

19



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

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

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



11

12 **PATENTSCHRIFT** A5

636 335

21 Gesuchsnummer: 7857/78

22 Anmeldungsdatum: 20.07.1978

30 Priorität(en):
20.07.1977 JP 52-86007
20.07.1977 JP 52-86008
23.08.1977 JP 52-100131
02.12.1977 JP 52-144673
24.05.1978 JP 53-61122

24 Patent erteilt: 31.05.1983

45 Patentschrift
veröffentlicht: 31.05.1983

73 Inhaber:
Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha,
Osaka-shi/Osaka (JP)

72 Erfinder:
Kazunori Yamataka, Nobeoka-shi (JP)
Yuuji Matsuoka, Nobeoka-shi (JP)
Toshiro Isoya, Nobeoka-shi (JP)

74 Vertreter:
Bovard AG, Bern 25

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

57 Adipinsäure wird der Halbveresterung mit Methanol unterworfen und hierdurch Monomethyladipat gebildet. Das Monomethyladipat wird in einer Methanol-lösung, die ein Alkalimetallsalz von Monomethyladipat enthält, der elektrolytischen Kondensation unterworfen und hierbei eine Elektrolytlösung gebildet, die Dimethylsebacat enthält. Die Elektrolytlösung wird einer Kombination von Wasserbehandlung und Anionenaustauschbehandlung oder einer Kombination von Kationenaustauschbehandlung und Anionenaustauschbehandlung unterzogen und dabei das Monomethyladipat und sein Alkalimetallsalz aus der Elektrolytlösung entfernt. Das Dimethylsebacat wird abgetrennt und zu Sebacinsäure hydrolysiert.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Sebacinsäure aus Adipinsäure, dadurch gekennzeichnet, dass man Adipinsäure der Halbveresterung mit Methanol unterwirft und hierdurch Monomethyladipat bildet, das Monomethyladipat in einer Methanollösung, die ein Alkalimetallsalz von Monomethyladipat enthält, elektrolytisch kondensiert und hierbei eine Elektrolytlösung bildet, die Dimethylsebacat enthält, aus dieser Elektrolytlösung das Methanol entfernt und anschließend diese Elektrolytlösung zwecks Entfernung des Alkalimetallsalzes von Monomethyladipat mit Wasser extrahiert und mit einem als Festbett angeordneten Anionenaustauscher behandelt, um das Monomethyladipat abzutrennen, wobei man die Extraktion mit Wasser und die Anionenaustauschbehandlung nacheinander oder gleichzeitig durchführt, und dass man das erhaltene Dimethylsebacat zur Bildung von Sebacinsäure hydrolysiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Halbveresterung der Adipinsäure in Gegenwart eines stark sauren Kationenaustauscherharzes durchführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die elektrolytische Kondensation des Monomethyladipats in einer Elektrolytlösung durchführt, die 0,15 bis 3,0 Gew.-% Wasser enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Extraktion mit Wasser unter Verwendung von 5 bis 50 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung nach Entfernung von Methanol, durchführt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Anionenaustauscher einer schwach oder mittelstark basisches Anionenaustauscherharz, vorzugsweise vom Typ des tertiären Amins, oder ein Anionenaustauscherharz vom Pyridiniumtyp verwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man in das mit dem Anionenaustauscherharz gefüllte Festbett eine Ausgangslösung einführt, die 5 Gew.-% oder weniger Methanol enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass man den Anionenaustauscher mit Methanol oder warmem Wasser regeneriert.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrolyse des Dimethylsebacats durchführt, indem man Sebacinsäure zusetzt und das durch die Hydrolyse gebildete Methanol während der Hydrolyse aus dem System entfernt.

9. Verfahren zur Herstellung von Sebacinsäure aus Adipinsäure, dadurch gekennzeichnet, dass man Adipinsäure der Halbveresterung mit Methanol unterwirft und hierdurch Monomethyladipat bildet, das Monomethyladipat in einer Methanollösung, die ein Alkalimetallsalz von Monomethyladipat enthält, elektrolytisch kondensiert und hierbei eine Elektrolytlösung bildet, die Dimethylsebacat enthält, durch Behandlung dieser Elektrolytlösung mit einem als Festbett angeordneten Kationenaustauscher die Alkalimetallionen aus der Elektrolytlösung abtrennt, die Elektrolytlösung mit einem als Festbett angeordneten Anionenaustauscher behandelt, um das Monomethyladipat aus der Elektrolytlösung abzutrennen, wobei man die Kationenaustauschbehandlung und die Anionenaustauschbehandlung nacheinander oder gleichzeitig durchführt und das Methanol zu einem beliebigen Zeitpunkt aus der Elektrolytlösung entfernt, und dass man das erhaltene Dimethylsebacat zur Bildung von Sebacinsäure hydrolysiert.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kationenaustauschbehandlung und die Anionenaustauschbehandlung in dieser Reihenfolge nach-

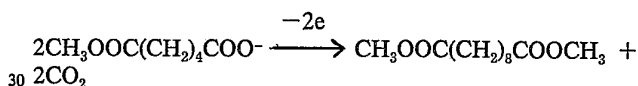
einander durchführt, wobei man als Kationenaustauscher ein schwach oder mittelstark saures Kationenaustauscherharz und als Anionenaustauscher ein schwach oder mittelstark basisches Anionenaustauscherharz oder ein Anionenaustauscherharz vom Pyridiniumtyp verwendet.

11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kationenaustauschbehandlung und die Anionenaustauschbehandlung gleichzeitig unter Verwendung eines amphoteren Ionenaustauscherharzes, das sowohl schwach oder mittelstark basische funktionelle Gruppen als auch schwach saure funktionelle Gruppen enthält, anstelle des Kationenaustauschers und des Anionenaustauschers durchführt.

15

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

Elektrochemische Kondensationsreaktionen von Carbonsäuren werden allgemein als Kolbe-Reaktion bezeichnet und beispielsweise von H. Kolbe in Ann. 69 (1849) 257 und A. C. Brown in Ann. 261 (1891) 107 beschrieben. Ein Beispiel der Kolbe-Reaktion ist die Herstellung von Dimethylsebacat aus Monomethyladipat. Hierbei kann die Reaktion an der Anode durch die folgende Gleichung dargestellt werden:



Zur grosstechnischen Herstellung von Sebacinsäure aus Adipinsäure müssen die folgenden drei Stufen durchgeführt werden:

1) In der ersten Stufe wird Monomethyladipat gebildet.

2) In der zweiten Stufe wird Dimethylsebacat aus Monomethyladipat durch elektrolytische Kondensation und Abtrennung und Reinigung von Dimethylsebacat aus der Elektrolytlösung, die Dimethylsebacat enthält, gebildet.

3) In der dritten Stufe wird Sebacinsäure gebildet.

Bei den üblichen Verfahren können die einzelnen Stufen beispielsweise wie folgt durchgeführt werden: Monomethyladipat wird durch Halbveresterung von Adipinsäure mit Methanol in Abwesenheit eines Katalysators oder in Gegenwart eines Säurekatalysators hergestellt (japanische Offenlegungsschrift 100024/74). Die elektrolytische Kondensation von Monomethyladipat erfolgt durch Auflösen von Monomethyladipat in einer Methanollösung und Elektrolyse der teilweise mit einem Alkali, z.B. Kaliumhydroxyd, neutralisierten Lösung unter Bildung einer Elektrolytlösung, z.B. einer Methanollösung, die Monomethyladipat und sein Alkalisalz, Dimethylsebacat und Spuren Mengen von Nebenprodukten wie Dimethyladipat, Methyl-n-valerat, Methyl- ω -hydroxyvalerat, Methylallylacetat u. dgl. enthält, und anschließende Abtrennung des als Elektrolyseprodukt in der Elektrolytlösung aus dem eingesetzten Monomethyladipat und seinem Alkalisalz gebildeten Dimethylsebacat durch Extraktion (US-PS 3 896 011). Sebacinsäure wird durch Hydrolyse des in dieser Weise abgetrennten und gereinigten Dimethylsebacats in Gegenwart eines Säurekatalysators erhalten (US-PS 3 896 011).

Bei der grosstechnischen Herstellung von Sebacinsäure nach dem üblichen Verfahren liegt der grösste Mangel in der zweiten Stufe vor, in der das Dimethylsebacat aus der das Dimethylsebacat enthaltenden Elektrolytlösung abgetrennt wird. Die Abtrennung des Dimethylsebacats aus der das Dimethylsebacat enthaltenden Elektrolytlösung kann nach Verfahren wie Destillation, Kristallisation, Extraktion

u.dgl. erfolgen. Die destillative Abtrennung hat jedoch den Nachteil, dass Dimethylsebacat und Monomethyladipat als azeotropes Gemisch anfallen, so dass es nicht zweckmässig ist, die Abtrennung durch Destillation vorzunehmen. Beim Kristallisationsverfahren muss bei tiefer Temperatur gearbeitet werden, so dass sich der Nachteil ergibt, dass eine Verunreinigung mit Monomethyladipat und seinem Alkalisalz während der Kristallisation des Dimethylsebacats unvermeidbar ist. Daher wird ein extraktives Trennverfahren angewandt, bei dem Wasser, Hexan, Heptan u.dgl. der Elektrolytlösung zugesetzt wird. Bei Verwendung von Wasser als Extraktionsmittel hat dieses Verfahren jedoch den Nachteil, dass eine grosse Wassermenge verwendet werden muss und die Trennung der Ölschicht und der Wasserschicht nach der Extraktion durch einen sehr geringen Unterschied im spezifischen Gewicht der beiden Schichten sehr schwierig ist. Die Verwendung eines organischen Lösungsmittels, z.B. n-Heptan, als Extraktionsmittel hat den Nachteil, dass zwangsläufig mehr als eine unbeachtliche Menge Monomethyladipat in die n-Heptanschicht übergeht. Nach dem neuesten Verfahren, das in der US-PS 3 896 011 beschrieben wird, wird die Abtrennung von hochreinem Dimethylsebacat erfolgreich unter Verwendung einer verhältnismässig geringen Menge eines Extraktionsmittels, nämlich unter Zusatz eines organischen Lösungsmittels, das das Dimethylsebacat löst, aber Wasser nicht löst, zusammen mit Wasser zur Elektrolytlösung und Trennung nach einer bestimmten Kontaktzeit durchgeführt. Aber selbst bei dem vorstehend genannten neuesten Verfahren sind die Probleme der üblichen Verfahren nicht grundsätzlich gelöst. Die erneute Einführung von Wasser und einem organischen Lösungsmittel in das System ist unvermeidlich, und mehr als eine mässige Menge eines Extraktionslösungsmittels ist erforderlich, um hochreines Dimethylsebacat abzutrennen. Dies sind die Nachteile des letztgenannten Verfahrens.

In dem Bemühen, die Nachteile der üblichen Verfahren auszuschalten, wurde nun gefunden, dass Monomethyladipat in der Elektrolytlösung durch Adsorption an einem Anionenaustauscher abgetrennt, ein Alkalisalz des Monomethyladipats durch Extraktion mit einer äusserst geringen Menge Wasser oder durch Adsorption an einem Kationenaustauscher als Alkalimetallionen abgetrennt und ferner das am Anionenaustauscher adsorbierte Monomethyladipat leicht mit Methanol oder Wasser, das im System vorhanden ist, regeneriert werden kann und die am Kationenaustauscher adsorbierten Alkalimetallionen leicht durch Monomethyladipat und/oder eine im System vorhandene, Monomethyladipat enthaltende Methanollösung regeneriert werden können. Demzufolge ist es möglich geworden, das Dimethylsebacat vom Monomethyladipat und seinem Alkalisalz leicht abzutrennen und hochreines Dimethylsebacat zu gewinnen, ohne dass ein organisches Lösungsmittel und Wasser erneut in das System eingeführt werden oder wobei in gewissen Fällen nur eine äusserst geringe Wassermenge in das System eingeführt wird.

Gegenstand der Erfindung sind demgemäss die in den Patentansprüchen 1 und 9 definierten Alternativverfahren durch welche die Nachteile der üblichen Verfahren ausgeschaltet und die grosstechnische Herstellung von Sebacinsäure aus Adipinsäure in vorteilhafter Weise durch eine bemerkenswert leichte Abtrennung des Dimethylsebacats in der zweiten Stufe ermöglicht werden.

Nach der Erfindung erfolgt die Herstellung von Sebacinsäure aus Adipinsäure, indem man Adipinsäure der Halbveresterung mit Methanol unter Bildung von Monomethyladipat unterwirft, das Monomethyladipat in einer Methanollösung, die ein Alkalimetallsalz von Monomethyl-

adipat enthält, elektrolytisch kondensiert, wobei eine Dimethylsebacat enthaltende Elektrolytlösung gebildet wird, aus dieser Elektrolytlösung durch Extraktion mit Wasser das Alkalimetallsalz von Monomethyladipat nach Entfernung des Methanols abtrennt und die Elektrolytlösung mit einem in ein Festbett gefüllten Anionenaustauscher behandelt und hierdurch das Monomethyladipat daraus abtrennt, wobei die Extraktion mit Wasser und die Behandlung mit dem Anionenaustauscher nacheinander oder gleichzeitig vorgenommen werden, oder als Alternative durch Behandlung der Elektrolytlösung mit einem als Festbett angeordneten Kationenaustauscher die Alkalimetallionen aus der Elektrolytlösung entfernt, die Elektrolytlösung mit einem als Festbett angeordneten Anionenaustauscher behandelt und hierdurch das Monomethyladipat daraus abtrennt, wobei man die Kationenaustauschbehandlung und die Anionenaustauschbehandlung nacheinander oder gleichzeitig durchführt und das Methanol aus der Elektrolytlösung zu einem beliebigen Zeitpunkt entfernt und das erhaltene Dimethylsebacat hydrolysiert und hierdurch in Sabacinsäure umwandelt.

Die Erfindung wird nachstehend unter Bezugnahme auf die Zeichnungen beispielsweise beschrieben.

Fig. 1 zeigt ein Fließschema eines für die Durchführung der ersten Stufe gemäss der Erfindung geeigneten Verfahrens.

Fig. 2 veranschaulicht graphisch die Beziehung zwischen Eisenionenkonzentration bzw. Cyclopentanonkonzentration in der Reaktionslösung und der Zeit in der in Beispiel 5 und Beispiel 6 beschriebenen ersten Stufe des Verfahrens gemäss der Erfindung.

Fig. 3 zeigt ein Fließschema eines für die Durchführung der zweiten Stufe gemäss der Erfindung geeigneten Verfahrens, wobei die Entfernung von Methanol aus der Elektrolytlösung, die Behandlung mit Wasser und die Behandlung mit einem Anionenaustauscher im Festbett in dieser Reihenfolge durchgeführt werden.

Fig. 4 zeigt ein Fließschema eines für die Durchführung der zweiten Stufe des Verfahrens gemäss der Erfindung geeigneten Verfahrens, bei dem eine Behandlung mit einem Kationenaustauscher im Festbett und eine anschliessende allmähliche Anionenaustauschbehandlung vorgenommen werden.

Fig. 5 zeigt ein für die Durchführung der zweiten Stufe gemäss der Erfindung geeignetes Verfahren, bei dem die Kationenaustauschbehandlung und die Anionenaustauschbehandlung gleichzeitig durchgeführt werden.

Die erste Stufe des Verfahrens gemäss der Erfindung, in der Monomethyladipat durch Halbveresterung von Adipinsäure gebildet wird, wird nachstehend ausführlich beschrieben.

Im allgemeinen genügt als Ausgangsmaterial eine Lösung, die Adipinsäure und Methanol enthält. Um die Bildung von Dimethyladipat zu unterdrücken und bevorzugt Monomethyladipat zu bilden, wird vorzugsweise als Ausgangsmaterial eine Lösung verwendet, die 1 Mol Adipinsäure, 0,2 bis 2 Mol Dimethyladipat, 0,5 bis 5 Mol Methanol und 1 bis 10 Mol Wasser enthält.

Die Reaktion kann unter Verwendung eines Säurekatalysators, beispielsweise einer Mineralsäure wie Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure oder einer organischen Sulfonsäure, z.B. p-Toluolsulfonsäure, durchgeführt werden. In diesem Fall unterliegen die Reaktionsbedingungen keiner besonderen Begrenzung, jedoch wird die Reaktion vorzugsweise unter einem Druck von 0,98 bar oder mehr und bei einer Temperatur von 50°C oder mehr durchgeführt. Die Reaktion kann auch in Abwesenheit eines Katalysators durchgeführt werden. In diesem Fall wird vorzugsweise bei

hohen Temperaturen unter Druck, z.B. unter einem Druck von 1,96 bis 14,7 bar, und einer Temperatur von 120° bis 200°C gearbeitet. Es ist auch möglich, die Reaktion unter Verwendung eines stark sauren Kationenaustauscherharzes als sauren Katalysator durchzuführen. In diesem Fall hat die Verwendung eines stark sauren Kationenaustauscherharzes gegenüber der Verwendung einer Mineralsäure oder einer organischen Sulfonsäure als Katalysator einen Nachteil hinsichtlich der katalytischen Aktivität, jedoch den Vorteil hinsichtlich der Korrosion des Reaktors usw. und der Abtrennung des Reaktionsprodukts vom Katalysator. Ferner kann die Verwendung eines Katalysators im Vergleich zum Arbeiten ohne Katalysator auf jeden Fall nachteilig, aber vom Standpunkt der Reaktionsbedingungen und der Bildung von Nebenprodukten vorteilhaft sein.

Wenn ohne Katalysator gearbeitet wird, muss die Reaktion bei hohen Temperaturen unter Druck während einer langen Zeit durchgeführt werden. Wenn ferner die Herstellung von Monomethyladipat unter diesen Bedingungen grosstechnisch während einer langen Zeit durchgeführt wird, nimmt die Bildung von Cyclopentanon als Nebenprodukt zu, wie die Kurve A in Fig. 2 zeigt. Ebenso steigt die Bildung von hochsiedenden Verbindungen als Nebenprodukte. Diese Nebenproduktbildung wird durch Spuren Mengen von Metallionen, insbesondere Eisenionen, die vom Reaktor selbst in die Reaktionslösung durch die Reaktion unter strengen Bedingungen, z.B. bei hohen Temperaturen unter Druck, freigegeben werden und als Katalysator unter Bildung von Cyclopentanon sowie hochsiedenden Verbindungen wirksam sind, verursacht. Bei der grosstechnischen Herstellung von Monomethyladipat ist es üblich, nicht umgesetzte Adipinsäure während der Reinigung des Monomethyladipats abzutrennen und in die Ausgangslösung zurückzuführen. In einem solchen Fall zeigt sich ferner, dass Metallionen nicht nur aus dem Reaktor, sondern auch aus einer Destillationsblase während der Reinigung des Monomethyladipats freigegeben werden. Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen ist eine Arbeitsweise, bei der das stark saure Kationenaustauscherharz als Katalysator bei der grosstechnischen Herstellung von Monomethyladipat verwendet wird, am vorteilhaftesten.

Beispiele geeigneter stark saurer Kationenaustauscherharze sind Polystyrolharz, z.B. Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisate, die Sulfonsäuregruppen enthalten und entweder eine Gelstruktur oder Porenstruktur aufweisen. Zur kontinuierlichen Durchführung der Veresterungsreaktion und zur wirksamen Ausnutzung der Aktivität des Kationenaustauscherharzes muss das Harz als Festbett eingesetzt werden. Wenn das stark saure Kationenaustauscherharz kontinuierlich während einer langen Zeit verwendet wird, findet ein allmählicher Abfall der katalytischen Aktivität des Harzes bei der Veresterung durch einen Anstieg der Menge der am Harz adsorbierten Metallionen statt. In einem solchen Fall kann das Kationenaustauscherharz nach einem üblichen, weitgehend angewendeten Verfahren, z.B. durch Regenerierung mit wässriger Salpetersäurelösung, regeneriert und wiederverwendet werden.

Was die Reaktionstemperatur in dem mit dem stark sauren Kationenaustauscherharz gefüllten Festbett anbelangt, so sind höhere Temperaturen vom Standpunkt der Reaktionsgeschwindigkeit wirksamer, jedoch ist unter Berücksichtigung der Wärmebeständigkeit des Harzes eine Temperatur von 120°C oder weniger, insbesondere von 90°C oder weniger, vorzuziehen. Da jedoch bei zu niedriger Reaktionstemperatur eine längere Reaktionszeit erforderlich ist, wird in der Praxis eine Temperatur von 60° bis 90°C bevorzugt.

Wenn andererseits die als Ausgangsmaterial verwendete Lösung durch das mit dem stark sauren Kationenaustauscher-

harz gefüllte Festbett geleitet wird, ist eine Abscheidung von Adipinsäure von der als Ausgangsmaterial verwendeten Lösung bei der Betriebstemperatur des Festbettes ungünstig. Die Abscheidung von Adipinsäure aus der Ausgangslösung kann verhindert werden, wenn die Mengen der Lösungsmittel wie Methanol, Wasser und Dimethyladipat über einer bestimmten Mindestmenge gehalten werden. Die Verwendung von Lösungsmitteln im grossen Überschuss ist jedoch unzweckmässig als Folge der notwendigen Entfernung der Lösungsmittel während der Abtrennung des Monomethyladipats aus der Reaktionslösung und seiner Reinigung. Um die Ausscheidung von Adipinsäure aus der Ausgangslösung ohne Verwendung eines grossen Überschusses des Lösungsmittels zu verhindern, muss daher ein Unterschuss der Lösungsmittel in der Ausgangslösung durch Kreislaufführung eines Teils des Ablaufs aus dem Festbett ergänzt werden. Die im Kreislauf geführte Menge des Ablaufs aus dem Festbett ist verschieden in Abhängigkeit von den Mengen der Adipinsäure und der Lösungsmittel in der Ausgangslösung sowie von der Temperatur des Festbetts und kann nicht begrenzt werden, jedoch ist sie ausreichend, um die Abscheidung von Adipinsäure aus der Ausgangslösung zu vermeiden. Ferner unterliegt die Durchflussmenge der Ausgangslösung durch das Festbett keiner besonderen Begrenzung, jedoch wird die Durchflussmenge vorzugsweise so gewählt, dass die Veresterungsreaktion im Festbett bis nahezu zum Gleichgewicht verlaufen kann.

Ein Beispiel des Verfahrens zur Herstellung von Monomethyladipat unter Verwendung eines stark sauren Kationenaustauscherharzes als Katalysator wird nachstehend unter Bezugnahme auf das in Fig. 1 dargestellte Fließschema beschrieben. In ein Auflösungsgefäss 1 werden Adipinsäure und Methanol durch einen Eintritt 7 eingeführt. Methanol und Wasser, die von der Destillationskolonne 4 über Kopf abgenommen werden, Dimethyladipat und Wasser, die von der Destillationskolonne 5 über Kopf abgenommen werden, Adipinsäure und Monomethyladipat, die vom Boden der Destillationskolonne 6 abgenommen werden, und ein von einer Abflussöffnung 8 abzogener Teil der Reaktionslösung werden im Kreislauf in das Auflösungsgefäss 1 zurückgeführt. Adipinsäure wird im Auflösungsgefäss 1 gelöst und am oberen Ende der Ionenaustauscherharzsäule 2 als Ausgangslösung aufgegebenen. In der Säule 2 des Ionenaustauscherharzes finden Adsorption von Spuren Mengen von Metallionen und ein Teil der Veresterungsreaktion statt. Vom Fuss der Ionenaustauscherkolonne 2 wird die Flüssigkeit, aus der die Metallionen entfernt worden sind, abgenommen und oben auf die Ionenaustauscherharzsäule 3 aufgegeben, in der die Veresterungsreaktion hauptsächlich stattfindet. Das Harz in der Ionenaustauschersäule 2 muss nach einem üblichen Regenerierungsverfahren, beispielsweise unter Verwendung einer wässrigen Salpetersäurelösung regeneriert werden, wenn die zulässige Konzentration der Metallionen in der Flüssigkeit, die aus der Ionenaustauscherkolonne 2 abgezogen wird, überschritten wird. Da die Adsorption von Metallionen und die Veresterungsreaktion getrennt unter Verwendung von zwei Ionenaustauscherharzsäulen durchgeführt werden, ist die Regelung der Ionenaustauschersäule sehr leicht. Vom Fuss der Ionenaustauschersäule 3 wird die Veresterungsreaktionslösung abgezogen und teilweise durch die Ablaufleitung 8 zum Auflösungsgefäss 1 zurückgeführt und teilweise zur Destillationskolonne 4 geführt. Die Konzentrationen an Cyclopentanon und Eisenion in der Veresterungsreaktionslösung im Lauf der Zeit kann sehr niedrig gehalten werden, wie die Kurven C und D in Fig. 2 zeigen. In der Destillationskolonne 4 werden Methanol und Wasser abdestilliert, und der flüssige Rückstand wird vom Boden der Kolonne 4 abgezogen und

auf die Destillationskolonne 5 aufgegeben. Das Methanol und das Wasser, die aus der Destillationskolonne 4 über Kopf übergehen, werden in das Auflösungsgefäß 1 zurückgeführt. In der Destillationskolonne 5 werden Dimethyladipat und Wasser abdestilliert. Der flüssige Rückstand wird vom Boden der Kolonne 5 abgezogen und auf die Destillationskolonne 6 aufgegeben. Das Dimethyladipat und das Wasser, die vom Kopf der Destillationskolonne 5 abgezogen werden, werden in zwei Schichten getrennt. Nach Entfernung eines Teils des Wassers durch Abzugsleitung 9 wird der Rückstand in das Auflösungsgefäß 1 zurückgeführt. Monomethyladipat wird vom Kopf der Destillationskolonne 6 erhalten, und der Adipinsäure und Monomethyladipat enthaltende flüssige Rückstand wird als Bodenprodukt von der Kolonne abgezogen und in das Auflösungsgefäß 1 zurückgeführt.

Die Herstellung von Dimethylsebacat durch elektrolytische Kondensation in der zweiten Stufe des Verfahrens gemäss der Erfindung aus dem in der ersten Stufe erhaltenen Monomethyladipat wird nachstehend ausführlich beschrieben.

Die bei der elektrolytischen Kondensation zu verwendende Elektrolytlösung enthält Monomethyladipat und sein neutralisiertes Salz, Dimethylsebacat und Methanol.

Bezüglich der Wasserkonzentration in der Elektrolytlösung ist die Beziehung zwischen Wasserkonzentration und Stromausbeute, Wasserkonzentration und Produktausbeute bekannt [z.B. aus «Journal of Applied, Chemistry», (U.S. S.R.) 38 (1956) S. 1776]. Um die Stromausbeute und Produktausbeute hoch zu halten, muss die Wasserkonzentration auf 5 Vol.-% oder weniger gesenkt werden. Ferner wird angenommen, dass die maximale Stromausbeute und Materialausbeute erzielt werden kann, indem die Wasserkonzentration so weit wie möglich gesenkt wird. Es wurde jedoch überraschenderweise gefunden, dass eine extreme Senkung der Wasserkonzentration die Stromausbeute nach einer Anzahl von Versuchen eher verringert. Wie Tabelle 3 in Beispiel 13 zeigt, sinkt die Stromausbeute erheblich, wenn die Wasserkonzentration in der Elektrolytlösung unter 0,15 Gew.-% sinkt. Andererseits wurde gefunden, dass bei einer Wasserkonzentration von mehr als 3,0 Gew.-% die Stromausbeute und die Produktausbeute ebenfalls sinken. Um die Stromausbeute und die Produktausbeute hoch zu halten, muss daher die Wasserkonzentration in der Elektrolytlösung im Bereich von 0,15 bis 3,0 Gew.-% gehalten werden.

Um die elektrische Leitfähigkeit der Elektrolytlösung zu steigern, können als neutralisierende Basen Hydroxyde, Carbonate, Bicarbonate, Methylate und Äthylate von Natrium, Kalium oder Lithium oder Amine verwendet werden. Da jedoch ein Amin an der Anode unter Beschleunigung des Verbrauchs der Anode oxydiert wird und die Verwendung einer Lithiumverbindung die Stromausbeute erniedrigt, werden vorzugsweise Hydroxyde, Carbonate, Bicarbonate oder Methylate von Natrium oder Kalium verwendet.

Der Neutralisationsgrad des Monomethyladipats (definiert als molare Menge für die Neutralisation des Monomethyladipats mit einer Base) beträgt vorzugsweise 10 bis 60 Mol.-%, insbesondere 20 bis 50 Mol.-%. Wenn der Neutralisationsgrad geringer ist als 10 Mol.-%, steigt die Spannung und oberhalb von 60 Mol.-% sinkt die Stromausbeute.

Die Konzentration von Dimethylsebacat in der Elektrolytlösung beträgt vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%. Wenn die Konzentration unter 5 Gew.-% liegt, ist die Stromausbeute niedrig, während bei einer Konzentration von mehr als 40 Gew.-% die Spannung steigt.

Beliebige Elektrolyse-Zellen, die gewöhnlich für organische elektrolytische Reaktionen verwendet werden und

eine Elektrolytlösung zwischen zwei Elektroden mit hoher Strömungsgeschwindigkeit zu führen vermögen, sind für die Zwecke der Erfindung geeignet. Beispielsweise kann eine Elektrolyse-Zelle, die eine Kathodenplatte und eine parallel dazu ausgerichtete Anodenplatte und eine zwischen den Elektroden angeordnete Polyäthylenplatte zur Festlegung des Abstandes zwischen den beiden Elektroden enthalten. Die Polyäthylenplatte hat in ihrem zentralen Teil eine Öffnungszone für den Durchgang der Elektrolytlösung. Die stromdurchflossene Fläche der Elektroden wird in Abhängigkeit von der Fläche der Öffnungszone und dem von der Dicke der Polyäthylenplatte abhängenden Elektrodenabstand bestimmt. Die Elektrolytlösung wird durch eine Zulauföffnung der Elektrolyse-Zelle eingeführt, zwischen den beiden Elektroden hindurchgeleitet, während die Reaktion hervorgebracht wird, und nach dem Verlassen der Zelle durch einen Austritt zu einem Elektrolytlösungsbehälter zurückgeführt.

Als Materialien für die Elektroden können Platin, Rhodium, Ruthenium, Iridium u. dgl. allein oder als Legierung für die Anode verwendet werden. Diese Metalle werden im allgemeinen in galvanisierter Form unter Verwendung von Titan, Tantal u. dgl. als Substrat verwendet. Als Kathoden werden solche mit niedriger Wasserstoffüberspannung bevorzugt, jedoch ist die Kathode nicht unbedingt darauf begrenzt. Platin, Eisen, nichtrostender Stahl, Titan u.dgl. können als Kathode verwendet werden.

Die Strömungsgeschwindigkeit der Elektrolytlösung in der Elektrolyse-Zelle beträgt vorzugsweise 1 bis 4 m/Sekunde, insbesondere 1 bis 3 m/Sekunde. Wenn die Strömungsgeschwindigkeit geringer ist als 1 m/Sekunde, sinkt die Stromausbeute, während bei Strömungsgeschwindigkeiten von mehr als 4 m/Sekunde der Druckverlust in der Elektrolyse-Zelle grösser wird.

Der Abstand zwischen den Elektroden beträgt vorzugsweise 0,5 bis 3 mm, insbesondere 0,5 bis 2 mm. Wenn der Abstand geringer ist als 0,5 mm, wird der Druckverlust in der Elektrolyse-Zelle grösser, während bei einem Abstand von mehr als 3 mm die Spannung steigt.

Die Stromdichte beträgt vorzugsweise 5 bis 40 A/dm², insbesondere 10 bis 30 A/dm². Wenn die Stromdichte geringer ist als 5 A/dm², sinkt die Stromausbeute.

Die Temperatur der Elektrolytlösung beträgt vorzugsweise 45 bis 65°C, insbesondere 50° bis 60°C. Wenn die Temperatur niedriger ist als 45°C, sinkt die Stromausbeute und steigt die Spannung. Über 65°C liegende Temperaturen sind durch den Siedepunkt der Elektrolytlösung begrenzt.

Die Abtrennung des Dimethylsebacats aus der das Dimethylsebacat enthaltenden Lösung, die bei der vorstehend beschriebenen elektrolytischen Kondensation in der zweiten Stufe des Verfahrens gemäss der Erfindung erhalten wird, und die Reinigung des Dimethylsebacats wird nachstehend ausführlich beschrieben.

Zur Gewinnung von Dimethylsebacat aus einer Methanol-Lösung der Elektrolytlösung, die Monomethyladipat und sein Metallsalz, Dimethylsebacat und Spurenmengen anderer Nebenprodukte enthält, die bei der elektrolytischen Kondensation gebildet werden, sind die folgenden Stufen notwendig: eine Stufe zur Entfernung des Methanols durch Destillation, eine Stufe zur Abtrennung des Alkalisalzes von Monomethyladipat oder Alkalimetallionen und eine Stufe zur Abtrennung von Monomethyladipat.

Die Abtrennung des Monomethyladipats von der Elektrolytlösung erfolgt durch Behandlung mit einem Anionenaustauscher.

Für die Anionenaustauschbehandlung können verschiedene Anionenaustauscher verwendet werden, jedoch wird in der Praxis ein Anionenaustauscherharz bevorzugt. Als Anio-

nen austauscherharze eignen sich stark basische Anionenaustauscherharze mit quaternären Ammoniumgruppen als Austauschgruppen, schwach oder mittelstark basische Anionenaustauscherharze mit primären bis tertiären Amingruppen als Austauschgruppen u. dgl. Wenn Methanol oder heisses Wasser als Regenerierungsmittel in der nachstehend erläuterten Weise verwendet werden, sind schwach oder mittelstark basische Anionenaustauscherharze technisch vorteilhaft, wobei hiervon unter Berücksichtigung des Regenerierungswirkungsgrades und der Wärmebeständigkeit der Harze Anionenaustauscherharze vom Typ der tertiären Amine besonders bevorzugt werden. Bei Verwendung von Methanol als Regenerierungsmittel können stark basische Anionenaustauscherharze mit Pyridiniumgruppen als Austauschgruppen neben schwach oder mittelstark basischen Anionenaustauscherharzen vorteilhaft technisch verwendet werden.

Bei Verwendung von schwach basischen, mittelstark basischen Anionenaustauscherharzen oder von Anionenaustauscherharzen mit Pyridiniumgruppen allein als Anionenaustauscherharz oder bei Verwendung eines solchen Anionenaustauscherharzes zusammen mit einem Kationenaustauscherharz als Mischbett in der nachstehend erläuterten Weise muss die vorhandene Methanolmenge möglichst niedrig gehalten werden, da die Anwesenheit von Methanol die Adsorption von Monomethyladipat am Anionenaustauscherharz verhindert. Im allgemeinen wird die Konzentration des Methanols in der dem Festbett des Ionenaustauscherharzes zugeführten Lösung und in der im Festbett verbleibenden Lösung vorzugsweise bei 5 Gew.-% oder weniger gehalten. Daher muss in diesem Fall das Methanol vor der Anionenaustauschbehandlung aus der Elektrolytlösung entfernt werden.

Als Regenerierungsmittel der Anionenaustauscherharze kann Wasser oder ein hydrophiles organisches Lösungsmittel, z.B. Methanol, Äthanol, Aceton und Tetrahydrofuran, verwendet werden. Als grosstechnisch geeignetes Regenerierungsmittel kommt Methanol oder erhitztes Wasser im Falle der Behandlung in Kombination mit der Wasserbehandlung und Methanol im Falle der Behandlung in Kombination mit der Kationenaustauschbehandlung in Frage. Besonders bevorzugt wird die Verwendung von Methanol, da das aus der Elektrolytlösung entfernte Methanol hier vorteilhaft verwendet werden kann. Für die Regenerierung werden höhere Temperaturen vom Standpunkt des Regenerierungswirkungsgrades bevorzugt, jedoch sind niedrigere Temperaturen vom Standpunkt der Siedepunkte der Regenerierungsmittel und der Wärmebeständigkeit der Harze vorzuziehen. Im allgemeinen wird vorzugsweise Methanol von Zimmertemperatur bis 60°C oder heisses Wasser von 80° bis 90°C als Regenerierungsmittel für schwach oder mittelstark basische Anionenaustauscherharze verwendet. Bei Verwendung von stark basischen Anionenaustauscherharzen mit quaternären Ammoniumgruppen als Austauschgruppen wird vorzugsweise Methanol von Zimmertemperatur bis 40°C als Regenerierungsmittel verwendet.

Als nächste Massnahme wird in der Stufe der Abtrennung des Alkalisalzes von Monomethyladipat oder von Alkalimetallionen die Wasserbehandlung oder Kationenaustauschbehandlung durchgeführt.

Die Wasserbehandlung kann vor oder nach der Anionenaustauschbehandlung oder gleichzeitig mit ihr unter Verwendung eines mit einem Anionenaustauscher gefüllten Festbetts als Extraktionskolonne durchgeführt werden. In jedem Fall wird der Effekt der Extraktion des Alkalisalzes des Monomethyladipats durch die Wasserschicht nicht verändert, jedoch wird die Anionenaustauschbehandlung nach der Wasserbehandlung vom Standpunkt der Adsorption des Monomethyladipats am Anionenaustauscher bevorzugt.

Ferner muss zur Trennung einer zugesetzten wässrigen Lösung in zwei Schichten während der Wasserbehandlung das Methanol vor der Wasserbehandlung entfernt werden. Daher werden die Entfernung von Methanol aus der Elektrolytlösung, die Wasserbehandlung und die Anionenaustauschbehandlung in der Praxis vorzugsweise nacheinander in dieser Reihenfolge durchgeführt. Die für die Extraktionsbehandlung mit Wasser verwendete Wassermenge genügt, wenn nach dem Vermischen der Öl- und Wasserschichten zwei Schichten getrennt werden können, jedoch werden im allgemeinen vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gewicht der Elektrolytlösung nach Entfernung des Methanols, verwendet.

Die Kationenaustauschbehandlung, bei der nur Alkalimetallionen durch Adsorption von einem Alkalisalz von Monomethyladipat abgetrennt werden, um das Monomethyladipat freizusetzen, wird vorzugsweise vor der Anionenaustauschbehandlung durchgeführt oder sollte wenigstens gleichzeitig mit der Anionenaustauschbehandlung durchgeführt werden. Verschiedene Kationenaustauscher können für die Kationenaustauschbehandlung verwendet werden, jedoch wird in der Praxis vorzugsweise ein Kationenaustauscherharz verwendet, wenn die Kationenaustauschbehandlung allein durchgeführt wird. Wenn die Kationenaustauschbehandlung gleichzeitig mit der Anionenaustauschbehandlung durchgeführt wird, kann vorteilhaft ein Mischbett aus einem Kationenaustauscherharz und einem Anionenaustauscherharz oder vorzugsweise ein amphoterer Ionenaustauscherharz mit Kationenaustauschgruppen und Anionenaustauschgruppen verwendet werden. Da die Anwesenheit von Methanol den Effekt der Kationenaustauschbehandlung kaum beeinflusst, kann die Entfernung des Methanols im Gegensatz zur vorstehend genannten Wasserbehandlung zu einem beliebigen Zeitpunkt während der Kationenaustauschbehandlung vorgenommen werden.

Die für die Kationenaustauschbehandlung verwendeten Kationenaustauscherharze unterliegen keiner besonderen Begrenzung, jedoch sind schwach saure oder mittelstark saure Kationenaustauscherharze im Hinblick auf den Regenerierungswirkungsgrad technisch vorteilhaft, wenn Monomethyladipat und/oder eine Lösung von Monomethyladipat in Methanol als Regenerierungsmittel verwendet werden. Hiervon werden unter Berücksichtigung des Austauschvermögens Kationenaustauscherharze vom Acrylsäuretyp oder Iminodiessigsäuretyp von den schwach sauren Kationenaustauscherharzen und Kationenaustauscherharze vom Phosphonsäuretyp von den mittelstark sauren Kationenaustauscherharzen bevorzugt.

Als Mittel zur Regenerierung der Kationenaustauscherharze eignen sich Monomethyladipat und/oder eine wässrige Lösung oder ein hydrophiles organisches Lösungsmittel wie Methanol, Äthanol, Aceton, Tetrahydrofuran o. dgl., das Monomethyladipat enthält. Hiervon werden Monomethyladipat und/oder eine Monomethyladipat enthaltende Methanollösung technisch bevorzugt. Wenn das Kationenaustauscherharz zusammen mit dem Anionenaustauscherharz in einem Mischbett verwendet wird, müssen als Regenerierungsmittel Monomethyladipat und Methanol in dieser Reihenfolge verwendet werden, da die Regenerierung des Kationenaustauscherharzes und die Regenerierung des Anionenaustauscherharzes gleichzeitig durchgeführt werden müssen. Selbst bei Verwendung von Methanol allein wird auch die Regenerierung des Kationenaustauscherharzes möglich, da Monomethyladipat durch Regenerierung des Anionenaustauscherharzes desorbiert wird, wobei eine Methanollösung von Monomethyladipat gebildet wird. Als Monomethyladipat kann das in die elektrolytische Reaktion eingesetzte Ausgangsmaterial verwendet werden. Als Monomethyladipat

enthaltende Methanollösung eignet sich der Ablauf aus der Regenerierung des Anionenaustauscherharzes, und als Methanol kann das von der Elektrolytlösung abgetrennte Methanol verwendet werden, so dass es nicht notwendig ist, ein neues Regenerierungsmittel in das System einzuführen. Die Regenerierung wird vom Standpunkt des Wirkungsgrades der Regenerierung vorzugsweise bei höheren Temperaturen durchgeführt, jedoch wird gewöhnlich unter Berücksichtigung der Siedetemperatur des Regenerierungsmittels und der Wärmebeständigkeit des Harzes bei einer Temperatur im Bereich von Zimmertemperatur bis 60°C gearbeitet.

Das amphotere Ionenaustauscherharz, das im Falle der gleichzeitigen Durchführung der Kationenaustauschbehandlung und der Anionenaustauschbehandlung verwendet wird, unterliegt keiner besonderen Begrenzung. Wenn jedoch Methanol als Regenerierungsmittel verwendet wird, wird vorzugsweise ein amphoter Ionenaustauscherharz, das schwach basische oder mittelstark basische funktionelle Gruppen und schwach saure funktionelle Gruppen enthält, vom Standpunkt des Wirkungsgrades der Regenerierung verwendet. Als schwach basische oder mittelstark basische funktionelle Gruppen kommen primäre bis tertiäre Amine in Frage, jedoch werden vom Standpunkt des Austauschvermögens vorzugsweise tertiäre Amine verwendet. Als schwach saure funktionelle Gruppen kommen funktionelle Acrylsäure- und Methacrylsäuregruppen in Frage, jedoch werden funktionelle Acrylsäuregruppen vom Standpunkt des Austauschvermögens bevorzugt. Daher wird ein amphoter Ionenaustauscherharz, das tertiäre Amingruppen und funktionelle Acrylsäuregruppen enthält, technisch besonders bevorzugt. Das Mengenverhältnis der schwach basischen oder mittelstark basischen funktionellen Gruppen zu den schwach sauren funktionellen Gruppen kann nach Belieben verändert werden. Das günstigste Mengenverhältnis wird in Abhängigkeit von der Menge des Monomethyladipats und der Menge der Alkalimetallionen, die zu adsorbieren und zu entfernen sind, gewählt.

Wenn Monomethyladipat und Alkalimetallionen am amphoteren Ionenaustauscherharz, das schwach basische oder mittelstark basische funktionelle Gruppen und schwach saure funktionelle Gruppen enthält, adsorbiert werden sollen, kann die Anwesenheit von Methanol die Absorption von Monomethyladipat durch die schwach basischen oder mittelstark basischen funktionellen Gruppen verhindern. Um Monomethyladipat und Alkalimetallionen gleichzeitig zu adsorbieren und abzutrennen, muss daher die vorhandene Methanolmenge so gering wie möglich gehalten werden. Im allgemeinen wird vorzugsweise die Methanolkonzentration in der Lösung, die auf das mit dem amphoteren Ionenaustauscherharz gefüllte Festbett aufgegeben wird, und in der verbleibenden Lösung im Festbett auf weniger als 5 Gew.-% eingestellt. Daher sollte in diesem Fall die Entfernung des Methanols aus der Elektrolytlösung vor der Zuführung zum Festbett vorgenommen werden.

Als Mittel zur Regenerierung des amphoteren Ionenaustauscherharzes eignen sich Wasser und hydrophile organische Lösungsmittel wie Methanol, Äthanol, Aceton, Tetrahydrofuran u. dgl. Hiervon wird Methanol in der grosstechnischen Praxis bevorzugt, da das aus der Elektrolytlösung entfernte Methanol verwendet werden kann. Vom Standpunkt des Wirkungsgrades der Regenerierung sind erhöhte Regenerierungstemperaturen vorzuziehen, jedoch wird die Regenerierung unter Berücksichtigung des Siedepunktes des Regenerierungsmittels und der Wärmebeständigkeit des Harzes im allgemeinen vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen Zimmertemperatur und 60°C durchgeführt.

Wenn die Entfernung von Methanol vor dem Ionenaus-

tausch von Anionen und Kationen durchgeführt und Methanol für die Regenerierung des Ionenaustauscherharzes verwendet wird, muss das im Ionenaustauscherharz verbliebene Regenerierungsmittel nach der Regenerierung des Ionenaustauscherharzes ausgetrieben werden. Als Mittel zum Austreiben des Methanols können Wasser oder organische Verbindungen, die keine Affinität zu Wasser aufweisen und am Harz nicht adsorbiert werden, z.B. Dimethyladipat und Dimethylsebacat, verwendet werden. Für die grosstechnische Herstellung wird unter Berücksichtigung der Nachbehandlungen eine Elektrolytlösung bevorzugt, aus der Methanol, Monomethyladipat und sein Metallsalz entfernt worden sind. Bei Durchführung der Anionenaustauschbehandlung in Kombination mit der Wasserbehandlung kann Wasser als Lösung zum Austreiben verwendet werden.

Das Verfahren zur Abtrennung von Dimethylsebacat aus der Dimethylsebacat enthaltenden Elektrolytlösung und zur Reinigung des Dimethylsebacats wird nachstehend unter Bezugnahme auf die Fließschemas beschrieben, in denen die Substitutionsstufe, bei der eine Regenerierungsmittellösung in einer Ionenaustauschersäule verbleibt, weggelassen ist.

Fig. 3 zeigt ein Fließschema, das die Wasserbehandlung und die Anionenaustauschbehandlung in einem Festbett als Beispiel veranschaulicht. Die Elektrolytlösung wird zwischen einem Elektrolytlösungsbehälter 11 und einer Elektrolyse-Zelle 12 im Kreislauf geführt. Ein Teil der Elektrolytlösung in der Elektrolyse-Zelle 12 wird abgezogen und zu einer Destillationskolonne 13 geführt. In der Destillationskolonne 13 wird Methanol entfernt, während die verbleibende Lösung vom Boden der Kolonne 13 einem Mischer 14 zugeführt wird. Wasser wird durch den Eintritt 15 zugeführt und mit der verbliebenen Lösung unter genügendem Rühren gemischt. Das Gemisch wird anschliessend einem Dekantiergefäß 16 zugeführt. Vom oberen Ende des Dekantiergefäßes 16 wird eine Ölschicht, die Dimethylsebacat und Monomethyladipat enthält, abgezogen und oben auf die Anionenaustauscherharzsäule 17 aufgegeben. In der Kolonne 17 wird Monomethyladipat am Harz adsorbiert und eine Lösung, die als hauptsächliche Komponente Dimethylsebacat enthält, vom Fuss der Kolonne 17 abgezogen. Durch weitere Destillation wird hochreines Dimethylsebacat erhalten. Das durch Destillation über Kopf der Destillationskolonne 13 übergehende Methanol gelangt zum Boden der Anionenaustauscherharzsäule 17, um das am Harz adsorbierte Monomethyladipat zurückzugewinnen, und wird dann im Kreislauf zum Elektrolytlösungsbehälter 11 für den Einsatz in die Elektrolyse-Reaktion zurückgeführt. Vom Boden des Dekantiergefäßes 16 wird eine wässrige Schicht, die ein Alkalimetallsalz von Monomethyladipat enthält, abgezogen. Die wässrige Schicht wird im Verdampfer 18 in Wasser und das Alkalisalz von Monomethyladipat getrennt. Das Wasser wird für die Extraktion wiederverwendet, und das Alkalisalz von Monomethyladipat wird in den Elektrolytlösungsbehälter 11 zurückgeführt, um in die Elektrolyse-Reaktion eingesetzt zu werden.

Fig. 4 zeigt ein Fließschema und veranschaulicht ein Ausführungsbeispiel der Kationenaustauschbehandlung an einem Festbett und die Anionenaustauschbehandlung an einem Festbett, wobei die Kationenaustauschbehandlung stufenweise vor der Anionenaustauschbehandlung vorgenommen wird. Die Elektrolytlösung wird zwischen einem Elektrolytlösungsbehälter 11 und einer Elektrolyse-Zelle 12 im Kreislauf geführt. Ein Teil der Elektrolytlösung in der Elektrolyse-Zelle 12 wird abgezogen und oben auf eine Kationenaustauscherharzsäule 23 aufgegeben. In der Kolonne 23 werden die Alkalimetallionen am Harz adsorbiert, und die Elektrolytlösung, aus der die Alkalimetallionen ent-

fernt worden sind, wird vom unteren Ende der Kolonne 23 abgezogen und auf eine Destillationskolonne 24 aufgegeben. In der Destillationskolonne 24 wird Methanol entfernt. Die verbleibende Lösung wird vom unteren Ende der Kolonne 24 abgezogen und oben auf eine Anionenaustauscherharzsäule 25 aufgegeben. In der Kolonne 25 wird Monomethyladipat am Harz adsorbiert, und eine Lösung, die als hauptsächliche Komponente Dimethylsebacat enthält, wird vom Fuss der Kolonne 25 abgezogen. Durch weitere Destillation wird hochreines Dimethylsebacat erhalten. Das am Kopf der Destillationskolonne 24 übergehende Methanol wird am Fuss der Anionenaustauscherharzsäule 25 aufgegeben, um das in der Kolonne am Harz adsorbierte Monomethyladipat zurückzugewinnen, und vom oberen Ende der Kolonne 25 abgezogen. Dem Fuss der Kationenaustauscherharzsäule 23 werden ausser dem Monomethyladipat, dessen Menge der in der Elektrolyse-Reaktion verbrauchten Menge entspricht, durch einen Eintritt 26 zugeführt. Ausserdem wird die vom Kopf der Anionenaustauscherharzsäule 25 abgezogene Methanollösung, die Monomethyladipat enthält, zugeführt, worauf die am Harz adsorbierten Alkalimetallionen in der Lösung zurückgewonnen werden. Eine Methanollösung, die Monomethyladipat und sein Alkalimetallsalz enthält, wird vom Kopf der Kolonne 23 abgezogen und in den Elektrolytlösungsbehälter 11 als Einsatz für die Elektrolyse-Reaktion zurückgeführt.

Fig. 5 zeigt ein Fliessschema, das als Beispiel eine Ausführungsform der Kationenaustauschbehandlung an einem Festbett und die Anionenaustauschbehandlung an einem Festbett bei gleichzeitiger Durchführung beider Behandlungen veranschaulicht. Die Elektrolytlösung wird zwischen einem Elektrolytlösungsbehälter 11 und einer Elektrolysezelle 12 im Kreislauf geführt. Ein Teil der Elektrolytlösung in der Elektrolyse-Zelle 12 wird abgezogen und auf eine Destillationskolonne 33 aufgegeben. In der Destillationskolonne 33 wird Methanol entfernt. Die verbleibende Lösung wird vom Fuss der Kolonne 33 abgezogen und oben auf eine Ionenaustauscherharzsäule 34 aufgegeben. In der Ionenaustauscherharzsäule 34 werden Monomethyladipat und Alkalimetallionen am amphoteren Ionenaustauscherharz adsorbiert. Eine Lösung, die als hauptsächliche Komponente Dimethylsebacat enthält, wird vom Fuss der Kolonne 34 abgezogen. Durch weitere Destillation wird hochreines Dimethylsebacat erhalten. Das am Kopf der Destillationskolonne 33 übergehende Methanol wird zum Fuss der Ionenaustauscherharzsäule 34 geführt, in der Monomethyladipat und Alkalimetallionen, die am Harz adsorbiert sind, im Methanol zurückgewonnen werden. Die das Monomethyladipat und sein Alkalisalz enthaltende Methanollösung wird vom oberen Ende der Kolonne 34 abgezogen und in den Elektrolytlösungsbehälter 11 als Einsatz für die Elektrolyse-Reaktion zurückgeführt.

Da, wie die späteren Ausführungsbeispiele zeigen, das Ionenaustauscherharz nach der Regenerierung wieder adsorptionsfähig ist, können die Ionenaustauscherkolonnen natürlich kontinuierlich gefahren werden.

Wie bereits erwähnt, ermöglicht die Erfindung die Abtrennung von Dimethylsebacat aus der Elektrolytlösung ohne gleichzeitige Abtrennung von Monomethyladipat und seinem Alkalisalz durch Kombination der Wasserbehandlung und der Anionenaustauschbehandlung oder durch Kombination der Kationenaustauschbehandlung und der Anionenaustauschbehandlung bei der Abtrennung von Dimethylsebacat aus der das Dimethylsebacat enthaltenden Elektrolytlösung. Ferner können Nebenprodukte wie Dimethyladipat, Methyl-n-valerat, Methyl- ω -hydroxyvalerat, Methylallylacetat u. dgl., die in Begleitung des Dimethylsebacats abgetrennt werden, beispielsweise durch Destillation

abgetrennt werden. Im Gegensatz zu üblichen Extraktionsverfahren, bei denen eine erhebliche Wassermenge und ein nicht im System vorhandenes organisches Lösungsmittel verwendet werden, um hochreines Dimethylsebacat zu gewinnen, ermöglicht das Verfahren gemäss der Erfindung die Herstellung von extrem hochreinem Dimethylsebacat, ohne dass ein organisches Lösungsmittel und Wasser in das System eingeführt werden oder, in gewissen Fällen, indem nur eine sehr geringe Wassermenge in das System eingeführt wird, um ein Alkalisalz von Monomethyladipat zu extrahieren.

Die Hydrolyse des in der zweiten Stufe abgetrennten und gereinigten Dimethylsebacats zur Bildung von Sebacinsäure in der dritten Stufe des Verfahrens gemäss der Erfindung wird nachstehend ausführlich beschrieben.

Als Ausführungsform der Hydrolysenreaktion ist die kontinuierliche Reaktion nachteilig. Die chargenweise Durchführung der Reaktion hat den wirtschaftlichen Vorteil, dass die Reaktion ohne Vermischung nicht umgesetzter Materialien wie Monomethylsebacat bis zur Vollendung geführt und die Qualität der Sebacinsäure gesteigert wird.

Die Hydrolysenreaktion kann unter Verwendung einer Mineralsäure wie Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure oder einer organischen Sulfonsäure wie p-Toluolsulfonsäure als Katalysator durchgeführt werden. Vom Standpunkt der Korrosion der Werkstoffe des Reaktors u. dgl. und der Reaktionsgeschwindigkeit wird vorzugsweise Salpetersäure als Katalysator verwendet. In diesem Fall kann, wenn Dimethylsebacat einer wässrigen Säurekatalysatorlösung mit einer Konzentration von 10 bis 30 Gew.-% in einer Menge, die geringer ist als die Menge, die der Löslichkeit der Sebacinsäure in der wässrigen Säurekatalysatorlösung bei der Hydrolysentemperatur entspricht, zugesetzt und die Hydrolyse unter Entfernung von Methanol durchgeführt wird, die Hydrolyse in sehr kurzer Zeit vollendet werden. Es ist ferner möglich, die Hydrolysenreaktion durchzuführen, indem zunächst Wasser und anschliessend eine wässrige Salpetersäurelösung verwendet wird. In diesem Fall kann die Hydrolyse unter Verwendung von Wasser, das in der 4fachen Gewichtsmenge des Dimethylsebacats oder in einer grösseren Menge zugesetzt wird, 2 bis 5 Stunden lang bei einer Temperatur von 220° bis 280°C unter einem Druck von 34,3 bis 49 bar und die Hydrolyse unter Verwendung der wässrigen Salpetersäurelösung bei einer Salpetersäurekonzentration von 12 bis 25 Gew.-% 0,5 bis 1,5 Stunden lang bei einer Temperatur von 80° bis 100°C durchgeführt werden. Um die Geschwindigkeit der Hydrolysenreaktion zu steigern, kann ferner die Hydrolysenreaktion unter Zusatz von Sebacinsäure, die als Reaktionsprodukt gebildet worden ist, zum System zur Entfernung des durch die Reaktion gebildeten Methanols aus dem System durchgeführt werden. Dieses Verfahren hat gegenüber dem mit Salpetersäure als Katalysator durchgeführten Verfahren den Nachteil, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht sehr hoch ist, jedoch weist das Verfahren zahlreiche Vorteile auf: Die Reaktion kann bei verhältnismässig niedriger Temperatur durchgeführt und in einer Stufe vollendet werden, während die Reaktionsgeschwindigkeit über einer gewissen Höhe gehalten wird. Die Abtrennung des Katalysators von der gebildeten Sebacinsäure ist leicht, und das Methanol wird nicht verändert. Bei Verwendung von Salpetersäure als Katalysator reagiert das in der Reaktionslösung gebildete Methanol mit Salpetersäure unter Bildung von Methylnitrat. Dies kann nicht vollständig verhindert werden, auch wenn das Methanol während der Reaktion aus dem System entfernt wird. Wenn die erste Hälfte der Reaktion ohne Katalysator durchgeführt wird, ist ferner die gebildete Sebacinsäure leicht oder stark verfärbt. Wenn diese Reaktion

bei hohen Temperaturen und hohen Drücken durchgeführt wird, verstärkt sich die Verfärbung des Reaktionsprodukts erheblich. Unter Berücksichtigung der vorstehend genannten Faktoren wird das Verfahren, bei dem Sebacinsäure dem Reaktionssystem zugesetzt und das hierdurch gebildete Methanol aus dem Reaktionssystem während der Hydrolyse entfernt wird, für die grosstechnische Herstellung von Sebacinsäure durch Hydrolyse von Dimethylsebacat besonders bevorzugt.

Die Wirkung der Zugabe von Sebacinsäure zur Beschleunigung der Hydrolysenreaktion ist in der ersten Hälfte der Reaktion, in der zwei Schichten, d.h. eine Dimethylsebacatschicht und eine Wasserschicht vorliegen, erheblich. Wie später in Tabelle 3 ersichtlich, wird mit steigender Menge der zugesetzten Sebacinsäure die Zeit, bis zu der die Reaktionslösung gleichmässig wird, kürzer und die Reaktion beschleunigt. Da jedoch durch Zugabe von Sebacinsäure im Überschuss der volumetrische Wirkungsgrad des Reaktors verschlechtert wird, wird die Sebacinsäure bei der gross-technischen Herstellung vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Dimethylsebacats, zugesetzt.

Zur Beschleunigung der Hydrolysenreaktion in anderer Weise als durch Zusatz von Sebacinsäure zum System wird die Reaktion vorzugsweise durchgeführt, während das durch die Hydrolyse gebildete Methanol kontinuierlich durch Abdampfen aus dem System entfernt und gleichzeitig das zusammen mit dem Methanol entfernte Wasser kontinuierlich ergänzt wird. Ferner ermöglicht diese Arbeitsweise die Führung der Reaktion bis zur Vollendung. Die Entfernung von Methanol kann unmittelbar nach der Reaktion erfolgen, jedoch ist die Wirkung in der zweiten Hälfte der Reaktion, in der die Reaktionslösung im gleichmässigen Zustand und nicht wie in der ersten Hälfte der Reaktion in zwei Schichten, nämlich als Dimethylsebacatschicht und als Wasserschicht, d.h. als ungleichmässige Lösung vorhanden ist, stärker. Wenn ausserdem das Methanol in der ersten Hälfte der Reaktion entfernt wird, wird ausserdem eine erhebliche Menge Dimethylsebacat zusammen mit dem Methanol abdestilliert, so dass es erforderlich ist, das abdestillierte Dimethylsebacat abzutrennen und zurückzugewinnen. Unter Berücksichtigung dieser Faktoren wird das Methanol vorzugsweise in der zweiten Hälfte der Reaktion entfernt. Durch Abdampfen von Methanol aus dem System wird gleichzeitig Wasser entfernt. Die Entfernung viel grösserer Mengen an Methanol und Wasser durch Abdampfen ist zwar vom Standpunkt der Reaktionsgeschwindigkeit vorteilhaft, jedoch wird durch die Entfernung zu grosser Mengen Methanol und Wasser der Aufwand an Wärmeenergie grösser. Daher werden im allgemeinen vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-Teile Methanol und Wasser pro Gew.-Teil des eingesetzten Dimethylsebacats entfernt. Eine höhere Wasserkonzentration in der Reaktionslösung ist vorteilhaft vom Standpunkt der Reaktionsgeschwindigkeit, jedoch ist eine niedrigere Konzentration vom Standpunkt des volumetrischen Wirkungsgrades des Reaktors vorzuziehen. Im allgemeinen wird die Wasserkonzentration während der Hydrolysenreaktion vorzugsweise im Bereich von 10 bis 75 Gew.-% gehalten.

Höhere Reaktionstemperaturen sind vom Standpunkt der Reaktionsgeschwindigkeit vorteilhaft, jedoch erfordern höhere Reaktionstemperaturen höhere Reaktionsdrücke und verursachen ferner Verfärbung des Reaktionsprodukts. Insbesondere wird durch eine Reaktionstemperatur oberhalb von 220°C eine erhebliche Verfärbung des Reaktionsprodukts verursacht. In der ersten Hälfte der Reaktion, in der die Reaktionslösung ungleichmässig ist, ist der Einfluss der Reaktionstemperatur sehr gross, wie die Werte in der später

folgenden Tabelle 5 zeigen, und die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei Temperaturen unterhalb von 180°C sehr niedrig. In der zweiten Hälfte der Reaktion, in der die Reaktionslösung gleichmässig ist, ist der Einfluss der Reaktionstemperatur gering, wobei oberhalb von 150°C fast kein Unterschied vorhanden ist. Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen wird die Reaktion vorzugsweise in der ersten Hälfte der Reaktion, während der die Reaktionslösung ungleichmässig ist, bei einer Temperatur von 180° bis 220°C und in der zweiten Hälfte der Reaktion, in der die Reaktionslösung gleichmässig ist, bei einer Temperatur von 150° bis 220°C durchgeführt.

Eine konkrete Ausführungsform eines Verfahrens zur Hydrolyse von Dimethylsebacat unter Zusatz von Sebacinsäure zum Reaktionssystem und Entfernung von Methanol, das während der Reaktion gebildet wird, aus dem System wird nachstehend als Beispiel beschrieben.

In einen chargenweise betriebenen Reaktor werden Dimethylsebacat, Sebacinsäure und Wasser gegeben, worauf mit der Hydrolyse begonnen wird. Der Reaktor wird erhitzt, bis die Reaktionslösung gleichmässig wird. Sobald die Reaktionslösung gleichmässig wird, werden Methanol und Wasser kontinuierlich durch Abdampfen aus dem Reaktor entfernt, während gleichzeitig das Wasser, das zusammen mit dem Methanol entfernt wird, kontinuierlich ergänzt wird, um die Reaktion zur Vollendung zu führen. Die aus dem Reaktor abgezogene wässrige Lösung, die das Methanol enthält, wird in eine Destillationskolonne aufgegeben, aus der über Kopf Methanol übergeht und gewonnen wird, während vom Fuss der Kolonne Wasser abgezogen und kontinuierlich dem Reaktor zugeführt wird. Nach der Reaktion wird Aktivkohle in den Reaktor gegeben, um die Reaktionslösung zu entfärben, worauf die wässrige Lösung, die Aktivkohle und Sebacinsäure enthält, aus dem Reaktor entnommen und auf ein Filter gegeben wird. Nach dem Abfiltrieren der Aktivkohle wird die die Sebacinsäure enthaltende wässrige Lösung einem Verdampfer zugeführt, in dem das Wasser abgedampft und zurückgewonnen und in dieser Weise Sebacinsäure gewonnen wird.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert. In diesen Beispielen beziehen sich alle Mengenangaben in Prozent, ppm und Teilen auf das Gewicht, falls nicht anders angegeben.

Beispiel 1

Als Ausgangsmaterial wurde eine Lösung hergestellt, die 34,7% Adipinsäure, 37,3% Dimethyladipat, 15,2% Methanol und 12,8% Wasser enthält. Ein stark saures Kationenaustauscherharz («Diaion» PK208, Hersteller Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), das zum H-Typ regeneriert war (100 ml, bezogen auf Wasser), wurde mit Wasser substituiert und in eine mit Mantel versehene Kolonne von 15 mm Innendurchmesser und 1000 mm Länge gefüllt. Wasser von 80°C wurde durch den Mantel geleitet. Durch die Kolonne wurde 1 kg der auf 80°C vorerhitzten Ausgangslösung mit einer Raumströmungsgeschwindigkeit von 3 l/h von oben nach unten durch die Kolonne geleitet. Ein erster Ablauf von 400 g wurde als erster Strom abgenommen. Eine Probe wurde vom Rest des Ablaufs als Reaktionslösung genommen. Die Analyse durch Gaschromatographie ergab, dass die Reaktionslösung 32,0% Monomethyladipat und 35,1% Dimethyladipat enthielt. Die Abtrennung des Monomethyladipats von der Reaktionslösung und seine Reinigung wurden durch Destillation vorgenommen.

Eine Elektrolytlösung für die elektrolytische Kondensation wurde durch Auflösen von Monomethyladipat, das durch Halbveresterung von Adipinsäure erhalten worden

war, Kaliumhydroxyd und Dimethylsebacat in Methanol in solchen Mengen hergestellt, dass die Lösung 4% Monomethyladipat, 4,6% Kaliumsalz von Monomethyladipat, 20% Dimethylsebacat und 0,5% Wasser in Methanol enthielt. 2 kg der Elektrolytlösung wurden in einen Elektrolytlösungsbehälter gegeben und in eine Elektrolyse-Zelle eingeführt. In der Elektrolyse-Zelle wurde zwischen Kathode und Anode, die eine Stromdurchgangsfläche von $1,5 \text{ cm} \times 100 \text{ cm}$ hatten, eine 1 mm dicke Polyäthylenplatte, die eine Öffnungszone einer solchen Grösse aufwies, dass die Stromdurchgangsfläche $1,5 \text{ cm} \times 100 \text{ cm}$ betrug, so angeordnet, dass der Abstand zu jeder Elektrode 1 mm betrug. Die Kathode bestand aus einer Titanplatte von 2 mm Dicke und die Anode aus einer Titanplatte von 2 mm Dicke, die mit einer $2 \mu\text{m}$ dicken Platinschicht plattiert war. Die Elektrolyse-Zelle war mit einem Eintritt und einem Austritt für die Elektrolytlösung versehen. Die Elektrolyse wurde bei einer Strömungsgeschwindigkeit der Elektrolytlösung zwischen den beiden Elektroden von 2 m/Sekunde, einer Stromdichte von 10 A/dm^2 und bei einer Temperatur der Elektrolytlösung von 55°C unter kontinuierlicher Ergänzung des im Verlauf der Elektrolyse verbrauchten Monomethyladipats 3 Stunden lang durchgeführt. Die Zellenspannung betrug 7,8 V. Nach der Elektrolyse wurde durch Gaschromatographie festgestellt, dass Dimethylsebacat als Produkt gebildet worden war. Die Stromausbeute betrug 67,8% und die Produktausbeute 80,9%.

Die durch die elektrolytische Kondensation erhaltene Elektrolytlösung bestand aus einer Methanollösung, die 4% Monomethyladipat, 4,6% Kaliumsalz von Monomethyladipat, 24% Dimethylsebacat und als Nebenprodukte Dimethyladipat, Methyl-n-valerat, Methyl- ω -hydroxyvalerat, Methylallylacetat u. dgl. in Spuren Mengen enthielt. Das Methanol wurde aus der Elektrolytlösung durch Destillation so entfernt, dass die Methanolkonzentration auf 2,5% gesenkt wurde.

Zu 250 g der Elektrolytlösung, aus der Methanol entfernt worden war, wurden 25 g Wasser gegeben. Das Gemisch wurde bei Zimmertemperatur gerührt. Anschliessend trennte sich die Lösung in zwei Schichten. Die obere Ölschicht enthielt Dimethylsebacat und Monomethyladipat, während die untere Schicht eine wässrige Schicht war, die das Kaliumsalz von Monomethyladipat enthielt. Die Methanolkonzentration der Ölschicht betrug 1,5%.

Anschliessend wurden 100 ml (bezogen auf Wasser) eines schwach basischen Anionenaustauscherharzes vom Typ des tertiären Amins («Diaion» WA-30, Hersteller Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), das zum OH-Typ regeneriert worden war, mit der Elektrolytlösung substituiert, aus der Methanol, Monomethyladipat und dessen Kaliumsalz entfernt worden waren, und in eine ummantelte Kolonne mit einem Innendurchmesser von 15 mm und einer Länge von 1000 mm gefüllt war. 200 g der Ölschicht aus der Methanol und das Kaliumsalz von Monomethyladipat entfernt worden waren, wurden von oben nach unten durch die Anionenaustauschersäule mit einer Raumströmungsgeschwindigkeit von $1,0 \text{ l/h}$ bei Zimmertemperatur geleitet. Die Menge des Ablaufs, in dem die Konzentration von Monomethyladipat 0,05% oder weniger betrug (diese Konzentration wird definiert als Konzentration von Monomethyladipat beim Durchbruchpunkt), betrug 165 g und die Durchbruchkapazität $0,71 \text{ Milliäquivalent/cm}^3$ Harz. Die Durchbruchkapazität des Monomethyladipats wurde nach der folgenden Gleichung ermittelt:

$$\text{Durchbruchkapazität} = \frac{W_A - W_B) C_A}{M_A V_A (100 - C_A)} \times 1000$$

Hierin sind W_A die Ablaufmenge bis zum Durchbruchpunkt (g), W_B die Lösungsmenge, die das Harz substituiert (g), C_A die Konzentration von Monomethyladipat in der auf die Anionenaustauschersäule aufgegebenen Ausgangslösung (%), M_A das Molekulargewicht von Monomethyladipat und V_A das Harzvolumen (bezogen auf Wasser) (ml). (Die Durchbruchkapazität wurde auch bei anderen Anionenaustauschbehandlungen in der vorstehend beschriebenen Weise ermittelt.)

Durch den Mantel der Anionenaustauscherkolonne wurde kontinuierlich warmes Wasser von 60°C geleitet. Durch die Anionenaustauscherharzsäule wurden 250 ml Methanol, das auf 60°C vorerhitzt war, von unten nach oben in einer Durchflussmenge von $1,5 \text{ l/h}$ geleitet, um die in der Anionenaustauscherharzsäule verbliebene Lösung auszutreiben und das am Harz adsorbierte Monomethyladipat zu desorbieren. Die gewonnene Menge Monomethyladipat im Ablauf betrug 17 g entsprechend einer Ausbeute von 81%. Die Ausbeute in % wurde nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$\text{Ausbeute in \%} = \frac{W_C - W_D}{W_E} \times 100$$

Hierin stehen W_C für die im Ablauf gewonnene Menge des Monomethyladipats (in g), W_D für die Menge des Monomethyladipats in der in der Anionenaustauschersäule verbleibenden Lösung (in g) und W_E die am Harz adsorbierte Menge des Monomethyladipats (in g). (Die nachstehend für andere Anionenaustauschbehandlungen genannten Ausbeuten in % wurden in der gleichen Weise, wie vorstehend beschrieben, ermittelt.)

Dann wurde die Anionenaustauschersäule auf Zimmertemperatur gekühlt, worauf 150 g der Elektrolytlösung, aus der Methanol, Monomethyladipat und sein Kaliumsalz entfernt worden waren, von unten nach oben bei Zimmertemperatur in einer Durchflussmenge von $1,5 \text{ l/h}$ durch die Anionenaustauschersäule geleitet, um das Methanol auszutreiben. Die Methanolkonzentration im Ablauf wurde auf 4,5 Gew.-% gesenkt.

Die vorstehend genannte Ölschicht, aus der Methanol und das Kaliumsalz von Monomethyladipat entfernt worden waren, wurde in einer Menge von 200 g von oben nach unten bei Zimmertemperatur in einer Menge von $1,0 \text{ l/h}$ erneut durch die Anionenaustauschersäule geleitet. Die bis zum Durchbruchpunkt von Monomethyladipat ausgeflossene Menge betrug 166 g. Die Durchbruchkapazität betrug $0,72 \text{ Milliäquivalent/ml Harz}$.

Bei der Adsorptionsstufe und Readsorptionsstufe der Anionenaustauschbehandlung betrug die Reinheit des Dimethylsebacats in dem bis zum Durchbruchpunkt von Monomethyladipat aus der Anionenaustauscherharzsäule ausgeflossenen Ablauf 99,9% oder mehr. Die Reinheit des Dimethylsebacats wurde nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$\text{Reinheit} = \frac{C_C}{C_B + C_C} \times 100$$

Hierin ist C_B die Monomethyladipatkonzentration und C_C die Dimethylsebacatkonzentration. Die Analyse des Monomethyladipats und Dimethylsebacats wurde durch Gaschromatographie vorgenommen. Die Abtrennung des Dimethylsebacats aus dem aus der Anionenaustauscherharzsäule bis zum Durchbruchpunkt von Monomethyladipat ausgeflossenen Ablauf und die Reinigung des Dimethylsebacats erfolgten durch Destillation.

Ein Gemisch von 190 g Dimethylsebacat, das aus der durch die elektrolytische Kondensation erhaltenen Elektrolytlösung abgetrennt und gereinigt worden war, 9 g Sebacinsäure und 200 g Wasser wurde in einen 1-l-Autoklaven gegeben. Die Reaktion wurde bei einer Temperatur von 180°C unter kräftigem Rühren durchgeführt. Die Reaktionslösung war zunächst ungleichmässig, wurde jedoch nach 3,0 Stunden, gerechnet vom Beginn der Reaktion, gleichmässig. Sobald die Reaktionslösung gleichmässig wurde, wurde mit der kontinuierlichen Entfernung von Methanol und Wasser aus dem Autoklaven begonnen. Gleichzeitig wurde das mit dem Methanol entfernte Wasser kontinuierlich durch Zugabe von Wasser zum Autoklaven ergänzt. Unter diesen Bedingungen wurde die Reaktion weitere 5 Stunden lang fortgesetzt. Insgesamt wurden 640 g Wasser und Methanol entfernt und insgesamt 660 g Wasser zur Ergänzung zugeführt. Während der Reaktion betrug der Innendruck des Autoklaven 6,87 bis 8,83 bar. Der Umsatz durch die Hydrolyse betrug nach der Reaktion 99,3 Mol-%. Der Umsatz durch Hydrolyse wurde als Verhältnis der Molzahl von gebildeter Sebacinsäure zur Molzahl von eingesetztem Dimethylsebacat berechnet.

Beispiel 2

Aus einer als Ausgangsmaterial eingesetzten Lösung (Lösung A), die 56,3% Adipinsäure, 20,1% Dimethyladipat, 12,1% Methanol und 11,4% Wasser enthielt, wurde Adipinsäure bei einer Temperatur unter 90°C abgeschieden. Die Lösung A wurde in einen Autoklaven gegeben und zur Durchführung der Reaktion 4 Stunden lang auf 150°C erhitzt, wobei eine Reaktionslösung (Lösung B) erhalten wurde. Die Lösung B bestand aus 21,6% Adipinsäure, 38,0% Monomethyladipat, 20,3% Dimethyladipat, 4,4% Methanol und 15,6% Wasser. Ein Gemisch von 1 Teil der Lösung A und 4 Teilen der Lösung B wurde als Ausgangsmaterial für die Aufgabe auf eine Ionenaustauscherharzsäule hergestellt. Das Gemisch bestand aus 28,5% Adipinsäure, 30,4% Monomethyladipat, 20,1% Dimethyladipat, 5,9% Methanol und 14,8% Wasser bei einer Auflösungstemperatur der Adipinsäure von 73°C.

Dann wurden 100 cm³ (bezogen auf Wasser) eines stark sauren Kationenaustauscherharzes («Amberlite 200C», Hersteller Rohm & Haas Co.), das zum H-Typ regeneriert worden war, mit Wasser substituiert und in eine ummantelte Kolonne mit einem Innendurchmesser von 15 mm und einer Länge von 1000 mm gefüllt. Heisses Wasser von 80°C wurde durch den Mantel geleitet. Anschließend wurden 2 kg der auf 80°C vorerhitzten Ausgangslösung von oben nach unten mit einer Durchflussmenge von 8 l/h durch die Ionenaustauscherharzsäule geleitet. Ein erster Ablauf von 400 g wurde als erster Strom entfernt. Vom Rest des Ablaufs als Reaktionslösung wurde eine Probe genommen. Die Analyse durch Gaschromatographie ergab, dass die Reaktionslösung 39,5% Monomethyladipat und 20,1% Dimethyladipat enthielt. Die Abtrennung des Monomethyladipats von der Reaktionslösung und seine Reinigung wurden durch Destillation vorgenommen.

Eine Elektrolytlösung für die elektrolytische Kondensation wurde hergestellt, indem Monomethyladipat, das durch Halbveresterung von Adipinsäure hergestellt worden war, Natriummethylat und Dimethylsebacat in Methanol in solchen Mengen gelöst wurden, dass die Lösung 4,5% des Natriumsalzes von Monomethyladipat und 20% Dimethylsebacat in Methanol enthielt. Die elektrolytische Kondensation wurde auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise durchgeführt, wobei jedoch die Wasserkonzentration in der Elektrolytlösung durch Zusatz von Wasser zur Elektrolytlösung bei 1,51% gehalten wurde. Die Spannung der Elektrolyse-

Zelle betrug 7,8 V. Nach der Elektrolyse wurde die Ausbeute an Dimethylsebacat durch Gaschromatographie bestimmt. Die Stromausbeute betrug 66,5% und die Produktausbeute 79,3%. Durch die elektrolytische Kondensation wurde als Elektrolytlösung eine Methanollösung erhalten, die 4% Monomethyladipat, 4,5% des Natriumsalzes von Monomethyladipat, 24% Dimethylsebacat und Spurenmengen von Nebenprodukten wie Dimethyladipat, Methyl-n-valerat, Methyl- ω -hydroxyvalerat, Methylallylacetat u.dgl. enthielt. Aus der Elektrolytlösung wurde Methanol durch Destillation bis auf eine Konzentration von 2,5% entfernt.

Zu 250 g der Elektrolytlösung, aus der Methanol entfernt worden war, wurden 25 g Wasser gegeben. Das Gemisch wurde bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend trennte sich die Lösung in zwei Schichten, nämlich eine obere Ölschicht, die Dimethylsebacat und Monomethyladipat enthielt, und eine untere Wasserschicht, die das Natriumsalz von Monomethyladipat enthielt. Die Methanolkonzentration in der Ölschicht betrug 1,5%.

Die Anionenaustauschbehandlung wurde auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise durchgeführt, wobei jedoch die Regenerierungstemperatur von 60°C auf 30°C verändert wurde. Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten:

- 1) Während des Adsorptionsvorganges betrug die ausgeflossene Ablaufmenge bis zum Durchbruchpunkt von Monomethyladipat 166 g. Die Durchbruchkapazität betrug 0,72 Milliäquivalent/ml Harz. Die Reinheit des Dimethylsebacats im Ablauf betrug 99,9% oder mehr.
- 2) Während der Regenerierung betrug die im Ablauf zurückgewonnene Menge des Monomethyladipats 16 g. Dies entspricht einer Gewinnung von 70%.
- 3) Während des Readsorptionsvorganges betrug die Menge des bis zum Durchbruchpunkt von Monomethyladipat ausgeflossenen Ablaufs 158 g und die Durchbruchkapazität 0,66 Milliäquivalent/ml Harz. Das Dimethylsebacat im Ablauf hatte eine Reinheit von 99,9% oder mehr.

Die Abtrennung von Dimethylsebacat aus dem bis zum Durchbruchpunkt von Monomethyladipat aus der Anionenaustauscherharzsäule ausgeflossenen Ablauf und die Reinigung des Dimethylsebacats erfolgten durch Destillation.

Ein Gemisch von 80% Dimethylsebacat, das aus der durch die elektrolytische Kondensation erhaltenen Elektrolytlösung abgetrennt und gereinigt worden war, 2% Sebacinsäure und 18% Wasser wurde in einer Menge von 400 g in einen 1-l-Autoklaven gegeben. Die Reaktion wurde bei einer Temperatur von 180°C unter kräftigem Rühren durchgeführt. Nach 3,7 Stunden, gerechnet vom Beginn der Reaktion, wurde die Reaktionslösung gleichmässig. Die zweite Hälfte der Reaktion nach der Bildung einer gleichmässigen Reaktionslösung wurde auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise durchgeführt. Die durch Destillation bis zum Ende der Reaktion abgezogene Gesamtmenge von Methanol und Wasser betrug 920 g und die insgesamt ergänzte Wassermenge 970 g. Der Umsatz durch Hydrolyse nach der Reaktion betrug 98,9 Mol-%.

Beispiel 3

Unter Verwendung eines mit Thermometer, Kühler und Rührer versehenen Dreihalskolbens wurde eine Reaktionslösung, die 146 g Adipinsäure, 32 g Methanol, 36 g Wasser und 50 mg-Äquivalente Salpetersäure enthielt, 6 Stunden lang bei Normaldruck am Rückfluss erhitzt, wobei ein Ölbad zum Erhitzen verwendet wurde. Nach der Reaktion ergab die Analyse durch Gaschromatographie, dass die erhaltene Lösung 114 g Monomethyladipat und 24,5 g Dimethyladipat enthielt. Das Monomethyladipat wurde durch

Destillation aus der erhaltenen Lösung abgetrennt und gereinigt.

Die elektrolytische Kondensation wurde auf die in Beispiel 2 beschriebene Weise durchgeführt, wobei jedoch als neutrale Salzgruppe anstelle von Natriummethylat Natriumcarbonat und durch Halbveresterung von Adipinsäure erhaltenes Monomethyladipat verwendet wurden. Die Spannung der Elektrolyse-Zelle betrug 7,8 V, die Stromausbeute 67,2% und die Produktausbeute 80,2%.

Aus der durch elektrolytische Kondensation erhaltenen Elektrolytlösung erfolgten die Entfernung von Methanol und die Abtrennung des Natriumsalzes von Monomethyladipat durch Extraktion in eine Wasserschicht auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise.

Anschliessend wurden 100 cm³ (bezogen auf Wasser) eines schwach basischen Anionenaustauscherharzes vom Typ des tertiären Amins («Diaion» WA-30, Hersteller Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), das zum OH-Typ regeneriert worden war, mit Wasser substituiert und in eine ummantelte Kolonne von 15 mm Innendurchmesser und 1000 mm Länge gefüllt. 195 g der Ölschicht, aus der Methanol und das Natriumsalz von Monomethyladipat entfernt worden waren, wurde von oben nach unten bei Zimmertemperatur mit einer Durchflussmenge von 1,0 l/h durch die Anionenaustauscherharzsäule geleitet.

Der Ablauf trennte sich in zwei Schichten, eine obere Ölschicht, die Dimethylsebacat enthielt, und eine untere Wasserschicht. Die Ablaufmenge der bis zum Durchbruchpunkt von Monomethyladipat ausgeflossenen Ölschicht betrug 100 g und die Durchbruchskapazität 0,73 Milliäquivalent/cm³ Harz. Das Dimethylsebacat in der Ölschicht hatte eine Reinheit von 99,9% oder mehr.

Das Austreiben der in der Anionenaustauscherharzsäule verbliebenen Lösung und die Desorption des am Harz adsorbierten Monomethyladipats erfolgten auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise. Die Menge des Ablauf gewonnenen Monomethyladipats betrug 17 g entsprechend einer Ausbeute von 80%.

Nach Abkühlung der Anionenaustauscherharzsäule auf Zimmertemperatur wurden 150 ml Wasser von Zimmertemperatur von unten nach oben durch die Anionenaustauschersäule mit einer Durchflussmenge von 1,5 l/h geleitet, um das Methanol abzutreiben. Die Methanolkonzentration im Ablauf wurde auf 0,1% gesenkt.

Anschliessend wurden 195 g der Ölschicht, aus der Methanol und das Natriumsalz von Monomethyladipat entfernt worden waren, bei Zimmertemperatur mit einer Durchflussmenge von 1,0 l/h erneut von oben nach unten durch die Anionenaustauscherharzsäule geleitet. Der Ablauf trennte sich in zwei Schichten, eine obere Ölschicht, die Dimethylsebacat enthielt, und eine untere Wasserschicht. Die Ablaufmenge der bis zum Durchbruchpunkt von Monomethyladipat ausgeflossenen Ölschicht betrug 101 g und die Durchbruchskapazität 0,73 Milliäquivalent/cm³ Harz. Das Dimethylsebacat in der Ölschicht hatte eine Reinheit von 99,9% oder mehr. Die Abtrennung von Dimethylsebacat aus dem bis zum Durchbruchpunkt von Monomethyladipat aus der Anionenaustauscherharzsäule ausgeflossenen Ablauf und die Reinigung des Dimethylsebacats wurden durch Destillation durchgeführt.

In ein 2-l-Glasgefäß wurden 100 g Dimethylsebacat, das aus der durch die elektrolytische Kondensation erhaltenen Elektrolytlösung abgetrennt und gereinigt worden war, und 1,5 kg einer 18%igen wässrigen Salpetersäurelösung gegeben und bei Normaldruck unter kräftigem Rühren 3 Stunden lang unter Entfernung von Methanol durch Destillation am Rückflusskühler erhitzt, um die Hydrolyse durchzuführen. Die Umwandlung durch die Hydrolyse nach der

Reaktion betrug 99,9 Mol-%. Die Methanolkonzentration während der Hydrolyse wurde bei 0,03% oder weniger gehalten. Die durch die Hydrolyse gebildete Sebacinsäure war in der Reaktionslösung gelöst und schied sich nicht ab.

5

Beispiel 4

Ein Gemisch von 146 g Adipinsäure, 96 g Methanol, 54 g Wasser und 139 g Dimethyladipat wurde in einen Autoklaven gegeben und 2 Stunden lang unter kräftigem Rühren bei einer Temperatur von 150°C umgesetzt. Nach der Reaktion ergab die Analyse durch Gaschromatographie, dass 112 g Monomethyladipat gebildet worden waren. Die Abtrennung des Monomethyladipats aus der Reaktionslösung und seine Reinigung erfolgten durch Destillation.

15

Die elektrolytische Kondensation wurde auf die in Beispiel 2 beschriebene Weise, jedoch unter Verwendung von Natriumbicarbonat anstelle von Natriummethylat als neutrale Salzgruppe unter Verwendung von Monomethyladipat, das durch Halbveresterung von Adipinsäure erhalten worden war, durchgeführt. Die Spannung der Elektrolyse-Zelle betrug 7,8 V, die Stromausbeute 67,0% und die Produktausbeute 79,8%.

20

Die Abtrennung von Dimethylsebacat aus der durch die elektrolytische Kondensation erhaltenen Elektrolytlösung wurde auf die in Beispiel 3 beschriebene Weise durchgeführt, wobei jedoch die Temperatur des durch den Mantel der Anionenaustauscherkolonne geführten Wassers nicht 60°C, sondern 90°C betrug und als Regenerierungsmittel heisses Wasser von 90°C anstelle von Methanol von 60°C verwendet wurde. Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten:

30

1) Während des Adsorptionsvorganges betrug die Ablaufmenge der bis zum Durchbruchpunkt von Monomethyladipat ausgeflossenen Ölschicht 102 g und die Durchbruchskapazität 0,75 Milliäquivalent/cm³ Harz. Das Dimethylsebacat in der Ölschicht hatte eine Reinheit von 99,9% oder mehr.

35

2) Während der Regenerierung wurden im Ablauf 16 g Monomethyladipat entsprechend einer Gewinnung von 70% gewonnen.

40

3) Während der Readsorption betrug die bis zum Durchbruchpunkt von Monomethyladipat ausgeflossene Menge der Ölschicht 89 g. Die Durchbruchskapazität betrug 0,65 Milliäquivalent/cm³ Harz. Das Dimethylsebacat in der Ölschicht hatte eine Reinheit von 99,9% oder mehr.

45

Das Dimethylsebacat wurde aus dem aus der Anionenaustauschersäule bis zum Durchbruchpunkt von Monomethyladipat ausgeflossenen Ablauf aus der Anionenaustauschersäule durch Destillation abgetrennt und durch Destillation gereinigt.

50

Die Hydrolyse des Dimethylsebacats, das aus der durch die elektrolytische Kondensation erhaltenen Elektrolytlösung abgetrennt und gereinigt worden war, wurde auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise durchgeführt.

55

Beispiel 5

Monomethyladipat wurde durch Halbveresterung von Adipinsäure nach dem Verfahren, dessen Fließschema in Fig. 1 dargestellt ist, hergestellt.

60

Durch den Eintritt 7 wurden 13,8 kg/h Adipinsäure und 3,0 kg/h Methanol in das Auflösungsgefäß 1 eingeführt. Methanol und Wasser, die vom Kopf der Destillationskolonne 4 abgezogen wurden, Dimethyladipat und Wasser, die vom Kopf der Destillationskolonne 5 abgezogen wurden, Adipinsäure und Monomethyladipat, die vom Boden der Destillationskolonne 6 abgezogen wurden, und ein vom Ablauf 8 abgezogener Teil der Reaktionslösung wurden im Kreislauf geführt. Das Auflösungsgefäß wurde auf 80°C erhitzt, und eine Ausgangsmateriallösung wurde in

65

einer Menge von 240 kg/h aus dem Gefäß 1 entnommen und oben auf die Ionenaustauscherharzsäule 2 aufgegeben. Die Ausgangsmateriallösung hatte die folgende Zusammensetzung: 28,0% Adipinsäure, 20,3% Dimethyladipat, 30,8% Monomethyladipat, 5,7% Methanol, 14,9% Wasser und 0,3% Cyclopentanon. Die Ionenaustauscherkolonne 2 war mit 15 l stark saurem Kationenaustauscherharz («Amberlite 200C», Hersteller Rohm & Haas Co.), das zum H-Typ regeneriert war, gefüllt. Die Ausgangsmateriallösung wurde bei 80°C durch die Säule geleitet. Das Harz in der Ionenaustauscherkolonne 2 wurde nach kontinuierlichem Betrieb für 200 Stunden einmal mit wässriger 1n-Salpetersäurelösung regeneriert. Der aus der Ionenaustauscherkolonne 2 unten ausfließende Ablauf wurde auf die Ionenaustauscher-säule 3 aufgegeben. Die Ionenaustauscherkolonne 3 war mit 60 l stark saurem Kationenaustauscherharz («Amberlite 200C»), das zum H-Typ regeneriert war, gefüllt. Der vom Boden der Ionenaustauscherkolonne 2 ausfließende Ablauf wurde durch die Kolonne 3 geleitet, während sie bei 80°C gehalten wurde. Vom Boden der Ionenaustauscherkolonne 3 wurde die Reaktionslösung in einer Menge von 240 kg/h abgezogen. Ein Viertel der Lösung wurde auf die Destillationskolonne 4 aufgegeben, während $\frac{3}{4}$ der Lösung durch die Abzugsleitung 8 abgezogen und zum Auflösungsgefäß 1 zurückgeführt wurden. Die vom Fuss der Ionenaustauscherkolonne 3 abgezogene Reaktionslösung hatte die folgende Zusammensetzung: 22,0% Adipinsäure, 20,2% Dimethyladipat, 37,0% Monomethyladipat, 4,3% Methanol, 15,7% Wasser und 0,3% Cyclopentanon. Die Änderungen der Konzentrationen von Eisenion und Cyclopentanon in der aus der Ionenaustauscherkolonne 3 abgezogenen Lösung im Laufe der Zeit sind in Tabelle 1 genannt und in Fig. 2 dargestellt. In Fig. 2 stellt die Kurve C die Cyclopentanonkonzentration und die Kurve D die Eisenionkonzentration dar. In der Destillationskolonne 4 wurde die Temperatur am Boden bei 140°C unter Normaldruck gehalten. Methanol und Wasser, die über Kopf der Kolonne abdestilliert wurden, wurden zum Auflösungsgefäß 1 geführt, während die verbleibende Lösung vom Fuss der Kolonne abgezogen und auf die Destillationskolonne 5 aufgegeben wurde. In der Destillationskolonne 5 wurde die Temperatur am Boden bei 200°C unter vermindertem Druck (26,6 mbar) gehalten. Dimethyladipat und Wasser wurden aus der Kolonne über Kopf abdestilliert. Dimethyladipat und Wasser, die vom Kopf der Destillationskolonne 5 abgezogen wurden, wurden in zwei Schichten getrennt. Das Wasser wurde aus der Abzugsleitung 9 in einer Menge von 2,0 kg/h abgeführt, während die verbleibende Lösung zum Auflösungsgefäß 1 zurückgeführt wurde. Vom Boden der Destillationskolonne 5 wurde eine Lösung, die Adipinsäure und Monomethyladipat enthielt, abgezogen und auf die Destillationskolonne 6 aufgegeben. In der Kolonne 6 wurde die Temperatur am Boden bei 210°C unter vermindertem Druck (26,6 mbar) gehalten. Monomethyladipat wurde vom Kopf der Kolonne in einer Menge von 15 kg/h abgezogen, um eine Elektrolytlösung für die elektrolytische Kondensation zu bilden. Vom Fuss der Destillationskolonne 6 wurde eine Lösung, die Adipinsäure und Monomethyladipat enthielt, abgezogen und zum Auflösungsgefäß 1 zurückgeführt.

Die einzelnen Apparaturen waren aus den folgenden Werkstoffen hergestellt:

Auflösungsgefäß 1	SUS 304
Ionenaustauscherkolonnen 2 und 3	SUS 304
Destillationskolonne 4	SUS 304
Destillationskolonne 5	SUS 316
Destillationskolonne 6: Reboiler aus Titan und Verdampfer-einheit aus SUS 316.	

TABELLE 1

Zeit, h	Konzentration von Cyclopentanon, %	Konzentration von Eisenion, ppm
5		
50	0,3	5
100	0,3	5
10		
150	0,3	5
200	0,3	5

Unter Verwendung von Monomethyladipat, das durch 15 Halbveresterung von Adipinsäure erhalten worden war, wurde die elektrolytische Kondensation auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise durchgeführt.

Aus der durch die elektrolytische Kondensation erhaltenen Elektrolytlösung erfolgten die Entfernung von Methanol 20 und die Abtrennung des Kaliumsalzes von Monomethyladipat durch Extraktion zur Wasserschicht auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise.

In der nächsten Stufe wurden 100 cm³ (bezogen auf 25 Wasser) eines stark basischen Anionenaustauscherharzes vom Pyridinium-Typ («Bio-Rex 9», Hersteller Bio-Rad Co.), das zum OH-Typ regeneriert war, mit der Elektrolytlösung, aus der Methanol, Monomethyladipat und sein Kaliumsalz entfernt worden waren, substituiert und in eine Kolonne von 30 12 mm Innendurchmesser und 1500 mm Länge gefüllt. Dann wurden 400 g der Ölschicht, aus der Methanol und das Kaliumsalz von Monomethyladipat entfernt worden waren, von oben nach unten bei Zimmertemperatur mit einer Strömungs-geschwindigkeit von 1,0 l/h durch die Anionenaustauscher-harzsäule geleitet. Die bis zum Durchbruchpunkt von Mo-nomethyladipat ausfließende Menge des Ablaufs betrug 35 218 g und die Durchbruchkapazität 1,10 Milliäquivalent/cm³ Harz. Das Dimethylsebacat im Ablauf hatte eine Reinheit von 99,9% oder mehr.

Das Austreiben der in der Anionenaustauscherharzsäule 40 verbleibenden Lösung und die Desorption des am Harz adsorbierten Monomethyladipats wurden auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise durchgeführt, wobei jedoch zum Aus-treiben und zur Regenerierung nicht die in Beispiel 1 ge-nannten Temperaturen, sondern Zimmertemperatur ange-wandt wurde. Die im Ablauf gewonnene Menge des Mono-methyladipats betrug 24 g entsprechend einer Ausbeute von 78%.

Das in der Anionenaustauscherharzsäule verbliebene 50 Methanol wurde auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise ausgetrieben.

Anschließend wurden 400 g der Ölschicht, aus der Me-thanol und das Kaliumsalz von Monomethyladipat entfernt worden waren, erneut von oben nach unten bei Zimmer-temperatur mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,0 l/h durch die Anionenaustauscherharzsäule geleitet. Die bis zum Durchbruchpunkt von Monomethyladipat ausgeflossene Menge des Ablaufs betrug 203 g. Die Durchbruchkapazität betrug 0,99 Milliäquivalent/ml Harz. Das Dimethylsebacat 60 im Ablauf hatte eine Reinheit von 99,9% oder mehr. Das Dimethylsebacat wurde von dem bis zum Durchbruchpunkt von Monomethyladipat aus der Anionenaustauscherharz-säule ausfließenden Ablauf durch Destillation abgetrennt und durch Destillation gereinigt.

Das Dimethylsebacat, das von der durch die elektroly-tische Kondensation erhaltenen Elektrolytlösung abge-trennt und gereinigt worden war, wurde auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise hydrolysiert.

Beispiel 6

Die Herstellung von Monomethyladipat durch Halbveresterung von Adipinsäure wurde auf die in Beispiel 5 beschriebene Weise durchgeführt, wobei jedoch anstelle der Ionenaustauscherharzkolonnen 2 und 3 (Fig. 1) ein Reaktor 2 verwendet und die Kreislaufführung eines Teils der aus der Ablaufleitung 8 abgezogenen Reaktionslösung zum Auflösungsgefäß 1 unterlassen wurde. Der Reaktor wurde unter den folgenden Bedingungen betrieben: Eine Ausgangsmateriallösung wurde vom Auflösungsgefäß 1 in einer Menge von 60 kg/h zum Reaktor 2 geführt. Die Veresterungsreaktion wurde im Reaktor 2 bei einer Temperatur von 180°C und einer durchschnittlichen Verweilzeit von 5 Stunden durchgeführt. Die Ausgangsmateriallösung hatte 20 Stunden nach Beginn der Reaktion die folgende Zusammensetzung: 45,5% Adipinsäure, 20,3% Dimethyladipat, 10,8% Monomethyladipat, 9,3% Methanol, 12,3% Wasser und 0,8% Cyclopentanon. Vom Reaktor 2 wurde die Reaktionslösung in einer Menge von 60 kg/h abgezogen. Diese Lösung hatte die folgende Zusammensetzung: 21,7% Adipinsäure, 20,0% Dimethyladipat, 37,2% Monomethyladipat, 4,3% Methanol, 15,6% Wasser und 0,9% Cyclopentanon. Die Änderungen der Konzentrationen von Cyclopentanon und Eisenion in der aus dem Reaktor 2 abgezogenen Reaktionslösung im Verlauf der Zeit sind in Tabelle 2 angegeben und durch die Kurven A und B in Fig. 2 dargestellt.

TABELLE 2

Zeit, h	Konzentration von Cyclopentanon, %	Konzentration des Eisenions, ppm
20	0,9	15
50	1,2	20
100	2,0	40
150	3,2	70
200	4,6	105

Der Reaktor 2 war aus nichtrostendem Stahl SUS 316 hergestellt, während das Auflösungsgefäß 1 und die Destillationskolonnen 4, 5 und 6 aus den gleichen Werkstoffen wie bei dem in Beispiel 5 beschriebenen Versuch hergestellt waren.

Unter Verwendung von Monomethyladipat, das durch Halbveresterung von Adipinsäure erhalten worden war, wurde die elektrolytische Kondensation auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise durchgeführt.

Anschließend wurden 100 cm³ (bezogen auf Wasser) eines schwach sauren Kationenaustauscherharzes vom Acrylsäuretyp («Diaion» WK-20, Hersteller Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), das zum H-Typ regeneriert war, mit Methanol substituiert und in eine ummantelte Kolonne von 12 mm Innendurchmesser und 1500 mm Länge gefüllt. Dann wurden 500 g der durch die elektrolytische Kondensation erhaltenen Elektrolytlösung bei Zimmertemperatur und einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,5 l/h von oben nach unten durch die Kationenaustauscherharzsäule geleitet. Die Ablaufmenge unterhalb einer Kaliumionenkonzentration von 50 ppm, die als die Kaliumionenkonzentration beim Durchbruchpunkt definiert wird, betrug 360 g. Die Durchbruchkapazität betrug 0,71 Milliäquivalent/cm³ Harz. In diesem Fall wurde die Durchbruchkapazität mit Hilfe der in Beispiel 1 beschriebenen Gleichung berechnet, in der Monomethyladipat durch das Kaliumion ersetzt wurde. (Die spä-

ter genannten Werte für andere Kationenaustauschbehandlungen wurden nach der gleichen Methode berechnet.)

Während warmes Wasser von 55°C durch den Mantel der Kationenaustauscherkolonne geleitet wurde, wurden anschließend 200 g Monomethyladipat und 150 g Methanol, die beide auf 55°C vorehitzt waren, in dieser Reihenfolge von unten nach oben mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,5 l/h durch die Kationenaustauscherkolonne geleitet, um die in der Kationenaustauscherharzsäule verbliebene Lösung auszutreiben und die am Harz adsorbierten Kaliumionen zu desorbieren. Die im Ablauf gewonnene Menge der Kaliumionen betrug 2,1 g entsprechend einer Rückgewinnung von 45%. In diesem Fall wurde die prozentuale Rückgewinnung unter Verwendung der in Beispiel 1 beschriebenen Gleichung, in der Monomethyladipat durch das Kaliumion ersetzt wurde, berechnet. (Die nachstehend genannten Werte für andere Kationenaustauschbehandlungen wurden nach der gleichen Methode berechnet.)

Nach Abkühlung der Kationenaustauscherharzkolonne auf Zimmertemperatur wurden 500 g der Elektrolytlösung erneut von unten nach oben bei Zimmertemperatur und einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,5 l/h durch die Kationenaustauscherkolonne geleitet. Die bis zum Durchbruchpunkt des Kaliumions ausgeflossene Ablaufmenge betrug 290 g und die Durchbruchkapazität 0,55 Milliäquivalent/cm³ Harz.

Dann wurde Methanol durch Destillation aus der Elektrolytlösung, aus der Kaliumionen entfernt worden waren, bis auf eine Methanolkonzentration in der verbliebenen Lösung von 2,5% entfernt.

Anschließend wurden 100 cm³ (bezogen auf Wasser) eines schwach basischen Anionenaustauscherharzes vom Typ des tertiären Amins («Diaion» WA-30, Hersteller Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), das zum OH-Typ regeneriert worden war, mit der Elektrolytlösung, aus der Methanol, Monomethyladipat und sein Kaliumsalz entfernt worden waren, substituiert und in eine ummantelte Kolonne von 12 mm Innendurchmesser und 1500 mm Länge gefüllt. Dann wurden 200 g eines Gemisches, das durch Zugabe von 100 g der Elektrolytlösung, aus der Methanol, Monomethyladipat und sein Kaliumsalz entfernt worden waren, zu 100 g der Elektrolytlösung, aus der Kaliumionen und Methanol entfernt worden waren, hergestellt wurde, von oben nach unten bei Zimmertemperatur und einer Durchflussmenge von 1,0 l/h durch die Anionenaustauscherkolonne geleitet. Die bis zum Durchbruchpunkt von Monomethyladipat ausgeflossene Menge des Ablaufs betrug 175 g und die Durchbruchkapazität 0,71 Milliäquivalent/cm³ Harz. Das Dimethylsebacat im Ablauf hatte eine Reinheit von 99,9% oder mehr.

Das Austreiben der in der Anionenaustauscherharzsäule verbliebenen Lösung und die Desorption des am Harz adsorbierten Monomethyladipats wurden auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise durchgeführt. Die im Ablauf zurückgewonnene Menge des Monomethyladipats betrug 16 g entsprechend einer Gewinnung von 81%. Dann wurde das Methanol aus der Anionenaustauscherharzsäule auf in Beispiel 1 beschriebene Weise abgetrieben.

Anschließend wurden 200 g des vorher hergestellten Gemisches aus der Elektrolytlösung, aus der Kaliumionen und Methanol entfernt worden waren, und der Elektrolytlösung, aus der Methanol, Monomethyladipat und sein Kaliumsalz entfernt worden waren, bei Zimmertemperatur und einer Durchflussmenge von 1,0 l/h erneut von oben nach unten durch die Anionenaustauscherharzsäule geleitet. Die bis zum Durchbruchpunkt von Monomethyladipat ausgeflossene Menge des Ablaufs betrug 177 g und die Durchbruchkapazität 0,72 Milliäquivalent/cm³ Harz. Das Dime-

thylsebacat im Ablauf hatte eine Reinheit von 99,9% oder mehr.

Das Dimethylsebacat wurde aus dem bis zum Durchbruchpunkt von Monomethyladipat aus der Anionenaustauscherharzsäule ausgeflossenen Ablauf durch Destillation abgetrennt und durch Destillation gereinigt. Das Kaliumion wurde durch atomare Absorptionsanalyse analysiert.

Die Hydrolyse des Dimethylsebacats, das von der durch die elektrolytische Kondensation erhaltenen Elektrolytlösung abgetrennt und gereinigt worden war, wurde auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise durchgeführt.

Beispiel 7

Der in Beispiel 1 beschriebene Versuch wurde wiederholt, wobei jedoch die Abtrennung von Dimethylsebacat aus der durch die elektrolytische Kondensation erhaltenen Elektrolytlösung unter anderen Bedingungen wie folgt durchgeführt wurde:

Als Regenerierungsmittel für das Kationenaustauscherharz wurden 200 g einer Methanollösung, die 10% Monomethyladipat und 150 g Methanol enthielt, anstelle von 200 g Monomethyladipat und 150 g Methanol, die bei dem in Beispiel 6 beschriebenen Versuch verwendet wurden, verwendet. Mit Ausnahme der Verwendung des vorstehend genannten Regenerierungsmittels wurde der Versuch auf die in Beispiel 6 beschriebene Weise durchgeführt.

Bei den in der Kationenaustauscherkolonne durchgeführten Massnahmen wurden die folgenden Ergebnisse erhalten:

- 1) Während des Adsorptionsvorganges betrug die bis zum Durchbruchpunkt des Kaliumions ausgeflossene Menge des Ablaufs 355 g und die Durchbruchskapazität 0,70 Milliäquivalent/cm³ Harz.
- 2) Während der Regenerierung betrug die im Ablauf zurückgewonnene Menge des Kaliumions 2,0 g entsprechend einer Rückgewinnung von 42%.
- 3) Während der Readsorption betrug die bis zum Durchbruchpunkt des Kaliumions ausgeflossene Ablaufmenge 275 g und die Durchbruchskapazität 0,51 Milliäquivalent/cm³ Harz.

Beispiel 8

Der in Beispiel 1 beschriebene Versuch wurde wiederholt, wobei jedoch die Abtrennung von Dimethylsebacat aus der durch die elektrolytische Kondensation erhaltenen Elektrolytlösung unter anderen Bedingungen wie folgt durchgeführt wurde:

Methanol wurde aus der Elektrolytlösung so weit abdestilliert, dass die Methanolkonzentration in der verbleibenden Lösung 2,5% betrug.

Dann wurden 100 cm³ (bezogen auf Wasser) eines schwach sauren Kationenaustauscherharzes vom Iminodiessigsäuretyp («Diaion» CR-10, Hersteller Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), das zum HCl-Typ überführt worden war, mit der Elektrolytlösung substituiert, aus der Methanol, Monomethyladipat und sein Kaliumsalz entfernt worden war, und in eine ummantelte Kolonne von 12 mm Innendurchmesser und 1500 mm Länge gefüllt. Durch die Kationenaustauscherharzsäule wurden von oben nach unten 700 g eines Gemisches, das durch Zugabe von 410 g der Elektrolytlösung, aus der Methanol, Monomethyladipat und sein Kaliumsalz entfernt worden waren, zu 290 g der Elektrolytlösung, aus der Methanol entfernt worden war, hergestellt worden war, bei Zimmertemperatur und einer Durchlaufmenge von 1,5 l/h geleitet. Die bis zum Durchbruchpunkt des Kaliumions ausgeflossene Ablaufmenge betrug 442 g und die Durchbruchskapazität 0,87 Milliäquivalent/cm³ Harz.

Während warmes Wasser von 55°C durch den Mantel der Kationenaustauscherkolonne geleitet wurde, wurden 100 g Monomethyladipat, 200 g einer Methanollösung, die 10% Monomethyladipat enthielt, und 150 g Methanol, die sämtlich auf 55°C vorerhitzt worden waren, in dieser Reihenfolge von unten nach oben mit einer Durchlaufmenge von 1,5 l/h durch die Kationenaustauscherharzsäule geleitet, wodurch die in der Kationenaustauscherharzsäule verbliebene Lösung ausgetrieben wurde und die am Harz adsorbierten Kaliumionen desorbiert wurden. Die im Ablauf gewonnene Menge des Kaliumions betrug 2,7 g entsprechend einer Rückgewinnung von 48%.

Nach der Abkühlung der Kationenaustauscherkolonne auf Zimmertemperatur wurden 150 g der Elektrolytlösung, aus der Methanol, Monomethyladipat und sein Kaliumsalz entfernt worden waren, von unten nach oben bei Zimmertemperatur und einer Durchlaufmenge von 1,5 l/h durch die Kationenaustauscherharzsäule geleitet, um die verbliebene Lösung des Regenerierungsmittels auszutreiben. Die Methanolkonzentration im Ablauf wurde auf 4,5% gesenkt.

Anschließend wurden 700 g eines Gemisches, das aus der Elektrolytlösung, aus der Methanol entfernt worden war, und der Elektrolytlösung, aus der Methanol, Monomethyladipat und sein Kaliumsalz in der oben beschriebenen Weise entfernt worden waren, hergestellt worden war, bei Zimmertemperatur und einer Durchlaufmenge von 1,5 l/h von oben nach unten durch die Kationenaustauscherharzsäule geleitet. Die bis zum Durchbruchpunkt des Kaliumions ausgeflossene Ablaufmenge betrug 330 g und die Durchbruchskapazität 0,61 Milliäquivalent/cm³ Harz.

Dann wurde ein schwach basisches Anionenaustauscherharz vom Typ des tertiärenamins («Amberlite IRA-94», Hersteller Rohm & Haas), das zum OH-Typ regeneriert worden war, auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise in eine Kolonne gefüllt. Durch die Anionenaustauscherharzsäule wurden 400 g des bis zum Durchbruchpunkt des Kaliumions aus der Kationenaustauscherharzsäule ausgeflossenen Ablaufs auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise geleitet. Die bis zum Durchbruchpunkt von Monomethyladipat ausgeflossene Ablaufmenge betrug 225 g und die Durchbruchskapazität 0,72 Milliäquivalent/cm³ Harz. Das Dimethylsebacat im Ablauf hatte eine Reinheit von 99,9% oder mehr.

Auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise wurde die in der Anionenaustauscherharzsäule verbliebene Lösung ausgetrieben und das am Harz adsorbierte Monomethyladipat desorbiert. Die im Ablauf gewonnene Menge des Monomethyladipats betrug 18 g entsprechend einer Rückgewinnung von 79%.

Nach dem Austreiben der in der Anionenaustauscherharzsäule verbliebenen Regenerierungsmittellösung auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise wurden 300 g des bis zum Durchbruchpunkt des Kaliumions aus der Kationenaustauscherkolonne ausgeflossenen Ablaufs erneut durch die Anionenaustauscherharzsäule geleitet. Die bis zum Durchbruchpunkt von Monomethyladipat ausgeflossene Ablaufmenge betrug 220 g und die Durchbruchskapazität 0,71 Milliäquivalent/cm³ Harz. Das Dimethylsebacat im Ablauf hatte eine Reinheit von 99,9% oder mehr.

Das Dimethylsebacat wurde aus dem bis zum Durchbruchpunkt von Monomethyladipat aus der Anionenaustauscherharzkolonne ausgeflossenen Ablauf durch Destillation abgetrennt und durch Destillation gereinigt.

Beispiel 9

Der in Beispiel 1 beschriebene Versuch wurde wiederholt, wobei jedoch die Abtrennung des Dimethylsebacats von der durch die elektrolytische Kondensation erhaltenen

Elektrolytlösung unter anderen Bedingungen wie folgt durchgeführt wurde:

Der in Beispiel 8 beschriebene Versuch wurde wiederholt, wobei jedoch die Vorbehandlung des schwach sauren Anionenaustauscherharzes vom Iminodiessigsäuretyp («Diaion» CR-10) unter anderen Bedingungen wie folgt durchgeführt wurde:

Das durch die Vorbehandlung in den NaOH-Typ überführte Ionenaustauscherharz wurde mit Wasser substituiert und in eine ummantelte Kolonne von 12 mm Innendurchmesser und 1500 mm Länge gefüllt. Während warmes Wasser von 55°C durch den Mantel geleitet wurde, wurde eine auf 55°C vorerhitzte 16%ige wässrige Lösung von Monomethyladipat mit einer Geschwindigkeit von 1,5 l/h in einer Menge, die der 15fachen Menge des Harzes (bezogen auf Wasser) entsprach, von oben nach unten durch die Kolonne geleitet, wobei das am Harz adsorbierte Natriumion desorbiert wurde. Während weiterhin warmes Wasser durch den Mantel der Kolonne geleitet wurde, wurde auf 55°C vorerhitztes Methanol von oben nach unten mit einer Geschwindigkeit von 1,5 l/h in einer Menge, die der 15fachen Harzmenge entsprach, durch die Kolonne geleitet, wobei das am Harz adsorbierte Monomethyladipat desorbiert wurde. Dann wurde das Methanol in der Kolonne durch Wasser ersetzt.

Die Kationenaustauschbehandlung hatte die folgenden Ergebnisse:

- 1) Während der Adsorption betrug die bis zum Durchbruchpunkt des Kaliumions ausgeflossene Ablaufmenge 403 g und die Durchbruchkapazität 0,78 Milliäquivalent/cm³ Harz.
- 2) Während der Regenerierung betrug die im Ablauf zurückgewonnene Menge des Kaliumions 3,2 g entsprechend einer Rückgewinnung von 59%.
- 3) Während der Readsorption betrug die bis zum Durchbruchpunkt des Kaliumions ausgeflossene Ablaufmenge 373 g und die Durchbruchkapazität 0,71 Milliäquivalent/cm³ Harz.

Beispiel 10

Der in Beispiel 1 beschriebene Versuch wurde wiederholt, wobei jedoch das Dimethylsebacat von der durch die elektrolytische Kondensation erhaltenen Elektrolytlösung wie folgt abgetrennt wurde:

Der in Beispiel 8 beschriebene Versuch wurde wiederholt, wobei jedoch ein mittelstark saures Kationenaustauscherharz vom Phosphonsäuretyp («Bio-Rex» 63, Hersteller Bio-Rad Co.), das zum H-Typ regeneriert worden war, anstelle des schwach sauren Kationenaustauscherharzes vom Iminodiessigsäuretyp, das zum HCl-Typ überführt worden war, verwendet wurde. Bei den Behandlungen in der Kationenaustauscherkolonne wurden die folgenden Ergebnisse erhalten:

- 1) Während der Adsorption betrug die bis zum Durchbruchpunkt des Kaliumions ausgeflossene Ablaufmenge 575 g und die Durchbruchkapazität 1,18 Milliäquivalent/cm³ Harz.
- 2) Während der Regenerierung betrug die im Ablauf zurückgewonnene Menge des Kaliumions 4,4 g entsprechend einer Rückgewinnung von 52%.
- 3) Während der Readsorption betrug die bis zum Durchbruchpunkt des Kaliumions ausgeflossene Ablaufmenge 532 g und die Durchbruchkapazität 1,08 Milliäquivalent/cm³ Harz.

Beispiel 11

Der in Beispiel 1 beschriebene Versuch wurde wiederholt, wobei jedoch die Abtrennung von Dimethylsebacat

aus der durch die elektrolytische Kondensation erhaltenen Elektrolytlösung in anderer Weise wie folgt durchgeführt wurde:

Als amphoterer Ionenaustauscherharz wurde ein Harz verwendet, das durch Suspensionspolymerisation von Acrylsäure, chlormethyliertem Styrol und Divinylbenzol und Behandlung des gebildeten Copolymerisats mit Diäthylamin hergestellt worden war. Die Austauschkapazität der Aminogruppe betrug 0,87 Milliäquivalent/cm³ Harz und die der Carboxylgruppe 0,84 Milliäquivalent/cm³ Harz.

Aus der vorstehend genannten Elektrolytlösung wurde Methanol bis auf eine Konzentration von 2,5% abdestilliert. Zu 300% der Elektrolytlösung, aus der Methanol in dieser Weise entfernt worden war, wurden 600 g der Elektrolytlösung gegeben, aus der Methanol, Monomethyladipat und sein Kaliumsalz entfernt worden waren, wobei 900 g einer Ausgangslösung für die Ionenaustauscherkolonne erhalten wurden.

Dann wurden 150 cm³ (bezogen auf Wasser) des in den NaOH-Typ überführten amphoteren Ionenaustauscherharzes mit Wasser substituiert und in eine ummantelte Kolonne von 12 mm Innendurchmesser und 1500 mm Länge gefüllt.

Während warmes Wasser von 55°C durch den Mantel der Ionenaustauscherkolonne geleitet wurde, wurden 1500 g einer 16%igen wässrigen Monomethyladipatlösung, die auf 55°C vorerhitzt war, mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,5 l/h von unten nach oben durch die Ionenaustauscherkolonne geleitet, um das am Harz adsorbierte Natriumion zu desorbieren. Anschliessend wurden, während weiterhin warmes Wasser von 55°C durch den Mantel der Ionenaustauscherkolonne geleitet wurde, 1500 ml Methanol, das auf 55°C vorerhitzt war, mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,5 l/h von unten nach oben durch die Ionenaustauscherkolonne geleitet, um das am Harz adsorbierte Monomethyladipat zu desorbieren.

Nach Abkühlung der Ionenaustauscherkolonne auf Zimmertemperatur wurden 225 g der Elektrolytlösung, aus der Methanol, Monomethyladipat und sein Kaliumsalz entfernt worden waren, bei Zimmertemperatur mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,5 l/h von unten nach oben durch die Ionenaustauscherkolonne geleitet, um Methanol auszutreiben. Die Methanolkonzentration im Ablauf wurde auf 4,5% gesenkt.

Durch die Ionenaustauscherkolonne, die mit dem in der oben beschriebenen Weise behandelten amphoteren Ionenaustauscherharz gefüllt war, wurden 900 g der vorbehandelten Ausgangslösung von oben nach unten bei Zimmertemperatur und einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,0 l/h geleitet. Die Menge des Ablaufs der Lösung, in der die Kaliumionenkonzentration 50 ppm oder weniger und die Monomethyladipatkonzentration 0,05% oder weniger betrug, betrug 249 g. Die Lösung, in der die Monomethyladipatkonzentration mehr als 0,05% und die Kaliumionenkonzentration 50 ppm oder weniger betrug, lief in einer Menge von 329 g ab. Die Durchbruchkapazität von Monomethyladipat betrug 0,41 Milliäquivalent/cm³ Harz. Das Dimethylsebacat in der bis zum Durchbruchpunkt von Monomethyladipat ausgeflossenen Lösung hatte eine Reinheit von 99,9% oder mehr. Die Durchbruchkapazität des Kaliumions betrug 0,30 Milliäquivalent/cm³ Harz. Die Durchbruchkapazität wurde nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$\text{Durchbruchkapazität} = \frac{(W_F - W_G) C_D}{V_B M_B (100 - C_B)} \times 1000$$

Hierin bedeuten W_F die bis zum Durchbruchpunkt ausgeflossene Ablaufmenge (g), W_G die Menge der Lösung, die

das Harz substituiert (g), C_D die Konzentration von Monomethyladipat (einschliesslich des Kaliumsalzes von Monomethyladipat) bzw. die Konzentration des Kaliumions in der der Ionenaustauscherkolonne zugeführten Ausgangslösung (%), C_E den Unterschied zwischen den Gesamtkonzentrationen von Monomethyladipat und seinem Kaliumsalz in der der Ionenaustauscherkolonne zugeführten Ausgangslösung und den Gesamtkonzentrationen von Monomethyladipat und seinem Kaliumsalz in dem bis zum Durchbruchpunkt ausgeflossenen Ablauf (%), V_B das Harzvolumen [bezogen auf Wasser (cm^3)] und M_B das Molekulargewicht von Monomethyladipat bzw. Kalium.

Dann wurden, während warmes Wasser von 55°C durch den Mantel der Ionenaustauschersäule geleitet wurde, 375 ml Methanol, das auf 55°C vorerhitzt war, von unten nach oben mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,5 l/h durch die Ionenaustauscherkolonne geleitet, um die in der Ionenaustauscherharzsäule verbliebene Lösung auszutreiben und das Monomethyladipat und die Kaliumionen, die am Harz adsorbiert waren, zu desorbieren. Die im Ablauf gewonnene Menge des Monomethyladipats (einschliesslich Kaliumsalz von Monomethyladipat) betrug 20 g entsprechend einer Rückgewinnung von 72%. Die im Ablauf gewonnene Menge des Kaliumions betrug 2,7% entsprechend einer Rückgewinnung von 51%. Die Gewinnung in % wurde gemäss der folgenden Gleichung berechnet:

$$\text{Zurückgewonnene Menge in \%} = \frac{W_H - W_I}{W_J} \times 100$$

Hierin bedeuten W_H die im Ablauf gewonnene Menge von Monomethyladipat (einschliesslich des Kaliumsalzes von Monomethyladipat) bzw. Kaliumion (g), W_I die Menge des Monomethyladipats (einschliesslich des Kaliumsalzes von Monomethyladipat) bzw. des Kaliumions in der in der Ionenaustauscherharzsäule verbliebenen Lösung (g) und W_J die am Harz adsorbierte Menge des Monomethyladipats bzw. Kaliumions (g).

Nach Abkühlung der Ionenaustauscherkolonne auf Zimmertemperatur wurden 225 g der Elektrolytlösung, aus der Methanol, Monomethyladipat und sein Kaliumsalz entfernt worden waren, von unten nach oben bei Zimmertemperatur mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,5 l/h durch die Ionenaustauscherkolonne geleitet, um das Methanol abzutreiben. Die Methanolkonzentration im Ablauf wurde auf 4,5% gesenkt.

Anschliessend wurden 900 g der in die Ionenaustauscherkolonne eingesetzten Lösung, die aus der Elektrolytlösung, aus der Methanol, Monomethyladipat und sein Kaliumsalz entfernt worden waren, hergestellt worden war, erneut bei Zimmertemperatur und einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,0 l/h von oben nach unten durch die Ionenaustauscherkolonne geleitet. Die bis zum Durchbruchpunkt von Monomethyladipat ausgeflossene Ablaufmenge betrug 245 g und die Durchbruchkapazität 0,40 Milliäquivalent/cm³ Harz. Die bis zum Durchbruchpunkt des Kaliumions ausgeflossene Ablaufmenge betrug 322 g und die Durchbruchkapazität 0,29 Milliäquivalent/cm³ Harz. Das Dimethylsebacat in dem bis zum Durchbruchpunkt von Monomethyladipat ausgeflossenen Ablauf hatte eine Reinheit von 99,9% oder mehr.

Das Dimethylsebacat wurde aus dem bis zum Durchbruchpunkt von Monomethyladipat aus der Ionenaustauscherkolonne ausgeflossenen Ablauf durch Destillation abgetrennt und durch Destillation gereinigt.

Beispiel 12

Der in Beispiel 1 beschriebene Versuch wurde wiederholt, wobei jedoch die Abtrennung von Dimethylsebacat aus der durch die elektrolytische Kondensation erhaltenen Elektrolytlösung unter anderen Bedingungen wie folgt durchgeführt wurde:

Methanol wurde aus der Elektrolytlösung bis auf eine Methanolkonzentration von 2,5% in der verbleibenden Lösung abdestilliert. Zu 300 g der Elektrolytlösung, aus der Methanol in dieser Weise entfernt worden war, wurden 600 g der Elektrolytlösung gegeben, aus der Methanol, Monomethyladipat und sein Natriumsalz entfernt worden waren, wobei 900 g einer Einsatzlösung für die Ionenaustauscherkolonne erhalten wurden.

Anschliessend wurden 50 cm³ (bezogen auf Wasser) eines zum H-Typ regenerierten, mittelstark sauren Kationenaustauscherharzes vom Phosphonsäuretyp («Bio-Rex» 63, Hersteller Bio-Rad Co.) und 150 cm³ (bezogen auf Wasser) eines schwach basischen Anionenaustauscherharzes vom Typ des tertiären Amins («Dowex HWA-1», Hersteller Dow Chemical Co.), das zum OH-Typ regeneriert worden war, ausreichend gemischt und mit der Elektrolytlösung, aus der Methanol, Monomethyladipat und sein Kaliumsalz entfernt worden waren, substituiert und in eine ummantelte Kolonne von 12 mm Innendurchmesser und 2000 mm Länge gefüllt. Dann wurden 900 g der vorher hergestellten Einsatzlösung bei Zimmertemperatur und einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,0 l/h von oben nach unten durch die das Mischbett enthaltende Ionenaustauscherkolonne geleitet. Die Ablaufmenge, in der die Monomethyladipatkonzentration bei 0,05% oder weniger und die Kaliumionenkonzentration bei 50 ppm oder weniger lag, betrug 254 g. Die Menge des Ablaufs, in der die Monomethyladipatkonzentration mehr als 0,05% und die Kaliumionenkonzentration 50 ppm oder weniger betrug, betrug 9 g. Die Durchbruchkapazität von Monomethyladipat betrug 0,50 Milliäquivalent/cm³ und die Durchbruchkapazität des Kaliumions 0,26 Milliäquivalent/cm³ Harz. Das Dimethylsebacat in dem bis zum Durchbruchpunkt von Monomethyladipat ausgeflossenen Ablauf hatte eine Reinheit von 99,9% oder mehr. Die Durchbruchkapazität wurde auf die in Beispiel 11 beschriebene Weise berechnet.

Während warmes Wasser von 55°C durch den Mantel der Ionenaustauscherkolonne geleitet wurde, wurden 200 g Monomethyladipat und 300 ml Methanol, die beide auf 55°C vorerhitzt waren, in dieser Reihenfolge mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,5 l/h von unten nach oben durch die Ionenaustauscherkolonne geleitet, um die in der Ionenaustauscherharzsäule verbliebene Lösung auszutreiben und das Monomethyladipat und das Kaliumion, die am Harz adsorbiert waren, zu desorbieren. Die im Ablauf zurückgewonnene Menge des Kaliumions betrug 3 g entsprechend einer Rückgewinnung von 56%. Die Gewinnung in % wurde auf die in Beispiel 11 beschriebene Weise berechnet, jedoch wurde die Gewinnung von Monomethyladipat in % nicht ermittelt.

Nach Abkühlung der Ionenaustauscherkolonne auf Zimmertemperatur wurden 300 g der Elektrolytlösung, aus der Methanol, Monomethyladipat und sein Kaliumsalz entfernt worden waren, bei Zimmertemperatur mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,5 l/h von unten nach oben durch die Ionenaustauscherkolonne geleitet, um das Methanol auszutreiben. Die Methanolkonzentration im Ablauf wurde auf 4,5% gesenkt.

Dann wurden 900 g der Einsatzlösung, die vorher aus der Elektrolytlösung, aus der Methanol entfernt worden war, und aus der Elektrolytlösung, aus der Methanol, Monomethyladipat und sein Kaliumsalz entfernt worden wa-

ren, hergestellt worden war, bei Zimmertemperatur mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,0 l/h erneut von oben nach unten durch die Ionenaustauscherharzsäule geleitet. Die Menge des bis zum Durchbruchpunkt von Monomethyladipat ausgeflossenen Ablaufs betrug 252 g und die Durchbruchkapazität 0,49 Milliäquivalent/cm³ Harz. Die bis zum Durchbruchpunkt des Kaliumions ausgeflossene Ablaufmenge betrug 261 g und die Durchbruchkapazität 0,25 Milliäquivalent/cm³ Harz. Das Dimethylsebacat in dem bis zum Durchbruchpunkt des Monomethyladipats ausgeflossenen Ablauf hatte eine Reinheit von 99,9% oder mehr.

Das Dimethylsebacat wurde aus dem bis zum Durchbruchpunkt von Monomethyladipat aus der Ionenaustauscherkolonne ausgeflossenen Ablauf durch Destillation abgetrennt und durch Destillation gereinigt.

Beispiel 13

Der in Beispiel 2 beschriebene Versuch wurde wiederholt, wobei jedoch mit anderen, in Tabelle 3 genannten Wasserkonzentrationen in der Elektrolytlösung bei der elektrolitischen Kondensation des durch Halbveresterung von Adipinsäure erhaltenen Monomethyladipats gearbeitet wurde. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 genannt.

TABELLE 3

Versuch Nr.	Wasserkonzentration, %	Stromausbeute, %	Produktausbeute, %	Spannung V
5 1	0,12	0,4	—	5,9
2	0,15	67,3	80,6	7,5
10 3	0,85	67,9	80,7	7,8
4	1,51	66,5	79,3	7,8
5	3,05	66,4	81,4	7,5
15 6	3,56	56,3	71,1	7,6

Beispiel 14

Der in Beispiel 1 beschriebene Versuch wurde wiederholt, wobei jedoch die Hydrolyse des Dimethylsebacats, das aus der durch elektrolitische Kondensation erhaltenen Elektrolytlösung abgetrennt und gereinigt worden war, wie folgt durchgeführt wurde:

Ein Gemisch, das Dimethylsebacat, Sebacinsäure und Wasser in den in Tabelle 4 genannten Mengen enthielt, wurde in einen 1-l-Autoklaven gegeben. Die Reaktion wurde unter kräftigem Rühren bei 180°C durchgeführt. Die zunächst ungleichmässige Reaktionslösung wurde im Verlauf der Reaktion gleichmässig. Von dem Zeitpunkt ab, zu dem die Reaktionslösung gleichmässig wurde, wurden Methanol und Wasser kontinuierlich durch Destillation aus dem Autoklaven entfernt, während gleichzeitig das zusammen mit dem Methanol entfernte Wasser kontinuierlich ergänzt wurde. Die Reaktion wurde weitere 5 Stunden lang durchgeführt. Während der Reaktion betrug der Innendruck im Autoklaven 6,87 bis 8,83 bar. Die zur Bildung einer gleichmässigen Lösung erforderliche Zeit, die bis zum Ende der Reaktion abdestillierte Gesamtmenge von Methanol und Wasser, die insgesamt zugeführte Wassermenge und der Umsatz in der Hydrolyse sind in Tabelle 4 genannt.

TABELLE 4

Versuch Nr.	Einsatzmengen, g			Erforderliche Zeit bis zur Bildung einer gleichmässigen Lösung, h	Gesamtmenge an abdestilliertem Methanol und Wasser g	Insgesamt zugeführtes Wasser g	Umsatz durch Hydrolyse, Mol-%
	Dimethylsebacat	Sebacinsäure	Wasser				
1	200	0	200	6,4	630	655	99,1
2	190	9	200	3,0	640	660	99,3
3	180	18	200	2,4	595	610	99,5
4	140	53	200	1,0	510	535	99,4

Beispiel 15

Der in Beispiel 1 beschriebene Versuch wurde wiederholt, wobei jedoch die Hydrolyse des Dimethylsebacats, das aus der durch die elektrolitische Kondensation erhaltenen Elektrolytlösung abgetrennt und gereinigt worden war, wie folgt durchgeführt wurde:

In einen 1-l-Autoklaven wurden 400 g einer Lösung gegeben, die 48% Dimethylsebacat, 2% Sebacinsäure und 50% Wasser enthielt. Die erste Hälfte der Reaktion wurde unter kräftigem Rühren bei der in Tabelle 5 genannten Temperatur durchgeführt, bis die Reaktionslösung gleich-

mässig wurde. Von dem Zeitpunkt ab, zu dem die Reaktionslösung gleichmässig wurde, wurde die Reaktionstemperatur auf 160°C eingestellt und die Reaktion weitere 5 Stunden lang durchgeführt, während Methanol und Wasser kontinuierlich aus dem Autoklaven abdestilliert wurden und gleichzeitig das mit dem Methanol entfernte Wasser kontinuierlich ergänzt wurde. Die Gesamtmenge von Methanol und Wasser, die bis zum Ende der Reaktion abdestilliert wurde, betrug 650 g. Die insgesamt zugeführte Wassermenge betrug 680 g. Während der zweiten Hälfte der Reaktion betrug der Innendruck im Autoklaven 4,9 bis 5,89 bar. Die Reaktionstemperatur während der ersten Hälfte der Reaktion, die bis zur Bildung einer gleichmässigen Lösung erforderliche Zeit und der Umsatz in der Hydrolyse sind nachstehend in Tabelle 5 genannt.

TABELLE 5

5	Versuch Nr.	Reaktionstempe- ratur in der 1. Hälfte der Reaktion, °C	Zur Bildung einer gleichmässigen Lösung erforder- liche Zeit, h	Umsatz in der Hydrolyse, Mol-%
10	1	160	12,5	99,2
	2	120	3,1	99,4
	3	200	1,9	99,3
15				

FIG. 1

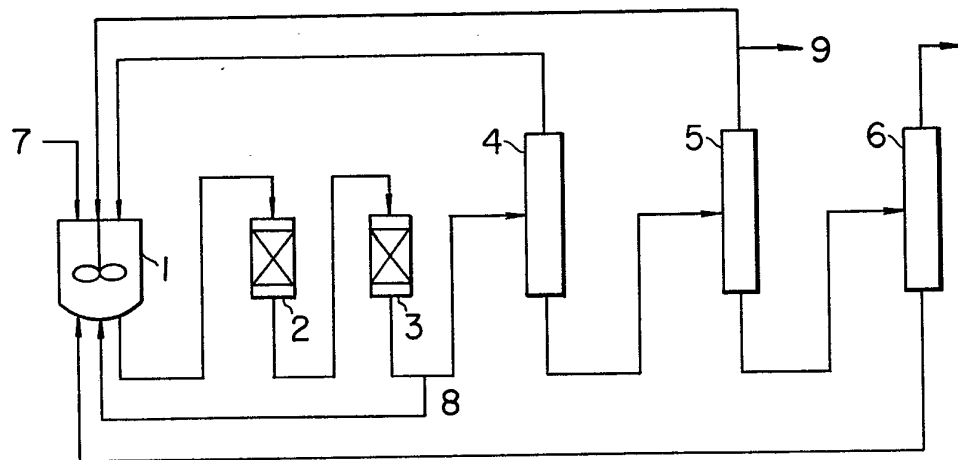


FIG. 2

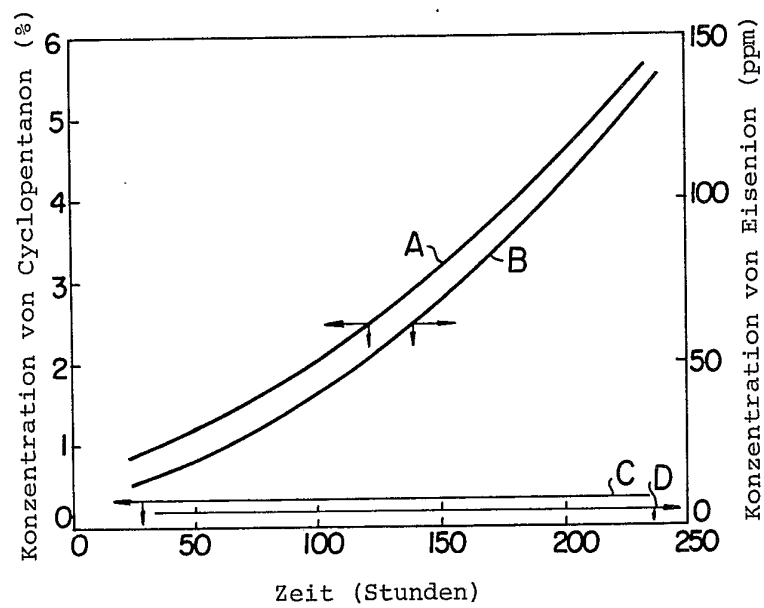


FIG. 3

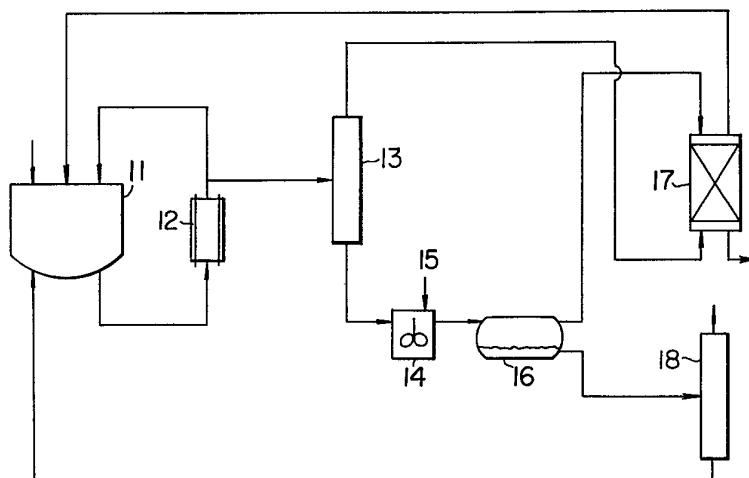


FIG. 4

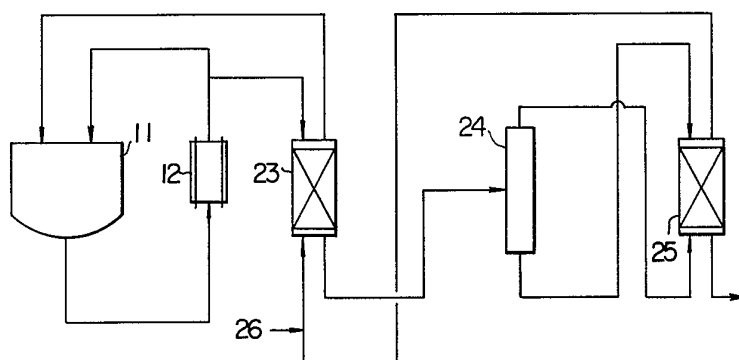


FIG. 5

