



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년05월08일
(11) 등록번호 10-0896382
(24) 등록일자 2009년04월28일

(51) Int. Cl.

C07C 51/16 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7001576

(22) 출원일자 2003년02월03일

심사청구일자 2007년06월04일

번역문제출일자 2003년02월03일

(65) 공개번호 10-2003-0020966

(43) 공개일자 2003년03월10일

(86) 국제출원번호 PCT/US2002/017498

국제출원일자 2002년06월04일

(87) 국제공개번호 WO 2002/98836

국제공개일자 2002년12월12일

(30) 우선권주장

60/295,619 2001년06월04일 미국(US)

10/161,571 2002년05월31일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US3931305 A

US3064044 A

GB1152575 A

전체 청구항 수 : 총 8 항

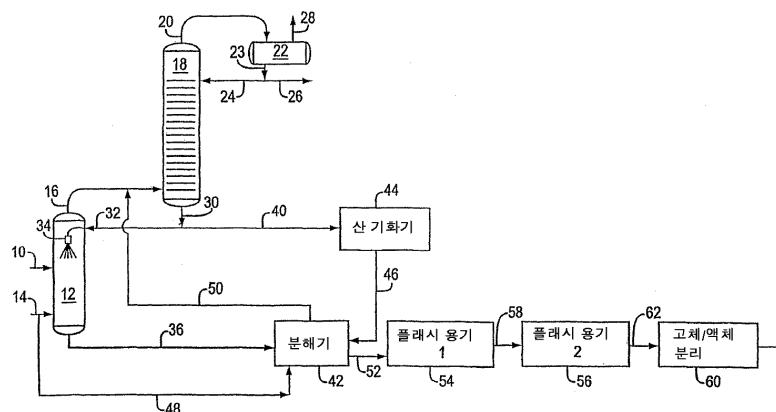
심사관 : 이수형

(54) 정제된 테레프탈산의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 디알킬벤젠 화합물의 촉매적 산화, 2차 산화, 2차 산화 생성물의 수소화, 및 복수의 직렬연결된 결정화기기를 사용한 수소화된 테레프탈산의 결정화 단계를 포함하는 복수의 공정 단계에 의해 테레프탈산을 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표도



(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르기즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리즈, 모잠비크, 에쿠아도르, 필리핀, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도, 인도네시아, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 콜롬비아, 튀니지, 잠비아, 오만

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아, 잠비아

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터키

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우, 적도 기니

특허청구의 범위

청구항 1

하기 (1) 내지 (11) 단계를 포함하는, 테레프탈산의 중량을 기준으로, p-톨루일 산을 150ppmw미만으로 함유하는 결정질 테레프탈산의 제조 및 회수 방법:

- (1) (i) 디알킬 벤젠 화합물, (ii) 산화 촉매 성분이 용해된 수성 아세트산 반응 매질, 및 (iii) 산소-함유 가스를, 디알킬 벤젠 화합물의 액상 발열 산화반응이 일어나는 제 1 가압 산화 대역으로 공급하고, 이때 제 1 가압 산화 반응기 내의 온도 및 압력을 150 내지 180℃ 및 3.5 내지 13 절대바(bara; 평방 인치당 50 내지 189 파운드 - psia)로 유지하는 단계;
- (2) 기화된 수성의 아세트산 반응 매질, 및 이산화탄소, 불활성 성분, 및 증기의 비응축 성분을 기준으로 9부피% 미만의 산소를 포함하는 산소 결핍 가스를 포함하는 증기를 제 1 반응기의 상부로부터 제거하는 단계;
- (3) (i) 고형 및 용해된 테레프탈산과 불완전한 산화 생성물, 및 (ii) 산화 촉매가 용해되어 있는 수성 아세트산 반응 매질을 포함하는 산화기 생성물을 제 1 반응기의 하부로부터 제거하는 단계;
- (4) (i) (3)단계의 산화기 생성물 및 (ii) 산소-함유 가스를, 불완전한 산화 생성물의 액상 발열 산화반응이 일어나는 제 2 가압 산화 대역으로 공급하고, 이때 제 2 가압 산화 반응기 내의 온도 및 압력을 185 내지 230℃ 및 4.5 내지 18.3 bara(65 내지 265psia)로 유지하는 단계;
- (5) 기화된 수성 아세트산 반응 매질 및 이산화탄소, 불활성 성분, 및 증기의 비응축 성분을 기준으로 5 부피% 미만의 산소를 포함하는 산소 결핍 가스를 포함하는 증기를 제 2 반응기의 상부로부터 제거하는 단계;
- (6) 제 2 반응기 하부로부터, (i) 고형 및 용해된 테레프탈산 및 (ii) 산화 촉매가 용해되어 있는 수성 아세트산 반응 매질을 포함하는 제 2 산화기 생성물을 제거하는 단계;
- (7) (6)단계의 (ii)의 수성 아세트산 반응 매질로부터 테레프탈산을 분리하여 4-카르복시벤즈알데히드와 p-톨루일 산을 900ppmw 미만 함유하는 테레프탈산을 수득하는 단계;
- (8) (7)단계에서 수득된 테레프탈산을, 260 내지 320℃의 온도 및 용액이 액상으로 유지되기 충분한 압력에서 물에 용해시켜 존재하는 테레프탈산의 중량을 기준으로, 4-카르복시벤즈알데히드와 p-톨루일 산이 900ppmw 미만으로 용해된 10 내지 35 중량%의 테레프탈산을 함유하는 용액을 형성하고, 수소화 촉매의 존재 하에 상기 용액을 수소와 접촉시켜 수소화된 생성물 용액을 제조하는 단계;
- (9) (8)단계의 용액을, 테레프탈산이 결정화되도록 온도와 압력의 연속적인 감소에 의해 용액이 속도 제어되는 증발 냉각되고, 이때 결정화 대역의 말단에서의 용액의 압력이 대기압 이하인 복수의 직렬 연결된 결정화기를 포함하는 결정화 대역에 공급하는 단계;
- (10) 결정화기로부터 증발된 용매를 응축시키고, 응축된 용매가 수득되는 결정화기 다음의 지점에 있는 결정화 대역으로 응축된 용매를 이송하는 단계; 및
- (11) 대기압 하에서의 고체-액체 분리에 의해, 테레프탈산의 중량을 기준으로 150ppmw 미만의 p-톨루일 산을 함유하는 고형의 결정질 테레프탈산을 회수하는 단계.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 (1) 내지 (7)단계가

- (1) (i) p-크실렌, (ii) 산화 촉매 성분이 용해된 수성 아세트산 반응 매질, 및 (iii) 산소-함유 가스를, 디알킬 벤젠 화합물의 액상 발열 산화반응이 일어나는 제 1 가압 산화 대역으로 공급하고, 이때 제 1 가압 산화기 내의 온도 및 압력을 150 내지 180℃ 및 3.5 내지 13 bara로 유지하는 단계;
- (2) 기화된 수성 아세트산 반응 매질, 및 이산화탄소, 메탄, 불활성 성분, 및 증기의 비응축성 성분을 기준으로 9부피% 미만의 산소를 포함하는 산소 결핍 가스를 포함하는 증기를 제 1 반응기의 상부로부터 제거하는 단계;
- (3) (i) 고형 및 용해된 테레프탈산과 불완전 산화물 및 (ii) 산화 촉매가 용해되어 있는 수성 아세트산 반응

매질을 포함하는 산화기 생성물을 제 1 반응기의 하부로부터 제거하는 단계;

(4) (i) (3)단계의 산화기 생성물 및 (ii) 산소-함유 가스를, 불완전한 산화 생성물의 액상 발열 산화반응이 일어나는 제 2 가압 산화 대역으로 공급하고, 이때 제 2 가압 산화기 내의 온도 및 압력을 185 내지 230℃ 및 4.5 내지 18.3 bara로 유지하는 단계;

(5) 기화된 수성 아세트산 반응 매질, 및 이산화탄소, 불활성 성분, 및 증기의 비응축성 성분을 기준으로 0 내지 1 부피%의 산소를 포함하는 산소 결핍 가스를 포함하는 증기를 제 2 반응기 상부로부터 제거하는 단계;

(6) 제 2 반응기 하부로부터, (i) 고형 및 용해된 테레프탈산 및 (ii) 산화 촉매가 용해되어 있는 수성 아세트산 반응 매질을 포함하는 제 2 산화기 생성물을 제거하는 단계; 및

(7) (6)단계의 (ii)수성 아세트산 반응 매질로부터 테레프탈산을 분리하여 4-카르복시벤즈알데히드와 p-톨루일 산을 900ppmw 미만 함유하는 테레프탈산을 수득하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 (1)단계가 155 내지 165℃의 온도 및 5.2 내지 6.9 bara의 압력에서, 코발트, 망간 및 브롬이 용해된, 산화 촉매 성분을 포함하는 4 내지 5 중량%의 물을 함유한 수성 아세트산 반응 매질의 존재 하에서 실시되고; 상기 (4)단계의 제 2 가압 산화 대역이 205 내지 215℃의 온도와 13.4 내지 17.2 bara의 압력에서 유지되고; 상기 (7)단계의 테레프탈산이 400 내지 900ppmw의 p-카르복시알데히드와 p-톨루일 산을 함유하는 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

코발트 : 망간 : 브롬의 원자비가 5 내지 40 : 1.0 : 4 내지 40인 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 (6)단계의 제 2 산화기 생성물을 플래시 증발 대역으로 공급하고, 여기서 제 2 산화기 생성물의 온도와 압력이 플래시 증발에 의해 감소되는 방법.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

상기 (6)단계의 제 2 산화기 생성물을 (i) 170 내지 190℃의 온도 및 2.4 내지 5.2 bara의 압력에서 작동하는 제 1 플래시 용기, 및 (ii) 60 내지 100℃의 온도와 0.3 내지 0.8 bara의 압력에서 작동되는 제 2 플래시 용기를 포함하는 플래시 증발 대역으로 공급하고, 여기서 제 2 산화기 생성물의 온도와 압력이 플래시 증발에 의해 감소되는 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 (8)단계의 용액이 25 내지 35 중량%의 용해된 테레프탈산을 함유하고; 상기 (8)단계의 수소화 생성물 용액에 존재하는 테레프탈산의 중량을 기준으로 400 내지 900ppmw의 p-톨루일 산이 용해되어 있고; 복수의 직렬 연결된 결정화기가 2 내지 8 개의 결정화기로 구성되는 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

제 1 결정화기의 온도가 260 내지 320℃이고, 최종 결정화기의 온도가 90 내지 110℃이고, 복수의 직렬 연결된 결정화기가 3 내지 6 개의 결정화기로 구성되는 방법.

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 p-크실렌과 같은 디알킬 벤젠 화합물의 산화로 시작하는 단계들의 신규한 조합에 의해, 정제된 테레프탈산을 제조하는 새로운 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 산화단계에 의해 정제된 테레프탈산의 제조에 관한 것으로, 이 산화 방법에서는 순도가 개선된 테레프탈산을 얻기 위한 특정한 조건을 이용한 두 단계의 방법에 의해 디알킬 벤젠 화합물을 먼저 테레프탈산으로 산화한 후, 이 테레프탈산을 수소화에 의해 정제하고, 신규한 결정화 방법에 의해 회수한다.

배경기술

- <2> 테레프탈산과 이소프탈산과 같은 방향족 디카르복실 산은 상업적으로 매우 중요하며, 섬유 형성과 성형 등급용 폴리에스테르와 같이 다양한 폴리에스테르 고분자의 제조에 널리 쓰인다. 테레프탈산(TPA)은 폴리에스테르 필름, 포장 재료 및 병의 제조에 사용되는 선형 폴리에스테르 수지의 제조의 기본적인 구성 요소의 하나이다. 이런 폴리에스테르 수지의 제조에 사용되는 TPA는 특정한 최소 순도 규정에 부합되어야 한다. 테레프탈산의 순도 조건은 상업적으로 입수 가능한 조질 등급의 테레프탈산에 상당량으로 존재하는 4-카복시벤즈알데히드(4-CBA)와 p-톨루일 산의 농도가 현저하지 않음을 주로 말한다. CBA와 톨루일 산은 모두 p-크실렌의 촉매적 산화에 의해 TPA를 제조하는 과정 중에 형성된 부분적인 산화 반응 생성물이다. 또한 정제된 형태란, 정제되지 않은 조질의 물질에 특징적인 노란 빛깔을 부여하는 색소체가 없는 것을 말한다. 이 색소체는 벤질, 플루오레논 및/또는 안트라퀴논의 구조를 가지는 방향족 화합물이다. 4-CBA와 p-톨루일 산은, 폴리 에틸렌 테레프탈레이트(PET)의 제조에서 테레프탈산과 에틸렌 글리콜의 축합 반응 동안에 사슬 종결제(chain terminator)로서 작용하기 때문에 중합반응 공정에 특히 바람직하지 않다.
- <3> 조질의 테레프탈산은 수소화에 의해 정제될 수 있다. 전형적인 수소화 공정에 있어서, 조질의 테레프탈산을 승온 및 승압에서 물에 용해시키고 수소화시켜 4-CBA를 p-톨루일 산으로 전환시킨다. 이 수소화 단계에서 색소체 역시 색깔을 띠지 않는 무색의 화합물로 전환시킨다. 수소화된 액체 용액으로부터 정제된 테레프탈산을 분리해내는 공정을 개발하는데 있어서의 제약은, 최종 생성물에서 허용될 수 있는 4-CBA와 p-톨루일 산의 함량의 수준이다. 예를 들면, 정제된 테레프탈산(PTA)은 전형적으로 중량 기준으로 할 때 p-톨루일 산을 150ppmw(150중량부/백만부) 미만 함유한다. 정제된 테레프탈산을 제조하기 위한 분리 기술로 결정화, 원심분리, 여과, 및 그것들의 조합 등 다양한 고체-액체 분리 방법을 사용한다.
- <4> 보통은 p-크실렌과 같은 디알킬벤젠 화합물의 초기 산화에 의해 얻어진 조질의 테레프탈산은, 존재하는 고형물의 중량 기준으로 총 150 내지 1100ppmw 농도의 4-CBA와 p-톨루일 산을 전형적으로 함유한다. 조질의 테레프탈산은 또한 보다 작은 양, 예를 들어 20-200ppmw 범위의 특징적인 황색 화합물을 함유한다. 이 화합물들은 p-크실렌의 산화반응 동안 커플링 부반응에 의해 만들어진 벤질, 플루오레논, 및/또는 안트라퀴논의 구조를 가진 색깔을 띤 방향족 화합물들이다. 폴리에스테르 섬유를 제조하기 위한 출발 물질로 사용되기 위해서는 출발물질로서 정제된 테레프탈산(PTA)이 필요하기 때문에 조질의 테레프탈산을 정제하는 것이 필요하다.
- <5> 이러한 정제 공정은 전형적으로 산화과정에서 분리된 조질의 테레프탈산 고형물을 물과 조합시켜 슬러리를 만들고, 이에 열을 가하여 조질의 테레프탈산과 불순물을 물에 녹이고 수성 용액을 제조하는 것을 포함한다. 그 후, 상기 용액은 TPA의 정제를 위해 200 내지 375℃와 같은 승온하에서 탄소 지지체 상의 팔라듐과 같은 이중 촉매의 존재 하에 수소와 접촉하는 환원 단계를 거친다. 수소화 단계에서, 조질의 테레프탈산에서 발견되는 다양한 색소체가 무색의 화합물로 전환된다. 4-CBA 불순물은 p-톨루일 산으로 전환된다.
- <6> 이어지는 테레프탈산의 분리 및 유리는 다양한 고체-액체 분리 방법을 이용할 수 있다. 단계적으로 이루어진 평형 결정화 방법도 하나의 분리 방법이다. 이 방법 하에서는 수소화된 스트림이 결정화되는 속도를 조절하기 위해 다수의 결정화 단계에서 역압력 조절에 따라 증발을 조절한다. 테레프탈산은, 165℃ 이하로 수소화된 스트림을 갑작스럽게 냉각시킬 경우, PTA 생성물을 오염시키는 특히 p-톨루일 산과 같은 불순물이 함께 침전(결정화)되는 것을 촉진시킨다.
- <7> 미국 특허 제 3,931,305호에서는, 수소화 후의 스트림이 플래시되는 최저 온도가 테레프탈산 생성물의 불순물의 농도를 결정하는 주요 인자라고 기술하고 있다. 불순물의 농도는 수소화 후의 스트림이 냉각되는 속도에서 큰 작용을 하지 않는다. 따라서, p-톨루일 산이 함께 결정화되는 한계 온도인 160 내지 182℃이상의 온도에서 대부분의 테레프탈산을 결정화할 것을 권장하고 있다. 수소화 후의 스트림의 테레프탈산이 p-톨루일 산을 500내

지 6,000ppmw 포함할 때, PTA 생성물에서 150ppmw 이하의 p-톨루일 산 농도를 수득하기 위해 121 내지 149℃의 온도에서 결정화 후 여과를 수행할 것을 제안하고 있다. 다른 분리 기술에서는 p-톨루일 산의 침전을 완화하기 위해 100 내지 205℃의 온도 범위 내에서 효과적인 여과, 세정, 및 건조방법을 사용한다.

<8> 발명의 개요

<9> 본 발명은 p-크실렌의 산화로 시작하는 정제된 TPA의 제조 공정에 관한 것이다. 본 발명은 테레프탈산의 중량을 기준으로 150ppmw 미만의 p-톨루일 산을 함유하는 결정질 테레프탈산의 제조와 회수 공정에 관한 것으로, 하기 단계를 포함한다:

<10> (1) (i) 디알킬 벤젠 화합물, (ii) 산화 촉매 성분이 용해된 수성 아세트산 반응 매질, 및 (iii) 산소-함유 가스를, 디알킬 벤젠 화합물의 액상 발열 산화반응이 일어나는 제 1 가압 산화 대역으로 공급하고, 이때 제 1 가압 산화 반응기 내의 온도 및 압력을 150 내지 180℃ 및 약 3.5 내지 13 절대바(bar; 평방 인치당 약 50 내지 189 파운드 - psia)로 유지하는 단계;

<11> (2) 기화된 수성의 아세트산 반응 매질, 및 이산화탄소, 불활성 성분, 및 증기의 비응축 성분을 기준으로 9부피 % 미만의 산소를 포함하는 산소 결핍 가스를 포함하는 증기를 제 1 반응기의 상부로부터 제거하는 단계;

<12> (3) (i) 고형 및 용해된 테레프탈산과 불완전한 산화 생성물, 및 (ii) 산화 촉매가 용해되어 있는 수성 아세트산 반응 매질을 포함하는 산화기 생성물을 제 1 반응기의 하부로부터 제거하는 단계;

<13> (4) (i) (3)단계의 산화기 생성물 및 (ii) 산소-함유 가스를, 불완전한 산화 생성물의 액상 발열 산화반응이 일어나는 제 2 가압 산화 대역으로 공급하고, 이때 제 2 가압 산화 반응기 내의 온도 및 압력을 185 내지 230℃ 및 약 4.5 내지 18.3 bara(약 65 내지 265psia)로 유지하는 단계;

<14> (5) 기화된 수성 아세트산 반응 매질 및 이산화탄소, 불활성 성분, 및 증기의 비응축 성분을 기준으로 5 부피% 미만의 산소를 포함하는 산소 결핍 가스를 포함하는 증기를 제 2 반응기의 상부로부터 제거하는 단계;

<15> (6) 제 2 반응기 하부로부터, (i) 고형 및 용해된 테레프탈산 및 (ii) 산화 촉매가 용해되어 있는 수성 아세트산 반응 매질을 포함하는 제 2 산화기 생성물을 제거하는 단계;

<16> (7) (6)단계의 (ii) 수성의 아세트산 반응 매질로부터 테레프탈산을 분리하여, 총 400 내지 900ppmw 농도의 4-카르복시벤즈알데히드와 p-톨루일 산 불순물을 함유하는 테레프탈산을 수득하는 단계;

<17> (8) 260 내지 320℃의 온도 및 용액을 액상으로 유지하기 충분한 압력에서 (7)단계에서 얻은 테레프탈산을 물에 용해하여 용해된 테레프탈산이 10 내지 35 중량% 함유된 용액을 제조하고, 수소화 촉매의 존재 하에 상기 용액과 수소를 접촉시켜 수소화 생성물 용액을 제조하는 단계;

<18> (9) (8)단계의 용액을, 테레프탈산이 결정화되도록 온도와 압력의 연속적인 감소에 의해 용액이 속도 제어되는 증발 냉각되고, 이때 결정화 대역의 말단에서의 용액의 압력이 대기압 이하인 복수의 직렬 연결된 결정화기를 포함하는 결정화 대역에 공급하는 단계;

<19> (10) 결정화기로부터 증발된 용매를 응축시키고, 응축된 용매가 수득되는 결정화기 다음의 지점에 있는 결정화 대역으로 응축된 용매를 이송하는 단계; 및

<20> (11) 대기압 하에서의 고체-액체 분리에 의해, 테레프탈산의 중량을 기준으로 150ppmw 미만의 p-톨루일 산을 함유하는 고형의 결정질 테레프탈산을 회수하는 단계.

<21> 본 발명의 공정은 두 가지 이상의 중요한 장점이 있다. 첫 번째, (1) 내지 (7) 단계에 의해 정의되는 제 1 및 제 2 산화반응에서 4-카르복시벤즈알데히드와 p-톨루일 산의 전체 농도가 900 ppmw 미만인 테레프탈산 생성물이 수득된다. 불순물 농도의 이러한 감소는 수소화 장비의 크기 및/또는 제공되는 용액과의 수소화 대역 내에서의 접촉시간의 감소를 통해 수소화를 좀더 효율적으로 한다. 두 번째, 수소화 반응기에 공급된 4-카르복시벤즈알데히드와 p-톨루일 산의 전체 농도가 900ppmw 미만이기 때문에, 수소화 생성물 용액에 p-톨루일 산이 알려진 정제 공정들에 비하여 적다. 그 결과, 정제된 테레프탈산의 회수를 위한 결정화기들의 수 및/또는 크기는 감소될 수 있고, 결정화는 간단해 질 것이다. 또한 제조 시스템에서 정제되어야 하는 물질, 즉 용해된 불순물이 함유된 물용매의 함량은, p-톨루일 산의 농도가 감소되었기 때문에 감소한다. 본 발명의 신규한 공정의 또 다른 장점은, 용매가 결정화 대역을 구성하는 결정화기 중 적어도 하나로부터 증발되고 응축하여 이어지는 결정화 단계

중 하나로 재순환하는 (10)단계에 의해 제공된다. 이 단계에 의해 제공되는 장점은, 미립자(fines), 즉 TPA를 다루거나 운반하는 데 있어서 문제를 일으킬 수 있는 TPA의 작은 결정체나 조각들이 보다 적은 개선된 결정체 형태의 테레프탈산으로 회수된다는 것이다. 또 다른 장점은 대기압이나 거의 대기압 근처의 압력에서 생성물을 회수한다는 것이다.

발명의 상세한 설명

- <23> 본 발명의 양태는 다양한 형태로 구체화될 수 있으며, 본 발명의 바람직한 양태가 첨부된 도 1과 2 및 하기에 자세히 설명된다. 그러나, 본 발명의 기술내용은 설명되는 특정한 양태에 의해 한정됨이 없이 본 발명의 예시로 간주되어야 한다.
- <24> 첨부된 도 1을 참조하면, 본 발명의 신규한 공정에서 단계(1)은 반응 용기(12)를 포함하는 제 1 산화 대역에서 수행될 수 있다. p-크실렌과 같은 디알킬벤젠 화합물, 수성의 아세트산, 및 적절한 산화 촉매를 포함하는 공급 혼합물을 도관 (10)을 통하여 제 1 산화 반응기 (12)로 공급한다. 아세트산 반응 매질 또는 용매 공급물은 전형적으로 15 중량% 이하의 물을 함유한다. 필요에 따라, 촉매 성분을 함유한 디알킬벤젠 화합물 및/또는 아세트산 용매를 반응기 (12)의 측면에 있는 복수의 지점을 통해 반응기 (12)로 공급할 수 있다. 가압 하에 분자성 산소-함유 가스를 원주형의 반응 용기의 바닥 또는 바닥 근처의 도관 (14)을 통해 연속적으로 반응기 (12)에 공급한다. 산소-함유 가스, 예컨대 산소, 산소가 풍부한 공기, 바람직하게는 공기 등을 일반적으로 원주형의 반응 용기의 바닥이나 바닥 근처에서 공급한다. 반응기 (12)로의 산소-함유 가스의 유동 속도는 도관 (16)을 통해 반응기를 나가는 오프-가스(off-gas)에서 2 내지 9 부피%(보다 바람직하게는 2 내지 5 부피%)의 산소(건조하고 용매가 없는 것을 기준으로 계산함)를 유지하도록 조절된다. 반응기 (12) 내의 반응물은 반응 온도에서 함유된 휘발성 반응 매질을 실질적으로 액체상태로 유지하기에 충분한 증압 상태에서 유지된다. 반응기 (12) 내의 온도와 압력은 150 내지 180℃ 및 약 3.5 내지 13 bara(약 50 내지 189 psia)이며, 바람직하게는 155 내지 165℃ 및 약 5.2 내지 6.9 bara(약 75 내지 100 psia)이다.
- <25> 반응기 (12)는 전형적으로, 산소-함유 가스에 의해 디알킬 방향족 화합물의 액상 발열 산화반응이 산화 촉매의 존재 하에 일어나는, 원주형의 가압된 산화 반응 용기이다. 제 1 산화 대역은 하나의 반응기 또는 병렬 연결된 복수의 반응기를 포함할 수 있다. 따라서, 반응기 (12)에 함유된 반응 매질은 산소-함유 가스, 테레프탈산 생성물로 산화될 디알킬 벤젠 화합물, 촉매, 및 수성의 아세트산 용매를 포함한다. 물과 아세트산의 중량에 기초할 때, 존재하는 물의 양은 보통 15 중량%를 초과하지 않으며, 4 내지 6 중량%가 바람직하다. 전형적으로, 보통의 원통형의 제 1 산화 용기는 3 내지 20의 높이 대 직경 비를 갖는다.
- <26> 산화 공정에서 사용될 수 있는 촉매 시스템은 알킬 방향족 탄화수소의 액상 산화에 통상적으로 사용되는 임의의 촉매 시스템을 포함한다. 적절한 촉매 시스템은 수성의 아세트산에 용해될 수 있는 코발트, 망간 및 브롬 화합물의 혼합물 또는 착화합물을 포함한다. 촉매 원소의 코발트: 망간: 브롬 조합물의 원자비는 5 내지 40 : 1.0 : 4 내지 40의 범위가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 코발트: 망간: 브롬의 원자비가 16 내지 40 : 1.0 : 16 내지 40이다.
- <27> 산화 반응 과정 동안, 디알킬 벤젠 화합물의 산화에 의해 발생하는 반응열은 액체 반응 매질의 일부의 기화에 의해 반응기 (12)에서 제거된다. 본 공정의 (2)단계에 있어서, 기화된 액체 반응 매질(오프-가스)은 소량의 분해 생성물 및 브롬-함유 화합물을 함유하는 산소가 제거된 공정 가스와 함께 반응기 (12)를 통해 위로 이동하여 도관 (16)을 통하여 수층 컬럼 (18)과 같은 응축기 시스템에 도입된다. 컬럼 (18)에 모아진 증기 중의 응축 가능한 성분은 주로 아세트산 용매로 구성되며, 도관 (30, 32) 및 분사헤드 (34)를 통해 반응기 (12)로 이송된다.
- <28> 도 1에서 도시된 바와 같이, 상부의 수성 증기는 도관 (20)을 통하여 물 제거 컬럼 (18)의 상부를 나가, 응축기 (22)로 공급된다. 증류액으로 알려진, 응축기 (22)에 수취된 수성 증기의 응축 가능한 성분의 조성은, 물이 98 중량% 이상이다. 증류액의 일부는 환류로서 도관 (23, 24)을 통하여 컬럼 (18)의 분별 대역으로 이송된다. 증류액의 나머지는 도관 (23, 26)을 통하여 제거된다. 비응축성 성분은 도관 (28)을 통하여 제조 시스템으로부터 제거되거나, 필요에 따라서 추가의 처리를 위해 오염 조절 장치로 이송될 수 있다.
- <29> 부분적으로 물이 제거된 아세트산 용매, 예컨대 4 내지 12 중량%의 물을 함유하는 아세트산을 포함하는 증류된 하부 액체는 도관 (30)을 통하여 물 제거 컬럼 (18)의 하부를 빠져나간다. 부분적으로 물이 제거된 용매의 일부는 도관 (32)을 통하여 반응기 (12)로 직접 재순환된다. 이 양의 범위는 10% 내지 100%이다. 부분적으로 물이 제거된 용매는 하나 이상의 분사 노즐 (34)에 의하여 반응기 (12)에 공급되는데, 상기 분사 노즐은 배출관

(16)의 아래에, 그리고 반응기 (12)내의 가스/액체 내용물의 분리된 상 위에 위치한다. 부분적으로 물이 제거된 용매의 다른 부분은 도관 (40)을 통하여 제거될 수 있다. 응축된 아세트산 일부 또는 모두는 공급 스트림 (10)을 통하여 반응기 (12)로 이송될 수 있다.

<30> 작동에 있어서, 제 1 가압 산화 반응기 (12)에서는 수성 공정 용매에서 잘 용해되지 않으며, 용해된 촉매 성분을 또한 함유한 용매에서 슬러리 형태로 반응기 바닥이나 바닥 근처에 위치한 하부 출구를 통해 제거되는 테레프탈산 생성물을 제조한다. 반응기 (12)에서 일어나는 산화 공정에서는 4-카르복시벤즈알데히드와 p-톨루일 산과 같은 모노-카르복실 산 등이 또한 부산물로 제조된다. 적어도 이 모노-카르복실 산들의 일부는 테레프탈산의 결정에 함유될 수 있는 고형물들이다. 전형적으로, 이러한 모노-카르복실 산에는 4-카르복시벤즈알데히드와 p-톨루일 산이 900ppmw의 농도로 존재한다. 이러한 모노-작용성 화합물들은, 중합체 사슬 종결제로서 작용하고, 테레프탈산과 에틸렌 글리콜로부터 제조된 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)와 같은 저 분자량의 폴리에스테르를 형성하기 때문에 바람직하지 못한 부산물들이다.

<31> 본 발명의 신규한 방법 중 (3)단계와 (4)단계에 있어서, 테레프탈산 생성물 및 모노-카르복실 산 부산물의 슬러리가 촉매도 용해되어 있는 수성의 아세트산 공정 용매 안의 슬러리로서 반응기 (12)의 하부로부터 계속 제거되어, 도 1에 도시되어 있는 도관 (36)을 통해 제 2 가압 산화 대역인 반응기 (42)로 이송된다. 제 2 산화 대역은, 도 1에 도시되어 있는 바와 같이 하나의 교반 반응기일 수 있으며, 또는 두 개 이상의 교반된 반응기가 직렬 또는 병렬로 연결될 수 있다. 전형적으로 수성 아세트산 용매는, 물과 지방족 카르복실 산의 중량에 기초할 때 5 내지 12 중량%의 물을 함유한다. 분자성 산소-함유 가스를 도관 (48)을 통해 제 2 산화 반응기 (42)로 공급하고, 여기서 4-카르복시벤즈알데히드와 p-톨루일 산 부산물들을 바라는 테레프탈산으로 추가로 산화시킨다. 제 1 산화 반응기에 공급된 경우와 같이, 산소-함유 가스는 산소, 산소가 풍부한 공기 또는, 보다 바람직하게는 공기일 것이다. 보통 산소-함유 가스는 제 2 산화 반응기(42)의 액체 내용물의 표면 아래의 제 2 산화 반응기 (42)의 바닥이나 바닥근처로 공급된다.

<32> 반응기 (42)로 공급되는 산소-함유 가스의 유동 속도는 도관 (50)을 통해 반응기를 나가는 오프-가스에서 산소가 0 내지 5(바람직하게는 0 내지 1 부피%)(건조하고, 용매가 없는 것을 기준으로 산출)를 유지하도록 조절될 수 있다. 보통 반응기 (42)로 공급되는 산소-함유 가스의 유동 속도는, 반응기 (12)로 공급되는 산소-함유 가스의 유동 속도의 0.001 내지 3 부피%, 바람직하게는 0.001 내지 2 부피%이다. 제 2 산화 반응기 (42)로 공급되는 소량의 공기가 아세트산 용매의 산화 분해를 제한하지만, 모노-카르복실산 부산물을 테레프탈산으로 전환시키는 것을 촉진한다.

<33> 상술된 제 1 산화 반응기는 보통의 압력과 온도하에서 작동하는 동안 실질적으로 모든 산화 반응이 일어난다. 제 1 산화기 시스템에서 디알킬 벤젠 화합물을 테레프탈산으로 충분히 전환시키는데 주요한 문제점은, 테레프탈산에 포함되거나 함유된 부분적으로 산화된 생성물로 산소를 확산시키는 것과 관련된 질량 이동의 한계이다. 즉, 부분적으로 산화된 모노-카르복실산의 부산물은 테레프탈산의 결정체 내에 존재할 수 있다. 따라서, 디알킬 벤젠 화합물 대부분을 테레프탈산으로 산화하는 것이 비록 보통 조건 하에서라도 비교적 쉽다. 그러나, 충분히 완결된 전환을 달성하기 위해서는 이러한 질량 이동 한계를 극복하는 것이 필요하다. 보통의 압력과 온도 조건 하에서의 제 1 산화 대역에서의 작동으로, 제 2 산화 대역에서 용해될 수 있고 다시 결정화될 수 있는 작거나 미세한 결정들을 형성할 수 있다. 작거나 미세한 결정들이 제 2 산화 대역에서 용해되면, 함께 결정화된 부산물들은 추가로 산화하기 쉬워진다.

<34> 제 2 산화 반응기 (42)의 물질은 반응온도에서 휘발성이 있는 함유된 반응 매질을 실질적으로 액체상태로 유지하기에 충분한 높은 압력으로 유지된다. 반응기 (42)내의 온도와 압력은 185 내지 230℃ 및 약 4.5 내지 18.3 bara(약 65 내지 265 psia), 바람직하게는 205 내지 215℃ 및 약 13.4 내지 17.2 bara(약 195 내지 250psia)이다. 제 2 산화 대역의 작동에 필요한 열은 증기상 용매를 제 2 산화 반응기로 공급하고, 증기상 용매를 응축시킴으로써 제공된다. 보통 증기상 용매는 증기가 제 2 산화 반응기로 이송되어 제 2 산화 반응기 내의 성분들에 충분한 열을 제공할 수 있을 만큼 충분한 압력을 가질 것이다. 예를 들면, 부분적으로 물이 제거된 아세트산은 물 제거 컬럼 (18)으로부터 도관 (30, 40)을 통하여 산 기화기 (44)에 공급될 수 있다. 산 기화기 (44)는 부분적으로 물이 제거된 아세트산을 제 2 산화 반응기 (42)의 바라는 온도를 유지하기에 충분한 온도와 압력으로 유지시킨다. 보통 아세트산 기화기의 설계에는 다우썸(Dowtherm)과 같은 열 전달 유체의 유효성이나, 아세트산을 기화시키는데 사용될 수 있는 고압력의 스트림을 필요로 한다. 아세트산 증기는 도관 (46)을 통하여 산 기화기 (44)로부터 제 2 산화기 (42)로 전달된다.

<35> 분해물과 브롬 함유 화합물을 소량 함유한, 산소가 제거된 공정 가스와 함께, 기화된 액체 반응 매질을 포함한

오프-가스 스트림은 제 2 산화 반응기 (42)의 상부나 꼭대기에서 제거되고, 도관 (50, 16)을 통해서 물 컬럼 (18)과 같은 응축기 시스템으로 공급된다. 오프-가스 스트림의 응축가능한 성분은 주로 아세트산 용매이고, 위에서 설명한 대로 회수될 수 있다.

<36> 테레프탈산 생성물은 제 2 산화 반응기 (42)으로부터 도관 (52)을 통해, 촉매 성분도 함께 용해되어 있는 수성의 아세트산 공정 용매에서 슬러리 형태로 제거된다. 전형적으로, 반응기 (42)에서 제거된 슬러리는 20 내지 40 중량%의 고형물을 포함하고, 존재하는 고형물 중량에 기초할 때, 총 900ppmw 미만의 불완전한 산화물, 주로 4-카르복시벤즈알데히드와 p-톨루일 산을 함유한다. 전형적으로, 4-카르복시벤즈알데히드와 p-톨루일 산 전체의 농도는 400 내지 900ppmw의 범위 내에 있다.

<37> 제 2 산화 반응기로부터의 슬러리 생성물(제 2 산화기 생성물)은, 고체/액체 분리 및, 임의적으로 고체 건조 시스템에 도입되기 전에 냉각될 수 있다. 바람직하게는, 제 2 산화 반응기 (42)에서 얻어진 슬러리 생성물은, 플래시 증발에 의해 제 2 산화기 생성물의 온도와 압력을 감소시키는 플래시 증발 대역으로 공급된다. 플래시 증발 대역은 하나 또는, 바람직하게는, 복수의 플래시 용기를 포함할 수 있는데, 플래시 용기에서 슬러리 생성물은 단계적으로 또는 연속적으로 감압 증발되어 냉각된다. 도 1에서 도시한 바와 같이, 슬러리를 냉각시키기 위해서, 도관 (52)이 제 1 플래시 용기 (54)에 연결된다. 거기서부터 도관 (58)이 제 2 플래시 용기 (56)으로 연결된다. 제 1 플래시 용기 (54) 및 제 2 플래시 용기 (56)가 반응기 (42)로부터 압력을 단계적으로 감소시킨다. 이런 단계적이거나 연속적인 감압은 두 가지 목적이 있다. 첫 번째, 이는 장치 사이에 펌핑(pumping)할 필요를 없애준다. 두 번째, 반응기 (42) 및 제 1 플래시 용기 (54) 사이의 감압에 의한 단열 플래시는 제 1 플래시 용기 (54)가 증발 결정화기로서 작용하게 한다. 테레프탈산 결정의 평균 크기는 제 1 플래시 용기 (54)에서 증가할 것이다. 플래시 용기 (54, 56)에서 발생하는 증기는, 도시되어 있지 않지만, 응축기로 전달될 것이다. 제 1 플래시 용기 (54)는 170 내지 190℃의 온도 및 약 2.4 내지 5.2 bara(약 35 내지 75psia)의 압력에서 작동될 수 있다. 제 1 플래시 용기 (54)에서 나온 슬러리 스트림은 제 2 플래시 용기 (56)로 공급되는데, 제 2 플래시 용기 (56)는 또다른 단열 플래시 탱크로서 60 내지 100℃의 온도 및 0.3 내지 0.8 bara(약 5 내지 12 psia)의 압력에서 작동된다. 비록 도 1에서 도시한 두 플래시 용기가 냉각과 결정화를 위한 것이나, 둘 미만 또는 둘 이상이 사용될 수 있거나, 다른 냉각방법이 사용될 수 있다.

<38> 냉각된 슬러리는 도관 (62)을 통하여 고체/액체 분리 대역 (60)으로 수송되고, 여기서 고체 테레프탈산이 종래의 액체/고체 분리 방법을 사용하여 수성의 아세트산 용매/반응매질로부터 분리된다. 분리 후에, 테레프탈산의 덩어리는, 예를 들면 물 제거 컬럼 (18)로부터 냉각된 아세트산에 의해 세정된다. 젖은 여과 덩어리는 덩어리에 남은 아세트산을 증발시키기 위해 건조될 수 있다. 건조된 생성물은 고체/액체 분리 장치 (60)에서 얻어진다. 이 생성물의 조성은 제 2 반응 대역 (42)에서의 슬러리 생성물에 존재하는 고형물의 조성和本질적으로 동일하다.

<39> 본 발명 공정의 (6)단계에 따른 제 2 산화기 생성물의 정제는, 4-카르복시벤즈알데히드를 p-톨루일 산으로 전환하고, 색소체나 색소체의 전구체를 무색의 화합물로 전환시키기 위해 제 2 산화기 생성물을 수소화시키는 것을 포함한다. 도 2에서 도시한 바와 같이, 물과 제 2 산화기 생성물(CTA)은 CTA 분해 용기 (160)로 공급된다. 전형적으로, 용액은 물용매 내에 10 내지 35중량%의 테레프탈산 고형물을 포함한다. 바람직하게는 물용매 내에 25 내지 35 중량%의 테레프탈릭산 고형물을 포함한다. 테레프탈산 용액은 테레프탈산이 원하는 농도에서 용해되기 충분할 만한 온도, 예를들면 260 내지 320℃ 범위의 온도까지 용매 또는 슬러리를 가열함으로써 얻어진다. 물과 같은 용매를 사용한 260 내지 320℃의 범위의 용액 온도는, 이 용액이 증압, 예를들면 46.9 내지 113 bara(680 내지 1640 psia)범위의 압력에서 유지될 것을 요구한다.

<40> 테레프탈산 용액은 수소화 반응기 (110)로 공급되고, 여기서 수소화 촉매, 예컨대 촉매지지 물질상의 VIII족 희귀 금속의 존재 하에 액체 용액에 수소를 접촉시켜 용액을 액상 수소 처리하여 다른 화합물로 수소화될 약간의 불순물을 산출한다. 예를 들면, 플루오레논과 4-CBA는 각각 플루오레논과 p-톨루일 산으로 전환된다. 4-CBA가 p-톨루일 산으로 실질적으로 완전히 전환되고, 수소화 반응기에 공급된 테레프탈산 용액에서 4-CBA와 p-톨루일 산의 총 농도가 900ppmw 미만, 예컨대 400 내지 900ppmw라고 가정하면, 수소화 반응기 (110)로부터의 생성물 스트림에서 p-톨루일 산 단독의 농도는 존재하는 테레프탈산에 기초할 때, 900ppmw미만이 된다.

<41> 전형적으로, 수소화 생성물 스트림의 온도는 260 내지 320℃의 범위이다. 수소화된 생성물 스트림은 밸브 (130)와 도관 (131)을 통해 복수의 또는 직렬 연결된 결정화 단계를 포함하는 결정화 대역으로 공급되는데, 복수의 또는 직렬연결된 결정화 단계에서는 수소화된 후의 스트림의 온도를 더욱 낮은 온도(전형적으로 75 내지 150℃, 좀더 전형적으로는 90 내지 110℃)로 낮추기 위해 함께 작동한다. 온도의 감소는 테레프탈산이 백색 결

정체의 형태로 용액으로부터 침전하는 것과 동시에 일어난다. 결정화의 마지막 단계에서 결정질 테레프탈산은 원심분리나 회전식의 진공 여과와 같은 통상의 고체-액체 분리 장치를 사용하여 용매로부터 분리된다. 결정화 대역은 2 내지 8개, 바람직하게는 3 내지 6개, 가장 바람직하게는 4 또는 5 개의 결정화기 또는 결정화 단계로 이루어질 수 있다. 이 공정에서 사용되는 결정화기 단계의 수는 최종 생성물의 성질에 영향을 준다. 직렬 연결된 결정화기 단계의 순서에서 온도를 올바르게 다단화하면 p-톨루일 산에 대한 최종 생성물의 순도가 증가될 것이다.

- <42> 복수의 결정화기 단계들은 최초(제 1 결정화기 단계)와 최종 결정화기 단계를 포함한다. 보통 제 1 결정화기 단계내의 온도는 200 내지 260℃의 범위에 있고, 최종 결정화기 단계의 온도는 보통 80 내지 100℃내의 범위에 있다. 결정화기 단계의 작동 온도는 제 1 결정화기 단계부터 최종 결정화기 단계까지 계속 낮아질 수 있다. 최종 결정화기 단계에서는 고형물 기준으로 150ppmw 미만의 p-톨루일 산을 함유한 정제된 테레프탈산 슬러리를 생성한다. 본 발명에 따르면, 테레프탈산은 수소화 공급 스트림을 제 1 결정화기 또는 결정화기 단계 내의 압력의 감소(공급 스트림 압력에 비교해서)에 의한 증발성 냉각(또는 플래싱)을 조절하여 냉각함으로써 제 1 결정화기 단계에서 결정화된다. 결정화기에서 증기의 형태로 제거된 용매는 응축되어, 일부 또는 모든 응축된 용매가 용매 증기가 제거된 결정화기의 하부 스트림 지점의 결정화 대역으로 돌아간다. 추가적인 방향족 디카르복실산은, 제 1 온도보다 낮은 제 2 온도를 갖는 제 2 결정화 단계에서 용매를 증발시키면서 결정화된다. 용매, 즉 선행의 결정화기에서 생성된 용매 증기를 응축시킨 용매 및/또는 새로운 용매가 제 2 결정화기 단계에 첨가될 수 있다.
- <43> 복수의 결정화기 단계의 각각은 결정화기 단계에 들어가고 나가는 물질의 어떤 질량 유동 속도를 갖는다. 제 1 결정화기 단계로 들어가는 물질의 질량 유동 속도는 최종 결정화기 단계를 나오는 물질의 질량 유동 속도의 0.7 내지 1.3배이다. 바람직하게는, 제 1 결정화기 단계로 들어가는 물질의 질량 유동 속도는 실질적으로 최종 결정화기 단계를 나가는 물질의 질량 유동 속도와 같다.
- <44> 본 발명의 공정 중 각각의 결정화기 단계는 다음에 설명하는 주요 요소를 포함하는 복수의 작동 유사성을 가진다:
- <45> 1. 하나 이상의 추진기(impeller)와 같은 교반 수단이 구비된 결정 유닛 또는 용기(결정화기);
- <46> 2. 결정화기로의 공급 라인;
- <47> 3. 결정화 기로부터 나온 생성물 제거 라인;
- <48> 4. 결정화 기에서 일부 또는 모든 용매증기가 응축되는 응축기로 이르게 하는 용매 증류액 또는 증기 제거 라인; 및
- <49> 5. 응축기 내에서 응축된 액체를 공급하기 위한 결정화 대역의 하부스트림 지점 또는 부분으로의 용매 공급 라인.
- <50> 결정화 유닛은 테레프탈산 결정의 슬러리를 함유한 잘 혼합된 용기이다. 전형적으로, 용매는 결정화기의 작동 온도에서 테레프탈산으로 포화된 물이다. 공급 스트림의 온도와 농도를 고려하여 각 결정화 유닛의 작동 온도는 각 단계에서 결정화 될 테레프탈산의 양을 결정한다. 다량의 테레프탈산을 결정화하기 위해서, 물 용매 중의 테레프탈산의 용해도가 감소되어 테레프탈산이 많이 결정화되는 온도까지 온도를 낮추어야 한다. 독립적인 압력의 조절은 결정화 유닛의 작동온도를 결정한다. 압력 조절은 예를 들면 증기 라인 중의 밸브(이것으로 한정되는 것은 아님)를 사용하여 결정화 유닛에서 역압력을 조절함으로써 달성될 수 있다.
- <51> (결정화 유닛으로 공급되는 스트림의 압력에 비하여) 압력이 낮아진 결과, 용매는 증발하고, 증기형태로 결정화 유닛에서 제거되며, 따라서 용액은 농축된다. 테레프탈산 침전물의 일부는 용기에 이미 존재하는 결정상으로 결정화되고, 일부는 별개의 새로운 결정으로 응집한다. 액상에서 고상으로 전환되는 테레프탈산의 양은 결정화기의 작동 온도(압력의 감소에 의해 조절됨)와 그 온도에서의 TPA 평형 포화 농도의 함수이다.
- <52> 일반적으로 제 1 결정화기로 공급은 정력학적 높이압이 가장 높은 용기의 바닥을 향해, 거기에 함유된 슬러리의 표면 아래로 공급된다. 결정화 유닛의 상기 지점에서 증가된 압력과 주위의 액체가 과도한 플래싱을 방지한다. 추진기와 같은 교반 장치가 결정화 유닛에 제공된다. 수소화 반응 생성물 스트림이 충분한 혼합 대역에서 제 1 결정화 유닛에 도입될 때, 작거나 미세한 결정들의 형성을 촉진하는 지역적인 과포화는 최소화될 수 있다.
- <53> 생성물 스트림은 각 결정화기 유닛에서 계속적으로 제거된다. 생성물 스트림은 생성물 스트림의 내용물이 각

결정화 유니트 내에서 평균적인 모든 내용물들을 나타내도록 잘 혼합된 대역에서 바람직하게 제거된다. 생성물 스트림은 더욱 낮은 온도에서 작동하는 후속의 결정화기 단계로 공급되며, 바람직하게는 다음 결정화 유니트의 잘 혼합된 대역으로 공급된다. 각각의 후속 결정화 유니트가 더욱 낮은 온도에서 작동하기 때문에, 용액 안에 남아있는 테레프탈산의 일부가 결정화되는데, 그 양은 제 2 결정화 유니트 (124)의 작동 온도에서의 테레프탈산의 평형 농도에 의해 결정된다.

- <54> 상술한 바와 같이, 용매 증류액이나 증기는 계속적으로 제 1 및 후속의 결정화 단계에서 제거되고, 응축기로 이송되어 증기를 냉각시키고 응축시킨다. 증기의 일부 또는 전부가 이 지점에서 응축된다. 게다가, 실질적으로 증기의 끓는 점 아래로 준(sub)-냉각이 또한 응축기 안에서 이루어질 수 있다. 모든 또는 일부의 응축된 용매는 용매가 증기로서 제거되는 결정화기의 하부스트림 지점에서 결정화대역으로 재순환된다. 바람직하게는, 용매가 증기로서 제거되는 결정화기의 생성물 제거 라인에 응축된 용매를 공급함으로써 응축된 용매는 결정화 대역으로 재순환된다. 결정화 대역으로 돌아가거나 재순환되지 않는 임의의 응축된 용매는 테레프탈산의 정제 시스템 예컨대 수소화 반응기로의 수성 용액 공급을 제조하는 데에 사용될 수 있다. 최종 결정화 유니트는, 슬러리의 보유 용기로서 작용하여 고체-액체 분리 단계 이전의 슬러리를 유지시킨다. 제 2 결정화기 및 후속의 결정화기들은 제 1 결정화기 단계와 비슷한 방식으로 작동한다.
- <55> 결정화기 단계의 상부스트림의 응축된 용매는 바로 인접하는 결정화기 단계의 하부스트림으로 재순환되거나, 바로 인접하는 결정화기 단계 이외의 결정화기 단계로 재순환될 수 있다. 응축된 용매와 새로운 용매 모두는 후속의 결정화기 단계 중 하나에 제공될 수 있다.
- <56> 몇몇 또는 모든 결정화기 단계의 생성물 스트림은 생성물 스트림이 제거되는 결정화기 단계의 작동 온도와 동일하거나, 실질적으로 같은 온도에서, 물과 같은 희석 액체를 이용하여 희석될 수 있다. 생성물 스트림에 희석 액체를 첨가하면 생성물 스트림에 존재하는 테레프탈산과 불순물의 전체 농도를 감소시키는 효과가 있다. 만약 각각의 결정화기로부터 나온 생성물 스트림에 희석 액체를 첨가하지 않는다면, 각 생성물 스트림의 테레프탈산의 전체 농도는 점차 증가하게 된다. 희석 액체가 재순환되지 않는 결정화 공정에서는, 수소화 반응기로부터의 생성물 스트림은 공정으로부터 최종 결정화 단계 후에 예정된 고체 테레프탈산 농도를 산출하도록 희석된다. 다시 말하면, 첨가되고 제거되는 액체의 양을 알고, 결정화되는 테레프탈산의 양을 앎으로써, 고체 TPA의 농도가 결정될 수 있다. 각각의 결정화 단계로부터 나온 생성물 스트림에 희석수를 가함으로써, 최초의 공급 스트림에서 필요로 하는 희석은 훨씬 낮아진다.
- <57> 생성물 스트림에 가해지는 희석 액체는 여러 원료로부터 유래될 수 있다. 첫째, 생성물이 제거된 결정화 단계의 응축물은 응축되거나, 일부 또는 전부가 그 단계의 생성물 스트림으로 재순환될 수 있다. 둘째, 예를 들어 물과 같은 새로운 용매가 증류액의 형태로 제거된 액체의 양과 같거나 적거나 혹은 많은 양으로 공급될 수 있다. 셋째, 만약 하나 이상의 결정화기 단계가 사용되는 경우, 바로 직전의 단계와 다른 단계에서의 응축물이 대상의 결정화기 단계로 재순환될 수 있다. 보통 이런 응축물은 이전의 결정화기 단계의 작동 온도와 같은 온도로 가열된다.
- <58> 각 경우에 있어서, 응축된 용매의 일부 또는 전부가, 결정화기 단계에 제공되는 생성물 공급물로 재순환되거나, 추가의 용매가 결정화기 단계에 제공되며, 또는 이 두 방법의 조합이 사용될 수도 있다. 만약 두 개 이상의 결정화기 단계가 제공된다면, 각 결정화기 단계로 공급되는 용매의 비율은 다양할 것이다. 예를 들면, 일부 결정화기 단계는 선행 단계에서 증발된 양과 같은 양의 용매를 제공받을 것이며, 어떤 결정화기 단계에서는 어떠한 용매도 제공받지 않을 것이다.
- <59> 시스템으로 돌아오는 희석수를 추가하는 지점은, 결정화기 사이의 수송라인의 일부 지점일 수 있다. 일반적으로, 이 라인은 결정화기 단계에서 다음 단계까지의 생성물의 유동 속도를 조절하는 밸브를 가지고 있다. 결정화기 단계에서의 체류 시간은 결정화기 단계의 부피를 결정화기 단계로부터의 생성물 슬러리의 부피 유동 속도로 나눔으로써 결정된다. 수송 라인/공급 라인 첨가물 대체하여, 희석 액체가 직접 결정화 유니트로 가해질 수 있다. 이런 경우에, 희석수는 잘 혼합된 대역에서 바람직하게는 액체의 표면 아래, 가장 바람직하게는 결정화 유니트의 바닥에 가해진다.
- <60> 각 결정화 유니트에서 나온 모든 증류액들이 결정화 유니트에서 나온 생성물 스트림으로 재순환될 때, 결정화기 단계로 들어가는 테레프탈산의 농도는 TPA가 액상이나 고체상이나에 상관없이 서로 동일하다. 따라서, 소량의 테레프탈산만이 용액에 남아있고 결정화되지 않는다면, 원래의 공급 스트림 액체 TPA의 농도는 최종 생성물 고형물 보유 농도와 대략 같을 것이다.

- <61> 응축된 용매의 하부 스트림의 재순환이 없는 후속의 테레프탈산의 결정화 공정과 비교할 때, 수소화 반응기로부터 제 1 결정화 유니트로 들어가는 스트림은 좀더 농축되어 있고 감소된 유동 속도를 가질 수 있다. 마찬가지로, 하나의 결정화기 단계에서 다음의 결정화기 단계로 가는 공급 유동 속도의 감소는 생성물 유동 속도의 감소를 초래한다. 감소된 공급유동 속도와 함께 미리 정해진 체류시간을 유지하기 위해서는, 결정화 유니트의 부피가 감소되어야 한다. 예를 들면, 실질적으로 유동의 속도가 일정하다면, 온도가 높은 상부 스트림과 온도가 낮은 하부 스트림의 결정화기 단계들은 실질적으로 같은 부피를 갖고, 체류시간도 여전히 같을 것이다.
- <62> 일반적으로, 여러 결정화기 단계를 위한 온도 프로필을 선택하는 방법은 전 단계 보다 각 단계에서 더욱 작은 양의 테레프탈산을 결정화시키도록 온도를 선택하는 것이었다. 이 기술은 각 하부 스트림 단계에서 테레프탈산을 더욱 적게 결정화시킬 뿐만 아니라, p-톨루일 산에 의한 생성물의 오염을 최소화한다고 알려져 왔다. 이 메카니즘이 최대로 이용되는 이상적인 경우는 결정화 단계가 무한하게 직렬로 연결되어 있는 배치식 조건이다. 그러나, 실제 작동에서의 한계로 인해 이렇게 될 수는 없다. 최근의 발명에서, 원래의 공급 스트림의 테레프탈산의 농도가 높을수록 이 메카니즘을 향상시키는데, 이것은 높은 테레프탈산의 농도가 더욱 높은 온도(상부 스트림 단계)에서 좀 더 많은 테레프탈산을 결정시키기 때문이다.
- <63> 최종 결정화기에서의 생성물의 제거 라인인 150ppmw 미만의 p-톨루일 산을 함유하는 결정질 테레프탈산 생성물을 회수하기 위한 통상의 고체-액체 분리 장치로 공급된다. 최종 결정화기 단계의 온도가 용매의 통상의 끓는점보다 낮기 때문에, 가압필터 대신에 진공필터가 사용될 수 있다. 젖은 테레프탈산 결정은 건조기로 배출되기 전에 세정될 수 있다. 여과된 모액과 세정에 사용된 유체는 수취되어 수소화 단계로 재순환된다. 여과 액체의 일부는 이 시스템에서 불순물의 적층을 감소시키기 위해 세정될 수 있다.
- <64> 도 2에서 도시한 바와 같이, 수소화 생성물은 수소화 반응기 (110)에서 제거되어, 밸브 (130)를 통해 정력학적 높이압이 더욱 높은, 제 1 결정화 유니트 (122)의 바닥 근처의 용기 (122)에 함유된 슬러리의 표면 아래 지점에서 제 1 결정화 유니트 (122)로 공급된다. 추진기 (170)와 같은 교반 장치가 제 1 결정화 유니트 (122) 및 다른 결정화 유니트에 제공된다. 생성물 스트림은 제 1 결정화 유니트 (122)에서 도관 (140)을 통해 계속해서 제거된다. 생성물 스트림은 생성물 스트림의 내용물이 그 결정화 유니트(122) 내에서 전체 내용물의 평균을 나타내도록 결정화 유니트 (122)의 잘 혼합된 대역으로부터 제거된다. 생성물 스트림은 밸브 (134)를 통하여 연속적인 제 2 결정화 용기 (124)로 공급되는데, 이 용기는 결정화기 (122) 보다 낮은 압력과 온도로 작동한다. 생성물 스트림은 결정화 유니트 (124)의 잘 혼합된 대역으로 공급된다. 연속적인 결정화 유니트 (124)가 낮은 온도에서 작동하기 때문에, 용액에 남아있는 TPA의 일부가 결정화되는데, 이 양은 제 2 결정화 유니트 (124)의 작동 온도에서의 TPA평균 농도에 의해 결정된다.
- <65> 용매 증기는 도관 (142)을 통해 제 1 결정화기 단계 (122)에서 연속적으로 제거되어, 일부 또는 전부의 용매가 응축되는 열 교환기 (150)로 공급된다. 끓는 점보다 매우 낮은 온도로의 증기의 준-냉각은 열 교환기기에 의해 실시될 수 있다. 응축된 용매의 전부 또는 일부는 밸브 (136)를 통하여 생성물 스트림 (140)으로 공급된다. 생성물 스트림으로 재순환되지 않은 응축된 임의 용매들은 도관 (144)을 통하여 제거된다. 제 2 결정화기 단계 용기 (124)는 제 1 결정화기 단계(110)와 비슷한 방법으로 작동하고, 추진기 (172)를 갖는 결정화 유니트 (124)를 포함한다. 생성물은 결정화 유니트 (124)에서 도관 (146)을 통해 제거된다. 용매 증기는 제 2 결정화 유니트 (124)에서 제거되어 응축기 (152)로 이송되어 용매 증기가 응축되고, 응축된 용매가 밸브 (138)를 통해 재순환되거나, 도관 (148)을 통해 제거된다. 새로운 추가적인 용매(예, 물)은 도 2에 도시된 순차적인 결정화 시스템에 라인 (143) 및/또는 라인 (147)을 통해 첨가될 수 있다.
- <66> 결정화 생성물은 도관 (146)을 통하여 결정화기(124)로부터 제거되고, 밸브(137)를 통하여 고체-액체 분리 대역 (180)으로 이동된다. 최종 결정화기 단계의 온도는 진공필터에서 고체-액체 분리가 가능한 용매의 정상 끓는점보다 낮을 수 있다. 고체-액체 분리기 (180)는 제 1 대역에서 결정 덩어리로부터 모액을 제거한다. 결정 덩어리는 그 후 제 2 대역에서 세정된다.
- <67> 본 발명에 의해 제공되는 공정의 장점과 유용성은 아래와 같다:
- <68> 1. 고온에서 결정화기 단계의 온도를 더욱 유사하게 하면서 관련 기술에서와 같이 각 단계마다 동일한 테레프탈산의 회수를 달성할 수 있다. 이런 작동 방식은 대부분의 테레프탈산이 용액으로부터 결정화되는 온도범위 내에서, 수소화 이후의 스트림의 갑작스런 냉각을 최소화할 수 있다. 좀 더 순수한 조질의 방향족 디카르복실산과 함께 통상의 결정화 온도를 사용하면, 통상의 온도에서의 용액으로부터 결정화되는 방향족 디카르복실산의 결정화가 더 많아진다.

- <69> 2. 주어진 체류시간과 생성물 속도에서, 높은 온도와 압력을 가지는 결정화기의 상부 스트림의 부피는 공지된 방법에 따라 필요한 부피보다 훨씬 작을 수 있는데, 이는 최종 생성물에 현탁된 동일한 고형물 함량을 목표로 하면서 용액에서의 초기 테레프탈산의 농도가 훨씬 높기 때문이다. 결정화기의 부피가 작아지면 비용이 상당히 절감된다.
- <70> 3. 방향족 디카르복실산 결정을 용매의 끓는점 아래의 온도에서 모액으로부터 분리할 수 있어, 분리에 영향을 주는 가압 및 밀봉된 여과장치를 사용할 필요성을 감소시킨다. 이는 효과적인 분리를 유지하면서 더욱 효과적인 비용으로 고체-액체 분리 장치의 사용을 가능하게 한다.

실시예

- <71> 본 발명의 신규한 방법은 하기 실시예에 의해 좀더 설명된다. 본 실시예에서 별도로 규정되지 않는 한, 부는 중량부이고, 퍼센트는 중량%이다.

<72> 실시예 1

- <73> 본 실시예는 429ppmw의 p-톨루일 산의 농도를 갖는 조질의 테레프탈산을 정제된 테레프탈산의 허용 가능한 순도 한계치 (150ppm) 이하로 정제하는 성능을 예증하는 것이다. 이는 또한 본 명세서가 용매의 끓는 점 이하의 온도에서 테레프탈산을 분리해내는데 부합될 수 있다는 것을 증명하는 것이다.

- <74> 고압의 오토클레이브를 표 I에서 실험 1, 2 및 3에 대해 열거된 함량의 물(용매) 및 조질의 테레프탈산으로 채웠다. 상기 함량은 물 중의 약 30% 테레프탈산 용액을 말한다. 조질의 테레프탈산 중의 p-톨루일 산의 함량은 429.37ppmw (고형물 기준)이다. 오토클레이브의 충전물을 280℃까지 가열하고 모든 고형물이 다 녹을 때까지 1 시간동안 상기 온도를 유지시켰다. 복수의 직렬로 연결된 결정화기를 시물레이션하기 위해, 오토클레이브 충전물을 시간당 30℃의 비율로 실온까지 냉각시켰다. 그리고 나서, 오토클레이브 충전물을 60℃까지 다시 가열시키고, 이 온도에서 상기 충전물을 1시간동안 유지시켰다. 그 후, 오토클레이브를 열고, 60℃에서 결과 슬러리에 대해 고체-액체 분리를 실시하였다. 60℃까지 냉각시킨 후, 결과의 정제된 테레프탈산 고형물 중의 p-톨루일 산의 농도가 하기 표 I에서 명시되어 있다.

표 I

<75>

물질	실험 1	실험 2	실험 3
조질의 테레프탈산(부)	37.5015	37.505	37.4948
물(부)	87.7337	87.5131	87.4698
p-톨루일 산(ppmw)	429.37	429.37	429.37
정제된 테레프탈산에 존재하는 p-톨루일 산(ppmw)(60℃)	155.71	91.66	79.12
정제된 테레프탈산에 존재하는 p-톨루일 산(ppmw)(95℃)	113.03	64.96	36.81

- <76> 3개의 실험 중 2개에서, 생성된 고형물의 순도는 정제된 테레프탈산에 대하여 p-톨루일 산의 최대 함량이 150ppm범위 내이었다. 실험 1에서 회수된 테레프탈산에는 p-톨루일 산이 155.71ppmw의 농도이었다.

<77> 실시예 2

- <78> 최종 생성물의 순도에 대한 분리 온도의 영향을 증명하는 본 실시예에서, 실시예 1의 실험 1, 2 및 3에서 비롯된 실온의 오토클레이브 충전물의 일부를 잘 혼합된 용기에 별도로 넣었다. 실시예 1에서와 같이 60℃까지 재가열하는 대신에, 실시예 2에서는 상기 충전물 일부를 95℃로 재가열하고, 1 시간동안 상기 온도를 유지시켰다. 고체-액체 분리를 95℃에서 실시하여 고형물 샘플을 얻어 p-톨루일 산의 농도를 분석하였다. 결과는 표 I에 나타나 있다. 위에서 알 수 있는 바와 같이, 95℃의 높은 온도에서 분리하면, 60℃의 낮은 온도에서 분리하는 것보다 p-톨루일 산의 농도가 낮은 생성물이 생성된다. 생성물의 순도의 증가는, 용매의 끓는 점 아래로 고체-액체 분리 온도를 유지하면서, 60℃ 이상으로 분리 온도를 상승시킴으로써 달성될 수 있다.

<79> 실시예 3

<80> 표 II에서 실험 4 및 5에 대해 열거된 함량의 물과 조질의 테레프탈산을 고압의 오토클레이브에 채웠다. 이 샘플들은 수용액 중의 약 20%의 조질 테레프탈산 용액이다. 조질의 테레프탈산 고형물 중의 p-톨루일 산의 농도는 429.37ppmw였다. 샘플을 280℃까지 가열하고, 모든 고형물이 녹을 때까지 1 시간 동안 상기 온도를 유지시켰다. 그리고 나서, 시간당 30℃의 속도로 실온까지 샘플을 냉각시켰다. 그 후, 실시예 1 및 2에서와 같이, 각 샘플의 일부를 60℃까지 가열하고 이 온도에서 분리하고, 또 각 샘플의 일부를 95℃에서 가열하고 이 온도에서 분리하였다. 생성된 고형물 중의 p-톨루일 산의 농도는 하기 표 II에 나타나 있다.

표 II

<81>

물질	실험 4	실험 5
조질의 테레프탈산(부)	25.0104	25.0017
물(부)	99.9537	100.2292
p-톨루일 산(ppmw)	429.37	429.37
정제된 테레프탈산에 존재하는 p-톨루일 산(ppmw)(60℃)	65.37	51.23
정제된 테레프탈산에 존재하는 p-톨루일 산(ppmw)(95℃)	40.49	44.56

<82> 실시예 3에서는 실시예 1에서 보다 더 희석된 용액을 사용하였다(20% 대 30%). 실시예 1 및 2의 조질의 테레프탈산은 동일한 p-톨루일 산 농도(429.37ppm)를 가졌다. 따라서, 실시예 3에서는 처음에 희석된 용액에서 p-톨루일 산의 농도가 더 낮았다. 표 I 과 표 II를 비교하면, 초기 용액에서 p-톨루일 산의 농도가 낮으면 최종 생성물의 순도에 장점이 있다는 것을 알 수 있다.

<83> 고체-액체 분리에 의해 모액으로부터 고형물을 제거하였다. 표 III은, 95℃에서 정제된 테레프탈산을 회수하는 실시예 2와 실시예 3에서 나타난 실험에서의 모액의 p-톨루일 산의 농도를 비교한 것이다. 조질의 p-톨루일 산의 농도가 낮으면, 용액 중의 p-톨루일 산이 더욱 작다. 이것은 고체-액체 분리에 의해 산출된 모액에서 더욱 낮은 p-톨루일 산의 농도를 초래한다. 질량 평형에 따르면, 모액에 p-톨루일 산의 농도가 낮을수록, 고형물 생성물은 또한 더욱 낮은 p-톨루일 산 농도를 갖는다.

<84> 표 III에서 실험 1 내지 5에 사용된 조질의 테레프탈산은 429.37ppm의 p-톨루일 산 농도를 갖는다. 희석 정도가 변하는 변수였다. 그러나, 유추법에 의하면, 만약 조질의 출발 물질의 순도가 일정한 희석 수준을 유지하면서도 증가했다면, 더 많은 순수한 생성물이 산출될 것이라는 것을 표 III을 통해 추정할 수 있다.

표 III

<85>

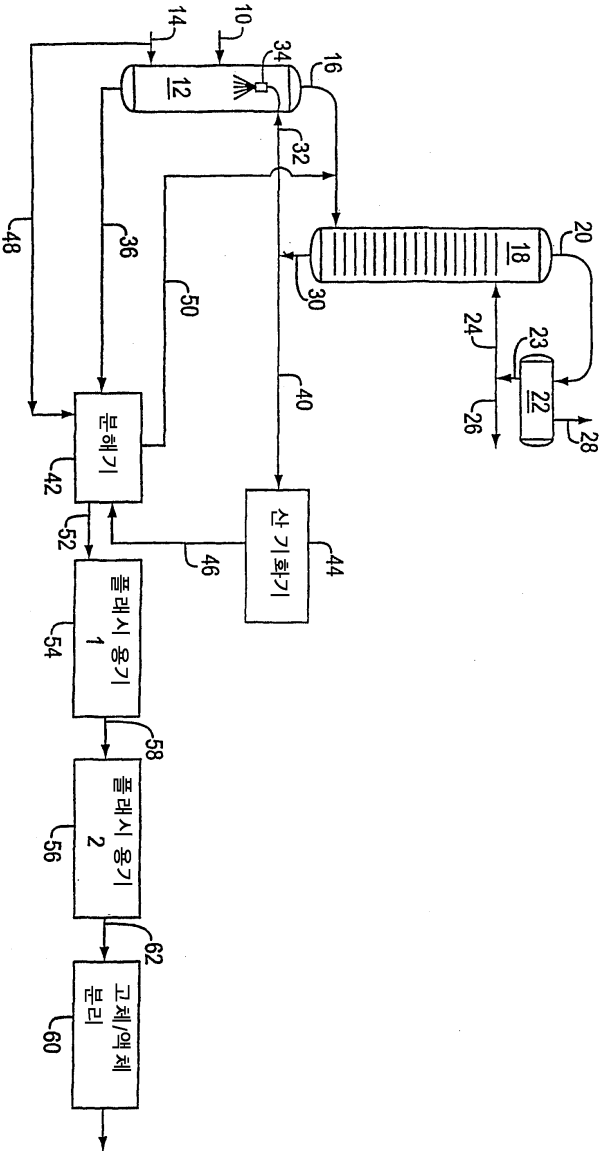
물질	실험 1	실험 2	실험 3	실험 4	실험 5
조질의 테레프탈산	30%	30%	30%	20%	20%
모액의 p-톨루일 산 농도(95℃)	144.48	164.07	157.85	107.92	98.63

도면의 간단한 설명

<22> 도 1과 2는 본 발명의 공정의 원리를 구체화하는 시스템을 설명하는 공정 흐름도이다.

도면

도면1



도면2

