



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

219937
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 69/82

(22) Přihlášeno 31 12 80
(21) (PV 9612-80)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 31 12 79
(P-221107) Polská lidová republika
(40) Zveřejněno 30 07 82
(45) Vydáno 15 09 85

(72)
Autor vynálezu

POKORSKA ZOFIA, KOTOWSKI WŁODZIMIERZ, WITKOS JERZY,
STAJSZCZYK MANFRED, FISZER RENATA, ANDRYSIAK ANDRZEJ,
KĘDZIERZYN-KOŹLE CHRZASTOWSKA-JUST MARIA, LACHMAN
IGNACY, MLYNARCZYK STANISŁAW, GLIWICE, ORLINSKI JERZY,
KĘDZIERZYN-KOŹLE (PLR)

(73)
Majitel patentu

INSTYTUT CIĘŻKIEJ SYNTEZY ORGANICZNEJ „BLACHOWNIA“,
KĘDZIERZYN-KOŹLE, BIURO PROJEKTÓW I REALIZACJI INWESTYCJI
PRZEMYSŁU SYNTEZY CHEMICZNEJ „PROSYNCHEM“, GLIWICE (PLR)

(54) Způsob výroby dimethyltereftalátu

1

2

Způsob výroby dimethyltereftalátu esterifikací methanolem směsi aromatických karboxylových kyselin, získávaných oxidací p-xyleny a methyl-p-toluylátu, spočívá v tom, že se esterifikace směsi provádí při rychlosti proudu, při níž je poměr pracovního objemu esterifikační kolony k objemové rychlosti proudu směsi kyselin za jednu hodinu menší než 5 a větší než 3, přičemž se číslo kyselosti vznikajících methylesterů udržuje současně na hodnotě 10 ± 4 mg KOH/g vzorku, destilační zbytek obsahující surové methylestery se po odstranění katalyzátorových složek podrobí esterifikaci methanolem s přídavkem rozpouštědla ve formě podílu nebo extraktu, složených z methylesterů vznikajících při destilaci technologických proudů ve výrobě dimethyltereftalátu, kterých se používá v množství 0,2 až 5 dílů hmot., vztaženo na zbytek.

Produkt se používá k výrobě syntetických polyesterových vláken.

Vynález se týká způsobu výroby dimethyltereftalátu esterifikací směsi aromatických karboxylových kyselin methanolem, přičemž směs pro esterifikaci se získává oxidací p-xylenu a methyl-p-methylbenzenkarboxylátu, kdy esterifikační směs se udržuje v esterifikační koloně krátkou dobu. Vynález se též týká reesterifikace vedlejších a neesterifikovaných sloučenin methanolem.

Jednotlivé parametry nejsou specifikovány u dříve popsaných způsobů výroby dimethyltereftalátu, které spočívají v oxidaci p-xylenu a methyl-p-methylbenzenkarboxylátu kyslíkem odebraným ze vzduchu, prováděné za zvýšené teploty a tlaku, na aromatické karboxylové kyseliny, jako je kyselina p-methylbenzenkarboxylová, kyselina tereftalová a methylester kyseliny tereftalové, a dále v esterifikaci těchto kyselin na dimethyltereftalát a methyl-p-methylbenzenkarboxylát. Z patentových spisů, které jsou dosud známé a týkají se způsobu výroby dimethyltereftalátu tak zvanou Witten-Herculesovou metodou vyplývá, že se způsob esterifikace aromatických karboxylových kyselin získaných oxidací provádí za použití methanolu při zvýšené teplotě a tlaku (polské patenty č. 45 234 a 45 456, NSR patent č. 1 071 688).

Způsob esterifikace kyseliny tereftalové methanolem, který se provádí hlavně v přítomnosti pevných katalyzátorů, je dobře znám (NSR patenty č. 968 603, 1 034 614 a 1 224 313).

DAS č. 2 010 137, týkající se způsobu oxidace p-xylenu a methyl-p-methylbenzenkarboxylátu v přítomnosti katalyzátoru tvořeného solemi kobaltu a manganu, zmiňuje se o skutečnosti, že sloučeniny manganu mají příznivý vliv na způsob esterifikace aromatických karboxylových kyselin, které vznikají při oxidačním postupu. Avšak tato zmínka není doložena příklady, ani detailně rozvedena v popisu vynálezu. Způsoby esterifikace zbytků odpadajících z destilace methylesterů, které se získávají při postupu výroby dimethyltereftalátu Witten-Herculesovou metodou, jsou dobře známy (polské patenty č. 91 566, 103 738 a 115 115).

Při průmyslovém způsobu výroby dimethyltereftalátu Witten-Herculesovou metodou se směs aromatických karboxylových kyselin z oxidace (označovaná jako oxidát) podrobí ve velké míře esterifikaci, přičemž doba setrvání oxidátu v reakční zóně při nepřetržitě postupu, vypočítaná jako poměr pracovního objemu reaktoru k objemové rychlosti toku oxidátu za hodinu, je větší než 5 hodin a v průměru asi 5,5 až 8 hodin.

Postup esterifikace se řídí hodnotou čísla kyselosti získaného produktu; tato hodnota se udržuje v rozmezí 6 ± 2 mg KOH/g vzorku. Potřeba udržet číslo kyselosti produktu esterifikace na požadované úrovni má za následek, že doba esterifikace je příliš dlouhá a dochází k určitým nepříznivým sekundárním reakcím ve vařáku este-

rifikační kolony, které vedou ke vzniku polycyklických sloučenin, jako substituovaných derivátů fenyl-, terfenyl-, di- a trifenylmethanu, polycyklických anhydridů a jiných sloučenin, obsahujících esterové a karbonylové můstky. Mezi shora zmíněnými polycyklickými sloučeninami jsou vhodné deriváty anhydridu, ale pouze při průmyslových způsobech výroby dimethyltereftalátu, při kterých se polycyklické sloučeniny opětovně zpracovávají na methyl-p-methylbenzenkarboxylát a dimethyltereftalát. Ostatní polycyklické sloučeniny se přeměňují na methyl-p-methylbenzenkarboxylát a dimethyltereftalát v malém rozsahu.

Při rozboru výsledků zkoušek a poruch průmyslového způsobu esterifikace oxidátu methanolem bylo neočekávaně nalezeno, že kratší doba setrvání reakčních složek v esterifikační koloně vede k výhodnějšímu složení získaných polycyklických sloučenin ve srovnání se složením dosahovaným při delší době setrvání.

Jak bylo očekáváno, při zkouškách, kdy doba setrvání oxidátu v reakční zóně je kratší a není delší než 5 hodin, dosahuje se vyššího čísla kyselosti methylesterů, ve srovnání se zkouškami trvajících déle než 5 hodin. Avšak bylo shledáno, že podesterifikace se týká hlavně sloučenin, které mají vyšší teplotu varu než dimethyltereftalát, přičemž tyto sloučeniny přecházejí do zbytku po destilaci zbývajícím během destilace surových esterů, aniž by ovlivňovaly jakost konečného produktu. Bylo zjištěno, že oxidát dávkovaný do esterifikačního postupu za vyšší teploty a esterifikace prováděná kratší dobu, jsou výhodné z hlediska složení sloučenin získávaných během esterifikace; mají vyšší teplotu varu než dimethyltereftalát. Naproti tomu dlouhá doba stejně jako vysoká teplota esterifikace ovlivňují nepříznivě výtěžek výroby a složení sloučenin, které mají vyšší teplotu varu.

Podstata vynálezu je v tom, že se esterifikace směsi aromatických karboxylových kyselin, vznikajících při oxidaci, methanolem provádí při rychlosti proudu, při níž je poměr pracovního objemu esterifikační kolony k objemové rychlosti proudu směsi kyselin za jednu hodinu menší než 5 a větší než 3, přičemž se číslo kyselosti vznikajících methylesterů udržuje současně na hodnotě 10 ± 4 mg KOH/g vzorku, destilační zbytek obsahující surové methylestery se po odstranění katalyzátorových složek podrobí esterifikaci methanolem s přidávkou rozpouštědla ve formě podílu nebo extraktu, složených z methylesterů vznikajících při destilaci technologických proudů ve výrobě dimethyltereftalátu, kterých se používá v množství 0,2 až 5 dílů hmot., vztaženo na zbytek. Do esterifikačního stupně se uvádí směs aromatických karboxylových kyselin při teplotě 160 až 200 °C spolu s parami methanolu při teplotě 250 až 290 °C.

Při způsobu podle vynálezu se esterifikace methanolem směsí aromatických karboxylových kyselin, získávaných z oxidace p-xyleny a methyl-p-methylbenzenkarboxylátu, zvané oxidát, provádí nepřetržitým způsobem v esterifikační koloně opatřené kloboučkovými patry. Oxidát, který je zahřátý na teplotu 160 až 200 °C se zavádí do hlavy kolony takovou rychlostí, že poměr pracovního objemu esterifikační kolony na jednotku času (1 hodinu) zůstává menší než 5 a přehřáté páry methanolu o teplotě 250 až 290 °C se zavádějí do vařáku v takovém množství, že hmotnostní poměr oxidátu k methanolu činí 1 : 0,4 až 0,6.

Během esterifikace se udržuje teplota ve vařáku kolony od 220 do 270 °C a na hlavě od 205 do 240 °C. Pracovní tlak v koloně je 2,4 až 2,7 MPa. Produkty esterifikace, které se shromažďují ve vařáku, by měly mít číslo kyselosti 10 ± 4 mg KOH/g vzorku. V případě, kdy číslo kyselosti je menší než 6, poměrné množství oxidátu by mělo vzrůst a když toto číslo je větší než 14, buď by poměrné množství oxidátu mělo poklesnout, nebo by měla vzrůst teplota, avšak doba setrvání oxidátu v koloně by neměla překročit 5 hodin.

Z hlavy kolony se odebírají páry methanolu obsahující část methylesterů, které mají nižší teplotu varu, jako je methylbenzoát a methyl-p-methylbenzenkarboxylát, a během esterifikace se získá určité množství dimethyltereftalátu. Methylestery získávané z vařáku esterifikační kolony mají číslo kyselosti 10 ± 4 mg KOH/g vzorku a obsahují methyl-p-methylbenzenkarboxylát, dimethyltereftalát a jejich isomery, vedlejší sloučeniny, jako methyl-p-formylbenzoát, trimethylester kyseliny trimellitové a polycyklické sloučeniny hlavně s anhydridovými můstky, se podrobí frakční destilaci za sníženého tlaku, prováděné v systému dvou destilačních kolon.

Destilace se může provádět dvěma metodami.

V první koloně se získávají methyl-p-methylbenzenkarboxylát, dimethyltereftalát a jejich isomery a všechny vedlejší sloučeniny, které mají nižší teplotu varu než dimethyltereftalát, jako destilát a sloučeniny, které mají vyšší teplotu varu než dimethyltereftalát a tvoří zbytek po destilaci surových esterů, se získávají jako odvar.

V druhé koloně se methyl-p-methylbenzenkarboxylát odděluje od dimethyltereftalátu.

Druhá metoda destilace se vyznačuje tím, že v první koloně se jako destilát získává methyl-p-methylbenzenkarboxylátová frakce a dimethyltereftalát a jeho isomery a sloučeniny, které mají vyšší teplotu varu než dimethyltereftalát, se získávají jako odvar. Odvar z první kolony se podrobí destilaci ve druhé koloně, aby se získal destilát sestávající z dimethyltereftalátu a jeho iso-

merů a odvar, který obsahuje zbytek po destilaci surových esterů.

Zbytek po destilaci surových esterů se podrobí extrakci prováděné známým způsobem za použití reakční vody z oxidace nebo za použití vodných roztoků kyseliny octové nebo mravenčí, aby se odstranily složky katalyzátoru a potom, po odstranění zbytkové vody se tento zbytek po destilaci může esterifikovat známým způsobem methanolem, přičemž tato esterifikace zbytku methanolem se může také provádět po přidání určitého množství oxidátu, kde hmotnostní poměr zbytku k oxidátu je 1 : 0,5 až 20 dílům, za teploty 190 až 300 °C a tlaku 1,5 až 3,06 MPa. Po odstranění složek katalyzátoru ze zbytku po destilaci surových esterů, se zbytek může také esterifikovat methanolem v přítomnosti rozpouštědla, jako je methyl-p-methylbenzenkarboxylátová frakce z destilace surových esterů, frakce nebo odvar z methylesterů obsažený v methanolu z esterifikace, methyl-p-methylbenzenkarboxylátová frakce nebo odvar z destilace filtrátu, přičemž tato posledně jmenovaná látka se dostává z krystalizace dimethyltereftalátu. Množství rozpouštědla použitého k esterifikaci zbytku po destilaci činí 0,2 až 5 dílů z hmotnosti zbytku. Množství methanolu použitého při esterifikaci je od 0,2 do 1,5 dílů hmotnostních, vztaženo na zbytek a rozpouštědlo.

Je výhodné, když se esterifikace provádí v esterifikační koloně opatřené kloboučkovými patry, přičemž doba setrvání zbytku po destilaci a rozpouštědla v reakční zóně by měla být 2,7 až 10 hodin. Esterifikace se provádí za tlaku 2,4 až 2,7 MPa, při teplotě ve vařáku kolony 230 až 290 °C a na hlavě 215 až 250 °C, za udržování čísla kyselosti v rozmezí 10 ± 6 mg KOH/g vzorku.

Způsob podle vynálezu poskytuje vysokou selektivitu konverze aromatických karboxylových kyselin na methylestery a polycyklické anhydridové deriváty a velký výtěžek produktu na objem esterifikačního reaktoru. Výtěžek z objemu esterifikační kolony vzrůstá o 10 až 40 %, ve srovnání s dříve popsány esterifikačními postupy a zbytek po destilaci surových esterů obsahující polycyklické anhydridové deriváty, který zbývá se potom podrobí esterifikaci methanolem a převádí výhodně na methyl-p-methylbenzenkarboxylát a dimethyltereftalát, při poskytnutí výtěžku 45 až 75 %, vztaženo na hmotnost zpracovávaného zbytku, přičemž výtěžek je větší o 5 až 35 % hmotnostních, než jaký se dosahuje podle dřívějších postupů.

Použití rozpouštědla při postupu esterifikace zbytku methanolem umožňuje, aby se odstranil nosič z destilace směsi po esterifikaci a vyloučilo použití oxidátu při esterifikaci zbytku. To způsobuje zvýšení množství polycyklických anhydridů, které nejsou

užitečné pro další zpracování a také umožňuje, aby se recirkulovaly deriváty p-xylyl-p-methylbenzenkarboxylátu dosažené v oxidátu do oxidačního postupu známým způsobem.

Esterifikace směsi aromatických karboxylových kyselin methanolem, prováděná za krátkou dobu setrvání v reakční zóně a re-esterifikace sloučenin o vyšší teplotě varu, než má dimethyltereftalát, zvláště polycyklických anhydridových derivátů získaných způsobem podle vynálezu, prováděná methanolem, umožňuje zvýšit selektivitu průmyslové výroby dimethyltereftalátu od 1 do 4 % molárních.

V příkladech provedení jsou dále popsány pokusy, při kterých se esterifikace aromatických karboxylových kyselin methanolem provádí podle dosavadních metod (pokusy 1 a 2) a podle vynálezu (pokusy 3 a 4). Porovnání zjištěných výsledků umožňuje stanovit výtěžky esterifikačního postupu a stupeň konverze aromatických karboxylových kyselin, získaných z oxidace na methyl-p-methylbenzenkarboxylát a dimethyltereftalát.

Pokus 1

Esterifikační kolona má celkový objem 16,7 m³ a pracovní objem 14,6 m³ a je vybavena 22 kloboučkovými patry. Do vařáku této kolony se zavádějí přehřáté páry methanolu o teplotě 266 °C za tlaku 2,75 MPa rychlostí 1150 kg/h. Do hlavy kolony se přivádí oxidát o teplotě 155 °C a tlaku 2,6 MPa rychlostí 2550 kg/h. Dávkovaný oxidát má toto hmotnostní složení:

methylbenzoát	3,24 %
methyl-p-methylbenzenkarboxylát	16,23 %
methyl-p-formylbenzoát	1,24 %
monomethylester	
kyseliny tereftalové	21,50 %
kyselina p-toluová	20,45 %
kyselina tereftalová	13,85 %
dimethyltereftalát a jeho isomery	15,45 %
jiné sloučeniny, které mají nižší teplotu varu než dimethyltereftalát	1,27 %
sloučeniny, které mají vyšší teplotu varu než dimethyltereftalát	6,77 %

Pracovní parametry esterifikační kolony jsou tyto:

teplota ve vařáku	250 °C
teplota na hlavě	227 °C
tlak	2,55 MPa

Teplota se řídí rychlostí zavádění oleje do topného pláště. Esterifikační kolona pracuje zcela naplněná oxidátem a reakční směs z kloboučkových pater, kde hladina kapalina se udržuje na konstantní úrovni pomocí stabilního průtoku esterifikačních produktů do vařáku, stejně jako par methanolu a esterů o nižší teplotě varu do hla-

vy. Páry odcházející z hlavy esterifikací kolony se spojují s parami získávanými z vařáku kolony, z expanze esterifikačních produktů, a potom se vedou do kolony, kde se odděluje methanol a voda od methylesterů, které se recirkulují do oxidačního postupu.

Produkty esterifikace získané po expanzi z vařáku esterifikační kolony se podrobí frakční vakuové destilaci v systému dvou destilačních kolon. Surové estery mají číslo kyselosti 4,5 mg KOH/g a toto hmotnostní složení:

methylbenzoát	2,20 %
methyl-p-methylbenzenkarboxylát	32,10 %
methyl-p-formylbenzoát	1,40 %
dimethyltereftalát a jeho isomery	54,89 %
jiné sloučeniny, které mají nižší teplotu varu než dimethyltereftalát	0,36 %
sloučeniny, které mají vyšší teplotu varu než dimethyltereftalát	8,55 %

Surový ester se zavádí do první kolony rychlostí 2300 kg/h. Z vařáku této kolony se odstraňuje zbytek po destilaci rychlostí 78 kg/h a z hlavy kolony se odebírá destilát obsahující methyl-p-methylbenzenkarboxylát, dimethyltereftalát a vedlejší sloučeniny.

Destilát z první kolony se zavádí do kolony druhé, ze které se odvádí methyl-p-methylbenzenkarboxylátová frakce. Z vařáku se získává ve formě odvaru dimethyltereftalát, který se přečistí dále v procesu krystalizace.

Zbytek po destilaci surových esterů má číslo kyselosti 22 mg KOH/g vzorku a má hmotnostní složení:

methylbenzoát	0,30 %
methyl-p-methylbenzenkarboxylát	1,70 %
dimethyltereftalát a jeho isomery	13,65 %
jiné sloučeniny, které mají nižší teplotu varu než dimethyltereftalát	0,75 %
sloučeniny, které mají vyšší teplotu varu než dimethyltereftalát	83,60 %

Tento zbytek společně s oxidátem, který má složení uvedené na začátku pokusu, se podrobí esterifikaci při hmotnostním poměru 1 : 21 dílu a za celkové rychlosti 2550 kg/h. Pracuje se způsobem popsaným na začátku příkladu a získá se 2310 kg/h surových esterů o čísle kyselosti 4,7 mg KOH/g, které mají toto hmotnostní složení:

methylbenzoát	2,07 %
methyl-p-methylbenzenkarboxylát	31,16 %
methyl-p-formylbenzoát	1,35 %
dimethyltereftalát a jeho isomery	53,61 %
jiné sloučeniny, které mají nižší teplotu varu než dimethyltereftalát	0,90 %
sloučeniny, které mají vyšší teplotu varu než dimethyltereftalát	10,91 %

Destilují-li se surové estery za identických podmínek jako při postupu destilace surových esterů vzniklých pouze z esterifikace oxidátu, získá se 146 kg/h zbytku po destilaci, tj. konverguje se 38 % hmotnosti zbytku a oxidátu, který se podrobil esterifikaci. Jak vyplývá ze složení surových esterů získaných esterifikací oxidátu methanolem ve srovnání se surovými estery získanými esterifikací oxidátu a zbytku, 33 % hmotnostních zbytku se převedlo na methyl-p-methylbenzenkarboxylát a dimethyltereftalát.

Pokus 2

V esterifikační koloně o celkovém objemu 63,7 m³ a pracovním objemu 48,7 m³, vybavené 20 kloboučkovými patry, se dává do vařáku methanol ve formě přehřátých par o teplotě 273 °C a tlaku 2,75 MPa rychlostí 4750 kg/h, přičemž na hlavu kolony se přivádí oxidát o teplotě 150 °C a tlaku 2,6 MPa rychlostí 10 520 kg/h, kde oxidát má toto hmotnostní složení:

p-xylen	0,05 %
methylbenzoát	2,45 %
methyl-p-methylbenzenkarboxylát	17,80 %
methyl-p-formylbenzoát	0,65 %
monomethylester kyseliny tereftalové	20,50 %
kyselina p-toluová	23,12 %
kyselina tereftalová	13,35 %
dimethyltereftalát a jeho isomery	16,72 %
jiné sloučeniny, které mají nižší teplotu varu než dimethyltereftalát	1,05 %
sloučeniny, které mají vyšší teplotu varu než dimethyltereftalát	4,32 %

Pracovní parametry esterifikační kolony jsou tyto:

teplota ve vařáku	250 °C
teplota na hlavě	226 °C
tlak	2,55 MPa

Pracovní parametry esterifikační kolony se řídí jak je popsáno u pokusu 1. Estery získávané z vařáku kolony rychlostí 9460 kg/h mají číslo kyselosti 5,2 mg KOH/g vzorku a toto hmotnostní složení:

methylbenzoát	1,50 %
methyl-p-methylbenzenkarboxylát	36,05 %
methyl-p-formylbenzoát	0,80 %
dimethyltereftalát a jeho isomery	54,45 %
jiné sloučeniny, které mají nižší teplotu varu než dimethyltereftalát	0,85 %
sloučeniny, které mají vyšší teplotu varu než dimethyltereftalát	6,35 %

Tyto estery se stejně jako při pokusu 1 zavádějí do systému dvou destilačních kolon. Zbytek po destilaci, získávaný z první kolony rychlostí 280 kg/h, má číslo kyselosti 25 mg KOH/g vzorku a má toto hmotnostní složení:

losti 25 mg KOH/g vzorku a má toto hmotnostní složení:

methylbenzoát	0,20 %
methyl-p-methylbenzenkarboxylát	0,84 %
dimethyltereftalát a jeho isomery	8,26 %
jiné sloučeniny, které mají nižší teplotu varu než dimethyltereftalát	0,60 %
sloučeniny, které mají vyšší teplotu varu než dimethyltereftalát	90,10 %

Tento zbytek se potom spaluje.

Doba setrvání oxidátu v reakční zóně se vypočítá jako podíl pracovního objemu esterifikační kolony k objemové rychlosti toku (za hodinu) oxidátu a činí 5,25 hodin. Množství zbytku po destilaci je 2,66 % hmotnosti oxidátu.

Pokus 3

V esterifikační koloně jako v pokuse 2 se do vařáku zavádí methanol ve formě přehřátých par o teplotě 275 °C a tlaku 2,75 MPa rychlostí 6500 kg/h. Na hlavu se zavádí oxidát o teplotě 167 °C a tlaku 2,6 MPa rychlostí 12 290 kg/h, přičemž oxidát má toto hmotnostní složení:

p-xylen	0,04 %
methylbenzoát	2,05 %
methyl-p-methylbenzenkarboxylát	17,87 %
methyl-p-formylbenzoát	0,84 %
monomethylester kyseliny tereftalové	23,36 %
kyselina p-toluová	21,34 %
kyselina tereftalová	13,10 %
dimethyltereftalát a jeho isomery	16,24 %
jiné sloučeniny, které mají nižší teplotu varu než dimethyltereftalát	0,98 %
sloučeniny, které mají vyšší teplotu varu než dimethyltereftalát	4,18 %

Pracovní parametry esterifikační kolony jsou tyto:

teplota ve vařáku	246 °C
teplota na hlavě	228 °C
tlak	2,55 MPa

Pracovní parametry esterifikační kolony se řídí jak je popsáno u pokusu 1.

Estery získávané z vařáku esterifikační kolony rychlostí 11 050 kg/h mají číslo kyselosti 9,1 mg KOH/g vzorku a toto hmotnostní složení:

methylbenzoát	1,02 %
methyl-p-methylbenzenkarboxylát	34,15 %
methyl-p-formylbenzoát	0,97 %
dimethyltereftalát a jeho isomery	56,96 %
jiné sloučeniny, které mají nižší teplotu varu než dimethyltereftalát	0,70 %
sloučeniny, které mají vyšší teplotu varu než dimethyltereftalát	6,20 %

Tyto estery se dělí v systému dvou des-

tilačních kolon. Zbytek po destilaci získávaný z první kolony rychlostí 335 kg/h má číslo kyselosti 42 mg KOH/g vzorku a toto hmotnostní složení:

methylbenzoát	0,23 %
methyl-p-methylbenzenkarboxylát	0,95 %
dimethyltereftalát a jeho isomery	9,76 %
jiné sloučeniny, které mají nižší teplotu varu než dimethyltereftalát	0,50 %
sloučeniny, které mají vyšší teplotu varu než dimethyltereftalát	88,56 %

Doba setrvání oxidátu v esterifikační koloně je 4,4 hodiny a množství zbytku po destilaci z první kolony činí 2,73 % hmotnostní, vztaženo na oxidát vstupující do esterifikační kolony. Zbytek po destilaci surových esterů získávaný jako odvar z první kolony po odstranění složek katalyzátoru extrakcí reakční vodou, obsahující asi 7 % hmotnostních kyseliny octové nebo kyseliny mravenčí se po odvodnění podrobí esterifikaci methanolem společně s oxidátem o stejném složení jako na počátku pokusu 1 v esterifikační koloně o objemu 14,6 m³, jak je popsáno v pokusu 1.

Jak zbytek po destilaci surových esterů, tak oxidát, který má složení jako v pokusu 1 a jsou v hmotnostním poměru 1 : 7 dílům, se podrobí nepřetržité esterifikaci methanolem při celkové rychlosti 2550 kg/h v koloně, kde jsou pracovní podmínky jako při pokusu 1. Esterifikací zbytku po destilaci a oxidátu methanolem se získá 232,5 kg/h surových esterů o čísle kyselosti 4,2 mg KOH/g vzorku, přičemž mají toto hmotnostní složení:

methylbenzoát	0,96 %
methyl-p-methylbenzenkarboxylát	31,90 %
methyl-p-formylbenzoát	0,90 %
dimethyltereftalát a jeho isomery	53,78 %
jiné sloučeniny, které mají nižší teplotu varu než dimethyltereftalát	0,69 %
sloučeniny, které mají vyšší teplotu varu než dimethyltereftalát	11,77 %

Destilace surových esterů prováděná jako v pokuse 1 poskytne výtěžek z první kolony 225 kg/h zbytku po destilaci, tj. 51 % hmotnosti zbytku použitého k esterifikaci se konverguje. Ze složení surových esterů získaných esterifikací pouze oxidátu methanolem, ve srovnání s estery získanými z esterifikace oxidátu a zbytku methanolem vyplývá, že asi 44 % hmotnostních zbytků konvergovalo na methyl-p-methylbenzenkarboxylát a dimethyltereftalát.

Malá část zbytku získaného v pokusu 3 při esterifikaci samotného oxidátu, a to v množství 100 g se podrobí esterifikaci 80 g methanolu v přítomnosti 200 g methyl-p-

-methylbenzenkarboxylátové frakce v laboratorním autoklávu o celkovém objemu 1 litr a vybaveném míchadlem, za tlaku 2 MPa a teploty 230 °C, při několikanásobném zavádění metanolu po dobu 10 hodin. Esterifikací této směsi methanolem se zvýší výtěžek a získá se 17 g methyl-p-methylbenzenkarboxylátu a 35 g dimethyltereftalátu.

Pokus 4

V esterifikační koloně jako u pokusu 2, která má pracovní objem 48,7 m³ se dávkuje do vařáku methanol e formě přehřátých par o teplotě 273 °C a tlaku 2,75 MPa rychlostí 6 450 kg/h. Do hlavy se zavádí oxidát o teplotě 180 °C a tlaku 2,6 MPa, který má toto hmotnostní složení:

p-xylen	0,04 %
methylbenzoát	2,04 %
methyl-p-methylbenzenkarboxylát	17,54 %
methyl-p-formylbenzoát	0,46 %
monomethylester kyseliny tereftalové	23,84 %
kyselina p-toluová	19,84 %
kyselina tereftalová	13,27 %
dimethyltereftalát a jeho isomery	17,94 %
jiné sloučeniny, které mají nižší teplotu varu než dimethyltereftalát	0,93 %
sloučeniny, které mají vyšší teplotu varu než dimethyltereftalát	4,10 %

Množství dávkovaného oxidátu představuje 14 900 kg/h.

Pracovní parametry esterifikační kolony jsou tyto:

teplota ve vařáku	242 °C
teplota v hlavě	223 °C
tlak	2,55 MPa

Pracovní parametry kolony se řídí jako při pokusu 1. Estery získávané po expanzi z vařáku kolony rychlostí 13 400 kg/h, o čísle kyselosti 11,2 mg KOH/g vzorku mají toto hmotnostní složení:

methylbenzoát	1,04 %
methyl-p-methylbenzenkarboxylát	32,12 %
methyl-p-formylbenzoát	0,60 %
dimethyltereftalát a jeho isomery	59,04 %
jiné sloučeniny, které mají nižší teplotu varu než dimethyltereftalát	0,80 %
sloučeniny, které mají vyšší teplotu varu než dimethyltereftalát	6,40 %

Jako v předchozích pokusech se získané estery destilují v systému dvou destilačních kolon. Zbytek po destilaci se získává rychlostí 425 kg/h, má číslo kyselosti 47,5 mg KOH/g vzorku a toto hmotnostní složení:

methybenzoát	0,34 %
methy-p-methybenzenkarboxylát	1,20 %
dimethyltereftalát a jeho isomery	10,75 %
jiné sloučeniny, které mají nižší teplotu varu než dimethyltereftalát	0,51 %
sloučeniny, které mají vyšší teplotu varu než dimethyltereftalát	87,20 %

Doba setrvání oxidátu v koloně je 3,56 hodin, vypočteno jako u pokusu 2.

Množství zbytku po destilaci získané z první kolony je 2,85 % hmotnostních, vztaženo na oxidát. Zbytek po destilaci surových esterů se potom podrobí laboratorním pokusům.

Do autoklávu o celkovém objemu 1 litr, který je opatřen míchadlem, se nadávkuje 100 g zbytku po destilaci, 200 g methy-p-methybenzenkarboxylátové frakce a 20 g

methanolu. Obsah autoklávu se zahřeje a po dosažení tlaku 2 MPa se methanol odvádí společně s malým množstvím reakčních produktů. Po dosažení teploty 230 °C se zavádění par přeruší a v důsledku esterifikační reakce asi částečnou spotřebou methanolu nastává pokles tlaku v autoklávu.

Další část methanolu se zavádí velmi pomalu za tlaku 1,5 MPa. Příjem par začne při tlaku 2 MPa. Poté se provedou opatření popsaná na začátku tohoto pokusu. Methanol se zavádí několikrát v celkovém množství 80 g. Po posledním zavedení methanolu probíhá postup ještě 2 hodiny. Celkové trvání pokusu je 10 hodin.

Po analýze sloučenin v zaváděných a získaných látkách bylo zjištěno, že množství methy-p-methybenzenkarboxylátu vzrostlo na 21 g a dimethyltereftalátu na 42 g.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby dimethyltereftalátu oxidací vzdušným kyslíkem p-xyleny a methy-p-toluylátu v čisté formě nebo ve formě směsi obsahující poloprodukty, které vznikají při postupu za teploty 130 až 190 °C a tlaku 0,4 až 1,2 MPa, v přítomnosti katalyzátoru tvořeného solemi přechodných prvků a plynulou esterifikací získávaných aromatických karboxylových kyselin methanolem za tlaku 2 až 3 MPa a teploty 200 až 300 °C, uvolňováním a čištěním dimethyltereftalátu frakční vakuovou destilací a krystalizací z methanolu a opětovným získáváním katalyzátorových složek extrakcí destilačního zbytku obsahujícího surové methylestery a esterifikací destilačního zbytku methanolem, popřípadě spolu se směsí z oxidace při teplotě 170 až 300 °C a tlaku 1,5 až 3,06 MPa, vyznačující se tím, že se esterifikace směsí aromatických karboxylových kyselin, vznikajících při oxidaci, methano-

lem provádí při rychlosti proudu, při níž je poměr pracovního objemu esterifikační kolony k objemové rychlosti proudu směsi kyselin za jednu hodinu menší než 5 a větší než 3, přičemž se číslo kyselosti vznikajících methylesterů udržuje současně na hodnotě 10 ± 4 mg KOH/g vzorku, destilační zbytek obsahující surové methylestery se po odstranění katalyzátorových složek podrobí esterifikaci methanolem s přídatkem rozpouštědla ve formě podílu nebo extraktu, složených z methylesterů vznikajících při destilaci technologických proudů ve výrobě dimethyltereftalátu, kterých se používá v množství 0,2 až 5 dílů hmot., vztaženo na zbytek.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se do esterifikačního stupně uvádí směs aromatických karboxylových kyselin při teplotě 160 až 200 °C spolu s parami methanolu při teplotě 250 až 290 °C.