



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 297 804 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

3(51) C 07 C 69/82
C 07 C 63/26
C 07 C 69/76
C 07 C 67/52

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 07 C / 337 872 3
(31) P3904586.2

(22) 15.02.90
(32) 16.02.89

(44) 23.01.92
(33) DE

(71) siehe (73)

(72) Korte, Herm.-Jos.; Miletic, Anton, Dipl.-Ing.; Neutzler, Hans U.; Schoengen, Anton, Dipl.-Ing.; Schroeder, Heinrich, Dr. Dipl.-Chem.; Wirges, Ralf, DE

(73) Hüls Aktiengesellschaft, W - 4370 Marl 1, DE

(74) Wablat, Lange, Karthaus, Anwaltssozietät, Potsdamer Chaussee 48, W - 1000 Berlin 38, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von DMT-Zwischenprodukt bestimmter Reinheit sowie dessen Weiterverarbeitung zu Reinst-DMT und/oder mittel- oder hochreiner Terephthalsäure

(55) Dimethylterephthalat-Zwischenprodukt; Dimethylterephthalat, hochrein; Terephthalsäure, hochrein
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines zur Weiterverarbeitung zu mittel- oder hochreinem Dimethylterephthalat (DMT) und/oder mittel- oder hochreiner Terephthalsäure (TA) bestimmten DMT-Zwischenproduktes. Das DMT-Zwischenprodukt wird dabei durch gemeinsame Oxydation eines überwiegend para-Xylol (p-X) und para-Toluylsäuremethylester (p-TE) enthaltenden Gemisches in flüssiger Phase mit einem sauerstoffhaltigen Gas, Veresterung der entstandenen Säuren mit Methanol, destillative bzw. rektifikative Auftrennung der entstandenen Veresterungsprodukte in eine p-TE-reiche Fraktion I, eine mehr als 99 Masseanteile in % DMT und dessen Isomere enthaltende Fraktion II und eine schwersiedende Rückstandsfraktion III sowie Rückführung der p-TE-Fraktion I in die Oxydation hergestellt, wobei die Rückstandsfraktion III einen DMT-Anteil von 15 bis 70 Masseanteile in % aufweist und die DMT-Fraktion II durch einfache Lösungsmittel-Umkristallisation in Methanol so weit zu dem DMT-Zwischenprodukt gereinigt wird, daß die Anteile an Hydroxymethylbenzoesäuremethylester (HM-BME) und Terephthalsäuremethylester (TAE) zusammen weniger als 200 ppm im DMT-Zwischenprodukt betragen. Die Weiterverarbeitung des DMT-Zwischenproduktes zu Reinst-DMT erfolgt durch eine zweite Umkristallisation, die Weiterverarbeitung zu Terephthalsäure durch Wäsche des DMT-Zwischenproduktes in Methanol, Hydrolyse, Auskristallisation und ggf. nachfolgende Wäsche in Wasser.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines zur Weiterverarbeitung zu mittel- oder hochreinem Dimethylterephthalat (DMT) und/oder mittel- oder hochreiner Terephthalsäure (TA) bestimmten DMT-Zwischenproduktes mit einem Gesamtanteil an Verunreinigungen von weniger als 1 Masseanteil in % und einem Gehalt an Terephthalaldehydsäuremethylester (TAE) von weniger als 100ppm durch
 - a) gemeinsame Oxydation eines überwiegend para-Xylol (p-X) und para-Toluylsäuremethylester (p-TE) enthaltenden Gemisches in flüssiger Phase mit einem sauerstoffhaltigen Gas,
 - b) Veresterung der entstandenen Säuren mit Methanol,
 - c) destillative bzw. raktifikative Auftrennung der entstandenen Veresterungsprodukte in eine
 - I) p-TE-reiche Fraktion,
 - II) eine mehr als 99 Masseanteile in % DMT und dessen Isomere enthaltende Fraktion und
 - III) eine schwersiedende Rückstandsfraktion,
 - d) Rückführung der p-TE-Fraktion I in die Oxydation a),
dadurch gekennzeichnet, daß die Rückstandsfraktion III einen DMT-Anteil von 15 bis 70 Masseanteile in % aufweist und daß die DME-Fraktion II durch einfache Lösungsmittel-Umkristallisation so weit zu dem DMT-Zwischenprodukt gereinigt wird, daß die Anteile an Hydroxymethyl-benzoessäuremethylester (HM-BME) und Terephthalsäure-methylester (TAE) zusammen weniger als 200ppm im DMT-Zwischenprodukt betragen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Anteile an HM-BME und TAE in der DMT-Fraktion II zusammen weniger als 0,2 Masseanteile in % und bevorzugt zusammen weniger als 0,1 Masseanteile in % sowie die Anteile an HM-BME und TAE im DMT-Zwischenprodukt weniger als 50ppm betragen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß zusammen mit dem para-Xylol und der p-TE-Fraktion I zusätzlich 3 bis 7 Masseanteile in % DMT, bezogen auf die Summe aller der Oxydation a) in flüssiger Phase zugeführten Komponenten, der Oxydation a) zugeführt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die der Oxydation zusätzlich zugeführte DMT-Menge durch Aufarbeitung der Rückstandsfraktion III gewonnen wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur rektifikativen Auftrennung der Veresterungsprodukte die Estermischung in einer ersten Rektifikationskolonne in ein die schwersiedende Rückstandsfraktion III bildendes Sumpfprodukt und ein Kopfprodukt getrennt wird, wobei der Druck in der Rektifikationskolonne am Sumpf 0,015 bis 0, 0,5 MPa und am Kopf 0,01 bis 0,04 MPa und das Rücklaufverhältnis zwischen 0,2 und 1 beträgt, und daß das Kopfprodukt in einer zweiten Rektifikationskolonne in die DMT-Fraktion II als Sumpfprodukt und die p-TE-Fraktion I als Kopfprodukt aufgespalten wird, wobei der Druck in der zweiten Rektifikationskolonne am Sumpf 0,02 bis 0,07 MPa und am Kopf 0,01 bis 0,05 MPa und das Rücklaufverhältnis zwischen 0,05 und 2,5 beträgt.
6. Verwendung des nach einem der Ansprüche 1 bis 5 hergestellten DMT-Zwischenproduktes, **dadurch gekennzeichnet**, daß es
 - a) zur Herstellung von Reinst-DMT (DMT-p) durch eine zweite Lösungsmittel-Umkristallisation in Methanol eingesetzt wird,
oder
 - b) zur Herstellung von mittelreiner Terephthalsäure (MTA) durch Hydrolyse des DMT-Zwischenproduktes zu Terephthalsäure und Trennung der Terephthalsäure von der vorwiegend Wasser und Methanol enthaltenden Hydrolyse-Mutterlauge durch Auskristallisieren sowie Trocknung der Terephthalsäure (MTA) eingesetzt wird,
oder
 - c) zur Herstellung von Terephthalsäure hoher Reinheit (PTA) durch Wäsche des DMT-Zwischenproduktes in Methanol, Hydrolyse des DMT zu Terephthalsäure und Trennung der Terephthalsäure von der vorwiegend Wasser und Methanol enthaltenden Hydrolyse-Mutterlauge durch Auskristallisieren sowie Trocknung der Terephthalsäure (PTA) eingesetzt wird,
oder

- d) zur Herstellung von Terephthalsäure höchster Reinheit mit einem Gehalt an Monomethylterephthalat (MMT) und para-Toluylsäure (p-TA) von zusammen kleiner 50ppm (PTA-p) durch Wäsche des DMT-Zwischenproduktes in Methanol, Hydrolyse des DMT zu Terephthalsäure, Trennung der Terephthalsäure von der vorwiegend Wasser und Methanol enthaltenden Hydrolyse-Mutterlauge durch Auskristallisieren und anschließende Wäsche der auskristallisierten Terephthalsäure mit demineralisiertem Wasser sowie Trocknung der Terephthalsäure (PTA-p) eingesetzt wird,
- oder
- e) zur gleichzeitigen Herstellung von Terephthalsäuren hoher und höchster Reinheit (PTA, PTA-p) durch Wäsche des DMT-Zwischenproduktes in Methanol, anschließende Hydrolyse des DMT zu Terephthalsäure, Auskristallisieren der Terephthalsäure, Trocknen eines Teils der Terephthalsäure und Ausschleusung als Terephthalsäure hoher Reinheit (PTA), Wäsche der weiteren auskristallisierten Terephthalsäure mit demineralisiertem Wasser und Trocknung zu Terephthalsäure höchster Reinheit mit einem Gesamtgehalt an Verunreinigungen einschließlich MMT und p-TA von kleiner 50ppm (PTA-p) sowie Rückführung des Waschwassers in die Hydrolyse eingesetzt wird.

Hierzu 6 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines zur Weiterverarbeitung zu mittel- oder hochreinem Dimethylterephthalat (DMT) und/oder mittel- oder hochreiner Terephthalsäure (TA) bestimmten DMT-Zwischenproduktes mit einem Gesamtanteil an Verunreinigungen von weniger als 1 Masseanteil in % und einem Gehalt an Terephthalaldehydsäuremethylester (TAE) von weniger als 100ppm durch

- a) gemeinsame Oxydation eines überwiegend para-Xylol (p-X) und para-Toluylsäuremethylester (p-TE) enthaltenden Gemisches in flüssiger Phase mit einem sauerstoffhaltigen Gas,
- b) Veresterung der entstandenen Säuren mit Methanol,
- c) destillative bzw. rektifikative Auftrennung der entstandenen Veresterungsprodukte in eine
 - i) p-TE-reiche Fraktion,
 - ii) eine mehr als 99 Masseanteile in % DMT und dessen Isomere enthaltende Fraktion und
 - iii) eine schwersiedende Rückstandsfraction,
- d) Rückführung der p-TE-Fraktion I in die Oxydation a).

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Dimethylterephthalat (DMT) wird in zahlreichen großtechnischen Anlagen nach dem sogenannten Witten-DMT-Verfahren (vgl. DE-PS 1041945) hergestellt. Durch Umsetzung multifunktionaler Alkohole mit DMT werden Polyester gewonnen. Solche – auch als gesättigte Polyester bezeichneten – hochmolekularen Verbindungen werden u. a. zu Fasern, Fäden, Filmen oder Formteilen verarbeitet.

Nach dem Witten-DMT-Verfahren wird ein Gemisch aus para-Xylol (p-X) und para-Toluylsäure-methylester (p-TE) in der flüssigen Phase in Abwesenheit von Lösungsmitteln und von Halogenverbindungen bei einem Druck von etwa 0,4 bis 0,8 MPa und einer Temperatur von etwa 140°C bis 180°C mit Luftsauerstoff in Gegenwart von gelösten Schwermetalloxydationskatalysatoren oxydiert, z. B. in Gegenwart eines Gemisches von Kobalt- und Mangan-Verbindungen (vgl. DE-PS 2010137).

Im Anschluß an die Oxydationsstufe wird das erhaltene Reaktionsgemisch, das überwiegend aus Monomethylterephthalat (MMT), p-Toluylsäure (p-TA) und Terephthalsäure (TA), gelöst bzw. suspendiert in para-Toluylsäure-methylester (pT-Ester) und DMT, besteht, mit Methanol bei einem Druck von 2,0 bis 2,5 MPa und einer Temperatur von etwa 250°C bis 280°C verestert. Höhere Drücke sind technisch möglich, werden aber aus Kostengründen nicht angewandt. Das Veresterungsprodukt wird destillativ aufgetrennt in eine p-TE-Fraktion, eine Roh-DMT-Fraktion und einen hochsiedenden, teerartigen Rückstand. Die p-TE-Fraktion wird in die Oxydation zurückgeführt. Der hochsiedende, teerartige Destillationsrückstand enthält u. a. sämtliche Bestandteile des Katalysatorsystems, die gemäß der EP-PS 0053241 wiedergewonnen und in die Oxydation zurückgeführt werden können.

Das aus der Destillation stammende Roh-DMT mit einer typischen Reinheit von 97 bis 99 Masseanteile in % enthält neben ca. 0,05 bis 2% an Isomeren des DMT (Dimethylortho- und Dimethylisophthalat [DMO, DMI]) noch z. T. störende Mengen an Terephthalaldehydsäure-methylester (TAE), Monomethylterephthalat (MMT), para-Toluylsäure (p-TA) und anderen aus dem eingesetzten para-Xylol oder Nebenreaktionen stammenden Verunreinigungen.

Zur Reinigung des Roh-DMT zu faserreinem Reinst-DMT (DMT-p), bei der insbesondere TAE und die Isomeren entfernt werden müssen, ist es bekannt, das Roh-DMT durch methanolische Umkristallisation zu behandeln (DE-OS 2014012, Hydrocarbon Processing, Nov. 1983, S. 91). Zur Erzielung einer zur Faserherstellung ausreichenden Reinheit des DMT (Summe der Verunreinigungen einschließlich der Isomeren DMO und DMI kleiner als 100ppm) war es z. T. üblich, die Umkristallisation 2fach mit zwischengeschalteter Wäsche mit Methanol durchzuführen, wobei das Methanol im Gegenstrom geführt wurde. Zusätzlich war bislang bei einem Roh-DMT geringer Reinheit noch eine abschließende Destillation des DMT notwendig.

Der bei der methanolischen Umkristallisation aus der Mutterlauge durch Filtrieren gewonnene Filtratrückstand enthält neben den Isomeren DMO und DMI noch große Mengen an DMT und anderen Wertprodukten (Zwischenprodukte bei der DMT-Herstellung), so daß der Filtratrückstand bislang grundsätzlich zum größten Teil in die Oxydation zurückgeführt wurde. Durch diese Filtratrückstands-Rückführung reichern sich die Isomeren bis auf Werte von 8 bis 12 Masseanteile in % an, so daß die vorgeschalteten Reaktoren und vor allem die Destillation und Umkristallisation zusätzliche Kapazitäten aufweisen müssen. Die Filtrat-Rückstands-Rückführung war beim Stand der Technik auch deshalb notwendig, um genügend „Neutralprodukt“ zur Einstellung des Schmelzpunktes und der Säurezahl in der Oxydation zu erhalten, sowie die Fließfähigkeit des Oxydationsproduktes zur Veresterung zu gewährleisten.

Aus der DE-PS 30 11 858 und DE-PS 29 16 197 ist bekannt, daß der Anteil an Terephthalaldehydsäure-methylester (TAE) im DMT-Zwischenprodukt insbesondere bei der Weiterverarbeitung zu Terephthalsäure hoher Reinheit (PTA) möglichst gering gehalten werden muß. In der DE-PS 30 11 858 wird zur Verringerung des TAE-Gehaltes im Roh-DMT eine eigene, sehr aufwendige Rektifikationskolonne vorgeschlagen, wobei der TAE-Gehalt im Roh-DMT bis auf Werte von < 0,01 Masseanteile in % reduziert werden kann.

Trotz dieses hohen Aufwandes hat es sich bei diesem Verfahren herausgestellt, daß unter ungünstigen Bedingungen im Endprodukt Terephthalsäure (TA) ein immer noch störend hoher Anteil an Terephthalaldehydsäure (TAS, 4-CBA), der bei der Hydrolyse aus dem TAE gebildeten Säure, vorliegen kann. Der Restgehalt an TAS in der Terephthalsäure konnte insbesondere dann unerklärlich hohe Werte annehmen, wenn das Roh-DMT vor der Weiterverarbeitung zu Terephthalsäure zwischengelagert werden mußte.

Ziel der Erfindung

Bei Anwendung der Erfindung wird eine wesentliche Senkung des apparativen und energetischen Aufwandes bei der Dimethylterephthalat- und Terephthalsäure-Herstellung – bei gleichem Durchsatz und gleicher Reinheit der Endprodukte – bzw. eine Erhöhung des Durchsatzes und der Produktqualität bei gleichem apparativem Aufwand erreicht. Weiterhin ermöglicht die Erfindung die gleichzeitige Herstellung von Dimethylterephthalat und Terephthalsäure in wechselnden Mengen in einer Anlage.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, das gattungsgemäße Verfahren zur Herstellung von DMT-Zwischenprodukt dahingehend zu verbessern, daß bei der Weiterverarbeitung des DMT-Zwischenproduktes zu Reinst-DMT der TAE-Gehalt und bei der Weiterverarbeitung zu PTA der TAS-Gehalt weiter verringert wird. Insbesondere soll auch bei längerer Zwischenlagerung des Roh-DMT und anschließender Weiterverarbeitung zu Reinst-DMT bzw. PTA der TAE-Gehalt bzw. der TAS-Gehalt im Endprodukt möglichst gering gehalten werden.

Weitere Anliegen der Erfindung sind die Senkung des apparativen und energetischen Aufwandes der DMT- und PTA-Herstellung, die Steigerung der Ausbeute und die Schaffung einer Möglichkeit, in einer Anlage gleichzeitig DMT-p und PTA herzustellen. Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung durch ein Verfahren zur Herstellung eines zur Weiterverarbeitung zu mittel- oder hochreinem Dimethylterephthalat (DMT) und/oder mittel- oder hochreiner Terephthalsäure (TA) bestimmten DMT-Zwischenproduktes mit einem Gesamtanteil an Verunreinigungen von weniger als 1 Masseanteil in % und einem Gehalt an Terephthalaldehydsäuremethylester (TAE) von weniger als 100 ppm durch

- a) gemeinsame Oxydation eines überwiegend para-Xylol (p-X) und para-Toluylsäuremethylester (p-TE) enthaltenden Gemisches in flüssiger Phase mit einem sauerstoffhaltigen Gas,
- b) Veresterung der entstandenen Säuren mit Methanol,
- c) destillative bzw. rektifikative Auftrennung der entstandenen Veresterungsprodukte in eine
 - I) p-TE-reiche Fraktion,
 - II) eine mehr als 99 Masseanteile in % DMT und
 - III) eine schwersiedende Rückstandsfraction,

d) Rückführung der p-TE-Fraktion I in die Oxydation a),
dadurch gekennzeichnet, daß die Rückstandsfraction III einen DMT-Anteil von 15 bis 70 Masseanteile in % aufweist und daß die DMT-Fraktion II durch einfache Lösungsmittel-Umkristallisation so weit zu dem DMT-Zwischenprodukt gereinigt wird, daß die Anteile an Hydroxymethyl-benzoessäuremethylester (HM-BME) und Terephthalsäure-methylester (TAE) zusammen weniger als 200 ppm im DMT-Zwischenprodukt betragen, gelöst.

Wesentliches Merkmal der Erfindung ist es, die Reinigung des Roh-DMT durch kostengünstige Rektifikation und nachgeschaltete einfache Lösungsmittel-Umkristallisation zu verbessern und zu vereinfachen.

Der größte Teil der Verunreinigungen – mit Ausnahme der Isomeren – wird erfindungsgemäß durch Rektifikation entfernt, so daß das so gereinigte Roh-DMT (Fraktion II) bevorzugt einen TAE- und Hydroxymethyl-benzoessäuremethylester-Gehalt (HM-BME) von zusammen weniger als 0,2 Masseanteile in % (2000 ppm) aufweist. Die Rektifikation des Ester-Gemisches kann insbesondere deshalb im Verhältnis zu dem Verfahren gemäß der DE-PS 30 11 858 vereinfacht werden, weil die schwersiedende Rückstandsfraction III einen hohen DMT-Gehalt von 15 bis 70 Masseanteile in %, bevorzugt 40 bis 60 Masseanteile in %, aufweist. Ebenso kann die p-TE-reiche Fraktion I einen hohen DMT-Anteil aufweisen, bevorzugt liegt dieser bei 20 bis 30 Masseanteile in %. Die Rückstandsfraction III kann z. B. bei einem Verfahren gemäß der DE-PS 24 27 875 aufbereitet werden. Nach einer bevorzugten Ausführung der Erfindung wird die Rückstandsfraction jedoch durch zweistufige Methanolyse aufbereitet, wobei das DMT sowie weitere Wertprodukte in die Oxydation zurückgeführt werden. Insgesamt beträgt der DMT-Anteil, der aus der Rückstandsfraction wiedergewonnen und in die Oxydation zurückgeführt wird, bevorzugt 3 bis 7 Masseanteile in %, bezogen auf die Summe aller der Oxydation in flüssiger Phase zugeführten Komponenten.

Bevorzugt wird die p-TE-Fraktion I im Überschuß in die Oxydation zurückgeführt, so daß im entstehenden Säure-Gemisch noch etwa 5 bis 30 Masseanteile in % p-TE, insbesondere 20 bis 25 Masseanteile in %, enthalten sind.

Der eingestellte p-TE-Überschuß sowie die im Kreislauf gefahrenen DMT-Mengen dienen zur Reaktionssteigerung und zur Schmelzpunkteinstellung des den Oxidator verlassenen Produktstromes. Es werden Schmelzpunkte von 130°C bis 150°C bei einer Säurezahl von 200 bis 300 g KOH/kg Oxidat bevorzugt.

Das durch Rektifikation gereinigte Roh-DMT (Fraktion II) wird anschließend einer einfachen Lösungsmittel-Umkristallisation, bevorzugt in Methanol, unterworfen, um Restmengen an TAE, HM-BME und anderen Verunreinigungen zu entfernen.

Gleichzeitig können in dieser Stufe die Isomeren DMO und DMI entfernt werden.

Nach einer bevorzugten Ausführung der Erfindung wird die aus der (ersten) methanolischen Umkristallisation stammende Mutterlauge durch Abdampfen von Methanol zunächst eingedickt. Die gelösten DMT-Mengen mit dem Lösungsgleichgewicht entsprechenden Mengen an Isomeren und Verunreinigungen werden anschließend durch weitere Abkühlung auf ca. 20°C bis 50°C, bevorzugt ca. 25°C, auskristallisiert, abgefiltert und nach Vermischen mit Methanol vor die (erste) Umkristallisation zurückgefahren. Die in der verbleibenden Mutterlauge noch gelösten Stoffe, überwiegend CMO, DMI und Reste von DMT sowie die in der Rektifikation nicht entfernten Mengen an TAE und HM-BME werden durch Abdampfen des restlichen Methanols aufkonzentriert und als Rückstand aus dem Prozeß ausgeschleust oder in die Oxidation zurückgeführt.

Soweit, wie nach dem Stand der Technik üblich, das eingesetzte p-Xylol einen Anteil an Isomeren von über 1000 bis 5000 ppm aufweist, wird nach einer bevorzugten Ausführung der Erfindung auf eine Rückführung des hierbei anfallenden Rückstandes in die Oxidation vollständig verzichtet. Eine vollständige Ausschleusung des Rückstandes ist nur deshalb nicht mit unwirtschaftlichen Verlusten behaftet, weil in der vorangehenden Rektifikation die Wertprodukte TAE und HM-BME bereits nahezu vollständig aus dem Roh-DMT entfernt werden. Gleichzeitig wird eine Rückstands-Rückführung – im Gegensatz zu den bekannten Verfahren – auch nicht zur Einstellung des Schmelzpunktes und der Säurezahl im Oxydator benötigt, da die hierzu benötigten Neutralprodukt-Mengen als DMT-Anteile der p-TE-Fraktion I und der Rückstandsfraktion III in die Oxydation geleitet werden.

Bei an Isomeren besonders armem p-Xylol, mit Isomeren Anteilen unter 100 bis 500 ppm, kann ggf. auch der gesamte Rückstand in die Oxydation zurückgeführt werden, soweit ein entsprechender Anteil an Isomeren im Endprodukt toleriert werden kann. Bei dieser geringen Isomeren-Anteilen im p-Xylol, das nach dem jetzigen Stand der Technik allerdings nicht in ausreichenden Mengen zur Verfügung steht, ist die zurückgeführte Rückstandsmenge jedoch verhältnismäßig gering, sie beträgt etwa 3 bis 6 Masseanteile in % der aus der Rektifikation in die Oxydation zurückgeführten DMT-Menge.

Je nach geforderter Endprodukt-Reinheit und Isomerenanteil im p-Xylol kann ggf. auch ein Teil des Filtratrückstandes in die Oxydation zurückgeführt werden, wobei der so in die Oxydation zurückgeführte Anteil an DMT und dessen Isomeren im Verhältnis zu den DMT-Mengen, die aus der Rektifikation in die Oxydation zurückgeführt werden, gering ist.

Ein weiteres wesentliches Merkmal der Erfindung ist es, neben TAE auch den Anteil der im DMT-Zwischenprodukt vorhandenen Verunreinigung Hydroxymethyl-benzoesäuremethylester (HM-BME) zu minimieren.

Es hat sich überraschend herausgestellt, daß der Anteil an HM-BME im Roh-DMT neben dem Anteil von TAE entscheidend für den TAE-Gehalt im Reinst-DMT bzw. für den Anteil an TAS in PTA ist. Es wird vermutet, daß sich HM-BME in dem sich an die DMT-Herstellung anschließenden Zwischenlagerbehälter bzw. in den nachfolgenden Verfahrensstufen mit Luftsauerstoff zu TAE umsetzt, wobei der Luftsauerstoff durch unvermeidbare Mikro-Leckagen im Destillationsteil, der gegenüber dem atmosphärischen Druck mit Unterdruck gefahren wird, in die geschlossene Anlage gelangen kann. Dieser Zusammenhang war bis zum Zeitpunkt der Erfindung unbekannt.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von DMT-Zwischenprodukt ist es erstmals möglich, die nachfolgenden Verfahrensschritte zur Weiterverarbeitung zu Reinst-DMT und/oder PTA wesentlich zu vereinfachen, ohne daß der TAE-Gehalt im Reinst-DMT bzw. der TAS-Gehalt in PTA höhere Werte einnimmt. Auch bei längerer Zwischenlagerung des DMT-Zwischenproduktes kann zuverlässig garantiert werden, daß der Anteil an TAE bzw. TAS im Endprodukt nicht weiter ansteigt, so daß eine gleichbleibende Qualität erreicht wird.

Das erfindungsgemäße DMT-Zwischenprodukt mit einem typischen Gehalt an Isomeren, TAE und HM-BME von insgesamt 50 bis 200 ppm kann durch eine zweite Umkristallisation in Methanol mit geringem apparativen Aufwand zu Reinst-DMT mit einer typischen Reinheit von >99,995 Masseanteile in % weiterverarbeitet werden. Durch eine zusätzliche Wäsche des DMT-Zwischenproduktes vor der abschließenden Umkristallisation läßt sich der Gehalt an Verunreinigungen bei Bedarf nochmals auf Werte < 10 ppm verringern.

Die Weiterverarbeitung des DMT-Zwischenproduktes zu Terephthalsäure erfolgt bevorzugt durch Hydrolyse in einem einfachen Reaktor, wobei das entstehende Methanol mit dem als Nebenprodukt anfallenden Dimethylether (DME) durch Einleitung von Strippdampf entfernt wird. Die gebildete Terephthalsäure wird, in Wasser suspendiert bzw. gelöst, aus dem Reaktor ausgeschleust und mehrstufig auskristallisiert, zentrifugiert und getrocknet.

Soweit das DMT-Zwischenprodukt ohne zusätzliche Wäsche direkt in die Hydrolyse gegeben wird, enthält die gebildete mittelreine Terephthalsäure (MTA) typisch 500 bis 1000 ppm an Verunreinigungen. Mit einer einfachen Wäsche des DMT-Zwischenproduktes in Methanol und anschließendem Zentrifugieren läßt sich die Reinheit der Terephthalsäure auf 100 bis 150 ppm steigern (PTA), wobei die Verunreinigungen hauptsächlich aus MMT bestehen. Durch einfache Wäsche der PTA in Wasser kann auch der MMT-Gehalt, soweit erforderlich, nochmals eingeschränkt werden, so daß eine Terephthalsäure bislang großtechnisch kaum erreichter Reinheit mit einer Summe aller Verunreinigungen einschließlich MMT von < 50 ppm hergestellt werden kann (PTA-p).

Weiterhin wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine wesentliche Einsparung an Energie erzielt. Von besonderem Wert ist schließlich die Möglichkeit, das erfindungsgemäße DMT-Zwischenprodukt sowohl zu Reinst-DMT (DMT-p) als auch zu mittel- oder hochreiner Terephthalsäure (MTA bzw. PTA) weiterzuverarbeiten, wobei sich diese Weiterverarbeitung, z. B. im Vergleich zu dem DMT-Zwischenprodukt gemäß der DE-PS 2916197 und DE-PS 3011858, wesentlich vereinfacht, da das erfindungsgemäße DMT-Zwischenprodukt nur sehr geringe Restgehalte an Isomeren aufweist. Schließlich eröffnet das erfindungsgemäße Verfahren die Möglichkeit, Terephthalsäure höchster Reinheit (PTA-p) mit gegenüber üblicher PTA nochmals verringerten Anteilen an Verunreinigungen, insbesondere auch an MMT und p-TA, herzustellen.

Von besonderem Vorteil ist schließlich die Möglichkeit, mit geringem zusätzlichem apparativem und energetischem Aufwand gleichzeitig Reinst-DMT und mittel- bzw. hochreine und höchstreine Terephthalsäure herzustellen, wobei die produzierten Mengenanteile DMT-p/PTA und PTA-p beliebig verändert werden können.

Ausführungsbeispiele

Kurze Beschreibung der Zeichnung

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen sowie der Zeichnung erläutert. Es zeigen dabei als Anlagenschemen

- Fig. 1: eine Anlage zur Herstellung von Roh-DMT mit Oxydator, Veresterungskolonne und Rohester-Rektifikation,
 Fig. 2: eine Anlage zur Rückstandsaufbereitung der Sumpffraktion „Rückstand A“ gemäß Fig. 1;
 Fig. 3: eine Anlage zur Reinigung der Roh-DMT-Fraktion aus Fig. 1 zu DMT-Zwischenprodukt und Reinst-DMT;
 Fig. 4: eine Anlage zur Filtrataufbereitung des „Filtrats A“ gemäß Fig. 3;
 Fig. 5: eine Anlage zur Hydrolyse des DMT-Zwischenproduktes zu PTA;
 Fig. 6: eine Anlage zur gleichzeitigen Herstellung von PTA und PTA-p.

Wege zur Ausführung der Erfindung

Beispiel 1

In Fig. 1 ist eine Anlage zur Herstellung von Roh-DMT (Fraktion II) nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit den Hauptkomponenten Oxydator 1, Veresterungskolonne 5 und Rohester-Rektifikation 7 und 11 dargestellt. Eine Analyse der nachfolgend definierten und in Fig. 1 dargestellten Stoffströme 1.1 bis 1.20 ist in Tabelle I angegeben.

Im an sich bekannten Oxydator 1, beispielsweise entsprechend der DE-C3-2805915, wird ein flüssiges, hauptsächlich aus p-Xylol (Stoffstrom 1.1) und p-TE (Stoffstrom 1.4) bestehendes Gemisch unter Zugabe eines Katalysators (Stoffstrom 1.3) mit Luftsauerstoff (Stoffstrom 1.2) bei einer Temperatur von ca. 160°C und einem Druck von ca. 0,7 MPa oxydiert.

Das entstehende Oxydat P₁ enthält als Hauptkomponenten p-Toluylsäure (p-TA) (ca. 17 Masseanteile in %) MMT (ca. 22 Masseanteile in %), p-Toluylsäuremethylester (p-TE) (ca. 24 Masseanteile in %), DMT (ca. 14 Masseanteile in %) und Terephthalsäure (TA) (ca. 10 Masseanteile in %).

Daneben findet man Nebenprodukte und Verunreinigungen, insbesondere Benzoessäuremethylester (BME), TAE, HM-BME, Schwesieder u. a.

Bei der Oxydation wird der in der Luft (Stoffstrom 1.2) enthaltene Sauerstoff bis auf Restgehalte verbraucht. Der übrig bleibende Stickstoff sättigt sich mit den in dem Oxydator 1 befindlichen Stoffen und verläßt als Oxydator-Abgas (Stoffstrom 1.5) den Oxydator 1 zusammen mit dem bei der Oxydation anfallenden Reaktionswasser sowie flüchtigen Crack-Produkten wie CO, CO₂, Ameisen- und Essigsäure.

Die als p-Xylol (Stoffstrom 1.1) bezeichnete xylolische Mischung besteht aus frisch eingesetztem Xylol mit einem Isomeren-Gehalt von 6000 ppm sowie den aus den Stoffströmen 1.5, 1.6 und 1.10 zurückgewonnenen xylolischen bzw. organischen Fraktionen.

Der para-Toluylsäuremethylester (p-TE) (Stoffstrom 1.4) wird einem nicht dargestellten Zwischenbehälter entnommen, der vorwiegend aus dem Kopfprodukt der Rohester-Rektifikationskolonne 11 (Stoffstrom 1.12) gespeist wird. Im

Ausführungsbeispiel gemäß Fig. 1 werden die organischen Anteile der Ströme 1.11, 1.16, 1.15 sowie der aus dem Rückstand 1.14 zurückgewonnenen Produkte ebenfalls in den p-TE-Zwischenbehälter eingespeist.

Im wesentlichen wird somit der p-TE-Strom 1.12 wieder in den Oxydator 1 zurückgeführt, so daß ein geschlossener Kreislauf entsteht.

Die bei der Oxidation entstehenden Reaktionsprodukte weisen z. T. hohe Schmelzpunkte auf – p-TA von ca. 180°C, MMT von ca. 227°C – bzw. sind praktisch nicht schmelzbar (Terephthalsäure) und nur begrenzt in den anderen Stoffen löslich, so daß die Gefahr einer Auskristallisation und damit Verstopfung besteht. Durch einen relativ hohen Anteil von im Kreislauf gefahrenem p-TE und DMT kann diese Gefahr begrenzt werden.

Der eingestellte p-TE-Überschuß sowie die im Kreislauf gefahrenen DMT Mengen dienen zur Reaktionssteigerung und Schmelzpunkteinstellung des den Oxydator verlassenden Produktstromes F₁. Hierbei werden Schmelzpunkte im Bereich von 140°C angestrebt.

Als Maß für ein ausgewogenes Verhältnis zwischen hochschmelzenden Säuren und den Schmelzpunkt und die Fließfähigkeit verbessernden anderen Produkten gilt die Säurezahl, die am Austritt des Oxydators bei 200 bis 300 g KOH/kg Oxydat gehalten wird. Bei zu hohen Säurezahlen sind schlechte Fließfähigkeit und nachteilige Schmelzpunkte zu erwarten, bei zu niedrigen Säurezahlen, d. h. zu großen Mengen an Kreislaufprodukten, zu hoher Destillationsaufwand in der Rohester-Rektifikation 7 und 11. Der p-TE-Überschuß wird so eingestellt, daß die Oxydationsbedingungen im Oxydator moderat bleiben, d. h. die Temperatur zwischen 150 und 180°C bei 0,5 bis 0,8 MPa liegt. Es hat sich bewährt, im fertigen Oxydat Konzentrationen von 5 bis 30 Masseanteile in % p-TE einzuhalten. Die in Tabelle I dargestellten Mengenströme ergeben sich, wenn ein p-TE-Überschuß von 24% und eine Säurezahl am Oxydatraustritt von 225 g KOH/kg Oxydat eingehalten werden.

Das fertige Oxydat wird im Stripper 2 mit Wasserdampf (Stoffstrom 1.7) von noch enthaltenem Xylol befreit. Der Brüden, der sich ergibt, hat eine Zusammensetzung 1.6 gemäß Tabelle I.

Der Oxydatstrom P₁ wird anschließend nach Druckerhöhung mit der Hochdruckpumpe 3 mit heißem Methanol (Stoffstrom 1.8) vereinigt und nach Aufheizung im Wärmetauscher 4 auf 250°C in der Veresterungskolonne 5 bei 250°C mit Methanol (Stoffstrom 1.9) verestert. Das Methanol wird dampfförmig am Sumpf zugegeben. Der relativ hohe Methanolüberschuß verläßt mit dem Reaktionswasser den Kopf der Veresterungskolonne 5 (Stoffstrom 1.10) und ist gesättigt mit den am Kopf der Veresterungskolonne 5 vorhandenen anderen Verbindungen. Das veresterte Oxydat, der sogenannte Rohester, wird in dem Zwischenbehälter 6 auf Normaldruck entspannt und kühlt sich dabei auf Temperaturen um 200°C ab. Das noch vorhandene Methanol entweicht dampfförmig (Stoffstrom 1.11) über eine Brüden-Leitung und ist gesättigt mit den im Reaktor enthaltenen Komponenten.

Rohester-Rektifikation

Aus dem Zwischenbehälter 6 wird die Rohester-Mischung, die neben DMT (ca. 58 Masseanteile in %) und p-TE (ca. 33 Masseanteile in %) noch Nebenprodukte wie TAE, BME, Hochsieder, HM-BME sowie den Katalysator enthält, in die aus zwei Kolonnen bestehende Rohester-Rektifikation 7; 11 gepumpt.

Die Schwertsiederkolonne 7 mit Verdampfer 8 und Kondensator 9 dient zur Abtreibung der im Rohester enthaltenen Schwertsieder als Sumpfprodukt (Stoffstrom 1.14), das als „Rückstand A“ in einer separaten Rückstandsaufbereitung (Fig. 2) weiterbehandelt werden kann.

Außerdem enthält der „Rückstand A“ den gesamten Katalysator sowie einen hohen Anteil von ca. 52 Masseanteile in % DMT. Zusammen mit der Rückstandsfraktion wird ebenfalls der größte Teil des HM-BME ausgeschleust.

Durch den vorgesehenen hohen DMT-Anteil im Sumpfstrom 1.14 der Schwertsiederkolonne 7 kann die Sumpftemperatur bei 250°C und der Kopfdruck bei 0,02 MPa gehalten werden, wobei sich am Kopf der Schwertsiederkolonne 7 ein hohes Temperaturniveau von ca. 205°C einstellt, das eine energetisch günstige Rückgewinnung der Kondensationswärme (Kondensator 9) in Form von Niederdruckdampf (0,35 MPa) ermöglicht. Der Kopfdruck von ca. 0,02 MPa in der Schwertsiederkolonne 7 wird durch eine nicht dargestellte Vakuumanlage aufrechterhalten, wobei der Stoffstrom 1.16 abgesaugt wird.

Das kondensierte Kopfprodukt fließt vom Kondensator 9 zur Abtreibung der p-TE-Fraktion in die Leichtsiederkolonne 11 mit Verdampfer 12 und Kondensator 13. Bei Temperaturen von ca. 194°C am Kopf kann die Kondensationswärme durch Erzeugung von 0,35 MPa Niederdruckdampf abgeführt werden. Der DMT-Gehalt im Kopfprodukt wird mit ca. 18 Masseanteile in % so hoch gehalten, daß sich einschließlich der im Rückstand A (Stoffstrom 1.14) enthaltenen DMT-Mengen eine hohe Kreislauf-DMT-Menge und damit die angestrebte Säurezahl von 225g KOH/kg Oxydat im Oxydat ergibt. Die im dargestellten Ausführungsbeispiel eingestellten Verhältnisse ergeben sich aus Tabelle I (Stoffstrom 1.14 und 1.12). Stellt man diese, für den Prozeß günstigen Verhältnisse durch die Wahl der Rückläufe und Mengen ein, kann man ebenfalls die in Tabelle I angegebenen Anteile von TAE und HM-BME im Roh-DMT von 0,1 Masseanteile in % für TAE bzw. 0,05 Masseanteile in % für HM-BME erreichen.

In der Leichtsiederkolonne 11 wird eine Sumpftemperatur von 250°C, eine Kopftemperatur von 194°C und ein Kopfdruck von 0,03 MPa eingestellt. Der Kopfdruck wird durch Absaugen des Stromes 1.15 mittels einer nicht dargestellten Vakuumanlage aufrechterhalten.

Der im Kopf enthaltene p-TE-Anteil garantiert bei der vorgesehenen Produktion von DMT einen Restgehalt von p-TE im Oxydat P₁ von 24%. Die für die Qualität des Roh-DMTs wichtigen Stoffe HM-BME und TAE stellen Zwischenprodukte der p-TE-Oxydation zu MMT dar und können deshalb problemlos mit dem p-TE Destillat bzw. den aus dem Rückstand gewonnenen Wertprodukten in den Oxydator zurückgeführt werden. Aus den Rücklaufverhältnissen bzw. den Brüden-Mengen bei den Schwertsiederkolonnen 7; 11 ist ersichtlich, daß die für die Destillation benötigten Energien relativ gering, verglichen mit dem Verfahren gemäß der DE-C2-3011558, liegen. Insbesondere ist vorteilhaft, daß die Kondensationswärme der Leichtsiederkolonne 11 in Form von Niederdruckdampf (0,35 MPa) abgeführt werden kann.

Umkristallisation

Das gemäß Fig. 1 rektifikativ gereinigte Roh-DMF (Fraktion II) wird erfindungsgemäß durch einfache methanolische Lösungsmittel- Umkristallisation zu dem DMT-Zwischenprodukt weiter gereinigt (Fig. 3, Analysen der Stoffströme 3.1 bis 3.5 siehe Tabelle III). Hierzu wird das Roh-DMT (Stoffstrom 3.1, entsprechend Stoffstrom 1.13 nach Fig. 1) im Mischbehälter 28 mit Methanol aus dem Zwischenbehälter 39 angemischt. Die heiße Lösung wird im Kristallisator 29 mit Umwälzpumpe 30 und Kondensator 31 unter Entspannung abgekühlt. Die Pumpe 32 fördert den Kristallbrei zur Zentrifuge 33, wo er in das Filtrat A und das Kristallisat zerlegt wird. Das Filtrat A wird über Behälter 34 und Pumpe 35 (Stoffstrom 3.4) zur Isomerenausschleusung gefahren (Fig. 4).

Von entscheidender Bedeutung für die Reinigungswirkung der apparativ aufwendigen Umkristallisation ist die möglichst vollständige Trennung von Umkristallisat und anhaftender Mutterlauge, da letztere mit nahezu den gesamten Verunreinigungen behaftet ist. Zur Steigerung der Reinigungswirkung der Umkristallisation wird daher im dargestellten Ausführungsbeispiel eine methanolische Wäsche des Kristallisates durchgeführt. Hierzu wird das Kristallisat im Behälter 36 mit frisch destilliertem Methanol angemischt und über eine Pumpe 37 auf die Zentrifuge 38 gegeben. Das entstehende Filtrat – ein nur leicht verunreinigtes Methanol – wird auf den Kopf des Schmelzers 41 gegeben, während das Kristallisat in den Schmelzer 41 geleitet wird.

Im Schmelzer 41 wird die Rest-Mutterlauge des Kristallisates abgetrieben und das DMT aufgeschmolzen. Das verdampfte Methanol wird im Kopf des Schmelzers 41 kondensiert und zusammen mit dem Filtrat der Zentrifuge 38 in den Methanol-Zwischenbehälter 39 geleitet.

Das dem Schmelzer 41 über die Pumpe 42 entnommene DMT (Stoffstrom 3.5) stellt das DMT-Zwischenprodukt gewünschter Reinheit dar. Es kann wahlweise durch Hydrolyse (Fig. 5 und 6) zu Terephthalsäure oder durch nochmalige Umkristallisation zu faserreinem DMT (DMT-p) weiterverarbeitet werden, wobei besonders die Kombination dieser Möglichkeiten überraschende Vorteile bietet. Das DMT-Zwischenprodukt (Stoffstrom 3.5) enthält nur noch sehr geringe Verunreinigungen an TAE und HM-BME von max. 100 ppm, im dargestellten Ausführungsbeispiel von nur 17 ppm (s. Tab. III), sowie geringe Mengen der Isomeren DMI und DMO, im dargestellten Ausführungsbeispiel zusammen 67 ppm.

Filtrataufbereitung

Das aus dem Zwischenbehälter 34 (Fig. 3) über die Pumpe 35 entnommene Filtrat (Stoffstrom 3.4, Fig. 3 = Stoffstrom 4.1, Fig. 4) wird durch Eindampfung im Verdampfer 59 mit Abscheider 60 zunächst eingedickt, so daß die eingedickte Mischung zu $\frac{2}{3}$ aus Methanol und $\frac{1}{3}$ aus gelöster Substanz (DMT + Verunreinigungen) besteht. Der Verdampfungsdruck liegt bei 0,4 MPa und die Temperatur bei 100°C. Die übrigbleibende Lösung wird unter diesem Druck im Behälter 61 zwischengelagert und mit der Pumpe 62 in den Kristallisator 63 mit Kondensator 64 gepumpt, wo die Lösung durch Entspannungskühlung auf ca. 25°C abgekühlt wird.

Die entsprechende Suspension wird über Pumpe 65 auf die Zentrifuge 66 gegeben und in ein Filtrat und das Kristallisat aufgetrennt. Das Kristallisat kann, wie in Fig. 4 dargestellt, als im Rührbehälter 67 mit Methanol angemischte Suspension über Pumpe 68 in die erste Umkristallisation zurückgeführt werden (Stoffstrom 4.3 in Fig. 4, Stoffstrom 3.3 in Fig. 3). Das Filtrat wird in den Sammelbehälter 69 und von dort mit der Pumpe 70 in den Verdampfer 71 geleitet, in dem das Methanol vollständig abgedampft wird (Stoffstrom 4.5, Tabelle 4). Die übrigbleibende Mischung besteht weitgehend aus DMI (37 Masseanteile in %) und DMO (26 Masseanteile in %) und enthält nur verhältnismäßig geringe Anteile an Wertprodukten, insbesondere DMT (16 Masseanteile in %), TAE (10 Masseanteile in %) sowie je 5 Masseanteile in % p-TA und HM-BME, so daß sie ohne große Verluste über die Pumpe 72 vollständig ausgeschleust werden (Stoffstrom 4.4), insbesondere zur Verbrennung.

Rückstandsaufbereitung

Der „Rückstand A“ gemäß Fig. 1 (Stoffstrom 1.14, Tabelle I = Stoffstrom 2.1, Tabelle II) wird im Tank 15 (Fig. 2) zwischengelagert. Der Rückstand A enthält neben DMT (ca. 52 Masseanteile in %) vorwiegend Schwesieder (37 Masseanteile in %) sowie den Katalysator (ca. 1 Masseanteil in %).

In der zweistufigen Methanolyse gemäß Fig. 2 werden die im Rückstand A noch vorhandenen Säuren nachverestert, ein Teil der hochsiedenden, insbesondere der zweikernigen aromatischen Verbindungen gespalten und die Wertprodukte (DMT, HM-BME, Methoxymethyl-benzoesäuremethylester [MM-BME] und p-TE) von den verbleibenden unerwünschten Schwesiedern getrennt. Die Wertprodukte werden in die Oxydation zurückgeführt, während die unerwünschten Schwesieder aus dem Prozeß ausgeschleust werden. Unter den destillierbaren Schwesiedern im Rückstand A befinden sich Stoffe, die, sofern sie in die Oxydation zurückgeführt werden, die Ausbeute bzw. Selektivität der Oxydation nachteilig beeinflussen, da sie die Wirksamkeit des Katalysatorsystems beeinträchtigen. Des weiteren können sich während der oxydativen Behandlung solcher Stoffe Spaltprodukte, z. B. CH_3 -DMT-Isomere, bilden, die für die Qualität des Roh-DMTs nachteilig sind, destillativ nur schwer aus dem Rohester entfernt werden können und zusätzlich Reinigungsaufwand in der nachfolgenden Kristallisation erfordern, wenn hochreine Polyesterrohstoffe erzeugt werden sollen. Die Rückführung solcher Schwesieder in die Oxydation muß daher vermieden werden.

Im dargestellten Ausführungsbeispiel ergibt sich folgende Reaktionsführung:

Aus dem Tank 15 wird der Rückstand A von der Rohester-Destillation mit der Pumpe 16 in ein Umwälzsystem gefahren, das aus Pumpe 18, Wärmetauscher 17 und Reaktor 19 besteht.

Gleichzeitig wird dampfförmiges Methanol (Stoffstrom 2.10) in den Kreislauf gepumpt. Durch die Anwesenheit des Methanols werden noch enthaltene Restmengen von nicht veresterten schwesiedenden Säuren nachverestert und vom hohen Methanoldampfüberschuß z. T. aufgenommen und dampfförmig in den Bräunraum des Reaktors 19 geflasht. Der nicht verdampfte Flüssiganteil bleibt im Sumpfteil des Reaktors 19 zurück und wird erneut mit Methanoldampf behandelt und weiter methanolytisch gespalten. Die entstehenden Ester gelangen in die methanolische Dampfphase und werden gemeinsam mit den destillierbaren Bestandteilen des Rückstandes und dem Flashprodukt in die Destillationskolonne 20 geleitet. Die im Ausführungsbeispiel gewählte Temperatur im Reaktor 19 betrug 265 bis 270°C, während die Temperatur in Destillationskolonne 20 bei etwa 250°C liegt, so daß ein Teil der schwesiedenden Bestandteile am Sumpf der Destillationskolonne 20 abgezogen werden kann. Im Abtriebssteil der Destillationskolonne 20 werden hierzu die hochsiedenden Nebenprodukte angereichert und am Sumpf der Kolonne abgezogen. Ein Teil des hochsiedenden Sumpfproduktes wird ausgeschleust, während der Rest, mit Methanoldampf vermischt, über Pumpe 22 und Verdampfer 21 in den Sumpf der Kolonne zurückgeführt wird. Bis auf die destillierbaren Hochsieder, die keine Wertprodukte darstellen und deshalb, wie oben erwähnt, als Schwesieder den Sumpf der Destillationskolonne 20 verlassen, werden alle Wertprodukte mit dem Methanoldampf zum Dephlegmator 23 geführt und kondensiert. Ein Teil des Kondensats wird als Rücklauf verwendet, während der Rest ausgeschleust (Stoffstrom 2.5) und dem p-TE-Strom zur Oxydation beigelegt wird. Der Methanolüberschuß (Stoffstrom 2.4) wird zusammen mit dem bei der Methanolyse und Nachveresterung anfallenden Wasser auf eine Methanol-Entwässerungskolonne (nicht dargestellt) geführt. Ein Teil des Umwälzstromes aus Reaktor 19 wird aus dem Kreislauf aufgeschleust und im Reaktor 24 mit Wärmetauscher 25, Umwälzpumpe 26 und Dephlegmator 27 einer weiteren Methanolyse-Stufe unterworfen. Diese zweite Methanolyse-Stufe wird bei einer Temperatur von > 275°C durchgeführt, so daß weitere hochmolekulare Verbindungen des Rückstandes A gespalten werden. Die den Reaktor 24 gasförmig verlassenden Produkte werden im Dephlegmator 27, mit Ausnahme des Methanols, vollständig kondensiert, während das Methanol (Stoffstrom 2.7) zusammen mit dem Methanol aus dem Dephlegmator 23 zur Weiterverwendung im gesamten Prozeß ausgeschleust wird. Die im Dephlegmator 27 kondensierten Produkte werden zum größten Teil zusammen mit dem p-TE-Strom in die Oxydation zurückgeführt, während ein kleiner Teil als Rücklauf in den Kopf der Kolonne des Reaktors 24 zurückgeführt wird. Am Sumpf des Reaktors 24 werden die nicht verdampften Bestandteile abgezogen und teilweise zur Katalysator-Rückgewinnung (Stoffstrom 2.3) ausgeschleust, während der Rest mit Pumpe 26 über Verdampfer 25 in den Reaktor rückgeführt wird. Zusätzlich wird in den Reaktorlauf frisches Methanol dampfförmig eingegeben.

Beispiel 2

Soweit an die Reinheit des DMT-Zwischenproduktes nicht besonders hohe Anforderungen gestellt werden, z. B. zur Herstellung mittelreiner Terephthalsäure (MTA), kann auf die Wäsche des DMT-Kristallisates ggf. verzichtet werden. In Fig. 3 ist diese zur Herstellung des DMT-Zwischenproduktes gestrichelt dargestellt. Das dem Schmelzer entnommene DMT-Zwischenprodukt (Stoffstrom 3.7) enthält noch ca. 150 ppm an TAE und HM-BME sowie 580 ppm an Isomeren DMI und DMO.

Beispiel 3

In Fig. 3 ist weiterhin die gleichzeitige Herstellung von faserreinem DMT-p und DMT-Zwischenprodukt zur Terephthalsäure-Produktion dargestellt. Hierzu wird der Kristallisatstrom der Zentrifuge 33 auf die Anmischbehälter 36 und 54 aufgeteilt. Im Anmischbehälter 54 wird das DMT-Kristallisat mit Methanol aus dem Zwischenbehälter 52 angemischt und über die Pumpe 55 auf die Zentrifuge 56 gegeben. Das entstehende Filtrat wird dem Methanol-Zwischenbehälter 39 zugeführt, während das Kristallisat im Anmischbehälter 57 mit Rein-Methanol angemischt und über die Pumpe 58 und Wärmetauscher 43 in den

Zwischenbehälter 44 gegeben wird. In der nachfolgenden, aus Kristallisator 45, Wärmetauscher 47 und Pumpe 46 bestehenden zweiten Umkristallisation wird das in Methanol gelöste DMT nochmals gereinigt. Die Kristallsuspension wird anschließend über die Pumpe 48 auf die Wasch-Zentrifuge 49 gegeben, wo sie in einen Filtrat- und einen Kristallisatstrom aufgeteilt wird. Das Kristallisat wird anschließend im Schmelzer 50 aufgeschmolzen und von Rest-Mutterlauge befreit, während das Filtrat über den Kondensationskopf des Schmelzers 50 in den Zwischenbehälter 52 geführt wird. Das nahezu ausschließlich aus Methanol bestehende Filtrat wird über die Pumpe 53 in den Anmischbehälter 54 zurückgeführt (Gegenstrom). Das erzeugte DMT-p wird mittels der Pumpe 51 dem Schmelzer 50 entnommen. Es enthält weniger als 10 ppm an Isomeren und nur etwa 2 ppm TAE und HM-BME (Stoffstrom 3.6) und stellt damit ein faserreines DMT mit – für großtechnische Verfahren – bislang unerreichter Reinheit dar.

Beispiel 4

Hydrolyse (PTA)

Die Hydrolyse des DMT-Zwischenproduktes gemäß Fig. 3 (Stoffstrom 3.5) zu faserreiner Terephthalsäure (PTA) wird anhand Fig. 5 näher erläutert.

Im Mischbehälter 73 wird das von der ersten Umkristallisation (Fig. 3) kommende DMT-Zwischenprodukt (Stoffstrom 5.1) mit Wasser aus einem Strippdampferzeuger 74 im Verhältnis 1:1 gemischt und teilweise hydrolysiert. Mit der Pumpe 75 wird die Suspension in den Hydrolyse-Reaktor 76 gepumpt, in dem das Gemisch mit Strippdampf aus dem Strippdampferzeuger 74 behandelt wird. Hierdurch wird das bei der Hydrolyse frei werdende Methanol zusammen mit Wasserdampf und dem gebildeten Dimethylether in die Hydrolysekolonne 77 mit Kondensator 78 und Wärmetauscher 79 abgetrieben. Durch geeignete Wahl des Rücklaufverhältnisses wird erreicht, daß am Sumpf der Hydrolysekolonne 77 mit Hilfe der Pumpe 80 ein methanolfreies Wasser abgezogen und in den Strippdampferzeuger zurückgeleitet werden kann. Das kondensierte Kopfprodukt (Stoffstrom 5.2) besteht hauptsächlich aus Dimethylether (DME), Methanol und Wasser und kann, nach destillativer Abtrennung des DME, einer (nicht dargestellten) Methanol-Rektifikation zugeführt werden. Der Dimethylether wird verbrannt, während das Methanol in die Veresterung (Fig. 1) zurückgeführt wird. Vom Hydrolyse-Reaktor 76 wird in einer dreistufigen Entspannungskristallisation (Kristallisatoren 81; 82 und 83) die entstandene Terephthalsäure auskristallisiert und mit der Pumpe 84 auf die Zentrifuge 85 gefördert. Der feuchte Kristallbrei wird dem Trockner 86 zugeführt und dort zu faserreiner Terephthalsäure (PTA) getrocknet (Stoffstrom 5.5). Die von der Zentrifuge 85 in den Sammelbehälter 87 ablaufende Mutterlauge wird zur Entfernung von noch gelösten Isomeren (ITA, OTA) und von Fremdstoffen, die z. B. durch Abrieb aus den mechanisch bewegten Teilen wie Gleitringdichtungen etc. entstehen, teilweise als Abwasser ausgeschleust (Stoffstrom 5.4). Der größte Teil des Filtrats wird jedoch mit der Pumpe 88 in den Strippdampferzeuger mit Wärmetauscher 89 zurückgeführt. Das in der Hydrolyse verbrauchte und im Destillat (Stoffstrom 5.2) sowie im Abwasser (Stoffstrom 5.4) abgezogene Wasser wird durch frisches demineralisiertes Wasser (Stoffstrom 5.3) ersetzt.

Die Temperatur im Mischbehälter 73 und im Hydrolyse-Reaktor 76 betrug im dargestellten Ausführungsbeispiel ca. 265°C. Die Entspannungs-Kristallisation wurde bis zu einer Temperatur von 95°C geführt. Wie der Tabelle V zu entnehmen ist (Stoffstrom 5.5), weist die PTA neben ca. 100 ppm MMT nur noch ca. 40 ppm an weiteren Verunreinigungen auf und ist damit für fast alle Anwendungszwecke geeignet.

Beispiel 5

Hydrolyse (PTA-p)

Falls eine Terephthalsäure mit bislang unerreicht geringem MMT-Gehalt (PTA-p) gewünscht wird, kann die PTA im Anschluß an die Auskristallisation ggf. nochmals mit demineralisiertem Wasser gewaschen werden. Besonders vorteilhaft ist die kombinierte Herstellung von PTA und PTA-p gemäß Fig. 6. Die Vorrichtungen 73 bis 89 und die Verfahrensweise entsprechen dabei weitgehend Fig. 5. Lediglich im Kristallisator 82 wird ein Teil des Kristallbreis mit Pumpe 90 abgezogen und in den Gegenstromwäscher 91, z. B. gemäß der DE-AI-3639958, gepumpt, wo er im Gegenstrom mit demineralisiertem Wasser (Stoffstrom 6.3) gewaschen wird. Die Wäsche findet bei einer Temperatur von 190°C statt. Die gewaschene Kristallsuspension wird in dem Kristallisator 92 entspannt und von dort mit Pumpe 93 auf die Zentrifuge 94 zur Abtrennung der Mutterlauge gefördert. Die feuchte PTA wird im Trockner 95 getrocknet und verläßt als hochreine PTA-p mit einem Gesamtgehalt an Verunreinigungen einschließlich MMT von < 50 ppm (Stoffstrom 6.6, Tab.6) die Anlage, während die von der Zentrifuge 94 ablaufende Mutterlauge im Behälter 96 mit der von der Zentrifuge 85 ablaufenden Mutterlauge vereinigt und mit der Pumpe 97 in den Strippdampferzeuger 74 gepumpt wird.

Pumpe 88 fördert die Mutterlauge aus der Gegenstromwäsche 91 in den Strippdampferzeuger 74 zurück.

Tabelle I

Analysen-Nr.	1.1 Xylol von der Separation z. Oxi.		1.2 Prozessluft zur Oxidation		1.3 Katalysator zur Oxidation		1.4 pT-Ester zur Oxidation		1.5 Abgas der Oxidation	
	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %
Komponenten	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Schwefelsäure	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DMT+DMI+DMO	191,8	0,58	-	-	-	-	11244,6	22,48	118,7	0,12
MM-BME	-	-	-	-	-	-	379,2	0,76	-	-
MMT	-	-	-	-	-	-	516,1	1,03	-	-
HM-BME	-	-	-	-	-	-	499,1	0,99	-	-
TA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TAE	15,8	0,05	-	-	-	-	1144,2	2,29	15,8	0,02
p-TE	5189,0	15,63	-	-	-	-	32473,3	64,92	2137,1	2,21
TAS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
p-TA	102,9	0,31	-	-	-	-	-	-	-	-
BME	2239,5	6,75	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzoesäure	-	-	-	-	-	-	3556,6	7,11	1266,4	1,31
p-X	25318,5	76,28	-	-	-	-	-	-	-	-
Essigsäure	-	-	-	-	-	-	-	-	5960,1	6,17
Kobalt	-	-	-	-	-	-	-	-	441,8	0,46
Mangan	-	-	-	-	-	-	32,08 7,76	6,91 1,68	-	-
Ameisensäure	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kohlendioxid	-	-	-	-	-	-	-	-	220,9	0,23
Methanol	-	-	-	-	-	-	-	-	1850,8	1,92
Sauerstoff	-	-	21720,4	22,86	-	-	136,9	0,27	474,9	0,49
Stickstoff	-	-	71902,1	75,69	-	-	-	-	2732,3	2,83
Kohlenmonoxid	-	-	-	-	-	-	-	-	71902,1	74,51
Wasser	133,5	0,40	1377,5	1,45	-	-	-	-	462,7	0,48
Leichtsieder	-	-	-	-	-	-	69,0	0,15	7915,2	8,20
-	-	-	-	-	-	-	-	-	900,3	0,94
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ Summe	33191	100,00	95000	100,00	464	100,00	50019	100,00	96502	100,00

Tabelle I

Analysen-Nr.	1.6 Brüden von Stripper		1.7 Dampf zum Stripper		P ₁ Oxidat vor Stripper			
	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %
Komponenten								
Schwefelsäure					2052,5	2,51		
DMT+DMI+DMO					11101,4	13,51		
MM-BME					-	-		
MMT					18456,4	22,47		
HM-BME					164,3	0,20		
TA					6307,6	10,11		
TAE					394,4	0,48		
p-TE	616,2	9,34			19722,3	24,00		
TAS					714,9	0,87		
p-TA					14330,8	17,44		
BME	305,1	4,67			4839,9	5,89		
Benzoesäure	-	-			82,2	0,10		
p-X	1232,4	18,68			1232,6	1,5		
Essigsäure	164,3	2,49			164,3	0,20		
Kobalt	-	-			10,7	0,013		
Mangan	-	-			2,5	0,003		
Ameisensäure	82,2	1,25			82,2	0,10		
Kohlendioxid								
Methanol								
Sauerstoff								
Stickstoff								
Kohlenmonoxid								
Wasser	4193,8	63,57	3921	100,00	493,0	0,6		
Leichtsieder	-	-			-	-		
Σ Summe	6597	100,00	3921	100,00	82172	100,00		

Tabelle I

Analysen-Nr.	1.8 Methanol zum Oxidationsaufheizer		1.9 Methanolbrüden zur Veresterung		1.10 Brüden der Veresterung		1.11 Brüden der Rohersterentspannung		kg/h		Ma %
	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %			
Komponenten											
Schwefersieder											
DMT+DMI+DMO					73,1	0,26	1602,3	7,50			
MM-BME											
MMT							516,1	2,42			
HM-BME							98,0	0,46			
TA											
TAE							47,6	0,22			
p-TE					2435,7	8,81	10853,7	50,83			
TAS											
p-TA											
BME					665,0	2,41	1539,4	7,21			
Benzoesäure											
p-X											
Essigsäure											
Kobalt											
Mangan											
Ameisensäure											
Kohlendioxid											
Methanol	3613,0	100,00	32154,0	100,00	18562,9	67,15	6501,4	30,45			
Sauerstoff											
Stickstoff											
Kohlenmonoxid											
Wasser					5825,6	21,07	194,5	0,91			
Leichtsieder					82,7	0,30					
Σ Summe	3613,0	100,00	32154,0	100,00	27645	100,00	21353	100,00			

Tabelle I

Analysen-Nr.	1.12 pT-Ester Destillat der DMT-Roh Kolonne		1.13 DMT-Roh zur Umkristallisation		1.14 Rückstand A		1.15 Vakuum der DMT-Roh Kolonne		1.16 Vakuum der Roh-Ester Kolonne	
	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %
Komponenten										
Schwersieder	-	-	-	-	2261,6	36,83	-	-	-	-
DMT+DMI+DMO	4789,8	18,16	29641,7	99,80	3167,0	51,57	47,5	2,19	265,9	13,13
MM-BME	-	-	-	-	-	-	/	/	/	/
MMT	-	-	-	-	610,7	9,94	/	/	/	/
HM-BME	-	-	14,8	0,05	51,5	0,84	/	/	/	/
TA	-	-	-	-	/	/	/	/	/	/
TAE	1053,2	4,00	29,7	0,10	/	/	26,5	1,22	16,9	0,83
p-TE	18788,8	71,34	-	-	/	/	1643,6	75,59	1107,7	54,71
TAS	-	-	-	-	/	/	-	-	-	-
p-TA	-	-	14,8	0,05	/	/	-	-	-	-
BME	1704,2	6,47	/	/	/	/	352,4	16,21	262,0	12,94
Benzoessäure	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
p-X	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Essigsäure	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Kobalt	/	/	/	/	40,4	0,66	/	/	/	/
Mangan	/	/	/	/	9,8	0,16	/	/	/	/
Ameisensäure	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Kohlendioxid	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Methanol	/	/	/	/	/	/	41,1	1,89	290,2	14,33
Sauerstoff	/	/	/	/	/	/	-	-	-	-
Stickstoff	/	/	/	/	/	/	56,0	2,58	56,0	2,77
Kohlenmonoxid	/	/	/	/	/	/	-	-	-	-
Wasser	/	/	/	/	/	/	6,9	0,32	26,3	1,29
Leichtsieder	/	/	/	/	/	/	-	-	-	-
Σ Summe	26336,0	100,00	29701,0	100,00	6141,0	100,00	2174,0	100,00	2025,0	100,00

Tabelle I

[illegible]

Tabelle II

Analysen-Nr.	2.1 Rückstand A von Roh-Ester Kolonne		2.2 Methanol von Filtrat-Eindampfung		2.3 Rückstand B zur Kat.-Rückgew.		2.4 Brüden der Nach- veresterungs-Kolonne		2.5 Destillat der Nach- veresterungs-Kolonne	
	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %
Komponenten										
Schwersieder	2261,6	36,83			876,1	91,73	-	-	-	-
DMT+DMI+DMD	3167,0	51,57			28,7	3,01	436,6	6,04	3063,0	96,93
MK-BME	-	-					-	-	-	-
MMT	610,7	9,94					-	-	-	-
HM-BME	51,5	0,84					-	-	-	-
TA							2,7	0,04	44,5	1,41
TAE							-	-	-	-
p-Tl							-	-	-	-
TAS							1,7	0,02	1,7	0,05
p-TA										
BME										
Benzoesäure										
p-X										
Essigsäure										
Kobalt	40,4	0,66			40,4	4,23				
Mangan	9,6	0,16			9,6	1,03				
Ameisensäure										
Kohlendioxid										
Methanol			13238,0	100,00			6766,6	93,55	50,3	1,59
Sauerstoff							-	-	-	-
Stickstoff							-	-	-	-
Kohlenmonoxid							-	-	-	-
Wasser							25,4	0,35	0,5	0,02
Leichtsieder							-	-	-	-
Σ Summe	6141,0	100,00	13238,0	100,00	955,0	100,00	7233,0	100,00	3160,0	100,00

Tabelle II

Analysen-Nr.	2.6		2.7		2.8		2.9		2.15			
	Rückfluss der Nach- Veresterungs-Kolonne	Ma %	Brüden der Brüden- Destillations-Kolonne	kg/h	Ma %	Destillat der Brüden- Destillations-Kolonne	kg/h	Ma %	Rückfluss der Brüden- Destillations-Kolonne	kg/h	Rückstand vom Nach- veresterungs-Reaktor	Ma %
Komponenten	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %
Schwefersieder	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1966,9	78,58
DMT+DMI+DMO	2322,5	96,93	204,3	3,15	834,6	53,95	1733,4	53,45	474,6	18,96	-	-
MM-BME	-	-	34	0,52	345,1	22,31	716,8	22,31	-	-	-	-
HMT	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HM-BME	33,7	1,41	38,6	0,60	313,6	20,27	651,3	20,27	7,4	0,30	-	-
TA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TAE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
p-TE	1,3	0,05	50,1	0,77	26,2	1,69	54,3	1,69	-	-	-	-
TAS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
p-TA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BME	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzoesäure	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
p-X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Essigsäure	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kobalt	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40,4	1,61
Mangan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9,8	0,39
Ameisensäure	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kohlendioxid	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Methanol	38,1	1,59	6142,0	94,73	27,5	1,78	57,2	1,78	3,9	0,16	-	-
Sauerstoff	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Stickstoff	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kohlenmonoxid	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wasser	0,4	0,02	15,0	0,23	-	-	-	-	-	-	-	-
Leichtsieder	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ Summe	2396,0	100,00	6404,0	100,00	1547,0	100,00	3213,0	100,00	2503,0	100,00		100,00

Tabelle II

Analysen-Nr.	2.16 Rückstand der Veresterungs-Kolonne					
	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %		
Komponenten						
Schwefelsäure	142,5	95,00				
DMT+DMI+DMO	7,5	5,00				
MM-BME						
HMT						
HM-EIME						
TA						
TAE						
p-TE						
TAS						
p-TA						
BME						
Benzoesäure						
p-X						
Essigsäure						
Kobalt						
Mangan						
Ameisensäure						
Kohlendioxid						
Methanol						
Sauerstoff						
Stickstoff						
Kohlenmonoxid						
Wasser						
Leichtsieder						
Σ Summe	150,0	100,00				



 Methanol-Brüden
 siehe Analyse 2.2

Tabelle III

Analysen-Nr. Komponenten	3.1 DMT-Roh zur 1. Umkristallisation			3.2 Rein-Methanol zur Umkristallisation			3.3 Kristallbrei von Isomeren-Ausschl.			3.4 Filtrat A zur Isomeren-Ausschl.		
	kg/h	Ma %		kg/h	Ma %		kg/h	Ma %		kg/h	Ma %	
DMT	29463,4	99,2					1172,9	35,16		1219,4	2,05	
DMI	104,0	0,35					21,95	0,66		125,07	0,21	
DMO	74,3	0,25					15,55	0,47		89,22	0,15	
HM-BME	14,8	0,05					3,15	0,09		17,78	0,03	
TAE	29,7	0,10					6,30	0,19		35,75	0,06	
p-TA	14,8	0,05					3,15	0,09		17,78	0,03	
Methanol	-	-		55873	100,00		2113,0	63,34		57986,0	97,47	
Σ Summe	29701,0	100,00		55873	100,00		3336,0	100,00		59491,0	100,00	

Tabelle III

Analysen-Nr. Komponenten	3.5 Zwischen-Produkt zur Hydrolyse		3.6 UMI-p aus Schmelzer		3.7 Zwischen-Produkt zur Hydrolyse					
	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %
DMT	21917,0	99,991	7493,9	99,999	21902,14	99,92				
DMI	0,85	39 ppm	0,03	4,3 ppm	7,38	337 ppm				
DMO	0,61	28 ppm	0,02	3,1 ppm	5,27	240 ppm				
HM-BME	0,15	7 ppm	Spuren	0,7 ppm	1,05	48 ppm				
TAE	0,24	11 ppm	Spuren	1,2 ppm	2,11	96 ppm				
p-TA	0,15	7 ppm	Spuren	0,7 ppm	1,05	48 ppm				
Methanol	-	-	-	-	-	-				
					nur für MTA-Produktion					
Σ Summe	21919,0	100,00	7500,0	100,00						

Tabelle IV

Analysen-Nr. Komponenten	4.1 Filtrat A von 1. Umkristallisation		4.2 Methanol-Brüden von Filtrat A Eindampfung		4.3 Kristallbrei zur 1. Umkristallisation		4.4 Isomeren zur Verbrennung		4.5 Methanol-Brüden von Isomeren Eindampfung	
	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %
DMT	1219,4	2,05			1172,9	35,16	46,5	16,49		
DMI	125,07	0,21			21,95	0,66	103,12	36,57		
DMO	89,22	0,15			15,55	0,47	73,67	26,12		
HM-BME	17,78	0,03			3,15	0,09	14,63	5,19		
TAE	35,75	0,06			6,30	0,19	29,45	10,44		
p-TA	17,78	0,03			3,15	0,09	14,63	5,19		
Methanol	57986,0	97,47	54387,0	100,00	2113,0	63,34	-	-	1486,0	100,00
Σ Summe	59491,0	100,00	54387,0	100,00	3336,0	100,00	282,0	100,00	1486,0	100,00

Tabelle V

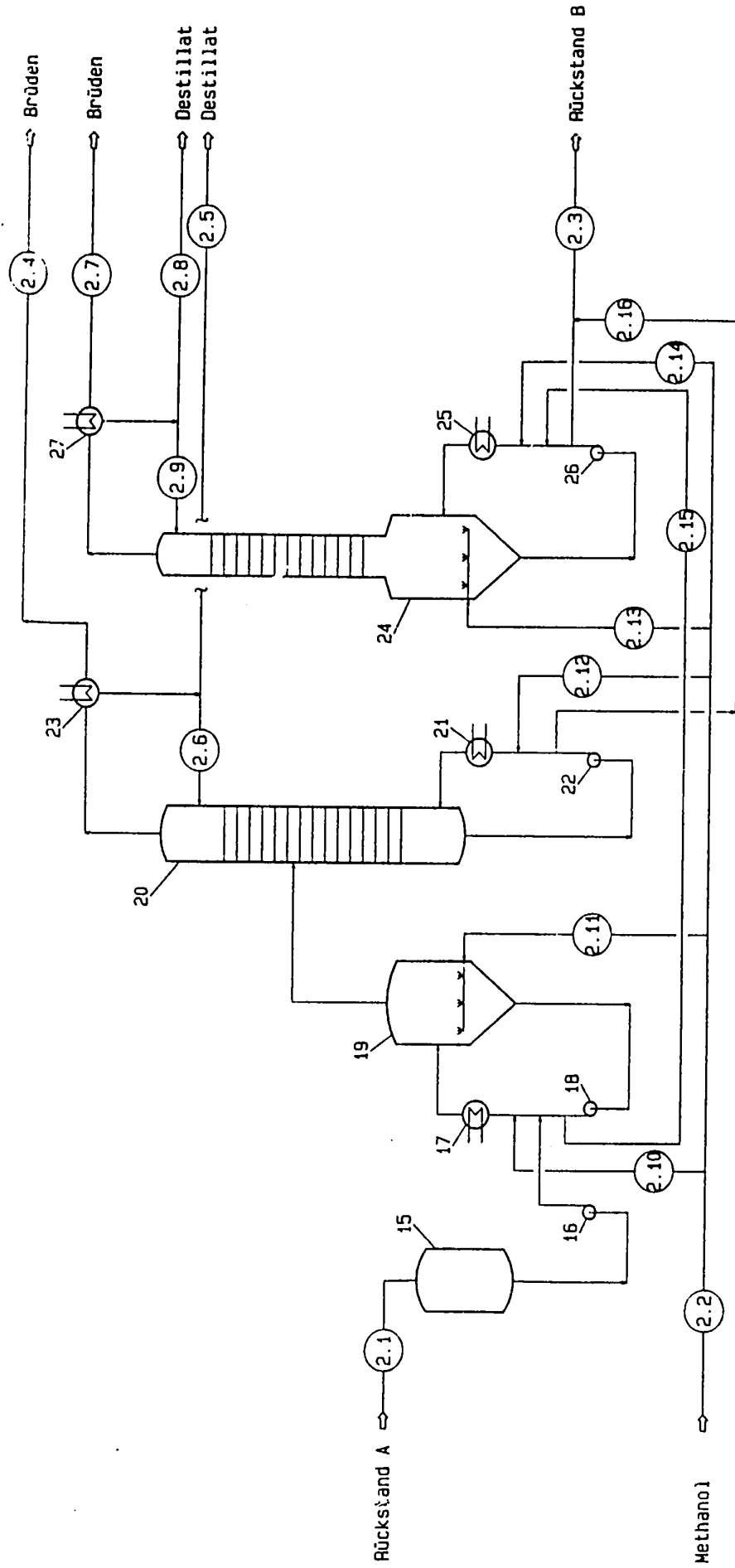
Analysen-Nr. Komponenten	5.1 DMT-Zwischenprodukt zur Hydrolyse		5.2 Destillat der Hydro-Methanol-Dest.		5.3 Demineralisiertes Wasser		5.4 Abwasser		5.5 PTA	
	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %
DMT	21917,0	99,991								
DMI	0,85	39 ppm								
DMO	0,61	28 ppm								
HM-BME	0,15	7 ppm								
TAE	0,24	11 ppm								
p-TA	0,15	7 ppm					0,1	15 ppm	0,05	< 3 ppm
Methanol			6927,0	51,84			-	-	-	-
ITA							0,53	78 ppm	0,21	11 ppm
OTA							0,37	54 ppm	0,12	6 ppm
TA							1,8	264 ppm	18747,44	99,98
TAS							-	-	0,3	16 ppm
Wasser			5995,0	44,87	17000,0	100,00	6799,30	99,87	-	-
DME			439,0	3,29	-	-	-	-	-	-
MMT			-	-	-	-	5,9	867 ppm	1,88	100 ppm
Σ Summe	21919,0	100,00	13361,0	100,00	17000,0	100,00	6808,0	100,00	18750,0	100,00

Tabelle VI

Analysen-Nr. Komponenten	6.1 DMT-Zwischenprodukt zur Hydrolyse		6.2 Destillat der Hydro-Methanol-Dest.		6.3 Demineralisiertes Wasser		6.4 Abwasser		6.5 PTA	
	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %
DMT	21917,0	99,991								
DMI	0,85	39 ppm								
DMO	0,61	28 ppm								
HM-BME	0,15	6 ppm								
TAE	0,24	11 ppm								
p-TA	0,15	6 ppm					0128	18 ppm	0,03	2 ppm
Methanol			5927,0	51,84			-	-	-	-
ITA							0,59	87 ppm	0,14	10 ppm
OTA							0,38	45 ppm	0,07	5 ppm
TA							1,8	264 ppm	14048,14	99,98
TAS							-	-	0,22	16 ppm
Wasser			5995,0	44,87	17000,0	100,00	6799,21	99,87	-	-
DME			439,0	3,29	-	-	-	-	-	-
MMT			-	-	-	-	5,9	867 ppm	1,4	100 ppm
Σ Summe	21919,0	100,00	13361,0	100,00	17000,0	100,00	6808,0	100,00	14050,0	100,00

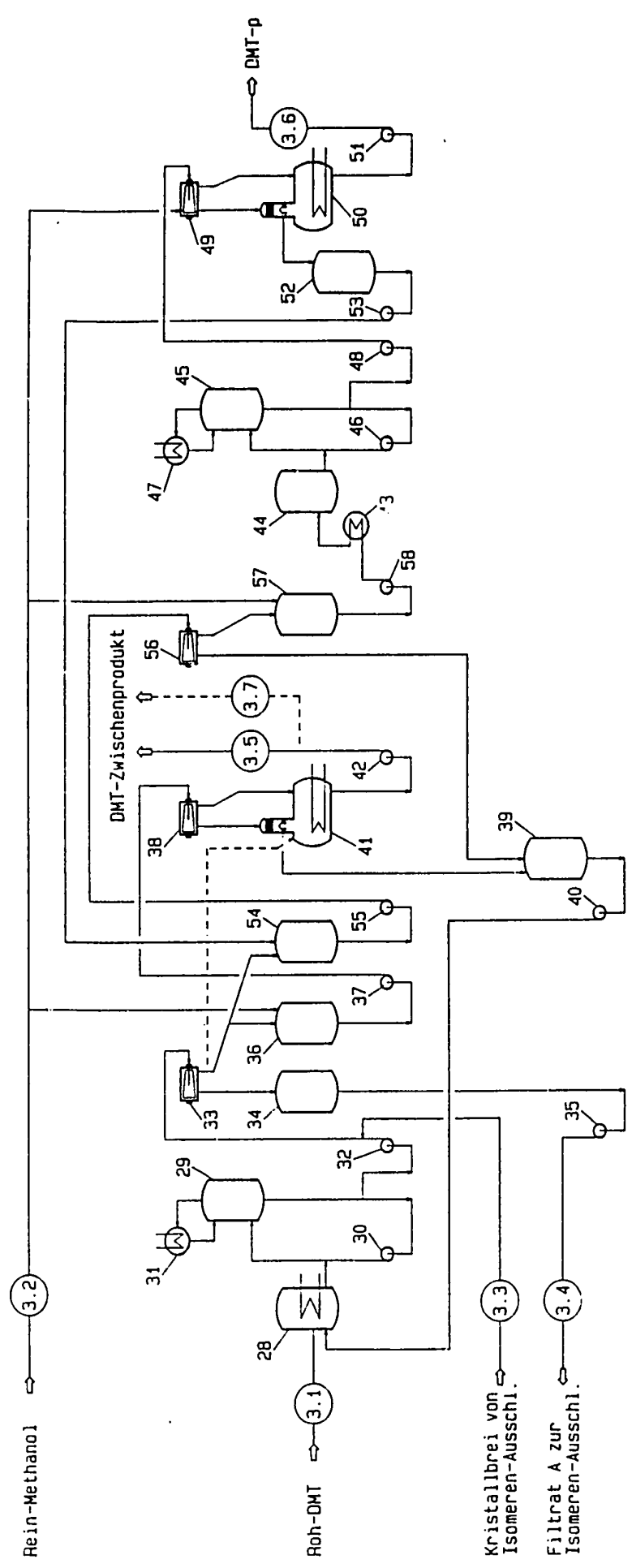
Tabelle VI

Analysen-Nr.	6.6 PTA-p											
	Komponenten	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %	kg/h	Ma %	kg/h
	DMT											
	DMI											
	DMO											
	HM-BME											
	TAE											
	p-TA	< 0,01	0,4 ppm									
	Methanol	-	-									
	ITA	< 0,01	2,4 ppm									
	OTA	< 0,01	1,4 ppm									
	TA	4699,8	99,996									
	TAS	0,07	16 ppm									
	Wasser	-	-									
	DME	-	-									
	MMT	0,11	25 ppm									
	Σ Summe	4700,0	100,00									



Methanolyse (Rückstand-Aufarbeitung)

Fig. 2



2. Umkristallisation

1. Umkristallisation

Fig. 3

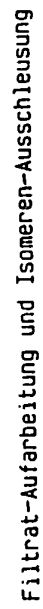
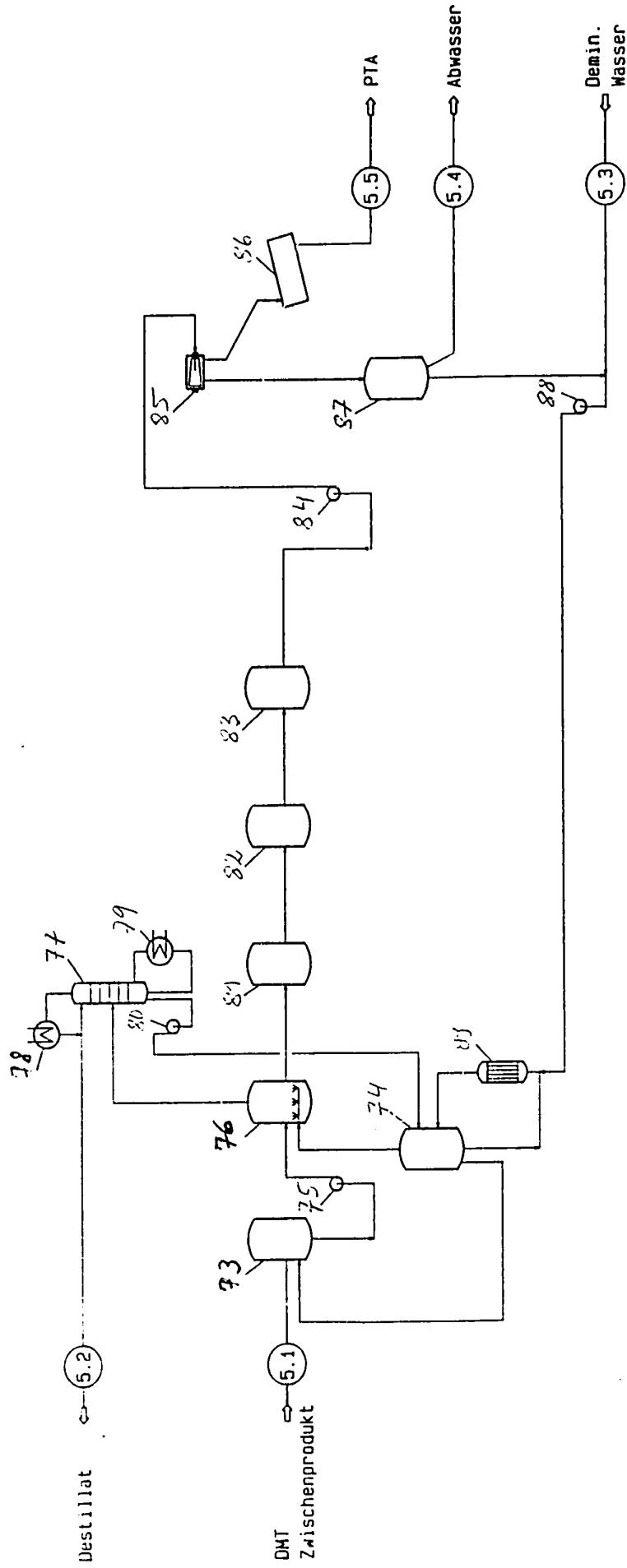
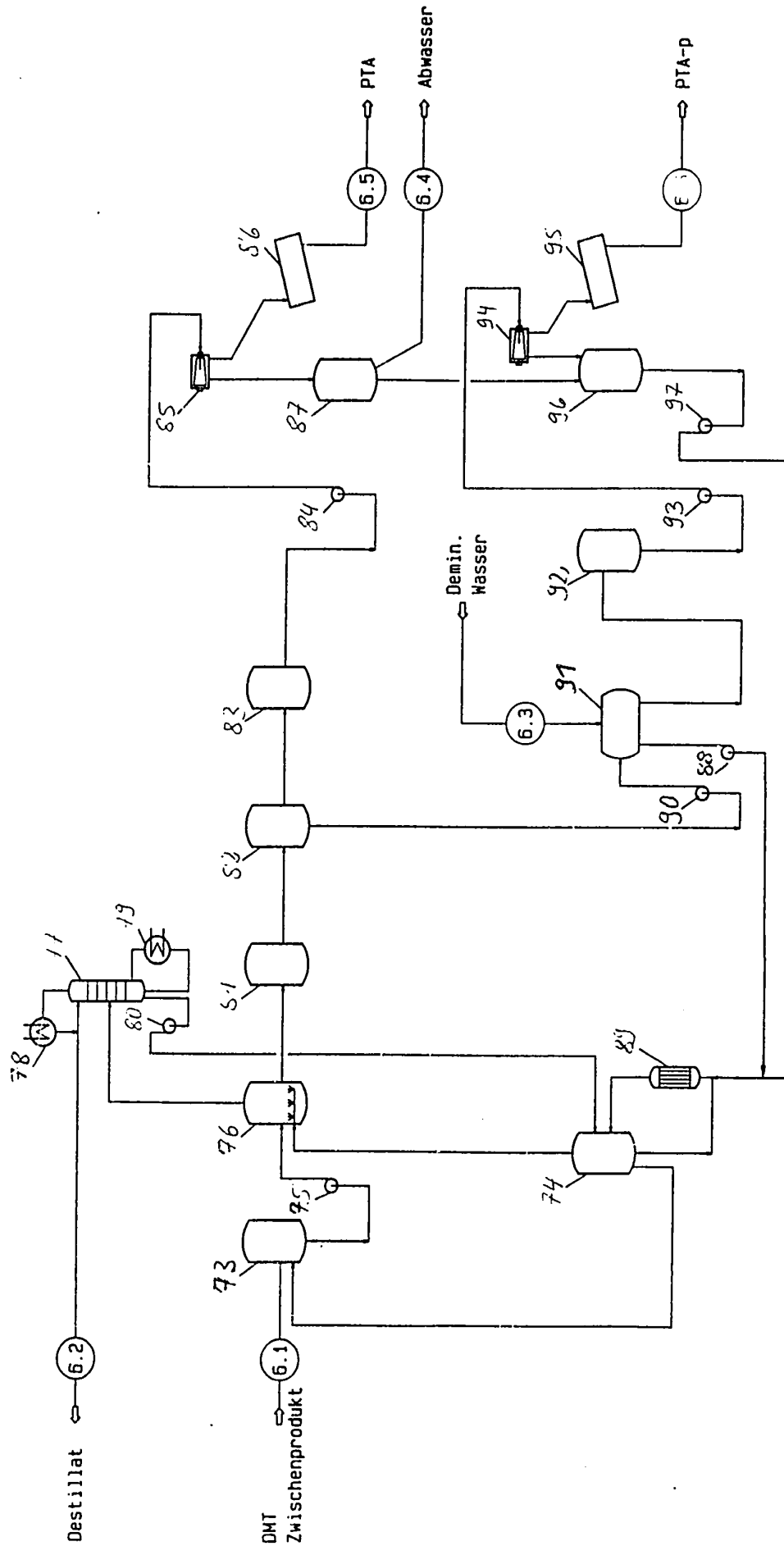


Fig. 4



Hydrolyse von DMT zu PTA

Fig. 5



Hydrolyse von DMT zu PTA- und PTA-p

Fig. 6