



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461

(11)

160 729

Int.Cl.³

3(51)

C 07 C 63/26

C 07 C 51/43

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 07 C/ 2219 04

(22) 18.06.80

(45) 22.02.84

- (71) VEB PETROLCHEMISCHES KOMBINAT SCHWEDT, SCHWEDT/ODER;DD;
(72) KOEHLER, HARTMUT;DUALSEN, UWE,DIPL.-ING.;GOLLASCH, RALF,DIPL.-ING.;GRAMANN, CHRISTIAN;DD;
GRUNDMANN, HORST,DIPL.-CHEM.;JOHN, KARL-HEINZ;KOCH, JOACHIM,DIPL.-CHEM.;
KRAETZNER, JUERGEN,DIPL.-ING.;DD;
NOSKE, LOTHAR;REINHARDT, JUERGEN,DIPL.-CHEM.;RICHTER, GERFRIED,DIPL.-ING.;DD;
(73) siehe (72)
(74) EBERHARDT WILLE, VEB PCK SCHWEDT, DIREKTIONSB. F U. E, 1330 SCHWEDT/ODER

(54) VERFAHREN ZUR GEWINNUNG HOCHREINER KRISTALLINER TEREPHTHALSAEURE

(57) Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Gewinnung hochreiner, kristalliner Terephthalsäure mit einem im Maximum 150ppm nicht übersteigenden Gehalt an Nebenbestandteilen aus einer flüssigen, wäßrigen Lösung, die bei einer Temperatur von 535–580 K im wesentlichen gesättigt ist, wobei die eingesetzte Roh-Terephthalsäure mehr als 3000 ppm Nebenbestandteile enthält. Das Ziel der Erfindung besteht in der Feinreinigung der Terephthalsäure bei einem geringen technischen Aufwand und Energiebedarf. Dabei wird durch Ausnutzung der stofflichen Eigenschaften der Roh-Terephthalsäure durch eine zweistufige Kristallisation in festgelegter Kombination und bestimmten Kristallisationsgeschwindigkeiten und Feststoffgehalten ermöglicht, daß bei besten Qualitätswerten des Produktes eine maximale Abwärmeausnutzung erreicht werden kann. Die Erfindung kann in Kristallisationsanlagen zur Reinigung von Polycarbonsäuren angewendet werden.

Verfahren zur Reinigung von Terephthalsäure
durch Entspannungsverdampfungskristallisation

C 07 C 63/26

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Gewinnung hochreiner, kristalliner Terephthalsäure mit einem in Maximum 150 ppm nicht übersteigenden Gehalt an Nebenbestandteilen durch Entspannungsverdampfungskristallisation aus einer flüssigen, wäßrigen Lösung, die bei einer Temperatur von 535 - 580 K im wesentlichen gesättigt ist, wobei die eingesetzte Roh-Terephthalsäure mehr als 3000 ppm Nebenbestandteile enthält.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die nach den bekannten Verfahren der Flüssigphasenoxidation von p-Xylen hergestellte Roh-Terephthalsäure enthält noch 2000 - 6000 ppm 4-Carboxybenzaldehyd, 500 - 1500 ppm p-Toluylsäure, Benzoesäure, Phthalsäure, Isophthalsäure sowie auch bis zu 150 ppm gefärbte Verbindungen. Der Aschegehalt beträgt 50 - 500 ppm.

Der Gehalt an Benzoesäure, Phthalsäure und Isophthalsäure ist durch die Reinheit des bei der Flüssigphasenoxidation eingesetzten p-Xylen zu beeinflussen und rührt aus den Bestandteilen Äthylbenzol, o-Xylen und m-Xylen her. Die Herstellung eines p-Xylens mit einer Reinheit größer 99 Ma.% ist jedoch ökonomisch nicht zu vertreten.

Die Herstellung einer Roh-Terephthalsäure höherer

Reinheit ist möglich, jedoch ökonomisch ungünstig, da mit der Reinheit die Materialverbräuche deutlich ansteigen. Zur Einhaltung der von der weiterverarbeitenden Faserindustrie geforderten Qualität sind die Nebenbestandteile bis auf einen Gehalt von kleiner 25 ppm 4-Carboxybenzaldehyd, kleiner 150 ppm p-Toluylsäure zu entfernen. Der Aschegehalt soll kleiner 10 ppm betragen. Gefärbte Verbindungen dürfen im Endprodukt praktisch nicht mehr vorhanden sein. Alle Nebenprodukte einschließlich Benzoesäure, Phthalsäure und Isophthalsäure sollen in der Summe den Gehalt von 150 ppm im Endprodukt nicht übersteigen.

Die bekannten und technisch angewandten Verfahren der Reinigung von Terephthalsäure stellen eine Kombination von katalytischer Reduktion und Umkristallisation dar.

Andere Verfahren, die die Reinigung über die Salze oder Ester der Terephthalsäure durchführen sowie Sublimations- und Oxidationsverfahren, haben technisch keine wesentliche Bedeutung erlangt.

Die Veresterung der Roh-Terephthalsäure, Reinigung durch Destillation und anschließende Hydrolyse führt zwar zu einer Terephthalsäure hoher Reinheit, jedoch wird dieser Verfahrensumweg heute aus ökonomischen Gründen nicht mehr angewandt.

Bei der Durchführung der bevorzugt angewandten Verfahren wird als Ausgangsprodukt eine Lösung der Roh-Terephthalsäure in Wasser hergestellt. Das verwendete Wasser muß praktisch entionisiert sein. Zur Auflösung der Terephthalsäure in Wasser ist entsprechend der Löslichkeitsfunktion eine Temperatur von 535 - 580 K erforderlich, damit das Verfahren mit

einem ökonomisch günstigen Feststoffgehalt von 15- 30 Ma.-% betrieben werden kann, um die flüssige Phase aufrecht zu erhalten, ist ein entsprechend dem Wasserdampfpartialdruck höherer Druck von 5 - 9 MPa einzustellen.

Die Entfernung des 4-Carboxybenzaldehyds durch Umkristallisation hat sich als technisch nicht durchführbar erwiesen. Deshalb wird es durch eine selektive katalytische Hydrierung in p-Toluylsäure überführt. Auf Grund der besseren Löslichkeit der p-Toluylsäure kann man diese dann durch geeignete Verfahrensweisen der Umkristallisation zumindest teilweise entfernen. Die hohe Ausgangstemperatur bedingt, daß als Kristallisationsverfahren die Entspannungsverdampfungskristallisation bevorzugt wird. Dabei entweicht ein Teil des Lösungswassers als Entspannungsdampf. Das Kristallisat wird von der verbleibenden Mutterlauge in geeigneten Apparaten abgetrennt, wobei Zentrifugalapparate bevorzugt werden. Nach einer Trocknung auf einen minimalen Rest-Wassergehalt erhält man das gereinigte Endprodukt.

Die DE-OS 1593539, 159340, 1593541 beschreiben ein technisch durchführbares Verfahren der Reinigung von Terephthalsäure. Dabei wird die Kristallisation diskontinuierlich oder kontinuierlich betrieben. Das dort beschriebene kontinuierliche Verfahren stellt noch keine technisch ausgereifte Lösung dar. Erst in den DD-PS 80 205 und DE-OS 2437846 wird ein technisch durchführbares Verfahren beschrieben, bei dem man in kontinuierlicher Betriebsweise Terephthalsäure ausreichender Endqualität herstellen kann.

Es kann also bei den bisher beschriebenen technisch durchführbaren Kristallisationsverfahren zur Terephthalsäure-Reinigung grundsätzlich zwischen einer kontinuierlichen und einer diskontinuierlichen Verfahrensweise unterschieden werden. So unterscheiden sich hinsichtlich ihres maschinentechnischen Aufwandes, der Reinigungsleistung und des Energiebedarfs.

Das diskontinuierliche Verfahren bringt bei einem vertretbaren technischen Aufwand eine Reinigungsleistung von bis zu 6000 ppm Verunreinigungen in der Roh-Terephthalsäure zu kleiner 150 ppm in der Rein-Terephthalsäure. Da in jedem Apparat die Ausgangsbedingungen durch Zuführung von Aufdruckdampf nach jedem Entspannungsvorgang wiederhergestellt werden müssen, ist der Energiebedarf hoch. Er beträgt 5 - 6 GJ/t Terephthalsäure. Eine Nutzung des Abdampfes ist auf Grund der sich ständig ändernden Parameter und Mengen nicht möglich.

Das kontinuierliche Verfahren bringt bei hohem technischen Aufwand eine Reinigungsleistung von 1500 - 1800 ppm Verunreinigungen in der Roh-Terephthalsäure zu kleiner 150 ppm in der Rein-Terephthalsäure. Der hohe technische Aufwand resultiert in erster Linie aus dem komplizierten BMSR-System und dem technischen Aufwand zur Vermeidung der extremen Verstopfungsgefahr des Transfersystems. Das kontinuierliche Verfahren kann auch eine höhere Reinigungsleistung bis zu 4000 ppm Verunreinigungen erbringen, wenn der Kristallisation ein mehrstufiges Trennverfahren mit Druckzentrifugierung bei hohen Temperaturen unter

Wiedermanmischung und nochmaliger Abtrennung nachgeschaltet wird. Das stellt aber einen unvermeidbar hohen technischen Aufwand dar. Demgegenüber ist der Energiebedarf des kontinuierlichen Verfahrens minimal. Es kann sogar ein Teil der zum Aufheizen und Auflösung der Suspension aufgebrauchten Energie zurückgewonnen werden, wenn der Kristallisationsabdampf, der unter konstanten Bedingungen und in relativ konstanter Menge anfällt, in geeigneter Form eingesetzt wird. Die zweifelsohne vorhandenen Vorteile des kontinuierlichen Verfahrens könnten genutzt werden, wenn es gelingt, eine Roh-Terephthalsäure herzustellen, die in der Summe einen Nebenproduktgehalt von 1500 - 1800 ppm nicht übersteigt. Solche Verfahren der Oxidation von p-Xylen sind bekannt und vielfältig beschrieben. Jedoch ist das in jedem Fall nur dann möglich, wenn man die Verweilzeit im Oxidationsreaktor erhöht, die Katalysatorkonzentration erhöht und die Oxidation unter höheren Temperaturen durchführt. Damit verbunden ist ein erhöhter Materialbedarf an Roh- und Hilfsstoffen, insbesondere durch die verstärkte Totaloxidation der Aromaten und des Lösungsmittels. Diese Verfahrensweise erhöht also die Kosten des Verfahrens beträchtlich.

Oxidationsverfahren mit einer direkt nachgeschalteten Teilreinigungsanlage haben technisch keine Bedeutung erlangt.

In der FR-PS 23 61 332 wird ein Verfahren zur Reinigung von Terephthalsäure in einem kontinuierlichen und anschließend in einem diskontinuierlichen Kristallisator beschrieben. Es werden Reinheiten von 50 - 100 ppm p-Toluylsäure in der Terephthalsäure angegeben, ohne jedoch die Ausgangskonzentration an p-Toluylsäure vor der Kristallisation bekannt zu machen. Eine Reinigung von höher verunreinigter Terephthalsäure mit z. B.

> 2000 ppm p-Toluylsäure ist nach diesem Verfahren nicht möglich wie auch die Beispiele ähnlicher Verfahrensweisen nach DD-PS 80 205 belegen.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, ein Verfahren der Entspannungsverdampfungskristallisation von Terephthalsäure zu entwickeln, welches in der Lage ist, eine Roh-Terephthalsäure mit mehr als 3000 ppm Nebenbestandteile zu einer Rein-Terephthalsäure mit weniger als 150 ppm Nebenbestandteilen zu verarbeiten. Dabei sollen bei einem geringen technischen Aufwand und Energiebedarf gute Reinigungsleistungen erreicht werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Bei der Lösung des Problems ist es entscheidend, die Stoffeigenschaften der Hauptverunreinigung p-Toluylsäure so auszunutzen, daß das Verfahren im Temperaturbereich, in dem die p-Toluylsäure nicht in die Terephthalsäure einkristallisiert, so betrieben wird, daß eine maximale Energiegewinnung möglich wird und der Temperaturbereich der bevorzugten Einkristallisation sehr schnell durchfahren wird. Die bisher bekannten Lösungen berücksichtigen diese spezifischen Stoffeigenschaften nur ungenügend.

Die p-Toluylsäure bildet mit der Terephthalsäure unter bestimmten Temperaturbedingungen Mischkristalle. Daher ist die einmal interkristallin gebundene p-Toluylsäure durch einen Waschprozeß nicht mehr von der Terephthalsäure zu entfernen. Die Mischkristallbildung wird erhöht, wenn übersättigte Lösungen vorliegen, wie sie bei der kontinuierlichen Kristallisation auftreten, wodurch nur eine geringe Trennleistung gegeben ist.

Es wurde nun gefunden, daß der kritische Temperaturbereich der Mischkristallbildung für die technisch interessanten Konzentrationsverhältnisse erst ab 503 K einsetzt, wenn bei der Entspannung auf 503 K ein Fest-

stoffgehalt von mehr als 15 Ma.% eingehalten wird, die Kristallisationsgeschwindigkeit von $12 \text{ kg/m}^3 \text{ min}$ nicht übersteigt und im kritischen Bereich unter 503 K die Übersättigung durch eine kontinuierliche, langsame Temperaturabsenkung vermieden wird, was durch eine Kristallisationsgeschwindigkeit von höher als $2,5 \text{ kg/m}^3 \text{ min}$ zu erreichen ist. Es wurde weiterhin gefunden, daß sich dieses Verhalten ab einer Temperatur von 428 K umkehrt und hier die langsame, kontinuierliche Entspannung wieder zu einer interkristallinen Anreicherung der p-Toluylsäure/Terephthalsäure Mischkristalle führt, so daß man den Temperaturbereich von 428 bis 378 K zur Erzielung einer bestmöglichen Reinheit mit maximaler Geschwindigkeit durchfahren muß.

Die Anwendung der genannten Erkenntnisse mit technischem Produkt ergab einen weiteren überraschenden Nebeneffekt. Das gezielt zur Abtrennung der p-Toluylsäure entwickelte Verfahren entfernt bei den für die p-Toluylsäure Entfernung günstigen Verfahrensbedingungen ebenfalls auch die anderen Nebenbestandteile und Verunreinigungen im geforderten Maße.

Es wurde gefunden, daß man die nahezu gesättigte Lösung der Terephthalsäure, wie sie nach dem Vorgang der selektiven katalytischen Hydrierung vorliegt, direkt in einen Behälter entspannen kann, der unter solchen Bedingungen betrieben wird, daß mehr als 70 - 85 Ma.% der vordem gelösten Terephthalsäure ausfällt, wobei es vorteilhaft ist, wenn in diesem Behälter ständig ein Feststoffgehalt von mehr als 15 Ma.% aufrecht erhalten wird. Bis zu einer Temperatur von 503 K hat diese Verfahrensweise bei günstiger Kristallisationsgeschwindigkeit keinen Einfluß auf den

Gehalt an p-Toluylsäure im Endprodukt. Unterhalb dieser Temperatur steigt die Mischkristallbildung sehr schnell an. Bereits unter 500 K kann für alle technisch interessanten Ausgangskonzentrationen keine ausreichende Endproduktreinheit erzielt werden. Oberhalb 500 K ist für die Einkristallisation der p-Toluylsäure die Kristallisationsgeschwindigkeit der Terephthalsäure entscheidend. Sie kann bis zu $12 \text{ kg/m}^3 \text{ min}$ betragen. Eine weitere Absenkung der Kristallisationsgeschwindigkeit ergäbe technische Probleme der energetischen Abdampfnutzung und es bringt keine Vorteile, sie unterhalb $8 \text{ kg/m}^3 \text{ min}$ zu betreiben.

Durch die Entspannung auf ca. 503 K ist es möglich, den energetisch wertvollsten Teil des Kristallisationsabdampfes in konstanter Menge und unter konstanten Parametern zu gewinnen und nutzbar zu machen.

Der beim kontinuierlichen Betrieb ständig vorhandene Feststoffgehalt in diesem ersten Behälter wirkt als Kristallisationskeim und ist auch zur Erzielung eines ausreichend großen Kornes erforderlich. Sollte die Entspannung in einem nur mit Lösungsmittel oder einem Gas gefüllten Behälter erfolgen, ist das Niveau der Korngrößenverteilung und damit der Feinkornanteil für eine störungsfreie Nachverarbeitung zu groß.

Zur Aufrechterhaltung einer gleichmäßigen Suspension wäre normalerweise ein erheblicher Energieeintrag über Rührmaschinen erforderlich. Es wurde nun gefunden, daß man durch geeignete Einleitung der zu entspannenden Lösung die Gleichmäßigkeit der Suspensionsverteilung über die Höhe aufrecht erhalten kann. Eine strömende Flüssigkeit wäre unter diesen Bedingungen dazu nicht in der Lage. Die Strömungsenergie des bei der Einleitung frei werdenden Dampfes reicht jedoch dazu aus.

Es wird nun erfindungsgemäß so weiter verfahren, daß die Suspension chargenweise in einen zweiten Behälter überführt wird, der in den Anfangsbedingungen im wesentlichen gleich dem ersten betrieben wird.

Im zweiten Behälter wird unter Entspannen, wobei das Lösungsmittel teilweise verdampft, soweit kristallisiert, bis eine Temperatur von 428 - 408 K erreicht wird. Die Kristallisation erfolgt hier kontinuierlich mit einer Entspannungsgeschwindigkeit von 2 - 4 K/Min. Im fallenden Temperaturbereich von 428 - 408 K nimmt die Mischkristallisation von Terephthalsäure/p-Toluylsäure langsam zu. Die Geschwindigkeit der Zunahme der Mischkristallisation erhöht sich unterhalb 408 K beträchtlich.

Die angegebene Endtemperatur der langsamen Kristallisation stellt sowohl die obere als auch die untere Grenze dar, bis zu der die Kristallisation wie angegeben durchgeführt werden kann. Sie ist nur geringfügig abhängig vom Ausgangsfeststoffgehalt des gesamten Reinigungsverfahrens, jedoch nur für den technisch interessanten Bereich von 18 - 28 Ma.-% zutreffend. Sowohl der Abbruch der Kristallisation oberhalb 428 K, als auch die Fortsetzung der Kristallisation unterhalb 408 K führt zu ansteigenden p-Toluylsäuregehalten im Endprodukt.

Im letzten Verfahrensschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die so erhaltene Suspension mit 408 - 428 K und dem entsprechenden Dampfdruck drucklos betriebenen Zentrifugalapparaten, denen eine Vorlage vorgeschaltet sein kann, zugeleitet.

Hier erfolgt nur noch eine minimale Restkristallisation der Terephthalsäure unter Verdampfung eines weiteren Teils des Lösungsmittels und Abkühlung des Kristallisats auf ca. 373 K. Diese Verfahrensweise bewirkt,

daß die gegenüber Terephthalsäure bei dieser Temperatur besser lösliche p-Toluylsäure nicht in die Terephthalsäure einkristallisiert, sondern im wesentlichen im gelösten Zustand mit der verbliebenen Mutterlauge in den Zentrifugalapparaten abgetrennt wird. Dabei ist entscheidend, daß dieser Vorgang mit einer möglichst hohen Geschwindigkeit durchgeführt wird. Das wird dadurch erreicht, indem man dem Entzug des frei werdenden Spannungsdampfes keine Hindernisse in Form von Regelarmaturen o.a. entgegenstellt.

Das dargestellte Verfahren soll anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel

Aus einer Rohsäure mit den Bestandteilen:

4830 ppm	4-Carboxybenzaldehyd
860 ppm	p-Toluylsäure
160 ppm	Benzoessäure
120 ppm	Phthalsäure
ca. 80 ppm	Isophthalsäure
340 ppm	Asche

und einer gelblichen Farbkonsistenz wird eine Lösung von 24,2 Teilen Terephthalsäure einschließlich Nebenbestandteile und 75,8 Teilen Prozeßwasser durch Temperaturerhöhung auf 550 K bei einem Druck von 7,2 MPa hergestellt. Diese Lösung wird einer selektiven katalytischen Hydrierung des 4-Carboxybenzaldehyd unterzogen, so daß der 4-Carboxybenzaldehydgehalt bezogen auf die Terephthalsäure noch 18 ppm beträgt und der p-Toluylsäuregehalt dementsprechend ansteigt.

Diese Lösung wird kontinuierlich in einen Kristallisationsapparat so eingeführt, daß dort eine gleichmäßige Suspension erhalten bleibt. Die Kristallisationsgeschwindigkeit beträgt $10,4 \text{ kg/m}^3 \text{ min.}$ Der Behälter wird unter gleichmäßiger Dampfentspannung bei 3,2 MPa und 508 K betrieben. Die Feststoffkonzentration stellt sich bei 23,2 Ma.% ein. Chargenweise wird die stündliche Zuführungsmenge, bezogen auf Terephthalsäure, entnommen und einem zweiten Kristallisationsapparat zugeführt, der die Anfangsparameter 3,1 MPa und 501 K hat. Innerhalb von 25 Minuten bei einer konstanten Geschwindigkeit von 3,1 K/Min. wird dort unter weiterem Entspannen von Prozeßwasserdampf eine Temperatur von 426 K erreicht. Dabei beträgt die Kristallisationsgeschwindigkeit $2,1 \text{ kg/m}^3 \text{ min.}$ Die so erhaltene Suspension hat einen Feststoffgehalt von 33,7 Ma.% und wird direkt drucklos betriebenen Siebzentrifugen zugeleitet, wobei sich auf der Zentrifuge eine Temperatur von 375 K einstellt. Dabei verdampft ein weiterer Teil des Lösungsmittels. Die abgetrennte Terephthalsäure wird getrocknet und gewonnen. Die analytische Untersuchung der Rein-Terephthalsäure bringt folgendes Ergebnis:

12 ppm	4-Carboxybenzaldehyd
85 ppm	p-Toluylsäure
15 ppm	Benzoessäure
< 5 ppm	Phthalsäure
	Isophthalsäure nicht nachmeßbar
2 ppm	Asche
Farbe nach APHA	< 10

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Gewinnung hochreiner kristalliner Terephthalsäure mit einem im Maximum 150 ppm nicht übersteigenden Gehalt an Nebenbestandteilen durch Kombination einer kontinuierlichen und diskontinuierlichen Entspannungsverdampfungskristallisation aus einer flüssigen, wäßrigen Lösung, die bei einer Temperatur von 535 - 580 K im wesentlichen mit Terephthalsäure gesättigt ist, wobei die eingesetzte Roh-Terephthalsäure mehr als 3000 ppm Nebenbestandteile enthält und in der kontinuierlichen Stufe bei Temperaturen von 500 - 515 K 70 - 85 Ma.-% der gelösten Terephthalsäure kristallisieren und eine Feststoffkonzentration von mehr als 15 Ma.-% Terephthalsäure aufrechterhalten wird und die Entspannungsgeschwindigkeit des diskontinuierlichen betriebenen Kristallisators, dessen Anfangsbedingungen denen des ersten Kristallisators entsprechen, 2 - 4 K/min beträgt und Abtrennung in drucklosen Zentrifugalapparaten erfolgt, gekennzeichnet dadurch, daß die gelöste Terephthalsäure in der kontinuierlichen Entspannungsverdampfungskristallisationsstufe mit einer Geschwindigkeit von 8 - 12 kg/m³ min kristallisiert und anschließend in der diskontinuierlichen Entspannungsverdampfungskristallisationsstufe mit einer Kristallisationsgeschwindigkeit von 1,8 - 2,5 kg/m³ min kristallisiert wird bis zu einer Temperatur von 408 - 428 K und der Transfer zwischen dem Kristallisator und den drucklosen Zentrifugalapparaten mit einer maximalen Geschwindigkeit

erfolgt, so daß die Temperatur von 408 - 428 K beibehalten bleibt und die Entspannung auf 375 K im drucklosen Zentrifugalapparat erfolgt.