Dimethylsebacat, 0,01 Gew.% Monomethyladipat, 1,8 Gew.% Wasser. Die Stromausbeute für die Bildung von Dimethylsebacat betrug 62,2% und die Materialausbeute 79,8%.

Nach Beendigung der elektrolytischen Reaktion wurde die Elektrolytlösung vom Elektrolytlösungsbehälter 12 abgezogen und mit 46 kg Wasser gemischt, das vom Kopf der Rückgewinnungskolonne 20 abgezogen und durch den Austritt 21 der Elektrolytlösung zugeführt wurde. Die mit dem Wasser gemischte Elektrolytlösung wurde dann der Destillationskolonne 14 zugeführt. Die Temperatur am Boden der bei Normaldruck arbeitenden Kolonne 14 wurde bei 98°C gehalten. Methanol wurde vom Kopf der Kolonne 14 abdestilliert, während ein Gemisch von Öl und Wasser vom Boden abgezogen wurde. Die mittlere Verweilzeit am Boden der Kolonne 14 betrug 1 Stunde und der mittlere Methanolgehalt des vom Boden abgezogenen Gemisches 1,1 Gew.%. Nach der Abkühlung wurde dieses Gemisch dem Dekantiergefäß 15 zugeführt und darin 1 Stunde stehen gelassen, wobei es sich in zwei Schichten, eine Ölschicht und eine Wasserschicht, trennte. Die ölige Schicht wog 139 kg und enthielt 0,01 Gew.% Kaliumsalz von Monomethyladipat. Die ölige Schicht wurde der Destillationskolonne 16 zugeführt. In der bei Normaldruck arbeitenden Kolonne 16 wurde die Bodentemperatur auf 170°C eingestellt. Niedrigsiedende Nebenprodukte wurden aus der Kolonne 16 über Kopf abdestilliert, und der Rückstand wurde zur Destillationskolonne 17 geführt. In der unter vermindertem Druck von 27 mbar arbeitenden Kolonne 17 wurde die Bodentemperatur auf 185°C eingestellt. Niedrigsiedende Nebenprodukte wurden aus der Kolonne 17 über Kopf abdestilliert, während der Rückstand der Destillationskolonne 18 zugeführt wurde. In der unter vermindertem Druck von 27 mbar arbeitenden Kolonne 18 wurde die Bodentemperatur auf 230°C eingestellt. Dimethylsebacat wurde vom Kopf der Kolonne 18 abgezogen und der dritten Stufe zugeführt. Das Dimethylsebacat hatte eine Reinheit von 99,9% oder mehr (die Reinheit als Konzentration in Gew.% wurde durch Gaschromatographie bestimmt). Die vom Dekantiergefäß 15 abgezogene wässrige Schicht wurde mit 71 kg Monomethyladipat, das vom Austritt 11 abgezogen wurde, gemischt und durch den Eintritt 22 eingeführt. Das erhaltene Gemisch wurde dem Boden des Verdampfers 19 zugeführt. In dem bei Normaldruck arbeitenden Verdampfer 19 wurde die Temperatur auf 120°C eingestellt. Der am Kopf des Verdampfers 19 austretende Wasserdampf und der Rückstand wurden der Rückgewinnungskolonne 20 zugeführt. Wasser, das kein Monomethyladipat enthielt, wurde vom Kopf der Rückgewinnungskolonne 20 abgezogen und zum Eintritt 21 zurückgeführt. Eine Monomethyladipatlösung, die das Kaliumsalz von Monomethyladipat enthielt, wurde vom Boden der Kolonne 20 abgezogen und zur Elektrolyse-Anlage zurückgeführt. Die Verweilzeit der Lösung im Verdampfer 19 und in der Rückgewinnungskolonne 20 betrugen insgesamt 3 Minuten. Der Wassergehalt der Monomethyladipatlösung, die das Kaliumsalz von Monomethyladipat enthielt und vom Boden der Rückgewinnungskolonne 20 abgezogen wurde, betrug 6,8 Gew.%.

In der dritten Stufe wurde Sebacinsäure wie folgt hergestellt:

In den Reaktor 23 wurden 210 kg des in der zweiten Stufe erhaltenen Dimethylsebacats, 9,8 kg Sebacinsäure und 130 kg Wasser gegeben. Unter kräftigem Rühren wurde das Einsatzgemisch auf eine Reaktionstemperatur von 180°C erhitzt, um die Reaktion stattfinden zu lassen. Das Reaktionsgemisch war zunächst heterogen, wurde jedoch nach einer Reaktionszeit von 5,0 Stunden zu einer homogenen Lösung. Sobald das Gemisch homogen wurde, wurden Methanol und Wasser stetig vom Reaktor 23 abdestilliert und der Destillationskolonne 24 zugeführt. In der bei Normaldruck arbeitenden Kolonne 24 wurde die Bodentemperatur auf 100°C eingestellt,

und das am Kopf übergebende Methanol wurde dem Eintritt 10 zur ersten Stufe zugeführt. Das vom Methanol befreite Wasser wurde vom Boden der Kolonne 24 abgezogen und zum Reaktor 23 zurückgeführt. Die Reaktion im Reaktor 23 wurde weitere 10 Stunden durchgeführt, während ständig Methanol und Wasser entfernt wurden und das fehlende Wasser durch Kreislaufwasser aus der Destillationskolonne 24 und einer geringen Menge Frischwasser durch den Eintritt 27 ergänzt wurde. Insgesamt 956 kg Methanol und Wasser wurden abdestilliert, und die zugeführte Wassermenge betrug insgesamt 996 kg. Der Druck im Reaktor 23 wurde während der gesamten Reaktion bei 6,9 bis 8,8 bar (Manometerdruck) gehalten. Der Hydrolysegrad nach Beendigung der Reaktion betrug 99,8 Mol%. Der Hydrolysegrad wurde als gebildete Sebacinsäuremenge in Mol%, bezogen auf eingesetztes Dimethylsebacat, ausgedrückt.

Nach Beendigung der Reaktion wurde 1 kg Aktivkohle (Spezialqualität S-C, Hersteller Nihon Jessoal Industry Co.) durch den Eintritt 27 in den Reaktor 23 gegeben, worauf das Reaktionsgemisch 1 Stunde bei 130°C gerührt wurde. Nach Beendigung der Entfärbungsbehandlung mit Aktivkohle wurde das Reaktionsgemisch aus dem Reaktor entfernt und dem Filter 25 zugeführt, um die Aktivkohle abzufiltrieren. Das Filtrat wurde dem Verdampfer 26 zugeführt, wo es auf eine Endtemperatur von 180°C erhitzt wurde, um das Wasser durch Verdampfung zu entfernen. Die geschmolzene Sebacinsäure wurde einer Schuppenbildungsvorrichtung zugeführt, um Sebacinsäure in Flockenform zu bilden. Die in dieser Weise hergestellte Sebacinsäure zeigte eine Schmelzfarbe von 70, einen Aschegehalt von 50 ppm, einen Feuchtigkeitsgehalt von 0,05 Gew.% und eine Säurezahl von 552 mg KOH/g. Für die Messung der Farbe der Schmelze wurden 25 g Sebacinsäure 20 Minuten bei 150°C erhitzt. Die Farbe der Sebacinsäure im geschmolzenen Zustand wurde nach der Methode der American Public Health Association (APHA-Methode) bestimmt.

Beispiel 2

Der in Beispiel 1 beschriebene Versuch wurde wiederholt, wobei jedoch das Dimethylsebacat in der zweiten Stufe wie folgt hergestellt wurde:

In den Elektrolytlösungsbehälter 12 wurden Monomethyladipat, Methanol und eine Monomethyladipatlösung, die das Kaliumsalz von Monomethyladipat enthielt, die vom Boden der Rückgewinnungskolonne 20 zurückgeführt wurde, gegeben. Die Einsatzlösung wog insgesamt 500 kg und enthielt 33,0 Gew.% Monomethyladipat, 10,0 Gew.% (der Neutralisationsgrad entsprach 20 Mol%) des Kaliumsalzes von Monomethyladipat und 1,2 Gew.% Wasser. Unter Verwendung einer ähnlichen Elektrolyse-Zelle wie in Beispiel 1 wurde die Lösung durch den Elektrolytlösungsbehälter 12 und die Elektrolyse-Zelle 13 umgewälzt. Die Einsatzlösung wurde mit einer linearen Strömungsgeschwindigkeit von 2 m/Sek. zwischen den Elektroden geführt. Die Elektrolyse wurde 6,3 Std. durchgeführt, während die Stromdichte bei 20 A/dm² und die Temperatur der Lösung bei 55 bis 58°C gehalten wurde. Die Zellenspannung pro Elektrodenpaar änderte sich von 9,2 auf 7,6 V. Nach beendeter Reaktion wog die Elektrolytlösung 442 kg. Sie hatte die folgende, durch Gaschromatographie bestimmte Zusammensetzung: 21,5 Gew.% Dimethylsebacat, 0,02 Gew.% Monomethyladipat, 1,0 Gew.% Wasser. Die Stromausbeute betrug 63,5% und die Materialausbeute 80,1%. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Elektrolytlösung in der gleichen Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, aus dem Elektrolytlösungsbehälter 12 abgezogen, mit 80 kg Wasser gemischt und der Destillationskolonne 14 zugeführt. Die Lösung wurde in der

Kolonne in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise behandelt. Vom Boden wurde ein Gemisch von Öl und einer wässrigen Lösung abgezogen. Die mittlere Verweilzeit am Boden der Kolonne betrug 0,8 Stunden und der mittlere Methanolgehalt des vom Boden abgezogenen Gemisches 2,1 Gew.%. Das Gemisch trennte sich im Dekantiergefäß 15 wie in Beispiel 1 in zwei Schichten. Die ölige Schicht wog 130 kg und enthielt 0,03 Gew.% des Kaliumsalzes von Monomethyladipat. Die wässrige Schicht wog 141 kg. Ebenso wie in Beispiel 1 wurde die ölige Schicht in den Destillationskolonne 16, 17 und 18 gereinigt. Das vom Kopf der Destillationskolonne 18 abgezogene Dimethylsebacat wurde der dritten Stufe zugeführt. Die Reinheit des erhaltenen Dimethylsebacats betrug 99,9% oder mehr. Die wässrige Schicht aus dem Dekantiergefäß 15 wurde mit 150 kg Monomethyladipat gemischt, das durch den Eintritt 22 zugeführt wurde, und wie in Beispiel 1 zum Verdampfer 19 und zur Rückgewinnungskolonne 20 geleitet. In dem bei Normaldruck arbeitenden Verdampfer 19 wurde die Temperatur auf 128°C eingestellt. Die Verweilzeit der Lösung im Verdampfer 19 und in der Rückgewinnungskolonne 20 betrug insgesamt 4 Minuten. Der Wassergehalt der Monomethyladipatlösung, die Kaliumsalz von Monomethyladipat enthielt und vom Boden der Rückgewinnungskolonne 20 abgezogen wurde, betrug 2,3 Gew.%.

Beispiel 3

Der in Beispiel 1 beschriebene Versuch wurde wiederholt, wobei jedoch das Dimethylsebacat in der zweiten Stufe in der nachstehend beschriebenen Weise hergestellt wurde.

In den Elektrolytlösungsbehälter 12 wurden Monomethyladipat, Methanol und die vom Verdampfer 19 zurückgeführte Monomethyladipatlösung, die das Kaliumsalz von Monomethyladipat enthielt, gegeben. Die Einsatzlösung wog insgesamt 500 kg und enthielt 25,0 Gew.% Monomethyladipat, 2,3 Gew.% (der Neutralisationsgrad entsprach 6,9 Mol%) Kaliumsalz von Monomethyladipat und 2,9 Gew.% Wasser. Die Einsatzlösung wurde 9,6 Stunden auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise elektrolysiert. Die Zellenspannung pro Elektrodenpaar änderte sich von 8,8 auf 6,2 V. Nach Beendigung der Elektrolysenreaktion wog die Elektrolytlösung 446 kg und enthielt 16,1 Gew.% Dimethylsebacat und 0,01 Gew.% Monomethyladipat. Die Stromausbeute betrug 62,3% und die Materialausbeute 79,9%. Nach Beendigung der elektrolytischen Reaktion ähnlich wie in Beispiel 1 wurde die Lösung mit Wasser gemischt, in der Destillationskolonne 14 von Methanol befreit und im Dekantiergefäß 15 in zwei Schichten, eine Ölschicht und eine wässrige Schicht, getrennt. Die ölige Schicht wog 98 kg und enthielt 0,01 Gew.% des Kaliumsalzes von Monomethyladipat. Auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise wurde die ölige Schicht in den Destillationskolonnen 16, 17 und 18 gereinigt, wobei Dimethylsebacat vom Kopf der Kolonne 18 abgezogen wurde. Das Dimethylsebacat hatte eine Reinheit von 99,9% oder mehr. Die aus dem Dekantiergefäß kommende wässrige Schicht, die 70 kg wog, wurde unmittelbar dem Verdampfer 19 zugeführt. In dem bei Normaldruck arbeitenden Verdampfer 19 wurde die Temperatur auf 110°C eingestellt. Wasserdampf ging über Kopf über, und eine wässrige Lösung, die 47 Gew.% des Kaliumsalzes von Monomethyladipat enthielt, wurde als Seitenstrom erhalten. Die wässrige Lösung wurde durch Zusatz von 100 kg Monomethyladipat abgeschreckt, wobei eine Monomethyladipatlösung, die das Kaliumsalz von Monomethyladipat enthielt, erhalten wurde.

Beispiel 4

Der in Beispiel 1 beschriebene Versuch wurde wiederholt, wobei jedoch das Dimethylsebacat in der zweiten Stufe wie folgt hergestellt wurde:

Die elektrolytische Kondensation wurde auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise durchgeführt, wobei jedoch das Natriumsalz von Monomethyladipat an Stelle des Kaliumsalzes verwendet wurde. Die Zellenspannung pro Elektrodenpaar wurde von 7,6 V auf 5,6 V geändert. Die Stromausbeute betrug 61,3% und die Materialausbeute 79,1%. Nach Beendigung der Reaktion ähnlich wie in Beispiel 1 wurde die Elektrolytlösung mit Wasser gemischt, dann in der Destillationskolonne 14 von Methanol befreit und im Dekantiergefäß 15 in eine ölige Schicht und eine wässrige Schicht getrennt. Die ölige Schicht, die 0,01 Gew.% des Natriumsalzes von Monomethyladipat enthielt, wurde auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise in den Destillationskolonnen 16, 17 und 18 gereinigt. Das vom Kopf der Kolonne 18 abgezogene Dimethylsebacat zeigte eine Reinheit von 99,9% oder mehr. Die wässrige Schicht aus dem Dekantiergefäß 15 wurde mit 150 kg Monomethyladipat, das durch den Eintritt 22 zugeführt wurde, gemischt. Das Gemisch wurde wie in Beispiel 1 zum Verdampfer 19 geführt. Eine Monomethyladipatlösung, die das Natriumsalz von Monomethyladipat enthielt, wurde als Bodenstrom von der Rückgewinnungskolonne 20 abgezogen. Der Wassergehalt dieser Lösung betrug 4,1 Gew.%.

Vergleichsbeispiel 1

Die elektrolytische Kondensation wurde auf die in Beispiel 2 beschriebene Weise durchgeführt. Nach Beendigung der Kondensation wurde die Elektrolytlösung unmittelbar ohne vorherigen Zusatz von Wasser der Destillationskolonne 14 zugeführt. In der Kolonne 14 wurde Methanol unter den in Beispiel 2 genannten Bedingungen entfernt. Wenn der Methanolgehalt des Bodenstroms aus der Kolonne 14 auf 9,2 Gew.% eingestellt wurde, wurde teilweise Zersetzung des Natriumsalzes von Monomethyladipat festgestellt.

Bezugsbeispiel 1

Auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise wurden Methanol, Monomethyladipat und eine das Kaliumsalz von Monomethyladipat enthaltende Monomethyladipatlösung in den Elektrolytlösungsbehälter 12 gegeben. Die insgesamt 500 kg wiegende Einsatzlösung enthielt 35,5 Gew.% Monomethyladipat, 5,5 Gew.% (der Neutralisationsgrad entsprach 11 Mol%) Kaliumsalz von Monomethyladipat und 4,5 Gew.% Wasser. Die Elektrolyse wurde auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise durchgeführt. Die Zellenspannung pro Elektrodenpaar änderte sich von 6,8 V auf 5,3 V. Nach Beendigung der elektrolytischen Reaktion enthielt die 443 kg wiegende Elektrolytlösung 20,5 Gew.% Dimethylsebacat und 0,01 Gew.% Monomethyladipat. Die Stromausbeute betrug 55,2% und die Materialausbeute 71,1%.

Beispiel 5

Der in Beispiel 2 beschriebene Versuch wurde wiederholt, wobei jedoch das Dimethylsebacat in der nachstehend beschriebenen Weise hergestellt wurde.

Auf die in Beispiel 2 beschriebene Weise wurden 500 kg einer Lösung hergestellt, die 33,0 Gew.% Monomethyladipat, 10,0 Gew.% Kaliumsalz von Monomethyladipat und 0,7 Gew.% Wasser enthielt. Die Lösung wurde in den Elektrolytlösungsbehälter 12 gegeben, worauf die elektrolytische Kondensation auf die in Beispiel 2 beschriebene Weise durchgeführt wurde. Die Zellenspannung änderte sich von 9,3 V auf 7,6 V. Nach Beendigung der Elektrolyse-Reaktion enthielt die 443 kg wiegende Elektrolytlösung 21,6 Gew.% Dimethylsebacat, 0,01 Gew.% Monomethyladipat und 0,6 Gew.% Wasser. Die Stromausbeute für die Bildung von Dimethylsebacat betrug 63,8% und die Produktausbeute 80,5%. Auf die in Beispiel 2 beschriebene Weise wurde die Elektrolytlösung

nach Beendigung der Reaktion mit 40 kg Wasser, das durch den Eintritt 21 zugeführt wurde, gemischt und in der Destillationskolonne 14 von Methanol befreit. Die mittlere Verweilzeit in der Kolonne 14 betrug 0,6 Std. und der Methanolgehalt des Bodenstroms 2,9 Gew.%. Der Bodenstrom wurde im Dekantiergefäß 15 in eine ölige Schicht und eine wässrige Schicht getrennt. Die ölige Schicht, die 0,06 Gew.% Kaliumsalz von Monomethyladipat enthielt, wurde auf die in Beispiel 2 beschriebene Weise in den Destillationskolonnen 16,

17 und 18 gereinigt. Die Reinheit des vom Kopf der Kolonne 18 abgezogenen Dimethylsebacats betrug 99,9% oder mehr. Die wässrige Schicht aus dem Dekantiergefäß 15 wurde mit 100 kg Monomethyladipat, das durch den Eintritt 22 zugeführt wurde, gemischt und wie in Beispiel 2 zum Verdampfer 19 geführt. Eine Monomethyladipatlösung, die das Kaliumsalz von Monomethyladipat enthielt, wurde als Bodenstrom von der Rückgewinnungskolonne 20 erhalten. Der Wassergehalt dieser Lösung betrug 2,1 Gew.%.

