



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년12월24일
 (11) 등록번호 10-1004211
 (24) 등록일자 2010년12월20일

- (51) Int. Cl.
C07C 51/47 (2006.01) *C07C 51/265* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2005-7010451
- (22) 출원일자(국제출원일자) 2003년12월03일
 심사청구일자 2008년12월02일
- (85) 번역문제출일자 2005년06월09일
- (65) 공개번호 10-2005-0085478
- (43) 공개일자 2005년08월29일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2003/038305
- (87) 국제공개번호 WO 2004/052820
 국제공개일자 2004년06월24일
- (30) 우선권주장
 10/315,294 2002년12월09일 미국(US)
 (뒷면에 계속)
- (56) 선행기술조사문헌
 US04357475 A1*
 US05359133 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
이스트만 케미칼 컴파니
 미합중국 테네시 37660 킹스포트 사우스 윌콕스
 드라이브 200
- (72) 발명자
섬너 찰스 에드완 주니어
 미국 테네시주 37664 킹스포트 오레뱅크 로드
 4280
보워스 데이비드 테일러
 미국 테네시주 37660 킹스포트 레저바 로드 4244
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
김창세

전체 청구항 수 : 총 8 항

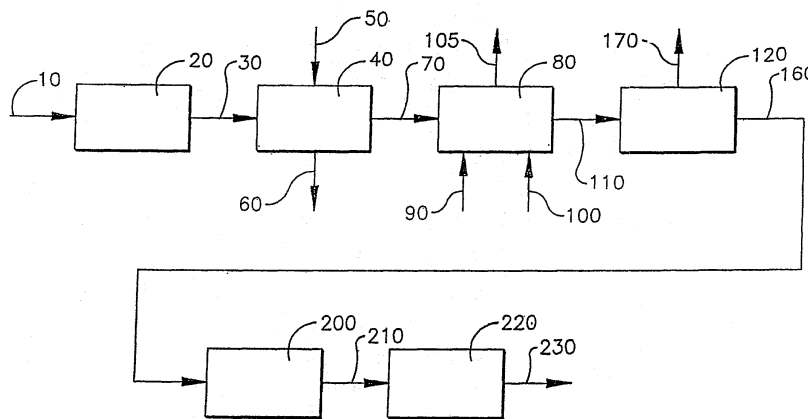
심사관 : 이영완

(54) 조질 카복실산 슬러리의 정제 방법

(57) 요약

본 발명은 정제된 카복실산 슬러리를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 방법은 고체-액체 치환 구역에서 조질 카복실산 슬러리로 부터 불순물을 제거하여 슬러리 생성물을 형성하는 단계를 포함한다. 슬러리 생성물은 추가로 단계적 산화 구역 및 결정화 구역에서 처리되는 경우 결정화된 생성물을 형성한다. 결정화된 생성물은 추가로 냉각 구역에서 냉각되고, 이어서 여과 및 건조 구역에서 여과 및 건조된다. 본 방법은 수소화와 같은 정제 단계의 이용 없이 우수한 컬러 및 낮은 불순물 수준을 갖는 정제된 카복실산 생성물을 제조한다.

대표도



(72) 발명자

김슨 필립 에드워드

미국 테네시주 37660 킹스포트 찰스레이 로드 2244

린 로버트

미국 테네시주 37664 킹스포트 팔로미노 드라이브
4533

아놀드 어니스트 윌리엄 3세

미국 사우스 캐롤라이나주 29710 레이크 와일리 윌
로우 폰드 로드5036

푸게이트 에릭 잭슨

미국 버지니아주 24251 게이트 시티 박스 371에이
루트 4

스티븐슨 조오지 엠

미국 테네시주 37617 블라운트빌 올드 밀 로드 299

커렐 해리 리

미국 테네시주 37664 킹스포트 치카소 로드 4400

(30) 우선권주장

10/315,295 2002년12월09일 미국(US)

10/645,734 2003년08월21일 미국(US)

10/645,737 2003년08월21일 미국(US)

10/667,744 2003년09월22일 미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

(a) 1차 산화 구역에서 방향족 공급 원료를 산화시켜 조질 카복실산 슬러리를 형성하는 단계(여기서, 상기 조질 카복실산 슬러리는 테레프탈산을 포함하고, 상기 산화는 120℃ 내지 200℃의 온도에서 수행된다);

(b) 고체-액체 치환 구역에서 조질 카복실산 슬러리로 부터 불순물을 제거하여 모액 스트림 및 슬러리 생성물을 형성하는 단계(여기서, 상기 조질 카복실산 슬러리는 테레프탈산, 촉매, 아세트산 및 불순물을 포함하고, 이는 1차 산화 구역에서의 파라자일렌의 산화로부터 140℃ 내지 170℃의 온도에서 배출되고; 상기 조질 카복실산 슬러리 중의 상기 촉매의 일부가 상기 모액 스트림 중에서 제거된다);

(c) 단계적 산화 구역에서 상기 슬러리 생성물을 산화시켜 단계적 산화 생성물을 형성하는 단계(여기서, 상기 산화는 190℃ 내지 280℃의 온도에서 실시되고; 상기 산화는 단계적 산화 구역에서 1차 산화 구역 보다 높은 온도에서 실시된다);

(d) 결정화 구역에서 상기 단계적 산화 생성물을 결정화시켜 결정화된 생성물을 형성하는 단계;

(e) 냉각 구역에서 결정화된 생성물을 냉각시켜 냉각된 정제 카복실산 슬러리를 형성하는 단계; 및

(f) 여과 및 건조 구역에서 상기 냉각된 정제 카복실산 슬러리를 여과 및 선택적으로 건조시켜 상기 냉각된 카복실산 슬러리로 부터 용매의 일부를 제거하여 정제된 카복실산 생성물을 제조하는 단계를 포함하는 정제된 카복실산 생성물의 제조 방법.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

반응기 구역에서 상기 정제된 카복실산 슬러리 또는 에스터화되어진 카복실산을 탈색하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

상기 탈색 단계가 반응기 구역에서 수소화 촉매의 존재 하에 상기 조질 카복실산 용액을 수소와 반응시켜 탈색된 카복실산 용액을 제조함에 의해 실시되는 방법.

청구항 24

제 21 항에 있어서,

고체-액체 치환 구역이 50℃ 내지 200℃의 온도에서 작동되는 고체-액체 세퍼레이터를 포함하는 방법.

청구항 25

제 21 항에 있어서,

정제된 슬러리 생성물이 4.5 미만의 b^* 을 갖는 방법.

청구항 26

제 21 항에 있어서,

상기 촉매가 코발트, 망간 및 브롬 화합물을 포함하는 방법.

청구항 27

제 26 항에 있어서,

조합된 코발트 및 망간이 조질 카복실산 슬러리 중 1050 중량ppm 내지 2700 중량ppm의 농도로 존재하고, 브롬이 조질 카복실산 슬러리 중 1000 중량ppm 내지 2500 중량ppm의 농도로 존재하는 방법.

청구항 28

제 21 항에 있어서,

상기 조질 카복실산 슬러리가 테레프탈산을 포함하는 방법.

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 조질 카복실산 슬러리의 정제 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 본 발명은 1차 산화 구역과 단계적 산화 구역 사이의 고체-액체 치환 구역(displacement zone)의 이용에 의한 조질 카복실산 슬러리의 정제 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 테레프탈산은 예컨대 Co, Mn, Br과 같은 촉매 및 용매의 존재 하에 파라자일렌의 산화에 의해 상업적으로 제조된다. 폴리에스터 섬유, 필름 및 수지의 제조에 사용되는 테레프탈산은 파라-자일렌의 산화 때문에 존재하는 불순물을 제거하기 위해서 추가로 처리되어야 한다. 전형적인 상업적 공정은 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제 3,584,039 호에 논의된 바와 같이 조질 테레프탈산을 생성한 후, 고온 및 고압에서 고체 조질 테레프탈산을 물에 용해시키고, 생성된 용액을 수소화시키고, 냉각시키고, 테레프탈산 생성물을 용액으로부터 결정화시키고, 고체 테레프탈산 생성물을 액체로부터 분리한다.

[0003] 정제된 테레프탈산 고체를 제조하는 많은 방법들이 개발되어졌고, 상업적으로 이용가능하다. 보통, 정제된 테레프탈산 고체는 조질 테레프탈산이 생성되는 다단계 공정으로 제조된다. 조질 테레프탈산은 상업적 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)에서 출발 물질로서 직접 이용되기에 충분한 품질을 갖지 못한다. 대신, 조질 테레프탈산은 보통 정제된 테레프탈산 고체로 정제된다.

[0004] p-크실렌의 액체 상 산화는 조질 테레프탈산을 제조한다. 조질 테레프탈산은 물에 용해되고, 4-카복시벤즈알데

히드를 보다 수용성 유도체인 p-톨루산으로 전환시키고 특징적 황색 화합물을 무색 유도체로 전환시키기 위해 수소화된다. 최종 정제된 테레프탈산 생성물 중 상당한 4-카복시벤즈알데히드 및 p-톨루산은, PET의 생성에서 테레프탈산과 에틸렌 글라이콜 사이의 축합 반응 동안 사슬 종결자로서 작용할 수 있기 때문에, 중합 공정에서 특히 유해하다. 전형적인 정제된 테레프탈산 생성물은 중량 기준으로 약 250 ppm 미만의 4-카복시벤즈알데히드 및 150 ppm 미만의 p-톨루산을 함유한다.

[0005] 조질 테레프탈산은 전형적으로 중량을 기준으로 약 800 내지 7,000 ppm의 4-카복시벤즈알데히드 및 약 200 내지 약 1,500 ppm의 p-톨루산을 주 불순물로서 함유한다. 또한, 조질 테레프탈산은 보다 적은 양(약 20 내지 200 ppm 범위)의 벤질(benzil), 플루오레논 및/또는 안트라퀴논으로부터 유도된 구조를 갖는 방향족 화합물(이들은 p-자일렌의 산화 동안 커플링 부반응으로부터 생성된 불순물로서 특징적 황색 화합물이다)을 함유한다.

[0006] 전형적으로 이런 정제 방법은 조질 테레프탈산에 물을 첨가하여 조질 테레프탈산 슬러리를 형성하는 것을 포함하고, 이는 가열되어 조질 테레프탈산을 용해시킨다. 조질 테레프탈산 용액은 그 후 약 200°C 내지 약 375°C의 온도에서 이질 촉매의 존재 하에 용액이 수소와 접촉되는 반응기 구역으로 통과된다. 이런 환원 단계는 조질 테레프탈산에 존재하는 다양한 컬러 생성 화합물을 무색 유도체로 전환시킨다. 주요 불순물인 4-카복시벤즈알데히드는 p-톨루산으로 전환된다.

[0007] 전형적 조질 테레프탈산은 중량을 기준으로 과량의 4-카복시벤즈알데히드 및 p-톨루산 둘 모두를 함유한다. 그러므로, 정제된 테레프탈산 중 250 ppmw 미만의 4-카복시벤즈알데히드 및 150 ppmw 미만의 p-톨루산을 달성하기 위해서는 조질 테레프탈산을 정제하고 오염원을 제거하는 메커니즘이 필요하다.

[0008] 많은 공정에서, 착색된 불순물은 수소화되어 무색 유도체로 되고, 공정에 테레프탈산 고체 생성물 및 폐수 스트림을 남긴다. 그러나, 본 발명의 한 실시양태는 수소화 단계를 이용하지 않고 조질 카복실산 슬러리 생성물의 산화 후에 및 최종 여과 및 건조 단계 이전에 고체-액체 세퍼레이터를 포함하는 고체-액체 치환 구역을 이용함에 의해 정제된 카복실산 슬러리를 제조하는 매력적인 방법을 제공한다.

[0009] 발명의 요약

[0010] 본 발명의 한 실시양태에서, 미국 특허 제 3,584,039 호에 개시된 바와 같이 테레프탈산의 수소화 또는 산화 용매로부터 불순물을 분리하는 공정 없이 정제된 카복실산 생성물을 제조하는 방법이 제공된다.

[0011] 본 발명의 다른 실시양태에서, 고체-액체 치환 구역에서 조질 카복실산 슬러리로부터 불순물을 제거하여 슬러리 생성물을 형성하는 것을 포함하는 슬러리 생성물의 제조 방법이 제공된다.

[0012] 본 발명의 다른 실시양태에서,

[0013] (a) 고체-액체 치환 구역에서 조질 카복실산 슬러리로부터 불순물을 제거하여 슬러리 생성물을 형성하는 단계;

[0014] (b) 단계적 산화 구역에서 상기 슬러리 생성물을 산화시켜 단계적 산화 생성물을 형성하는 단계; 및

[0015] (c) 결정화 구역에서 상기 단계적 산화 생성물을 결정화시켜 결정화된 생성물을 형성하는 단계를 포함하는 정제된 카복실산 생성물의 제조 방법이 제공된다.

[0016] 본 발명의 다른 실시양태에서,

[0017] (a) 고체-액체 치환 구역에서 조질 카복실산 슬러리로부터 불순물을 제거하여 슬러리 생성물을 형성하는 단계(여기서, 상기 조질 카복실산 슬러리는 테레프탈산, 촉매, 아세트산 및 불순물을 포함하고, 이는 1차 산화 구역에서의 파라자일렌의 산화로부터 약 140°C 내지 약 170°C의 온도에서 배출된다);

[0018] (b) 단계적 산화 구역에서 상기 슬러리 생성물을 산화시켜 단계적 산화 생성물을 형성하는 단계(여기서, 상기 산화는 약 190°C 내지 약 280°C의 온도에서 실시되고; 상기 산화는 단계적 산화 구역에서 1차 산화 구역 보다 높은 온도에서 실시된다);

[0019] (c) 결정화 구역에서 상기 단계적 산화 생성물을 결정화시켜 결정화된 생성물을 형성하는 단계;

[0020] (d) 냉각 구역에서 결정화된 생성물을 냉각시켜 냉각된 정제 카복실산 슬러리를 형성하는 단계; 및

[0021] (e) 여과 및 건조 구역에서 상기 냉각된 정제 카복실산 슬러리를 여과 및 임의적으로 건조시켜 상기 냉각된 카복실산 슬러리로부터 용매의 일부를 제거하여 정제된 카복실산 생성물을 제조하는 단계

를 포함하는 정제된 카복실산 슬러리의 제조 방법이 제공된다.

- [0022] 본 발명의 다른 실시양태에서,
 - [0023] (a) 1차 산화 구역에서 방향족 공급 원료를 산화시켜 조질 카복실산 슬러리를 형성하는 단계(여기서, 조질 카복실산 슬러리는 테레프탈산을 포함하고, 산화는 약 120℃ 내지 약 190℃의 온도에서 수행된다);
 - [0024] (b) 고체-액체 치환 구역에서 조질 카복실산 슬러리로부터 불순물을 제거하여 슬러리 생성물을 형성하는 단계(여기서, 상기 조질 카복실산 슬러리는 테레프탈산, 촉매, 아세트산 및 불순물을 포함하고, 이는 1차 산화 구역에서의 파라자일렌의 산화로부터 약 140℃ 내지 약 170℃의 온도에서 배출된다);
 - [0025] (c) 단계적 산화 구역에서 상기 슬러리 생성물을 산화시켜 단계적 산화 생성물을 형성하는 단계(여기서, 상기 산화는 약 190℃ 내지 약 280℃의 온도에서 실시되고; 상기 산화는 단계적 산화 구역에서 1차 산화 구역 보다 높은 온도에서 실시된다);
 - [0026] (d) 결정화 구역에서 상기 단계적 산화 생성물을 결정화시켜 결정화된 생성물을 형성하는 단계;
 - [0027] (e) 냉각 구역에서 결정화된 생성물을 냉각시켜 냉각된 정제 카복실산 슬러리를 형성하는 단계; 및
 - [0028] (f) 여과 및 건조 구역에서 상기 냉각된 정제 카복실산 슬러리를 여과 및 임의적으로 건조시켜 상기 냉각된 카복실산 슬러리로부터 용매의 일부를 제거하여 정제된 카복실산 생성물을 제조하는 단계
- 를 포함하는 정제된 카복실산 생성물의 제조 방법이 제공된다.
- [0029] 이런 목적 및 기타 목적은 본 발명의 개시내용을 정독한 후에 당업자에게 자명할 것이다.

발명의 상세한 설명

- [0031] 본 발명은 조질 카복실산 슬러리(30)의 정제 방법을 제공한다. 본 방법은 고체-액체 치환 구역(40)에서 조질 카복실산 슬러리로부터 모액을 치환하여 슬러리 생성물(70)을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0032] 조질 테레프탈산은 적당한 산화 촉매의 존재 하에 파라자일렌의 액체 상 공기 산화를 통해 통상적으로 제조된다. 적당한 촉매는 선택된 용매에 용해가능한 코발트, 브롬 및 망간 화합물중에서 선택된 하나 이상을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다. 적당한 용매는 지방족 모노-카복실산, 바람직하게는 2 내지 6의 탄소 원자를 함유하는 지방족 모노-카복실산, 또는 벤조산 및 이들의 혼합물 및 이들 화합물과 물의 혼합물을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다. 바람직하게는 용매는 물과 혼합된 아세트산으로서, 그 비는 아세트산:물의 비로서 약 5:1 내지 약 25:1, 바람직하게는 약 8:1 내지 약 20:1이다. 명세서 전반에 걸쳐 아세트산이 용매로서 언급될 것이다. 그러나, 다른 적당한 용매, 예컨대 본원에 개시된 것들도 이용될 수 있음을 이해해야 한다. 미국 특허 제 4,158,738 호 및 제 3,996,271 호와 같이 테레프탈산의 제조를 개시하는 특허들이 본원에 참고로 인용된다.
- [0033] 본 발명의 실시양태에서, 슬러리 생성물(70)의 제조 방법이 도 1에 제공된다. 본 방법은 고체-액체 치환 구역(40)에서 조질 카복실산 슬러리(30)로부터 불순물을 제거하여 슬러리 생성물(70)을 형성하는 단계(여기서, 슬러리 생성물(70)은 수소화 단계 없이 형성된다)를 포함한다.
- [0034] 고체-액체 치환 구역(40), 불순물, 조질 카복실산 슬러리(30) 및 슬러리 생성물(70)은 이후에 모두 본 명세서에서 기술된다.
- [0035] 본 발명의 다른 실시양태에서, 정제된 카복실산 생성물(230)의 제조 방법이 도 1에 제공된다. 본 방법은 다음 단계를 포함한다:
- [0036] 단계 (a)는 고체-액체 치환 구역(40)에서 조질 카복실산 슬러리(30)로부터 불순물을 제거하여 슬러리 생성물(70)을 형성하는 것을 포함한다.
- [0037] 조질 카복실산 슬러리(30)는 하나 이상의 카복실산, 촉매, 하나 이상의 용매, 및 불순물을 포함하고, 이는 라인(30)을 통해 배출된다. 불순물은 다음 화합물 중 하나 이상을 전형적으로 포함한다: 4-카복시벤즈알데히드(4-CBA), 트라이멜리트산(TMA) 및 2,6-다이카복시플루오레논(2,6-DCF). 용매는 아세트산을 전형적으로 포함하지만, 전술된 임의의 용매도 사용될 수 있다.

- [0038] 조질 카복실산 슬러리(30)는 방향족 공급 원료(10)를 1차 산화 구역(20)에서 산화시킴에 의해 제조된다. 한 실시양태에서, 방향족 공급 원료는 파라자일렌을 포함한다. 1차 산화 구역(20)은 하나 이상의 산화 반응기를 포함하고, 조질 카복실산 슬러리(30)는 하나 이상의 카복실산을 포함한다. 산화 반응기는 약 120℃ 내지 약 200℃, 바람직하게는 약 140℃ 내지 약 170℃의 온도에서 작동될 수 있다. 전형적으로 방향족 공급 원료(10)는 파라자일렌이고, 카복실산은 테레프탈산이다. 본 발명의 한 실시양태에서, 1차 산화 구역은 버블 컬럼을 포함한다.
- [0039] 그러므로, 테레프탈산이 이용되는 경우, 조질 카복실산 슬러리(30)가 조질 테레프탈산 슬러리로서 불릴 것이고, 정제된 카복실산 생성물(230)은 정제된 테레프탈산 생성물로 불릴 것이다.
- [0040] 카복실산은 유기 기질의 제어 산화를 통해 생성된 방향족 카복실산을 포함한다. 이런 방향족 카복실산은 바람직하게는 6 이상의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 오직 탄소 원자들만을 갖는 방향족 고리의 일부인 탄소 원자에 부착된 하나 이상의 카복실산 기를 갖는 화합물을 포함한다. 이런 방향족 고리의 적당한 예는 벤젠, 바이페닐, 티페닐, 나프탈렌 및 기타 탄소계 융합 방향족 고리를 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다. 적당한 카복실산의 예는 테레프탈산, 벤조산, p-톨루산, 아이소프탈산, 트라이멜리트산, 나프탈렌 다이카복실산 및 2,5-다이페닐-테레프탈산을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다. 조질 카복실산 슬러리에 테레프탈산 및 아이소프탈산이 실질적으로 없는 본 발명의 각 실시양태가 실시될 수 있다. 용어 "실질적으로 없는"은 5중량% 미만을 의미하는 것으로 사용된다.
- [0041] 조질 테레프탈산 슬러리는 적당한 산화 촉매의 존재 하에 파라크실렌의 액체 상 산화를 통해 통상적으로 합성된다. 적당한 촉매는 선택된 용매에 용해가능한 코발트, 망간 및 브롬 화합물을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다. 본 발명의 한 실시양태에서 촉매는 코발트, 브롬 및 망간을 포함한다. 조합된 코발트 및 망간은 조질 카복실산 슬러리 중 약 150 중량ppm 내지 약 3200 중량ppm의 농도로 존재할 수 있다. 브롬은 조질 카복실산 슬러리 중 약 10 중량ppm 내지 약 5000 중량ppm의 농도로 존재할 수 있다. 바람직하게는 조합된 코발트 및 망간은 조질 카복실산 슬러리 중 약 1050 중량ppm 내지 약 2700 중량ppm의 농도로 존재할 수 있다. 브롬은 조질 카복실산 슬러리 중 약 1000 중량ppm 내지 약 2500 중량ppm의 농도로 존재할 수 있다.
- [0042] 도관(30)중의 조질 카복실산 슬러리가 조질 카복실산 슬러리(30)에 함유된 액체의 일부를 제거할 수 있는 고체-액체 치환 구역(40)으로 공급되어 도관(70)에서 슬러리 생성물을 생성한다. 용어 "일부"는 액체의 5중량% 이상이 제거됨을 의미한다. 액체의 일부를 제거하여 도관(70)에서 슬러리 생성물을 생성하는 것은 당업계에 공지된 임의의 수단에 의해 성취될 수 있다. 전형적으로, 고체-액체 치환 구역(40)은 경사분리 원심분리기, 회전 디스크 원심분리기, 벨트 필터, 회전 진공 필터 등으로 구성된 군에서 선택되는 고체-액체 세퍼레이터를 포함한다. 도관(30) 내의 조질 카복실산 슬러리는 고체-액체 세퍼레이터를 포함하는 임의적 고체-액체 치환 구역(40)으로 공급된다. 고체-액체 세퍼레이터는 약 50℃ 내지 약 200℃, 바람직하게는 약 140℃ 내지 약 170℃의 온도에서 작동된다. 고체-액체 세퍼레이터는 약 30 psig 내지 약 200 psig의 압력에서 작동된다. 상업적 공정의 경우 연속식 모드가 바람직하다는 것을 인식할지라도 임의적 고체-액체 치환 구역(40) 내의 임의적 고체-액체 세퍼레이터는 연속식 또는 배치식 모드로 작동될 수 있다.
- [0043] 불순물을 모액에서 임의적 고체-액체 치환 구역(40)으로부터 치환시키고, 라인(60)을 통해 배출한다. 본 발명의 한 실시양태에서, 부가적 용매는 라인(50)을 통해 고체-액체 치환 구역(40)으로 공급되어 조질 카복실산 슬러리(30)를 재슬러리화하고, 슬러리 생성물(70)을 형성한다. 모액은 라인(60)을 통해 고체-액체 치환 구역(40)으로부터 배출되고, 용매, 전형적으로는 아세트산, 촉매 및 브롬 화합물을 포함한다. 라인(60)의 모액은 라인(도시되지 않음)을 통해 산화 용매로부터 불순물을 분리하는 공정으로 보낼 수 있거나, 또는 라인(도시되지 않음)을 통해 촉매 시스템으로 재순환될 수 있다. 모액(60)으로부터의 불순물 제거를 위한 화학 가공 산업 분야에서 통상적으로 이용되는 기술의 하나는 재순환 스트림의 일부를 배출 또는 "퍼지"하는 것이다. 전형적으로, 퍼지 스트림은 간단하게 제거되거나, 경제적으로 합당하다면, 유효한 성분들을 회수하면서 바람직하지 않은 불순물을 제거하기 위한 다양한 처리를 가할 수 있다. 불순물 제거 공정의 예는 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제 4,939,297 호 및 미국 특허 제 4,356,319 호를 포함한다.
- [0044] 단계 (b)는 슬러리 생성물(70)을 단계적 산화 구역(80)에서 산화시켜 단계적 산화 생성물(110)을 형성하는 것을 포함한다.
- [0045] 본 발명의 한 실시양태에서, 슬러리 생성물(70)은 라인(70)을 통해 단계적 산화 구역(80)으로 배출되어 약 190℃ 내지 약 280℃, 바람직하게는 약 200℃ 내지 약 250℃로 가열되고, 라인(100)에 의해 공급된 공기를 통해 추

가로 산화되어 단계적 산화 생성물(110)을 생성한다.

- [0046] 단계적 산화 구역(80)은 하나 이상의 단계적 산화 반응기 용기를 포함한다. 슬러리 생성물(70)은 단계적 산화 구역(80)으로 공급된다. 용어 "단계적(staged)"은 산화가 단계적 산화 구역(80) 뿐만 아니라 전술된 1차 산화 구역(20) 모두에서 일어난다는 의미이다. 예컨대, 단계적 산화 구역(80)은 직렬식 단계적 산화 반응기 용기를 포함할 수 있다.
- [0047] 카복실산이 테레프탈산인 경우, 단계적 산화 구역(80)은 약 190℃ 내지 약 280℃, 바람직하게는 약 200℃ 내지 약 250℃, 가장 바람직하게는 약 205℃ 내지 약 225℃로 가열되고, 라인(100)에 의해 공급된 공기 또는 분자 산소의 공급원을 통해 추가로 산화되어 단계적 산화 생성물(110)을 형성하는 산화 반응기를 포함한다. 일반적으로, 단계적 산화 구역(80)에서의 산화는 1차 산화 구역(20)에서의 산화 보다 높은 온도에서 실시되어 불순물 제거를 증진시킨다. 단계적 산화 구역(80)은 도관(90)을 통한 용매 증기 또는 스팀으로 직접 가열될 수 있거나, 또는 임의의 공기 기술에 의해 간접적으로 가열될 수 있다. 단계적 산화 구역에서의 정제는 재결정화 또는 결정 성장 및 불순물의 산화를 포함하는 메커니즘에 의해 일어난다.
- [0048] 부가적 공기 또는 분자 산소는 조질 카복실산 슬러리(30) 또는 슬러리 생성물(70) 중 부분적으로 산화된 생성물, 예컨대 4-카복시벤즈알데히드(4-CBA)의 상당한 부분을 상용하는 카복실산으로 산화시키는데 필요한 양으로 도관(100)을 통해 단계적 산화 구역(80)으로 공급될 수 있다. 일반적으로, 4-CBA의 70중량% 이상이 단계적 산화 구역(80)에서 테레프탈산으로 전환된다. 바람직하게는 4-CBA의 80중량% 이상이 단계적 산화 구역(80)에서 테레프탈산으로 전환된다. 테레프탈산 생성물 중 상당한 농도의 4-카복시벤즈알데히드 및 p-톨루산은, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)의 생성에서 테레프탈산과 에틸렌 글라이콜 사이의 축합 반응 동안 이들이 사슬 종결자로서 작용하기 때문에, 중합 공정에서 특히 유해하다. 전형적 테레프탈산 생성물은 중량 기준으로 약 250 ppm 미만의 4-카복시벤즈알데히드 및 150 ppm 미만의 p-톨루산을 함유한다.
- [0049] 테레프탈산 입자가 단계적 산화 구역(80)에서 용해되고 재결정됨에 따라서, 조질 카복실산 슬러리(30) 또는 슬러리 생성물(70) 중의 불순물은 용액으로 간다. 단계적 산화 구역(80)에서의 배출가스는 라인(105)을 통해 배출되고, 휘발성 유기 화합물(VOC)을 포함하는 배출가스로부터 용매가 제거되는 회수 시스템으로 공급된다. 메틸 브로마이드를 포함하는 VOC는 촉매적 산화 유닛에서 소각(incineration)에 의해 처리될 수 있다. 단계적 산화 구역(80)에서의 단계적 산화 생성물(110)은 라인(110)을 통해 배출된다.
- [0050] 단계 (c)는 결정화 구역(120)에서 단계적 산화 생성물(110)을 결정화시켜 결정화된 생성물(160)을 형성하는 것을 포함한다. 일반적으로, 결정화 구역(120)은 하나 이상의 결정화기를 포함한다. 결정화 구역에서 나온 증기 생성물은 하나 이상의 응축기에서 응축되고, 결정화 구역으로 돌아온다. 선택적으로, 응축기에서 나온 액체 또는 결정화 구역(150)에서 나온 증기 생성물은 재순환되거나, 배출되거나, 또는 에너지 회수 장치로 보내질 수 있다. 또한, 결정화기 배출가스는 라인(170)을 통해 제거되고, 용매가 회수되는 회수 시스템으로 향할 수 있고, VOC를 포함하는 결정화기 배출가스는 예컨대 촉매적 산화 유닛에서 소각에 의해 처리될 수 있다.
- [0051] 카복실산이 테레프탈산인 경우, 단계적 산화 구역(80)에서 나온 단계적 산화 생성물(110)이 라인(110)을 통해 배출되고, 하나 이상의 결정화기를 포함하는 결정화 구역(120)으로 공급되어 약 110℃ 내지 약 190℃, 바람직하게는 약 140℃ 내지 약 180℃, 가장 바람직하게는 약 150℃ 내지 약 170℃의 온도로 냉각되어 결정화된 생성물(160)을 생성한다.
- [0052] 결정화 구역(120)에서 나온 결정화된 생성물(160)은 라인(160)을 통해 배출된다. 전형적으로, 결정화된 생성물(160)은 그 후 용기에 직접 공급되고, 냉각되어 냉각된 정제 카복실산 슬러리(210)를 형성한다. 카복실산이 테레프탈산인 경우, 냉각된 결정화된 정제 카복실산 슬러리(210)는 건조 분말 또는 습식 케이크로서 테레프탈산을 회수하는 공정으로 도입되기 이전에 용기에서 전형적으로 약 90℃ 이하의 온도로 냉각된다.
- [0053] 단계 (d)는 냉각 구역(200)에서 결정화된 생성물을 냉각시켜 냉각된 정제 카복실산 슬러리(210)를 형성하는 것을 포함한다.
- [0054] 결정화된 생성물(160)은 라인(160)을 통해 결정화 구역(120)으로부터 배출된다. 결정화된 생성물(160)은 냉각 구역(200)으로 공급되고, 약 90℃ 미만의 온도로 냉각되어 냉각된 정제 카복실산 슬러리(210)를 형성한다. 정제된 카복실산 슬러리의 냉각은 당업계에 공지된 임의의 수단에 의해 성취될 수 있고, 전형적으로 냉각 구역(200)은 플래시 탱크를 포함한다.
- [0055] 단계 (e)는 여과 및 건조 구역(220)에서 상기 냉각된 정제 카복실산 슬러리(210)를 여과 및 선택적으로 건조시켜 상기 냉각된 정제된 카복실산 슬러리(210)로부터 용매의 일부를 제거하여 정제된 카복실산 생성물(230)을 제

조하는 것을 포함한다.

- [0056] 냉각된 정제 카복실산 슬러리(210)는 냉각 구역(200)으로부터 배출되고, 여과 및 건조 구역(220)으로 공급된다. 용매의 일부, 잔류 촉매 및 불순물이 분리되고, 정제된 카복실산 생성물이 라인(230)을 통해 배출된다.
- [0057] 여과 및 건조 구역(220)은 고체 카복실산을 배출하는데 적당한 필터 및 건조기를 포함한다. 여과는 당업계에 공지된 임의의 방법에 의해 성취될 수 있다. 예컨대, 회전 진공 필터가 여과 케이크를 생성하는 여과를 위해 사용될 수 있다. 여과 케이크는 초기 용매 제거 단계를 거친 후, 산 세척으로 세정되어 잔류 촉매를 제거하고, 건조기로 보내지기 전에 다시 용매 제거될 수 있다. 여과 케이크의 건조는 여과 케이크에 남아있는 휘발물질의 10% 이상을 증발시켜 카복실산 생성물을 제조할 수 있는 당업계에 공지된 임의의 수단에 의해 성취될 수 있다. 예컨대, 싱글 샤프트 포르쿠핀(등록상표) 프로세서(Single Shaft Porcupine Processor) 건조기가 사용될 수 있다.
- [0058] 정제된 카복실산 생성물(230)은 약 4.5 미만의 b^* 를 갖는다. 바람직하게는, 정제된 카복실산 생성물(230)의 b^* 컬러는 약 3.5 미만이다. 가장 바람직하게는 정제된 카복실산 생성물(230)의 b^* 컬러는 약 3.0 미만이다. b^* 컬러는 분광 반사율-기초 장비(spectroscopic reflectance-based instrument)에서 측정된 3색 속성 중 하나이다. 컬러는 당업계에 공지된 임의의 장치에 의해 측정될 수 있다. 반사율 모드의 헌터 울트라스캔 XE 장비가 전형적인 측정 장치이다. 양(positive)의 판독값은 황색 정도(또는 청색 흡수율)를 의미하는 반면, 음(negative)의 판독값은 청색 정도(또는 황색 흡수)를 의미한다.
- [0059] 진술된 공정 구역이 정제된 카복실산 생성물을 제조하기 위해 다른 임의의 논리적 순서로 이용될 수 있음을 이해해야 된다. 공정 구역이 재배열되는 경우 공정 조건이 변할 수 있음을 또한 이해해야 된다.
- [0060] 본 발명의 다른 실시양태에서, 각 실시양태는 수소화를 통한 카복실산 또는 에스터화된 카복실산의 탈색을 포함하는 부가적 단계를 선택적으로 포함한다.
- [0061] 정제된 카복실산 슬러리 또는 에스터화된 카복실산의 탈색은 당업계에 공지된 임의의 수단에 의해 성취될 수 있고, 이는 수소화에 한정되지 않는다. 그러나, 예컨대 본 발명의 한 실시양태에서, 탈색은 예컨대 에틸렌 글라이콜과의 에스터화 처리를 거친 카복실산을 반응기 구역에서 촉매의 존재 하에 분자 수소와 반응시켜 탈색된 카복시산 용액 또는 탈색된 에스터 생성물을 제조함에 의해 성취될 수 있다. 반응기 구역에서, 반응기의 형태 또는 구조에 특별한 한정은 없고, 반응기 구역에서 카복실산 또는 에스터 생성물과 촉매의 밀접한 접촉을 가능케 하도록 수소를 공급하는 배열로 만들어진다. 전형적으로, 수소화 촉매는 보통 단일 VIII족 금속 또는 VIII족 금속의 조합물이다. 바람직하게는, 촉매는 팔라듐, 루테튬, 로듐 및 이들의 조합물로 구성된 군에서 선택된다. 반응기 구역은 특징적 황색 화합물의 일부를 무색 유도체로 수소화하기에 충분한 온도 및 압력에서 작동하는 수소화 반응기를 포함한다.

실시예

- [0062] 본 발명은 다음의 본 발명의 바람직한 실시양태에 의해 추가적으로 설명될 수 있지만, 이들 실시예는 단지 설명을 목적으로 포함되고, 달리 구체적으로 지시되지 않는 한 본 발명의 범위를 한정함을 의도하지 않음을 이해할 것이다.
- [0063] 실시예
- [0064] Co, Mn, Br 촉매 시스템을 이용하여 160°C에서 파라자일렌을 산화시켜, 30 내지 35% 고체를 갖는 조질 테레프탈산을 생성하였다. 조질 테레프탈산 슬러리를 결정화시키고, 도 1에서 도시된 공정에서 수소화 단계가 생략된 공정을 이용하여 정제하고, 결정화 구역(120)에서 나온 결정화된 생성물을 직접 플래시 탱크로 이동시켰다. 생성물을 여과 및 건조 후에 제거하고, 4-카복시벤즈알데히드(4-CBA), 트라이멜리트산(TMA), 2,6-다이카복시플루오레논(2,6-DCF), % 투과율 및 b^* 에 대해 분석하였다. b^* 는 분광 반사율-기초 장비에서 측정된 3색 속성 중 하나이다. 헌터 울트라스캔 XE 장비가 전형적인 측정 장치이다. 양의 판독값은 황색 정도(또는 청색 흡수율)를 의미하는 반면, 음의 판독값은 청색 정도(또는 황색 흡수율)를 의미한다.
- [0065] 테레프탈산 중 4-CBA, TMA, 2,6-DCF의 농도를 액체 크로마토그래피를 통해 분석했다. % 투과율을 측정하기 위해, 2M KOH 중 10% 테레프탈산 용액을 340nm에서 UV 가시 분광계를 이용하여 측정하였다. 340nm에서 반사율 컬

러 방법을 이용하여 테레프탈산의 b^* 를 측정하였다. 그 결과를 표 1에 도시한다.

표 1

실시에 번호	4-CBA ¹ (ppm)	TMA ² (ppm)	2,6-DCF ³ (ppm)	%T ⁴	B ^{*5}
1	103	51	10	89	4.1

[0066]

[0067]

본 발명의 방법에 의해 제조된 정제된 테레프탈산 생성물에 존재하는 4-CBA의 양은 조질 카복실산 슬러리에서 발견되는 통상적 수준에서 상당히 감소되었다. 본 시험 동안 전형적 수준은 측정되지 않았지만, 이들 수준은 테레프탈산을 포함하는 조질 카복실산 슬러리가 중량을 기준으로 약 800 내지 7,000 ppm의 4-카복시벤즈알데히드를 전형적으로 함유하는 것으로 바로 전술된 바와 같이 당업자에게 공지되어 있다. 정제된 테레프탈산 생성물의 % 투과율은 생성된 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)의 컬러에 직접 영향을 미친다. 바람직한 PTA(정제된 테레프탈산)는 백색(낮은 컬러를 갖는 것으로 언급된다)이다. 보다 높은 % 투과율은 PTA에서 보다 낮은 컬러를 의미한다. 고체-액체 분리 구역(180)에서 간단히 원심분리하고, 수소화 단계가 수행되지 않은 것을 고려하면, 주어진 측정된 모든 카테고리에서의 개선 정도는 특히 놀라운 것이다. 과거에는, 이와 유사한 수준의 순도는 많은 단계 및 장비 부분들을 포함하는 수소화 플랜트의 이용 및 상당한 자본 투자에 의해서만 성취될 수 있었다.

[0068]

본 발명은 본 발명의 바람직한 실시양태를 특히 참고하여 기술되어졌지만, 변이 및 변형이 본 발명의 정신 및 범위 내에서 실시될 수 있음을 이해할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0030]

도 1은 고체-액체 치환 구역(40)이 1차 산화 구역(20)과 단계적 산화 구역(80) 사이에 이용되는, 카복실산을 산화적 정제하기 위한 본 발명의 방법의 개략도이다.

도면

도면1

