



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 213 725** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 07 C 51/42, 63/26**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

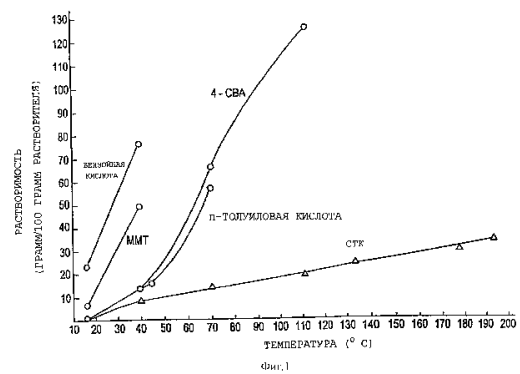
(21), (22) Заявка: 2000113847/04, 29.10.1998
(24) Дата начала действия патента: 29.10.1998
(30) Приоритет: 31.10.1997 US 08/962,030
(46) Дата публикации: 10.10.2003
(56) Ссылки: US 5159109 A, 27.10.1992. US 5344969 A, 06.09.1994. SU 215830 A, 11.07.1968. RU 2163231 C2, 27.10.1999.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 31.05.2000
(86) Заявка РСТ: US 98/22942 (29.10.1998)
(87) Публикация РСТ: WO 99/23055 (14.05.1999)
(98) Адрес для переписки: 129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", Патентному поверенному Е.В.Томской, рег.№ 106

(71) Заявитель:
ХФМ ИНТЕРНЭШНЛ, ИНК. (US)
(72) Изобретатель: ЛИ Фу-Минг (US), ЛЭМШИНГ Вистон (US)
(73) Патентообладатель:
ХФМ ИНТЕРНЭШНЛ, ИНК. (US)
(74) Патентный поверенный:
Томская Елена Владимировна

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОЧИЩЕННОЙ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

(57)
Изобретение относится к очистке терефталевой кислоты, которая является сырьем для получения полиэфирной смолы. Очищают сырую терефталевую кислоту из ее жидкой дисперсии, содержащей примеси, выбранные из непрореагировавших исходных материалов, растворителей, продуктов побочных реакций и/или других нежелательных примесей, путем фильтрования указанной дисперсии с получением отфильтрованного осадка сырой терефталевой кислоты. Отфильтрованный осадок растворяют в растворителе селективной кристаллизации при температуре в интервале 50 - 250°C с образованием раствора. Кристаллизуют очищенную терефталевую кислоту из раствора посредством снижения его температуры. Выделяют кристаллизованную очищенную терефталевую кислоту из раствора и повторно растворяют в растворителе

селективной кристаллизации для получения второго раствора. Кристаллизуют терефталевую кислоту второй стадии из раствора за счет снижения температуры и давления, достаточного для мгновенного равновесного испарения (флэш-испарения) растворителя из второго раствора терефталевой кислоты, но без охлаждения раствора до температуры ниже 50°C. Выделяют очищенную терефталевую кислоту второй стадии из второго раствора и промывают водой. Промытую терефталевую кислоту вымачивают в воде при температуре в интервале 150-300°C. Вымоченную водой терефталевую кислоту фильтруют и сушат. Также предложены варианты способа очистки терефталевой кислоты. Технический результат - повышение чистоты продукта, улучшение экономических и экологических показателей процесса. 4 с. и 30 з.п.ф-лы, 10 ил., 12 табл.





(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 213 725** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 07 C 51/42, 63/26**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2000113847/04, 29.10.1998
(24) Effective date for property rights: 29.10.1998
(30) Priority: 31.10.1997 US 08/962,030
(46) Date of publication: 10.10.2003
(85) Commencement of national phase: 31.05.2000
(86) PCT application:
US 98/22942 (29.10.1998)
(87) PCT publication:
WO 99/23055 (14.05.1999)
(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", Patentnomu poverennomu
E.V.Tomskoj, reg.№ 106

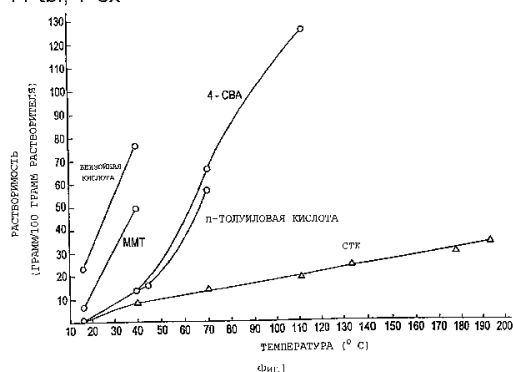
(71) Applicant:
KhFM INTERNEhShNL, INK. (US)
(72) Inventor: LI Fu-Ming (US),
LEhMShING Viston (US)
(73) Proprietor:
KhFM INTERNEhShNL, INK. (US)
(74) Representative:
Tomskaja Elena Vladimirovna

(54) **PURIFIED TEREPHTHALIC ACID PRODUCTION PROCESS**

(57) Abstract:

FIELD: industrial organic synthesis.
SUBSTANCE: crude terephthalic acid is purified from its liquid dispersion containing impurities, in particular unreacted reactants, solvents, by-products, and other undesired impurities, by filtering dispersion to give filtered precipitate of crude terephthalic acid. The latter is dissolved in selective crystallization solvent at 50 to 250 C to form solution, from which terephthalic acid is crystallized at lowered temperature. Crystallized terephthalic acid is separated and redissolved in selective crystallization solvent to form second solution, from which second-stage terephthalic acid is crystallized at temperature and pressure lowered in sufficient degree to provide flash evaporation of solvent, temperature not being lowered below 50 C. Thus recrystallized terephthalic acid is washed

with water, soaked in water at temperature within a range of 150-300 C, filtered, and dried. Other purification options are offered. EFFECT: increased purity of product and improved economic and ecological characteristics of process. 34 cl, 10 dwg, 11 tbl, 7 ex



Изобретение представляет собой частичное продолжение Заявки Serial No. 08/760890, заявленной 6 декабря 1996 года под названием "Способ и устройство для получения очищенной терефталевой кислоты", которая, в свою очередь, является частичным продолжением совместно рассматриваемой Заявки Serial No. 08/477898, заявленной 7 июня 1995 года под названием "Способ и устройство для получения очищенной терефталевой кислоты", обе эти заявки отнесены к тому же правопреемнику, что и данная заявка, и их содержания во всей полноте введены в виде ссылки на все предметы изобретения.

Данное изобретение относится к способу и устройству для получения очищенной терефталевой кислоты. Оно также относится к способам и устройствам для очистки сырой терефталевой кислоты для получения очищенной терефталевой кислоты, которая является полезным сырьем для получения полиэфирной смолы, полезной, в свою очередь, для получения волокон, пленки, пластиковых бутылок и структур из полиэфирных смол, зачастую армированных другими материалами, такими как стекловолокно.

Очищенная терефталевая кислота (ОТК) является исходным материалом для получения полиэфирной смолы, которая, в свою очередь, используется для получения множества коммерческих материалов, имеющих различные применения. Очищенную терефталевую кислоту получают из "сырой" терефталевой кислоты (СТК) обычно с помощью ряда способов очистки, зачастую с применением катализаторов. Таким образом, способы очистки сырой терефталевой кислоты, доступные до настоящего времени, являются не вполне удовлетворительными либо с инженерной точки зрения, либо с экономической точки зрения, кроме того, чистота очищенной терефталевой кислоты является важным определяющим фактором способов, посредством которых получают полиэфирную смолу.

Известно несколько реакционных систем для получения сырой терефталевой кислоты из различного сырья. Аспекты очистки данного изобретения могут использоваться по существу с любой из этих реакционных систем, но, в соответствии с изобретением, предпочтительно применение реакционной системы, включающей окисление пара-ксилола (п-ксилола), и применение такой системы синтеза составляет часть данного изобретения.

Проблемы существующих в настоящее время систем и систем предшествующего уровня техники для получения очищенной терефталевой кислоты сосредоточиваются вокруг проблем получения в рабочих реакционных системах хороших с экономической точки зрения выходов сырой терефталевой кислоты, которые обусловлены трудностями очистки сырой терефталевой кислоты для выведения примесей и нежелательных компонентов и получения очищенной терефталевой кислоты качества, приемлемого для ее применения в качестве сырья при производстве полиэфира. Сопутствующие проблемы систем предшествующего уровня включают высокие капитальные затраты, необходимые для

установок получения ОТК, жесткость условий работы способов предшествующего уровня техники как на стадии получения сырой терефталевой кислоты, так и на стадии ее очистки, необходимость применения каталитических систем и реакционных растворителей, а также побочные продукты реакций в способе, который сводит к минимуму проблемы экологии, а также контроль потери материала.

Важным фактором при получении очищенной терефталевой кислоты является получение кристаллов, имеющих размер и форму, придающие ей хорошие технологические характеристики, способность подвергаться промывке и фильтрованию в способе получения ОТК и легче и лучше подвергаться технологической обработке в процессе получения сложного полиэфира.

Согласно данному изобретению предоставляется способ и устройство для получения очищенной терефталевой кислоты. В одном аспекте способ включает получение сырой терефталевой кислоты посредством окисления п-ксилола. Стадия окисления приводит к получению не только терефталевой кислоты, но и п-толуиловой кислоты и 4-карбоксибензальдегида (4-СБА) в качестве промежуточных продуктов окисления, а также других примесей из побочных реакций. Продукт, получаемый на стадии окисления, представляет собой жидкую дисперсию, содержащую непрореагировавшие исходные материалы, растворители, если они использовались, промежуточные продукты окисления, в частности указанные продукты, и другие вещества, нежелательные в получаемой очищенной терефталевой кислоте. Стадия окисления данного изобретения проводится таким образом, что конверсия в сырую терефталевую кислоту должна составлять по меньшей мере приблизительно 30 мас. % на проход п-ксилола.

Кроме того, согласно данному изобретению сырая терефталевая кислота из аппарата окисления сначала грубо отделяется от других материалов аппарата окисления и затем повторно растворяется в растворителе селективной кристаллизации и необязательно в одном или более дополнительных растворителях изобретения, обсуждаемых ниже. Повторно растворенная сырая терефталевая кислота затем кристаллизуется из растворителя селективной кристаллизации и дополнительных растворителей изобретения путем одно или предпочтительно двустадийной кристаллизации. Создается условие для выделения кристаллизованной и значительно очищенной терефталевой кислоты из растворителей изобретения, и окончательно полученный отфильтрованный осадок очищенной терефталевой кислоты промывается другими растворителями изобретения и сушится или альтернативно сушится (например, с использованием вакуумного сушильного аппарата), направляется в сокинг-камеру для удаления остаточного растворителя и окончательно фильтруется и сушится для хранения или для дальнейшей технологической переработки.

Согласно данному изобретению также может быть очищена любая ТК, полученная настоящим способом или способом

предшествующего уровня техники. Важное преимущество данного изобретения состоит в том, что данным способом может быть переработан продукт с более высоким содержанием промежуточных продуктов окисления, подобных 4-СВА, и оно позволяет смягчать условия окисления, что снижает потери при сжигании п-ксилола и уксусной кислоты.

Также согласно данному изобретению усовершенствования в способах кристаллизации, описанные только схематически, обеспечивают получение кристаллов сферической формы больших размеров, которые, как полагают, содержат небольшое количество соли или не содержат соли, которая может образовываться при использовании в качестве растворителя(ей) селективной кристаллизации органического основания. Несолевы кристаллы большего размера обладают тем преимуществом, что они стойки к разрушению при промывке водой и, другими словами, из них легче удалить растворитель, а также они легче поддаются промывке для удаления остаточных примесей.

Улучшения способов кристаллизации включают мгновенное (однократное равновесное) испарение ("флэш-испарение") растворителя из кристаллизующейся кислоты посредством снижения поверхностного давления, предпочтительно как перед охлаждением, так и в процессе охлаждения насыщенного раствора кислоты. Предпочтительно прогрессирующим образом снижать давление до низких уровней в кристаллизаторе периодического или непрерывного действия, и такое снижение давления может применяться в периодическом или непрерывном режиме работы установки. Кроме того, для повышения скорости удаления растворителя и его количества в кристаллизующуюся кислоту в процессе применения пониженного давления может подводиться тепло, соблюдая, однако, меры предосторожности для предотвращения значительного повышения температуры кристаллизующейся кислоты, вызывающего повторное растворение кислоты и, следовательно, пустую трату энергии.

Как указано выше, согласно изобретению кристаллизация может осуществляться в несколько стадий; когда используется эта форма изобретения, предпочтительно, чтобы некоторые или все только что обсужденные усовершенствованные методы кристаллизации использовались во второй или последующей(их) стадии(ях), хотя эти методы могут использоваться для получения преимущества и на первой стадии.

Также согласно изобретению для очистки терефталевой кислоты посредством кристаллизации с применением флэш-испарения растворителя ("флэш-кристаллизации") могут использоваться сорастворители. Для снижения температуры флэш-кристаллизации и, следовательно, температуры растворения, может использоваться сорастворитель с температурой кипения ниже температуры кипения растворителя. При осуществлении флэш-испарения при более низкой температуре флэш-кристаллизация может протекать при более низкой степени вакуума.

Сорастворители включают воду, C₁-C₅-спирты, такие как метанол или этанол, C₅-C₁₀-углеводороды, такие как п-ксилол, и C₁-C₁₀-органические кислоты, такие как муравьиная кислота или уксусная кислота и т.п. Таким образом, можно включать в качестве сорастворителей от приблизительно 1 до приблизительно 50% инертных растворителей с температурами кипения в интервале от 25 до 200°C.

Изобретение также предполагает, что в каждую стадию кристаллизации и промывки включены стадии регенерации и рецикла растворителей изобретения, включая возврат некоторых из выделенных материалов в аппарат окисления. Стадии также берутся под контроль в плане поступления в окружающую среду любых нежелательных веществ.

Важным моментом являются обнаруженные данные, относящиеся к растворителям, которые эффективны для осуществления очистки сырой терефталевой кислоты посредством стадий кристаллизации и разделения. Эти обнаруженные данные могут быть кратко изложены несколькими представленными ниже способами.

Растворители селективной кристаллизации, полезные в практике данного изобретения, включают растворители, в которых (а) примеси, которые желательно отделить от терефталевой кислоты для ее очистки, относительно более растворимы в растворителе, чем терефталевая кислота (ТК), по существу при каждой температуре в пределах желаемой области температур, при которой обрабатывается растворитель, содержащий терефталевую кислоту, и (b) терефталевая кислота более растворима при повышенной температуре и менее растворима при меньшей или пониженной температуре. Под термином "растворитель селективной кристаллизации" следует понимать растворители, полезные для селективной кристаллизации терефталевой кислоты, как описано выше и как более подробно описано ниже и представлено на фиг.1 и 2.

В этой связи следует отметить, что в патенте США 3465035 указывается, что некоторые органические растворители (пиридин, диметилсульфоксид, диметилформамид и т. п.) использовались для очистки терефталевой кислоты, но они нестабильны на воздухе и легко образуют с терефталевой кислотой продукты присоединения. В этом же патенте среди некоторых других растворителей описано также применение уксусной кислоты и воды в качестве растворителей очистки терефталевой кислоты. В отличие от вышеизложенного растворители селективной кристаллизации согласно данному изобретению являются (а) неводными, (b) некорродирующими и (с) по существу не могут взаимодействовать с терефталевой кислотой, и они не включены в описанные растворители предшествующего уровня техники. В частности, вода, уксусная (и другая алкильная) кислота и указанные выше органические растворители исключены из растворителей селективной кристаллизации, которые подразумеваются данным изобретением.

Согласно изобретению важными предпочтительными растворителями

селективной кристаллизации являются N-метилпирролидон (NMP) и N,N-диметилацетамид (DMAC) по некоторым причинам, обсуждаемым ниже, и ввиду их прекрасных технологических характеристик. В патенте США 2949483 от 16 августа 1960 (Ham) описывается NMP, используемый для кристаллизации терефталевой кислоты, но он не используется в том интервале температур, который является предпочтительным в данном изобретении. Не предполагается флэш-кристаллизация или ее преимущественные результаты. В публикации Тр. Всес. науч. - исслед. проект. инст. мономеров (1970), 2(2), 26-32; из: Реф. Ж. Хим., 1971, реф. 1Н166; (В. Н. Кулаков и др.) "Очистка ароматических дикарбоновых кислот, полученных жидкофазным окислением диалкилпроизводных ароматических углеводов" очень коротко указывается на NMP как на растворитель, но ничего не говорится о температурах растворения или кристаллизации, или флэш-кристаллизации.

N-Метилпирролидон (NMP) и N,N-диметилацетамид (DMAC) представляют собой предпочтительные растворители селективной кристаллизации для практики изобретения. Эти растворители являются неводными, термически стабильными, нетоксичными (экологически безопасными), некорродирующими и коммерчески доступными. NMP является наиболее предпочтительным растворителем селективной кристаллизации для практики данного изобретения, ввиду того, что график его способности растворять терефталевую кислоту в зависимости от температуры направлен вверх и вправо, и это означает, что терефталевая кислота может растворяться в нем при повышенных температурах и осаждаться или кристаллизоваться из него при более низких температурах.

Хотя NMP является наиболее предпочтительным растворителем селективной кристаллизации, следует иметь ввиду, что DMAC проявляет аналогичные нужные характеристики и что согласно данному изобретению другие предпочтительные растворители селективной кристаллизации для очистки сырой терефталевой кислоты могут выбираться из различных полярных органических растворителей, включая, но без ограничения только этим перечнем, N-алкил-2-пирролидон (такой как N-этилпирролидон), N-меркаптоалкил-2-пирролидон (такой как N-меркаптоэтил-2-пирролидон), N-алкил-2-тиопирролидон (такой как N-метил-2-тиопирролидон) и N-гидроксиалкил-2-пирролидон (такой как N-гидроксиэтил-2-пирролидон), 1,5-диметил-пирролидон, N-метилпиперидон, N-метилкапролактан, N,N-диметилформамид и N-формилпиперидин, и их смеси. Другие селективные растворители кристаллизации, предполагаемые данным изобретением, включают, но не ограничиваются только этим перечнем, сульфолан, метилсульфолан, сульфоны, морфолины (такие как морфолин и N-формилморфолин), карбитолы, C₁-C₁₂-спирты, простые эфиры, амины, амиды, сложные эфиры и т.п. и их смеси.

Предпочтительно, чтобы нужный

растворитель селективной кристаллизации использовался в многостадийном процессе кристаллизации в сочетании с одним или более дополнительными растворителями, предпочтительно с двумя дополнительными растворителями, особенно когда сырая терефталевая кислота имеет чистоту менее чем приблизительно 98%. Предпочтительно растворитель промывки, такой как (но без ограничения только этим перечнем) вода, п-ксилол, ацетон, метилэтилкетон (МЕК) или метанол и т.п., используется при промывке первичного отфильтрованного осадка, полученного в результате первого отделения сырой терефталевой кислоты от других материалов, исходящих из аппарата окисления. Кроме того, может использоваться растворитель вытеснения, имеющий низкую температуру кипения, такой как (но без ограничения только этим перечнем) вода, метанол, ацетон, МЕК и т.п. Предпочтительно в качестве растворителя вытеснения используется вода в сочетании с третьим фильтрованием, следующим за второй стадией кристаллизации в предпочтительном способе. Нужный растворитель вытеснения вытесняет растворитель селективной кристаллизации из полученного отфильтрованного осадка, в результате на стадии вымачивания присутствует только растворитель вытеснения. Процесс вымачивания предпочтителен для удаления любого возможного остаточного растворителя, захваченного кристаллами ТК, перед тем как продукт поступает на стадии окончательного фильтрования и сушки.

Как описано выше, NMP и DMAC представляют предпочтительные растворители селективной кристаллизации для практики изобретения. Они являются неводными, термически стабильными, нетоксичными (экологически безопасными), некорродирующими и коммерчески доступными. NMP является предпочтительным растворителем селективной кристаллизации для практики данного изобретения, поскольку, помимо прочего, график растворимости в нем терефталевой кислоты направлен вверх и вправо, и это означает, что терефталевая кислота может растворяться в нем при повышенных температурах и осаждаться или кристаллизоваться из него при более низких температурах. Однако график зависимости растворимости терефталевой кислоты от температуры имеет гораздо меньший наклон, чем графики растворимости в NMP других веществ, подлежащих выделению из сырой терефталевой кислоты, таких как бензойная кислота, 4-карбоксибензальдегид (4-CBA) и п-толуиловая кислота. В результате, когда сырая терефталевая кислота, содержащая или ассоциированная с непрореагировавшим сырьем, растворителями (если есть в наличии), промежуточными продуктами окисления или другими нежелательными веществами, растворяется в NMP или DMAC при повышенной температуре, по существу все материалы растворяются в нем или по меньшей мере хорошо диспергируются. Затем после отвода теплоты и давления и последующего охлаждения раствора таких веществ в NMP или DMAC чистая терефталевая кислота предпочтительно кристаллизуется из раствора, в то время как

другие, более растворимые вещества, которые могут рассматриваться как примеси для целей данного изобретения, остаются в растворе в NMP или DMAC. Таким образом, происходит разделение чистой терефталевой кислоты и ассоциированных с ней примесей. NMP или DMAC может очищаться от примесей в регенерационной колонне и возвращаться на стадию окисления в аппарат окисления или использоваться иначе.

Согласно предпочтительной форме изобретения предоставляется способ очистки сырой терефталевой кислоты из ее жидкой дисперсии, содержащей также примеси, выбранные из непрореагировавших исходных материалов, растворителей, продуктов побочных реакций и/или других нежелательных веществ. Он включает получение очищенной терефталевой кислоты первой стадии из указанной сырой терефталевой кислоты и повторное растворение очищенной терефталевой кислоты первой стадии в растворителе селективной кристаллизации для получения раствора. Очищенная терефталевая кислота второй стадии кристаллизуется из раствора посредством снижения температуры и давления, достаточного для флэш-испарения растворителя из раствора терефталевой кислоты, но без охлаждения раствора ниже приблизительно 50°C. Очищенная терефталевая кислота второй стадии затем выделяется из раствора и выделенная очищенная терефталевая кислота второй стадии подвергается промывке водой. Промытая выделенная очищенная терефталевая кислота второй стадии вымачивается в воде при температуре от приблизительно 150 до приблизительно 300 °C, предпочтительно при температуре от приблизительно 180 до приблизительно 250 °C, и затем вымоченная водой очищенная терефталевая кислота второй стадии фильтруется и сушится.

Если нужно, раствор терефталевой кислоты выдерживается от приблизительно 15 до приблизительно 60 мин, предпочтительно от приблизительно 20 до приблизительно 40 мин после снижения температуры и перед выделением из него очищенной терефталевой кислоты второй стадии. Кроме того, промывка очищенной терефталевой кислоты может выполняться от одного до трех раз. Аналогично операция снижения температуры и давления для флэш-испарения растворителя может осуществляться постадийно в форме от двух до шести стадий, предпочтительно от двух до четырех стадий. Преимущественно доля растворителя, выпаренного посредством флэш-испарения на первой стадии испарения, ограничивается для увеличения конечного размера кристаллов.

Кроме того, согласно изобретению предоставляется способ очистки сырой терефталевой кислоты из ее жидкой дисперсии, содержащей также примеси, выбранные из непрореагировавших исходных материалов, растворителей, продуктов побочных реакций и/или других нежелательных веществ. Способ включает фильтрование дисперсии для получения отфильтрованного осадка сырой терефталевой кислоты, растворение отфильтрованного осадка в растворителе

селективной кристаллизации при температуре выше приблизительно 60°C для получения раствора, кристаллизацию очищенной терефталевой кислоты из раствора посредством снижения температуры и/или давления указанного раствора, но не ниже приблизительно 50°C, выделение указанной кристаллизованной очищенной терефталевой кислоты из раствора, промывку выделенной очищенной терефталевой кислоты водой, вымачивание промытой выделенной очищенной терефталевой кислоты водой при приблизительно 150-300°C, предпочтительно в интервале 180-250°C, и фильтрование и сушку вымоченной в воде очищенной терефталевой кислоты.

Согласно другому аспекту изобретения предоставляется способ очистки сырой терефталевой кислоты из ее жидкой дисперсии, содержащей также примеси, выбранные из непрореагировавших исходных материалов, растворителей, продуктов побочных реакций и/или других нежелательных веществ, который включает фильтрование дисперсии для получения отфильтрованного осадка сырой терефталевой кислоты, растворение отфильтрованного осадка в растворителе селективной кристаллизации при температуре выше приблизительно 50°C для получения раствора, кристаллизацию очищенной терефталевой кислоты из раствора посредством снижения его температуры и/или давления, выделение кристаллизованной очищенной терефталевой кислоты из раствора, повторное растворение выделенной очищенной терефталевой кислоты в растворителе селективной кристаллизации для получения второго раствора, кристаллизацию очищенной терефталевой кислоты второй стадии из второго раствора посредством снижения температуры и давления, достаточного для флэш-испарения растворителя из второго раствора терефталевой кислоты, но без охлаждения этого раствора ниже приблизительно 50°C, и выделение очищенной терефталевой кислоты второй стадии из второго раствора.

Еще один вариант осуществления изобретения включает способ очистки сырой терефталевой кислоты из ее жидкой дисперсии, содержащей также примеси, выбранные из непрореагировавших исходных материалов, растворителей, продуктов побочных реакций и/или других нежелательных веществ, посредством фильтрования дисперсии для получения отфильтрованного осадка сырой терефталевой кислоты, растворения отфильтрованного осадка в растворителе селективной кристаллизации при температуре выше приблизительно 50°C для получения раствора, кристаллизации очищенной терефталевой кислоты из раствора посредством снижения его температуры и/или давления, выделения кристаллизованной очищенной терефталевой кислоты из раствора, повторного растворения выделенной очищенной терефталевой кислоты в растворителе селективной кристаллизации для получения второго раствора, кристаллизации очищенной терефталевой кислоты второй стадии из

второго раствора посредством снижения температуры и давления, достаточного для флэш-испарения растворителя из второго раствора терефталевой кислоты, но без охлаждения указанного раствора ниже приблизительно 50°C, выделения очищенной терефталевой кислоты второй стадии из второго раствора, промывки водой выделенной очищенной терефталевой кислоты второй стадии, вымачивания водой промытой очищенной терефталевой кислоты второй стадии при приблизительно 150-300 °C, предпочтительно в интервале 180-250°C, и фильтрования и сушки вымоченной водой очищенной терефталевой кислоты второй стадии.

Из вышеизложенного можно видеть, что предмет данного изобретения обеспечивает улучшенный способ и устройство для получения очищенной терефталевой кислоты чистоты, необходимой для применения при получении полиэфирной смолы и других продуктов с хорошей с экономической точки зрения скоростью и при работе в условиях пониженной опасности, которые требуют меньших капитальных затрат и упрощенной технологии. Способ, которым достигнут этот и другие предметы изобретения, может быть изучен посредством рассмотрения подробного описания изобретения, которое следует далее, в сочетании с прилагаемыми чертежами.

Более полное понимание способа и устройства данного изобретения может быть получено с помощью ссылки на следующее далее описание при рассмотрении его в сочетании с прилагаемыми чертежами.

Фиг. 1 и 2 представляют графики зависимости растворимости от температуры соответственно в NMP и DMAC терефталевой кислоты и примесей или продуктов побочных реакций, обычно присутствующих в сырой терефталевой кислоте.

Фиг. 3 представляет график зависимости pH от концентрации воды для NMP, DMAC и смеси NMP и солевых кристаллов.

Фиг. 4 представляет график зависимости pH от массового соотношения СТК/растворитель.

Фиг. 5 представляет график зависимости растворимости СТК в воде от температуры с указанием точек флэш-испарения для некоторых способов предшествующего уровня.

Фиг. 6 показывает распределение размеров частиц, полученных посредством флэш-способа согласно изобретению.

Фиг. 7 представляет график флэш-профилей для различных способов как флэш-, так и охлаждающего типа.

Фиг. 8 представляет кривые охлаждения для различных способов, как флэш-, так и охлаждающего типа.

Фиг. 9 представляет упрощенную вертикальную схему работы кристаллизатора, который может использоваться в практике изобретения.

Фиг. 10 представляет блок-диаграмму предпочтительного способа изобретения.

Данное изобретение относится к разработке новой технологии производства ОТК. По сравнению с широко используемыми в настоящее время технологиями получения ОТК эта технология обеспечивает меньшие капитальные затраты в новую конструкцию

установки для получения ОТК, а также меньшую стоимость работы установки. Она также обеспечивает средства для действующих в настоящее время установок получения DMT для совместного получения ОТК, для усиления их конкурентоспособности относительно более новых установок получения ОТК.

Успех данного способа основан на развитии технологии неводной высокоселективной кристаллизации с использованием низкого давления и низкой температуры. Технология кристаллизации может очищать сырую терефталевую кислоту (ТК) низкой чистоты в интервале от приблизительно 70% (из аппарата окисления) до приблизительно 98+ % в кристаллизаторе первой стадии и до 99,99+ % в кристаллизаторе второй стадии. Это позволяет эксплуатировать аппарат окисления при получении ТК в намного менее жестком режиме, чем в широко используемых способах предшествующего уровня техники. Растворитель селективной кристаллизации, используемый в способе кристаллизации, является неводным, термически стабильным, нетоксичным (экологически безопасным), не корродирующим и коммерчески доступным.

При осуществлении способа данного изобретения с применением NMP или DMAC в качестве растворителя селективной кристаллизации авторы данного изобретения продемонстрировали степень чистоты ТК до 99,9+ мас.% после первого процесса кристаллизации и до 99,99+ мас.% после второго процесса кристаллизации. В частности, таблица 1 иллюстрирует выделение ТК с чистотой 99,95+ мас.% после первой кристаллизации и ТК с чистотой 99,997 мас.% после второй кристаллизации из сырой ТК (89,89 мас.% ТК).

Таблица 2 иллюстрирует выделение ТК с чистотой 99,90 мас.% после первого процесса кристаллизации и ТК с чистотой 99,9933 мас.% после второго процесса кристаллизации из сырой ТК (89,89 мас.% ТК) посредством повышения как температуры насыщения, так и температуры кристаллизации.

Таблица 3 иллюстрирует выделение ТК с чистотой 99,9960 мас.% (единственный процесс кристаллизации) из сырой ТК (98,99 мас.% ТК). Кроме того, бензойная кислота, п-толуиловая кислота, 4-СВА, ММТ и другие примеси составляли менее 10 млн.д.

Таблица 4 иллюстрирует выделение ТК с чистотой 99,63 мас.% (единственный процесс кристаллизации) из сырой ТК (83,91 мас.% ТК) в большем масштабе.

Таблица 5 иллюстрирует выделение ТК с чистотой 99,92 мас.% (единственный процесс кристаллизации) из сырой ТК (79,79 мас.% ТК) в большем масштабе.

Таблица 6 иллюстрирует выделение ТК с чистотой 99,15 мас.% (единственный процесс кристаллизации) из сырой ТК (83,90 мас.%) в большом масштабе при более высокой температуре насыщения 190 °C.

Таблица 7 иллюстрирует выделение ТК с чистотой 99,9915 мас.% из сырой ТК (98,50 мас.% ТК) в большом масштабе. Перенасыщение кристаллизационной смеси приводит к образованию по существу больших кристаллов ТК, чем кристаллы, образующиеся в процессах, кратко описанных

выше.

Как должен представлять квалифицированный специалист, размеры кристаллов ТК важно рассматривать с точки зрения отделения их от растворителей и примесей.

Таблица 8 демонстрирует выделение СТК с чистотой 99,45 мас.% (единственный процесс кристаллизации) из сырой СТК (82,92 мас.% СТК) с использованием N, N-диметилацетамида (DMAC) в качестве растворителя кристаллизации. Содержание 4-СВА было снижено с 6 мас.% до 3276 млн.д. Область рабочих температур была очень умеренной (от 45 до 120°C).

Хотя для многих целей предпочтительными являются относительно высокие температуры растворения, например, 140-200°C, эксперименты, проведенные при относительно низких температурах с охлаждающей кристаллизацией, показывают, что может быть достигнута очистка, аналогичная полному растворению при высоких температурах (160°C) (см. табл. 8а).

Применение более низких температур растворения может сделать возможным экономию потребления энергии в процессе.

Как было обсуждено, важные аспекты данного изобретения относятся к открытию способов кристаллизации терефталевой кислоты из органического раствора, где растворитель стремится образовать органическую соль с ТК. Соль обычно образуется при охлаждении раствора органического

растворителя или смеси органических растворителей, который насыщен ТК при более высоких температурах. Однако кристаллическая структура соли разрушается при промывке водой или другими растворителями для удаления растворителя из кристаллов. Промытые кристаллы становятся очень тонкими порошками, которые трудно поддаются фильтрованию и промывке для удаления примесей с захваченным маточником и остаточного растворителя. Желательно предотвращение образования таких тонких порошков.

Как известно, органические растворители легко образуют продукты присоединения с терефталевой кислотой, что приводит к возникновению проблем при очистке и при выделении чистой терефталевой кислоты. Некоторые из этих проблем могут быть оценены из суммирования различных эмпирических наблюдений. Кристаллы солей имеют тенденцию быть желательного большого размера (>120-150 микрон), но они разрушаются при контакте с водой, метанолом или уксусной кислотой (т.е. желательными промывающими средствами) и повторно растворяются в очень тонкие кристаллы (<50 микрон), которые, как указано выше, трудно поддаются обработке. Отфильтрованный осадок, образованный из кристаллов таких солей является мягким и легко фильтруется, но после добавления воды осадок оседает (его толщина уменьшается), становясь очень компактным, и трудно поддается удалению воды и промывке для удаления остаточного растворителя. Если предпринимается попытка преодоления этого нежелательного результата посредством повторного суспендирования осадка после добавления воды (при

комнатной температуре) то, как установлено, вместо суспензии образуется паста с высокой вязкостью, если концентрация твердых веществ не сохраняется очень низкой (<20%). Паста трудно поддается дальнейшей технологической обработке. Когда предпринимается попытка повторного суспендирования в теплой воде (60 °C или выше), то, как установлено, смесь имеет тенденцию образовывать очень стабильную пену (подобную пене для бритья), которая также очень трудно поддается технологической обработке. Ввиду того что после добавления воды к солевым кристаллам образуются частицы очень небольшого размера, характеристики процесса расслоения суспензии очень плохие, и скорость технологической обработки в промывной колонне является очень низкой, требуя очень большого оборудования. Несмотря на вышеуказанные трудности, встречающиеся при попытке промыть остаточный растворитель из солевых кристаллов, наличие остаточного растворителя все же является критическим, поскольку такой растворитель может обесцвечивать СТК при нагревании до температур от 120°C и выше. Это будет влиять на качество полиэфира, изготовленного из такого материала. Кроме того, регенерация или промывка водой необходима для удаления растворителя по соображениям стоимости.

Кристаллы соли могут быть визуально отличены от кристаллов СТК, поскольку первые являются яркими прозрачными и бледноватыми, а последние являются непрозрачными и более белыми. Исследователи предшествующего уровня сообщали, что соль содержит 2 моля растворителя на каждый моль СТК, это означает, что соль имеет формулу СТК:2NMP. Исходя из массовой формулы СТК составляет 45% и NMP составляет 55% в соли. Эмпирически было установлено, что содержание растворителя в кристаллах соли ограничено 55-65%, и это подтверждает, что выведенная авторами предшествующего уровня формула справедлива и отличием является свободный растворитель в качестве влаги в осадке.

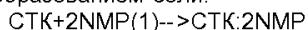
Измерения pH NMP и DMAC при комнатной температуре показывают, что оба растворителя являются основными (pH равен 10,3 и 11 соответственно). При добавлении СТК pH снижается до нейтрального, а при добавлении воды смесь становится кислой. Фиг.3 представляет график зависимости pH от концентрации воды для NMP, DMAC и кристаллов соли NMP плюс СТК.

Изучение pH различных смесей СТК с растворителем при 30°C показало тот же самый тип поведения с изменением от основного до кислотного при повышении содержания СТК. Примерно при pH, равном 6,5, СТК начинает осаждаться, и это означает, что раствор является насыщенным. Фиг.4 представляет график зависимости pH от массового соотношения СТК/растворитель.

СТК, используемая для измерений pH, представляла собой коммерческий СТК-продукт (сферические кристаллы), а осажденные кристаллы представляли собой стержни и являлись прозрачными (кристаллы соли), и это показывает, что исходные

кристаллы СТК трансформировались в кристаллы соли даже при низкой температуре.

Исходя из этих наблюдений может быть постулировано кислотно-основное взаимодействие между СТК и растворителем с образованием соли:

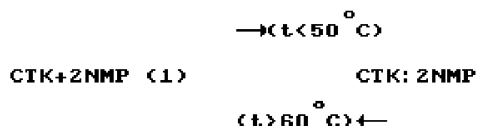


Исследование температур плавления кристаллов солей NMP показало, что яркие и прозрачные кристаллы трансформировались в непрозрачные и белые кристаллы при 50-60 °C и оставались таковыми до тех пор, пока температура была >300°C, затем выделялось некоторое количество визуально заметных паров, что демонстрировало возможную сублимацию. Это же явление наблюдалось для кристаллов солей, образованных из DMAC.

Опыты, в которых кристаллы солей подвергались сушке для удаления растворителя, показали потерю массы на приблизительно 60% от исходной массы, что согласовывается с формулой соли, предложенной авторами предшествующего уровня. В опытах сушки при температурах выше 120°C материал становился коричневым.

Выдерживание кристаллов соли при повышенных температурах в интервале 80-100°C с некоторым перемешиванием дает суспензию белых, непрозрачных, твердых кристаллов (СТК) в прозрачной жидкости (NMP). Образование суспензии наблюдалось также при более высоких температурах.

Эти наблюдения показывают, что при температуре 60°C или выше имеет место разложение соли на СТК и NMP. При температурах ниже 50°C соль является более стабильной. Следовательно, реакция разложения соли может быть записана следующим образом



Согласно изобретению эта концепция использовалась для определения условий кристаллизации с целью получения истинных кристаллов СТК, которые могут оставаться в воде и не создают всех описанных выше проблем, связанных с регенерацией соли.

Эксперименты, включающие либо охлаждение, либо флэш-испарение/охлаждение растворов до температуры кристаллизации 60°C (вместо 45 °C) подтверждают механизм образования/разложения соли, постулированный выше, посредством получения истинных кристаллов СТК, которые не разрушаются водой.

Кроме того, согласно изобретению раствор органического растворителя (или смеси органических растворителей), насыщенный ТК и примесями, такими как 4-карбоксибензальдегид (4-СВА), п-толуиловая кислота и т.д., подается в кристаллизатор с поддерживаемым пониженным давлением (или под вакуумом), чтобы дать возможность растворителю испариться мгновенно в условиях

непрерывной или периодической работы при температурах выше 50°C для предотвращения образования соли. Затем твердым частицам (зародышам кристаллизации), образованным в результате мгновенного равновесного испарения растворителя, предоставляется возможность роста в течение определенного периода времени при пониженном давлении и температуре. Желательно подвергнуть насыщенный раствор нескольким операциям по флэш-испарению растворителя в одном кристаллизаторе или в нескольких кристаллизаторах, соединенных последовательно, в каждом из которых создается различное пониженное давление (или вакуум), для достижения большего выхода ТК и больших кристаллов ТК. Неожиданно было установлено, что структура кристаллов, полученных данным способом, не подвергается неблагоприятному воздействию при промывке водой или другими растворителями, которые способны в значительной степени растворять растворитель кристаллизации (или смеси растворителей), или при вакуумной сушке кристаллов для удаления растворителя. Таким образом, найдено, что образования соли не произошло или по меньшей мере образование соли было сведено к минимуму, так что промывка водой или другим растворителем, который может растворять растворитель кристаллизации, или вакуумная сушка не изменили размера и формы кристаллов ТК.

Флэш-кристаллизация коммерчески применяется для СТК с использованием воды в качестве растворителя. Этот способ требует 3-5 флэш-испарений для снижения давления и температуры и достижения хорошего размера частиц и распределения (в среднем 120 мкм) частиц по размеру. Этот тип кристаллизации использует преимущество формы графика растворимости для создания условия высокого перенасыщения, особенно в первом флэш-испарении, как известно из предшествующего уровня и как показано на фиг.5, которая представляет график зависимости растворимости СТК в воде от температуры.

В отличие от графика растворимости СТК в воде график растворимости СТК в NMP является очень пологим, но скорость роста кристаллов является более высокой исходя из методик флэш-кристаллизации с использованием только 4 флэш-испарений: получаются большие кристаллы (в среднем 160-170 микрон). Кроме того, кристаллы из флэш-кристаллизации превосходят по размеру кристаллы, полученные только с помощью охлаждения. Фиг.6 показывает распределение частиц по размерам, полученное с помощью такого флэш-процесса.

Хороший контроль флэш-профиля (количество растворителя, выпаренного посредством флэш-испарения после каждого флэш-испарения) является важным для поддержания нужных формы и размера частиц. Флэш-кристаллизация является единственным способом для получения кристаллов сферического типа, которые имеют хорошую скорость фильтрования и эффективность промывки, но если в процессе первых двух флэш-испарений испаряется

слишком много растворителя, то получают небольшие сферические кристаллы, которые в некоторой степени трудно поддаются фильтрованию и промывке. Таким образом, подбор и контроль профиля флэш-испарения обеспечивает способ для создания желательных или оптимальных условий перенасыщения относительно формы и размера кристаллов, как показано на фиг.7.

Предпочтительно способ флэш-кристаллизации с использованием NMP проводят в вакууме ввиду низкого давления паров растворителя по сравнению со способами флэш-кристаллизации в уксусной кислоте или в воде, которые проводятся под давлением. Предпочтительными условиями флэш-кристаллизации являются следующие:

1-ое флэш-испарение: 150 мм Hg при 145-150°C, V/F*=0,26,

2-ое флэш-испарение: 80 мм Hg при 120-125°C, V/F=0,12,

3-е флэш-испарение: 40 мм Hg при 110-115°C, V/F=0,07,

4-е флэш-испарение: 20 мм Hg при 95-100 °C, V/F=0,07.

* Количество флэш-растворителя в виде фракции исходного растворителя для каждого флэш-испарения.

Эксперименты были проведены с использованием обоих методов - кристаллизации охлаждением или флэш-кристаллизации - до конечных температур 60°C с получением истинных кристаллов СТК посредством обоих способов, хотя они различаются формой и размером. Для флэш-кристаллизации полное растворение (29 г СТК/100 г NMP при 185°C) предпочтительно при начальных условиях, но для охлаждения необходимо некоторое внесение затравки, таким образом, начальными условиями являются предпочтительно 43,7 г СТК/100 г NMP при 185°C. Кристаллы, полученные посредством охлаждения, по форме представляли собой смесь стержневых и сферических кристаллов с преобладанием сферической формы, и были меньших размеров, чем кристаллы, полученные флэш-испарением, что является результатом меньшего перенасыщения, достигнутого в конце стадии кристаллизации посредством охлаждения (31 г СТК/100 г NMP в качестве суспендированного твердого вещества при охлаждении по сравнению с 49 г СТК/100 г NMP во флэш-кристаллизации). Фиг.8 представляет графики охлаждения для различных способов - флэш-кристаллизации и кристаллизации с охлаждением.

Согласно изобретению время выдерживания для роста кристаллов является очень важным фактором. Минимально 15 минут и максимально 60 мин является предпочтительным временем, а оптимальное время составляет примерно 30 минут. Это время является достаточным для достижения некоторого равновесного состояния между жидкой и твердой фазами и для сведения к минимуму возникновения проблем во время фильтрования.

Результаты нескольких опытов кристаллизации приведены в таблице 9.

Как указано выше, органические растворители, полезные в данном изобретении, включают, но не ограничиваются только ими,

N-метилпирролидон (NMP), N, N-диметилацетамид (DMAC), 1,5-диметилпирролидон, N-метилпиперидон, N-метилкапролактан, N, N-диметилформамид, N-формилпиперидин, N-алкил-2-пирролидон (такой как N-этилпирролидон), N-меркаптоалкил-2-пирролидон (такой как N-меркаптоэтил-2-пирролидон), N-алкил-2-тиопирролидон (такой как N-метил-2-тиопирролидон) и N-гидроксиалкил-2-пирролидон (такой как N-гидроксиэтил-2-пирролидон).

Для того, чтобы удалить остаточный растворитель, захваченный в кристаллы, из конечного продукта - ТК, кристаллы предпочтительно подаются в высокотемпературную сокинг-камеру, где вода используется для частичного или полного растворения кристаллов ТК.

Было проведено несколько попыток удалить остаточный растворитель посредством вакуумной или низкотемпературной сушки кристаллов соли. Результаты показали, что 0,5% остаточного растворителя еще остается, очевидно, ввиду имеющей место агломерации мелких частиц и уноса некоторого количества растворителя между агломератами.

Вымачивание при 220°C в воде при различных соотношениях воды и СТК показало, что остаточный растворитель может эффективно и удовлетворительно удаляться без необходимости полного растворения (см. табл. 10).

Приведенные далее примеры иллюстрируют принципы и отличительные признаки изобретения.

ПРИМЕР 1

Охлаждающая кристаллизация 9761 г NMP добавляют в кристаллизатор, снабженный рубашкой и мешалкой, вместе с 3028 г ТК. Эту смесь нагревают до 180°C под атмосферным давлением до растворения всей ТК.

После этого смесь подвергают поверхностному охлаждению с помощью циркулирующей в рубашке охлаждающей среды до достижения температуры 45 °C. Затем, спустя 15 мин, суспензию фильтруют для выделения твердых частиц из маточника, отфильтрованный осадок промывают чистым NMP при комнатной температуре для вытеснения всего маточника из осадка.

Отбирают образец из осадка для исследования под микроскопом. Кристаллы имеют стержнеподобную форму и размер в интервале 120-150 микрон.

Для удаления растворителя из осадка следует промывать водой или другими подходящими растворителями с высокой растворяющей способностью. Для промывки осадка используют теплую воду при 80°C. Однако стержнеподобные кристаллы в осадке полностью разрушаются водой и превращаются в тонкий порошок, который более походит на порошкообразный осадок, чем на кристаллы, полученные в результате кристаллизации. Эти тонкие порошки очень трудно поддаются промывке и технологической обработке, и удаление остаточного растворителя затруднено.

ПРИМЕР 2

Флэш-кристаллизация
Используется тот же препарат NMP и ТК с

тем отличием, что смесь также перед стадией охлаждения подвергают флэш-испарению растворителя посредством снижения давления от атмосферного до вакуума 125 мм Hg. В этом способе некоторое количество растворителя испаряется и конденсируется в холодильнике, поэтому температура смеси падает от 180 до 147°C. Количество быстро испаренного растворителя создает состояние перенасыщения, поэтому ТК, растворенная в NMP, кристаллизуется в твердую фазу.

Хотя стадия флэш-испарения выполняется мгновенно, кристаллизация ТК требует некоторого времени, поэтому смесь подвергается перемешиванию в течение 30 минут для образования ядер и их роста, посредством чего получают суспензию. Суспензию фильтруют для отделения твердых веществ от жидкой фазы, промывают чистым NMP при комнатной температуре и осадок исследуют под микроскопом. Кристаллы имеют сферическую форму, а не стержнеобразную, как в предыдущем способе кристаллизации с охлаждением, и очень однородны по размеру, но имеют меньший размер, приблизительно 40-60 мкм.

Затем осадок промывают теплой водой при 80°C и, неожиданно, сфероподобные кристаллы не подвергаются влиянию промывной воды (их форма и размер не изменяются). Эти сфероподобные кристаллы имеют очень высокую скорость фильтрования, и их эффективная промывка осуществляется намного легче.

ПРИМЕР 3а

Рост кристаллов

Для ускорения роста кристаллов повторяют эксперимент, описанный в предыдущем примере, с тем отличием, что используют 6174 г NMP и 1952 г терефталевой кислоты.

Кроме того, давление при флэш-испарении составляет 120 мм Hg, а не 125 мм Hg, и температура равна 145°C. Затем смесь подвергают флэш-испарению второй раз при 40 мм Hg, как описано в предыдущем примере, и температура падает до 110°C. Таким образом, кристаллизуется большее количество терефталевой кислоты. Кристаллы имеют сфероподобную форму, и размер их возрастает до 60-80 микрон.

ПРИМЕР 3б

Рост кристаллов

Повторяют эксперимент, описанный в примере 3а, с тем отличием, что используют 7490 г NMP и 2325 г терефталевой кислоты. Кроме того, используют другой профиль давления и добавляют еще два флэш-испарения.

Первое флэш-испарение: 150 мм Hg при 154°C.

Второе флэш-испарение: 80 мм Hg при 135°C.

Третье флэш-испарение: 40 мм Hg при 117°C.

Четвертое флэш-испарение: 20 мм Hg при 101°C.

Исследования под микроскопом показывают, что кристаллы имеют сферическую форму и значительно улучшается их размер. Конечный образец содержит кристаллы размеров в интервале 120-150 мкм.

ПРИМЕР 4а и 4б

Кристаллизация посредством флэш-испарения/выпаривания

Повторяют эксперимент, описанный в примере 3б, с тем отличием, что температуру теплого масла, циркулирующего в рубашке, поддерживают на уровне на 5-10°C выше температуры кристаллизатора таким образом, что некоторое выпаривание растворителя имеет место одновременно с флэш-испарением. Эта методика приводит к тому, что больше растворителя мгновенно испаряется/выпаривается, и к профилю меньших температур, который повышает регенерацию кристаллов (см. табл. 11).

При исследовании под микроскопом кристаллы выглядят сферообразными по форме, как описано в примере 2 выше.

ПРИМЕР 5

В данном примере характеристики удаления 4-СВА способа флэш-кристаллизации сравниваются с характеристиками кристаллизации только посредством охлаждения.

Флэш-кристаллизация

В кристаллизатор загружают 31 г ТК/100 г растворителя. 4-СВА добавляют для начала при концентрации твердого вещества приблизительно 2%. Смесь нагревают до 185°C и перемешивают до тех пор, пока большая часть кристаллов не растворится. Некоторые кристаллы могут не раствориться и они становятся затравкой для роста кристаллов. Температуру масляной бани доводят до 155°C. Первый вакуум (150 мм) создают для удаления примерно 15-20% жидкости в течение примерно 15 минут. Затем флэш-вакуум доводится до 80 мм Hg, и 6-8% оставшейся жидкости удаляется в течение 5 минут. В третьем флэш-процессе 6-8% растворителя удаляют под вакуумом 40 мм Hg в течение приблизительно 6-7 минут. В четвертом флэш-процессе 12% растворителя удаляют с вакуумом 20 мм Hg, на что необходимо приблизительно 10-15 минут. Затем маточник быстро, насколько это возможно, охлаждают до 50°C, на что требуется приблизительно 30 минут. Затем кристаллы удаляют из колбы и фильтруют с использованием воронки Бюхнера и колбы с боковым отводом. Приблизительно 200 г растворителя с температурой 50°C выливают сверху для промывки кристаллов. Затем кристаллы вносят в пресс-фильтр и сушат, пропуская азот с давлением 40 фунтов на квадратный дюйм (275,790 кПа) в течение 30 минут. Конечные кристаллы анализируют на содержание 4-СВА, в результате получают 500 млн.д.

Кристаллизация охлаждением

В кристаллизатор загружают 31 г ТК/100 г растворителя. 4-СВА добавляют для начала с концентрацией твердого вещества 2%. Смесь нагревают до 185°C и перемешивают до тех пор, пока не растворится большая часть кристаллов. Некоторые кристаллы могут не раствориться, и они становятся затравкой для роста кристаллов. Начинают охлаждение смеси для кристаллизации ТК из раствора. Скорость охлаждения составляет 2 °C/мин. Конечная температура равна 50 °C. Затем кристаллы удаляют из колбы и фильтруют с использованием воронки Бюхнера и колбы с боковым отводом. Приблизительно 200 г растворителя с температурой 50 °C затем

выливают на осадок для промывки кристаллов. Затем кристаллы переносят в пресс-фильтр и сушат, пропуская азот под давлением 40 фунтов на квадратный дюйм (275,790 кПа), в течение 30 минут. Конечные кристаллы анализируют на содержание 4-СВА, в результате получают приблизительно 500 млн. д.

Эксперименты показывают, что флэш-кристаллизация и кристаллизация охлаждением обладают по существу одинаковой способностью по удалению 4-СВА.

Согласно изобретению предпочтительное воплощение способа подразделяется на 5 секций.

(1) Секция окисления.

В этой секции п-килол подвергается окислению согласно следующим основным реакциям:

(а) п-килол + кислород --> терефталевая кислота + вода

(д) п-килол + кислород --> п-толуиловая кислота + вода

(с) п-килол + кислород --> 4-карбоксибензальдегид (4-СВА) + вода

Время пребывания в аппарате окисления составляет приблизительно 5 час. Поскольку поток, исходящий из аппарата окисления, будет содержать приблизительно до 30% ТК, смешение в аппарате окисления имеет большое значение для сохранения выхода и селективности и для предотвращения засорения и забивки. Исходная смесь потоков сырья может быть получена в статическом смесителе (вне аппарата окисления). Дополнительное смешение может обеспечиваться воздушным барботером и внутренней циркуляцией. В зависимости от тщательности стадии промывки п-килола на фильтре (обсуждена ниже) содержание терефталевой кислоты (ТК) в твердом осадке может изменяться в интервале от приблизительно 55% до приблизительно 90+ %.

(2) Секция кристаллизации

(А) Первая кристаллизация

После фильтрования твердые вещества из потока, исходящего из аппарата окисления, смешивают с маточником, и растворитель промывают жидкостью из кристаллизатора второй стадии и дополнительным растворителем кристаллизации. Смешанную суспензию растворяют в суспензионной емкости при заранее заданной температуре, предпочтительно в интервале от приблизительно 140 до приблизительно 200 °С. Насыщенный раствор перемещают в сборник для удаления п-килола посредством испарения. Насыщенный раствор затем подают в кристаллизатор периодического действия первой стадии для получения очищенной ТК посредством флэш-испарения растворителя при пониженном давлении и/или посредством охлаждения. После стадии кристаллизации содержание кристаллизатора самотеком поступает в сборник продукта и оттуда оно непрерывно подается насосом на фильтр (или в центрифугу) для выделения твердых веществ, подлежащих перекристаллизации в кристаллизаторе второй стадии для дальнейшей очистки.

(В) Вторая кристаллизация

Твердые вещества, полученные на фильтре первого кристаллизатора, повторно

растворяют в исходной емкости для растворения с растворителем кристаллизации для кристаллизатора второй стадии при заранее заданных условиях, таких как температура в интервале от приблизительно 140 до приблизительно 200 °С. Насыщенный раствор насосом подают в кристаллизатор второй стадии для выращивания кристаллов и выделения, опять посредством флэш-испарения, растворителя при пониженном давлении и/или при охлаждении. Затем содержание кристаллизатора самотеком подают в сборник для фильтрования перед подачей в сокинг-камеру. На стадии фильтрования твердый осадок сначала промывают растворителем кристаллизации для вытеснения маточника, остающегося в осадке. Затем твердый осадок промывают низкокипящим растворителем для вытеснения растворителя кристаллизации в отфильтрованном осадке, вымачивают в воде при высокой температуре для удаления любого остаточного растворителя и затем сушат для удаления конечной жидкости из СТК-продукта. Растворитель кристаллизации альтернативно может быть вытеснен сушкой твердого осадка с использованием вакуумного сушильного аппарата и подвергая осадок процессу вымачивания. Процесс вымачивания включает частичное или полное растворение ТК в растворителе, кристаллизацию продукта в воде при высокой температуре и высоком давлении для удаления остаточного растворителя, захваченного в кристаллы, и перекристаллизацию, фильтрование и сушку осадка ТК.

(3) Секция регенерации

маточника/растворителя. Маточник из фильтра первого кристаллизатора переносят в колонну регенерации растворителя для выделения растворителя кристаллизации из верхнего погона колонны. Примеси, такие как (но не ограничиваясь только ими) п-толуиловая кислота, бензойная кислота, 4-карбоксибензальдегид (4-СВА) и т.п., выделяют из нижней части колонны. Для того чтобы убедиться, что кубовая суспензия колонны может быть перенесена обратно в аппарат окисления, предпочтительно в ребойлер подается высококипящий разбавитель.

Подробное описание процесса и пример

Данное изобретение будет описано на примере получения и выделения терефталевой кислоты (ТК) посредством окисления п-килола воздухом в присутствии раствора компонентов катализа в системе растворителя диметилтерефталата (DMT) или бензойной кислоты. Температура в аппарате окисления предпочтительно находится в интервале от приблизительно 150 до приблизительно 250 °С, давление находится в интервале от приблизительно 5 до приблизительно 30 кг на см² (от приблизительно 490 до приблизительно 2940 кПа). Поскольку исходящий из аппарата окисления поток будет содержать до 30% ТК, смешение в аппарате окисления имеет очень большое значение для поддержания выхода и селективности и для предотвращения загрязнения и забивок. Начальное смешение исходных потоков может быть достигнуто в

статическом смесителе (вне аппарата окисления). Дальнейшее смешение может быть обеспечено барботированием воздуха или внутренней циркуляцией. В предпочтительной форме способа ацетат марганца и ацетат кобальта в водном растворе подаются в аппарат окисления для катализа реакций окисления.

Исходящий из аппарата окисления поток при приблизительно 160°C перемещается и фильтруется через первый фильтр для отделения твердого вещества от маточника (фильтрат). В процессе фильтрования твердый отфильтрованный осадок промывают п-ксилолом, который нагревается от 30 до 100-150°C. Маточник переносят в первый сборник. Отфильтрованный осадок удаляют отдельно с первого фильтра во второй сборник.

Промытый осадок поступает в первый бак для шлама для смешения со следующими потоками: (1) NMP или DMAC (растворитель селективной кристаллизации) - промывная жидкость (нагрета до температуры от 45 до 100-150°C); (2) маточник (нагрет до температуры от 50 до 100-150°C) и (3) NMP или DMAC (нагретые до температуры от 45 до 100-150°C).

Когда используется сырая ТК из системы окисления данного изобретения или предшествующего уровня техники, промывка п-ксилолом не является необходимой, и сырая ТК попадает в первый бак для шлама, как описано выше. Сырая ТК может содержать до 2-3% 4-СВА; следовательно, требования к условиям окисления могут быть снижены, что приводит к значительному снижению потерь сгорания п-толуола и уксусной кислоты.

Описанную выше смесь затем переносят из нижней части первого бака для шлама в первую емкость растворения. Содержания первой емкости растворения затем нагревают непрямым нагревом от 100-150 °C до 140-200 °C с помощью масляного нагревающего змеевика, которым снабжена первая емкость растворения. Приблизительно 75% п-ксилола и 100% барботирующегося азота в смеси выпаривают из первой емкости растворения и удаляют. Барботирование азота применяется в первой емкости растворения для гарантии удаления п-ксилола. Потоки паров из первой емкости растворения и кристаллизатора сырой кислоты соединяют в поток, конденсируемый с помощью холодильника, и направляют в первый бак для хранения. Поток, исходящий из нижней части первой емкости растворения, периодически переносят в кристаллизатор сырой кислоты.

Содержание кристаллизатора сырой кислоты охлаждают от температуры 140-200 °C до 30-50°C с помощью внешнего охлаждающего устройства для получения нужного перенасыщения для выращивания ТК кристаллов. Для улучшения распределения размера кристаллов и выделения твердого вещества, может быть полезным внесение кристаллической затравки. В заключение цикла кристаллизации из раствора суспензия самотеком поступает в третий сборник и переносится на второй фильтр, где подвергается фильтрованию с постоянной скоростью.

В процессе фильтрования на втором фильтре NMP или DMAC используются для промывки отфильтрованного осадка. Маточник и промывной NMP или DMAC соединяют для подачи в колонну регенерации растворителя кристаллизации. Промытый отфильтрованный осадок подается во вторую емкость растворения, где он смешивается с NMP или DMAC для получения перенасыщенного исходного сырья для кристаллизации чистого продукта. NMP или DMAC нагревают от 45 до 140-200°C и подают во вторую емкость растворения.

Содержание второй емкости растворения периодически переносится в чистый кристаллизатор, где давление снижается способом, описанным ранее, и температура снижается от 140-200 °C до 50-60°C для индуцирования роста кристаллов ТК. Охлаждение для ускорения перенасыщения получают из стадий флэш-испарения. Снова, для улучшения распределения кристаллов по размерам и выделения кристаллов, может быть полезно внесение кристаллической затравки. В конце цикла суспензия поступает из чистого кристаллизатора в емкость сырья для третьего фильтра.

Суспензия непрерывно подается на третий фильтр. Маточник из первого фильтра переносится в четвертый сборник. Отфильтрованный осадок сначала промывается NMP или DMAC при 45 °C для вытеснения оставшегося маточника из осадка, и затем осадок промывается низкокипящим растворителем вытеснения, таким как вода, для вытеснения NMP или DMAC из осадка или альтернативно поступает в вакуумную сушку. Промывной NMP или DMAC (из емкости для хранения растворителя кристаллизации) и растворитель вытеснения затем добавляются на третий фильтр. Промывной NMP или DMAC подается в первый бак для шлама, в то время как растворитель вытеснения переносится в четвертый сборник.

Промытый осадок с третьего фильтра проходит через промывную колонну или многостадийный контактный аппарат и противотоком добавляется вода для удаления растворителя кристаллизации. Суспензия из промывной колонны или контактного аппарата затем поступает в сокинг-камеру, где температуру поднимают до приблизительно 150-250°C, для удаления из кристаллов захваченного растворителя. Суспензия окончательно фильтруется и поступает в сушильный аппарат продукта, где вода (влажность) из осадка удаляется нагреванием и продувкой противотоком потоком нагретого азота. Высушенный СТК-продукт удаляется из сушилки и хранится в емкости для продукта.

Нижний поток из четвертого сборника (смесь NMP и растворителя вытеснения) вместе с жидкостью из промывной колонны или многостадийного контактного аппарата переносится через нагреватель (для нагрева потока от 25 до 80-120°C) в испаритель растворителя вытеснения. Пары растворителя вытеснения из верхней части испарителя растворителя вытеснения конденсируются и растворитель вытеснения поступает в емкость растворителя вытеснения. Нижний поток из испарителя растворителя вытеснения делится на два

потока: один поток - в выходной резервуар, а второй поток - в емкость растворителя кристаллизации.

Маточник и промывной NMP или DMAC со второго фильтра поступают в емкость растворителя кристаллизации и затем поступают в колонну регенерации NMP или DMAC. Этот поток подвергается нагреву от 15-45°C до 130-170°C перед введением в колонну регенерации. Верхние пары конденсируются и направляются в сборник конденсата. Часть конденсата при 160-220°C возвращается в колонну регенерации в виде флегмы. Остаток головного продукта из колонны регенерации подается в емкость проверки растворителя кристаллизации. Из емкости проверки растворителя кристаллизации регенерированный NMP или DMAC насосом подается в сборник NMP или DMAC.

Чтобы убедиться, что суспензия в ребойлере регенерационной колонны может быть перенесена обратно в аппарат окисления, в ребойлер добавляется высококипящий разбавитель, такой как бензойная кислота или DMT. Суспензия вместе с высококипящим разбавителем извлекается из регенерационной колонны и возвращается обратно в аппарат окисления.

На фиг.9 показано устройство кристаллизатора S-2, полезного для практики воплощения изобретения, в котором нагрев подводится к кристаллизующейся кислотной смеси во время снижения давления для флэш-испарения растворителя. Как показано на фиг. 3, кристаллизатор S-2 оснащен как цепью охлаждающей рециркуляции с теплообменником E-8, так и цепью нагревающей рециркуляции с теплообменником E-8а. Тепло подается в смесь посредством E-8а в процессе флэш-испарения, а охлаждение подается к смеси в другие периоды с помощью E-8. Растворитель, выпаренный посредством флэш-испарения (например, NMP или DMAC), удаляется через линию 50 для возвращения в регенерационную колонну, а вакуум низкого давления применяется к кристаллизатору через линию 50.

Фиг. 10 представляет блок-диаграмму предпочтительного способа очистки изобретения на основе некоторых рассмотрений, обсужденных выше.

Эта новая конфигурация с использованием вымачивания вместо водной перекристаллизации снижает капитальные затраты и потребление энергии.

Другим улучшением является применение флэш-кристаллизации с одной стадией, если 4-СВА в сыром сырье составляет 0,3-0,8%, и необходимое содержание 4-СВА в конечном продукте составляет 200-400 млн.д.

Хотя предпочтительные воплощения способа и устройства данного изобретения проиллюстрированы в сопровождающих чертежах и описаны выше, следует понимать, что изобретение не ограничено описанными вариантами осуществления, но может подвергаться различным перераспределениям, модификациям и замещениям без выделения из существа изобретения, которое представлено и определено в следующей далее формуле изобретения.

Формула изобретения:

1. Способ очистки сырой терефталевой кислоты из ее жидкой дисперсии, содержащей примеси, выбранные из непрореагировавших исходных материалов, растворителей, продуктов побочных реакций и/или других нежелательных веществ, включающий 5
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
фильтрацию указанной дисперсии с получением отфильтрованного осадка сырой терефталевой кислоты; растворение указанного отфильтрованного осадка в растворителе селективной кристаллизации при температуре в интервале от приблизительно 50 до приблизительно 250°C с образованием раствора; кристаллизацию очищенной терефталевой кислоты из указанного раствора посредством снижения его температуры; выделение указанной кристаллизованной очищенной терефталевой кислоты из указанного раствора; повторное растворение указанной выделенной очищенной терефталевой кислоты в растворителе селективной кристаллизации для получения второго раствора; кристаллизацию очищенной терефталевой кислоты второй стадии из указанного второго раствора посредством снижения температуры и давления, достаточного для мгновенного равновесного испарения (флэш-испарения) растворителя из указанного второго раствора указанной терефталевой кислоты, но без охлаждения указанного раствора до температуры ниже 50°C; выделение указанной очищенной терефталевой кислоты второй стадии из указанного второго раствора; промывку указанной выделенной очищенной терефталевой кислоты второй стадии водой; вымачивание указанной промытой выделенной очищенной терефталевой кислоты второй стадии водой при температуре в интервале от приблизительно 150 до приблизительно 300 °C; и фильтрование и сушку указанной вымоченной водой очищенной терефталевой кислоты второй стадии.
2. Способ по п.1, в котором кристаллизация очищенной терефталевой кислоты из указанного раствора дополнительно включает снижение давления.
3. Способ по п.1 или 2, в котором указанное вымачивание водой проводится при температуре в интервале от 250 °C.
4. Способ по п.1 или 2, в котором указанный второй раствор выдерживается в течение от приблизительно 15 до приблизительно 60 мин после указанного снижения температуры и перед выделением из него указанной очищенной терефталевой кислоты второй стадии.
5. Способ по п.4, в котором указанный второй раствор выдерживается в течение от приблизительно 20 до приблизительно 40 мин.
6. Способ по п.1 или 2, в котором указанная промывка очищенной терефталевой кислоты проводится от одного до трех раз.
7. Способ по п. 1 или 2, в котором указанное снижение температуры и давления для флэш-испарения растворителя проводится постадийно в 2-6 стадий.
8. Способ по п.7, в котором указанное снижение температуры и давления проводится в 2-4 стадии.

9. Способ по п.7, в котором пропорция растворителя, испаренного посредством флэш-испарения, ограничивается для увеличения конечного размера кристаллов.

10. Способ очистки сырой терефталевой кислоты из ее жидкой дисперсии, содержащей также примеси, выбранные из непрореагировавших исходных материалов, растворителей, продуктов побочных реакций и/или других нежелательных веществ, включающий получение очищенной терефталевой кислоты первой стадии из указанной сырой терефталевой кислоты; повторное растворение указанной очищенной терефталевой кислоты первой стадии в растворителе селективной кристаллизации с образованием раствора; кристаллизацию очищенной терефталевой кислоты второй стадии из указанного второго раствора посредством снижения температуры и давления, достаточного для флэш-испарения растворителя из указанного второго раствора указанной терефталевой кислоты второй стадии, но без охлаждения указанного раствора ниже приблизительно 50 °C; выделение указанной очищенной терефталевой кислоты второй стадии из указанного второго раствора; промывку указанной выделенной очищенной терефталевой кислоты второй стадии водой; вымачивание указанной промытой выделенной очищенной терефталевой кислоты второй стадии водой при температуре в интервале от приблизительно 150 до приблизительно 300 °C; и фильтрование и сушку указанной вымоченной водой очищенной терефталевой кислоты второй стадии.

11. Способ по п.10, в котором указанное вымачивание водой проводится при температуре в интервале от приблизительно 180 до 250 °C.

12. Способ по п.10, в котором указанный второй раствор выдерживается в течение от приблизительно 15 до приблизительно 60 мин после указанного снижения температуры и перед выделением из него указанной очищенной терефталевой кислоты второй стадии.

13. Способ по п.12, в котором указанный второй раствор выдерживается в течение от приблизительно 20 до приблизительно 40 мин.

14. Способ по п.10, в котором указанная промывка очищенной терефталевой кислоты проводится от одного до трех раз.

15. Способ по п.10, в котором указанное снижение температуры и давления для флэш-испарения растворителя проводится постадийно в 2-6 стадий.

16. Способ по п.15, в котором указанное снижение температуры и давления проводится в 2-4 стадии.

17. Способ по п.15, в котором пропорция растворителя, выпаренного посредством флэш-испарения в первой стадии выпаривания, ограничивается для увеличения конечного размера кристаллов.

18. Способ очистки сырой терефталевой кислоты из ее жидкой дисперсии, содержащей также примеси, выбранные из непрореагировавших исходных материалов, растворителей, продуктов побочных реакций и/или других нежелательных веществ, включающий: фильтрование указанной

дисперсии для получения отфильтрованного осадка сырой терефталевой кислоты; растворение указанного отфильтрованного осадка в растворителе селективной кристаллизации при температуре в интервале от приблизительно 50 до приблизительно 250 °C с образованием раствора; кристаллизацию очищенной терефталевой кислоты из указанного раствора посредством снижения температуры указанного раствора, но не ниже приблизительно 50 °C; выделение указанной кристаллизованной очищенной терефталевой кислоты из указанного раствора; промывку указанной выделенной очищенной терефталевой кислоты водой; вымачивание указанной промытой выделенной очищенной терефталевой кислоты водой при температуре в интервале от приблизительно 150 до приблизительно 300 °C; и фильтрование и сушку указанной вымоченной водой очищенной терефталевой кислоты.

19. Способ по п.18, в котором кристаллизация очищенной терефталевой кислоты из указанного раствора дополнительно включает понижение давления.

20. Способ по п.18 или 19, в котором указанное вымачивание водой проводится при температуре в интервале от приблизительно 180 до приблизительно 250 °C.

21. Способ по п.18 или 19, в котором указанный второй раствор выдерживается в течение от приблизительно 15 до приблизительно 60 мин после указанного снижения температуры и перед выделением из него указанной очищенной терефталевой кислоты второй стадии.

22. Способ по п.21, в котором указанный второй раствор выдерживается в течение от приблизительно 20 до приблизительно 40 мин.

23. Способ по п.18, в котором указанная промывка очищенной терефталевой кислоты проводится от одного до трех раз.

24. Способ по п.18, в котором указанное снижение температуры и давления для флэш-испарения растворителя проводится постадийно в 2-6 стадий.

25. Способ по п.24, в котором указанное снижение температуры и давления проводится в 2-4 стадии.

26. Способ по п.24, в котором пропорция растворителя, выпаренного посредством флэш-испарения на первой стадии выпаривания, ограничивается для увеличения размера кристаллов.

27. Способ очистки сырой терефталевой кислоты из ее жидкой дисперсии, содержащей также примеси, выбранные из непрореагировавших исходных материалов, растворителей, продуктов побочных реакций и/или других нежелательных веществ, включающий: фильтрование указанной дисперсии для получения отфильтрованного осадка сырой терефталевой кислоты; растворение указанного отфильтрованного осадка в растворителе селективной кристаллизации при температуре в интервале от приблизительно 50 до приблизительно 250 °C для получения раствора; кристаллизацию очищенной терефталевой кислоты из указанного раствора посредством

снижения его температуры; выделение указанной кристаллизованной очищенной терефталевой кислоты из указанного раствора; повторное растворение указанной выделенной очищенной терефталевой кислоты в растворителе селективной кристаллизации для получения второго раствора; кристаллизацию очищенной терефталевой кислоты второй стадии из указанного второго раствора посредством снижения температуры и давления, достаточного для флэш-испарения растворителя из указанного второго раствора указанной терефталевой кислоты, но без охлаждения указанного раствора ниже приблизительно 50°C; и выделение указанной очищенной терефталевой кислоты второй стадии из указанного второго раствора.

28. Способ по п. 27, в котором кристаллизация очищенной терефталевой кислоты из указанного раствора дополнительно включает снижение давления.

29. Способ по п.27 или 28, в котором указанный второй раствор выдерживается в

течение от приблизительно 15 до приблизительно 60 мин после указанного снижения температуры и перед выделением из него указанной очищенной терефталевой кислоты второй стадии.

5 30. Способ по п.29, в котором указанный второй раствор выдерживается в течение от приблизительно 20 до приблизительно 40 мин.

10 31. Способ по п.27 или 28, в котором указанная промывка очищенной терефталевой кислоты проводится от одного до трех раз.

15 32. Способ по п.27 или 28, в котором указанное снижение температуры и давления для флэш-испарения растворителя проводится постадийно в 2-6 стадий.

33. Способ по п.32, в котором указанное снижение температуры и давления проводится в 2-4 стадии.

20 34. Способ по п.32, в котором пропорция растворителя, выпаренного посредством флэш-испарения в первой стадии выпаривания, ограничивается для увеличения конечного размера кристаллов.

25

30

35

40

45

50

55

60

Таблица 1

		1-ая кристаллизация	2-ая кристаллизация	
(a)	Масса ТК:	56,34 г	31,81 г	
(b)	Масса растворителя кристаллизации (NMP) :	400,02 г	248,38 г	
(c)	Температура насыщения:	60°C		
(d)	Температура кристаллизации:	15°C (1 час)		
(1) Состав сырой ТК:				
Бензойная к-та	п-Толуиловая к-та	4-СВА	ТК	Прочие
0,39 мас. %	4,49 мас. %	2,49 мас. %	89,89 мас. %	2,74 мас. %
(2) Продукт первой кристаллизации				
35 млн.д.	143 млн.д.	359 млн.д.	99,95 мас. %	Не обнаружено
(3) Продукт второй кристаллизации				
<20 млн.д.	<20 млн.д.	<10 млн.д.	99,997+мас. %	

Таблица 2

		1-ая кристаллизация	2-ая кристаллизация	
(a)	Масса ТК:	138,08 г	70,15 г	
(b)	Масса растворителя кристаллизации (NMP):	685,30 г	247,46 г	
(c)	Температура насыщения:	110°C	105°C	
(d)	Температура кристаллизации:	40°C	40°C	
(1) Состав сырой ТК:				
Бензойная к-та	п-Толуиловая к-та	4-СВА	ТК	Прочие
0,39 мас. %	4,49 мас. %	2,49 мас. %	89,89 мас. %	2,74 мас. %
(2) Продукт первой кристаллизации (выход: 56,5 мас. %)				
28 млн.д.	367 млн.д.	390 млн.д.	99,90 мас. %	229 млн.д.
(3) Продукт второй кристаллизации (выход: 47,5 мас. %)				
<10 млн.д.	<19 млн.д.	<25 млн.д.	99,9933 мас. %	13 млн.д.

Таблица 3

(a)	Масса ТК:	152,67 г			
(b)	Масса растворителя кристаллизации (NMP):	786,19 г			
(c)	Температура насыщения:	100°C			
(d)	Температура кристаллизации:	40°C			
(1) Состав сырой ТК:					
Бензойная к-та	п-Толуиловая к-та	4-СВА	ТК	ММТ	Прочие
<10 млн.д.	<10 млн.д.	18 млн.д.	98,99 мас.%	303 млн.д.	0,98 мас.%
(2) Продукт кристаллизации (выход: 50,2 мас.%)					
<10 млн.д.	<10 млн.д.	<10 млн.д.	>99,9960 мас.%	<10 млн.д.	<10 млн.д.

Таблица 4

	Масса ТК:	1760 г		
(b)	Масса растворителя кристаллизации (NMP):	6162 г		
(c)	Температура насыщения:	160°C		
(d)	Температура кристаллизации:	50°C		
(1) Состав исходной сырой ТК:				
Бензойная к-та	п-Толуиловая к-та	4-СВА	ТК	Прочие
1,03 мас.%	4,79 мас.%	5,03 мас.%	83,91 мас.%	5,24 мас.%
(2) Продукт кристаллизации (выход: 24,3 мас.%)				
38 млн.д.	852 млн.д.	0,23 мас.%	99,63 мас.%	500 млн.д.

Таблица 5

(a)	Масса ТК:	1700 г		
(b)	Масса растворителя кристаллизации (NMP):	5928 г		
(c)	Температура насыщения:	160°C		
(d)	Температура кристаллизации:	45°C		
(1) Состав исходной сырой ТК:				
Бензойная к-та	п-Толуиловая к-та	4-СВА	ТК	Прочие
1,59 мас. %	5,19 мас. %	7,61 мас. %	79,79 мас. %	5,81 мас. %
(2) Продукт кристаллизации (выход: 31,5 мас. %)				
10 млн.д.	203 млн.д.	446 млн.д.	99,92 мас. %	184 млн.д.

Таблица 6

(a)	Масса ТК:	1965 г		
(b)	Масса растворителя кристаллизации (NMP):	5684 г		
(c)	Температура насыщения:	190°C		
(d)	Температура кристаллизации:	40°C		
(1) Состав сырой исходной ТК:				
Бензойная к-та	п-Толуиловая к-та	4-СВА	ТК	Прочие
1,23 мас. %	5,25 мас. %	6,34 мас. %	83,90 мас. %	3,28 мас. %
(2) Продукт кристаллизации (выход: 48,9 мас. %)				
—	0,14 мас. %	0,61 мас. %	99,15 мас. %	0,1 мас. %

Таблица 7

(a)	Масса ТК:	2333 г		
(b)	Масса растворителя кристаллизации (NMP):	5698 г		
(c)	Температура насыщения:	160°C		
(d)	Температура кристаллизации:	45°C		
(1) Состав сырой исходной ТК:				
Бензойная к-та	п-Толуиловая к-та	4-СВА	ТК	Прочие
198 млн.д	0,15 мас.%	1,23 мас.%	98,50 мас.%	989 млн.д
(2) Продукт кристаллизации (выход: 69,7 мас.%)				
<10 млн.д.	26 млн.д.	38 млн.д.	99,9915 мас.%	11 млн.д.

Таблица 8

Очистка "СТК" с помощью N,N-диметилацетамида
кристаллизацией

1. Используемый N,N-диметилацетамид: 1000,0 г

Используемая сырая СТК: 291,5 г

N,N-диметилацетамид для промывки 800 мл

отфильтрованного осадка:

Выделенная очищенная ТК: 135,6 г (не включая
потери от сбора
твердого вещества и
отбора проб)

Образец	Бензойная кислота	ОТК	4-СВА	СТК	Прочие
Сырая СТК (мас.%)	5,25	6,01	4,59	82,92	1,23
Очищенная ТК (млн.д.)	689	3276	1519	99,45*	13

* мас. процент

2. Способ:

- (a) Смесь нагревают до 120°C в колбе, оснащенной мешалкой и рубашкой, для растворения твердых веществ, и смесь выдерживают при температуре в течение одного часа.
- (b) Затем смесь охлаждают до 45°C в течение одного часа,
- (c) Охлажденную суспензию фильтруют в делительной воронке под вакуумом для отделения маточника от осадка.
- (d) Осадок промывают один раз в делительной воронке растворителем для удаления остаточного маточника от осадка. Промывку проводят при комнатной температуре.
- (e) Влажное твердое вещество вымачивают в течение ночи в деионизированной воде при комнатной температуре и затем три раза промывают деионизированной водой в делительной воронке.
- (f) Твердое вещество сушат в течение ночи при 180°C .

RU 2 2 1 3 7 2 5 C 2

RU 2 2 1 3 7 2 5 C 2

Таблица 8а

Эксперимент А

(a) Масса ТК	254 г		
(b) Масса растворителя кристаллизации	507 г		
(c) Начальная температура («насыщение»)	60°C		
(d) Температура кристаллизации	45°C		
(1) Состав сырой ТК:			
Бензойная к-та	п-Толуиловая к-та	4-СВА	ТК
210 млн.д.	459 млн.д.	0,78%	99,15%
(2) Продукт кристаллизации (выход 89,5%)			
21 млн.д.	21 млн.д.	548 млн.д.	99,94%

Эксперимент В

(a) Масса ТК	256 г			
(b) Масса растворителя кристаллизации	510 г			
(c) Начальная температура («насыщение»)	58°С			
(d) Температура кристаллизации	45°С			
(1) Состав сырой ТК:				
Бензойная к-та	п-Толуиловая к-та	4-СВА	ТК	Прочие
0,27%	5,3%	2,53%	91,56%	0,34%
(2) Продукт кристаллизации (выход 74,5%)				
140 млн.д.	0,18%	0,13%	99,67%	31 млн.д.

Таблица 9

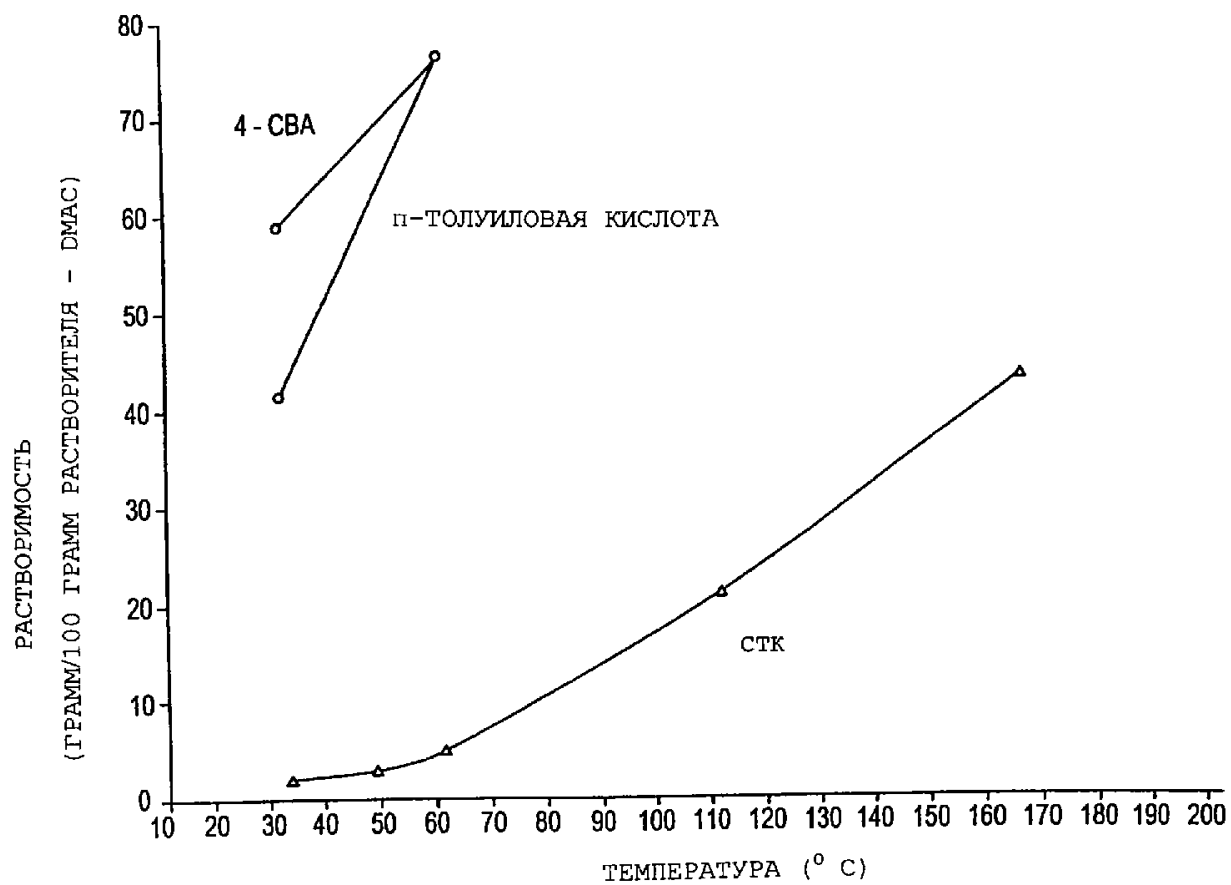
4-СВА в сырой (%)	Первая стадия	Вторая стадия
2-3%	300-5600 млн.д. (охлаждение)	30-50 млн.д. (охлаждение)
0,3	~ 300 млн.д. (охлаждение)	< 29 млн.д. (флэш)
0,8	~ 250 млн.д. (охлаждение)	
	От 200 млн.д. 4-СВА	< 20 млн.д. (флэш)

Таблица 10

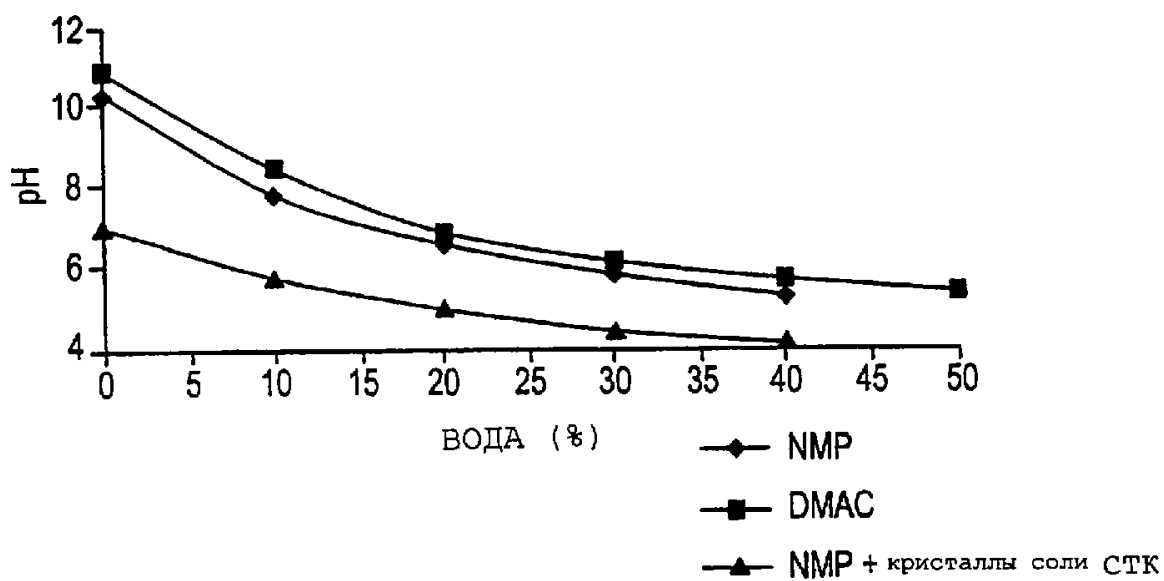
г СТК/100 г воды	% растворения	Остаточный растворитель млн.д.
5,0	80,0	<20
4,4	90,9	<20
6,2	64,5	<25

Таблица 11

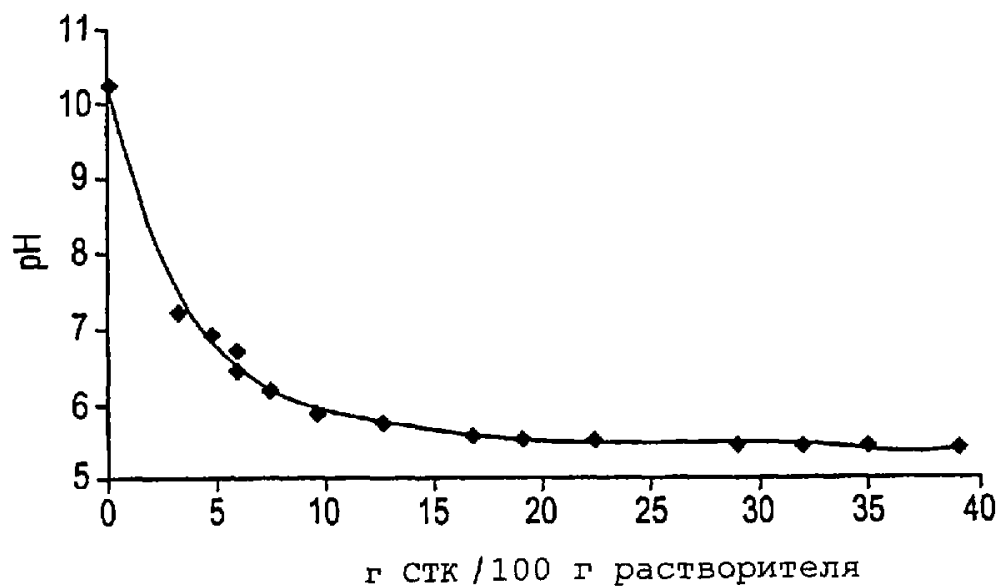
№ ФЛЭШ-ИСПАРЕНИЯ	ПРИМЕР 3b	ПРИМЕР 4a	ПРИМЕР 4b
Первое	154°C 150 мм Hg 755 мл растворителя удалено флэш- испарением	155°C 150 мм Hg 1328 мл растворителя удалено флэш- испарением	145°C 150 мм Hg 1660 мл растворителя удалено флэш- испарением
Второе	135°C 80 мм Hg 696 мл растворителя удалено флэш- испарением	135°C 80 мм Hg 473 мл растворителя удалено флэш- испарением	130°C 80 мм Hg 580 мл растворителя удалено флэш- испарением
Третье	117°C 40 мм Hg 248 мл растворителя удалено флэш- испарением	110°C 40 мм Hg 110 мл растворителя удалено флэш- испарением	115°C 40 мм Hg 340 мл растворителя удалено флэш- испарением
Четвертое	101°C 20 мм Hg 135 мл растворителя удалено флэш- испарением	90°C 20 мм Hg 155 мл растворителя удалено флэш- испарением	95°C 20 мм Hg 430 мл растворителя удалено флэш- испарением



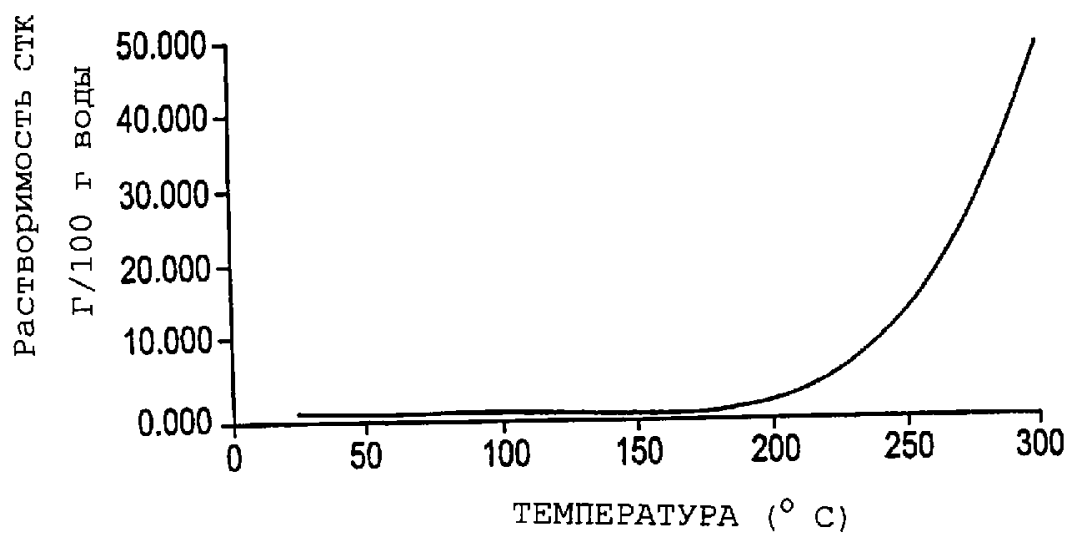
Фиг.2



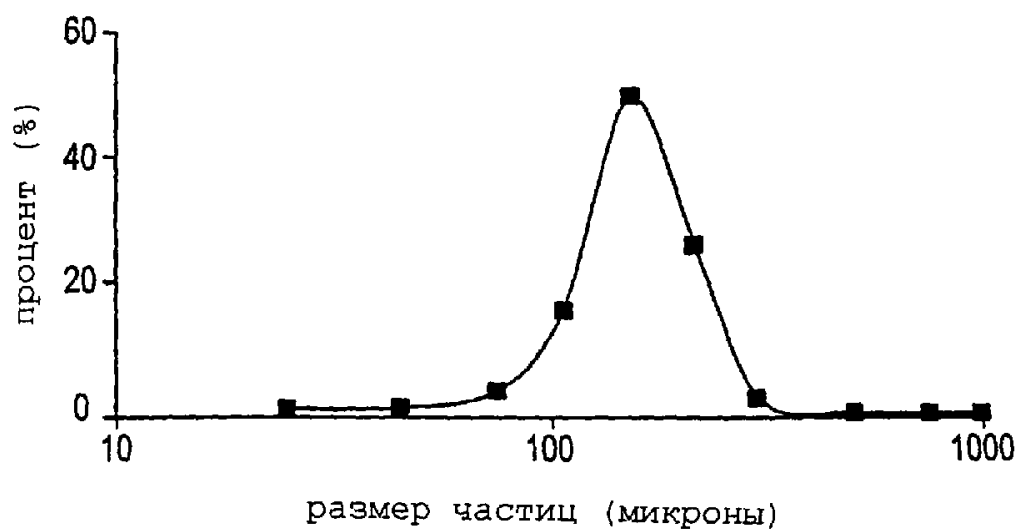
Фиг.3



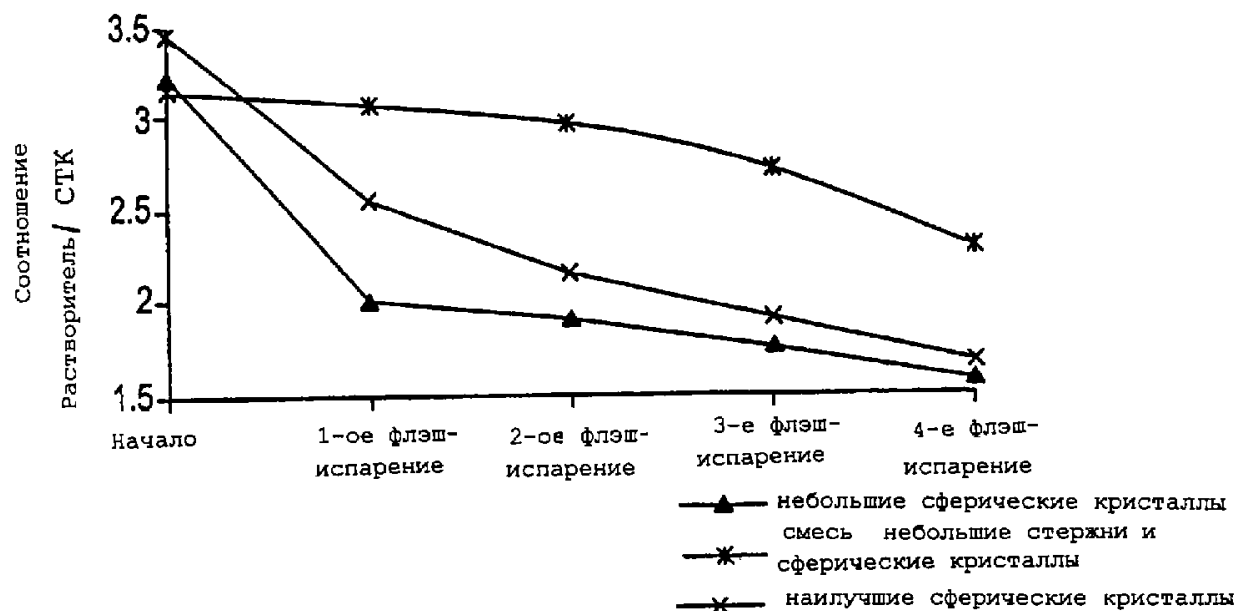
Фиг.4



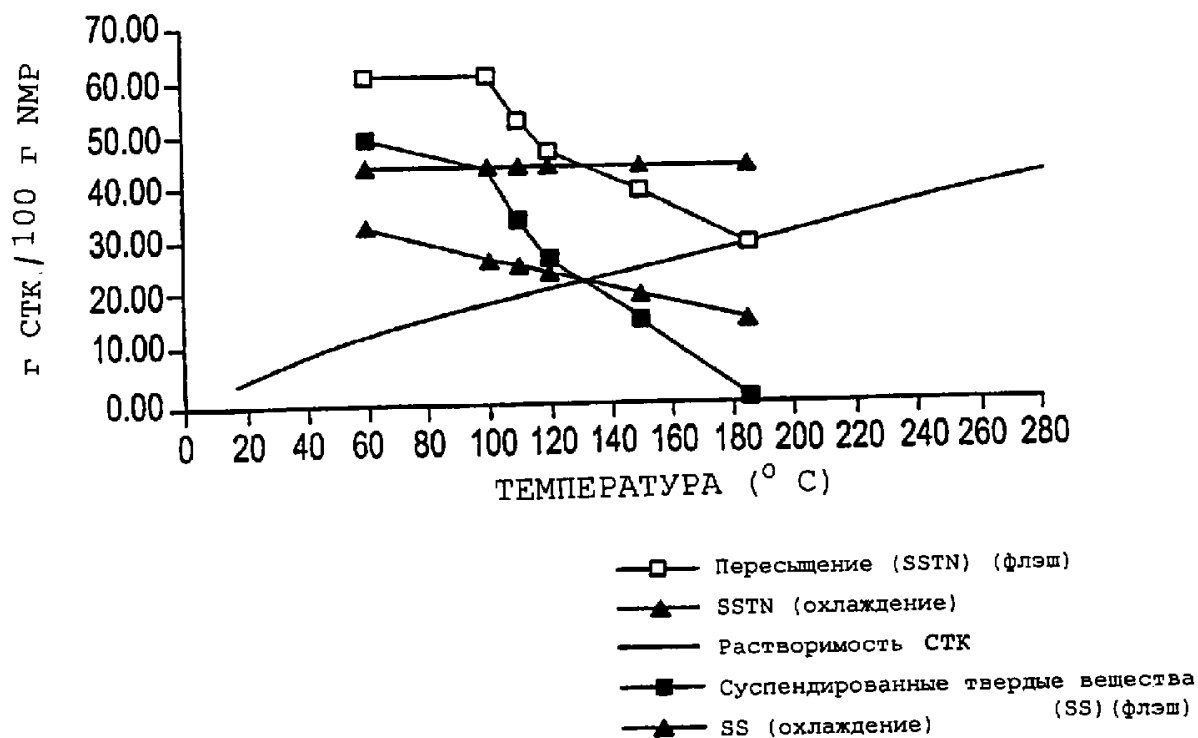
Фиг.5



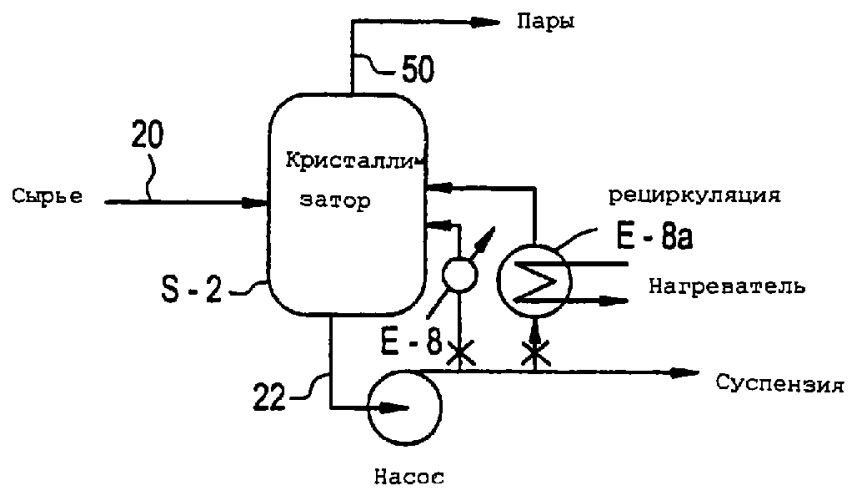
Фиг.6



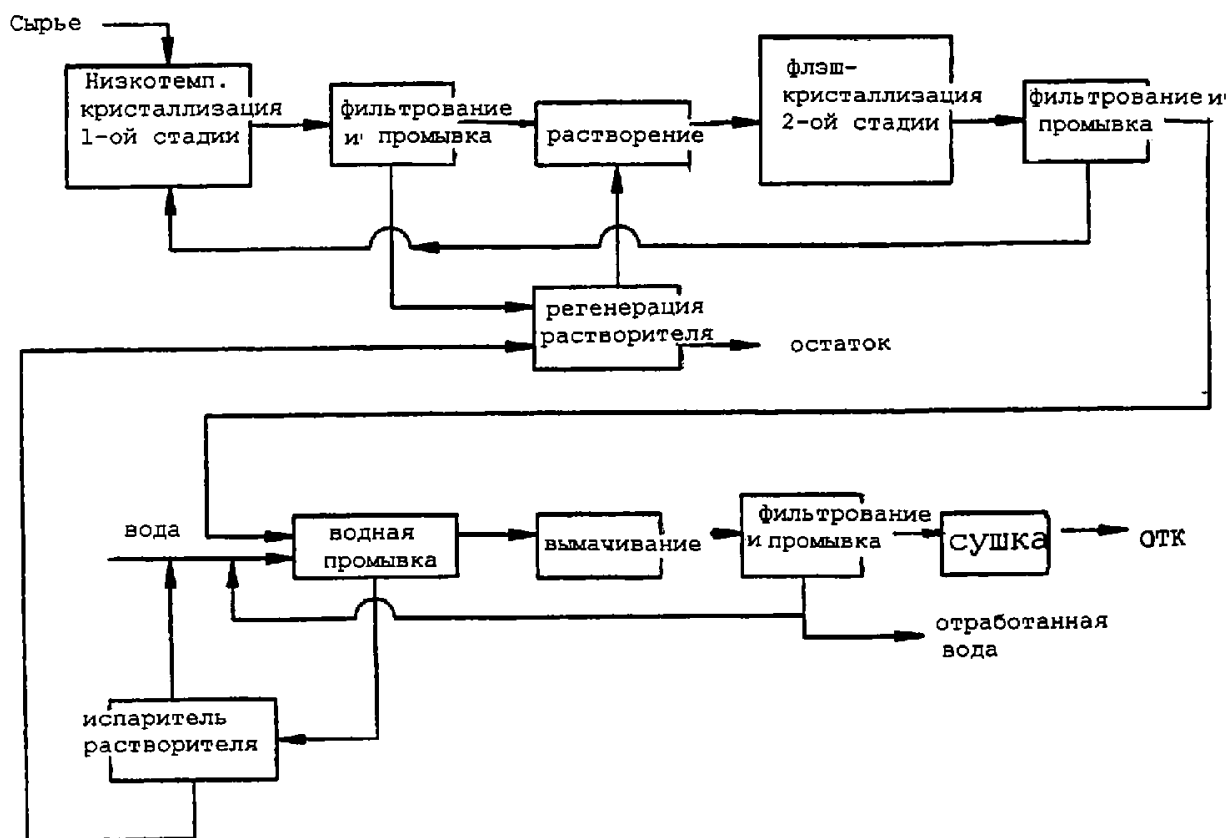
Фиг. 7



Фиг. 8



Фиг.9



Фиг.10