



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

211142

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 69/82

/22/ Prihlášené 21 04 80
/21/ /PV 2758-80/

(40) Zverejnené 30 06 81

(45) Vydané 15 04 84

(75)

Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY, POLIEVKA MILAN ing. CSc.,
KOUDELKA LADISLAV ing. CSc., ŠINGLIAR MICHAL doc. ing. CSc., PRIEVIDZA,
BUČKO MILOŠ ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby dimetylésteru kyseliny tereftalovej

Esterifikácia surového oxidátu p-xy-
lénu metanolom sa uskutočňuje pri teplote
170 až 260 °C (190 až 240 °C) a tlaku 0,4
až 4,5 MPa za katalytického účinku molyb-
dénu v množstve 0,001 až 0,5 s výhodou
0,01 až 0,1 % hmot. počítané na oxidát.

Vynález sa týka spôsobu výroby dimetylésteru kyseliny tereftalovej zo surového produktu oxidácie p-xylénu.

Na esterifikáciu organických kyselín, resp. anhydridov kyselín sa často používajú katalyzátory, ako sú silné anorganické kyseliny, kyselina sírová, kyselina fosforečná, kyselina polyfosforečná, kyselina chlorovodíková, ale aj pomerne slabé kyseliny, ako kyselina boritá a kyslíčnik siričitý, ďalej sulfokyseliny a z nich najčastejšie kyseliny p-toluénsulfonové.

Potom kyselina benzénsulfonová, kyselina sulfosalicylová, naftalén-beta-sulfonová a etánsulfonová kyselina. Ďalej je známe aj použitie solí kyselín, ako esterifikačných katalyzátorov, napr. hydr. síranu sodného (Filler R., Sneed R. W.: J. Am. Chem. Soc. **75**, 2 765 /1953/). Iónomeniče prinášajú pri porovnaní s minerálnymi kyselinami pre esterifikáciu niektoré výhody.

Použili sa tiež ako katalyzátory halogenidy kyselín, Lewisovské kyseliny (napr. fluorid boritý aj jeho komplexy), niektoré halogenidy alkalických kovov, zemín ap., ako chlorid litný, chlorid ortuťnatý, chlorid železitý (Hauske W., Z. anorg. n. allgem. Chem. **266**, 216 /1951/). Popri kyslých katalyzátoroch mnohé práce popisujú postupy, pri ktorých sa navrhujú zásadité katalyzátory na esterifikáciu (uhličitany, mydlá, alkoholáty, organické a anorganické zásady), tiež sa odporúča použitie práškových kovov, napr. zinku, cínu a horčíka. Tieto katalyzátory sú však svojimi vedľajšími účinkami často nevhodné na esterifikácie uskutočňované pri teplotách nad 170 °C.

Pozoruhodná je kontinuálna esterifikácia čistej kyseliny tereftalovej metanolom, katalyzovaná kovovým molybdénom, oxidom molybdénovým, sirníkmi i halogenidmi molybdénu a heteromolybdenanmi pri teplote 230 °C, za tlaku až 9,0 MPa, konc. 0,005 až 10 % molybdénu a hmotnom pomere metanolu ku kyseline tereftalovej 4:1 (Hol. pat. 126 637 /1969/).

Avšak pomerne vysoká teplota esterifikácie a pracovný tlak i s vysokým obsahom metanolu však prakticky anulujú prednosti katalyzovanej esterifikácie, pred nekatalyzovanou, tzv. autokatalytickou. Také sa uskutočňujú pri teplotách 150 až 330 °C a pomerne dlhých reakčných dobách. V prípade nekatalytickej esterifikácie kyseliny tereftalovej sa pracuje pri teplotách 250 až 330 °C a tlaku okolo 2 MPa (USA pat. 3 839 414, USA pat. 3 845 100). Pri takých vysokých teplotách a dlhých reakčných dobách však môžu prebiehať aj nežiadúce vedľajšie reakcie, ako disproportionácia a dekarboxylácia kyseliny tereftalovej, čo vedie k zníženiu výťažkov i kvality výsledného dimetyltereftalátu.

Katalytické systémy esterifikácie kyseliny tereftalovej, napr. v parnej fáze vychádzajú zo silikagélu, na ktorý sa nanesú zlúčeniny hliníka, sodíka, titánu, cínu alebo zinku (USA pat. 4 009 199). V prípade pevne uloženého katalyzátora sa používa ako nosič aj oxid hlinitý alebo fosfáty, upravené alkáliami (NSR pat. 2 261 333 /1975/).

Oxidačnú zmes obsahujúcu kyselinu p-metyltoluylovú možno esterifikovať za prítomnosti zlúčenín antimónu o koncentrácii 0,01 až 1,0 % antimónu (Jap. pat. 69 - 04 779: Chem. Abstr. **71** 3 157 /1969/). Ich nevýhodou je pomerne nižšia katalytická účinnosť na esterifikáciu a vyššia na vedľajšie reakcie. V niektorých prípadoch tiež skutočnosť, že ide o heterogénne katalyzátory, ktoré môžu napomáhať upchávaniu reaktorov a armatúr. Okrem toho, esterifikácia kyseliny tereftalovej metanolom je v technickej praxi významné nielen z dôvodov esterifikácie samotnej čistej kyseliny, ale hlavne z hľadiska esterifikácie kyseliny tereftalovej v oxidáte, ktorý okrem hlavného produktu obsahuje ešte vedľajšie kyseliny (kyselina benzoová, kyseliny p-metylbenzoová, kyselina trimelitová, kyselina izoftalová ap.) a ich aspoň monometyléstery, ďalej neskonvertovaný p-xylén a pochopiteľne oxidačné katalyzátory (solí kobaltu, mangánu, niklu ap.) i zlúčeniny vzniknuté koróziou zariadenia (solí a komplexy chrómu, niklu, železa).

Preto pri výbere katalyzátorov, či katalytických systémov je nutné prihliadať na celú sústavu komponentov oxidátu p-xylénu, aby sa dosiahlo len požadovaný katalytický účinok pre esterifikáciu kyseliny tereftalovej metanolom, bez pozoruhodnejších nežiadúcich vedľajších účinkov. A tak, prednosti známych katalytických systémov esterifikácie zachováva a technické problémy rieši spôsob podľa tohto vynálezu.

Podstatou spôsobu výroby dimetylésteru kyseliny tereftálovej pôsobením metanolu pri zvýšenej teplote, za prítomnosti molybdénu alebo molybdén obsahujúcich zlúčenín, je že esterifikuje produkt oxidácie p-xylénu po odstránení kyslíka alebo kyslík obsahujúceho plynu pri teplote 170 až 260 °C, s výhodou 190 až 240 °C a tlaku 0,4 až 4,5 MPa, pričom množstvo molybdénu je 0,001 až 0,5, s výhodou 0,01 až 0,1 % hmot., počítané na oxidát.

Výhodou spôsobu podľa tohto vynálezu, ktorý sa zvlášť môže uplatniť v kontinuálnom procese výroby dimetyltereftalátu je skutočnosť, že sa podstatne zvýši rýchlosť esterifikácie hlavne kyseliny tereftálovej v surovom oxidáte metanolom, čo umožňuje zvýšiť výrobnosť zariadenia alebo pri výstavbe nového zmenšiť esterifikačné zariadenie. Ďalšou výhodou je možnosť viesť esterifikáciu pri teplotách pod 240 °C, čo má za následok hlavne zvýšenie selektivity esterifikácie na dimetyltereftalát, zníženie priebehu vedľajších reakcií a tým zvýšenie výťažkov a kvality hlavného produktu.

Ďalšou výhodou je možnosť recirkulácie zlúčenín molybdénu i skutočnosť, že ako komponenty oxidačného katalytického systému (napr. zlúčeniny kobaltu, mangánu) obsiahnuté v oxidáte nebránia molybdénu a zlúčeninám molybdénu v ich funkcii účinného esterifikačného katalyzátora, tak molybdén a zvlášť jeho zlúčeniny rozpustné v prostredí oxidácie p-xylénu, neretardujú účinok oxidačných katalyzátorov. Znamená to, že aj esterifikačný katalyzátor možno pridávať do procesu už v stupni oxidácie. Spôsob umožňuje tak recirkulovať súčasne oba katalytické systémy.

Podľa tohto vynálezu sa pri esterifikácii zmesi látok vzniknutej oxidáciou p-xylénu najčastejšie postupuje tak, že sa do uzatvoreného esterifikátora diskontinuálne, polokontinuálne alebo najlepšie kontinuálne dávkuje esterifikovaný produkt, metanol a používaný katalyzátor, ak už neprichádza s oxidátom. Na 1 hmot. časť oxidátu sa privádza 0,5 až 4 hmot. časti metanolu. Pri nízkych obsahoch metanolu v esterifikačnej zmesi je reakčná rýchlosť nižšia, pri väčších obsahoch metanolu treba spracovávať väčšiu hmotu pri podobnej výrob-
nosti reakčných aparátov.

Produkt oxidácie p-xylénu, t. j. oxidát máva najčastejšie takéto približné zloženie (v % hmot.): p-xyln 0 až 4; benzoan metylnatý 1 až 4; p-formylbenzoan metylnatý 0,4 až 0,8; p-metylbenzoan metylnatý 18 až 21 %, dimetyltereftalát 6,5 až 7,0; kyselina benzoová 0,8 až 1,5; kyselina p-metylbenzoová 16 až 20; kyselina monometyltereftalová 18 až 22 a kyselina tereftalová 12 až 15.

Pritom zloženie sa môže meniť v závislosti od technológie procesu a reakčných podmienok oxidácie aj mimo uvedených hraníc koncentrácií. Teplota esterifikácie je 170 až 260 °C. Reakčná doba, či kontaktný čas esterifikácie je 1 až 4 h. Kontinuálna esterifikácia sa najčastejšie uskutočňuje v kolónach s klobúčkovou alebo sitovou zostavou, obecné takou, aby bol čo najdokonalejší styk oxidátu a metanolu často vo forme pár a pochopiteľne katalyzátora. Preto nezriedka oxidát a metanol vstupujú do esterifikátora alebo esterifikátorov protiprúdne. Pri esterifikácii je tlak v zariadení v závislosti na hmot. podiele oxidátu k metanolu od 1,2 do 4,5 MPa.

Používané katalyzátory esterifikácie podľa tohto vynálezu obsahujú molybdén. Molybdén sa môže použiť vo forme anorganických solí, ako je molybdenan amónny, výhodné je použiť tiež fosfomolybdénové kyseliny, ktoré pôsobia aj ako kyslé katalyzátory esterifikácie. Vhodné je používať aj ďalšie formy zlúčenín molybdénu, ako sú hydroxamáty, komplexy obsahujúce rôzne ďalšie ligandy, ako hexametylfosfortriamid, ďalej zlúčeniny molybdénu, pripra-

vené napr. podľa USA pat. 3 956 180 (1976) reakciou hydroxylzlučenín, primárnych alebo sekundárnych alkoholov, príp. glykolov, fenolov s molybdenanmi. Tieto homogénne katalyzátory sa však pripravujú pre epoxidáciu olefinov. V prípade oxidácie p-xylénu možno tieto typy zlúčenín molybdénu, dobre rozpustné v uhľovodíkoch, použiť spolu s katalyzátormi oxidácie p-xylénu, ktorými sú hlavne zlúčeniny kobaltu a mangánu vo forme solí s organickými karboxylovými kyselinami.

Napokon, podľa tohto vynálezu možno aj kombinovať nekatalytickú esterifikáciu s katalytickou. Dimetyltereftalát a prípadne ďalšie dimetylestery sa z produktu esterifikácie izolujú známym spôsobom.

Ďalšie podrobnosti spôsobu a výhody sú zrejmé z príkladov a priložených výkresov. Na priloženom obrázku 1 je znázornená závislosť čísiel kyslosti esterifikovaného oxidátu (v mg KOH/g) na teplote esterifikácie v °C.

Krivka 1 sa vzťahuje na esterifikáciu bez prítomnosti katalyzátora, krivka 2 na esterifikáciu s 0,01 % hm. molybdénu, krivka 3 na 0,015 % molybdénu, krivka 4 na 0,02 % molybdénu. Na obrázku 1 sa použil molybdén katalyzátor vo forme dioxo-bis-benzohydroxamátu.

Obrázok 2 znázorňuje závislosť čísiel kyslosti na teplote esterifikácie oxidátu použitím peroxomolybdénového komplexu s hexametylfosfortriamidom. Krivka 1 prislúcha nekatalyzovanej esterifikácii, krivka 2 obsahu molybdénu 0,01 %, krivka 3 - obsah molybdénu 0,015 %, krivka 4 - obsah molybdénu 0,02 % hm.

Obrázok 3 znázorňuje závislosť čísiel kyslosti na teplote esterifikácie oxidátu s použitím molybdénu, vo forme fosfomolybdénovej kyseliny ako katalyzátora. Krivka 1 sa vzťahuje na priebeh esterifikácie bez katalyzátora, krivka 2 - obsah molybdénu 0,01 % hm., krivka 3 - obsah molybdénu 0,015 % hm., krivka 4 - obsah 0,02 % hm.

Obrázok 4 znázorňuje závislosť čísiel kyslosti oxidátu na teplote pri esterifikácii s použitím oxidu molybdénového ako katalyzátora. Krivka 1 sa vzťahuje na priebeh nekatalyzovanej esterifikácie, krivka 2 na esterifikáciu za prítomnosti 0,01 % molybdénu, krivka 3 - priebeh s 0,015 % molybdénu, krivka 4, priebeh esterifikácie s 0,02 % hm. molybdénu.

U všetkých 4 obrázkov je na ose y vynesené číslo kyslosti produktu esterifikácie v mg KOH/g, na ose x teplota reakcie v °C.

P r í k l a d 1

Produkt katalytickej oxidácie p-xylénu s obsahom 0,2 % p-xylénu, 6,4 % benzoanu metylnatého, 12,2 % p-metylbenzoanu izobutylnatého, 0,5 % p-formylbenzoanu metylnatého, 12,3 % dimetyltereftalátu, 2,4 % dimetylizoftalátu, 0,9 % kyseliny benzoovej, 17,1 % kyseliny p-toluylovej, 29,9 % monometylesteru kyseliny tereftalovej a 16,2 % kyseliny tereftalovej sa esterifikuje v autokláve z nehrdzavejúcej ocele pri teplote 240 °C. Ako esterifikačný katalyzátor sa používa oxid molybdénový (1 % hmot. na oxidačný produkt). Hmotný pomer oxidátu k metanolu = 1:3. Esterifikácia sa uskutočňuje počas 7,5 h a jej priebeh sa sleduje pomocou čísla kyslosti, ktoré je mierou esterifikácie:

čas (h)	1	2	3	5	7,5
číslo kyslosti (mg KOH/g)	55,6	7,9	7,3	7,0	5,6

Pri nekatalyzovanej esterifikácii v 3. h je číslo kyslosti 25,7 mg KOH/g.

Pr í k l a d 2

Do statického autoklávu sa navážia surový produkt oxidácie p-xylénu a metanol v hmot. pomere 1:0,8. Číslo kyslosti východiskového oxidátu je 270,2 mg KOH/g. Ako katalyzátor esterifikácie sa použije 0,01 % hmot. jemne práškoveho molybdénu na oxidát a 0,005 % hmot. vo forme komplexnej zlúčeniny dioxo-bis-benzohydrooxamátu. Po 2 h dobe esterifikácie pri priemernej teplote 235,5 °C sa produkt schladí a analyzuje. Číslo kyslosti produktu esterifikácie dosahuje 26,7 mg KOH/g. V prípade esterifikácie bez prítomnosti tohto katalyzátora sa získava produkt s číslom kyslosti 37,9 mg KOH/g.

Pr í k l a d 3

Postupuje sa podobne ako v príklade 2, len s tým rozdielom, že sa ako katalyzátor esterifikácie použije naftenát molybdénu v množstve 0,03 % hmot. na surový produkt oxidácie p-xylénu. Po 2 h reakčnej dobe má produkt číslo kyslosti 18,3 mg KOH/g. V prípade nekatalyzovanej esterifikácie je číslo kyslosti produktu 37,9 mg KOH/g.

Pr í k l a d 4

Esterifikuje sa za podobných podmienok ako v príklade 2. Avšak ako esterifikačný katalyzátor sa použije propylénglykolát molybdénu (34,2 % hmot. Mo) v množstve 0,03 % na produkt oxidácie. Po 3 h esterifikácie má produkt číslo kyslosti 13,1 mg KOH/g. V prípade nekatalyzovanej esterifikácie je po 3 h číslo kyslosti produktu 37,9 mg KOH/g.

Pr í k l a d 5

Esterifikácie produktu oxidácie sa uskutočňuje pri teplote 180 až 240 °C a dioxo-bis-benzohydrooxamátom molybdénu s obsahom molybdénu, počítané na východiskový produkt 0,01 až 0,02 % hmot. s pre porovnanie aj bez esterifikačného katalyzátora, vždy počas 3 h a s hmot. pomerom surového produktu oxidácie k metanolu 1:0,8. Východiskový obsah karboxylových skupín vyjadrený číslom kyslosti je 270,2 mg KOH/g. Priebeh esterifikácie je znázornený na obr. 1. Krivka 1 znázorňuje priebeh esterifikácie bez katalyzátora (referenčný pokus)., krivka 2 s esterifikačným katalyzátorom v množstve 0,010 % hm. Mo, krivka 3 0,015 % hm. Mo a krivka 4 s 0,020 % hm. Mo.

Pr í k l a d 6

Esterifikácia surového produktu oxidácie p-xylénu sa uskutočňuje pri teplote 180 až 240 °C za podobných podmienok ako v príklade 5. Ako katalyzátor esterifikácie sa použije komplex $\text{MoO}(\text{O}_2)$ HMFT (peroxomolybdénový komplex s hexametylfosfortriamidom). Stupeň esterifikácie po 3 h je uvedený na obr. 2. Krivka 1 znázorňuje priebeh nekatalyzovanej esterifikácie (referenčný pokus): krivka 2 s 0,010 % hm. Mo, krivka 3 s 0,015 % hm. a krivka 4 s 0,020 % hm. Mo. Rozdiel v čísle kyslosti produktu u katalyzovanej a nekatalyzovanej esterifikácie sa znižuje so zvyšovaním teploty reakcie.

Pr í k l a d 7

Esterifikácia produktu oxidácie p-xylénu sa uskutočňuje za podobných podmienok ako v príklade 6, len s tým rozdielom, že sa molybdén použije vo forme fosfomolybdénovej kyseliny v množstve 0 až 0,015 % hmot. Mo na produkt oxidácie. Priebeh esterifikácie pri teplotách 180 až 240 °C je znázornený na obr. 3. Krivka 1 znázorňuje priebeh esterifikácie bez katalyzátora; krivka 2 s 0,010 % hmot. Mo a krivka 3 s 0,015 % hmot. Mo.

P r í k l a d 8

Esterifikácia produktu oxidácie p-xylénu sa uskutočňuje pri teplote 180 až 240 °C metanolom (hmot. pomer oxidát : metanol = 1:3), za prítomnosti oxidu molybdénového ako katalyzátora esterifikácie. Výsledky esterifikácie po 3h reakčnej dobe sú graficky znázornené na obr. 4. Krivka 1 znázorňuje priebeh nekatalyzovanej esterifikácie; krivka 2 za prítomnosti 0,010 % hmot. Mo; krivka 3 0,01 % hmot. Mo a krivka 4 za prítomnosti 0,020 % hmot. Mo.

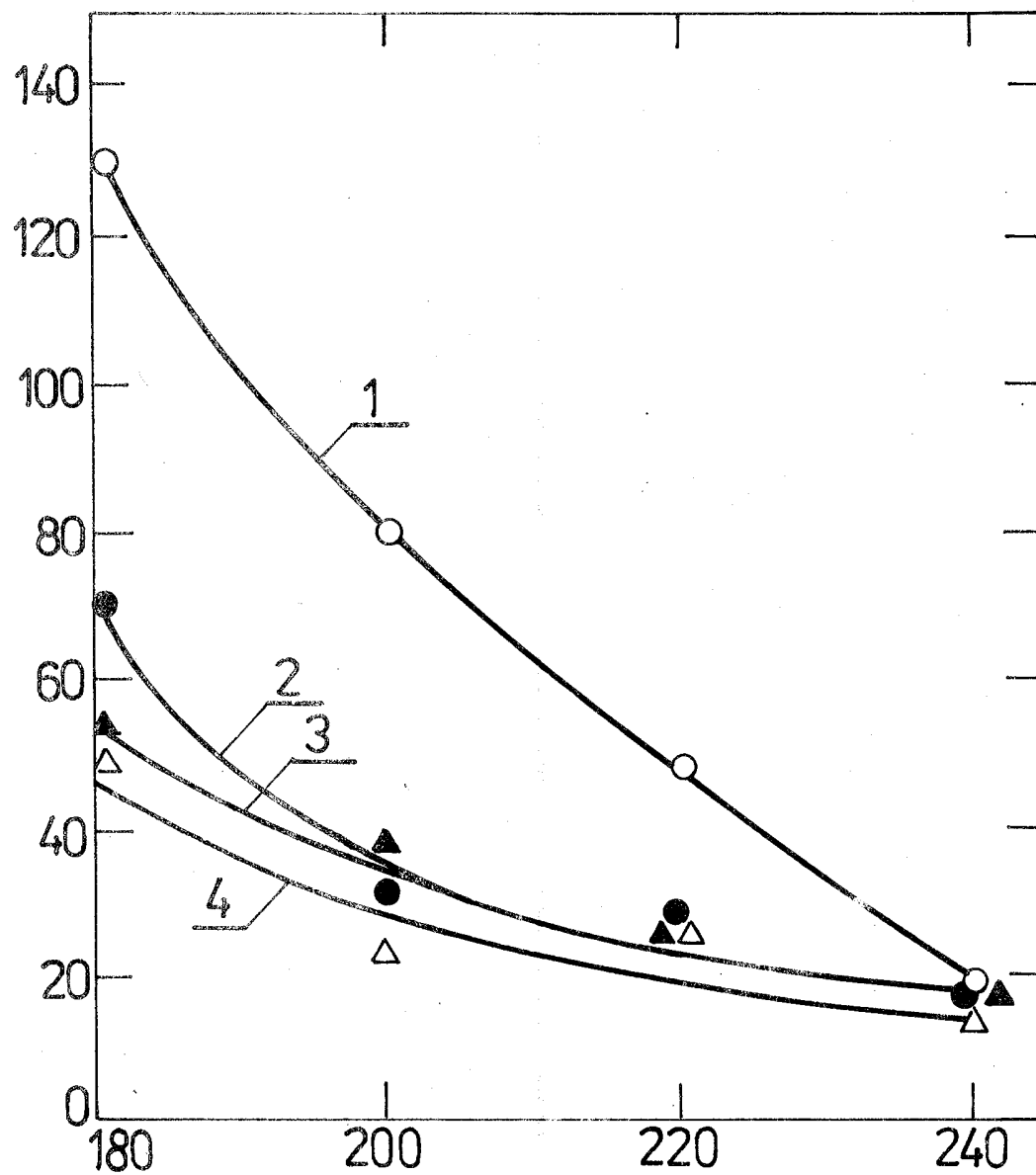
P r í k l a d 9

Oxidát z oxidácie p-xylénu sa esterifikuje metanolom (hmot. pomer oxidát : metanol = 1:3) v dvojstupňovej esterifikácii za katalytického účinku 0,015 % hmot. Mo vo forme MoO_3 . V prvom stupni sa esterifikuje pri teplote 195 °C počas 90 min a v druhom stupni pri teplote 240 °C počas 30 min. Dosiahne sa číslo kyslosti 5 ± 2 mg KOH/g, prakticky takisto, ako u jednostupňovej esterifikácie pri 240 °C, ale počas 180 min, avšak výťažky dimetyltereftalátu sú o 3 % vyššie.

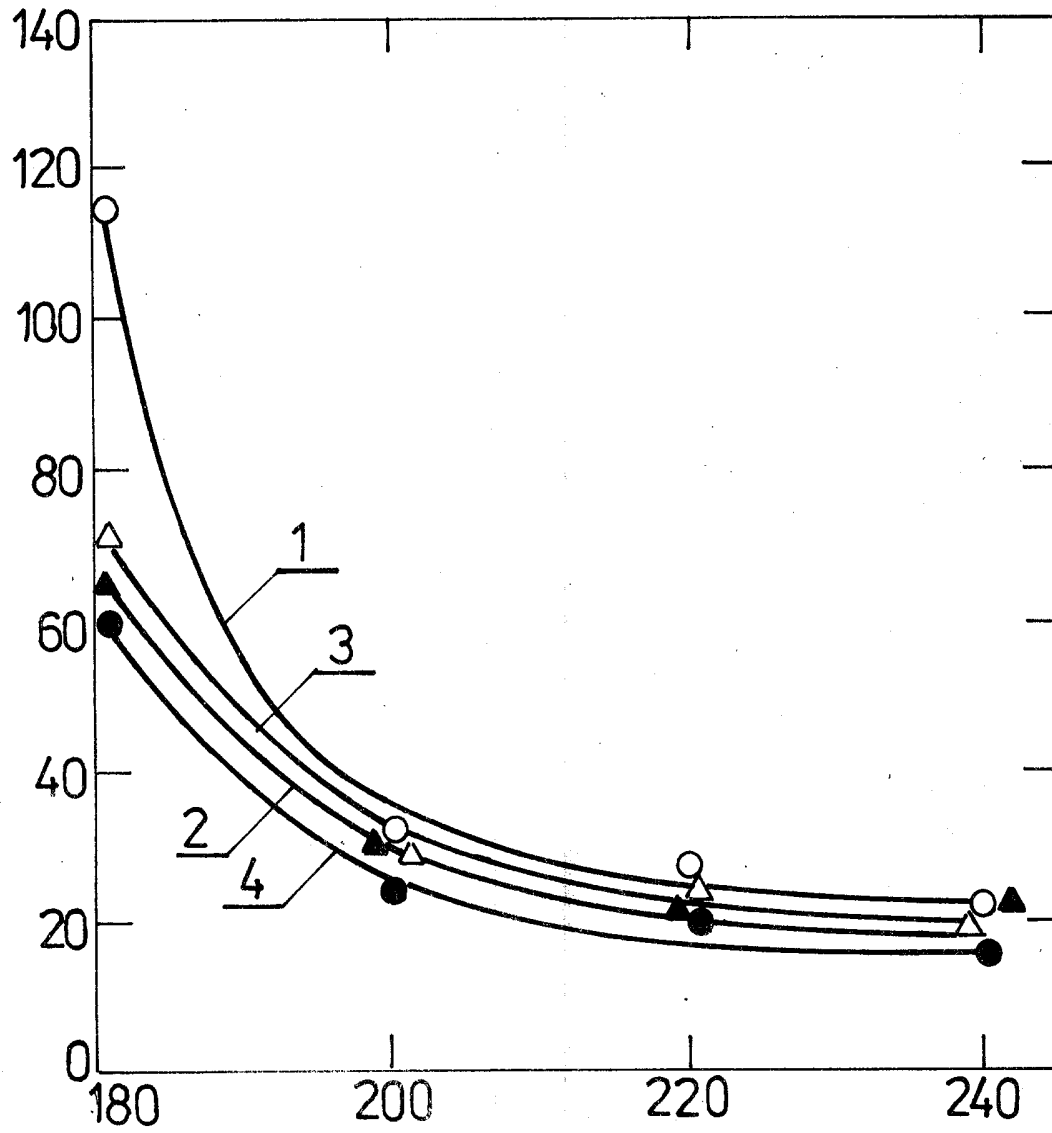
P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby dimetylésteru kyseliny tereftalovej, esterifikáciou metanolom pri zvýšenej teplote, za prítomnosti molybdénu alebo molybdén obsahujúcich zlúčenín, vyznačujúci sa tým, že sa esterifikuje produkt oxidácie p-xylénu po odstránení kyslíka alebo kyslík obsahujúceho plynu, pri teplote 170 až 260 °C, s výhodou 190 až 240 °C a tlaku 0,4 až 4,5 MPa, pričom množstvo molybdénu je 0,001 až 0,5 s výhodou 0,01 až 0,1 % hmot., počítané na oxidát.

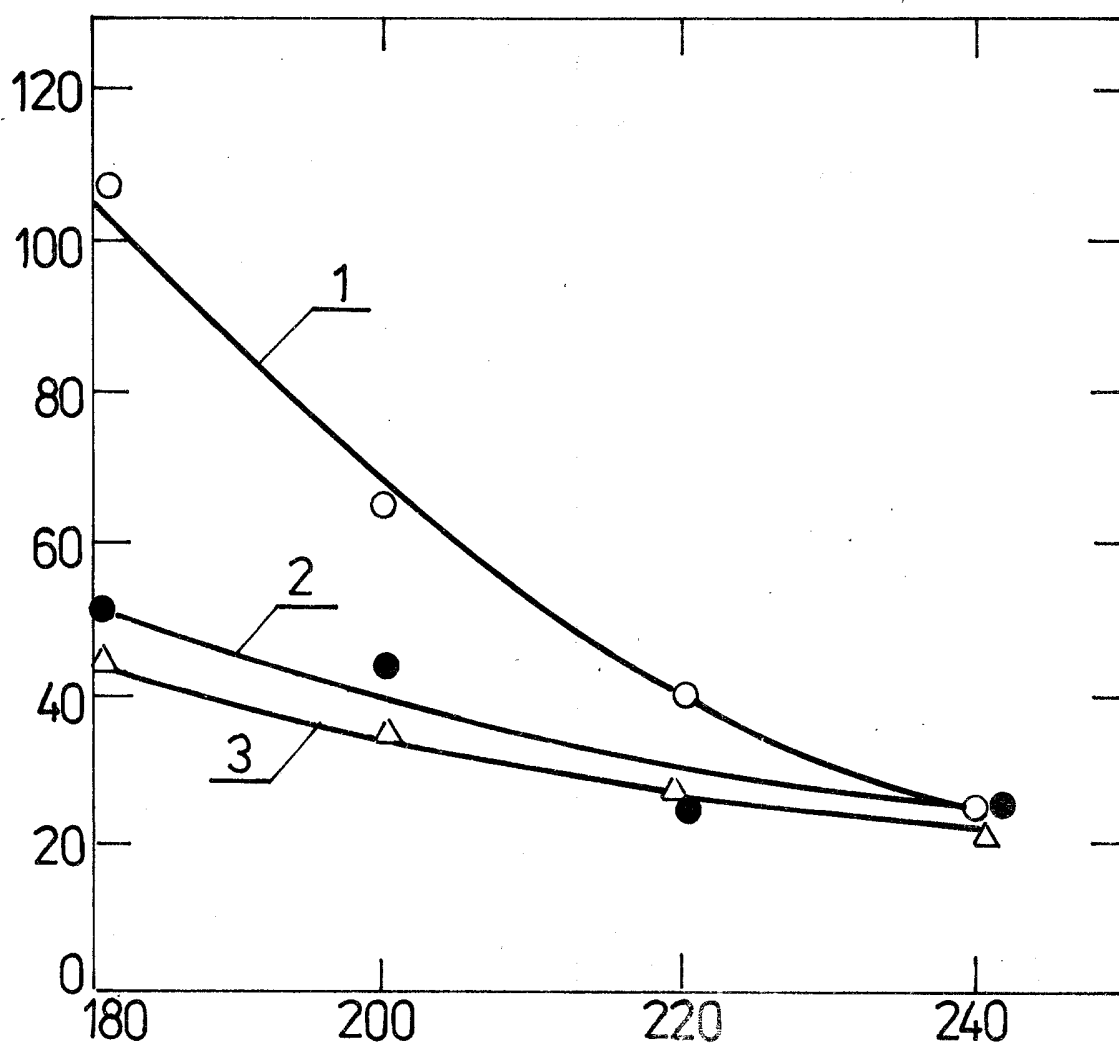
4 listy výkresov



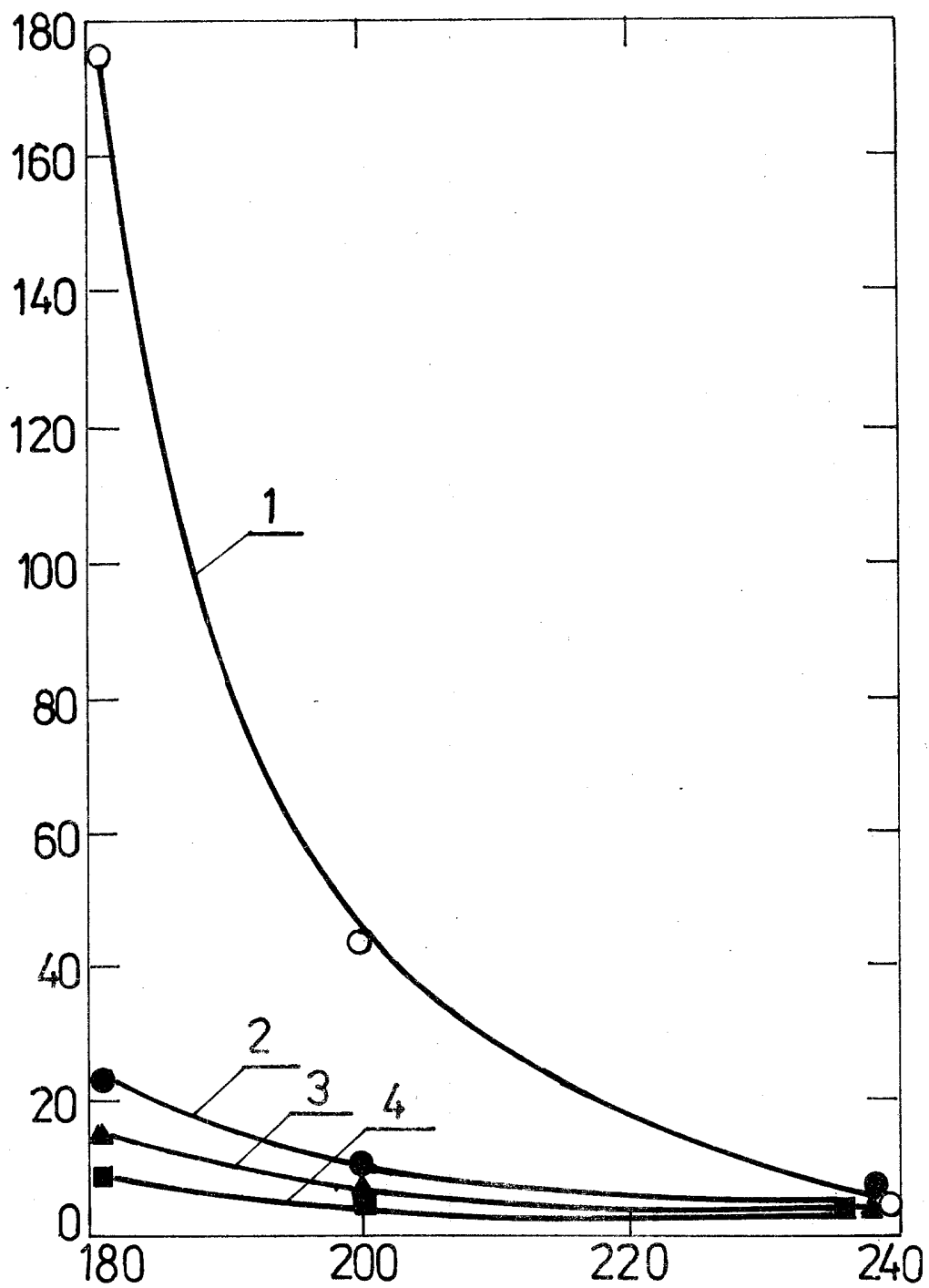
Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3



Obr. 4