



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 21.V.1963 (P 101 641)

Pierwszeństwo: 25.V.1962 Niemiecka
Republika Federalna

Opublikowano: 31.VII.1965

Kl. 12 o, 14

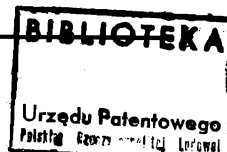
MKP C 07 c

UKD

69/46

Właściciel patentu: Chemische Werke Witten Gesellschaft mit besch-
ränkter Haftung Witten/Ruhr (Niemiecka Republika
Federalna)

Sposób wytwarzania estru dwumetylowego kwasu
metylotereftalowego i estru trójmetylowego kwasu
trójmetylowego



1
Znane jest wytwarzanie estru trójmetylowego kwasu trójmetylowego i estru dwumetylowego kwasu metylobenzenodwukarboksylowego przez utlenianie pseudokumolu tlenem powietrza w obecności katalizatora, przy czym trudno utleniające się produkty pośrednie procesu utleniania przeprowadza się przez estyfikację z metanolem w łatwiej utleniające się estry metylowe.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3.008.983 opisano ponadto sposób, w którym proces utleniania pseudokumolu zatrzymuje się przede wszystkim przy stopniu reakcji, w którym powstają kwasy metylobenzenodwukarboksylowe. Otrzymuje się przy tym mieszaninę kwasu metylotereftalowego i 4-metyloizoftalowego, którą trudno jest rozdzielić na składniki.

Z izomerycznych kwasów metylobenzenodwukarboksylowych czysty kwas metylotereftalowy, zwłaszcza w postaci estru dwumetylowego nadaje się doskonale do wytwarzania produktów polikondensacji. Opłacalne oddzielanie estru dwumetylowego kwasu metylotereftalowego z otrzymanej jako produkt pośredni mieszaniny izomerycznych estrów dwumetylowych kwasu metylobenzenodwukarboksylowego w znanym sposobie utleniania pseudokumolu do kwasu trójmetylowego nie jest jednakże możliwe.

Przedmiotem wynalazku jest sposób, który umożliwia ekonomiczne wytwarzanie bardzo czystego

2
estru dwumetylowego kwasu metylotereftalowego i estru trójmetylowego kwasu trójmetylowego.

Stwierdzono, że można wytworzyć czysty ester dwumetylowy kwasu metylotereftalowego i ester trójmetylowy kwasu trójmetylowego jeżeli utlenia się 1,3-dwumetylo-4-metoksymetylobenzen tlenem lub gazami zawierającymi tlen w fazie ciekłej, ewentualnie pod ciśnieniem, najkorzystniej pod ciśnieniem 1—10 atmosfer, jak również korzystnie w obecności znanych w zasadzie katalizatorów utleniania przy temperaturach 90—200°C, najkorzystniej 120—165°C, do kwasu dwumetylobenzoesowego, kwas ten po zestryfikowaniu do estru metylowego utlenia się dalej aż do osiągnięcia mieszaniny estru monometylowego kwasu metylotereftalowego i estru monometylowego kwasu 4-metylo-orto-ftalowego i z tak otrzymanej mieszaniny po estyfikacji do estrów dwumetylowych wytrąca się czysty ester dwumetylowy kwasu metylotereftalowego przez dodatek metanolu, a pozostałość po oddzieleniu i oddestylowaniu metanolu utlenia się dalej do estru dwumetylowego kwasu trójmetylowego, który po zestryfikowaniu metanolem do estru trójmetylowego oczyszcza się przez destylację.

Nieoczekiwanie reaguje w czasie utleniania 1,3-dwumetylo-4-metoksymetylobenzenu sposobem według wynalazku najpierw wyłącznie grupa metoksymetylowa, na skutek czego otrzymuje się kwas 2,4-dwumetylobenzoesowy. Jeżeli ester me-

tyłowy tego kwasu utlenia się dalej, to powstaje mieszanina składająca się mniej więcej z równych części estru monometylowego kwasu metylotereftalowego i estru monometylowego kwasu 4-metylo-orto-ftalowego, przy czym z mieszaniny tej po przeprowadzeniu jej w estry dwumetylowe można nieoczekiwanie przez dodatek metanolu wydzielić ester dwumetylowy kwasu metylotereftalowego w stanie krystalicznym i w czystej postaci, podczas gdy łatwo rozpuszczalny topniejący w niższych temperaturach ester dwumetylowy kwasu 4-metylo-orto-ftalowego wraz z pośrednimi produktami utleniania pozostaje w roztworze. Dalsze utlenianie tego estru pozwala na uzyskanie estru dwumetylowego kwasu trójmetylowego, który może być z łatwością zestryfikowany do estru trójmetylowego kwasu trójmetylowego.

Korzystnie można uprościć sposób według wynalazku przez połączenie kilku stopni utleniania w proces jednostopniowy. Można więc uzyskać frakcję kwasów metylobenzenodwukarboksylowych w jednym stopniu utleniania, jeżeli ester metylowy kwasu 2,4-dwumetylobenzoesowego, który wytwarza się przez utlenianie 1,3-dwumetylo-4-metoksymetylobenzenu i estryfikację otrzymanego kwasu, wraz ze świeżym 1,3-dwumetylo-4-metoksymetylobenzenem poddaje się utlenianiu i po estryfikacji mieszaniny otrzymanej z utleniania oddestylowuje się ester kwasu 2,4-dwumetylobenzoesowego, który wraz ze świeżym dwumetylometoksymetylobenzenem zawraca z powrotem do stadium utleniania i oddziela frakcję estru metylobenzenodwukarboksylowego, z której w sposób wyżej opisany wytrąca się ester dwumetylowy kwasu metylotereftalowego metanolem, a pozostałość utlenia się estrów kwasu trójmetylowego.

Najkorzystniej prowadzi się cały proces w jednym stopniu utleniania, jeżeli 1,3-dwumetylo-4-metoksymetylobenzen, ester metylowy kwasu 2,4-dwumetylobenzoesowego i frakcję estru dwumetylowego kwasu 4-metylo-orto-ftalowego utlenia się razem za pomocą tlenu lub gazów zawierających tlen w obecności katalizatorów utleniania, w fazie ciekłej, ewentualnie pod zwiększonym ciśnieniem, najkorzystniej 1–10 atmosfer, przy temperaturach 90–200°C.

Po estryfikacji metanolem mieszaniny otrzymanej z utleniania oddestylowuje się ester metylowy kwasu 2,4-dwumetylobenzoesowego, który wraz z nową porcją 1,3-dwumetylo-4-metoksymetylobenzenu zawraca się do procesu utleniania, gdzie następuje utlenienie do estru kwasu dwukarboksylowego, a z otrzymanej mieszaniny po dodaniu metanolu wytrąca się ester dwumetylowy kwasu metylotereftalowego, po czym po oddestylowaniu metanolu pozostały ester dwumetylowy kwasu 4-metylo-orto-ftalowego zawraca się również do procesu utleniania, a czysty ester trójmetylowy kwasu trójmetylowego otrzymuje się jako trzecią frakcję na drodze destylacji.

Jako katalizatory utleniania można stosować sole metali ciężkich, a więc sole manganu i kobaltu, zwłaszcza sól kobaltową kwasów tłuszczowych.

Stosowany jako substancja wyjściowa 1,3-dwu-

metylo-4-metoksymetylobenzen otrzymuje się przez chlorometylowanie m-ksylenu formaldehydem w obecności kwasu solnego i poddanie otrzymanego chlorometyloksylenu reakcji z metanolem i alkali. Szczególnie korzystne pod względem ekonomicznym jest stosowanie mieszaniny izomerów ksylenu zawierającej dużo m-ksylenu, z której podczas chlorometylowania w łagodnych warunkach, tylko m-ksylen reaguje w sposób selektywny.

Wytwarzany sposobem według wynalazku ester dwumetylowy kwasu metylotereftalowego i ester trójmetylowy kwasu trójmetylowego są wartościowymi substancjami pośrednimi lub wyjściowymi do wytwarzania tworzyw sztucznych i plastyfikatorów.

Przykład I. A. 650 części wagowych 1,3-dwumetylo-4-metoksymetylobenzenu utlenia się w pionowym cylindrycznym reaktorze szklanym, który jest wyposażony na dnie w doprowadzenie dla powietrza. Reakcję utleniania prowadzi się w obecności 0,2% wagowych soli kobaltowej kwasów tłuszczowych jako katalizatora stosując 3000 części objętościowych/minutę powietrza. Powietrze wychodzące z reaktora przeprowadza się przez dwie chłodnice o niskiej temperaturze, po czym przez wymrażacz o temperaturze –50°. Temperaturę po rozpoczęciu utleniania przy temperaturze 120°C obniża się do 95–100°C. Po 31 godzinach produkt utleniania wykazuje liczbę kwasową 253 i liczbę zmydlenia 360.

Produkt ten estryfikuje się przez ogrzewanie z metanolem w autoklawie przy temperaturze 230°C, a surowy ester po oddestylowaniu metanolu destyluje się w próżni. Po oddestylowaniu 30 części wagowych przedgonu, składającego się z 1,3-dwumetylo-4-metoksymetylobenzenu i estru metylowego kwasu 2,4-dwumetylobenzoesowego o temperaturze wrzenia przy ciśnieniu 15 Torr wynoszącej 115°C, przechodzi 490 części wagowych estru metylowego kwasu 2,4-dwumetylobenzoesowego, o temperaturze wrzenia 115–120°C (15 Torr). (Liczba kwasowa równa się 3, liczba zmydlenia 336, obliczona 342). 82 części wagowe wyżej wrzących związków przechodzą przy temperaturze 120–150°C i przy ciśnieniu 15 Torr.

Pozostałość stanowi 60 części wagowych. Z powietrza wychodzącego z reaktora oddziela się 40 części wagowych 1,3-dwumetylo-4-metoksymetylobenzenu. Wydajność estru metylowego kwasu 2,4-dwumetylobenzoesowego wynosi 73,2% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na wprowadzony do reakcji 1,3-dwumetylo-4-metoksymetylobenzen.

B. 483 części wagowych estru metylowego kwasu 2,4-dwumetylobenzoesowego utlenia się w obecności 0,2% wagowych soli kobaltowych kwasów tłuszczowych jako katalizatora przy 130°C w strumieniu powietrza o prędkości 3000 części objętościowych/minutę i przy zawracaniu substancji organicznych do reaktora w ciągu 48 godzin. Po utlenieniu mieszanina wykazuje liczbę kwasową 212 i liczbę zmydlenia 551. Mieszaninę tę estryfikuje się przez ogrzewanie z metanolem przy temperaturze 230°C w autoklawie. Po oddestylowaniu metanolu surowy ester oddestylowuje się pod próżnią. Otrzymuje się przy tym po 119 częściach wagowych

przedgonu składającego się z estru metylowego kwasu 2,4-dwumetylobenzoowego, 346 części wagowych mieszaniny estrów dwumetylowych kwasu metylobenzenodwukarboksylowego, przechodzącej w temperaturach 145–160°C, przy ciśnieniu 10 Torr.

Pozostałość stanowi 50 części wagowych. Frakcję dwuestrów rozpuszcza się w 1,5-krotnej ilości (wagowo) metanolu podczas ogrzewania i wydziela ester dwumetylowy kwasu metylotereftalowego z tego roztworu po ochłodzeniu do temperatury 0°C. Ester ten wytrąca się w postaci krystalicznej. Po destylacji krystalizatu w próżni uzyskuje się 113 części wagowych czystego estru dwumetylowego kwasu metylotereftalowego o temperaturze wrzenia 156°C przy 10 Torr i o temperaturze topnienia 71°C. (Liczba kwasowa równa się 0, liczba zmydlenia 539, obliczona liczba zmydlenia 539).

Z metanolowego ługu macierzystego uzyskuje się po oddestylowaniu metanolu 230 części wagowych mieszaniny oleistych estrów (liczba kwasowa 2,3, liczba zmydlenia 497), składającej się głównie z estru dwumetylowego kwasu 4-metylo-orto-ftalowego. Jeżeli uwzględni się nieprzereagowaną ilość estru metylowego kwasu 2,4-dwumetylobenzoowego, to wydajność estru dwumetylowego kwasu metylobenzenodwukarboksylowego wynosi 75% wydajności teoretycznej, natomiast wydajność estru dwumetylowego kwasu metylotereftalowego wynosi 24,5% wydajności teoretycznej.

C. 150 części wagowych oleistej pozostałości po oddzieleniu estru dwumetylowego kwasu metylotereftalowego, składającej się głównie z estru dwumetylowego kwasu 4-metyloorto-ftalowego utlenia się po dodaniu 0,2% wagowych soli kobaltowych kwasów tłuszczowych w ciągu 42 godzin przy temperaturze 160–170°C w strumieniu powietrza (3000 części objętościowych/minutę). Produkt utlenienia ma liczbę kwasową 226 i liczbę zmydlenia 671. Produkt ten estryfikuje się w znany sposób metanolem i destyluje ester pod próżnią. Po przedgonie w ilości 54 części wagowych, składającym się z mieszaniny estrów dwumetylowych kwasu metylobenzenodwukarboksylowego, która wrze w temperaturach 150–190°C, przy ciśnieniu 10 Torr i wykazuje liczbę kwasową 3 i liczbę zmydlenia 530, uzyskuje się 86 części wagowych estru trójmetylowego kwasu trójmelitowego, o temperaturze wrzenia 190–200°C. Liczba kwasowa estru wynosi 4, liczba zmydlenia 661. Obliczona liczba zmydlenia 667. Pozostałość stanowi 16 części wagowych. Jeżeli uwzględni się ilość odzyskanej mieszaniny estrów dwumetylowych kwasu metylobenzenodwukarboksylowego, to wydajność estru trójmetylowego kwasu trójmelitowego wynosi 74,1% wydajności teoretycznej.

Przykład II. A. W pionowym rurowym reaktorze wykonanym z czystego aluminium, zaopatrzonego w doprowadzenie powietrza od dołu i w układ chłodzący wykonany ze stali V4A, dołączony do króćca wylotowego i przeznaczony do chłodzenia powietrza wychodzącego z reaktora i wyposażony w naczynie absorbcyjne zawierające węgiel aktywowany, utlenia się 40.000 części wagowych 1,3-dwumetylo-4-metoksymetylobenze-

nu po dodaniu 0,1% wagowych soli kobaltowej kwasów tłuszczowych jako katalizatora, w strumieniu powietrza o prędkości 75–80 części objętościowych/minutę, przy czym stosuje się ciśnienie powietrza wynoszące 1,5 atmosfery podczas utleniania. Temperatura wynosi 115–120°C. Po 14,5 godzinach mieszanina reakcyjna wykazuje liczbę kwasową 248 i liczbę zmydlenia 357. Mieszaninę tę estryfikuje się przez ogrzewanie z metanolem w autoklawie do temperatury 230°C i oddestylowuje surowy ester. Uzyskuje się przy tym:

I. 31,90 części wagowych frakcji wrzącej przy temperaturach 102–124°C przy ciśnieniu 12 Torr. Frakcja ta składa się przeważnie z estru metylowego kwasu 2,4-dwumetylobenzoowego (liczba kwasowa 4,2; liczba zmydlenia 324, obliczona liczba zmydlenia 342).

II. 5,30 części wagowych frakcji wrzącej w temperaturach 124–149°C, zawierającej ester metylowy kwasu 2,4-dwumetylobenzoowego i ester dwumetylowy kwasu metylobenzenodwukarboksylowego (liczba kwasowa 22,6; liczba zmydlenia 426);

III. 3,50 części wagowych pozostałości, o temperaturze wrzenia wyższej od 150°C pod ciśnieniem 13 Torr.

0,90 części wagowych substancji organicznych wyizolowano z powietrza wychodzącego z reaktora. Substancje te skierowano do procesu utleniania opisanego pod B.

B. Mieszaninę 31,9 części wagowych frakcji zawierającej ester metylowy kwasu 2,4-dwumetylobenzoowego ze stopnia A, 39,10 części wagowych świeżego 1,3-dwumetylo-4-metoksymetylobenzenu i 0,9 części wagowych substancji organicznych wydzielonych z gazów po utlenieniu, utlenia się po dodaniu 0,1% wagowych soli kobaltowych kwasów tłuszczowych w strumieniu powietrza o prędkości 80–90 części objętościowych/minutę, pod ciśnieniem 1,5 atmosfery i w temperaturze 130–135°C. Po 23 godzinach utleniania mieszaninę reakcyjną, która wykazuje liczbę kwasową 276 i liczbę zmydlenia 522 estryfikuje się metanolem w temperaturze 225–230°C w autoklawie. Przez destylację surowego estru rozdziela się go na następujące frakcje:

I. 13,30 części wagowych estru metylowego kwasu 2,4-dwumetylobenzoowego o temperaturze wrzenia 102–130°C przy ciśnieniu 15 Torr, liczbie kwasowej 1,1; liczbie zmydlenia 353.

II. 50,20 części wagowych estru dwumetylowego kwasu metylobenzenodwukarboksylowego, o temperaturze wrzenia 130–156°C przy ciśnieniu 10 Torr (liczba kwasowa 2; liczba zmydlenia 507).

III. 4,50 części wagowych wyżej wrzących estrów o temperaturze wrzenia 156–172°C przy ciśnieniu 10 Torr (liczba kwasowa 3,1; liczba zmydlenia 580).

11,40 części wagowych pozostałości po destylacji o temperaturze wrzenia wyższej niż 172°C przy ciśnieniu 10 Torr.

Z powietrza po utlenieniu oddzielono 1,00 części wagowych związków oleistych. Związki te wprowadza się do trzeciego stopnia utleniania.

C. Otrzymywanie estru dwumetylowego kwasu metylotereftalowego: 50,20 części wagowych mieszaniny estrów dwumetylowych kwasu metylobenzenodwukarboksylowego rozpuszcza się w 50 częściach objętościowych metanolu podczas ogrzewania. Mieszaninę chłodzi się do temperatury 0°C. Wytrąca się przy tym krystaliczny ester dwumetylowy kwasu metylotereftalowego. Kryształy oddziela się przez wirowanie, przemywa na wirówce lodowatym metanolem i suszy. Przez destylację krystalizatu pod próżnią otrzymuje się 16,30 części wagowych bezbarwnego, czystego estru dwumetylowego kwasu metylotereftalowego o temperaturze wrzenia 156° przy ciśnieniu 10 Torr. Temperatura topnienia wynosi 71°C. Liczba kwasowa równa się 0, liczba zmydlenia 540, obliczona liczba zmydlenia 539.

D. Ług macierzysty pozostały po wykrystalizowaniu estru dwumetylowego kwasu metylotereftalowego uwalnia się przez oddestylowanie metanolu, a pozostałą oleistą mieszaninę estrów, składającą się głównie z estru dwumetylowego kwasu 4-metylo-ortoftalowego, wraz z substancjami organicznymi uzyskanymi w punkcie B z rozdzielnika i frakcją A II i B III utlenia się w obecności 0,1% wagowych soli kobaltowej kwasów tłuszczowych w temperaturze 160—170°C w strumieniu powietrza (90 części objętościowych/minutę) pod ciśnieniem 1,5 atmosfer. Liczba kwasowa materiału wyjściowego wynosi 6,2; liczba zmydlenia 485. Po 15 godzinach utleniania produkt wykazuje liczbę kwasową 250 i liczbę zmydlenia 682. Produkt ten wraz z częścią organiczną uzyskaną z gazów estryfikuje się w autoklawie metanolem w temperaturze 230°C. Surowy ester oddestylowuje się wraz z pozostałościami po destylacji z stopni A i B pod próżnią. W czasie tej destylacji otrzymuje się:

I. 17,90 części wagowych estru dwumetylowego kwasu metylobenzenodwukarboksylowego wrzącego w temperaturze 150—190°C przy ciśnieniu 10 Torr (liczba kwasowa 2,7; liczba zmydlenia 535, obliczona liczba zmydlenia 539).

II. 37,25 części wagowych estru trójmetylowego kwasu trójmelitowego o temperaturze wrzenia 190—200°C (liczba kwasowa równa się 3; liczba zmydlenia 662, obliczona liczba zmydlenia 667). 11,35 części wagowych pozostałości po destylacji.

Z frakcji I otrzymuje się w sposób opisany pod C dalsze 1,75 części wagowych czystego estru dwumetylowego kwasu metylotereftalowego, 16,15 części wagowych oleistych estrów, które po oddestylowaniu metanolu uzyskuje się z ługów macierzystych i które zawierają przeważnie ester dwumetylowy kwasu 4-metylo-ortoftalowego, zawraca się do stadium utleniania opisanego w punkcie D. Z naczynia absorbcyjnego zawierającego węgiel aktywowany uzyskuje się 0,9 części wagowych 1,3-dwumetylo-4-metoksymetylobenzenu.

Bilans procesu przedstawia się następująco:

Wsad: 78,20 części wagowych 1,3-dwumetylo-4-metoksymetylobenzenu

Uzyskane produkty:

wydajność
% wydajności teoretycznej w stosunku do 1,3-dwumetylo-4-metoksymetylobenzenu

1. Produkty końcowe

18,05 części wagowych estru dwumetylowego kwasu metyloftalowego	16,7
37,25 części wagowych estru trójmetylowego kwasu trójmelitowego	28,6

2. Produkty pośrednie zawrócone do reakcji

13,30 części wagowych estru metylowego kwasu 2,4-dwumetylobenzoesowego	15,6
16,15 części wagowych estru dwumetylowego kwasu metylobenzenodwukarboksylowego	14,9
84,75 części wagowych	75,8

Przykład III. A. Mieszaninę zawierającą po 50 części wagowych 1,3-dwumetylo-4-metoksymetylobenzenu, estru metylowego kwasu 2,4-dwumetylobenzoesowego i estru dwumetylowego kwasu 4-metoksy-ortoftalowego utlenia się w reaktorze zaopatrzonym w mieszaninę, doprowadzenia powietrza, układ chłodzący, urządzenie do wydzielania produktów i wymrażacz, po dodaniu 0,2% wagowych soli kobaltowej kwasów tłuszczowych w stosunku do ilości wsadu. Do utleniania stosuje się strumień powietrza (40 części objętościowych/minutę). Temperaturę utrzymuje się na poziomie 130—140°C. Po utlenianiu przez 65 godzin produkt (102,7 części wagowych) wykazuje liczbę kwasową 216 i liczbę zmydlenia 601. Z powietrza wychodzącego z reaktora oddziela się 37,7 części wagowych substancji organicznych. Produkt utleniania i substancje wydzielone z powietrza estryfikuje się razem przez ogrzewanie z metanolem w autoklawie w temperaturze 230°C. Po oddestylowaniu metanolu surowy ester oddestylowuje się pod próżnią.

Otrzymuje się przy tym:

- I. 1,44 części wagowych mieszaniny 1,3-dwumetylo-4-metoksymetylobenzenu i estru metylowego kwasu 2,4-dwumetylobenzoesowego. Temperatura wrzenia 90—110°C, przy ciśnieniu 14 Torr (liczba kwasowa = 1; liczba zmydlenia = 228).
- II. 33,3 części wagowe estru metylowego kwasu 2,4-dwumetylobenzoesowego, o temperaturze wrzenia 110—146°C, przy ciśnieniu 13 Torr (liczba kwasowa = 0,8; liczba zmydlenia = 349, obliczona liczba zmydlenia = 342).

III. 76,4 części wagowe mieszaniny estrów dwumetylowych kwasu metylobenzenodwukarboksylowego, o temperaturze wrzenia 148—185°C, przy ciśnieniu 13 Torr (liczba kwasowa = 3; liczba zmydlenia = 531, obliczona liczba zmydlenia = 539).

IV. 34,4 części wagowe estru trójmetylowego kwasu trójmelitowego, o temperaturze wrzenia 185—200°C, przy ciśnieniu 13 Torr (liczba kwasowa = 4; liczba zmydlenia = 662, obliczona liczba zmydlenia = 667).

4,0 części wagowe pozostałości, o temperaturze wrzenia powyżej 200°C, przy ciśnieniu 13 Torr.

76 części wagowych frakcji estrów dwumetylowych kwasu metylobenzenodwukarboksylowego rozpuszcza się podczas ogrzewania w 100 częściach wagowych metanolu. Roztwór ochładza się do temperatury 0°C, wytrąca się przy tym ester dwumetylowy kwasu metylotereftalowego w postaci krystalicznej. Przez destylację w próżni otrzymuje się czysty ester dwumetylowy kwasu metylotereftalowego (liczba kwasowa = 0; liczba zmydlenia = 539, obliczona liczba zmydlenia = 539). Temperatura wrzenia 156° przy ciśnieniu 10 Torr, a temperatura topnienia 71°C.

B. Frakcje destylacyjne A I i A II jak również oleiste składniki frakcji A III zawierające głównie ester dwumetylowy kwasu 4-metylo-ortoftalowego, łączy się i po dodaniu 63,3 części wagowych świeżego 1,3-dwumetylo-4-metoksymetylobenzenu utlenia ponownie w tych samych warunkach jak to opisano w punkcie A. Po utlenianiu przez 54 godziny produkt (108,3 części wagowe) wykazuje liczbę kwasową 226 i liczbę zmydlenia 650. Z powietrza wychodzącego z reaktora wydzielone zostaje 39,7 części wagowych oleistych substancji organicznych. Substancje te wraz z produktem utlenienia estryfikuje się razem metanolem w autoklawie w temperaturze 230°C. Po oddestylowaniu metanolu surowy ester oddestylowuje się pod próżnią. Otrzymuje się przy tym:

I. 2,35 części wagowych mieszaniny 1,3-dwumetylo-4-metoksymetylobenzenu i estru metylowego kwasu 1,4-dwumetylobenzoowego, o temperaturze wrzenia 90—115°C przy ciśnieniu 16 Torr (liczba kwasowa 0,7; liczba zmydlenia 312).

II. 30,5 części wagowych frakcji zawierającej głównie estry dwumetylowe kwasu 2,4-dwumetylobenzoowego o temperaturze wrzenia 115—144°C pod ciśnieniem 16 Torr (liczba kwasowa 0,9; liczba zmydlenia 395, obliczona liczba zmydlenia 342).

III. 78,1 części wagowych frakcji estru dwumetylowego kwasu metylobenzenodwukarboksylowego o temperaturze wrzenia 147—190°C przy ciśnieniu 16 Torr (liczba kwasowa 3; liczba zmydlenia 579, obliczona liczba zmydlenia 539).

IV. 48,2 części wagowe estru trójmetylowego kwasu trójmelitowego, o temperaturze wrzenia 190—205°C przy ciśnieniu 16 Torr (liczba kwasowa 4; liczba zmydlenia 660, obliczona liczba zmydlenia 667).

4,0 części wagowe pozostałości, o temperaturze wrzenia powyżej 205°C przy ciśnieniu 16 Torr.

Z frakcji III wydziela się w sposób opisany w punkcie A 25,0 części wagowych czystego estru dwumetylowego kwasu metylotereftalowego. Oleisty ester uzyskany z ługów macierzystych po oddestylowaniu rozpuszczalnika składa się głównie z estru dwumetylowego kwasu 4-metyloortoftalowego: Wszystkie otrzymane produkty, za wyjątkiem żądanych produktów końcowych, a mianowicie za wyjątkiem estru dwumetylowego kwasu metylotereftalowego i estru trójmetylowego kwasu trójmelitowego, można wraz ze świeżymi partiami 1,3-dwumetylo-4-metoksymetylobenzenu zawrócić do procesu utleniania.

Całkowita wydajność użytecznych estrów z procesu opisanego w punktach A i B (estru dwumetylowego kwasu metylotereftalowego, estru trójmetylowego kwasu trójmelitowego i frakcji estrów, które zawraca się z powrotem do utleniania) wynosi 78% teorii.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania estru dwumetylowego kwasu metylotereftalowego i estru trójmetylowego kwasu trójmelitowego, **znamienny tym**, że 1,3-dwumetylo-4-metoksymetylobenzen utlenia się za pomocą tlenu lub gazów zawierających tlen w fazie ciekłej, ewentualnie pod zwiększonym ciśnieniem, najkorzystniej pod ciśnieniem 1—10 atmosfer, jak również najkorzystniej w obecności znanych w zasadzie katalizatorów utleniania w temperaturze 90—200°C, korzystnie 120—165°C, do kwasu 2,4-dwumetylobenzoowego, kwas ten po estryfikacji do estru metylowego utlenia dalej do mieszaniny estrów monometylowego kwasu metylotereftalowego i monometylowego kwasu 4-metylo-ortoftalowego, a z tej mieszaniny po zestryfikowaniu jej do estrów dwumetylowych wytrąca się przez dodatek metanolu czysty, krystaliczny ester dwumetylowy kwasu metylotereftalowego, po czym po jego oddzieleniu i usunięciu metanolu utlenia się pozostałość do estru dwumetylowego kwasu trójmelitowego, który estryfikuje się do estru trójmetylowego kwasu trójmelitowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że 1,3-dwumetylo-4-metoksymetylobenzen wraz z mniej więcej równymi częściami wagowymi estru metylowego kwasu 2,4-dwumetylobenzoowego utlenia się tlenem lub gazami zawierającymi tlen w fazie ciekłej, ewentualnie pod zwiększonym ciśnieniem, najkorzystniej pod ciśnieniem 1—10 atmosfer, korzystnie w obecności katalizatorów, w temperaturze 90—200°C, najkorzystniej 120—165°C, otrzymaną mieszaninę estryfikuje się metanolem, oddestylowuje ester metylowy kwasu 2,4-dwumetylobenzoowego, który zawraca się do utleniania i z otrzymanej mieszaniny estru dwumetylowego kwasu 4-metyloortoftalowego i estru dwumetylowego kwasu metylotereftalowego, wytrąca się ester dwumetylowy kwasu metylotereftalowego przez

dodanie metanolu, a pozostały po oddestylowaniu metanolu ester dwumetylowy kwasu 4-metyloortoftalowego przez utlenienie i estyfikację przeprowadza się w ester trójmetylowy kwasu trójmelitowego.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że 1,3-dwumetylo-4-metoksymetylobenzen wraz z estrem metylowym kwasu 2,4-dwumetylobenzoesowego i estru dwumetylowego kwasu 4-metyloortoftalowego utlenia się w fazie ciekłej tlenem lub gazami zawierającymi tlen, ewentualnie pod zwiększonym ciśnieniem, zwłaszcza przy ciśnieniu 1—10 atmosfer, korzystnie w obecności katalizatorów, przy temperaturach 90—200°C,

korzystnie 120—165°C, a po zestryfikowaniu za pomocą metanolu mieszaniny uzyskanej po utlenieniu najpierw oddestylowuje się ester me-

tylowy kwasu 2,4-dwumetylobenzoesowego, który po dodaniu świeżego 1,3-dwumetylo-4-metoksymetylobenzenu zawraca się z powrotem do utleniania, po czym wyodrębnia się przez destylację frakcję zawierającą estry dwumetylowe kwasów dwukarboksylowych, z której przez dodanie metanolu oddziela się ester dwumetylowy kwasu metylotereftalowego w postaci czystej, krystalicznej, a pozostałą część estrów dwumetylowych kwasów dwukarboksylowych uzyskaną po oddzieleniu estru dwumetylowego kwasu metylotereftalowego i oddestylowaniu metanolu zawraca się również do utleniania, natomiast czysty ester trójmetylowy kwasu trójmelitowego otrzymuje się jako trzecią frakcję destylacji.

Dokonano dwóch poprawek

