

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 763612 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 763612

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

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 15.12.1976

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 15.12.1976

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 18.06.1977

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

17.12.1975 PL 185698

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

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

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

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

4 •Wawrzyniak, Genowefa, 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 raakaestereiden ja suodoksen tislusjäännösten käsittelemiseksi, jotka on saatu dimetyylitereftalaatin valmistusprosessissa

Förfarande för behandling av destillationsrester från råestrar och från filtrat erhållna under framställning av dimetyylitereftalat

Menetelmä raakaestereiden ja suodoksen tislauSJäännösten käsittelemiseksi, jotka on saatu dimetyylitereftalaatin valmistusprosessissa - Förfarande för behandling av destillationsrester från råestrar och från filtrat erhållna under framställning av dimetyltereftalat

Tämä keksintö koskee menetelmää dimetyylitereftalaatin valmistusprosessista saatujen tislauSJäännösten käsittelemiseksi dimetyyli-tereftalaatiksi ja metyyli-p-toluylaatiksi tunnetuilla menetelmillä, joihin kuuluu p-ksyleenin kerahapetus ja metyyli-p-toluylaatin kierrättäminen, saatujen aromaattisten karboksyylihapojen esteröinti, dimetyylitereftalaatin irrottaminen ja puhdistus ja metyyli-p-toluylaatin kierrättäminen hapettamista varten.

Dimetyylitereftalaatin valmistusprosessissa saadut tislauSJäännökset saavat yleensä polysyklisten yhdisteiden seoksen muodon, jossa on anhydridi- ja ketonityyppisiä sidoksia. Havaitaan, että jäännökset sisältävät huomattavassa määrin yhdisteitä, joiden molekyylipainot ovat 240, 258, 270, 284, 314, 328, 418, 430, 446 ja 462.

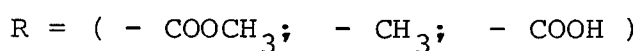
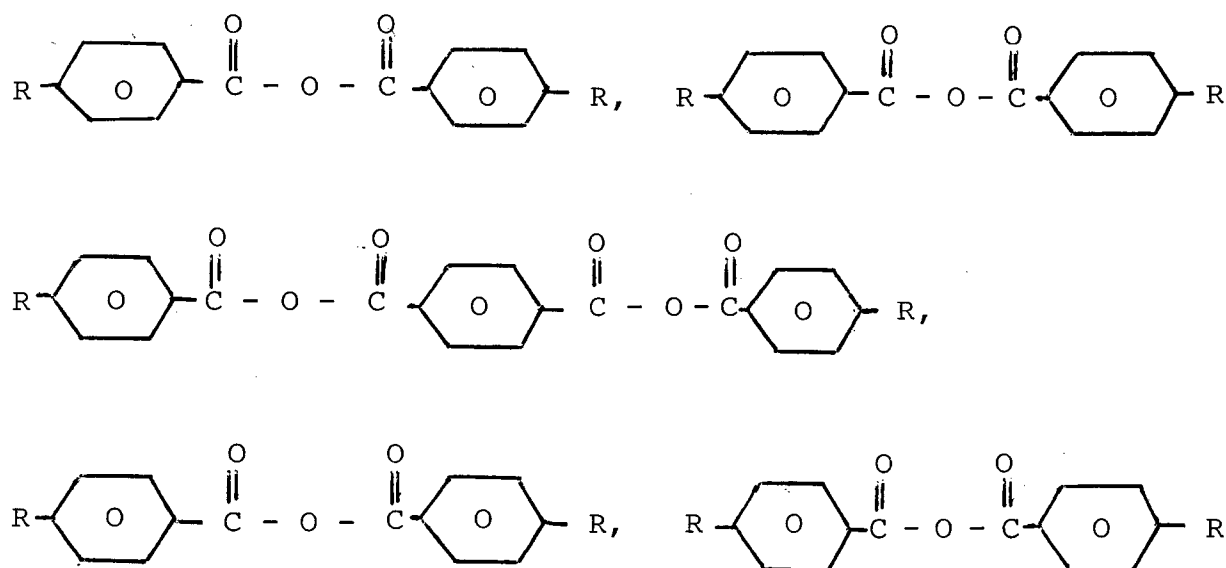
Riippuen sen tislauSprosessin suoritustavasta, jonka jälkeen jäännöksiä jää jäljelle, ne sisältävät jossain määrin difenyylien metyyli-p-toluylaattia ja dimetyylitereftalaattia sekä trimellititiini- ja hemimellititiinihapon estereitä ja anhydridejä. Tällaisten yhdisteiden seos tekee mahdolliseksi saada huomattavia määriä haluttuja yhdisteitä

dimetyylitereftalaatin valmistusprosessissa, pääasiassa dimetyyli-tereftalaattia ja metyyli-p-toluylaattia käsittelemällä korkeissa lämpötiloissa tai esteröimällä metanolilla. Se määrä johon saakka tislauksjäännöstä konvertoidaan lopullisiksi yhdisteiksi ja tämän konversion kustannukset riippuvat käsittelyprosessissa käytetystä menetelmästä ja laitteistosta.

On olemassa tunnettuja menetelmiä jäännöksissä olevien polysyklisten yhdisteiden hajottamiseksi käsittelemällä korkeissa lämpötiloissa ja tyhjötislaamalla (patenttihakemus P-172813, Puola) tai esteröimällä korkeassa lämpötilassa metanolilla (DT patentit 1142858 ja 2427875). Dimetyylitereftalaatin ja metyyli-p-toluylaatin talteenottoaste raaka-estereiden tislauksen jälkeen jäljelle jäävästä jäännöksestä ei tunnettujen menetelmien mukaan ylitä 40 painoprosenttia ja on yleensä 20-30 paino-%.

Paitsi sitä, että polysyklisten anhydridijohdannaisten konversio ei ole täydellinen, näillä menetelmillä on eräs lisähaitta, nimittäin metyylibensoaatin, benseenin ja tolueenin ja muiden vähemmän hyödyllisten yhdisteiden sivutuotanto.

Raakaestereiden tislauksjäännökseen sisältyvien yhdisteiden seoksen koostumusta tutkittiin ja kvantitatiivisesti todettiin niiden anhydridien esiintyminen, joilla on seuraava rakenne:



On havaittu, että tämän tyyppiset anhydridit voidaan esteröidä monosyklisiksi estereiksi sopivissa olosuhteissa. Yksityiskohtaiset tutkimukset ovat osoittaneet, että polaaristen yhdisteiden, erityisesti karboksyylihappojen läsnäolo ja mahdollisuus toimittaa seokseen pieniä määriä vettä, mieluummin itse seoksessa syntyvää vettä ovat edullisia mainittujen yhdisteiden kvantitatiiviselle esteröinnille.

Tämän keksinnön tavoitteena on menetelmä raakaesteiden tislauSJäännösten ja sellaisen suodoksen tislauSJäännösten käsittelymiseksi, joka saadaan dimetyylitereftalaatin valmistusprosessissa hapettamalla p-ksyleenin ja metyyli-p-toluylaatin seosta hapella, joka on otettu ilmasta ja paine-esteröimällä saadut aromaattiset karboksyylihapot metanolilla. TislauSJäännös yhdessä aromaattisten karboksyylihappojen seoksen kanssa esteröidään metanolilla painosuhteella 20-80 osaa hapetuksesta saatua reaktioseosta ja 1-80 osaa metanolia yhtä osaa kohti jäännöstä lämpötilassa 190-300°C 15-30 atm:n paineessa. Esteröinti voidaan myös suorittaa käyttäen yhtä osaa hapetuksesta saatua reaktioseosta ja 0,5-50 osaa metanolia 1-50 osaa kohti jäännöstä yli 300°C:n lämpötilassa 20-50 atm:n paineessa. Erittäin hyvät tulokset saatiin esteröimällä raakaestereiden tislauksen jälkeen jäänyt jäännös metanolilla, kun läsnä oli tasapainomäärä p-toluhappoa.

Esteröintiprosessi suoritettiin 250°C:n lämpötilassa 20 atm:n paineessa 3 tunnin ajan metanolin ja jäännöksen ja p-toluhapon määrän välisellä painosuhteella 0,6 paino-osaa/l paino-osaa. Talteen saadun dimetyylitereftalaatin prosenttimäärä on n. 60 paino-% suhteessa käsiteltävään jäännökseen ja talteen saadun metyyli-p-toluylaatin prosenttimäärä oli 20 paino-% suhteessa panostettuun jäännökseen. Jäännöksestä tuotetun metyyli-p-toluylaatin määrä laskettiin vertaamalla sen metyyli-p-toluylaatin määrään, joka tuotettiin itse toluhapon ja metanolin välisellä esteröintireaktiolla identtisissä olosuhteissa. Hyvät tulokset saatiin myös käyttämällä p-toluhapon sijasta reaktioseosta, niin kutsuttua oksidaattia, joka oli peräisin p-ksyleenin ja metyyli-p-toluylaatin hapella tapahtuvasta hapetusprosessista, sanotun prosessin ollessa perusvaihe dimetyylitereftalaatin valmistustekniikassa. Jäännöksen ja oksidaatin esteröintiprosessi tulee suorittaa oksidaattimäärällä, joka on suurempi tai pienempi kuin jäännöksen määrä, mikä riippuu olosuhteista, joissa esteröinti metanolilla suoritetaan. Esteröintiprosessissa, joka suoritetaan lämpötila-alueella 190-300°C 15-30 atm:n paineessa, on edullista käyttää 20-80

Jäännöksen esteröintiprosessi metanolilla yhdessä oksidaatin lisäyksen kanssa voidaan suorittaa tyypillisessä reaktorissa sekoittaen tai levykolonnissa. Metanoli on syötettävä reaktoriin tulistetun höyryn muodossa, koska se johtaa parempaan esteröintireaktion suorittamiseen tarvittavine lämpö määrineen.

Keksintömme lisäetuna suuren talteenottoasteen ohella on mahdollisuus kierrättää huomattavaa osaa jäännöksestä, joka jää jäljelle raakaestereiden tislauksen jälkeen, oksidaatin metanolilla tapahtuvaan esteröintiprosessiin, ja kierrättää koko suodoksen tislauksen jälkeen jäljelle jäävä jäännös esteröinti- tai hapetusprosessiin. Osa raakaestereiden tislauksijäännöksestä, jota ei kierrätetä oksidaatin esteröintiprosessiin, voidaan esteröidä metanolilla erillisessä reaktorissa tai saattaa korkean lämpötilan käsittelyn ja tyhjötislauksen alaiseksi kaiken dimetyylitereftalaatin ja metyyli-p-toluylaatin talteenottamiseksi.

Seos, joka koostui 160 g:sta raakaestereiden tislauksen jälkeistä jäännöstä ja 160 g:sta oksidaattia, saatettiin esteröintiin metyyli-alkoholin kanssa 310°C:n lämpötilassa 31 atm:n paineessa. Seoksen oksidaatti sisälsi 23,1 paino-% para-toluhappoa, 17,5 paino-% tereftaali-ahpon monometyyli-esteriä, 11,3 paino-% tereftaali-ahpon dimetyyli-esteriä, 23,5 paino-% para-toluhapon metyyli-esteriä, 1,0 paino-% para-formyylibensoehapon metyyli-esteriä ja 8,2 paino-% tereftaali-ahpon dimetyyli-esteriä. Raakaestereiden tislauksjäännös, joka oli esteröity oksidaatin läsnäollessa, sisälsi 6,3 paino-% tereftaali-ahpon dimetyyli-esteriä, 0,3 paino-%

para-toluhapon metyyliesteriä ja alle 0,1 paino-% para-formyylibensoehapon metyyliesteriä.

Prosessi suoritettiin sähköisesti kuumennetussa painereaktorissa, jonka kapasiteetti oli 600 ml ja esteröinnissä tarvittava kaasumainen metanoli tuotettiin paineautoklaavissa, jonka kapasiteetti oli 3 litraa.

Säätöön käytetty ohjaussysteemi teki mahdolliseksi ylläpitää muuttumatonta painetta ja reaktiolämpötilaa reaktorissa.

Reagoimattoman metanolin ja reaktorista poistuvien reaktiotuotteiden höyryt tiivistettiin ilmajäähdyttimessä ja otettiin jatkuvasti ulos lasiastiaan.

Prosessi päätettiin 3 tunnin kuluttua, minkä jälkeen keräilyastian sisällölle suoritettiin tislaukset, joka johti 50,8 g:n kuivan jäännösmäärän saamiseen, jota kutsutaan jäljempänä "jakeeksi A", joka sisälsi 31,3 g para-toluhapon metyyliesteriä, 0,6 g para-formyylibensoehapon metyyliesteriä ja 14,2 g tereftaalihapon dimetyyliesteriä.

Reaktorin sisällölle suoritettiin normaalipaineeseen päästämisen jälkeen suurtyhjötislaukset, jolloin saatiin 208,9 g tislattua, jota kutsutaan jäljempänä "jakeeksi B", ja 68,9 g jäännöstä, jota kutsutaan jäljempänä "jakeeksi C".

Kromatograafinen analyysi osoitti, että 208,9 g jaetta B sisälsi 64,0 g para-toluhapon metyyliesteriä, 0,7 g paraformyylibensoehapon metyyliesteriä, 124,4 g tereftaalihapon dimetyyliesteriä, ja 68,9 g jaetta C sisälsi 0,3 g p-toluhapon metyyliesteriä, 2,5 g tereftaalihapon dimetyyliesteriä ja alle 0,1 g para-formyylibensoehapon metyyliesteriä.

Esimerkki II

Seos, joka sisälsi 80 g raakaestereiden tislauksen jälkeen jäänyttä jäännöstä, 80 g suodoksen tislauksen jälkeistä jäännöstä ja 160 g oksidaattia, esteröitiin metyylialkoholilla 310°C:n lämpötilassa ja 31 atm:n paineessa. Seokseen sisältynyt suodoksen tislauksen jäännös sisälsi 2,5 paino-% para-toluhapon metyyliesteriä ja 0,1 paino-%

tereftaalihapon dimetyyliesteriä ja raakaestereiden tislauksjäännös samoin kuin oksidaatti olivat koostumukseltaan samat kuin esimerkissä I. Menettelemällä kuten esimerkissä I saatiin 48,7 g jaetta A, 188,3 g jaetta B ja 90,3 g jaetta C. Lopullisten komponenttien pitoisuudet kussakin jakeessa esitetään taulukossa 1.

Esimerkki III

Seokselle, joka sisälsi 160 g raakaestereiden tislauksen jälkeistä jäännöstä ja 160 g esimerkissä I kuvatus kaltaista oksidaattia, suoritettiin esteröinti metanolilla 310°C:n lämpötilassa 31 atm:n paineessa. Ennen sanotun seoksen valmistusta katalyytti poistettiin raakaestereiden tislauksjäännöksestä uuttamalla etikkahapolla. Menettelemällä kuten esimerkissä I saatiin 46,6 g jaetta A, 200,3 g jaetta B ja 80,9 g jaetta C. Lopullisten komponenttien pitoisuudet kussakin jakeessa esitetään taulukossa 1.

Esimerkki IV

Seokselle, joka sisälsi 40 g raakaestereiden tislauksen jälkeistä jäännöstä ja 200 g oksidaattia, jotka molemmat olivat esimerkissä I esitetyn kaltaisia, suoritettiin esteröinti metyylialkoholilla 250°C:n lämpötilassa ja 25 atm:n paineessa. Menettelemällä kuten esimerkissä I saatiin 45,1 g jaetta A, 160,9 g jaetta B ja 38,6 g jaetta C. Lopullisten komponenttien pitoisuudet kussakin jakeessa esitetään taulukossa 1.

Esimerkki V

Seokselle, joka sisälsi 20 g raakaestereiden tislauksen jälkeistä jäännöstä ja 300 g oksidaattia, jotka molemmat olivat esimerkissä I esitetyn kaltaisia, suoritettiin esteröinti metyylialkoholilla 250°C:n lämpötilassa ja 25 atm:n paineessa. Menettelemällä kuten esimerkissä I saatiin 49,9 g jaetta A, 232 g jaetta B ja 43,6 g jaetta C. Lopullisten komponenttien pitoisuus kussakin jakeessa esitetään taulukossa 1.

Esimerkki VI

Raakaestereiden tislauksen jälkeiselle jäännökselle, jota oli 160 g:n määrä ja jonka ominaisuudet olivat samat kuin esimerkissä I, suoritettiin esteröinti metyylialkoholilla 310°C:n lämpötilassa ja 31 atm:n paineessa. Menettelemällä kuten esimerkissä I saatiin 32,3 g

jaetta A, 23,5 g jaetta B ja 105,6 g jaetta C. Lopullisten komponenttien pitoisuudet kussakin jakeessa esitetään taulukossa 1.

Esimerkki VII

Oksidaatille, jonka määrä oli 160 g ja jonka ominaisuudet olivat samat kuin esimerkissä I, suoritettiin esteröinti metyylialkoholilla 250°C:n lämpötilassa ja 25 atm:n paineessa. Menettelemällä kuten esimerkissä I saatiin 47,6 g jaetta A, 95,8 g jaetta B ja 19,1 g jaetta C.

Lopullisten komponenttien pitoisuudet kussakin jakeessa esitetään taulukossa 1 ja niitä käytetään lopullisten komponenttien talteenottoasteen laskemiseen esimerkeissä I-V. Talteenottoasteen laskemiseksi esimerkeissä I-V lopullisten komponenttien jakeisiin A ja B sisältyneistä määristä vähennettiin lopullisten komponenttien ne määrät, jotka olisivat peräisin oksidaatista, joka reagoi esimerkissä VII esitetyllä hyötysuhteella.

Taulukko 1

Esimerkkeissä I-VII saatujen tulosten vertailu

Esimerkki n:o	Esteröinti- parametrit	Jae A	Jae B	Jae C	Talteen- ottoaste painopro- sentteina		
1	2	3	4	5	6	7	8
I	Seoksen esteröinti, joka sisältää 160 g raakaestereiden tislauksen jälkeistä jäännöstä ja 160 g oksidaattia	p=31 atm t=310°C τ=3 h	jakeen kokonaismassa pTE-sisältö TAE-sisältö DMT-sisältö	50,8 g 31,3 g 0,6 g 14,2 g	208,9 g 64,0 g 0,7 g 124,4 g	68,9 g 0,3 g - 2,5 g	12,5 0,2 52,4
II	Seoksen esteröinti, joka sisältää 80 g raakaestereiden tislauksen jälkeistä jäännöstä, 80 g suodoksen tislauksen jälkeistä jäännöstä ja 160 g oksidaattia	p=31 atm t=310°C τ=3 h	jakeen kokonaismassa pTE-sisältö TAE-sisältö DMT-sisältö	48,7 g 27,2 g 0,5 g 13,9 g	188,3 g 58,7 g 0,5 g 118,8 g	90,3 g 0,3 g - 4,1 g	6,6 - 48,7
III	Seoksen esteröinti, joka sisältää 160 g raakaestereiden tislauksen jälkeistä jäännöstä (ilman katalyyttiä) ja 160 g oksidaattia	p=31 atm t=310°C τ=3 h	jakeen kokonaismassa pTE-sisältö TAE-sisältö DMT-sisältö	46,6 g 27,4 g 0,6 g 12,8 g	200,3 g 63,3 g 0,6 g 121,6 g	80,9 g 0,4 g - 4,1 g	9,8 0,1 49,8
IV	Seoksen esteröinti, joka sisältää 40 g raakaestereiden tislauksen jälkeistä jäännöstä ja 200 g oksidaattia	p=31 atm t=310°C τ=3 h	jakeen kokonaismassa pTE-sisältö TAE-sisältö DMT-sisältö	45,1 g 32,1 g 0,3 g 8,8 g	160,9 g 67,2 g 1,1 g 82,4 g	38,6 g 0,2 g - 1,8 g	13,0 0,3 56,8
V	Seoksen esteröinti, joka sisältää 20 g raakaestereiden tislauksen jälkeistä jäännöstä ja 300 g oksidaattia	p=25 atm t=250°C τ=5 h	jakeen kokonaismassa pTE-sisältö TAE-sisältö DMT-sisältö	49,9 g 34,9 g 0,4 g 9,9 g	232,0 g 108,8 g 1,6 g 103,5 g	43,6 g 0,2 g 0,1 g 2,2 g	12,5 0,5 53,0
VI	160 g:n raakaestereiden tislauksen jälkeisen jäännösmäärän esteröinti	p=25 atm t=250°C τ=3 h	jakeen kokonaismassa pTE-sisältö TAE-sisältö DMT-sisältö	32,3 g 8,4 g 1,0 g 18,9 g	23,5 g 1,3 g 0,6 g 18,6 g	105,6 g 0,3 g - 3,9 g	6,1 1,0 23,4
VII	160 g:n oksidaattimäärän esteröinti	p=25 atm t=250°C τ=5 h	jakeen kokonaismassa pTE-sisältö TAE-sisältö DMT-sisältö	47,6 g 32,4 g 0,3 g 9,6 g	95,8 g 42,9 g 0,7 g 45,2 g	19,1 g 0,1 g - 0,7 g	0,7 g

pTE merkitsee p-toluhaapon metyyliesteriä; TAE merkitsee p-formyylibensoehapon metyyliesteriä; DMT merkitsee tereftaalihaapon dimetyyliesteriä.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä jäännösten käsittelymiseksi, jotka jäävät jäljelle raakaestereiden tislauksen ja suodoksen tislauksen jälkeen, jotka jäännökset on saatu prosessista, jossa valmistetaan dimetyylitereftalaattia hapettamalla p-ksyleenin ja metyyli-p-toluylaatin seosta ilmasta saadulla hapella ja paine-esteröimällä tuotettuja aromaattisia karboksyylihappoja metanolilla, t u n n e t t u siitä, että tislauSJäännökset yhdessä aromaattisten karboksyylihappojen seoksen kanssa esteröidään metanolilla dimetyylitereftalaatiksi ja metyyli-p-toluylaatiksi painosuhteessa 20-80 osaa hapetuksesta saatua reaktioseosta ja 1-80 osaa metanolia yhtä osaa kohti jäännöstä 190-300°C:n lämpötilassa 15-30 atm:n paineessa ja/tai painosuhteessa 1-50 osaa jäännöstä yhtä osaa kohti hapetuksesta saatua reaktioseosta ja 0,5-50 osaa kohti metanolia yli 300°C:n lämpötilassa 20-50 atm:n paineessa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä tislauSJäännösten käsittelymiseksi, t u n n e t t u siitä, että jopa n. 90 painoprosenttia raakaestereiden tislauksen jälkeen jäävästä jäännöksestä kierrätetään reaktioseoksen metanolin avulla tapahtuvaan esteröintiprosessiin, sanotun reaktioseoksen ollessa peräisin p-ksyleenin ja metyyli-p-toluylaatin hapetuksesta.