

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) FI 772296 A7

**(12) JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **772296**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07C

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **27.07.1977**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **27.07.1977**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **30.01.1978**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuokeus - Prioritet - Priority

29.07.1976 PL 191538

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Instytut Ciekiej Syntezy Organicznej, Kedzierzyn-Kozle, Poland, PUOLA, (PL)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Pokorska, Zofia, Poland, PUOLA, (PL)

2 •Boebel, Henryk, Poland, PUOLA, (PL)

3 •Smoczynski, Pawel, Poland, PUOLA, (PL)

4 •Dziwinski, Euzebiusz, Poland, PUOLA, (PL)

5 •Hetrer, Jacer, Poland, PUOLA, (PL)

6 •Malkiewicz, Andrzej, Poland, PUOLA, (PL)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä dimetyylitereftalaatin valmistamiseksi

Förfarande för framställning av dimetyltereftalat

INSTYTUT CIĘŻKIEJ SYNTEZY ORGANICZNEJ "BLACHOWNIA",
Kędzierzyn-Koźle, Puola

Menetelmä dimetyylitereftalaatin valmistamiseksi -
Förfarande för framställning av dimetyltereftalat

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää dimetyylitereftalaatin valmistamiseksi käyttäen hyväksi sellaisia polysyklisiä yhdisteitä, joissa on metyleenioksidikarbonyyli-siltoja, jotka ovat pääasiallisesti p-ksylyyli- p-toluylaatin johdannaisia ja muodostettu tunnetuilla menetelmillä, joilla valmistetaan dimetyylitereftalaattia, ja jotka perustuvat p-ksyleenin ja metyyli-p-toluylaatin hapetukseen.

Tähän asti tunnetut menetelmät dimetyylitereftalaatin valmistamiseksi käsittävät seuraavanlaisia vaiheita: p-ksyleenin ja metyyli-p-toluylaatin hapetus hapella, joka on peräisin ilmasta, sellaisten aromaattisten karboksyylihappojen esteröiminen metanolilla, jotka saadaan hapetusmenetelmästä, saadun dimetyylitereftalaatin edelleen käsittely ja puhdistus tyhjötislauksen ja kiteyttämisen avulla metanolista. Polysykliset yhdisteet, mm. sellaiset yhdisteet, jotka sisältävät metyleenioksidikarbonyylisiltoja, jotka muodostuvat näissä menetelmissä, ovat jätetuotteita ja poistetaan menetelmästä jätteenä aromaattisten karboksyylihappojen metyyliesterien tislauksen jälkeen, jotka ovat pääasiallisesti p-toluiinihapon ja tereftaalihapon estereitä. Esteröimisvaiheessa muodostuneiden aromaattisten karboksyyli-

happojen metyyliesterien tislauksen aikana joutuu tisleeseen pieni määrä, noin 0,20 paino-%, polysyklisiä yhdisteitä tisleen muodostaessa raa'an dimetyylitereftalaatin, joka kierrätetään uudelleen sopivien puhdistusvaiheiden jälkeen p-ksyleenin ja p-toluylaatin hapetuskäsittelyyn.

Viimeiset tulokset, jotka on saavutettu puhdistettaessa dimetyylitereftalaatin valmistusmenetelmän tuotteita, käsittävät jätteaineen muuttamisen aromaattisten karboksyylihappojen metyyliesterien tislauksen jälkeen metyyli-p-toluylaatiksi ja dimetyylitereftalaatiksi lämpökäsittelyn avulla (US-patenttijulkaisu n:o 3 914 287) tai esteröimällä tämä jäte metanolilla (Saksan Liittotasavallan patenttijulkaisu n:ot 2 244 662 ja 2 427 875). Täten saadut tulokset, nimittäin p-ksyleenin muodostusprosentin parantuminen, ovat erittäin hyvät verrattuna anhydridin polysyklisten yhdisteiden muuttamiseen, mutta toiselta puolen polysyklisten yhdisteiden, jotka sisältävät metyleenioksikarbonyylisiltoja, muuttuminen metyyli-p-toluylaatiksi ja dimetyylitereftalaatiksi ei ole edullista ja sen määrä on ainoastaan korkeintaan 40 paino-%, näiden yhdisteiden jäljellä olevan osan muodostaessa tervamaisia polysyklisiä aromaattisia yhdisteitä, jotka ovat jätetuotetta.

Dimetyylitereftalaatin valmistusmenetelmän tutkimuksista on ilmennyt, että p-ksyleenin ja metyyli-p-toluylaatin hapetusvaiheessa muodostuu, riippumatta käytetyn katalyytin laadusta, ekvimolaarisia määriä p-ksylyyli-p-toluylaattia tai sen johdannaisia, jotka sisältävät aldehydi-, karboksyyli- ja esteriryhmiä samoin kuin metyleenioksikarbonyylisiltoja $-CH_2-O-C-$.

Näiden yhdisteiden identifioimisen ja erottamisen jälkeen on yllättäen todettu, että ne voidaan hapettaa erittäin helposti ilmalla suurella saannolla noin 80-90 paino-% tunnettujen hapetuskatalyyttien, kuten rasvahapon koboltti-, mangaani- ja nikkelisuolojen tai -asetaattien läsnäollessa, p-toluiinihapoksi tereftaalihapoksi ja sen monometyyliesteriksi.

Samanaikaisesti on todettu, että ne polysyklisten yhdisteiden määrät, joissa on metyleenioksikarbonyylisiltoja ja jotka ovat muodostuneet p-ksyleenin ja metyyli-p-toluylaatin hapetuksen aikana, ovat huomattavasti suuremmat kuin näiden yhdisteiden määrät jätteessä aro-

maattisten karboksyylihapojen metyyliestereiden tislauksen jälkeen, joita nimitetään raakaesteriksi, mikä osoittaa, että tislauksen aikana polysykliset yhdisteet muuttuvat johtuen käytetystä korkeasta lämpötilasta. Tämä seikka aiheutti sen, että tutkittiin tarkemmin p-ksylyyli-p-toluylaatin ja sen johdannaisten erotusmenetelmiä niin, että voitiin oleellisesti pienentää näiden yhdisteiden hajoamista ja mahdollistaa niiden uudelleenkierrättäminen hapetus-käsittelyyn.

Aromaattisten karboksyylihapojen metyyliestereiden jälkitisleen yksinkertainen tyhjötislaukset ei aikaansaanut täydellistä metyleenikarbonsyylisiltoja sisältävien polysyklisten yhdisteiden talteenottoa. Kokeet, jotka suoritettiin raakaestereiden tislaukseksi, ovat yllättäen osoittaneet, että suoritettaessa raakaestereiden tislaukset suhteellisen alhaisessa lämpötilassa 230-245°C tyhjiössä 40-50 mmHg ja käyttäen pientä noin 10 paino-%:n suuruista palautusjäähdytysmäärää kolonniin syötetyn aineen määrästä laskettuna, on mahdollista tislata kvantitatiivisesti p-ksylyyli-p-toluylaatti ja sen johdannaiset yhdessä monosyklisten metyyliestereiden kanssa, so. metyyli-p-toluylaatin ja dimetyylitereftalaatin ja sen isomeerien kanssa, jolloin saadaan dimetyyli-isoftalaattia ja dimetyyliorto-ftalaattia jäännöksestä, jonka muodostavat pääasiallisesti anhydridityyppiset polysykliset yhdisteet.

Samalla tavoin aikaansaatii hyviä tuloksia suoritettaessa aromaattisten karboksyylihapojen metyyliestereiden tislauksjäännöksen tislaukset lisäämällä lauhteeseen nestemäistä metyyli-p-toluylaattia ja dimetyylitereftalaattia. Yhdisteen p-ksylyyli-p-toluylaatti ja sen johdannaisten hajoamista voidaan myös pienentää käyttämällä aromaattisten karboksyylihapojen metyyliestereiden paineenalennustislaukset. Se tuote, joka saatiin paineenalennuskolonniin, sisälsi noin 20 paino-% metyyli-p-toluylaattia ja dimetyylitereftalaattia ja 80 paino-% polysyklisiä aromaattisia yhdisteitä.

Kun tätä tuotetta käsiteltiin tyhjötislauksen avulla siten, ettei kolonniin pohjan lämpötila ollut suurempi kuin 255°C ja tyhjiön ollessa 50 mmHg,saatiin sellainen tisle, joka sisälsi p-ksylyyli-p-toluylaattia ja sen johdannaisia määrässä noin 90 paino-% alkuperäisestä määrästä laskettuna, samoin kuin monosyklisiä metyyliestereitä.

Keksinnön mukainen menetelmä käsittää myös p-ksylyyli-p-toluylaatin ja sen esterijohdannaisten erottamisen yhdessä metyyli-p-toluylaatin ja dimetyylitereftalaatin kanssa tislaamalla raa'at esterit tai tislaamalla raakojen estereiden tislausjäännös, joka sisältää suuria määriä dimetyylitereftalaattia. Monosyklisten metyyliesterien seos, joka sisältää p-ksylyyli-p-toluylaattia ja sen johdannaisia, saadaan tällöin, ja erotus suoritetaan tämän jälkeen tunnetulla tavalla tyhjötislausta käyttäen sellaisen fraktion saamiseksi, joka sisältää metyyli-p-toluylaattia ja raakaa dimetyylitereftalaattia, josta epäpuhtaudet kuten p-ksylyyli-p-toluylaatti ja sen johdannaiset poistetaan kiteyttämällä metanolista.

Metanoli haihdutetaan siitä metanoliliuoksesta, joka saadaan dimetyylitereftalaatin kiteyttämisen jälkeen tämän liuoksen sisältäessä p-ksylyyli-p-toluylaatin ja sen johdannaisten ohella myös dimetyylitereftalaatin isomeerejä, so. dimetyyli-isoftalaattia ja dimetyyli-ortoftalaattia, metyyli-p-toluylaattia, p-formyylibentsoehapon metyyliesteriä, trimellitinihapon trimetyyliesteriä ja jonkin verran dimetyylitereftalaattia. Dimetyylitereftalaatin isomeerit ja trimellitinihapon metyyliesteri poistetaan jaksottain tai jatkuvasti tyhjötislauksen avulla ja jäännös, joka sisältää pääasiallisesti p-ksylyyli-p-toluylaattia ja sen johdannaisia ja metyyli-p-toluylaattia, p-formyylibentsoehapon metyyliesteriä ja dimetyylitereftalaattia, kierrätetään uudelleen p-ksyleenin ja metyyli-p-toluylaatin hapetuskäsittelyyn.

Seos, joka saadaan metanolin poistamisen jälkeen, voidaan myös hapettaa erillisessä reaktorissa ilman hapen avulla lämpötilassa 120-200°C ja korotetussa paineessa tunnettujen hapetuskatalyyttien, edullisesti koboltin, mangaanin ja nikkelin orgaanisten suolojen tai näiden seosten läsnäollessa. Hapetuksen jälkeen esteröidään aromaatsiten karboksyylihappojen seos metanolilla tunnetulla tavalla tarkoituksella aikaansaada dimetyylitereftalaattia ja metyyli-p-toluylaattia.

Seurauksena p-ksylyyli-p-toluylaatin ja sen johdannaisten täydellistä erottamisesta ja niiden uudelleen kierrättämisestä hapetuskäsittelyyn paranee dimetyylitereftalaatin valmistusmenetelmän selektiivisyys noin 1-3 mooli-% riippuen siitä menetelmästä, jota käytetään dimetyylitereftalaatin valmistuksessa, verrattuna tähän asti tunnettuihin dimetyylitereftalaatin valmistusmenetelmiin.

Keksinnön mukaisen mentelmän avulla aikaansaadaan myös dimetyyli-tereftalaattimenetelmän hyvä selektiivisyys kun valmistuslaitteissa tapahtuu syötetyn aineen määrän vaihteluja tai käyttöhäiriöitä, koska se mahdollistaa sellaisen välituotteiden uudelleenkierrättämisen, joita tähän asti on pidetty jätetuotteina ja jotka yleensä poltetaan tai käsitellään erikoiskäsittelyjen avulla, josta on seurauksena p-ksylyyli-p-toluylaatin ja sen johdannaisten suuri häviö.

Esimerkki I

Raakaestereitä, jotka saatiin dimetyylitereftalaattia valmistettaessa ja jotka sisälsivät

p-ksyleeniä	0,2	paino-%
metyylibentsoaattia	2,3	"
metyyli-p-toluylaattia	32	"
p-formyylibentsoehapon metyyliesteriä	2	"
muita yhdisteitä, joilla on alhaisempi kiehumispiste kuin dimetyylitereftalaatilla	0,2	"
dimetyylitereftalaattia	50	"
dimetyyli-isoftalaattia	6	"
dimetyyliortofoftalaattia	1	"
trimellititiinihapon trimetyyliesteriä	0,5	"
p-ksylyyli-p-toluylaattia ja sen johdannaisia	2	"
anhydridityyppejä polysyklisiä yhdisteitä	3	"
muita yhdisteitä, joilla on korkeampi kiehumispiste kuin dimetyylitereftalaatilla	0,8	"
tislattiin tyhjötislauksen avulla.		

Tislaus suoritettiin kahden teollisuuskolonnin järjestelmän avulla, jotka oli valmistettu haponkestävästä teräksestä. Toisessa kolonnissa, jonka halkaisija oli 2,6 metriä ja korkeus 6,9 m, oli 6 välipohjaa, ja toisessa kolonnissa, jonka halkaisija oli 3,0 m ja korkeus 28,0 m, oli 30 välipohjaa. Tislausjärjestelmä oli varustettu haihduttajilla, lauhduttajilla ja syöttöpumpuilla.

Ensimmäisen kolonnin työskentelyolosuhteet olivat seuraavat:

Kolonnin palautusjäähdytys 10 paino-% syötetystä määrästä, kolonnin pohjan lämpötila oli 249°C, yläosan lämpötila 200°C ja yläosan paine 113 Torr.

Toisen kolonnin työskentelyolosuhteet olivat seuraavat:

Yläosan lämpötila 140°C , pohjan lämpötila 235°C , paine yläosassa 50 Torr. Käytettäessä edellä esitettyjä olosuhteita saatiin tuote toisesta kolonnista raa'an dimetyylitereftalaatin muodossa, jolla oli seuraava kokoomus:

metyyli-p-toluylaattia	0,1	paino-%
p-formyylibentsoehapon metyyliesteriä	2,6	"
dimetyylitereftalaattia	83,6	"
dimetyyli-isoftalaattia	8,1	"
dimetyyliortofoftalaattia	1,1	"
trimellitiinihapon trimetyyliesteriä	0,9	"
p-ksylyyli-p-toluylaattia ja sen johdannaisia	2,6	"
anhydridityyppejä syklisiä yhdisteitä	0,5	"
yhdisteitä, joiden kiehumispiste korkeampi kuin dimetyylitereftalaatilla	0,5	"

Täten saatu raaka dimetyylitereftalaatti kiteytettiin metanolin avulla dimetyylitereftalaatin valmistuksesta tunnetulla tavalla, jolloin saatiin puhdasta dimetyylitereftalaattia samoin kuin suodosta viime-mainitusta, ja metanolin poistamisen jälkeen saatiin jäännös, jolla oli seuraava koostumus:

p-ksyleenia	1,8	paino-%
metyyli-p-toluylaattia	21,0	"
metyylibentsoaattia	1,7	"
p-formyylibentsoehapon metyyliesteriä	2,4	"
muita yhdisteitä, joilla alhaisempi kiehumispiste kuin dimetyylitereftalaatilla	0,9	"
dimetyylitereftalaattia	23,8	"
dimetyyli-isoftalaattia	28,4	"
dimetyyliortofoftalaattia	3,8	"
dimellitiinihapon trimetyyliesteriä	3,1	"
p-ksylyyli-p-toluylaattia ja sen esterijohdannaisia	9,7	"
anhydridityyppejä polysyklisiä yhdisteitä	1,7	"
muita yhdisteitä, joilla korkeampi kiehumispiste kuin dimetyylitereftalaatilla	1,7	"

Täten saatu jäännös hapetettiin yhdessä p-ksyleenin kanssa, niiden painosuhteen ollessa 1,4:1, hapen ja ilman avulla.

Menetelmä toteutettiin laboratoriotyyppisessä jaksottaisessa reaktorissa, jonka tilavuus oli 3 litraa ja joka oli varustettu kuumentusvaipalla, kaasunjohtolaitteella ja lauhduttaja-erottajajärjestelmällä reagoimattomien raaka-aineiden uudelleenkierrättämistä varten.

Lämpötila ja paine ylläpidettiin automaattisen säätöjärjestelmän avulla. Kun hapetuskäsittely suoritettiin rasvahapon koboltti-, mangaani- ja nikkelisuolojen läsnäollessa 9 tunnin kuluessa, saatiin puolihapetettu seos, jonka happoluku oli 160 mg KOH/g.

Hapetuskäsittelyn päätyttyä oli reaktioseoksen kokoomus seuraava:

p-ksyleeniä	14,5	paino-%
metyylibentsoaattia	1,7	"
metyyli-p-toluylaattia	8,3	"
p-formyylibentsoehapon metyyliesteriä	0,4	"
muuta yhdisteitä, joiden kiehumispiste alhaisempi kuin dimetyylitereftalaatilla	0,2	"
dimetyylitereftalaattia	13,5	"
dimetyyli-isoftaalihappoa	16,3	"
dimetyyliortoftalaattia	1,5	"
trimellitinihapon trimetyyliesteriä	1,4	"
p-ksylyyli-p-toluylaattia	0,5	"
anhydridityyppisiä polysyklisiä yhdisteitä	0,9	"
yhdisteitä, joiden kiehumispiste korkeampi kuin dimetyylitereftalaatilla	0,8	"
p-toluiinihappoa	25,1	"
tereftaalihappoa	2,9	"
tereftaalihapon monometyyliesteriä	12,0	"

Hapetuskäsittelyn tasapainosta laskettuna on p-ksylyyli-p-toluylaatin ja sen johdannaisten muuttumisaste suurempi kuin 90 paino-%. Laskettaessa hapetusmenetelmän tuottavuus olettamalla, että lopulliset tuotteet, kuten p-toluiinihappo, tereftaalihappo ja tereftaalihapon monometyyliesteri, aikaansaavat suuremman selektiivisyyden kuin 100 mooli-%, voidaan katsoa, että näitä happoja muodostuu myös p-ksylyyli-p-toluylaatista ja sen johdannaisista. Noin 97 mooli-%:n selektiivisyys aikaansaatiin olettamalla metyyli-p-toluylaatti ja sen johdannaiset reagoiviksi aineiksi hapetuskäsittelyssä, mikä vastaa sitä selektiivisyyttä, joka saadaan hapetettaessa puhtaita reagoivia aineita, nimittäin p-ksyleeniä ja metyyli-p-toluylaattia.

Kaasukromatografiaa ja massaspektrografiaa käytettiin p-ksylyyli-p-toluylaatin ja sen johdannaisten identifioimiseksi ja niiden määrän mittaamiseksi.

Esimerkki II

Jäännös, joka saatiin tislaamalla metanoli pois siitä suodoksesta, joka oli peräisin kiteytyskäsittelystä ja jolla oli esimerkissä I esitetty kokoomus, hapetettiin esimerkissä I kuvatussa laboratorio-reaktorissa. Hapetusmenetelmä suoritettiin käyttäen ilmassa olevaa happea katalyyttisen järjestelmän läsnäollessa, jonka muodostivat koboltti- ja mangaaniasetaatit, ja käyttäen seosta, joka saatiin hapetettaessa p-ksyleeniä ilman hapen avulla. Katalyyttijärjestelmän määrä ja koostumus valittiin siten, että koboltti-ioniväkevyys laskettuna syötetystä panoksesta oli 0,08 paino-%, mangaani-ionin väkevyys 0,04 paino-% ja katalyytin aktivaattorina käytettiin 0,5 paino-% reaktioseosta, joka oli peräisin p-ksyleenin hapetuksesta. Menetelmä suoritettiin 9 tunnin kuluessa lämpötilassa 165°C ja paineessa 6 ilmakehää, ja tällöin saatiin sellainen reaktioseos, jolla oli seuraava koostumus:

p-ksyleeniä	-	erittäin vähän
metyylibentsoaattia	1,6	paino-%
metyyli-p-toluylaattia	9,5	"
p-formyylibentsoehapon metyyliesteriä	2,3	"
muita yhdisteitä, joilla alhaisempi kiehumis- piste kuin dimetyylitereftalaatilla	0,8	"
dimetyylitereftalaattia	23,5	"
dimetyyli-isoftalaattia	28,0	"
dimetyyliortoftalaattia	3,5	"
trimellitiinihapon trimetyyliesteriä	3,0	"
p-ksylyyli-p-toluylaattia ja sen johdannaisia	0,8	"
anhydridityyppejä polysyklisiä yhdisteitä	1,5	"
muita yhdisteitä, joilla korkeampi kiehumis- piste kuin dimetyylitereftalaatilla	2,0	"
p-toluiinihappoa	15,0	"
tereftaalihappoa	2,5	"
tereftaalihapon monometyyliesteriä	6,0	"

Muodostuneiden happojen, nimittäin p-toluiinihapon, tereftaalihapon ja monometyyli-tereftaalihapon selektiivisyys laskettuna muuttuneen metyyli-p-toluylaatin ja p-ksylyyli-p-toluylaatin sekä näiden johdannaisten perusteella, oli 96,5 mooli-%.

Esimerkki III

Suodoksen jäljellä oleva osa metanolin poistislauksen jälkeen, joka oli peräisin kiteytyskäsittelystä ja jolla oli esimerkissä I esitetty koostumus, johdettiin jatkuvasti yhdessä metyyli-p-toluylaatin kanssa teollisuusreaktoreihin, joihin johdettiin myös p-ksyleeniä ja katalyyttiä koboltti-, mangaani- ja nikkeli-asetaatien vesiliuoksen muodossa. Reagoivien aineiden ja katalyyttikomponenttien painosuhteet olivat seuraavat: 1 osa p-ksyleeniä, 1,2 osaa metyyli-p-toluylaattia ja 0,3 osaa jäännöstä sen suodoksen poistislauksen jälkeen, joka oli peräisin kiteytyksestä, $1,75 \cdot 10^{-4}$ osaa koboltti-ioneja, $8,8 \cdot 10^{-6}$ osaa mangaani-ioneja ja $3 \cdot 10^{-6}$ osaa nikkeli-ioneja. Koko seos hapetettiin jatkuvasti kolmessa reaktorissa, jotka oli valmistettu haponkestävästä teräksestä, joiden kunkin tehokas tilavuus oli 60 m^3 ja jotka sisälsivät jo aikaisemmin suoritetuista kokeista peräisin olevaa reaktioseosta. Reaktoreihin oli yhdistetty matalapainehöyrygeneraattori, joka toimi lämmön vastaanottajana hapetusreaktiosta. Reaktorit oli varustettu höyrylauhduttajalla, jätekaasujen jäähdyttäjällä, erotuslaitteilla, vastaanottolaitteilla ja hiilisuodattimilla p-ksyleenin adsorboimiseksi jätekaasuista.

Hapetuskäsittelyn tehokkuuden laskelmista voidaan todeta, että reaktion selektiivisyys oli 96,8 mooli-%, jolloin saadaan sama tulos kuin suoritettaessa samalla lailla koe hapettamalla p-ksyleeniä ja metyyli-p-toluylaattia yhdisteiden määrän ollessa 0,8 paino-% ja kiehumispisteen ollessa korkeamman kuin dimetyylitereftalaatin kiehumispisteen.

Esimerkki IV

Raakojen esterien tislauksen jälkeen saatu jäännös, joka poistettiin tislauksjärjestelmästä esimerkin I mukaisessa kokeessa, oli koostumukseltaan seuraava:

metyyli-p-toluylaattia	1,5	paino-%
muita yhdisteitä, joilla alhaisempi kiehumispiste kuin dimetyylitereftalaatilla	0,5	"
formyylibentsoehapon metyyliesteriä	1,8	"
dimetyylitereftalaattia	19,5	"
dimetyylitereftalaatin isomeerejä	3,5	"
trimellitinihapon trimetyyliesteriä	2,0	"
p-ksylyyli-p-toluylaattia ja sen johdannaisia	25	"

anhydridityyppiä polysyklisiä yhdisteitä	40	paino-%
muita yhdisteitä, joilla korkeampi kiehumispiste kuin dimetyylitereftalaatilla	6,2	"

Tämä seos saatiin ensimmäisen kolonnin käsittelyolosuhteissa, jotka olivat seuraavat: lämpötila pohjalla 235°C, tyhjö 40 mmHg, palautus-jäähdytysmäärä 8 paino-% syötetystä määrästä. Saatu jäännös tislattiin laboratoriolokolonnissa, jossa oli lasitäyte ja jonka tehokkuus vastasi neljää teoreettista välipohjaa.

Lämpötila kolonnin keskiosassa oli 256°C, tyhjö 40 mmHg, palautus-jäähdytys 12 paino-% syötetystä määrästä. 50 paino-osaa panoksesta saatiin tisleenä. Tisleellä oli seuraava koostumus:

metyyli-p-toluylaattia	3,2	paino-%
muita yhdisteitä, joilla alhaisempi kiehumispiste kuin dimetyylitereftalaattia	1,0	"
formyylibentsoehapon metyyliesteriä	2,5	"
dimetyylitereftalaattia	40	"
dimetyylitereftalaatin isomeerejä	7	"
trimellitinihapon trimetyyliesteriä	3,6	"
p-ksylyyli-p-toluylaattia ja sen johdannaisia	33,7	"
anhydridityyppisiä polysyklisiä yhdisteitä ja muita yhdisteitä, joilla korkeampi kiehumispiste kuin dimetyylitereftalaatilla	5	"

Tisle kiteytettiin kahdesti metanolista painosuhteessa 1 paino-osa metanolia ja 2 paino-osaa metanolia.

Saadut tuotteet liuotettiin kiehumispisteessä ja tämän jälkeen osa dimetyylitereftalaattia erottui kiteisenä lämpötilassa 40°C. Liuotin tislattiin pois metanoliliuoksesta, ja jäännös, jolla oli seuraava koostumus:

metyyli-p-toluylaattia	5	paino-%
muita yhdisteitä, jolla alhaisempi kiehumispiste kuin dimetyylitereftalaatilla	1,5	"
formyylibentsoehapon metyyliesteriä	3,8	"
dimetyylitereftalaattia	7,7	"
dimetyylitereftalaatin isomeerejä	10,5	"
trimellitinihapon trimetyyliesteriä	5,5	"
p-ksylyyli-p-toluylaattia ja sen johdannaisia	51,8	"
anhydridityyppisiä polysyklisiä yhdisteitä	6,2	"

muuta yhdisteitä joilla korkeampi kiehumispiste
kuin dimetyylitereftalaatilla

8,0 paino-%

hapetettiin jaksottaisesti pienessä laboratorioreaktorissa, jonka tilavuus oli 200 ml ja joka oli varustettu ilmanjohtolaitteella, höyryn ja jätekaasujen poistojohdolla, kuumennusvaipalla ja höyryn lauhduttajalla. Seurauksena hapetuksesta rasvahapon koboltti-, mangaani- ja nikkelisuolojen läsnäollessa 10 tunnin kuluessa lämpötilassa 165°C aikaansaatii 92,5 mooli-%:n reaktion selektiivisyys, jolloin p-ksylyyli p-toluylaatin ja sen johdannaisten muuttumisaste oli noin 40 paino-%.

Samalla tavoin oli metyyli-p-toluylaatin hapetusselektiivisyys 94 mooli-% ja metyyli-p-toluylaatin muuttumisaste noin 25 paino-%.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä dimetyylitereftalaatin valmistamiseksi hapettamalla ilman hapella p-ksyleeniä ja kierrättämällä metyyli-p-toluylaatti, esteröimällä metanolilla aromaattiset karboksyylihapot sekä erottamalla ja puhdistamalla dimetyylitereftalaatti tislauksen ja kiteyttämisen avulla, t u n n e t t u siitä, että polysykliset yhdisteet, joissa on metyleenioksikarbonyylisiltoja $-CH_2-O-C-$, pääasiallisesti p-ksylyyli-p-toluylaatti ja sen johdannaiset, erotetaan esteröimisvaiheen jälkeen ja kierrätetään uudelleen kokonaan tai osaksi p-ksyleenin ja metyyli-p-toluylaatin hapetuskäsittelyyn, ja/tai hapetetaan erikseen ilman hapella lämpötilassa 120-250°C paineessa aina 25 ilmakehää tunnettujen hapetuskatalyyttien, edullisesti koboltin, mangaanin, nikkelin tai näiden seosten orgaanisten suolojen läsnäollessa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metyleenioksikarbonyylisiltoja sisältävä polysyklinen yhdiste erotetaan muiden polysyklisten yhdisteiden seoksesta, jotka ovat muodostuneet dimetyylitereftalaattia valmistettaessa, tislaamalla p-ksylyyli-p-toluylaatti ja sen johdannaiset yhdessä dimetyylitereftalaatin kanssa pois tai tislaamalla ne pois jätteestä raaka-esterin tislauksen jälkeen.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polysykliset yhdisteet, joissa on metyleenioksikarbonyy-

lisiltoja ja jotka ovat liuenneet yhdessä muiden raakaan dimetyyli-tereftalaattiin sisältyneiden yhdisteiden kanssa metanoliin kiteytysvaiheessa, kierrätetään uudelleen metanolin ja mahdollisesti dimetyylitereftalaatin isomeerin erottamisen jälkeen kokonaan tai osaksi p-ksyleenin ja metyleeni-p-toluylaatin hapetusvaiheeseen.