



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0037008
(43) 공개일자 2008년04월29일

(51) Int. Cl.

C07C 51/44 (2006.01) C07C 63/26 (2006.01)
C07C 63/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7002759

(22) 출원일자 2008년02월01일

심사청구일자 **없음**

번역문제출일자 2008년02월01일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/029267

국제출원일자 2006년07월27일

(87) 국제공개번호 WO 2007/021487

국제공개일자 2007년02월22일

(30) 우선권주장

11/201,512 2005년08월11일 미국(US)

11/201,799 2005년08월11일 미국(US)

(71) 출원인

이스트만 케미칼 컴파니

미국 테네시주 37660 킹스포트 노쓰 이스트만 로드 100

(72) 별명자

린 로버트

미국 테네시주 37664 킹스포트 팔로미노 드라이브 4533

깁슨 필립 에드워드

미국 테네시주 37660 킹스포트 찰슬레이 로드 2244

파커 캐니 웨이드

미국 테네시주 37616 애프톤 타인 그레이 로드 599

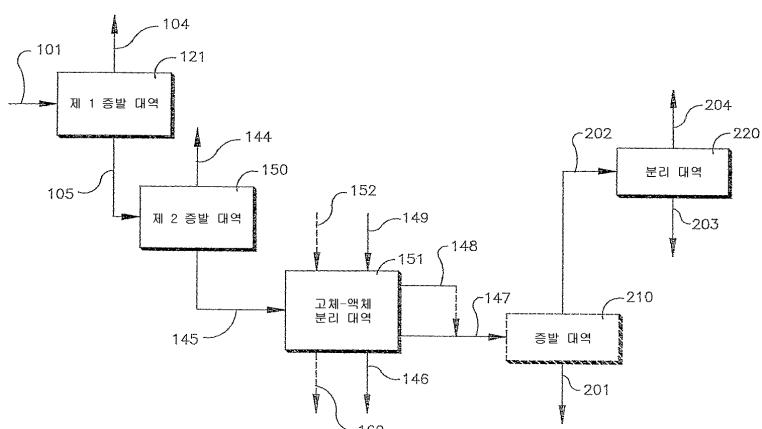
(74) 대리인

김창세

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 산화기 퍼지 스트림으로부터 벤조산을 제거하는 방법**(57) 요약**

본 발명은 카복실산, 전형적으로는 테레프탈산의 합성에서 생성되는 모액으로부터 불순물, 구체적으로는 벤조산을 제거하는 방법에 관한 것이다.

대표도

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 물 및 벤조산을 포함하는 벤조산 함유 스트림을 증발 대역에서 증발시켜, 용매가 풍부한 증기 및 세척 여액 잔류물을 생성시키고;

(b) 상기 용매가 풍부한 증기를 분리 대역에서 증류시켜, 용매가 풍부한 스트림 및 벤조산이 풍부한 스트림을 생성시킴

을 포함하며, 이 때 상기 벤조산이 풍부한 스트림이 15중량% 이상의 벤조산을 포함하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 벤조산이 풍부한 스트림이 30중량%보다 많은 양의 벤조산을 포함하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 벤조산 함유 스트림이 방향족 산화 공정에서 생성되는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 벤조산 함유 스트림이 방향족 화합물의 산화시 생성되는 증기 스트림인 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 증발 대역을 약 1 내지 약 10기압에서 작동시키는 방법.

청구항 6

(a) 물 및 벤조산을 포함하는 벤조산 함유 스트림을 증발 대역에서 증발시켜, 용매가 풍부한 증기 및 세척 여액 잔류물을 생성시키고;

(b) 상기 용매가 풍부한 증기를 분리 대역에서 증류시켜, 용매가 풍부한 스트림 및 벤조산이 풍부한 스트림을 생성시키며;

(c) 용매가 풍부한 스트림중 적어도 일부를 방향족 산화 공정의 산화 반응기로 다시 재순환시킴

을 포함하며, 이 때 상기 벤조산이 풍부한 스트림이 15중량% 이상의 벤조산을 포함하는 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 벤조산이 풍부한 스트림이 30중량%보다 많은 양의 벤조산을 포함하는 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 벤조산 함유 스트림이 방향족 산화 공정에서 생성되는 방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 벤조산 함유 스트림이 방향족 화합물의 산화시 생성되는 증기 스트림인 방법.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 벤조산이 풍부한 스트림의 50중량% 이상을 방향족 산화 공정의 산화 반응기로 재순환시키는 방법.

청구항 11

제 6 항에 있어서,

상기 증발 대역을 약 1 내지 약 10기압에서 작동시키는 방법.

청구항 12

(a) 방향족 산화 공정에서 생성되어 물 및 벤조산을 포함하는 벤조산 함유 스트림을 증발 대역에서 증발시켜, 용매가 풍부한 증기 및 세척 여액 잔류물을 생성시키고;

(b) 상기 용매가 풍부한 증기를 분리 대역에서 증류시켜, 용매가 풍부한 스트림 및 벤조산이 풍부한 스트림을 생성시키며;

(c) 용매가 풍부한 스트림의 50중량% 이상을 방향족 산화 공정의 산화 반응기로 재순환시킴

을 포함하며, 이 때 상기 벤조산이 풍부한 스트림이 약 5 내지 약 35중량%의 벤조산을 포함하는 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 벤조산 함유 스트림이 방향족 화합물의 산화시 생성되는 증기 스트림인 방법.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

상기 벤조산이 풍부한 스트림의 75중량% 이상을 방향족 산화 공정의 산화 반응기로 재순환시키는 방법.

청구항 15

제 12 항에 있어서,

상기 증발 대역을 약 1 내지 약 10기압에서 작동시키는 방법.

청구항 16

제 12 항에 있어서,

상기 용매가 풍부한 스트림을 모두 산화 반응기 공정으로 재순환시키는 방법.

명세서

기술분야

<1>

본 발명은 카복실산, 전형적으로는 테레프탈산의 합성에서 생성된 모액으로부터 불순물, 구체적으로는 벤조산을 제거하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 카복실산의 합성에서 생성된 벤조산 함유 스트림으로부터 불순물, 구체적으로는 벤조산을 제거하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2>

예컨대 Co, Mn, Br 같은 촉매 및 용매의 존재하에서 파라자일렌을 산화시킴으로써 테레프탈산을 상업적으로 생성시킨다. 폴리에스터 섬유, 필름 및 수지를 생성시키는데 사용되는 테레프탈산은 추가로 처리하여 파라자일렌의 산화 결과 생성된 불순물을 제거해야 한다.

- <3> 테레프탈산(TPA)은 플라스틱 및 섬유 용도의 폴리에스터 생성의 중간체이다. TPA를 제조하기 위한 상업적 방법은 흔히 아세트산 용매 중에서 일반적으로 브로마이드 촉진제를 사용하는 중금속 촉매에 의한 p-자일렌의 산화에 기초한다. 실제 산화 조건하에서 아세트산중 TPA의 제한된 용해도 때문에, 산화 반응기 내에 TPA 결정의 슬러리가 통상적으로 생성된다. 전형적으로는, TPA 산화기 슬러리를 반응기로부터 회수하고, 통상적인 고체-액체 분리 기법을 이용하여 산화기 모액으로부터 TPA 고체를 분리한다. 공정에 사용된 촉매 및 촉진제의 대부분을 함유하는 산화기 모액을 산화기 반응기로 재순환시킨다. 촉매 및 촉진제를 제외하고, 산화기 모액 스트림은 또한 용해된 TPA 및 다수의 부산물과 불순물도 함유한다. 이들 부산물 및 불순물은 부분적으로는 p-자일렌 공급 스트림에 존재하는 미량 불순물로부터 발생된다. 다른 불순물은 부분 산화된 생성물을 생성시키는 p-자일렌의 불완전 산화로 인해 발생된다. 또 다른 부산물은 p-자일렌을 산화시켜 테레프탈산을 생성시킨 결과로서 이루어지는 경쟁적인 부반응으로부터 야기된다.
- <4> TPA 고체는 고체-액체 분리되는데, 여기에서는 새로운 용매를 사용하여 산화기 모액의 액체 성분중 다량을 대체 한다. 건조시킨 후, TPA 고체는 산화기 모액에 존재하던 불순물로 오염된다(이들 불순물이 TPA 고체 내로 혼입될 수 있기 때문에). 불순물은 또한 TPA 결정 구조 내에서의 폐색(occlusion) 및 새로운 용매 세척에 의한 산화기 모액의 불완전한 제거로 인해 존재하기도 한다.
- <5> 재순환되는 산화기 모액 스트림 내의 불순물중 다수는 추가의 산화에 대해 비교적 불활성이다. 이러한 불순물은 예를 들어 아이소프탈산, 프탈산 및 트라이멜리트산을 포함한다. 추가로 산화될 수 있는 불순물, 예컨대 4-카복시벤즈알데하이드, p-톨루산 및 p-톨루알데하이드도 존재한다. 산화 불활성 불순물은 재순환될 때 산화기 모액 중에 축적되는 경향이 있다. 이들 불활성 불순물의 농도는 평형상태에 도달함으로써 TPA 생성물을 통한 각 불순물의 제거 속도가 생성 속도 및 산화 공정으로의 첨가 속도와 균형을 이를 때까지 산화기 모액 중에서 증가할 것이다. 상업적인 조질 TPA중 불순물의 통상적인 수준 때문에 이들 조질 TPA가 대부분의 중합체 용도에 바로 사용하기 부적합해진다.
- <6> 통상적으로는, 다이메틸 에스터의 전환에 의해, 또는 물에의 용해 후 표준 수소화 촉매 상에서의 수소화에 의해, 조질 TPA를 정제시켜왔다. 더욱 최근에는, 2차 산화 처리를 이용하여 중합체-등급 TPA를 생성시켜왔다. 모액중 불순물의 농도를 최소화함으로써 TPA의 후속 정제를 용이하게 하는 것이 바람직하다. 몇몇 경우에는, 산화기 모액 스트림으로부터 불순물을 제거하기 위한 몇몇 수단을 이용하지 않는 한 정제된 중합체-등급 TPA를 생성시킬 수 없다.
- <7> 화학 가공 산업에서 통상적으로 사용되는 재순환 스트림으로부터 불순물을 제거하기 위한 한 기법은 재순환 스트림으로부터 일부를 빼내거나 "폐지"시키는 것이다. 전형적으로, 폐지 스트림을 간단히 폐기시키거나, 또는 경제적으로 타당하다면 다양하게 처리하여 값어치 있는 성분을 회수하면서 바람직하지 못한 불순물을 제거한다. 이 공정의 한 예는 본원의 언급 내용에 반하지 않는 한도까지 본원에 참고로 인용되어 있는 미국 특허 제 4,939,297 호에 기재되어 있다. 불순물 억제에 요구되는 폐지의 양은 공정에 따라 달라지지만, 전체 산화기 모액 스트림의 10 내지 40중량%의 폐지 양이면 통상적으로 상업적인 중합체 제조를 위한 공급원료로서 적절한 TPA를 생성시키는데 충분하다. TPA의 생성에 있어서, 산화기 폐지 스트림중의 금속 촉매 및 용매 성분의 경제적 가치와 함께, 허용가능한 불순물 농도를 유지하는데 필요한 산화기 모액 스트림 폐지의 백분율 때문에, 산화기 폐지 스트림을 간단히 폐기하는 것은 경제적인 면에서 매력적이지 못하다. 그러므로, 산화기 폐지 스트림에 존재하는 불순물중 다량을 제거하면서 산화기 폐지 스트림에 함유된 값어치 있는 금속 촉매 및 아세트산을 본질적으로 모두 회수하는 방법이 필요하다. p-자일렌 산화 단계로 바로 재순환시킴으로써 재사용하기에 적합한 활성 형태로 금속 촉매를 회수할 수 있다.
- <8> 본 발명의 한 이점은 앞서 기재된 추출에 기초한 폐지 공정에 비해 에너지 및 자본 비용이 절감된다는 것이다.
- <9> 본 발명의 다른 이점은 TPA 공정으로 재순환되는 용매 스트림(들)의 유용성과 관련하여 추출 폐지 공정과 비교되는 효율이다. 액체 추출 공정에서의 주요한 동기는 임의의 방향족 불순물이 테레프탈산을 생성시키기 위한 p-자일렌 산화 공정 내로 도입되면 테레프탈산 분말 품질에 유해한 효과(예컨대, 황색)를 나타낸다는 가정에 기초한다. 따라서, 적절한 테레프탈산 분말 품질을 달성하는데 액체 추출에 의해 제공되는 바와 같은 방향족 불순물의 광범위한 제거가 필요한 것으로 추정되었다.
- <10> 그러나, 본 발명의 한 실시양태에서는, 수성 용매로부터 벤조산을 분리하는 비교적 간단한 공정을 이용한다. 벤조산이 카복실산, 전형적으로는 테레프탈산의 생성에서의 대부분의 확인된 방향족 불순물보다 더욱 휘발성(더 높은 증기압)이기 때문에 벤조산에 대한 이 공정의 효율은 높다. 이들 방향족 불순물은 트라이멜리트산, 아이소프탈산, 스틸벤 및 안트라퀴논을 포함하지만 이들로 한정되지는 않는다. 그러므로, 원래 색상이 있는 다른

공지의 불순물보다 벤조산을 제거하는 것으로 우수한 품질의 카복실산, 전형적으로는 테레프탈산을 생성시키는데 충분하다는 것은 상당히 놀라운 일이다.

발명의 개요

- <11> 본 발명의 제 1 실시양태에서는 방법이 제공된다. 이 방법은 (a) 물 및 벤조산을 포함하는 벤조산 함유 스트림을 증발 대역에서 증발시켜, 용매가 풍부한 증기 및 세척 여액 잔류물을 생성시키고; (b) 증기 용매가 풍부한 증기를 분리 대역에서 증류시켜, 용매가 풍부한 스트림 및 벤조산이 풍부한 스트림을 생성시킴을 포함하며, 이 때 상기 벤조산이 풍부한 스트림은 15중량% 이상의 벤조산을 포함한다.
- <12> 본 발명의 다른 실시양태에서는 방법이 제공된다. 이 방법은 (a) 물 및 벤조산을 포함하는 벤조산 함유 스트림을 증발 대역에서 증발시켜, 용매가 풍부한 증기 및 세척 여액 잔류물을 생성시키고; (b) 증기 용매가 풍부한 증기를 분리 대역에서 증류시켜, 용매가 풍부한 스트림 및 벤조산이 풍부한 스트림을 생성시키며; (c) 용매가 풍부한 스트림중 적어도 일부를 방향족 산화 공정의 산화 반응기로 다시 재순환시킴을 포함하며, 이 때 상기 벤조산이 풍부한 스트림은 15중량% 이상의 벤조산을 포함한다.
- <13> 본 발명의 또 다른 실시양태에서는 방법이 제공된다. 이 방법은 (a) 방향족 산화 공정에서 생성되어 물 및 벤조산을 포함하는 벤조산 함유 스트림을 증발 대역에서 증발시켜, 용매가 풍부한 증기 및 세척 여액 잔류물을 생성시키고; (b) 증기 용매가 풍부한 증기를 분리 대역에서 증류시켜, 용매가 풍부한 스트림 및 벤조산이 풍부한 스트림을 생성시키며; (c) 용매가 풍부한 스트림의 50중량% 이상을 방향족 산화 공정의 산화 반응기로 재순환시킴을 포함하며, 이 때 상기 벤조산이 풍부한 스트림은 약 5 내지 약 35중량%의 벤조산을 포함한다.

발명의 상세한 설명

- <20> 본 발명의 한 실시양태에서는, 도 1에 도시된 바와 같이 산화기 퍼지 스트림(101)으로부터 벤조산을 분리하는 방법이 제공된다.
- <21> 단계 (a)는 산화기 퍼지 스트림(101)을 제 1 증발 대역(121)에서 증발시켜, 증기 스트림(104) 및 농축 퍼지 슬러리(105)를 생성시킴을 포함한다.
- <22> 본 발명의 실시양태에서는, 산화기 퍼지 스트림(101)을 산화에 의한 카복실산 합성 공정으로부터 회수한다. 산화기 퍼지 스트림(101)은 본 방법에 대해 공급 스트림으로서의 역할을 한다. 본 발명의 실시양태에서, 산화기 퍼지 스트림(101)은 하나 이상의 카복실산, 하나 이상의 용매, 하나 이상의 금속 촉매 및 불순물을 포함한다. 불순물은 유기 브로마이드, 부식 금속, p-자일렌 산화 부산물 및 p-자일렌중의 불순물로 인해 유래되는 불순물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 불순물을 포함한다. 유기 브로마이드는 산화 반응에서의 촉진제로서 사용할 수 있다. 부식 금속의 예는 금속 촉매의 활성을 억제, 감소 또는 완전히 파괴하는 철 및 크롬 화합물이다. 촉매 및 촉진제를 제외하고, 산화기 퍼지 스트림(101)은 또한 부산물 및 불순물도 함유한다. 이들 부산물 및 불순물은 부분적으로는 p-자일렌 공급 스트림에 존재하는 미량 불순물로부터 야기된다. 다른 불순물은 부분 산화된 생성물을 생성시키는 p-자일렌의 불완전 산화로부터 발생된다. 또 다른 부산물은 p-자일렌을 산화시켜 테레프탈산을 생성시킴에 있어서 경쟁적인 부반응으로부터 생성된다.
- <23> 카복실산은 유기 기체의 조절된 산화를 통해 생성된 임의의 방향족 카복실산을 포함한다. 이러한 방향족 카복실산은 바람직하게 6개 이상의 탄소 원자, 더욱 바람직하게 하나의 탄소 원자를 갖는 방향족 고리의 일부인 탄소 원자에 부착된 하나 이상의 카복실산기를 갖는 화합물을 포함한다. 이러한 방향족 고리의 적합한 예는 벤젠, 바이페닐, 터페닐, 나프탈렌 및 다른 탄소계의 융합된 방향족 고리를 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다. 적합한 카복실산의 예는 테레프탈산, 벤조산, p-톨루산, 아이소프탈산, 트라이멜리트산, 나프탈렌 다이 카복실산, 2,5-다이페닐-테레프탈산 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이들로 국한되지는 않는다.
- <24> 적합한 용매는 바람직하게 2 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 모노카복실산, 또는 벤조산 및 이들의 혼합물, 및 이들 화합물과 물의 혼합물을 포함하지만 이들로 한정되지는 않는다. 바람직하게는, 용매는 약 5:1 내지 약 25:1, 바람직하게는 약 8:1 내지 약 20:1의 비로 물과 혼합된 아세트산이다. 명세서 전체에 걸쳐, 용매로서 아세트산이 언급된다. 그러나, 앞서 개시된 것과 같은 다른 적합한 용매도 사용할 수 있음을 알아야 한다.
- <25> 본 방법의 제 1 단계에서는, 하나 이상의 증발기를 포함하는 제 1 증발 대역(121)에서 통상적인 수단에 의해 산화기 퍼지 스트림(101)을 농축시켜 증기 스트림(104) 및 농축 퍼지 슬러리(105)를 생성시킨다. 본 발명의 실시양태에서는, 대기압 또는 대기압보다 약간 더 높은 조건에서, 일반적으로는 약 1기압 내지 약 10기압에서 증발

기를 작동시킨다. 증기 스트림(104)은 다량의 물 및 용매를 포함하고, 농축 퍼지 슬러리(105)는 산화기 퍼지 스트림(101)으로부터 제거되지 않은 나머지 물 및 용매를 포함한다. 본원에 사용되는 "다량"은 50중량%보다 많은 양을 의미한다. 본 발명의 실시양태에서는, 증발에 의해 산화기 퍼지 스트림(101)에 존재하는 용매 및 물, 전형적으로는 아세트산 및 물의 약 50 내지 약 80중량%를 제거한다.

<26> 단계 (b)는 제 2 증발 대역(150)에서 농축 퍼지 슬러리(105)를 증발시켜 용매가 풍부한 스트림(144) 및 초농축 퍼지 슬러리(145)를 생성시킴을 포함한다.

<27> 본 발명의 실시양태에서, 제 2 증발 대역(150)은 진공 조건에서 작동되는 하나 이상의 증발기를 포함한다. 본 발명의 실시양태에서는 약 20 내지 약 70°C에서 증발을 수행할 수 있으며, 다른 범위는 약 30 내지 약 50°C이다. 본 발명의 실시양태에서는, 스트림(101)으로 표시되는 산화기 퍼지 스트림을, 용매 및 물, 전형적으로는 아세트산 및 물의 약 75 내지 약 99중량%를 산화기 퍼지 스트림(101)으로부터 제거하여 초농축 퍼지 슬러리(145)를 생성시키는 조건까지 농축시키도록, 증발기(121, 150)의 조합을 작동시킨다. 본 발명의 다른 실시양태에서는, 스트림(101)으로 표시되는 산화기 퍼지 스트림을, 용매 및 물, 전형적으로는 아세트산 및 물의 약 85 내지 약 99중량%를 산화기 퍼지 스트림(101)으로부터 제거하여 초농축 퍼지 슬러리(145)를 생성시키는 조건까지 농축시키도록, 증발기(121, 150) 조합의 다른 작동 범위를 작동시킨다.

<28> 본 발명의 다른 실시양태에서는, 도 4에 도시되어 있는 바와 같이 주 증발 대역(125)에서 제 1 증발 대역(121)과 제 2 증발 대역을 합칠 수 있다. 주 증발 대역(125)은 하나 이상의 증발기를 포함한다. 주 증발 대역(125)의 증발기 또는 증발기들을, 합쳐진 용매와 물의 75중량% 이상을 산화기 퍼지 스트림(101)으로부터 제거하기에 충분한 온도 및 압력에서 작동시킨다. 본 발명의 다른 실시양태에서는, 주 증발 대역(125)의 증발기 또는 증발기들을, 합쳐진 용매와 물의 85중량% 이상을 산화기 퍼지 스트림으로부터 제거하기에 충분한 온도 및 압력에서 작동시킨다. 본 발명의 또 다른 실시양태에서는, 모아진 용매와 물의 90중량% 이상을 산화기 퍼지 스트림(101)으로부터 제거하기에 충분한 온도 및 압력에서 주 증발 대역(125)의 증발기 또는 증발기들을 작동시킨다. 본 발명의 또 다른 실시양태에서는, 합쳐진 용매와 물의 95중량% 이상을 산화기 퍼지 스트림으로부터 제거하기에 충분한 온도 및 압력에서 주 증발 대역(125)의 증발기 또는 증발기들을 작동시킨다.

<29> 하기 상세한 설명 및 청구의 범위에 언급된 범위는 전체 범위를 구체적으로 개시하는 것이지 종결점(들)만을 개시하는 것은 아님을 알아야 한다. 예를 들어, 0 내지 10이라는 범위가 개시되면 이는 2, 2.5, 3.17 및 포함되는 다른 모든 수를 구체적으로 개시하는 것이지 단순히 0 및 10만을 개시하는 것은 아님을 알아야 한다.

<30> 본 발명의 실시양태에서, 초농축 퍼지 슬러리(145)의 상태는 펌핑될 수 있기에 충분한 용매만을 갖는 고체-액체 혼합물일 수 있다.

<31> 단계 (c)는 고체-액체 분리 대역(151)에서 초농축 퍼지 슬러리(145)를 여과하여 여과(filter cake)(154) 및 모액(147)을 생성시킴을 포함한다.

<32> 단계 (d)는 고체-액체 분리 대역(151)에서 여과(154)를 세척 공급물(149)로 세척하여 세척된 여과(146) 및 세척 여액(148)을 생성시킴을 포함하며; 임의적으로는 고체-액체 분리 대역(151)에서 세척된 여과(146)를 탈수시켜 탈수된 여과(159)를 생성시킴을 포함하는데, 이 때 고체-액체 분리 대역(151)은 하나 이상의 압력 여과 장치를 포함한다.

<33> 본 발명의 실시양태에서는, 초농축 퍼지 슬러리(145)를 고체-액체 분리 대역(151)에 도입하는데, 이 때 고체-액체 분리 대역은 도 2에 도시되어 있는 바와 같이 여과 대역(153), 세척 대역(155) 및 임의적으로 건조 대역(157)을 포함한다. 여과 대역(153)은 여과(154)를 필터 셀의 면적 전체에 분포시켜 여과(154)를 통한 세척 공급물(149)의 채널링을 방해 또는 방지하도록 물리적으로 위치된 필터 셀(filter cell) 또는 일련의 필터 셀을 포함한다.

<34> 적합하게는, 깊이 0.25인치 이상 내지 약 8인치, 바람직하게는 깊이 0.5인치 이상, 더욱 바람직하게는 깊이 1인치 이상, 더더욱 바람직하게는 깊이 약 2 내지 약 4인치의 여과(154)가 필터 셀의 면적 전체에 걸쳐 분포된다. 세척된 여과(146)를 회수하거나 또는 추가로 처리하고/하거나, 재순환시키고/시키거나 폐기물 처리 설비로 보낼 수 있다.

<35> 적합하거나 바람직한 여과(154)의 높이가 수득되면, 여과(154)는 필터 또는 일련의 필터를 포함하는 여과 대역(153)에서 나가서, 여과(154)가 세척 공급물(149)과 접촉하는 세척 대역(155)에 들어간다. 본 발명의 한 실시양태에서는, 여과(154) 위에 세척 공급물(149)이 적합한 깊이까지, 바람직하게는 0.25인치의 최소 깊이까지 저장 또는 축적되도록 하기에 충분한 압력이 여과(154) 전체에 존재한다. 여과(154) 및 저장된 세척 공급물(14

9)을 가로질러 0.5psi 이상, 바람직하게는 약 5 내지 약 65psi의 압력 구배를 가하여 여괴(154)중의 임의의 용질을 세척 공급물(149)로 대체할 수 있다.

<36> 0.5인치 이상의 여괴(154) 깊이가 세척 비히클을 제공하기에 충분한 밀집도의 여괴(154), 즉 여괴(154)로부터의 용질을 함유하는 세척 여액(148)을 대체 세척에 의해 효율적으로 제거할 수 있는 여괴(154)를 수득하는데 바람직하다. 여괴(154) 깊이가 약 0.25인치 미만이면, 여괴(154) 내에서 세척 공급물(149)의 채널링이 일어나 여괴(154)의 세척이 불균일해질 수 있다.

<37> 여괴(154)의 대체 세척의 효율 상실 때문에, 정제된 테레프탈산의 0.25인치 이상의 최소 여괴(154) 깊이가 바람직하다.

<38> 대체 세척이 확실히 이루어지게 하기 위하여 여괴(154) 표면 위의 최소 액체 높이가 요구된다. 이 높이는 여괴(154) 표면이 세척 공급물(149)로 완전히 덮이도록 하기에 충분해야 한다. 여괴(154) 표면이 세척 공급물(149)로 덮이지 않으면, 여괴(154)중의 용질의 적절한 대체 없이 세척 공급물(149)이 우회할 수 있다. 여괴(154) 표면에서의 불균일성 때문에, 여괴(154) 표면 위로 약 0.25인치의 최소 액체 높이가 바람직하다.

<39> 고압의 세척 공급물(149)을 사용하여 여괴(154)로부터의 용질을 대체시키면 여괴(154)로부터 촉매 금속을 효율적으로 분리시킬 수 있는 것으로 밝혀졌다. 고압의 다른 이점은 실시예에서 보여지는 바와 같이 코발트를 회수하는데 필요한 세척 공급물(149)이 감소된다는 것이다.

<40> 고체-액체 분리 대역(151)에 단계가 첨가되면 여괴(154)에 보유된 금속 촉매의 총량을 감소시키는데 필요한 세척 공급물(149)의 양을 감소시킬 수 있다. 따라서, 긍정적인 대체 세척의 적합한 단계 수를 이용하여 대체 세척에 사용되는 전체 세척 공급물(149)을 최소화함으로써 이후 폐기를 처리 설비에 대한 필요를 감소시키는 것이 편리하다.

<41> 대체 세척 절차의 복수개의 단계가 단일 단계 대체 세척 절차를 대신할 수 있는 것으로 생각되며, 이 때 세척 공급물(149)의 품질은 초농축 슬러리(145)로부터 모액(147) 및 세척 여액(148)으로의 금속 촉매의 80중량% 이상의 회수를 달성하기에 충분하다. 또한, 세척 공급물(149)의 양의 감소가 유익한 것으로 결정되는 경우에는 역류 세척의 복수개의 단계를 이용하는 절차가 유용할 수 있다.

<42> 본 발명의 방법에서는, 요구되는 두께의 여괴(154)가 생성되도록 물리적으로 위치된 일련의 필터 셀중 하나 이상 내로 초농축 폐지 슬러리(145)를 도입한다. 약 0.25 내지 약 4인치의 여괴(154)의 최소 높이가 달성되면, 여괴(154)는 필터 또는 일련의 필터에서 나가서 세척 대역(155)으로 들어가는데, 여기에서는 여괴(154)를 세척 공급물(149)로 세척한다. 이어, 세척 공급물(149)에 압력을 가하여 여괴(154)의 용질(즉, 여괴중의 금속 촉매 같은 임의의 용해된 화합물 및 액체)을 대체할 수 있다. 용질을 세척 공급물로 대체시킨 후, 여괴(154)를 임의의 적합한 수단에 의해 여과 대역(155)으로부터 방출시킬 수 있으며, 사이클을 반복한다. 본 발명의 실시양태에서, 세척 공급물(149) 대 여괴(154) 방출의 비는 여괴중 금속 촉매의 수준을 95중량%보다 많이 감소시키기 위하여 약 1:20 내지 약 20:1의 범위 내에 있다.

<43> 요구되는 세척 사이클을 수행하기 위한 설비는 필터 셀 위에서 세척 공급물(149) 저장이 이루어지도록 하기에 적합한 위치로 유지되는 일련의 필터 셀을 포함할 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에서, 적합한 설비는 필터 셀로부터 세척된 여괴(146)를 방출시키기 위한 수단이 장치된, 복수개의 필터 셀을 갖는 회전 드럼 압력 필터를 포함할 수 있다. 세척된 여괴(146)를 여과 장치로부터 방출시키기 전에 세척된 여괴(146) 내에 금속 촉매의 최소 농도를 발생시키는데 필요한 횟수만큼 여괴(154)를 세척할 수 있다.

<44> 본 발명에 따른 방법의 조건에 적합화될 수 있는 적합한 압력 필터는 독일 손토펜 데-8972 손토펜 소재의 BHS-WERK 제품인 BHS-FEST™ 회전 드럼 압력 필터이지만, 요구되는 작동을 달성할 수 있는 다른 압력 필터도 사용할 수 있다. 고체-액체 분리 대역(151)에 사용될 수 있는 다른 장치의 예는 압력 벨트 필터, 필터 프레스, 원심분리기, 압력 리프(leaf) 필터 및 크로스-플로우(cross-flow) 필터를 포함하지만 이들로 한정되지는 않는다. 압력 필터는 모액(147)의 용질로부터 금속 촉매를 80중량% 이상 회수하는데 충분한 온도 및 압력에서 작동될 수 있다. 바람직하게는, 약 25 내지 약 160°C의 온도 및 1기압 내지 50기압의 압력에서 압력 필터를 작동시킬 수 있다.

<45> BHS-FEST™ 필터의 작동에서, 회전 드럼은 회전하는 드럼의 주변부에 위치한 일련의 필터 셀을 함유한다. 드럼이 회전함에 따라, 필터 셀은 초농축 폐지 슬러리(145)를 수용하게 되고, 여괴(154)가 요구되는 깊이까지 축적된다. 초농축 폐지 슬러리(145)의 여과에 의해 모액(147)을 생성시킨다. 드럼이 회전할 때, 여괴(154)는 세척 대역(155)에 들어가는데, 여기에서는 여괴(154) 위에 세척 공급물(149)이 요구되는 깊이까지 저장된다. 저장된

세척 공급물에 가해지는 압력은 여괴(154)를 통해 물을 밀어넣어 초농축 퍼지 슬러리(145)에 보유된 용질(용해된 금속 촉매 포함)을 대체시키도록 하여 세척된 여괴(146)를 생성시킨다. 드럼이 추가로 회전하면, 세척 사이클을 역류 방식으로 필요한 경우 3회 이상 더 반복할 수 있으며, 그 후 관련 온도가 주위 조건으로 감소됨에 따라 시스템 압력이 풀린다. 임의적으로는, 세척된 여괴(146)를 증기 경유 도관(152)을 갖는 탈수 대역(157)에서 탈수시켜 탈수된 여괴(159) 및 습윤 증기(160)를 생성시킬 수 있다. 생성된 탈수된 여괴(159)를 임의의 통상적인 수단에 의해 드럼으로부터 방출시킬 수 있다.

<46> 도 3은 회전 압력 드럼 필터를 공정 여과 장치로서 사용하는 본 발명의 실시양태를 도시한다. 본 발명의 실시양태에서, 회전 드럼 압력 필터는 여과 대역(153), 세척 대역(155), 임의적으로 탈수 대역(157), 방출 대역(164) 및 천 세척 대역(162)을 포함한다. 도 3에 도시된 천 세척 대역은 회전 압력 드럼 필터가 탈수된 여괴(159)의 방출 후 필터를 세척하는 천 세척 대역(162)을 포함하는 본 발명의 실시양태이다.

<47> 여괴를 세척 공급물(149)로 대체 세척함으로써 세척 여액(148)을 생성시킨다. 세척 공급물(149)을 도입함으로써 고체-액체 분리 대역(151) 내의 여괴(154)로부터 금속 촉매를 추출하여 세척 여액(148)을 생성시킨다. 본 발명의 한 실시양태에서는, 금속 촉매의 80중량% 이상을 세척 여액(148) 및 모액(147)에 회수한다. 본 발명의 한 실시양태에서는 금속 촉매의 90중량% 이상을 세척 여액(148) 및 모액(147)에 회수한다. 세척 공급물(149)은 물 및 임의적으로는 추가의 산화 용매를 포함한다.

<48> 가장 놀랍게는, 세척 공급물(149)로서 약 20 내지 약 70°C, 바람직하게는 약 30 내지 약 50°C의 물을 사용함으로써, 탈수된 여괴(159) 내에 충분한 부식 금속이 보유된다는 것이다(이 때문에 다른 수단에 의해 부식 금속을 제거할 필요가 없어진다). 금속 촉매가 제거된 고체를 나타내는 탈수된 여괴(159)를 시스템으로부터 폐기할 수 있다.

<49> 단계 (e)는 모액(147) 및 임의적으로는 세척 여액(148)을 증발 대역(210)에서 증발시켜, 용매가 풍부한 증기 스트림(202) 및 세척 여액 잔류물(201)을 생성시킴을 임의적으로 포함한다.

<50> 증발 대역(210)은 하나 이상의 증발기를 포함한다. 본 발명의 실시양태에서는, 대기압 또는 대기압보다 약간 높은 조건에서, 통상적으로는 약 1기압 내지 약 10기압에서 증발기를 작동시킨다. 용매가 풍부한 증기(202)는 다량의 물 및 용매를 포함하고, 세척 여액 잔류물(201)은 모액(147)으로부터 제거되지 않은 나머지 물 및 용매, 및 다량의 촉매를 포함한다. 증발은 도관(147) 내에서 합쳐진 스트림으로부터 세척 여액(148)에 존재하는 용매 및 물, 전형적으로는 아세트산 및 물 중 약 90 내지 약 99중량%, 및 모액(147)에 존재하는 벤조산 중 다량을 제거한다. 본원에서 사용되는 "다량"은 50중량%보다 많은 양을 의미한다.

<51> 단계 (f)는 용매가 풍부한 증기 스트림(202)을 중류 대역(220)에서 통상적으로 증류시켜, 벤조산이 풍부한 스트림(203) 및 용매가 풍부한 스트림(204)을 생성시킴을 포함한다.

<52> 분리 대역(220)은 하나 이상의 액체-증기 분리기를 포함한다. 본 발명의 실시양태에서는, 대기압 또는 대기압보다 약간 더 높은 조건에서, 통상적으로는 약 1기압 내지 약 10기압에서 분리기를 작동시킨다. 액체-증기 분리기는 하나 이상의 이론적인 증기-액체 평형 단계를 포함한다. 액체-증기 분리기의 예는 플래시 응축기 및 증류 칼럼을 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다.

<53> 본 발명의 한 실시양태에서, 벤조산이 풍부한 스트림(203)은 5중량%보다 많은 벤조산을 갖는다. 본 발명의 다른 실시양태에서, 벤조산이 풍부한 스트림(203)은 15중량%보다 많은 벤조산을 갖는다. 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 벤조산이 풍부한 스트림(203)은 30중량%보다 많은 벤조산을 갖는다. 본 발명의 다른 실시양태에서, 벤조산이 풍부한 스트림(203)은 50중량%보다 많은 벤조산을 갖는다. 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 벤조산이 풍부한 스트림(203)은 약 5 내지 75중량%의 벤조산을 포함한다. 본 발명의 다른 실시양태에서, 벤조산이 풍부한 스트림(203)은 약 5 내지 50중량%의 벤조산을 포함한다. 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 벤조산이 풍부한 스트림(203)은 약 5 내지 35중량%의 벤조산을 포함한다. 본 발명의 다른 실시양태에서, 벤조산이 풍부한 스트림(203)은 약 15 내지 30중량%의 벤조산을 포함한다.

<54> 단계 (g)는 용매가 풍부한 스트림(204)의 적어도 일부를 방향족 산화 공정의 산화 반응기로 다시 재순환시킴을 임의적으로 포함한다.

<55> 용매가 풍부한 스트림의 적어도 일부를 산화 공정의 산화 반응기로 다시 재순환시킬 수 있다. "적어도 일부"는 용매가 풍부한 스트림(204)의 5중량% 이상, 15중량% 이상, 30중량% 이상, 50중량% 이상, 75중량% 이상 또는 모두를 산화 반응기로 다시 재순환시킴을 의미한다.

- <56> 방향족 산화 공정의 예는 본원에서 언급되는 내용에 반하지 않는 한도까지 본원에 참고로 인용된 미국 특허원 제 10/156,312 호에 개시되어 있다.
- <57> 공정의 다양한 스트림의 조성이 공정 조건에 따라 달라지기는 하지만, 공정의 컴퓨터 시뮬레이션 모델(ASPEN 버전 12.1)을 이용한 스트림의 전형적인 조성이 표 1a 및 1b에 기재된다. 표 1a 및 1b에서, 성분은 왼쪽 칸에 기재되고, 도 1의 각 스트림중 이들 성분의 양은 도 1의 스트림의 번호에 상응하는 숫자 칸에 기재된다.
- <58> 본 발명의 다른 실시양태에서는, 도 5에 도시된 바와 같은 공정이 제공된다.
- <59> 단계 (a)는 벤조산을 함유하는 스트림(347)을 증발 대역(310)에서 증발시켜, 용매가 풍부한 증기(302) 및 세척 여액 잔류물(301)을 생성시킴을 임의적으로 포함한다.
- <60> 증발 대역(310)은 하나 이상의 증발기를 포함한다. 벤조산을 함유하는 스트림(347)은 물 및 벤조산을 포함한다. 본 발명의 실시양태에서는, 대기압 또는 대기압보다 약간 더 높은 조건에서, 통상적으로는 약 1기압 내지 약 10기압에서 증발기를 작동시킨다. 용매가 풍부한 증기(302)는 다량의 물 및 용매를 포함하고, 세척 여액 잔류물(301)은 벤조산 함유 스트림(347)으로부터 제거되지 않은 나머지 물 및 용매를 포함한다. 본 발명의 다른 실시양태에서, 증발은 벤조산 함유 스트림(347)으로부터 용매 및 물, 전형적으로는 아세트산 및 물의 약 90 내지 약 99중량%를 제거한다.
- <61> 벤조산 함유 스트림은 방향족 산화 공정에서 생성되는 임의의 스트림일 수 있다. 방향족 산화 공정의 예는 본원에서 진술되는 내용에 반하지 않는 한도까지 본원에 참고로 인용된 미국 특허원 제 10/156,312 호에 개시되어 있다.
- <62> 예를 들어, 산화 반응 동안, 다이알킬 방향족 화합물의 산화에 의해 발생되는 발열 반응열 및 물을 액체 반응 매질중 일부의 기화를 통해 반응기로부터 제거한다. 반응기 방출 기체로 알려진 이들 증기는 5 내지 30중량%의 물을 갖는 수성 용매 및 촉매 잔류물을 비롯하여 미량의 분해 생성물을 함유하는 산소-고갈된 공정 기체를 포함한다. 반응기 방출 기체를 벤조산 함유 스트림으로서 사용할 수 있다.
- <63> 본 발명의 실시양태에서는, 증발 대역(310)을 대기압 또는 대기압보다 약간 더 높은 조건에서, 통상적으로는 약 1기압 내지 약 10기압에서 작동시킨다. 용매가 풍부한 증기 스트림(302)은 벤조산을 포함하고, 세척 여액 잔류물(301)은 임의의 잔류 촉매 금속을 비롯한 고체-액체 분리 대역에서 포획되지 않은 고체를 포함한다.
- <64> 단계 (b)는 용매가 풍부한 증기 스트림(302)을 분리 대역(320)에서 통상적으로 증류시켜 벤조산이 풍부한 스트림(303) 및 용매가 풍부한 스트림(304)을 생성시킴을 포함한다.
- <65> 분리 대역(320)은 하나 이상의 액체-증기 분리기를 포함한다. 본 발명의 실시양태에서는, 액체 증기 분리기를 대기압 또는 대기압보다 약간 더 높은 조건에서, 통상적으로는 약 1기압 내지 약 10기압에서 작동시킨다. 액체-증기 분리기는 하나 이상의 이론적인 증기-액체 평형 단계를 포함한다. 액체-증기 분리기의 예는 플래시 응축기 및 증류 칼럼을 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다.
- <66> 본 발명의 한 실시양태에서, 벤조산이 풍부한 스트림(303)은 5중량%보다 많은 벤조산을 갖는다. 본 발명의 다른 실시양태에서, 벤조산 스트림은 15중량%보다 많은 벤조산을 갖는다.
- <67> 본 발명의 다른 실시양태에서, 벤조산이 풍부한 스트림(303)은 30중량%보다 많은 벤조산을 갖는다. 본 발명의 다른 실시양태에서, 벤조산이 풍부한 스트림(303)은 50중량%보다 많은 벤조산을 갖는다. 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 벤조산이 풍부한 스트림(303)은 약 5 내지 75중량%의 벤조산을 포함한다. 본 발명의 다른 실시양태에서, 벤조산이 풍부한 스트림(303)은 약 5 내지 50중량%의 벤조산을 포함한다. 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 벤조산이 풍부한 스트림(303)은 약 5 내지 35중량%의 벤조산을 포함한다. 본 발명의 다른 실시양태에서, 벤조산이 풍부한 스트림(303)은 약 15 내지 30중량%의 벤조산을 포함한다.
- <68> 단계 (c)는 용매가 풍부한 스트림(304)의 적어도 일부를 방향족 산화 공정의 산화 반응기로 다시 재순환시킴을 임의적으로 포함한다.
- <69> 용매가 풍부한 스트림의 적어도 일부를 산화 공정의 산화 반응기로 재순환시킬 수 있다. 적어도 일부는 용매가 풍부한 스트림(304)의 5중량% 이상, 15중량% 이상, 30중량% 이상, 50중량% 이상, 75중량% 이상 또는 전부를 산화 반응기로 재순환시킴을 의미할 수 있다.

표 1a

<70> 공정의 ASPEN 시뮬레이션

	101 질량%	104 질량%	105 질량%	144 질량%	145 질량%	146 질량%	147 질량%
물	7.7	8.9	4.3	6.0	2.7	20.0	3.5
아세트산	88.4	91.1	80.2	94.0	66.7	0.0	86.6
테레프탈산	2.9	0.0	11.4	0.0	22.7	74.0	2.3
다른 유기 화합물	0.6	0.1	2.0	0.0	4.0	5.9	3.1
벤조산	0.3	0.0	1.1	0.0	2.1	0.0	2.8
금속 및 브롬 치체	0.2	0.0	0.9	0.0	1.8	0.1	1.7
총 유동, kg/시간	10000	7500	2500	1241	1259	351	894
온도, °C	121.2	123.5	123.5	49.4	49.4	83.0	49.4

표 1b

<71>

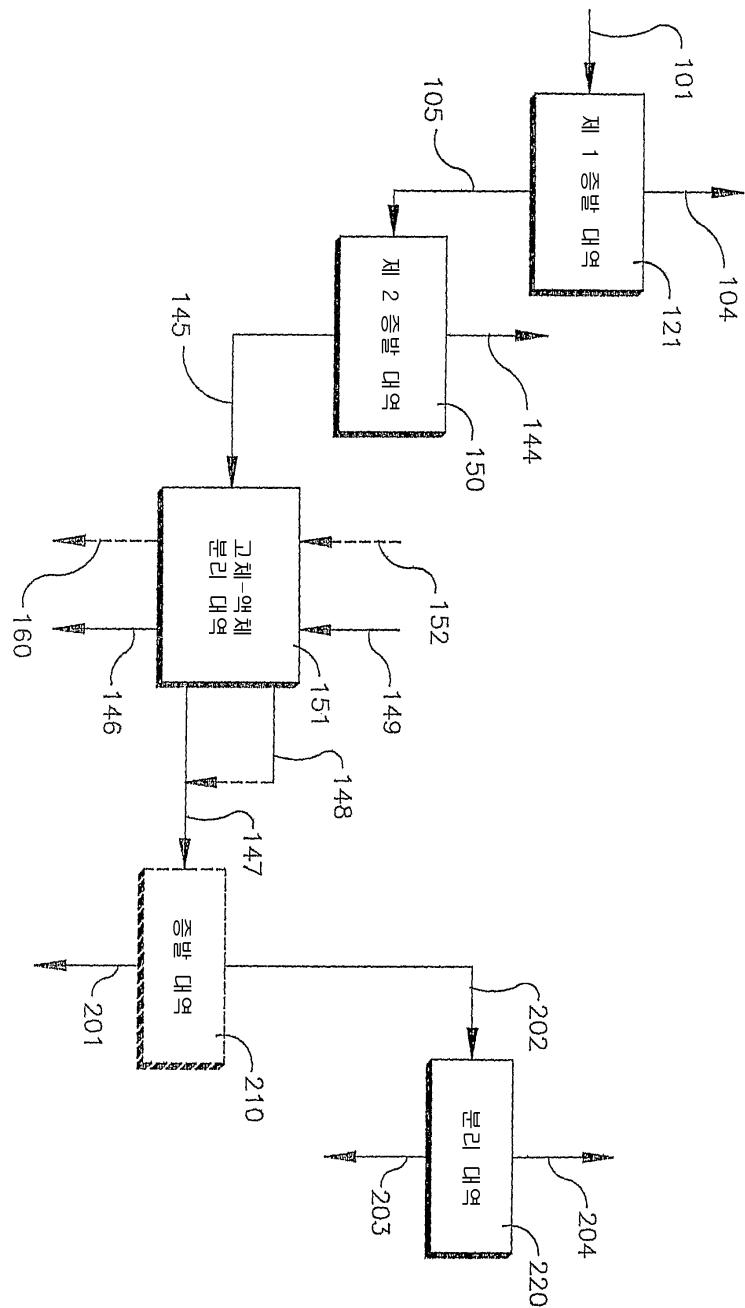
	148 질량%	149 질량%	201 질량%	202 질량%	203 질량%	204 질량%
물	89.8	100.0	0.0	3.7	1.2	3.9
아세트산	8.1	0.0	1.7	91.7	47.0	94.4
테레프탈산	0.7	0.0	40.2	0.0	0.0	0.0
다른 유기 화합물	0.3	0.0	27.1	1.6	20.3	0.5
벤조산	0.3	0.0	0.7	2.9	31.5	1.2
금속 및 브롬 치체	0.9	0.0	30.2	0.0	0.1	0.0
총 유동, kg/시간	801	787	51	843	48	795
온도, °C	60.0	70.9	272.1	272.1	159.5	159.5

도면의 간단한 설명

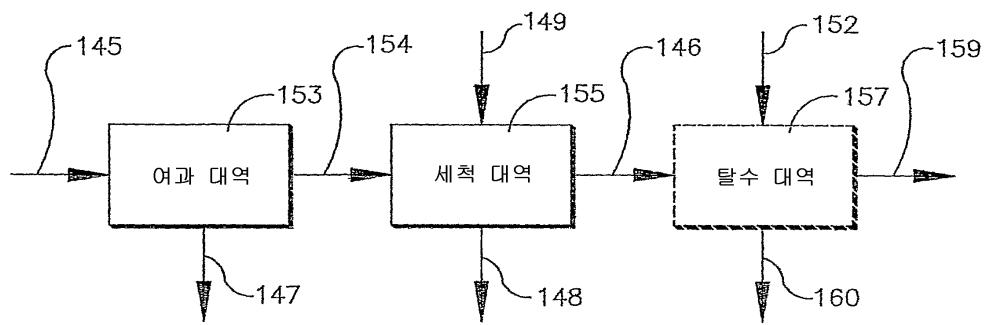
- <15> 도 1은 산화기 퍼지 스트림(101)으로부터 벤조산을 회수하는 방법을 보여주는 본 발명의 상이한 실시양태를 도시한다.
- <16> 도 2는 고체-액체 분리 대역(151)이 여과 대역(163), 세척 대역(155) 및 임의적으로 탈수 대역(157)을 포함하는, 고체-액체 분리 대역(151)에서 이루어지는 공정의 실시양태를 도시한다.
- <17> 도 3은 회전 압력 드럼 필터를 고체-액체 분리 대역에 사용하는 본 발명의 실시양태를 도시한다.
- <18> 도 4는 산화기 퍼지 스트림(101)으로부터 벤조산을 회수하는 방법을 보여주는 본 발명의 실시양태를 도시하며, 이 방법에서는 주 증발 대역(125)을 이용한다.
- <19> 도 5는 벤조산 함유 스트림(347)으로부터 벤조산을 회수하는 방법이 제공되는 본 발명의 실시양태를 도시한다.

도면

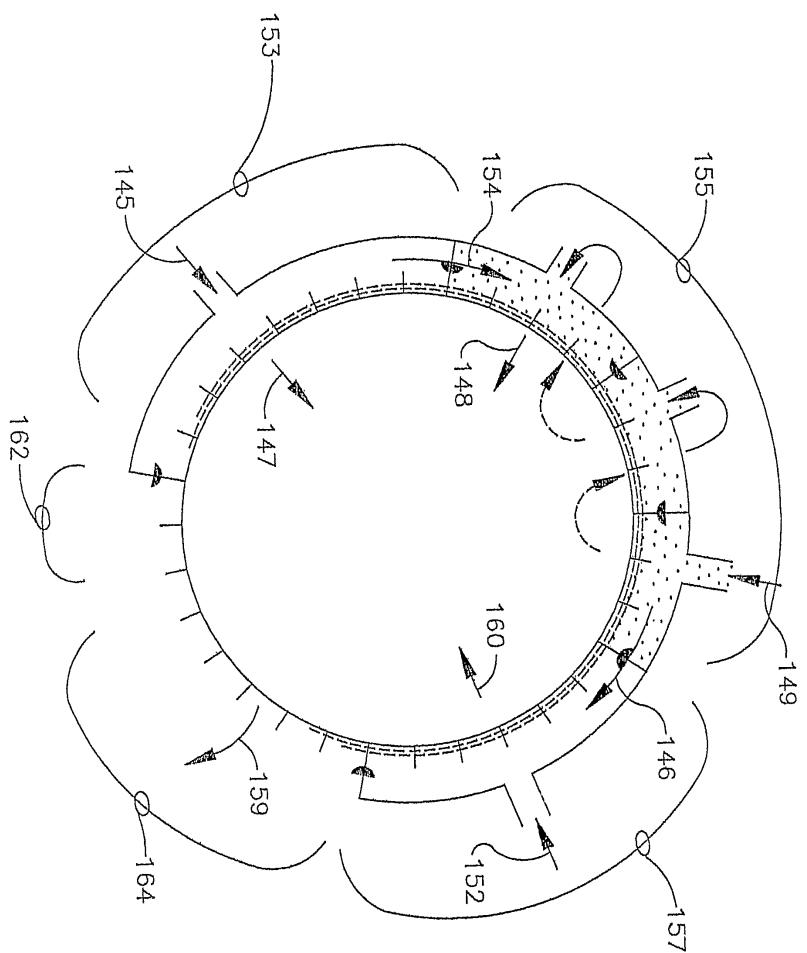
도면1



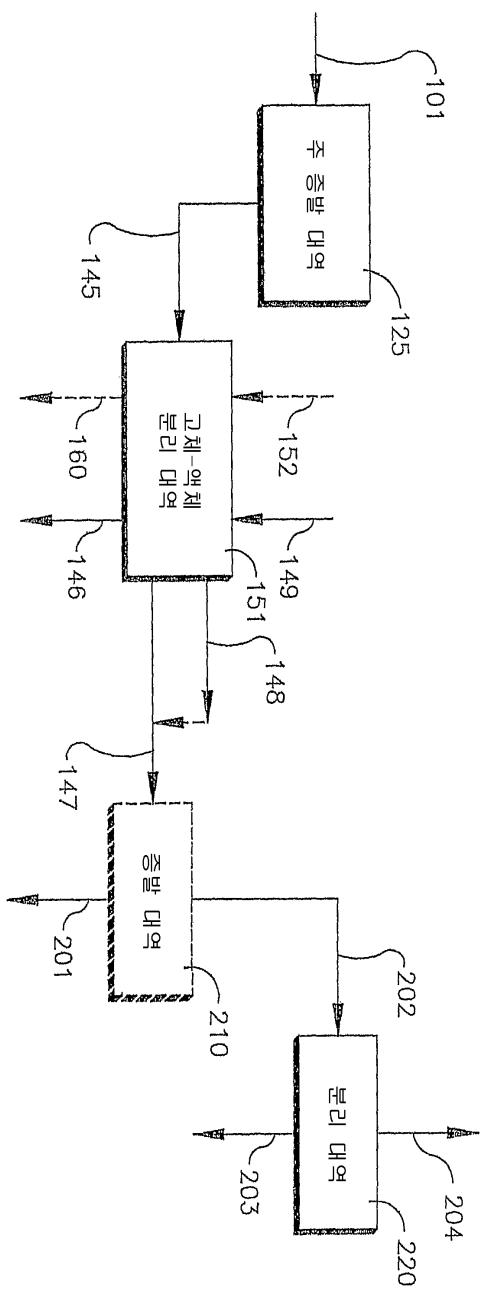
도면2



도면3



도면4



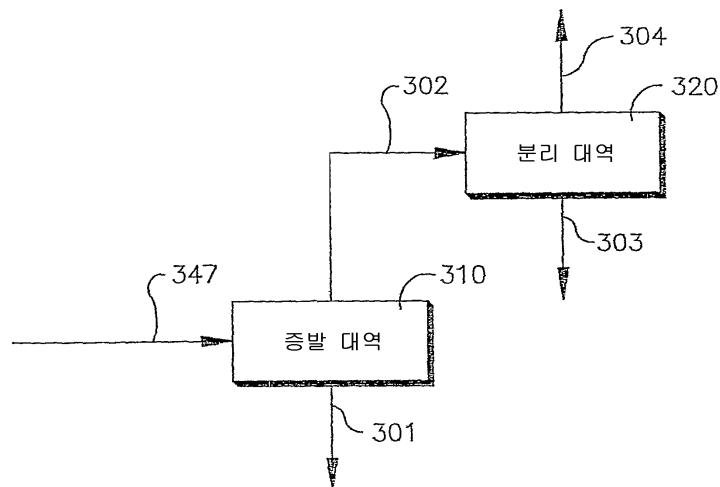
도면5**도면6**

표 1a
공정의 ASPEN 시뮬레이션

	101 질량%	104 질량%	105 질량%	144 질량%	145 질량%	146 질량%	147 질량%
물	7.7	8.9	4.3	6.0	2.7	20.0	3.5
아세트산	88.4	91.1	80.2	94.0	66.7	0.0	86.6
테레프탈산	2.9	0.0	11.4	0.0	22.7	74.0	2.3
다른 유기 화합물	0.6	0.1	2.0	0.0	4.0	5.9	3.1
벤조산	0.3	0.0	1.1	0.0	2.1	0.0	2.8
금속 및 브롬 콍체	0.2	0.0	0.9	0.0	1.8	0.1	1.7
총 유동, kg/시간	10000	7500	2500	1241	1259	351	894
온도, °C	121.2	123.5	123.5	49.4	49.4	83.0	49.4

도면7

표 1b

	148 질량%	149 질량%	201 질량%	202 질량%	203 질량%	204 질량%
물	89.8	100.0	0.0	3.7	1.2	3.9
아세트산	8.1	0.0	1.7	91.7	47.0	94.4
테레프탈산	0.7	0.0	40.2	0.0	0.0	0.0
다른 유기 화합물	0.3	0.0	27.1	1.6	20.3	0.5
벤조산	0.3	0.0	0.7	2.9	31.5	1.2
금속 및 브롬 콍체	0.9	0.0	30.2	0.0	0.1	0.0
총 유동, kg/시간	801	787	51	843	48	795
온도, °C	60.0	70.9	272.1	272.1	159.5	159.5