



Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

212 162

Int.Cl.³ 3(51) C 07 C 63/26

C 07 C 51/487

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 07 C/ 2380 108

(22) 10.03.82

(45) 01.08.84

(71) VEB PETROLCHEMISCHES KOMBINAT SCHWEDT;DD;
(72) KOEHLER, HARTMUT;KOCH, JOACHIM,DIPL.-CHEM.;DUELSEN, UWE,DIPL.-ING.;
GRUNDMANN, HORST,DIPL.-CHEM.;DD;
REINHARDT, JUERGEN,DIPL.-CHEM.;BECKER, LOTHAR,DR. DIPL.-PHYS.;
RICHTER, GERFRIED,DIPL.-ING.;GOLLASCH, RALF,DIPL.-ING.;DD;
JOHN, KARL-HEINZ;NOSKE, LOTHAR;KRENZLIN, WOLF-RUEDIGER,DIPL.-CHEM.;HECHT, DIETER;DD;
RIEBE, MARTIN;DD;

(54) VERFAHREN ZUR REDUKTIVEN REINIGUNG VON TEREPHTHALSAEURE

(57) Die Erfindung bezieht sich auf die Gewinnung hochreiner Terephthalsäure durch hydrierende Behandlung, insbesondere auf ein Verfahren zur Erhöhung der Laufzeit des Reinigungskontaktes. Gemäß der Erfindung wird zur Erhöhung der Laufzeit des Reinigungskontaktes ein definierter Anteil des teilweise entaktivierten Kontaktes ausgebaut und in Strömungsrichtung vor dem Frischkontakt angeordnet. Mit dem so gefüllten Hydrierreaktor treten keine Qualitätsprobleme durch Zerplatzen der Aktivkohlepartikel auf; bei gleichzeitig voller Nutzung der Anlagenkapazität.

Titel der Erfindung

Verfahren zur reduktiven Reinigung von Terephthalsäure

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Gewinnung hochreiner Terephthalsäure, insbesondere zur Erhöhung der Belastbarkeit des Reinigungskontaktes.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die durch Flüssigkeitsoxidation von p-Xylen hergestellte Terephthalsäure enthält noch die Oxidationszwischenprodukte 4-Karboxybenzaldehyd mit 0,15–0,35% und die p-Toluylsäure mit ca. 0,05%.

Diese Terephthalsäure kann deshalb nicht direkt zur Polyesterfaserherstellung verwendet werden. Es ist erforderlich, besonders den Gehalt an 4-Karboxybenzaldehyd auf Werte unter 25 ppm abzusenken. Aufgrund der geringen Löslichkeitsunterschiede des 4-Karboxybenzaldehyds zur Terephthalsäure ist dessen Entfernung durch einfache Umkristallisation nicht möglich.

Die bekannten und großtechnisch angewendeten Verfahren verwenden deshalb die selektive Hydrierung in wäßriger Lösung an einem hochaktiven Palladium-Aktivkohle-Kontakt des 4-Karboxybenzaldehyds zu p-Toluylsäure. Die p-Toluylsäure läßt sich dann durch gezielte Verfahren der Umkristallisation, durch Entspannungsverdampfung, entfernen. Zur Durchführung dieses Hydrierverfahrens wird eine 18–28%ige Suspension von Terephthalsäure in entionisiertem Wasser hergestellt und auf die erforderliche Reaktionstemperatur von 538–558 K erwärmt, wobei die Terephthalsäure und die enthaltenen Nebenprodukte in Lösung gehen. Zur Aufrechterhaltung der flüssigen Phase ist ein Druck, der über dem entsprechenden Wasserdampfgleichgewichtsdruck liegt, einzuhalten. Die Hydrierung erfolgt mit molekularem Wasserstoff, der mit einem inerten Medium, wie zum Beispiel Wasserdampf, gesättigt sein kann, an einem Kontakt, der bei den großtechnisch angewendeten Verfahren aus 0,5% feinverteilten Palladium auf Aktivkohle besteht.

Bei der Inbetriebnahme des beschriebenen großtechnischen Verfahrens mit einem frisch eingesetzten Palladiumkontakt treten Probleme bedingt durch die Spitzenaktivität des Palladiumkontaktes auf.

In dieser Phase kommt es zur Reduktion von Terephthalsäure unter Bildung von 4-Karboxybenzaldehyd, p-Toluylsäure und Hexahydroterephthalsäure.

Diese Reaktion ist stark exotherm, sie führt örtlich zur Zerstörung der Kontaktpartikel und der frisch eingesetzte Palladiumkontakt wird bei hoher Anfangsbelastung infolge der thermischen Beanspruchung schneller inaktiv. Die bei der Kontaktzerstörung gebildeten feinen Aktivkohleteilchen werden mit der Terephthalsäurelösung abgeführt und verbleiben nach der Kristallisation in der Terephthalsäure. Diese Terephthalsäure kann nicht direkt zur Polyesterfaserherstellung eingesetzt werden, da neben Qualitätsproblemen die Spinn Düsen durch die Aktivkohleteilchen verstopfen würden. Vielmehr muß dieses Produkt in den Prozeß zurückgeführt werden. In den Zitaten zum Stand der Technik werden für dieses Problem auch Filter vorgeschlagen, die jedoch schnell verstopfen und häufig ausgewechselt werden müssen. Zur Vermeidung dieses Nachteils ist es erforderlich, eine Terephthalsäurelösung von 15–18%, gegenüber der optimalen Konzentration von 24–26%, einzusetzen, bis die Spitzenaktivität abgeklungen ist. Analytisch wird dabei der Gehalt an Hexahydroterephthalsäure bestimmt und bei Konzentrationen unter 20 ppm kann der Kontakt höher belastet werden.

Diese Verfahrensweise führt zu erheblichen Kapazitätsverlusten und höheren Energie- und Hilfsstoffverbräuchen.

Beim Normalbetrieb der reduktiven Reinigung nach der Anfahrphase ist die exakte Dosierung des Wasserstoffs problematisch. Zu geringe Wasserstoffmengen führen schnell zu Qualitätsproblemen, während zu hohe Wasserstoffmengen neben ökonomischen Nachteilen besonders Verstopfungen herbeiführen.

Die Aktivität des Kontaktes wird durch die Messung des 4-Karboxybenzaldehydgehaltes im Endprodukt überwacht. Wenn der geforderte Wert von unter 25 ppm nicht mehr eingehalten wird, ist der Kontakt als deaktiviert zu betrachten. Die Desaktivierung wird üblicherweise bei Belastungen von über 7000 t Terephthalsäure pro 1 t Kontakt erreicht. Sie kann infolge hoher Belastung durch Temperatur und Verunreinigungen auch weit darunter liegen. Die 4-Karboxybenzaldehydkonzentration des Endproduktes ist ein Ausdruck für den Aktivitätsverlust des Kontaktes, der vielfache und zumeist gleichzeitig wirkende Ursachen hat:

- Kristallitgrößenwachstum
- Bildung von Pd₄S
- Vergiftung durch diverse Kontaktgifte
- Blockierung durch schwerlösliche Terephthalate, z. B. Chromterephthalat

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, ein verbessertes Verfahren zur Reinigung von Terephthalsäure durch hydrierende Behandlung zu entwickeln, das die aufgezeigten Nachteile nicht mehr aufweist und die Belastbarkeit des Kontaktes erhöht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, daß die Restaktivität des Hydrierkontaktes, ermittelt nach dem schichtweisen Entnehmen des nicht mehr ausreichend aktiven Kontaktes, eine relativ scharfe Trennung zwischen entaktiviertem und nur teilweise entaktiviertem Kontakt aufweist. Als Kenngröße wird ein Labortest für die 4-Karboxybenzaldehydhydrierung, wie es im Ausführungsbeispiel beschrieben ist, gewählt. Beträgt dieser Wert unter 100 ppm, so ist dieser Kontakt als Schutzschicht für einen Frischkontakt wieder einsetzbar. Je nach Laufzeit und Verunreinigungsbelastung des Kontaktes beträgt dieser Anteil zwischen 20 und 70%.

Dieser nur teilweise entaktivierte Kontakt wird ausgebaut und in Strömungsrichtung vor dem Frischkontakt angeordnet. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren geht dadurch die Nebenproduktbildung im Anfahrprozeß deutlich zurück und es tritt kein meßbarer Temperaturanstieg auf. Dadurch kann der Kontakt mit einer 24–28%igen Terephthalsäurelösung nach der Inbetriebnahme des Hydrierreaktors sofort beaufschlagt werden. Mit dem so gefüllten Hydrierreaktor treten keine Qualitätsprobleme durch zerplatzen der Aktivkohlepartikel auf, bei gleichzeitig voller Nutzung der Anlagenkapazität. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden keine Filter für die Reinigung der Terephthalsäurelösung benötigt. Es wurde

weiter gefunden, daß durch die Anwendung der erfindungsgemäßen Lösung eine Laufzeitverlängerung des Kontaktes erreicht wird.

Voraussetzung dafür ist die Einhaltung eines limitierten Aschegehaltes in der zu reinigenden Terephthalsäure im Bereich 50–20 ppm, vorzugsweise 50–150 ppm. Voraussetzung ist weiterhin eine gleichmäßige Zudosierung des Wasserstoffs. Dazu wird der Wasserstoff bereits in die Zuleitung der Terephthalsäurelösung zum Hydrierkontakt mit Hilfe eines Injektors so zugeleitet, daß ständig nur die Wasserstoffmenge entnommen wird, die sich unter den gegebenen Bedingungen in der Flüssigkeit löst.

Vergleichsbeispiel

Ein Reaktor zur reduktiven Reinigung von Terephthalsäure wurde mit 1,4 t Frischkontakt gefüllt und bei 551 K mit Terephthalsäurelösung und gleichzeitig mit $35 \pm 7 \text{ Nm}^3/\text{h H}_2$ beaufschlagt. Die Konzentration der Terephthalsäure wurde innerhalb von 96 Stunden von 15 auf 23% angehoben. Die Reaktorausgangstemperatur erhöhte sich nach der Beaufschlagung mit Produkt auf 556 K und fiel innerhalb von 24 Stunden auf 552 K ab. Die Reduktion von Terephthalsäure, gemessen an der Bildung von Hexahydroterephthalsäure, wurde im 6-Stunden-Rhythmus überprüft. Der Hexahydroterephthalsäuregehalt des Endproduktes fiel dabei von 260 ppm auf 20 ppm nach 90 Stunden ab. Nach dieser Anfahrphase, in der kein qualitätsgerechtes Produkt hergestellt werden konnte, wurde der Hydrierreaktor mit durchschnittlich 6,3 t/h Terephthalsäure mit einem Aschegehalt von durchschnittlich 190 ppm beaufschlagt und konstant gehalten. Nachdem eine qualitätsgerechte Produktion von 10976 t Terephthalsäure mit diesem Kontakt produziert wurde, mußte die Anlage wegen Überschreitung des 4-Karboxybenzaldehydgrenzwertes von 25 ppm abgefahren werden. Die Belastung betrug 7840 kg Terephthalsäure pro kg Kontakt.

Ausführungsbeispiel

Ein Reaktor zur reduktiven Reinigung von Terephthalsäure wurde mit 1040 kg Frischkontakt gefüllt. In Strömungsrichtung davor wurden 880 kg bereits gebrauchter Kontakt aus einer vorhergehenden Charge, die mit 11276 kg Terephthalsäure pro 1 kg Frischkontakt belastet war, angeordnet.

Diese Vorsicht wurde nach Labortest der schichtweise ausgebauten Proben ausgewählt. Der Test ergab in Strömungsrichtung Ergebnisse zwischen 122–55 ppm 4-Karboxybenzaldehyd. Der eingesetzte gebrauchte Kontakt erbrachte nur Durchschnittsanalysen von 86 ppm 4-Karboxybenzaldehyd. Der Test zur Auswahl der geeigneten Vorsicht wurde wie folgt durchgeführt. 297 Teile Terephthalsäure, 3 Teile 4-Karboxybenzaldehyd, 4 Teile Kontakt und 3500 Teile entionisiertes Wasser wurden bei 518 K und 6 MPa unter Wasserstoffüberschuß 2 Stunden intensiv bewegt. Der Restgehalt an 4-Karboxybenzaldehyd wurde mittels Polarographie bestimmt.

Die so angeordnete Kontaktkombination wurde mit 25%iger Terephthalsäurelösung von 551 K beaufschlagt. Die Reaktorausgangstemperatur erhöhte sich maximal auf 552 K. Im Endprodukt wurden sofort nach dem Anfahren 25 ppm Hexahydroterephthalsäure gefunden. Nach 4 Stunden war Hexahydroterephthalsäure nicht mehr nachweisbar. Während der Betriebsperiode wurde der Kontakt mit $32 \text{ Nm}^3/\text{h}$ Wasserstoff und 6,9 t/h Terephthalsäure mit 160 ppm Asche beaufschlagt. Nach einer qualitätsgerechten Produktion von 22881 t Terephthalsäure mußte der Kontakt wegen Überschreitung des 4-Karboxybenzaldehydgrenzwertes von 25 ppm abgefahren werden. Die Belastung betrug 22001 kg Terephthalsäure pro 1 kg Frischkontakt.

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Erhöhung der Laufzeit des Katalysators bei der selektiven Hydrierung von 4-Karboxybenzaldehyd enthaltender wäßriger Rohterephthalsäurelösung an Palladium-Aktivkohle-Kontakt unter gleichmäßiger Wasserstoffzuführung in den Terephthalsäurelösungszulauf und anschließende Abtrennung der erhaltenen p-Toluylsäure von der Terephthalsäure durch Entspannungskristallisation gekennzeichnet dadurch, daß 20–70% des teilweise entaktivierten Kontaktes mit einer im 4-Karboxybenzaldehydtest ermittelten Hydrieraktivität unter 100 ppm in Strömungsrichtung vor dem mit Frischkontakt ersetzten entaktivierten Kontakt wieder eingesetzt werden und die Terephthalsäurelösung eine Konzentration von 24–28% Terephthalsäure mit einem Aschegehalt von 50–200 ppm aufweist.
 2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß beim Karboxybenzaldehydtest 297 Teile Terephthalsäure, 3 Teile 4-Karboxybenzaldehyd, 4 Teile ausgebaute Kontakt und 3500 Teile entionisiertes Wasser bei 518K und 6MPa unter Wasserstoffüberschuß 2 Stunden intensiv bewegt werden und danach der Restgehalt an 4-Karboxybenzaldehyd mittels Polarographie bestimmt wird.
-