

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 751536 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21)	Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application	751536
(51)	Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification (IPC ¹)	
	C07C 63/26	
	C07C 51/42	
(22)	Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date	27.05.1975
(23)	Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date	27.05.1975
(41)	Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public	28.11.1976
(43)	Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date	12.06.2019

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Vsesojuzny Nauchno-Issledobatel'sky i, prospekt Lenina 129, kv. 29 Tula, USSR, U.R.S.S., (SU)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Kulakor, Vladimir Nikolaevich, USSR, U.R.S.S., (SU)
2 • Toloknov, Rudolf Evgrafovich, USSR, U.R.S.S., (SU)
3 • Morozova, Ljudmila Ivanovna, USSR, U.R.S.S., (SU)
4 • Shultz, Eduard Zinovievich, USSR, U.R.S.S., (SU)
5 • Pakhorukov, Vilen Alexandrovich, USSR, U.R.S.S., (SU)
6 • Winter, Rudolf, DDR, REPUBLICA DEMOCRATA GERMANA, (DD)
7 • Schneider, Siegfried, DDR, REPUBLICA DEMOCRATA GERMANA, (DD)
8 • Tudorovskaya, Glafira Lvovna, USSR, U.R.S.S., (SU)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Mentelmä teknillisen tereftaaliapon puhdistamiseksi

Förfarande för rening av teknisk terftalsyra

Vsesojuzny nauchno-issledovatel'sky i proektny institut monomero-
v, Tula, prospekt, Lenina 106a, Neuvostoliitto

Menetelmä teknillisen tereftaalihapon puhdistamiseksi - Förfarande för
rening av teknisk tereftalsyra

Tämä keksintö koskee menetelmää teknillisen tereftaalihapon puhdistamiseksi monomeerin puhtausasteeseen.

Teknillistä tereftaalihappoa käytetään suuressa määrin synteettisten polyesterikuitujen valmistukseen. Synteettisten kuitujen valmistukseen käytettävien monomeerien puhtausvaatimukset ovat hyvin korkeat. Esimerkiksi para-karboksibentsaldehydin pitoisuus teknillisessä tereftaalihapossa ei saisi olla yli 0,005 paino-%.

Teknillisen tereftaalihapon tunnetut puhdistusmenetelmät perustuvat tavallisesti happoon sisältyvien seosten kemiallisiin muutoksiin hapetuksen ja hydratoimien yhteydessä. Näissä prosesseissa käytetään kalliita reagensseja ja katalyyttejä ja lisäksi ovat näiden prosessien jättemäärät suuria.

Tunnettuun tekniikkaan kuuluu menetelmä, jolla teknillistä tereftaalihappoa puhdistetaan käsittelemällä p-kasyleenin hapetuksella saatua teknillistä tereftaalihappoa alifaattisella hapolla, jossa on 2-4 hiiliatomia, nesteväliaineessa kobolttiyhdisteiden läsnäollessa. Seos kuumennetaan lämpötilaan 180 - 230°C, jotta saadaan puhdasta tereftaalihappoa sisältävä suspensio.

Tähän menetelmään ei liity edellämainittuja haittoja, mutta käsiteltäessä happoa yhdessä vaiheessa ei voida varmistaa enempää kuin 5-6 kartainen seosaineiden pitoisuuksien pieneneminen.

Tunnetaan myös tehokkaampi menetelmä para-ksyleenin hapetuksella saadun tereftaalihapon puhdistamiseksi. Tähän menetelmään kuuluu teknillisen tereftaalihapon käsittely etikkahapolla painosuhteessa 1:3-10. Prosessin lämpötila vaihtelee taajuudella 2-10/h, lämpötilan muutoksen ollessa 3-50°C vaihtelualueella 200-300°C, esimerkiksi lämpötilasta 260 lämpötilaan 280°C taajuudella 8/h ajan 20-30 minuuttia kuluessa. Saatu puhtaan tereftaalihapon suspensio etikkahapossa jäähdytetään lämpötilaan ei alle 100°C ja puhdistettu tereftaalihappo erotetaan jäähdyneestä suspensiosta suodattamalla.

Tämä menetelmä vähentää 12-20 kertaisesti hapossa olevien lisäaineiden pitoisuuden yhdellä käsittelyllä, mutta prosessin kesto aika riippuu suuressa määrin tereftaalihapon puhdistukseen käytetyn laitteiston koosta. Nopea kuumennus ja jäähdytys voidaan helposti suorittaa vain pienissä laitteissa, joiden kapasiteetti ei ole yli 10 litraa, ja tarvitaan hyvin monimutkaisia ja hankalia lämmönvaihtimia, jotta voidaan varmistaa lämpötilavaihtelut taajuudella 5-8/h amplituudin ollessa 20 - 30°C, kun prosessi suoritetaan teollisessa mittakaavassa. Tällaisen prosessin kesto aika olisi 120-180 minuuttia.

Tämän keksinnön tarkoituksena on poistaa mainitut hankaluudet.

Tämän keksinnön erityisenä päämääränä on muuttaa menetelmää, jolla puhdistetaan teknillistä tereftaalihappoa, joka on saatu hapettamalla para-ksyleeniä, käsittelemällä tällaista tereftaalihappoa etikkahapolla painosuhteessa 1:3-10 (tereftaalihappo: etikkahappo) lämpötilassa 200-300°C, jolloin muodostetaan tereftaalihapon suspensio etikkahappoon, jäähdytetään suspensio sitten lämpötilaan ei alle 100°C, erotetaan puhdistettu tereftaalihappo, niin että prosessin kesto aika lyhenee huomattavasti samalla kun tereftaalihapon puhtaus täyttää asetetut vaatimukset.

Tämän keksinnön mukaisesti päästään mainittuun tulokseen palautusjäähdyttämällä mainitut komponentit edellämainituissa olosuhteissa, kondensoimalla syntyneet höyryt ja pääauttamalla kondensaatti kiehumisvyöhykkeeseen.

On havaittu, että erotettaessa teknillisen tereftaalihapon kideseoksia etikkahappokäsittelyllä on prosessin käyttövoimana lämpöenergia, jota kuluu järjestelmään valituissa olosuhteissa. Lämpövirtaus aikaansaapa epätaimaisen lämpötilakentän ja etikkahappoliuoksessa olevan tereftaalihapon väkevyysradientin, joka on tarpeen tereftaalihapon uudelleen kiteytymisprosessille. Olemme havainneet, että lämpöenergia saadaan tässä prosessissa käytettyä edullisimmin, jos tereftaalihapon suspensiota etikkahapossa palau-

tusjäähdytetään ja palautetaan kondensoituneet höyryt kiehumisvyöhykkeeseen. Kun suspensiota tällä tavoin palautusjäähdytetään, tulee tereftaalihapon uudelleenkiteytymisprosessi sekä puhdistaminen seosaineista tehokkaammaksi kuin sysäyksittäin suoritetulla kuumennus-jäähdytys-menetelmällä. Koska ei käytetä toistuvaa jäähdytystä, lyhenee prosessin kesto aika. Prosessi vielä-
pö nopeutuu johtuen tereftaalihappokiteiden jatkuvasta liukenemisestä kondensaatin palautusvyöhykkeessä ja myös tereftaalihapon kiteytymisestä höyrynpisaroiden pinnoille. Samanaikaisesti tereftaalihapon seosaineet jakautuvat uudelleen muodostettuun järjestelmään niiden pitoisuuksien tasapainoit-
essa nestemäisessä ja kiinteässä vaiheessa.

Koska seosaineiden erottaminen teknillisen tereftaalihapon kiteistä on tasapainoprosessi, vähenee para-karboksibentsaldehydin pitoisuus puhdistusprosessin vaihetta kohti 12-20 kertaisesti riippuen valitusta lämpötilasta. Esimerkiksi lämpötilassa 270°C pienenee se arvosta 0,06 paino-% sallittuun määrään 0,005 paino-%.

Yhteenvedona todetaan, että tämän keksinnön mukaisella menetelmällä lyhenee teknillisen tereftaalihapon puhdistusprosessi merkittävästi. Teknillinen tereftaalihappo voidaan puhdistaa 15-30 minuutissa aikaisemman 120-180 minuutin sijasta (suspension toistuvilla kuumennuksilla ja jäähdytyksillä teollisissa laitteistoissa). Saavutettu teknillisen tereftaalihapon tehokas puhdistus etikkahapolla käyttämällä palautusjäähdytystä tekee mahdolliseksi suorittaa koko prosessi jatkuvana.

Keksinnön mukainen menetelmä on helppo toteuttaa. Prosessi suoritetaan seuraavalla tavalla.

Korroosionkestävästä metallista, esimerkiksi titaanista valmistettuun laitteistoon, joka on varustettu palautusjäähdyttimellä, panostetaan teknillistä tereftaalihappoa ja etikkahappoa painosuhteessa 1:3-10. Aineet kuumennetaan lämpötilaan $200-300^{\circ}\text{C}$, mieluiten $250-270^{\circ}\text{C}$ ja kiehutetaan tässä lämpötilassa ja vallitsevassa paineessa 5-60 minuuttia. Saatu suspensio kiehuu, höyryt kondensoidaan palautusjäähdyttimessä ja palautetaan kiehumisvyöhykkeeseen. Saatu puhtaan tereftaalihapon suspensio etikkahapossa jäähdytetään sitten lämpötilaan ei alle 100°C ja tavoitetuote erotetaan millä tahansa sopivalla menetelmällä, esimerkiksi suodattamalla.

Teknillisen tereftaalihapon puhdistusprosessi voidaan myös suorittaa kahdessa sarjaan kytketyssä laitteistossa käytetyn etikkahapon kulkiessa vastavirtaperiaatteella.

Keksintöä selostetaan tarkemmin seuraavissa, käytännön suoritustavo-
ja kuvaavissa esimerkeissä.

Esimerkki 1

Tämän esimerkin prosessissa käytettiin para-ksyleeniä hapettamalla saatua teknillistä tereftaalihappoa, joka sisälsi 0,06 paino-% para-karboksibentsaldehydiä ja noin 0,01 paino-% para-toluyylihappoa.

Titaanista valmistettuun laitteeseen, joka oli varustettu palautusjäähdyttimellä, syötettiin mainittua teknillistä tereftaalihappoa ja etikkahappoa suhteessa 1:5. Laitteiston sisältö kuumennettiin lämpötilaan 270°C. Laitteiston sisäinen paine vastasi etikkahappohöyryjen aikaansaamaa painetta. Palautusjäähdytin kytkettiin käyttöön ja kiehumista jatkettiin 30 minuuttia ja palautunut aine johdettiin takaisin kiehumisvyöhykkeeseen. Puhdistetun tereftaalihapon etikkahapossa oleva suspensio jäähdytettiin sitten lämpötilaan 110°C ja suodatettiin. Puhdas tereftaalihappo pestiin etikkahapolla ja kuivattiin. Happo sisälsi 0,005 paino-% para-karboksibentsaldehydiä. Hapon 5-prosenttisen liuoksen optinen tiheys dimetyyliformamidissa, määrittynä spektrofotometrin arvolla 340 nm, oli 0,5 suhteellista yksikköä. Tuote oli käytännöllisesti katsoen vapaata para-toluyylihaposta.

Esimerkki 2

Tämän esimerkin prosessissa käytettiin teknillistä tereftaalihappoa, joka sisälsi noin 0,3 paino-% seosaineita ja jonka optinen tiheys 5-prosenttisena liuoksena dimetyyliformamidissa oli 2,1. Happo puhdistettiin etikkahapolla kahdessa sarjaan kytketyssä laitteessa, jotka olivat samanlaiset kuin esimerkissä 1 kuvatut. Käytetty etikkahappo korvattiin vastavirtaperiaatteella.

Mainittua teknillistä tereftaalihappoa ja etikkahappoa syötettiin ensimmäiseen laitteeseen painosuhteessa 1:5. Laitteen sisältö kuumennettiin lämpötilaan 250°C. Laitteen sisäinen paine vastasi etikkahappohöyryjen aikaansaamaa painetta. Palautusjäähdytin kytkettiin käyttöön ja kiehumista jatkettiin 30 minuuttia. Suspensio jäähdytettiin lämpötilaan 110°C, tereftaalihappo erotettiin suodattamalla ja syötettiin toiseen laitteeseen, missä se sekoitettiin tuoreen etikkahapon kanssa samassa painosuhteessa.

Toisessa reaktorissa käsiteltiin tereftaalihappo samoissa olosuhteissa kuin ensimmäisessä laitteessa. Puhdistettu tereftaalihappo erotettiin suodattamalla kuten esimerkissä 1 ja alkuperäinen etikkahappo käytettiin uudelleen tereftaalihapon tuoreen panoksen puhdistamiseen ensimmäisessä laitteessa.

Puhdas tereftaalihappo sisälsi 0,004 paino-% para-karboksibentsaldehydiä ja alle 0,01 % para-toluyylihappoa. Hapon 5-prosenttisen liuoksen optinen tiheys dimetyyliformamidissa oli 0,5 suhteellista yksikköä.

Esimerkki 3

Tämän esimerkin mukaan suoritettiin teknillisen tereftaalihapon puhdistusprosessi esimerkissä 2 kuvatulla tavalla sillä erolla, että prosessin lämpötila pidettiin alueella 200-300°C.

Tällä tavoin puhdistetun tereftaalihapon seosaineiden pitoisuudet ja sen optinen tiheys 5-prosenttisenä liuoksena dimetyyliformamidissa on esitetty eri lämpötiloissa taulukossa 1.

Taulukko 1

n:o	Lämpötila °C	Puhdistetun tereftaalihapon karboksibentsaldehydipitoisuus paino-%	Puhtaan tereftaalihapon 5 % liuoksen optinen tiheys dimetyyliformamidissa
1	200	0,025	0,80
2	230	0,01	0,60
3	270	0,003	0,40
4	300	0,002	0,35

Esimerkki 4

Tämän esimerkin prosessissa suoritettiin teknillisen tereftaalihapon puhdistus esimerkissä 2 kuvatulla tavalla sillä erolla, että suspension valmistukseen käytetyn etikkahapon määrä oli 3-10 kg/kg teknillistä tereftaalihappoa.

Puhdistetussa tereftaalihapossa olevien seosaineiden pitoisuudet ja sen 5-prosenttisen liuoksen optinen tiheys dimetyyliformamidissa on esitetty taulukossa 2, valituilla teknillisen tereftaalihapon/etikkahapon painosuhteilla.

Taulukko 2

n:o	Teknillisen tereftaalihapon ja etikkahapon painosuhte	Puhtaan tereftaalihapon p-karboksibentsaldehydipitoisuus, paino-%	Puhtaan tereftaalihapon 5 % liuoksen optinen tiheys dimetyyliformamidissa
1	1:3	0,008	0,60
2	1:5	0,004	0,50
3	1:8	0,003	0,35
4	1:10	0,002	0,30

Patenttivaatimus:

Menetelmä para-ksyleeniä hapettamalla saadun teknillisen tereftaali-hapon puhdistamiseksi käsittelemällä sitä etikkahapolla painosuhteessa 1:3-10 lämpötilassa 200-300°C muodostamalla puhdistetun tereftaali-hapon suspensio etikkahappoon, jäähdyttämällä suspensio sitten lämpötilaan ei alle 100°C ja erottamalla mainitusta suspensiosta puhdistettu tereftaali-happo, t u n n e t t u siitä, että mainittua komponenttien seosta palautustislataan edellämääritellyissä olosuhteissa kondensoimalla muodostuneet höyryt ja palauttamalla kondensaatti kiehumisvyöhykkeeseen.

Patentkrav:

Förfarande för renande av teknisk tereftalsyra erhållen genom oxidation av para-xylen, genom behandlande av densamma med ättiksyra i ett viktförhållande 1:3 - 10 vid en temperatur av 200-300°C under bildande av en suspension av renad tereftalsyra i ättiksyra, varefter suspensionen avkyls till en temperatur av minimum 100°C och renad tereftalsyra isoleras från nämnda suspension, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda komponentblandning sätts i återflöde under de ovan specificerade förhållandena med kondensation av de bildade ångorna och returnerande av kondensatet till kokzonen.