



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

198264

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 69/82

/22/ Přihlášeno 29 07 77
/21/ /PV 5041-77/
/32//31//33/ Právo přednosti od 29 07 76
/P-191538/ Polská lidová republika

(40) Zveřejněno 31 08 79

(45) Vydáno 15 09 82

(72) Autor vynálezu

POKORSKA ZOFIA, KEDZIERZYN-KOŹLE, BOEBEL HENRYK, SMOCZYŃSKI PAWEŁ,
TORUŃ, MALKIEWICZ ANDRZEJ, DZIWIŃSKI EUZEBIUSZ, KEDZIERZYN-KOŹLE
a HETPER JACEK, KEDZIERZY /PLR/

(73) Majitel patentu

INSTYTUT CIEŹKIEJ SYNTEZY ORGANICZNEJ "BLACHOWNIA", KEDZIERZYN-KOŹLE
/PLR/

(54) Způsob výroby dimethyltereftalátu

1

Vynález se týká způsobu výroby dimethyltereftalátu s plným využitím polycyklických sloučenin, které mají methylenoxykarbonylové můstky, hlavně derivátů p-xylylesteru kyseliny p-toluové, které se tvoří při známých způsobech výroby dimethyltereftalátu, založených na oxidaci p-xylenů a methylesteru kyseliny p-toluové.

Způsoby výroby dimethyltereftalátu až dosud známé sestávají z takových stupňů, jako je oxidace p-xylenů a methylesteru kyseliny p-toluové vzdušným kyslíkem, esterifikace aromatických karboxylových kyselin, které jsou získávány při procesu oxidace, methanolem, extrakce a čištění získaného dimethyltereftalátu vakuovou destilací a krystalizací z methanolu. Polycyklické sloučeniny, mezi nimi sloučeniny s methylenoxykarbonylovými můstky, které se tvoří v uvedených procesech, jsou odpadní produkty a odstraňují se z procesu jako zbytky po destilaci methylesterů aromatických karboxylových kyselin, hlavně esterů p-toluové kyseliny a tereftalové kyseliny. Během destilace methylesterů aromatických karboxylových kyselin, získaných v esterifikačním stupni, minimální a nahodilé množství kolem 0 až 20 procent hmotnostních polycyklických sloučenin přechází do destilátu, kterým je surový dimethyltereftalát a ze kterého je recyklováno, po následných čistících stupních, do oxidačního procesu p-xylenů a methylesteru kyseliny p-toluové.

Poslední výsledky v oblasti zlepšení způsobu výroby dimethyltereftalátu zahrnují konverze odpadního zbytku po destilaci methylesterů aromatických karboxylových kyselin na methylester kyseliny p-toluové a dimethyltereftalát tepelným zpracováním /US pat. č. 3 914 287/ nebo esterifikací tohoto zbytku methanolem /DE pat. č. 2 244 662 a 2 427 875/. Tyto výsledky, jmenovitě zlepšení faktoru spotřeby p-xylenů, jsou velmi dobré při srovnání s konverzí polycyklických sloučenin anhydridů, ale na druhé straně konverze polycyklických sloučenin s methylenoxykarbonylovými můstky na methylester kyseliny p-toluové a dimethyltereftalát není výhodná a činí nejvýše 40 % hmotnostních. Zbývající část těchto sloučenin dává dehtovité polycyklické aromatické sloučeniny, což jsou odpadní produkty.

Při výzkumu způsobu výroby dimethyltereftalátu bylo nalezeno, že v oxidačním stupni p-xyleny a methylesteru kyseliny p-toluové, bez ohledu na použitý typ katalyzátoru, se tvoří ekvimolekulární množství p-xylylesteru kyseliny p-toluové nebo jeho deriváty obsahující aldehydovou, karboxylovou nebo esterovou skupinu, jakož i methylenoxykarbonylové můstky $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$.

Po identifikaci a separaci těchto sloučenin bylo proti očekávání nalezeno, že se velmi lehce a ve vysokém výtěžku kolem 80 až 90 % hmotnostních oxidují vzdušným kyslíkem v přítomnosti známých oxidačních katalyzátorů, např. kobaltnatých, manganatých a nikelnatých solí mastných kyselin nebo acetátů, na kyselinu p-toluovou, kyselinu tereftalovou a monomethylester kyseliny tereftalové.

Ve stejné době bylo zjištěno, že množství polycyklických sloučenin s methylenoxykarbonylovými můstky, která se tvoří během oxidace p-xyleny a methylesteru kyseliny p-toluové, jsou značně vyšší než množství těchto sloučenin v destilačním zbytku po destilaci methylesterů aromatických karboxylových kyselin /zvaných surový ester/. To znamená, že během destilace jsou polycyklické sloučeniny podrobeny konverzi důsledkem vyšší použité teploty. Tento fakt dává impuls dalším výzkumům separačních metod p-xylylesteru kyseliny p-toluové a jeho derivátů tak, aby se podstatně snížil rozklad těchto sloučenin a umožnila se jejich recyklisace do oxidačního procesu.

Jednoduchá vakuová destilace destilačního zbytku methylesterů aromatických karboxylových kyselin neregenerovala plně polycyklické sloučeniny s methylenoxykarbonylovými můstky. Testy destilací surových esterů proti očekávání ukázaly, že jestliže destilace surových esterů se provádí za relativně nízké teploty 230 až 245 °C ve vakuu 5,33 až 6,67 kPa a při minimálním zpětném toku /asi 10 procent hmotnostních vztaženo na náplň kolony/, je možné oddestilovat kvantitativně p-xylylester kyseliny p-toluové a jeho deriváty spolu s monocyklickými methylestery, tj. methylesterem kyseliny p-toluové, dimethyltereftalátem a jeho isomery, tj. dimethylisofthalátem a dimethylorthohtalátem, ze zbytku, kterým je hlavně anhydrid - typu polycyklických sloučenin.

Podobně dobré výsledky byly získány, když byl destilační zbytek methylesterů aromatických karboxylových kyselin vakuově destilován se zaváděním kapalného methylesteru kyseliny p-toluové a dimethyltereftalátu jako zpětného toku /refluxu/.

Rozklad p-xylylesteru kyseliny p-toluové a jeho derivátů lze také snížit použitím mžikové destilace methylesterů aromatických karboxylových kyselin. Dekokce získaná z vytěsňovací kolony obsahuje asi 20 % hmotnostních methylesteru kyseliny p-toluové a dimethyltereftalátu a 80 % hmotnostních polycyklických aromatických sloučenin.

Tato dekokce při vakuové destilaci, kdy teplota na vrchu kolony není vyšší než 255 °C a při vakuu 6,67 kPa, poskytuje destilát, který obsahuje p-xylylester kyseliny p-toluové a jeho deriváty v množství asi 90 % hmotnostních vzhledem k výchozímu množství a dále též monocyklické methylestery.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že se polycyklické sloučeniny s methylenoxykarbonylovými můstky $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$, hlavně p-xylylester kyseliny p-toluové a jeho deriváty po esterifikačním stupni separují a recyklují do oxidačního procesu p-xyleny a methylesteru kyseliny p-toluové nebo se individuálně oxidují vzdušným kyslíkem při teplotě 120 až 250 °C a za tlaku 2,5 MPa v přítomnosti organických solí kobaltu, manganu a niklu.

Způsob podle vynálezu se provádí tak, že se opatrně separuje p-xylylester kyseliny p-toluové a jeho esterové deriváty spolu s methylesterem kyseliny p-toluové a dimethyltereftalátem destilací ze surových esterů nebo destilačního zbytku surových esterů, které obsahují velká množství dimethyltereftalátu. Získá se směs monocyklických methylesterů obsahujících p-xylylester kyseliny p-toluové a jeho deriváty, které se dále dělí známým způsobem vakuovou destilací na frakce methylesteru kyseliny p-toluové a surový dimethyltereftalát, ze které se nečistoty, mezi jinými p-xylylester kyseliny p-toluové a jeho deriváty, odstraní krystalizací z methanolu.

Methanol se odstraní z methanolického roztoku, získaného krystalizací dimethyltereftalátu, uvedený roztok obsahuje vedle p-xylylesteru kyseliny p-toluové a jeho derivátů také isomery dimethyltereftalátu, tj. dimethylisofthalát a dimethylorthohtalát, methylester kyseliny p-toluové, methylester kyseliny p-formylbenzoové, trimethylester kyseliny trimellitové a jisté množství dimethyltereftalátu. Isomery dimethyltereftalátu a trimethylester trimellitové kyseliny se odstraňují po dávkách nebo kontinuálně vakuovou destilací a zbytek, který

obsahuje hlavně p-xylylester kyseliny p-toluové a jeho deriváty, methylester kyseliny p-toluové, methylester kyseliny p-formylbenzoové a dimethyltereftalát, je recyklován do oxidačního procesu p-xyleny a methylesteru kyseliny p-toluové.

Směs, která se získá odstraněním methanolu, se může oxidovat vzdušným kyslíkem v samostatném reaktoru při teplotě 120 až 200 °C a za zvýšeného tlaku, v přítomnosti známých oxidačních katalyzátorů, s výhodou organických solí kobaltu, manganu a niklu nebo jejich směsí. Po oxidaci se směs aromatických karboxylových kyselin známým způsobem esterifikuje methanolem, aby se získal dimethyltereftalát a methylester kyseliny p-toluové.

Výsledkem úplné separace p-xylylesteru kyseliny p-toluové a jeho derivátů a jejich recyklisace do oxidačního procesu je zvýšení selektivity způsobu výroby dimethyltereftalátu asi o 1 až 3 molprocenta v závislosti na metodě použité při výrobě dimethyltereftalátu, ve srovnání s až dosud užívanými metodami výroby dimethyltereftalátu.

Zde popsany vynález zajišťuje dobrou selektivitu způsobu výroby dimethyltereftalátu také tehdy, když do výrobního zařízení je dávana různá náplň, respektive pracuje-li výrobní zařízení s poruchami, jelikož umožňuje recyklovat meziprodukty, které byly až dosud považovány za produkty odpadní určené ke spálení nebo speciálnímu zpracování, kde docházelo k velkým ztrátám p-xylylesteru kyseliny p-toluové a jeho derivátů.

P ř í k l a d 1

Surové estery, které se získají při výrobě dimethyltereftalátu, a které obsahují:

p-xylen	0,2 % hmotnostního
methylester kyseliny benzoové	2,3 % hmotnostních
methylester kyseliny p-toluové	32 % hmotnostních
methylester kyseliny p-formylbenzoové	2 % hmotnostní
jiné sloučeniny, které mají nižší teplotu varu než dimethyltereftalát	0,2 % hmotnostního
dimethyltereftalát	50 % hmotnostních
dimethylisofthalát	6 % hmotnostních
dimethylorthofthalát	1 % hmotnostní
trimethylester kyseliny trimellitové	0,5 % hmotnostního
p-xylylester kyseliny p-toluové a jeho deriváty	2 % hmotnostní
anhydrid - typu polycyklických sloučenin	3 % hmotnostní
jiné sloučeniny, které mají vyšší teplotu varu než dimethyltereftalát	0,8 % hmotnostního

byly zpracovány destilací, konkrétně vakuovou destilací.

Destiluje se na systému dvou průmyslových kolon z kyselinovzdorné oceli. První kolona o průměru 2,6 m a výšce 6,9 m má 6 kloboučkových pater a druhá kolona o průměru 3,0 m a výšce 28,0 m má 30 kloboučkových pater. Destilační systém je opatřen odpařovákem, chladičem a napájecími čerpadly.

Pracovní podmínky první kolony:

zpětný tok kolony	10 % hmotnostních vzhledem k dodávanému množství,
teplota na vrchu kolony	249 °C,
teplota u dna kolony	200 °C,
tlak na vrchu kolony	15,07 kPa.

Pracovní podmínky druhé kolony:

teplota na vrchu kolony	240 °C,
teplota u dna kolony	235 °C,
tlak na vrchu kolony	6,67 kPa.

Výše uvedené parametry zajišťují získání dekokce z druhé kolony ve formě surového dimethyltereftalátu o složení:

methylester kyseliny p-toluové	0,1 % hmotnostního
methylester kyseliny p-formylbenzoové	2,6 % hmotnostního
dimethyltereftalát	83,6 % hmotnostních
dimethylisofthalát	8,1 % hmotnostního
dimethylorthofthalát	1,1 % hmotnostního
trimethylester kyseliny trimellitové	0,9 % hmotnostního
p-xylylester kyseliny p-toluové a jeho	

deriváty	2,6 % hmotnostního
anhydrid - typu cyklických sloučenin	0,5 % hmotnostního
sloučeniny, které mají teplotu varu vyšší, než má dimethyltereftalát	0,5 % hmotnostního

Takto získaný dimethyltereftalát se krystalizuje z methanolu technologií známou z výroby dimethyltereftalátu. Získá se čistý dimethyltereftalát. Z filtrátu se odstraní methanol, zbytek pak má složení:

p-xylen	1,8 % hmotnostního
methylester kyseliny p-toluové	21,0 % hmotnostních
methylester kyseliny benzoové	1,7 % hmotnostního
methylester kyseliny p-formylbenzoové	2,4 % hmotnostního
jiné sloučeniny, které mají nižší teplotu varu, než má dimethyltereftalát	0,9 % hmotnostního
dimethyltereftalát	23,8 % hmotnostního
dimethylisofthalát	28,4 % hmotnostního
dimethylorthofthalát	3,8 % hmotnostního
trimethylester kyseliny trimellitové	3,1 % hmotnostního
p-xylylester kyseliny p-toluové a jeho esterové deriváty	9,7 % hmotnostního
polycyklické sloučeniny anhydridového typu	1,7 % hmotnostního
jiné sloučeniny s vyšší teplotou varu, než má dimethyltereftalát	1,7 % hmotnostního.

Takto získaný zbytek byl oxidován vzdušným kyslíkem spolu a p-xylenem v hmotnostním poměru 1,4 : 1.

Proces se provádí v laboratorním vsázkovém reaktoru s kapacitou 3 l, který je opatřen zahřívacím pláštěm, probublávčem a chladicím systémem, který odděluje nezreagované surové materiály pro recyklisaci.

Teplota a tlak se udržují prostřednictvím automatických kontrolních systémů. Když se provádí oxidační proces v přítomnosti kobaltnatých, manganatých a nikelnatých solí mastných kyselin po dobu 9 hodin, číslo kyselosti semioxidované směsi je 160 mg KOH/g.

Po skončení oxidačního procesu je složení reakční směsi toto:

p-xylen	14,5 % hmotnostního
methylester kyseliny benzoové	1,7 % hmotnostního
methylester kyseliny p-toluové	8,3 % hmotnostního
methylester kyseliny p-formylbenzoové	0,4 % hmotnostního
jiné sloučeniny, které mají teplotu varu nižší než dimethyltereftalát	0,2 % hmotnostního
dimethyltereftalát	13,5 % hmotnostního
dimethylisofthalát	16,3 % hmotnostního
dimethylorthofthalát	1,5 % hmotnostního
trimethylester kyseliny trimellitové	1,4 % hmotnostního
p-xylylester kyseliny p-toluové	0,5 % hmotnostního
polycyklické sloučeniny anhydridového typu	0,9 % hmotnostního
sloučeniny, které mají teplotu varu vyšší než dimethyltereftalát	0,8 % hmotnostního
kyselina p-toluová	25,1 % hmotnostního
kyselina tereftalová	2,9 % hmotnostního
monomethylester kyseliny tereftalové	12,0 % hmotnostních.

Stupeň konverze p-xylylesteru kyseliny p-toluové a jeho derivátů je, podle výpočtu z bilance oxidačního procesu, nad 90 % hmotnostních. Výpočet produktivity oxidačního procesu s ohledem na konečné množství produktů, takových jako je kyselina p-toluová, kyselina tereftalová a monomethylester kyseliny tereftalové, dává selektivitu větší než 100 mol-procent, což vede k závěru, že tyto kyseliny vznikají také z p-xylylesteru kyseliny p-toluové a jeho derivátů. Jestliže se methylester kyseliny p-toluové a jeho deriváty uvažují

jako reakční složky v oxidačním procesu, pak je získaná selektivita asi 97 molprocent, což odpovídá selektivitě, získané pro oxidaci čistých reakčních složek, jmenovitě p-xylenu a methylesteru kyseliny p-toluové. K identifikaci a stanovení množství p-xylylesteru kyseliny p-toluové a jeho derivátů se používá plynová chromatografie a hmotová spektroskopie.

P ř í k l a d 2

Zbytek po oddestilování methanolu z filtrátu, který pochází z krystalizace a který má složení udané v příkladu 1, se oxiduje v laboratorním reaktoru popsaném v příkladu 1.

Oxidační proces vzdušným kyslíkem se provádí za přítomnosti katalytického systému, který sestává z acetátu manganatého, kobaltnatého a směsi, která se získá v oxidačním procesu oxidací p-xylenu vzdušným kyslíkem. Množství a složení katalytického systému se vybere tak, aby koncentrace kobaltnatého iontu, počítáno ve vztahu k náplni, byla 0,08 hmotnostního procenta, koncentrace manganatého iontu 0,04 hmotnostního procenta a aby reakční směs z oxidace p-xylenu, která je použita jako aktivátor katalyzátoru, bylo 0,5 % hmotnostního. Proces se provádí po dobu 9 hodin, při teplotě 165 °C a tlaku 0,6 MPa. Získá se tak reakční směs o složení:

	ve stopách
p-xylem	
methylester kyseliny benzoové	1,6 % hmotnostního
methylester kyseliny p-toluové	9,5 % hmotnostního
methylester kyseliny p-formylbenzoové	2,3 % hmotnostního
jiné sloučeniny, které mají nižší teplotu varu než	
dimethyltereftalát	0,8 % hmotnostního
dimethyltereftalát	23,5 % hmotnostního
dimethylisofthalát	28,0 % hmotnostních
dimethylorthothalát	3,5 % hmotnostního
trimethylester kyseliny trimellitové	3,0 % hmotnostní
p-xylylester kyseliny p-toluové a jeho deriváty	0,8 % hmotnostních
anhydrid - typu polycyklických sloučenin	1,5 % hmotnostních
jiné sloučeniny s vyšší teplotou varu, než má	
dimethyltereftalát	2,0 % hmotnostní
kyselina p-toluová	15,0 % hmotnostních
kyselina tereftalová	2,5 % hmotnostního
monomethylester kyseliny tereftalové	6,0 % hmotnostních
Selektivita vyrobených kyselin, konkrétně kyseliny p-toluové, kyseliny tereftalové a monomethyltereftalové, vypočtená vzhledem ke konvertovanému methylesteru kyseliny p-toluové, p-xylylesteru kyseliny p-toluové a jeho derivátům, je 96,5 molprocenta.	

P ř í k l a d 3

Zbytek po oddestilování methanolu z filtrátu, který pochází z krystalizace a který má složení uvedené v příkladu 1, se kontinuálně přivádí spolu s methylesterem kyseliny p-toluové, do průmyslových reaktorů, kam se přidává také p-xylem a katalyzátor ve formě vodného roztoku octanu kobaltnatého, manganatého a nikelnatého. Hmotnostní frakce reakčních složek a jednotlivých složek katalyzátoru jsou tyto:

1 díl p-xylenu
1,2 dílu methylesteru kyseliny p-toluové
0,3 dílu zbytku po destilaci filtrátu, který pochází z krystalizace
$1,75 \cdot 10^{-4}$ dílu kobaltnatých iontů
$8,8 \cdot 10^{-6}$ dílu manganatých iontů
$3 \cdot 10^{-6}$ dílu nikelnatých iontů.

Vše bylo oxidováno kontinuálním způsobem ve třech reaktorech z kyselinovzdorné oceli, každý o pracovní kapacitě 60 m³, které již obsahují reakční směs z dřívějších testů. Reaktory mají nízkotlaký parní generátor, který je v nich zabudován, sloužící jako jímáče tepla z oxidační reakce. Reaktory jsou opatřeny kondenzátorem páry, chladičem odpadních plynů, separátory a uhlíovým filtrem pro adsorpci p-xylenu z odpadních plynů.

Z výpočtu produktivity oxidačního procesu plyne, že selektivita reakce je 96,8 molpro-

cent, což je stejný výsledek jako v identicky provedeném testu oxidace směsi p-xyleny a methyl-esteru kyseliny p-toluové, obsahující 0,8 % hmotnostního sloučenin s vyšší teplotou varu, než má dimethyltereftalát.

P ř í k l a d 4

Destilační zbytek surových esterů, který zůstává v destilačním systému popsaném v příkladu 1, má toto složení:

methylester kyseliny p-toluové	1,5 % hmotnostního
jiné sloučeniny, které mají nižší teplotu varu než dimethyltereftalát	0,5 % hmotnostního
methylester kyseliny formylbenzoové	1,8 % hmotnostního
dimethyltereftalát	19,5 % hmotnostního
isomery dimethyltereftalátu	3,5 % hmotnostního
trimethylester kyseliny trimellitové	2,0 % hmotnostního
p-xylylester kyseliny p-toluové a jeho deriváty	25 % hmotnostních
polycyklické sloučeniny anhydridového typu	40 % hmotnostních
jiné sloučeniny, které mají vyšší teplotu varu než dimethyltereftalát	6,2 % hmotnostního

Toto složení se získá při následujících pracovních podmínkách první kolony:

teplota u dna kolony	235 °C
vakuum	5,33 kPa
zpětný tok	8 % hmotnostních vzhledem k náplni.

Tento zbytek se destiluje na laboratorní koloně se skleněnou náplní a účinností 4 teoretických pater.

Teplota ve středu kolony je 256 °C, vakuum 5,33 kPa, zpětný tok 12 % hmotnostních vzhledem k náplni. Bylo získáno 50 hmotnostních dílů destilátu vzhledem k náplni. Destilát má toto složení:

methylester kyseliny p-toluové	3,2 % hmotnostního
jiná sloučenina s nižší teplotou varu, než má dimethyltereftalát	1,0 % hmotnostního
methylester kyseliny formylbenzoové	2,5 % hmotnostního
dimethyltereftalát	40 % hmotnostních
isomery dimethyltereftalátu	7 % hmotnostních
trimethylester kyseliny trimellitové	3,6 % hmotnostního
p-xylylester kyseliny p-toluové a jeho deriváty	33,7 % hmotnostního
anhydrid - typu polycyklických sloučenin, jiné sloučeniny, které mají vyšší teplotu varu, než má dimethyltereftalát	5 % hmotnostních

Destilát byl dvakrát krystalován z methanolu, při hmotnostních poměrech 1 hmotnostní díl destilátu a 2 hmotnostní díly methanolu.

Všechno se rozpustí při teplotě varu rozpouštědla, potom se část dimethyltereftalátu odkrystaluje při teplotě 40 °C. Po oddestilování rozpouštědla z methanolickeho roztoku měl zbytek toto složení:

methylester kyseliny p-toluové	5 % hmotnostních
jiné sloučeniny, které mají nižší teplotu varu, než má dimethyltereftalát	1,5 % hmotnostního
methylester kyseliny formylbenzoové	3,8 % hmotnostního
dimethyltereftalát	7,7 % hmotnostního
isomery dimethyltereftalátu	10,5 % hmotnostního
trimethylester kyseliny trimellitové	5,5 % hmotnostního
p-xylylester kyseliny p-toluové a jeho deriváty	51,8 % hmotnostního
anhydrid - typu polycyklických sloučenin	6,2 % hmotnostního
jiné sloučeniny, které mají vyšší teplotu varu, než má dimethyltereftalát	8,0 % hmotnostních.

Tento zbytek byl po částech oxidován v malém laboratorním reaktoru o kapacitě 200 ml, který byl opatřen zařízením na dodávání vzduchu, odebírání páry, odebírání odpadních plynů, zahřívacím pláštěm a kondenzátorem par. Oxidace za přítomnosti kobaltnatých, manganatých a nikelnatých solí mastných kyselin, po dobu 10 hodin, při teplotě 165 °C, poskytla reakční selektivitu 92,5 molprocent, se stupněm konverze p-xylylesteru kyseliny p-toluové a jeho derivátů asi 40 % hmotnostních.

Podobně, selektivita oxidace methylesteru kyseliny p-toluové byla 94 molprocent, stupeň konverze methylesteru kyseliny p-toluové byl asi 25 % hmotnostních.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby dimethyltereftalátu katalytickou oxidací p-xyleny a cirkulujícího methylesteru kyseliny p-toluové vzdušným kyslíkem za zvýšené teploty a tlaku, esterifikací aromatických karboxylových kyselin methanolem, separací a čištěním dimethyltereftalátu destilací a krystalizací, vyznačující se tím, že polycyklické sloučeniny s methylenoxykarbonylovými můstky $-CH_2-O-C(=O)-$, hlavně p-xylylester kyseliny p-toluové a jeho deriváty, se po esterifikačním stupni separují a recyklují do oxidačního procesu p-xyleny a methylesteru kyseliny p-toluové nebo se individuálně oxidují vzdušným kyslíkem při teplotě 120 až 250 °C a za tlaku 2,5 MPa v přítomnosti organických solí kobaltu, manganu a niklu.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že polycyklické sloučeniny s methylenoxykarbonylovými můstky se separují ze směsi polycyklických sloučenin, vzniklých v procesu výroby dimethyltereftalátu, oddestilováním p-xylylesteru kyseliny p-toluové a jeho derivátů spolu s dimethyltereftalátem nebo jejich oddestilováním ze zbytku po destilaci surových esterů.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že polycyklické sloučeniny s methylenkarboxylovými můstky se rozpustí, spolu se sloučeninami obsaženými v surovém dimethyltereftalátu, v methanolu při krystalizaci, a po oddělení methanolu a popřípadě isomerů dimethyltereftalátu se recyklují do oxidačního stupně p-xyleny a methylesteru kyseliny p-toluové.