

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. (45) 공고일자 2006년07월26일
C07C 51/42 (2006.01) (11) 등록번호 10-0603723
(24) 등록일자 2006년07월14일

| | | | |
|-------------|-------------------|-------------|-----------------|
| (21) 출원번호 | 10-2000-7004687 | (65) 공개번호 | 10-2001-0031634 |
| (22) 출원일자 | 2000년04월29일 | (43) 공개일자 | 2001년04월16일 |
| 번역문 제출일자 | 2000년04월29일 | | |
| (86) 국제출원번호 | PCT/US1998/022942 | (87) 국제공개번호 | WO 1999/23055 |
| 국제출원일자 | 1998년10월29일 | 국제공개일자 | 1999년05월14일 |

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 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, 감비아, 시에라리온, 가나, 크로아티아, 인도네시아, 짐바브웨, 세르비아 앤 몬테네그로,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 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,

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

(30) 우선권주장 08/962,030 1997년10월31일 미국(US)

(73) 특허권자 에치에프엠 인터내셔널 인코포레이티드
미합중국 텍사스주 77077 휴스턴 에스. 다이아리 애쉬워드 2020

(72) 발명자 리푸-밍
미국텍사스주77450케이티체링톤드라이브2102

램성위스톤
미국텍사스주77450케이티화이트워터크릭서클22810

(74) 대리인 이병호
김영관
신현문
홍동오
이범래

정상구

심사관 : 문선흡

(54) 조 테레프탈산의 정제방법

요약

미반응 출발 물질, 용매, 부반응 생성물 및 기타의 바람직하지 않은 물질로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 불순물을 함유하는 액체 분산액으로부터 조 테레프탈산을 정제하는 방법과 장치를 제공한다. 당해 방법은 분산액을 여과하여 조 테레프탈산 필터 케이크를 형성시키는 단계, 필터 케이크를 승온에서 선택적 결정화 용매에 용해시켜 용액을 형성시키는 단계, 용액의 온도와 압력을 감소시켜 결정화 용매에서 용액으로부터 정제 테레프탈산을 결정화시키는 단계 및 결정화된 정제 테레프탈산을 용액으로부터 분리하는 단계를 포함한다. 본 발명에 따른 선택적 결정화 용매는 비-수성, 비-부식성이며 필수적으로 테레프탈산과 비-반응성이다. 바람직하게는, 선택적 결정화 용매는 N-메틸 피롤리돈 또는 디메틸아세트아미드이다. 당해 방법과 장치는 폴리에스테르 수지 또는 기타 제품을 경제적으로 유익한 비율과 투자 비용이 낮고 공정이 단순화된, 보다 덜 엄격한 공정 조건으로 제조하는 데 사용하기에 바람직한 순도를 갖는 정제 테레프탈산을 제공한다.

대표도

도 10

색인어

정제 테레프탈산 제조방법, 정제 테레프탈산 제조장치, 선택적 결정화 용매

명세서

본 출원은 계류중인 미국 특허원 제08/477,898호(1995.6.7)[발명의 명칭: 정제 테레프탈산의 제조방법 및 제조장치]의 일부 계속 출원인 계류중인 미국 특허원 제08/760,890(1996.12.6)[발명의 명칭: 정제 테레프탈산의 제조방법 및 제조장치]의 일부 계속 출원이며, 이들 두 출원 모두 본 출원과 동일 양수인에 양도되었으며, 이들 출원의 기재 내용 모두는 본 발명의 목적을 위해 참고로 기재되어 있다.

본 발명은 정제 테레프탈산의 제조방법 및 제조장치에 관한 것이다. 또한, 종종 유리 섬유와 같은 다른 물질로 강화되며, 섬유, 필름, 플라스틱 병 및 폴리에스테르 수지 구조물 제조에 유용한 폴리에스테르 수지를 제조하기 위한 출발 물질로서 유용한 정제 테레프탈산 생성물을 생성하기 위한 조 테레프탈산의 정제방법 및 정제장치에 관한 것이다.

배경기술

정제 테레프탈산(PTA)은 다양한 상업적 유용성을 갖는 여러가지 물질을 제조하는 데 사용되는 폴리에스테르 수지 제조용 출발 물질이다. 정제 테레프탈산은 일반적으로 종종 촉매 존재하에, 다양한 정제 방법을 사용하여 “조”테레프탈산으로부터 형성된다. 정제 테레프탈산의 순도가 폴리에스테르 수지를 형성시키는 공정 만족도의 중요한 결정인자임에도 불구하고, 지금까지 사용해 온 조 테레프탈산 정제방법은 기술적 측면이나 경제적 측면에서 완전히 만족스럽지 못하였다.

다양한 출발 물질로부터 조 테레프탈산을 형성시키는 수많은 반응 시스템이 공지되어 있다. 본 발명의 정제 단계는 실질적으로 이러한 반응 시스템의 어떠한 것을 사용해도 되지만, 본 발명에 따른 경우, 파라크실렌(p-크실렌)의 산화를 포함하는 반응 시스템을 도입하는 것이 바람직하며, 이러한 합성 시스템의 사용 역시 본 발명의 일부가 된다.

정제 테레프탈산을 제조하는 현행 또는 선행 시스템의 문제점은 경제적으로 높은 수율의 조 테레프탈산을 생성하도록 반응 시스템을 수행하는 데 어려움이 있다는 것이었으며, 이는 조 테레프탈산 정제를 통해 불순물 및 원하지 않는 성분을 제

거함으로써 폴리에스테르 제조용 출발 물질로서 적합한 질을 갖는 정제 테레프탈산을 제조할 때의 어려움과 결부된다. 선행 시스템에서의 또다른 문제점으로는 PTA 플랜트에 필요한 고 투자비용, 선행 공정 조건 실행시의 엄격함(조 테레프탈산의 생성 및 이의 정제시 모두에 해당), 촉매 시스템 및 반응 용매의 취급 주의 뿐만 아니라, 환경적 문제를 최소화하고 물질의 손실을 조절하고자 하는 측면에서 생기는 반응 부산물 등을 들 수 있다.

정제 테레프탈산 제조시의 중요한 하나의 요소는 PTA 제조 공정시에 우수한 취급 특성, 세척력 및 여과력을 제공하고 폴리에스테르 가공시에 보다 용이한 취급성 및 보다 우수한 공정력을 제공할 수 있는 크기와 모양을 갖는 결정의 형성이다.

<발명의 요약>

본 발명에 따라, 정제 테레프탈산의 제조방법 및 제조장치를 제공한다. 한 측면에서, 당해 방법은 p-크실렌의 산화에 의한 조 테레프탈산 제조를 포함한다. 산화 단계에서는 테레프탈산 뿐만 아니라, 산화 중간체로 p-톨루산 및 4-카복시벤즈알데하이드(4-CBA) 및 부반응으로부터 기타 불순물이 생성된다. 산화 단계에서 생성된 생성물은 미반응 출발 물질, 용매(사용한 경우), 산화 중간체 생성물(특히 상기에 언급한 것들) 및 목적하는 정제 테레프탈산 제조에서 바람직하지 않은 기타의 물질이 함유된 액체 분산액이다. 본 발명의 산화 단계는 p-크실렌 1회 통과당 조 테레프탈산으로의 전환이 약 30중량% 이상이 되도록 행해진다.

또한 본 발명에 따라, 산화기로부터 생성된 조 테레프탈산을 우선 산화기로부터 다른 물질과 대충 분리한 후, 다음에 기술할 본 발명의 선택적 결정화 용매 및 임의로, 하나 이상의 부가 용매에 재용해시킨다. 이어서, 재용해된 조 테레프탈산을 일단계 또는 바람직하게는 이단계의 결정화로 본 발명의 선택적 결정화 용매 및 부가 용매로부터 결정화한다. 결정화하며 점진적으로 정제한 테레프탈산을 본 발명의 용매로부터 분리하고, 최종적으로 수득된 정제 테레프탈산의 필터 케이크를 본 발명의 다른 용매로 세척한 후 건조시키거나, 예를 들면 진공 건조기를 사용하여 건조시키며, 침지기(soaker)로 옮겨 잔여 용매를 제거하고, 최종적으로 여과 후 저장 또는 추가 공정을 위해 건조시킨다.

또한 본 발명에 따라, 현행 또는 선행 산화 시스템에 의해 제조된 임의의 조 TA를 정제할 수 있다. 본 발명의 중요한 이점은 4-CBA와 같은 산화 중간체를 다량 처리함으로써 산화 조건을 완화시켜 p-크실렌 및 아세트산의 연소 손실을 줄일 수 있다는 것이다.

또한, 본 발명에 따라, 상기에 대략적으로 기술한 결정화 공정에서도 개선점을 제공하는 것으로, 이는 선택적 결정화 용매가 유기 염기일 경우에 쉽게 형성될 수 있는 종류의 염을 거의 또는 전혀 함유하지 않는다고 생각되는 보다 크고 구형인 결정을 제공한다는 것이다. 보다 큰 비-염(non-salt) 결정은 물 세정에 의한 파괴를 막을 수 있다는 이점이 있으며, 잔여 불순물로부터 용매를 회수하기가 보다 용이할 뿐만 아니라 잔여 불순물 제거를 위한 세정이 보다 용이하다.

결정화 공정에서의 개선점은 바람직하게는 포화 산 용액의 냉각전 및 냉각 동안 포화 산 용액 상에 가하는 압력을 줄임으로써 결정화 산으로부터 용매를 플래싱(flushing)하는 것을 포함한다. 또한, 배치식 또는 연속식 유동 결정화기에서 점진적으로 압력을 줄여 보다 낮은 수준으로 하는 것이 바람직하며, 이는 단계적으로 또는 연속적으로 수행하여 조정할 수 있다. 또한, 감소된 압력을 적용하는 동안 결정화 산에 열을 가하여 용매 제거율 및 제거 양을 증가시킬 수 있으나, 산의 재용해와 이에 따른 에너지 손실의 원인이 되는 결정화 산의 온도가 실질적으로 상승되는 것을 막도록 주의해야 한다.

위에 언급한 바와 같이, 본 발명에 따라, 결정화는 다단계로 행해질 수 있다: 본 발명이 이런 형태로 행해질 경우, 제2 단계 또는 최종 단계에서 이미 언급한 결정화 개선 기술의 일부 또는 모두(물론 제1 단계에서 이들 기술을 사용하는 것이 유익할 수도 있지만)를 사용하는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명에 따라, 플래시 결정화에 의한 테레프탈산 정제를 위해 공-용매를 사용할 수 있다. 용매보다 비점이 낮은 공-용매를 사용하여 결정화를 위한 플래싱 온도를 줄이고 그로 인해 용해 온도를 낮출 수 있다. 보다 낮은 플래싱 온도를 사용하면, 보다 낮은 진공도 하에서 결정화를 수행할 수 있다.

공-용매로는 물, C₁ 내지 C₅ 알코올, 예를 들면, 메탄올 또는 에탄올, C₅ 내지 C₁₀ 탄화수소, 예를 들면, p-크실렌, 및 C₁ 내지 C₁₀ 유기산, 예를 들면, 포름산 또는 아세트산 등이 있다. 그러므로, 공-용매로서 비점이 25 내지 200℃인 불활성 용매 약 1 내지 약 50%를 포함할 수 있다.

본 발명은 또한 회수된 물질의 일부를 산화기로 재순환하는 단계를 포함하는, 결정화 및 세척 단계 각각에서 본 발명의 용매를 재생하고 재순환하는 단계가 포함된다. 또한, 회수가 가능한 임의의 물질이 환경으로 전달되는 것을 강하게 조절하는 단계 또한 고려하고 있다.

중요한 측면으로, 본 발명은 결정화 및 분리 단계를 통해 조 테레프탈산의 정제를 유도하는 데 효과적인 용매와 관련된 몇몇의 발견에 기초하고 있다. 이러한 발견은 다음과 같은 몇몇 방식으로 요약할 수 있다.

본 발명의 실행에 유용한 선택적 결정화 용매는 (a) 테레프탈산을 정제하기 위해서는 이로부터 분리되어야 하는 불순물이 용매 함유 테레프탈산을 다루는 바람직한 온도 범위 내의 실질적으로 모든 온도에서 용매에 대해 테레프탈산보다 상대적으로 더 용해성이며, (b) 승온에서는 테레프탈산이 더 용해성이며, 보다 낮거나 감소된 온도에서는 테레프탈산이 보다 덜 용해성인 것들을 포함한다. 용어 "선택적 결정화 용매"는 위에서 기술하였고 아래에서 보다 상세히 기술되며 도 1 및 도 2에 나타난 것과 같은 테레프탈산의 선택적 결정화에 유용한 용매를 의미한다고 이해된다.

이러한 상황에서, 미국 특허 제3,465,035호에서는 임의의 유기 용매(피리딘, 디메틸 설펍사이드, 디메틸 포름아미드 등)가 테레프탈산을 정제하기 위해 사용되지만, 이들은 공기 중에서 불안정하며 테레프탈산과 부가 생성물을 쉽게 형성한다고 기재되어 있다는 것을 주목해야 한다. 이와 동일 특허 및 몇몇의 다른 문헌에서는 또한 테레프탈산을 위한 정제 용매로서 아세트산 및 물의 사용을 교시하고 있다. 이와 달리, 본 발명에 따른 선택적 결정화 용매는 (a) 비-수성, (b) 비-부식성 및 (c) 실질적으로 테레프탈산과 비-반응성이며, 이미 언급한 선행 기술의 것들을 포함하지 않는다. 특히, 물, 아세트산(및 기타 알킬산) 및 위에 언급한 유기 용매는 본 발명에 의해 고려되는 선택적 결정화 용매로부터 배제된다.

본 발명에 따라, 선택적 결정화 용매로는 아래에 기술한 몇몇 이유 및 보다 우수한 성능 때문에 N-메틸 피롤리돈(NMP) 및 N,N-디메틸 아세트아미드(DMAC)가 우선적으로 바람직하다. 햄(Ham)에 의한 1960년 8월 16일에 허여된 미국 특허 제 2,949,483호에서는 테레프탈산을 결정화하기 위해 사용된 NMP를 개시하고 있으나, 본 발명에서 바람직하다고 하는 결정화 온도 범위와 동일 범위를 사용하고 있지 않다. 뿐만 아니라 플래시 결정화 및 이의 유익한 결과에 대해서도 제시하고 있지 않다. 문헌[참조: Tr. Vses. Nauch.-Issled. Proekt. Inst. Monomerov(1970), 2(2), 26-32; From: Ref. Zh., Khim. 1971, Abstr. No. 1N166; V.N.Kulakov, et al.; entitled "Purification of Aromatic Dicarboxylic Acids Obtained by Liquid-Phase Oxidation of Dialkyl Derivatives of Aromatic Hydrocarbons"]에서는 용매로서 NMP를 아주 간략하게 언급하고 있으나, 용해 또는 결정화 온도 또는 플래시 결정화에 대해서는 언급하고 있지 않다.

N-메틸 피롤리돈(NMP) 및 N,N-디메틸 아세트아미드(DMAC)는 본 발명을 실행하는 데 바람직한 선택적 결정화 용매이다. 이들 용매는 비-수성, 열 안정성, 비-독성(환경적으로 안전) 및 비-부식성이며 시판되고 있다. NMP는 이에 대한 테레프탈산의 용해도 대 온도 곡선이 직선으로 상승 곡선을 이루기 때문에(이것은 테레프탈산이 승온에서는 용해되고 저온에서는 침전되거나 결정화된다는 의미이다), 본 발명을 실행하기 위한 가장 바람직한 선택적 결정화 용매이다.

NMP가 선택적 결정화 용매로 가장 바람직하지만, DMAC 역시 유사한 바람직한 특성을 나타내며, 본 발명에 따른 기타 바람직한 조 테레프탈산 정제용 선택적 결정화 용매로는 N-알킬-2-피롤리돈(예를 들면, N-에틸 피롤리돈), N-머캅토알킬-2-피롤리돈(예를 들면, N-머캅토에틸-2-피롤리돈), N-알킬-2-티오피롤리돈(예를 들면, N-메틸-2-티오피롤리돈) 및 N-하이드록시알킬-2-피롤리돈(예를 들면, N-하이드록시에틸-2-피롤리돈), 1,5-디메틸 피롤리돈, N-메틸 피페리돈, N-메틸 카프롤락탐, N,N-디메틸 포름아미드 및 N-포르밀 피페리딘 및 그의 혼합물을 포함한 다양한 극성 유기 용매로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명에 의해 고려되는 또다른 선택적 결정화 용매는, 이에 한정되는 것은 아니지만, 설펴란, 메틸 설펴란, 설펴, 모르폴린(예를 들면, 모르폴린 및 N-포르밀 모르폴린), 카르비톨, C¹ 내지 C¹² 알코올, 에테르, 아민, 아마이드 및 에스테르 등 및 그의 혼합물을 포함한다.

특히 조 테레프탈산의 순도가 약 98% 이하이고, 하나 이상의 부가 용매, 바람직하게는 2가지 부가 용매와 배합된 목적하는 선택적 결정화 용매를 다-단계 결정화 공정에 사용하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 산화기에서 발생하는 기타 물질로부터 조 테레프탈산의 제1 분리에서 수득한 최초의 필터 케이크의 세척에 있어서, 세척 용매로는, 이에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 물, p-크실렌, 아세톤, 메틸 에틸 케톤(MEK) 또는 메탄올 등을 사용한다. 또한, 비점이 낮은 대체 용매로는, 이에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 물, 메탄올, 아세톤, MEK 등을 사용할 수 있다. 바람직한 공정에서 제2 결정화 단계 후의 제3 필터와 관련하여 대체 용매로서 물을 사용하는 것이 바람직하다. 목적하는 대체 용매는 생성되는 필터 케이크로부터 선택적 결정화 용매를 대체함으로써, 실질적으로 침지(soaking) 공정 동안 대체 용매만이 존재하게 된다. 생성물이 최종 여과 및 건조 단계를 거치기 전에 침지 공정으로 TA 결정내에 포집된 임의의 가능한 잔여 용매를 제거하는 것이 바람직하다.

위에 설명한 바와 같이, NMP 및 DMAC는 본 발명의 실행에 바람직한 선택적 결정화 용매이다. 이들은 비-수성, 열 안정성, 비-독성(환경적으로 안전) 및 비-부식성이며, 시판되고 있다. NMP는 다른 것들 중에서, 테레프탈산에 대한 용해도 대 온도 곡선이 직선적으로 상승하기 때문에(이는 테레프탈산이 승온에서는 용해되고 저온에서는 침전되거나 결정화된다는 것을 의미한다), 본 발명의 실행에 바람직한 선택적 용매이다. 그러나, 테레프탈산에 대한 용해도 대 온도 곡선은 조 테레프탈산으로부터 분리하고자 하는 다른 물질, 예를 들면, 벤조산, 4-카복시벤즈알데하이드(4-CBA) 및 p-톨루산에 대한 NMP에서의 용해도 곡선 보다 완만한 경사를 갖는다. 결과적으로, 미반응 출발 물질, (경우에 따라) 용매, 및 산화 중간체 생성물, 예를 들면 위에 언급한 것들 또는 다른 의도하지 않은 물질을 포함하거나 이와 결합된 조 테레프탈산을 승온에서 NMP 또는 DMAC에 용해시키면, 실질적으로 모든 물질이 용해되거나 적어도 고도로 분산된다. 이어서, 열과 압력을 제거한 후 물질이 용해된 NMP 또는 DMAC 용액을 냉각하면, 우선적으로 순수한 테레프탈산이 결정화되어 나오는 데 반해, 본 목적에 대해 불순물로 간주될 수 있는 다른 보다 용해성이 있는 물질은 NMP 또는 DMAC의 용액에 남는다. 따라서, 정제 테레프탈산과 이와 결합된 불순물 사이에서 분리가 이루어진다. NMP 또는 DMAC는 재생 칼럼에서 불순물을 제거하여 공정 재순환시킬 수 있고 이 때 불순물은 산화기 단계로 재순환될 수 있거나, 그렇지 않으면 처리된다.

본 발명의 바람직한 형태에 따라, 미반응 출발 물질, 용매, 부반응 생성물 및/또는 기타의 바람직하지 않은 물질로부터 선택된 불순물을 함유하는 액체 분산액으로부터 조 테레프탈산을 정제하는 방법을 제공한다. 당해 방법은 제1 단계 정제 테레프탈산을 조 테레프탈산으로부터 제조하고, 제1 단계 정제 테레프탈산을 선택적 결정화 용매에 재용해시켜 용액을 형성시키는 단계를 포함한다. 이어서, 용액을 약 50℃ 이하로 냉각시키지 않으면서, 용액 속의 테레프탈산으로부터 용매를 플래시 증발시키기에 충분한 정도로 온도와 압력을 감소시켜 제2 단계 정제 테레프탈산을 용액으로부터 결정화한다. 이후, 제2 단계 정제 테레프탈산을 용액으로부터 분리하고 분리된 제2 단계 정제 테레프탈산을 물로 세척한다. 세척 분리된 제2 단계 정제 테레프탈산을 약 150 내지 약 300℃, 바람직하게는 약 180 내지 약 250℃의 물로 침지시킨 후, 물로 침지된 제2 단계 정제 테레프탈산을 여과 및 건조시킨다.

필요하다면, 테레프탈산 용액을 온도를 감소시킨 후 제2 단계 정제 테레프탈산을 분리하기 전에 약 15 내지 약 60분 동안, 바람직하게는 약 20 내지 약 40분 동안 유지한다. 또한, 정제 테레프탈산의 세척을 1 내지 3회 행할 수 있다. 유사하게, 온도와 압력을 감소시켜 용매를 플래시 증발시키는 공정을 2 내지 6단계, 바람직하게는 2 내지 4단계로 단계별로 수행할 수 있다. 유리하게는, 최종 결정 크기를 증가시키기 위해 제1 증발 단계에서 플래시 증발된 용매 비율을 제한한다.

본 발명에 따라, 미반응 출발 물질, 용매, 부반응 생성물 및/또는 기타의 바람직하지 않은 물질로부터 선택된 불순물을 함유하는 액체 분산액으로부터 조 테레프탈산을 정제하는 또다른 방법을 제공한다. 당해 방법은 분산액을 여과하여 조 테레프탈산 필터 케이크를 형성시키는 단계, 약 60℃ 이상의 온도에서 당해 필터 케이크를 선택적 결정화 용매에 용해시켜 용액을 형성시키는 단계, 약 50℃ 이하로 냉각시키지 않으면서, 용액의 온도 및/또는 압력을 감소시켜 정제 테레프탈산을 용액으로부터 결정화하는 단계, 용액으로부터 결정화된 정제 테레프탈산을 분리하는 단계, 분리된 정제 테레프탈산을 물로 세척하는 단계, 세척 분리된 정제 테레프탈산을 약 150 내지 300℃, 바람직하게는 180 내지 250℃에서 물로 침지시키는 단계, 물로 침지된 정제 테레프탈산을 여과 및 건조시키는 단계를 포함한다.

또다른 본 발명의 측면에 따라, 미반응 출발 물질, 용매, 부반응 생성물 및/또는 기타의 바람직하지 않은 물질로부터 선택된 불순물을 함유하는 액체 분산액을 여과하여 조 테레프탈산 필터 케이크를 형성시키는 단계, 당해 필터 케이크를 약 50℃ 이상의 온도에서 선택적 결정화 용매에 용해시켜 용액을 형성시키는 단계, 용액의 온도 및/또는 압력을 감소시켜 정제 테레프탈산을 용액으로부터 결정화하는 단계, 용액으로부터 결정화된 정제 테레프탈산을 분리하는 단계, 분리된 정제 테레프탈산을 선택적 결정화 용매에 재용해시켜 제2 용액을 형성시키는 단계, 제2 용액을 약 50℃ 이하로 냉각시키지 않으면서, 제2 용액 속의 테레프탈산으로부터 용매를 플래시 증발시키기에 충분한 정도로 온도와 압력을 감소시켜 제2 단계 정제 테레프탈산을 제2 용액으로부터 결정화하는 단계 및 제2 단계 정제 테레프탈산을 제2 용액으로부터 분리하는 단계를 포함하여, 미반응 출발 물질, 용매, 부반응 생성물 및/또는 기타의 바람직하지 않은 물질로부터 선택된 불순물을 함유하는 액체 분산액으로부터 조 테레프탈산을 정제하는 또다른 방법을 제공한다.

본 발명의 또다른 실시 양태는 미반응 출발 물질, 용매, 부반응 생성물 및/또는 기타 바람직하지 않은 물질로부터 선택된 불순물을 함유하는 액체 분산액을 여과하여 조 테레프탈산 필터 케이크를 형성시키고, 당해 필터 케이크를 약 50℃ 이상의 온도에서 선택적 결정화 용매에 용해시켜 용액을 형성시키며, 용액의 온도 및/또는 압력을 감소시켜 정제 테레프탈산을 용액으로부터 결정화하고, 용액으로부터 결정화된 정제 테레프탈산을 분리하며, 분리된 정제 테레프탈산을 선택적 결정화 용매에 재용해시켜 제2 용액을 형성시키고, 제2 용액을 약 50℃ 이하로 냉각시키지 않으면서, 제2 용액 속의 테레프탈산으로부터 용매를 플래시 증발시키기에 충분한 정도로 온도와 압력을 감소시켜 제2 단계 정제 테레프탈산을 제2 용액으로부터 결정화하며, 제2 단계 정제 테레프탈산을 제2 용액으로부터 분리하고, 분리된 제2 단계 정제 테레프탈산을 물로 세척하며, 세척 분리된 제2 단계 정제 테레프탈산을 약 150 내지 300℃, 바람직하게는 180 내지 250℃에서 물로 침지시킨 후,

물로 침지된 제2 단계 정제 테레프탈산을 여과 및 건조시킴으로써 미반응 출발 물질, 용매, 부반응 생성물 및/또는 기타 바람직하지 않은 물질로부터 선택된 불순물을 함유하는 액체 분산액으로부터 조 테레프탈산을 정제하는 또다른 방법을 제공한다.

상기 기술로부터, 본 발명의 목적은 경제적으로 유익한 비율과 투자 비용이 낮고 공정이 단순화된, 보다 덜 엄격한 작동 조건으로 폴리에스테르 수지 및 기타 제품 제조시 사용하기에 적합한 순도를 가진 정제 테레프탈산을 제조하는 개선된 방법 및 장치를 제공하는 것임을 알 수 있다. 본 발명의 이러한 및 기타 목적을 달성하는 방법은 첨부된 도면과 함께 다음의 본 발명의 상세한 설명으로부터 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

본 발명의 방법 및 장치를 보다 철저히 이해하기 위해서는 첨부된 도면과 관련하여 다음의 상세한 설명을 참조할 수 있다.

삭제

도 1 및 도 2는 각각 일반적으로 조 테레프탈산과 결합된 불순물 또는 부반응 생성물과 테레프탈산에 대한 NMP 및 DMAC에서의 용해도 대 온도 곡선의 플롯(plot)이고,

도 3은 NMP, DMAC 및 NMP + 염 결정에 대한 pH 대 물 농도의 플롯이며,

도 4는 pH 대 TPA/용매 중량비의 플롯이고,

도 5는 제시된 임의의 선행 기술 공정에 있어서의 플래시 포인트(flash point)를 사용한 온도에 대한 물에서의 TPA 용해도의 플롯이며,

도 6은 본 발명에 따른 플래시 공정으로 얻어진 입자 크기 분포를 나타내고,

도 7은 다양한 플래시 공정에 대한 플래시 프로파일의 플롯이고,

도 8은 플래시 및 냉각 유형의 다양한 공정에 대한 냉각 곡선을 나타내며,

도 9는 본 발명을 실시하는 데 사용할 수 있는 결정화기의 개략적인 정면도이고,

도 10은 본 발명의 바람직한 공정에 대한 공정 블록도면이다.

발명의 상세한 설명

I. 공정 기재

본 발명은 신규의 PTA 제조 기술 개발에 관한 것이다. 최근에 널리 사용되는 PTA 기술과 비교하여, 당해 기술은 신규의 PTA 플랜트 제조시 투자 비용이 적을 뿐만 아니라, 플랜트 작동 비용이 적다. 또한, 최근의 DMT 플랜트에서 PTA를 함께 생산함으로써 보다 신규한 PTA 플랜트에 대한 이들의 경쟁력을 향상시킬 수 있는 방법을 제공한다.

공정 요약

본 공정은 저압, 저온, 비-수성, 고도로 선택적인 결정화 기술 개발을 토대로 하여 성공하였다. 당해 결정화 기술로 약 70% (산화기로부터)의 낮은 순도를 갖는 조 테레프탈산(TA)을 제1 단계 결정화기에서 약 98+ %까지, 제2 단계 결정화기에서 약 99.99+ %까지로 정제시킬 수 있다. 당해 기술로부터 선행 기술 공정에서 널리 사용되었던 기술보다 덜 엄격한 조건에서 TA 산화기를 작동시킬 수 있게 되었다. 결정화 공정에 사용된 선택적 결정화 용매는 비-수성, 열 안정성, 비-독성(환경적으로 안전) 및 비-부식성이며, 시판되고 있다.

본 발명에 따른 방법을 수행하는 경우, 선택적 결정화 용매로서, NMP 또는 DMAC를 사용할 경우, 본 발명자들은 TA 순도가 제1 결정화 공정후 99.9+ 중량% 이하이고, 제2 결정화 공정후에는 99.99+ 중량% 이하임을 증명하였다. 특히, 표 1은 조 TA(89.89중량% TA)로부터 순수한 TA를 제1 결정화 공정후 99.95중량%, 제2 결정화 공정후 99.997중량% 회수할 수 있음을 보여주고 있다.

[표 1]

| | | | 제1 결정화 | 제2 결정화 |
|--------------------|----------|----------|------------|---------|
| (a) TA 중량 | | | 56.34g | 31.81g |
| (b) 결정화 용매(NMP) 중량 | | | 400.02g | 248.38g |
| (c) 포화 온도 | | | 60℃ | |
| (d) 결정화 온도 | | | 15℃ (1시간) | |
| (1) 조 TA 생성물 조성 | | | | |
| 벤조산 | p-톨루산 | 4-CBA | TA | 기타 |
| 0.39중량% | 4.49중량% | 2.49중량% | 89.89중량% | 2.74중량% |
| (2) 제1 결정화 생성물 | | | | |
| 35ppm | 143ppm | 359ppm | 99.95중량% | 발견되지 않음 |
| (3) 제2 결정화 생성물 | | | | |
| 20ppm 미만 | 20ppm 미만 | 10ppm 미만 | 99.997+중량% | |

표 2는 포화 온도 및 결정화 온도를 둘 다 상승시킴으로써 조 TA(89.89중량% TA)로부터 순수한 TA를 제1 결정화 공정후 99.90중량%, 제2 결정화 공정후 99.9933중량% 회수할 수 있음을 보여주고 있다.

[표 2]

| | | | 제1 결정화 | 제2 결정화 |
|-------------------------------|----------|---------|------------|---------|
| (a) TA 중량 | | | 138.08g | 70.15g |
| (b) 결정화 용매(NMP) 중량 | | | 685.30g | 247.46g |
| (c) 포화 온도 | | | 110℃ | 105℃ |
| (d) 결정화 온도 | | | 40℃ | 40℃ |
| (1) 조 TA 생성물 조성 | | | | |
| 벤조산 | p-톨루산 | 4-CBA | TA | 기타 |
| 0.39중량% | 4.49중량% | 2.49중량% | 89.89중량% | 2.74중량% |
| (2) 제1 결정화 생성물 (회수율: 56.5중량%) | | | | |
| 28ppm | 367ppm | 390ppm | 99.90중량% | 229ppm |
| (3) 제2 결정화 생성물 (회수율: 47.5중량%) | | | | |
| 10ppm 미만 | 19ppm 미만 | 25ppm | 99.9933중량% | 13ppm |

표 3은 조 TA(98.99중량% TA)로부터 순수한 TA의 회수율이 99.9960중량%(단일 결정화 공정)임을 보여주고 있다. 또한, 벤조산, p-톨루산, 4-CBA, MMP 및 기타 불순물 각각이 10ppm 미만이다.

[표 3]

| | | |
|--------------------|--|---------|
| (a) TA 중량 | | 152.67g |
| (b) 결정화 용매(NMP) 중량 | | 786.19g |
| (c) 포화 온도 | | 100℃ |
| (d) 결정화 온도 | | 40℃ |

| | | | | | |
|---------------------------|----------|----------|---------------|----------|----------|
| (1) 조 TA 생성물 조성 | | | | | |
| 벤조산 | p-톨루산 | 4-CBA | TA | MMT | 기타 |
| 10ppm 미만 | 10ppm 미만 | 18ppm | 98.99중량% | 303ppm | 0.98중량% |
| (2) 결정화 생성물(회수율: 50.2중량%) | | | | | |
| 10ppm 미만 | 10ppm 미만 | 10ppm 미만 | 99.9960중량% 초과 | 10ppm 미만 | 10ppm 미만 |

표 4는 대규모일 경우 조 TA(83.91중량% TA)로부터 순수한 TA의 회수율이 99.63중량%(단일 결정화 공정)임을 보여주고 있다.

[표 4]

| | | | | |
|---------------------------|---------|---------|----------|---------|
| (a) TA 중량 | | | 1760g | |
| (b) 결정화 용매(NMP) 중량 | | | 6162g | |
| (c) 포화 온도 | | | 160℃ | |
| (d) 결정화 온도 | | | 50℃ | |
| (1) 조 TA 생성물 조성 | | | | |
| 벤조산 | p-톨루산 | 4-CBA | TA | 기타 |
| 1.03중량% | 4.79중량% | 5.03중량% | 83.91중량% | 5.24중량% |
| (2) 결정화 생성물(회수율: 24.3중량%) | | | | |
| 38ppm | 852ppm | 0.23중량% | 99.63중량% | 500ppm |

표 5는 대규모일 경우 조 TA(79.79중량% TA)로부터 순수한 TA의 회수율이 99.92중량%(단일 결정화 공정)임을 보여주고 있다.

[표 5]

| | | | | |
|---------------------------|---------|---------|----------|---------|
| (a) TA 중량 | | | | 1700g |
| (b) 결정화 용매(NMP) 중량 | | | | 5928g |
| (c) 포화 온도 | | | | 160℃ |
| (d) 결정화 온도 | | | | 45℃ |
| (1) 조 TA 생성물 조성 | | | | |
| 벤조산 | p-톨루산 | 4-CBA | TA | 기타 |
| 1.59중량% | 5.19중량% | 7.61중량% | 79.79중량% | 5.81중량% |
| (2) 결정화 생성물(회수율: 31.5중량%) | | | | |
| 10ppm | 203ppm | 446ppm | 99.92중량% | 184ppm |

표 6는 190℃ 정도의 보다 높은 포화 온도에서 대규모일 경우 조 TA(83.90중량% TA)로부터 순수한 TA의 회수율이 99.15중량%(단일 결정화 공정)임을 보여주고 있다.

[표 6]

| | | | | | |
|--------------------|--|--|--|--|-------|
| (a) TA 중량 | | | | | 1965g |
| (b) 결정화 용매(NMP) 중량 | | | | | 5684g |
| (c) 포화 온도 | | | | | 190℃ |
| (d) 결정화 온도 | | | | | 40℃ |
| (1) 조 TA 생성물 조성 | | | | | |

| | | | | |
|---------------------------|---------|---------|----------|---------|
| 벤조산 | p-톨루산 | 4-CBA | TA | 기타 |
| 1.23중량% | 5.25중량% | 6.34중량% | 83.90중량% | 3.28중량% |
| (2) 결정화 생성물(회수율: 48.9중량%) | | | | |
| ----- | 0.14중량% | 0.61중량% | 99.15중량% | 0.1중량% |

표 7은 대규모일 경우 조 TA(98.50중량% TA)로부터 순수한 TA의 회수율이 99.9915중량%(단일 결정화 공정)임을 보여주고 있다. 결정화 혼합물이 과포화되면 상기에 요약한 공정으로부터 수득되는 결정보다 실질적으로 보다 큰 TA 결정을 형성하게 된다. 당해 분야의 숙련가들이 이해하고 있는 바와 같이, TA 결정 크기는 용매 및 불순물로부터 이를 분리할 때 중요한 고려 사항이다.

[표 7]

| | | | | |
|---------------------------|---------|---------|------------|--------|
| (a) TA 중량 | | | 2333g | |
| (b) 결정화 용매(NMP) 중량 | | | 5698g | |
| (c) 포화 온도 | | | 160℃ | |
| (d) 결정화 온도 | | | 45℃ | |
| (1) 조 TA 생성물 조성 | | | | |
| 벤조산 | p-톨루산 | 4-CBA | TA | 기타 |
| 198ppm | 0.15중량% | 1.23중량% | 98.50중량% | 989ppm |
| (2) 결정화 생성물(회수율: 69.7중량%) | | | | |
| 10ppm 미만 | 26ppm | 38ppm | 99.9915중량% | 11ppm |

표 8은 결정화 용매로서 N,N-디메틸아세트아미드(DMAC)를 사용할 경우, 조 TA(82.92중량% TPA)로부터 순수한 TPA의 회수율이 99.45중량%(단일 결정화 공정)임을 보여주고 있다. 4-CBA 함량은 6중량%에서 3276ppm으로 감소하였다. 작동 온도 범위는 매우 완만하다(45 내지 120℃).

[표 8]

N,N-디메틸아세트아미드를 사용한 결정화에 의한 “TPA”정제

| | | | | | |
|--|------|------|-------|---|------|
| 1. 사용된 N,N-디메틸아세트아미드 | | | | 1,000.0g | |
| 사용된 조 TPA | | | | 291.5g | |
| 케이크 세척을 위한 N,N-디메틸아세트아미드 | | | | 800ml | |
| 회수된 정제 TPA | | | | 135.6g(취급시 및 시료 채취시 고체에 의한 손실은 포함되지 않음) | |
| 시료 | 벤조산 | PTA | 4-CBA | TPA | 기타 |
| 조 TPA(중량%) | 5.25 | 6.01 | 4.59 | 82.92 | 1.23 |
| 정제 TPA(ppm) | 689 | 3279 | 1519 | 99.45* | 13 |
| *중량% | | | | | |
| 2. 방법 | | | | | |
| (a) 혼합물을 교반기 및 자켓이 장착된 플라스크에서 120℃까지 가열하여 고체를 용해시키고, 혼합물을 1시간 동안 이 온도로 유지한다. | | | | | |
| (b) 이어서, 혼합물을 1시간 동안 45℃로 냉각시킨다. | | | | | |
| (c) 이어서, 냉각된 슬러리를 진공하의 분리 깔때기 속에서 여과하여 케이크로부터 모액을 분리한다. | | | | | |
| (d) 케이크를 용매로 분리 깔때기를 통해 1회 세척하여 케이크에서 잔여 모액을 제거한다. 세척은 실온에서 행한다. | | | | | |
| (e) 습윤 고체를 실온에서 탈이온수를 사용하여 밤새 침지한 후, 분리 깔때기 속에서 탈이온수로 3회 세척한다. | | | | | |
| (f) 고체를 180℃에서 밤새 건조시킨다. | | | | | |

많은 경우 비교적 고온의 용해 온도, 즉 140 내지 200℃가 바람직하지만, 고온에서(160℃ 이상) 완전 용해되는 것에 대해 유사한 정제가 행해질 수 있는 비교적 저온에서 냉각 결정화로 실험을 행한다.

실험 A:

| | | | |
|---------------------------|--------|---------|----------|
| (a) TA 중량 | | | 254g |
| (b) 결정화 용매(NMP) 중량 | | | 507g |
| (c) 초기 (포화) 온도 | | | 60℃ |
| (d) 결정화 온도 | | | 45℃ |
| (1) 조 TA 생성물 조성 | | | |
| 벤조산 | p-톨루산 | 4-CBA | TA |
| 210ppm | 459ppm | 0.78중량% | 99.15중량% |
| (2) 결정화 생성물(회수율: 89.5중량%) | | | |
| 21ppm | 21ppm | 548ppm | 99.94중량% |

실험 B:

| | | | | |
|---------------------------|-------|-------|--------|-------|
| (a) TA 중량 | | | | 256g |
| (b) 결정화 용매(NMP) 중량 | | | | 510g |
| (c) 초기 (포화) 온도 | | | | 58℃ |
| (d) 결정화 온도 | | | | 45℃ |
| (1) 조 TA 생성물 조성 | | | | |
| 벤조산 | p-톨루산 | 4-CBA | TA | 기타 |
| 0.27% | 5.3% | 2.53% | 91.56% | 0.34% |
| (2) 결정화 생성물(회수율: 74.5중량%) | | | | |
| 140ppm | 0.18% | 0.13% | 99.67% | 31ppm |

보다 낮은 용해 온도를 사용하면 공정 중의 에너지 소모 면에서 가능한한 경제적인 수 있다.

논의된 바와 같이, 본 발명의 중요한 측면은 용매가 TA와 유기 염을 형성시키는 경향이 있는 유기 용액으로부터 테레프탈산(TA)을 결정화하는 방법의 발견과 관련된다. 일반적으로 염은 유기 용매 또는 유기 용매 혼합물의 용액을 냉각시켜 형성시키는 데, 이 용액은 고온에서 TA로 포화된다. 그러나, 결정 내의 용매를 제거하기 위해 물이나 다른 용매로 세척하면 염의 결정 구조는 파괴된다. 세척된 결정은 포집된 모액 및 잔여 용매 속의 불순물을 제거하기 위한 여과 및 세척이 매우 곤란한 아주 미세한 분말이 된다. 이러한 미세 분말을 방지하는 것이 바람직하다.

공지된 바와 같이, 유기 용매가 테레프탈산과 쉽게 부가 생성물을 형성하기 때문에 정제 및 순수 테레프탈산 회수가 어렵게 된다. 이러한 난점의 일부는 다양한 실험적 관찰 사항을 통합하여 평가할 수 있다. 염 결정은 바람직하게는 큰 경향이 있지만(120 내지 150 μ m 초과), 물, 메탄올 또는 아세톤(또다른 바람직한 세척제)과 접촉함으로써 파괴되고 매우 미세한 결정(50 μ m 미만)으로 분해되며, 이것은 상기에 언급한 것처럼 취급하기 곤란하다. 염 결정으로부터 형성된 케이크는 연성이며 여과하기 용이하나, 물을 첨가하면 케이크가 수축되고(두께가 줄어듦), 탈수 및 잔여 용매를 제거하기 위한 세정을 매우 곤란하게 하는 아주 압축된 케이크로 된다. 물 첨가후 케이크를 재슬러리화시킴으로써 이러한 바람직하지 않은 결과를 극복하고자 한다면(실온에서), 고체 농도가 매우 낮지(20% 미만) 않다면, 슬러리 대신 고 점성 페이스트가 형성된다는 것을 알았다. 페이스트는 추가 공정을 행하기 어렵다. 뜨거운 물(60℃ 이상)로 재슬러리화시킬 때, 혼합물은 매우 안정한 기포[셰이빙 폼(shaving foam)과 유사]를 형성시키는 경향이 있으며, 이 또한 공정을 매우 곤란하게 한다는 것을 알았다. 염 결정에 물을 첨가한 후에 형성되는 작은 입자 크기 때문에, 침전 특성이 매우 불량하며, 세척 칼럼을 통한 공정율이 매우 낮아 상당히 큰 장치를 요구하게 된다. 염 결정으로부터 잔여 용매를 세정할 때 발생하는 상기의 어려움에도 불구하고, 잔여 용매는 120℃ 이상의 온도로 가열되면 TPA를 탈색시킬 수 있기 때문에 이러한 잔여 용매의 제거는 여전히 중요하다. 이것은 이러한 물질로부터 제조되는 폴리에스테르의 품질에도 영향을 줄 것이다. 또한, 비용 문제상 용매를 회수하기 위해서는 재생 또는 물 세척이 필요하다.

염 결정은 밝고 투명하며 약간 옅으나, TPA 결정은 불투명하고 백색이기 때문에, 이들 두 결정은 시각적으로 구별할 수 있다. 선행 기술자들은 당해 염이 TPA 1몰당 2몰의 용매를 함유한다고 보고하고 있으며, 이는 염 구조식이 TPA:2NMP임을 의미한다. 중량 식을 기준으로 하면, 염 중의 TPA는 45%이고, NMP는 55%이다. 실험적으로, 염 결정의 용매 함량은 55 내지 65%로 한정되므로, 이로부터 선행 기술자들이 예측한 염 구조식이 옳바르며 여기서 차이는 케이크 중의 수분으로서의 유리 용매라는 것을 확인할 수 있다.

실온에서 NMP 및 DMAC의 pH를 측정하면 두 용매 모두 염기성(pH가 각각 10.3 및 11임)임을 알 수 있다. TPA를 첨가하면, pH는 중성으로 떨어지고, 물을 첨가하면, 혼합물은 산성이 된다. 도 3은 NMP, DMAC 및 NMP + TPA 염 결정에 대한 pH 대 물 농도의 플롯이다.

30℃에서의 다양한 TPA 대 용매 혼합물의 pH 연구로부터 TPA의 비율이 증가할수록 염기성에서 산성화되어 가는 동일한 거동 형태임을 알 수 있다. pH가 6.5 근처일 경우, TPA는 침전을 시작하며, 이는 용액이 포화된다는 의미이다. 도 4는 pH 대 TPA/용매 중량비의 플롯이다.

pH 측정에 사용된 TPA는 시판되는 PTA 제품(구형의 결정)이고, 침전된 결정은 바아(bar) 형태이며 투명한 (염 결정)으로, 이는 원 TPA 결정이 저온에서 조차도 염 결정으로 전환된다는 것을 의미한다.

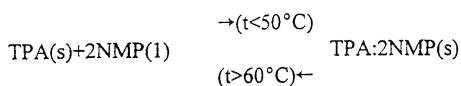
이러한 관찰을 근거로, TPA와 용매는 산-염기 반응하여 염을 형성시키는 것을 가정할 수 있다: $TPA(s) + 2NMP(l) \rightarrow TPA:2NMP(s)$.

NMP-염 결정의 용점 측정 연구를 통해 밝고 투명한 결정은 50 내지 60℃에서 불투명한 백색 결정으로 전환되고, 이것은 가시적인 증기의 일부가 방출되는(이는 승화의 가능성을 나타냄) 300℃ 초과 온도까지 그대로 유지된다. 동일한 현상은 DMAC로부터 형성되는 염 결정에 대해서도 관찰된다.

용매를 제거하기 위해 염 결정을 건조시키는 실험으로부터 원 중량의 약 60%의 중량 손실이 있음을 알았으며, 이는 선행 기술자들이 제시한 염 구조식과 일치한다. 건조 시험중 120℃ 이상의 온도에서는 물질이 갈색으로 변한다.

잠시동안 교반하면서 80 내지 100℃ 온도에서 염 결정을 가열하면 맑은 액체(NMP)와 백색의 불투명한 경질 결정(TPA)이 함께 슬러리를 형성하다. 슬러리 형성은 또한 보다 고온에서 관찰할 수 있다.

이러한 관찰로부터 60℃ 이상의 온도에서 TPA 및 NMP로의 염 분해가 이루어진다는 것을 알았다. 50℃ 이하의 온도에서, 염은 보다 안정하다. 따라서, 염 분해 반응은 다음과 같이 개시될 수 있다:



본 발명에 따라, 물에서는 변하지 않으면서 상기에 언급한 염 재생과 관련된 모든 문제를 방지할 수 있는 진정한 TPA 결정을 생성하기 위한 결정화 조건을 맞추기 위해 이러한 개념을 사용해 왔다.

물에 의해 파괴되지 않는 진정한 TPA 결정을 생성함으로써, (45℃ 대신) 60℃ 결정화 온도로 용액을 냉각 또는 플래시/냉각하는 것을 포함하는 실험으로부터 상기에서 예측한 염 형성/분해 메커니즘을 확인했다.

또한, 본 발명에 따라, TA 및 4-카복시벤즈알데히드(4-CBA), p-톨루산 등과 같은 불순물로 포화된 유기 용매(또는 유기 용매의 혼합물)의 용액을 저압(또는 진공하)으로 유지되는 결정화기에 공급하여 용매(또는 용매 혼합물)를 50℃ 이상으로 유지된 온도에서 연속식 또는 배치식으로 즉시 플래시하여 염 형성을 방지한다. 이어서, 용매 플래싱으로부터 형성된 고체(핵)가 성장하도록 저온 저압에서 일정기간 방치한다. 보다 높은 TA 회수율을 얻고 보다 큰 TA 결정을 얻기 위해, 각각 상이한 감압(또는 진공)에서, 포화 용액을 동일한 결정화기나 일련으로 연결된 몇몇의 결정화기에서 다수의 용매 플래시 공정에 적용하는 것이 바람직하다. 놀랍게도, 이러한 방법으로 생성된 결정 구조는 결정화 용매(또는 용매 혼합물)에 대해 상당한 용해도를 가지는 물이나 다른 용매로 세척할 때 또는 용매를 제거하기 위해 결정을 진공 건조할 때 악영향을 받지 않는다는 것을 알게 되었다. 결과적으로, 염 형성이 아예 없거나, 적어도 염 형성이 최소화되어 결정화 용매를 용해시키는 물이나 다른 용매로 세척하거나 진공 건조시켜도 TA 결정의 크기나 모양이 변화되지 않는 것으로 나타났다.

용매로서 물을 사용하여 TPA에 대한 통상적인 플래시 결정화를 사용한다. 이러한 공정에서 온도와 압력을 감소시켜 우수한 입자 크기와 분포(평균 $120\mu\text{m}$)를 획득하기 위해서는 3 내지 5회의 플래시가 필요하다. 이러한 결정화 형태는 용해도 곡선의 모양을 이용하여 특히 선행 기술에서 언급한 것처럼 제1 플래시 공정에서 고도의 과포화 상태를 이루게 하며, 이는 온도에 대한 물 중 TPA 용해도의 플롯인 도 5에 나타나 있다.

이와 같은 물에서의 거동과는 달리, NMP 중 TPA의 용해도 곡선은 매우 완만하나, 단지 4단계의 플래시를 사용하는 플래시 결정화 과정을 기준으로 하면 결정 성장 속도가 보다 빠르다: 보다 큰 결정이 획득된다(평균 160 내지 $170\mu\text{m}$). 또한, 플래시 결정화로부터 생성된 결정은 냉각만으로 얻어지는 것보다 크다. 도 6은 이러한 플래시 공정에 의해 얻어지는 입자 크기 분포를 나타내고 있다.

플래시 프로파일(각 플래시 후 용매의 플래시 방출 양)의 우수한 조절은 목적하는 입자 모양과 크기를 향상시키는 데 중요하다. 플래시 결정화는 우수한 여과율과 세척 효능을 갖는 구형의 결정을 생성시키는 유일한 방법이나, 너무 많은 용매가 첫번째 두개의 플래시에서 플래시 방출되면, 이 후의 여과 및 세척을 다소 어렵게 하는 작은 구형의 결정이 획득된다. 그러므로, 플래시 프로파일을 선택하고 조절하여 도 7에서 보여진 결정 모양 및 크기에 대해 목적하는 또는 최적의 과포화 조건 형성 방법을 얻는다.

바람직하게는, 압력하에 수행되는 아세트산 또는 물에서의 플래시 결정화 방법과 비교하여, NMP를 사용하는 플래시 결정화 방법은 용매의 증기압이 낮기 때문에 진공하에서 행한다.

제1 플래시: 150mmHg, 145 내지 150°C , $V/F=0.26$

제2 플래시: 80mmHg, 120 내지 125°C , $V/F=0.12$

제3 플래시: 40mmHg, 110 내지 115°C , $V/F=0.07$

제4 플래시: 20mmHg, 95 내지 100°C , $V/F=0.07$

*은 각 플래시용 초기 용매의 분율에 대한 용매 플래시의 양이다.

실험은 냉각 또는 플래시 결정화 방법 둘 다로 최종 온도 60°C 까지 수행하며, 비록 각각의 경우 모양과 크기가 상이하지만 이 두 방법 모두에 의해 진정한 TPA 결정을 제조하였다. 플래시 결정화에 대해서는, 초기 상태에서의 완전 용해(TPA 29g/NMP 100g, 185°C)가 바람직하지만, 냉각에 대해서는, 바람직하게는 초기 상태가 TPA 43.7g/NMP 100g, 185°C 가 되도록 약간의 시딩(seeding)이 필요하다. 냉각에 의해 얻어진 결정 모양은 바아 형태 및 구형의 혼합물이나, 냉각에 의한 결정화의 최종 단계에서 이루어지는 보다 낮은 과포화 조건(플래시에서는 TPA 49g/NMP 100g인데 반해 냉각에서는 현탁 고체로서의 TPA 31g/NMP 100g)때문에, 주로 플래시에 의해 얻어지는 것들보다 더욱 구형이며 더욱 작다. 도 8은 플래시 및 냉각 둘 다의 다양한 과정에 대한 냉각 곡선을 나타내고 있다.

본 발명에 따라, 결정이 성장하도록 하는 보유 시간은 매우 중요한 인자이다. 최소 15분 및 최대 60분이 바람직하며, 대략 30분이 바람직하다. 이 시간은 액체상과 고체상 사이의 임의 평형을 달성하기에 충분하며, 여과 동안의 플러깅(plugging) 문제를 최소화한다.

요약하면, 다음은 다수의 결정화 시험으로부터 얻은 결과이다:

| 조 생성물 중의 4-CBA(%) | 제1 단계 | 제2 단계 |
|-------------------|-------------------|-----------------|
| 2-3 | 300 내지 500ppm(냉각) | 30 내지 50ppm(냉각) |
| 0.3 | 약 300ppm(냉각) | 29ppm 미만(플래시) |
| 0.8 | 약 250ppm(냉각) | |
| | 4-CBA 200ppm으로부터 | 20ppm 미만(플래시) |

상기에 언급한 것처럼, 본 발명에 유용한 유기 용매는 N-메틸 피롤리돈(NMP), N,N-디메틸 아세트아미드(DMAC), 1,5-디메틸 피롤리돈, N-메틸 피페리돈, N-메틸 카프롤락탐, N,N-디메틸 포름아미드, N-포르밀 피페리딘, N-알킬-2-피롤

리돈(예를 들면, N-에틸 피롤리돈), N-머캅토알킬-2-피롤리돈(예를 들면, N-메캅토에틸-2-피롤리돈), N-알킬-2-티오피롤리돈(예를 들면, N-메틸-2-티오피롤리돈) 및 N-하이드록시알킬-2-피롤리돈(예를 들면, N-하이드록시에틸-2-피롤리돈)이 포함되나, 이에 한정되는 것은 아니다.

최종 TA 생성물로부터 결정 속에 포집된 잔여 용매를 제거하기 위해서, 바람직하게는 TA 결정을 부분적으로나 완전히 용해시키는 데 물을 사용하는 고온의 침지기에 세척된 TA 결정을 공급한다.

염 결정을 진공 또는 저온 건조시킴으로써 잔여 용매를 제거하기 위한 몇가지 시도를 했다. 결과는 미세 입자의 응집이 일어났고 응집된 입자 사이에 약간의 용매가 포집되어 있기 때문에, 여전히 0.5%의 잔여 용매가 남아있는 것으로 나타났다.

물과 TPA 비율을 달리하여 220℃의 물로 침지하면 잔여 용매는 완전히 용해될 필요없이도 효과적이고도 만족스럽게 제거됨을 알 수 있었다:

| TPA g/물 100g | 용해율(%) | 잔여 용매(ppm) |
|--------------|--------|------------|
| 5.0 | 80.0 | 20 미만 |
| 4.4 | 90.9 | 20 미만 |
| 6.2 | 64.5 | 25 미만 |

다음 실시예는 본 발명의 원리 및 특징을 나타낸다.

실시예

실시예 1

냉각 결정화

NMP 9761g을 TA 3028g과 함께 교반기 및 자켓이 장착된 결정화기에 가하였다. 모든 TA가 용해될 때까지 이 혼합물을 대기압하에서 180℃까지 가열하였다.

이어서, 혼합물을 온도가 45℃가 될때까지 자켓을 통해 냉각 매체를 순환시킴으로써 표면 냉각시켰다. 이어서, 15분 후에, 이 슬러리를 여과하여 모액으로부터 고체를 분리하고, 케이크를 실온의 순수 NMP로 세척하여 케이크로부터 모든 모액을 제거하였다.

현미경 관찰을 위해 케이크로부터 시료를 채취하였다. 결정은 바아 유사 형태이고, 크기는 120 내지 150 μ m이다.

케이크로부터 용매를 제거하기 위해, 케이크를 물 또는 용해도가 높은 다른 적절한 용매를 사용하여 세척해야 한다. 80℃ 고온수를 사용하여 케이크를 세척하였다. 그러나, 케이크 중의 바아 유사 결정은 물로 완전히 파괴되며 결정화 공정에 의해 형성되는 결정보다 더욱 침전물로 보이는 미세 분말로 변화되었다. 이러한 미세 침전물은 세척 및 취급이 매우 어려우며 잔여 용매를 제거하기는 것이 복잡하다.

실시예 2

플래싱 결정화

냉각 단계 이전에 혼합물을 대기압에서 125mmHg의 진공 압력으로 감압시킴으로써 용매를 플래싱 제거되게 하는 것을 제외하고는, 이전 실시예에서의 NMP 및 TA의 동일한 시료 침전물을 사용하였다. 이런 방법으로, 약간의 용매를 증발 제거하고 냉각기를 통해 응축시켜 혼합물의 온도를 180℃에서 147℃로 떨어뜨렸다. 플래시 방출된 용매의 양은 과포화 상태를 이루게 되어 NMP에 용해된 TA가 고체상으로 결정화된다.

플래시 단계가 동시에 수행되지만, TA 결정화가 수행되기 위해 약간의 시간이 필요하므로, 혼합물을 30분 동안 계속 교반하여 핵이 형성되고 성장하게 하여, 슬러리를 형성한다. 슬러리를 여과하여 액체 상으로부터 고체를 분리해 내고, 실온에서 순수 NMP로 세척하고, 현미경으로 관찰하였다. 결정 모양은 이전의 냉각 결정화 방법을 사용하였을 때와 같은 바아 유사 형태가 아니라 구형이며, 크기가 매우 균일하지만 약 40 내지 60 μ m로 작다.

이어서, 당해 케이크를 80℃의 뜨거운 물로 세척하는데, 놀랍게도 구형 유사 결정은 물 세척에 의해 영향을 받지 않는다(그의 모양 및 크기가 변하지 않는다). 이러한 구형 유사 결정은 여과율이 매우 높으며 이들을 효과적으로 행구는 것이 보다 용이하다.

실시예 3a

결정 성장

결정 성장을 촉진하기 위해, 당해 실험은 NMP 6174g 및 테레프탈산 1952g을 사용한 것을 제외하고는 이전 실험을 반복하였다.

또한, 플래시 압력은 125mmHg 대신 120mmHg이고, 온도는 145℃이다. 이어서, 이전 실시예에서 기술된 것처럼 혼합물을 40mmHg에서 2번 플래시하고 온도를 110℃로 떨어뜨렸다. 이로 인해, 보다 많은 테레프탈산이 결정화된다. 결정 모양은 구형이고, 크기는 60 내지 80 μ m로 증가하였다.

실시예 3b

NMP 7490g 및 테레프탈산 2325g을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 3a를 반복하였다. 물론, 상이한 압력 프로파일은 다음과 같으며 두개 이상의 플래시를 가하였다:

제1 플래시: 150mmHg, 154℃

제2 플래시: 80mmHg, 135℃

제3 플래시: 40mmHg, 117℃

제4 플래시: 20mmHg, 101℃

현미경으로 관찰하면 결정 모양이 구형이며 크기가 상당히 개선되었음을 알 수 있다. 최종 시료는 120 내지 150 μ m의 결정을 함유한다.

실시예 4a 및 4b

플래시/증기 결정화

자켓을 통한 뜨거운 오일 순환 온도가 결정화기 온도보다 5 내지 10℃ 이상 높게 유지되는 것을 제외하고는, 약간의 용매 증발이 플래싱과 동시에 수행되는 방법으로 실시예 3b의 실험을 반복하였다. 이러한 과정으로, 보다 용매 플래시되고/증발되며 보다 저온 프로파일로 되어, 결정의 회수율이 증가한다.

| 플래시 번호 | 실시예 3b | 실시예 4a | 실시예 4b |
|--------|---|--|--|
| 제1 | 154℃ 150mmHg 플래싱에 의해 제거되는 용매 755ml | 155℃ 150mmHg 플래싱에 의해 제거되는 용매 1328ml | 145℃ 150mmHg 플래싱에 의해 제거되는 용매 1660ml |
| 제2 | 135℃ 80mmHg 플래싱에 의해 제거되는 용매 696ml | 135℃ 80mmHg 플래싱에 의해 제거되는 용매 473ml | 130℃ 80mmHg 플래싱에 의해 제거되는 용매 580ml |
| 제3 | 117℃ 40mmHg 플래싱에 의해 제거되는 용매 248ml | 110℃ 40mmHg 플래싱에 의해 제거되는 용매 110ml | 115℃ 40mmHg 플래싱에 의해 제거되는 용매 340ml |

| | | | |
|----|--|---|---|
| 제4 | 101℃ 20mmHg 플래싱에 의해 제거되는 용매 135ml | 90℃ 20mmHg 플래싱에 의해 제거되는 용매 155ml | 95℃ 20mmHg 플래싱에 의해 제거되는 용매 430ml |
|----|--|---|---|

현미경으로 관찰하면, 결정은 위의 실시예 2에서 기술한 것과 같이 구형의 모양을 나타낸다.

실시예 5

당해 실시예에서는, 플래시 결정화 방법의 4-CBA 제거 특성을 냉각만으로 결정화한 경우와 비교하였다.

플래시 결정화

결정화기를 TA 31g/용매 100g으로 충전하였다. 약 2% 고체 농도를 기준으로 개시되도록 4-CBA를 가하였다. 혼합물을 185℃로 가열하고 대부분의 결정이 용해될 때까지 교반하였다. 약간의 결정은 용해되지 않을 수도 있으며 이것은 결정 형성의 시드가 된다. 오일 욕(bath)을 155℃로 조절하였다. 제1 진공(150mmHg)을 적용하여 약 15분 후 액체 약 15 내지 20%가 제거되게 하였다. 다음으로, 플래시 진공을 80mmHg까지 적용하여 잔여 액체 6 내지 8%가 5분내 제거되게 하였다. 제3 플래시에서, 약 6 내지 7분을 소요하여 용매 6 내지 8%를 40mmHg의 진공을 적용하여 제거하였다. 제4 플래시에서, 약 10 내지 15분을 소요하여 용매 12%를 20mmHg의 진공을 적용하여 제거하였다. 이어서, 약 30분에 걸쳐 모액을 가능한 빨리 50℃로 냉각시켰다. 이어서, 플라스크로부터 결정을 제거하고 부호너(Buchner) 깔때기 및 가지 달린 플라스크를 사용하여 여과하였다. 이어서, 50℃ 용매 약 200g을 쏟아 부어 결정을 세척하였다. 이어서, 결정을 압력 필터에 넣고 40psi에서 질소를 30분 동안 통과시켜 건조시켰다. 최종 결정을 4-CBA 함량에 대해 분석한 바, 결과는 500ppm이었다.

냉각 결정화

결정화기를 TA 31g/용매 100g으로 충전하였다. 약 2% 고체 농도를 기준으로 개시되도록 4-CBA를 가하였다. 혼합물을 185℃로 가열하고 대부분의 결정이 용해될 때까지 교반하였다. 약간의 결정은 용해되지 않을 수도 있으며 이것은 결정 형성의 시드가 된다. 혼합물의 냉각을 개시하여 용액으로부터 TA를 결정화하였다. 냉각 속도를 2℃/min으로 하여 최종 온도가 50℃가 되게 한다. 이어서, 결정을 플라스크로부터 제거하고 부호너 깔때기 및 가지 달린 플라스크를 사용하여 여과하였다. 이어서 50℃ 용매 약 200g을 쏟아 부어 결정 세척을 하였다. 이어서, 결정을 압력 필터에 넣고 40psi에서 질소를 30분 동안 통과시켜 건조시켰다. 이러한 최종 결정을 4-CBA 함량에 대해 분석한 바, 결과는 약 500ppm이었다.

당해 실험은 플래시 및 냉각 결정화 공정이 4-CBA에 대해 실질적으로 동일한 제거 용량을 갖는다는 것으로 나타낸다.

본 발명에 따라, 공정의 바람직한 양태는 5단계로 나누어진다:

(1) 산화 단계:

이 단계에서, p-크실렌이 다음의 주 반응에 따라 산화된다.

- (a) p-크실렌 + 산소 -----> 테레프탈산 + 물
- (b) p-크실렌 + 산소 -----> p-톨루산 + 물
- (c) p-크실렌 + 산소 -----> 4-카복시벤즈알데하이드(4-CBA) + 물

산화기 잔류 시간은 약 5 시간이다. 산화기 용출물은 약 30% 이하의 TA를 함유하기 때문에, 수율과 선택도를 유지하고 엉킴과 불록화를 방지하기 위해 산화기에서의 혼합은 매우 중요하다. 정적 혼합기(산화기의 외부)에서 공급 스트림의 초기 혼합을 달성할 수 있다. 에어 스파저(air sparger)에 의하거나 외부 순환에 의해 추가 혼합이 이루어질 수 있다. 필터에서 p-크실렌 세척 단계의 완전함의 정도에 따라(아래에 기술됨), 고체에서의 테레프탈산(TA)은 약 55 내지 약 90+ % 사이로 가변적일 수 있다.

(2) 결정화 단계:

(A) 제1 결정화

여과후, 산화기 용출물로부터의 고체를 모액 및 제2 단계 결정화기로부터의 용매 세척액 및 추가 결정화 용매와 혼합한다. 혼합된 슬러리를 미리 계산된 온도, 바람직하게는 약 140 내지 약 200℃의 온도에서 슬러리 탱크에서 용해시킨다. 포화된 용액을 보관 탱크로 운반하여 증발을 통해 p-크실렌을 제거한다. 이어서, 포화 용액을 제1 단계 배치식 결정화기에 공급하여 감압 및/또는 냉각하에서 용매를 플래시 증발시켜 정제 TA를 회수한다. 결정화 단계후, 결정화기 내용물을 생성물 보관 탱크에 적가하고, 필터(또는 원심분리기)로 계속해서 펄핑하여 고체를 수집하여 추가 정제를 위한 제2 단계 결정화기에서 재결정화시킨다.

(B) 제2 결정화

제1 결정화기 필터로부터 생성된 고체를 미리 계산된 조건, 예를 들면 약 140 내지 약 200℃의 온도에서 제2 단계 결정화기용 결정화 용매로 공급 용해기에서 재용해시킨다. 포화된 용액을 결정 성장 및 회수를 위해 감압 및/또는 냉각하에서 용매의 플래시 증발에 의해 다시 제2 단계 결정화기로 펄핑한다. 이어서, 결정화기 내용물을 침지기로 보내기 전에 여과용 보관 탱크에 적가한다. 여과 단계에서, 케이크에 잔류있는 모액을 대체하는 결정화 용매로 우선 고체(케이크)를 세척한다. 이어서, 비점이 낮은 용매로 고체를 세척하여 케이크 중의 결정화 용매를 대체하며, 당해 고체를 고온의 물로 침지하여 임의의 잔여 용매를 제거하고, 후속적으로 건조시켜 PTA 생성물로부터 최종 액체를 제거한다. 진공 건조기를 사용하여 고체를 건조시키고 케이크를 침지 공정에 적용하여 선택적으로 결정화 용매를 대체할 수 있다. 침지 공정은 용매에 TA를 부분적으로나 완전 용해시키는 단계, 고온 고압의 물에서 생성물을 결정화하여 결정 속에 포집된 잔여 용매를 제거하는 단계 및 TA 케이크를 재결정화하고, 여과하고 건조시키는 단계를 포함한다.

(3) 모액/용매 회수 단계:

제1 결정화기 필터로부터의 모액을 용매 회수 칼럼으로 옮겨 칼럼 상부로부터 결정화 용매를 회수한다. 이에 한정되는 것은 아니지만, p-톨루산, 벤조산, 4-카복시벤즈알데하이드(4-CBA) 등과 같은 불순물을 칼럼의 바닥으로부터 회수한다. 칼럼 바닥 슬러리를 산화기로 다시 옮길 수 있도록 고-비점 희석액을 재가열기에 첨가하는 것이 바람직하다.

II. 상세한 공정 기술 및 실시예

디메틸 테레프탈레이트(DMT) 또는 벤조산 용매 시스템 중 촉매 성분 용액의 존재하에 p-크실렌의 공기중 산화로부터 테레프탈산(TA)의 제조 및 회수 측면에서 본 발명을 설명할 것이다. 산화기 온도는 약 150 내지 약 250℃가 바람직하며, 압력은 1cm²당 약 5 내지 약 30kg이 바람직하다. 산화기 용출물은 30% 이하의 TA를 포함하기 때문에, 수율과 선택성을 유지하고 엉킴 및 블록화를 방지하기 위해 산화기에서의 혼합은 매우 중요하다. 공급 스트림의 초기 혼합은 정적 혼합기(산화기의 외부)에서 이루어질 수 있다. 에어 스파르진 및 외부 순환에 의해 추가 혼합을 수행할 수 있다. 당해 공정의 바람직한 형태에서, 산화 반응을 촉매화하기 위해 수용액 중의 망간 아세테이트 및 코발트 아세테이트를 산화기에 공급한다.

약 160℃에서 산화기로부터의 용출액을 옮겨 제1 필터를 통해 여과하여 모액(여과액)으로부터 고체를 분리한다. 여과하는 동안, 30℃에서 100 내지 150℃까지 가열된 p-크실렌으로 고체 케이크를 세척한다. 모액을 제1 보관 탱크로 옮긴다. 케이크 세척액을 제1 필터로부터 제2 보관 탱크로 따로 제거한다.

세척 케이크를 제1 슬러리 탱크로 적가하여 다음 스트림과 혼합한다: (1) NMP 또는 DMAC(선택적 결정화 용매) 세척액(45℃에서 100 내지 150℃까지 가열됨); (2) 모액(50℃에서 100 내지 150℃까지 가열됨); 및 (3) NMP 또는 DMAC(45℃에서 100 내지 150℃로까지 가열됨).

현행 또는 선행 산화 시스템으로부터의 조 TA를 사용할 경우, p-크실렌 세척은 필요하지 않으며, 조 TA를 상기에서 기술한 바와 같이 제1 슬러리 탱크에 적가한다. 조 TA는 4-CBA 2 내지 3%를 함유할 수 있다; 그러므로, 산화 조건이 완화될 수 있으며, 이는 실질적으로 p-크실렌과 아세트산의 연소 손실을 줄일 수 있게 한다.

이어서, 상기 혼합물을 제1 슬러리 탱크의 바닥으로부터 제1 용해 탱크로 옮긴다. 제1 용해 탱크 속의 내용물을 제1 용해 탱크 내에서 뜨거운 오일로 가열된 코일로 100 내지 150℃에서 140 내지 200℃까지 간접 가열한다. 혼합물 중의 p-크실렌 약 75% 및 스파징 질소 100%를 제1 용해 탱크로부터 증기화하여 제거한다. 스파징 질소를 제1 용해 탱크에 가하여 p-크실렌의 제거에 도움을 준다. 제1 용해 탱크 및 조 결정화기로부터의 증기 스트림을 스트림 속으로 합치고, 냉각기로 응축시키고, 제1 보관 탱크로 보낸다. 제1 용해 탱크로부터의 바닥 용출액을 배치식으로 조 결정화기로 옮긴다.

조 결정화기의 배치 내용물을 외부 냉각기로 140 내지 200℃에서 30 내지 50℃까지 냉각시켜 TA 결정 성장을 위해 목척하는 과포화를 생성시킨다. 결정 크기 분포 및 고체 회수율을 향상시키기 위해, 결정 시딩이 도움이 될 수 있다. 배치 결정화 주기의 종결에서, 슬러리를 제3 보관 탱크에 적가하고, 연속비로 여과된 제2 필터로 옮긴다.

제2 필터에서 여과하는 동안, NMP 또는 DMAC를 사용하여 제2 필터 중의 케이크를 세척한다. 모액과 더불어 NMP 또는 DMAC 세척액을 합하여 결정화 용매 회수 칼럼으로 공급한다. 세척 케이크를 순수한 결정화기용 과포화 공급물을 형성하기 위해 NMP 또는 DMAC와 혼합되는 제2 용해 탱크로 적가한다. NMP 또는 DMAC를 45℃에서 140 내지 200℃까지 가열하고 제2 용해 탱크로 공급한다.

제2 용해 탱크의 내용물을 이전에 기술된 방식으로 압력이 감소되고 온도가 140 내지 200℃에서 50 내지 60℃까지 감소되어 TA 결정 성장을 유도하는 순수 결정화기로 배치식으로 옮긴다. 과포화를 증진시키기 위한 냉각은 플래시 단계로부터 기인한다. 또한, 결정 크기 분포와 결정 회수율을 향상시키기 위해, 결정 시딩이 도움이 될 수 있다. 배치 주기의 마지막에, 슬러리를 순수 결정화기로부터 제3 필터용 공급 탱크로 적가한다.

슬러리를 제3 필터로 연속적으로 공급한다. 제1 필터로부터 생성된 모액을 제4 보관 탱크로 옮긴다. 처음에는 케이크를 45℃의 NMP 또는 DMAC로 세척하여 케이크로부터 생성된 잔류 모액을 대체한 다음, 당해 케이크를 물과 같은 비점이 낮은 대체 용매로 세척하여 케이크로부터 NMP 또는 DMAC를 대체하거나, 진공 건조기로 옮긴다. 이어서, NMP 또는 DMAC 세척(결정화 용매 보관 탱크로부터) 및 대체 용매를 제3 필터에 첨가한다. NMP 또는 DMAC 세척액을 제1 슬러리 탱크에 옮기고, 대체 용매를 제5 보관 탱크로 옮긴다.

제3 필터로부터 세척된 케이크를 세척 칼럼 또는 다단계 접촉기를 통해 통과시키고 역류하는 물을 가하여 결정화 용매를 제거한다. 이어서, 세척 칼럼 또는 접촉기로부터의 슬러리를 온도가 약 150 내지 250℃로 상승한 침지기로 공급하여 결정으로부터 포집된 용매를 제거한다. 마지막으로 슬러리를 여과하고 이를 케이크 속의 물(수분)이 가열된 질소의 역류에 의해 가열 및 퍼징(purging)으로 제거되는 생성물 건조기로 적가한다. 건조된 PTA 생성물을 건조기로부터 제거하고 생성물 보관 창고에 보관한다.

제5 보관 탱크로부터의 바닥 스트림(NMP 및 대체 용매의 혼합물)을 세척 칼럼 또는 다단계 접촉기로부터 생성된 액체와 함께 가열기(25℃에서 180 내지 120℃까지 스트림을 가열함)를 통해 대체 용매 증발기로 옮긴다. 대체 용매 증발기의 상부로부터의 대체 용매 증기를 응축하여 대체 용매 탱크로 보낸다. 대체 용매 증발기로부터의 바닥 스트림을 2개의 스트림으로 분리한다: 제1 스트림은 누수 용기로, 다른 스트림은 결정화 용매 탱크로 연결된다.

제2 필터로부터 모액 및 NMP 또는 DMAC 세척액을 결정화 용매 탱크로 옮긴 후 NMP 또는 DMAC 회수 칼럼으로 공급한다. 회수 칼럼으로 도입하기 전에 이 스트림을 15 내지 45℃에서 130 내지 170℃까지 가열한다. 상부 증기를 응축하여 응축물 용기로 보낸다. 160 내지 220℃의 응축물 일부를 환류로써 회수 칼럼으로 되돌려보낸다. 회수 칼럼으로부터 생성된 상부 생성물의 잔여물을 결정화 용매 체크 탱크로 보낸다. 결정화 용매 체크 탱크로부터, 재생된 NMP 또는 DMAC를 NMP 또는 DMAC 보관 탱크로 펌핑한다.

회수 칼럼 재가열기 중의 슬러리를 산화기로 다시 옮기기 위해, 벤조산 또는 DMT와 같은 고-비점 희석액을 재가열기에 가한다. 슬러리와 더불어 고-비점 희석액을 회수 칼럼의 바닥으로부터 제거하고 산화기로 되돌려 보낸다.

도 9에서, 압력이 용매를 플래시하기 위해 감소되는 시간 동안 결정화 산 혼합물에 열을 가하는, 본 발명의 실시 양태의 실행에 유익한 결정화기(S-2)의 배치를 보여주고 있다. 도 3에서 나타난 것처럼, 결정화기(S-2)에는 교환기(E-8)를 갖는 냉각 재순환기 및 가열기(E-8a)를 갖는 가열 재순환기 둘 다가 있다. 열은 플래시 동안 가열기(E-8a)에 의해 혼합물로 가해지며, 냉각은 교환기(E-8)에 의해 다른 시간에 혼합물로 공급된다. 플래시된 용매(예를 들면, NMP 또는 DMAC)를 회수 칼럼에 재순환시키기 위해 라인(50)을 통해 제거하고, 압력이 감소된 진공을 또한 라인(50)을 통해 결정화기로 적용한다.

도 10은 상기에 언급한 몇몇의 고려사항을 기초로 하여 본 발명의 바람직한 정제 과정에 대한 공정 블록도이다.

물 재결정화 대신 침지를 사용하는 이러한 신규의 배치는 자본 및 에너지 소모를 줄인다.

또다른 개선점은 조 생성물 중의 4-CBA가 약 0.3 내지 0.8%이고 최종 생성물 중의 4-CBA 요구량이 200 내지 400ppm인 경우, 단일 단계 플래시 결정화를 사용한다는 것이다.

본 발명의 방법 및 장치의 바람직한 실시 태양을 첨부된 도면과 함께 나타내고 상기의 상세한 설명을 통해 기술하였지만, 본 발명은 개시된 실시 양태에 한정되지 않고, 상기에서 설명하고 다음의 청구범위에 한정된 본 발명의 취지를 벗어나지 않는 한 다양한 재배열, 변형 및 대체가 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

삭제

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제

청구항 11.

삭제

청구항 12.

삭제

청구항 13.

삭제

청구항 14.

삭제

청구항 15.

삭제

청구항 16.

삭제

청구항 17.

삭제

청구항 18.

삭제

청구항 19.

삭제

청구항 20.

삭제

청구항 21.

삭제

청구항 22.

삭제

청구항 23.

삭제

청구항 24.

삭제

청구항 25.

삭제

청구항 26.

삭제

청구항 27.

삭제

청구항 28.

삭제

청구항 29.

삭제

청구항 30.

삭제

청구항 31.

삭제

청구항 32.

미반응 출발 물질, 용매, 부반응 생성물 및 기타의 바람직하지 않은 물질로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 불순물을 함유하는 액체 분산액을 여과하여 조 테레프탈산 필터 케이크를 형성시키는 단계,

상기 필터 케이크를 50 내지 250℃의 온도에서 선택적 결정화 용매에 용해시켜 용액을 형성시키는 단계,

온도 또는 압력, 또는 둘 다를 감소시켜 제1 단계 정제 테레프탈산을 상기 용액으로부터 결정화하는 단계,

결정화된 제1 단계 정제 테레프탈산을 상기 용액으로부터 분리하는 단계,

분리된 제1 단계 정제 테레프탈산을 선택적 결정화 용매에 재용해시켜 제2 용액을 형성시키는 단계,

제2 용액을 약 50℃ 이하로 냉각시키지 않으면서, 제2 용액 속의 테레프탈산으로부터 용매를 플래시 증발시키기에 충분한 정도로 온도와 압력을 감소시켜 제2 단계 정제 테레프탈산을 제2 용액으로부터 결정화하는 단계, 및

결정화된 제2 단계 정제 테레프탈산을 제2 용액으로부터 분리하는 단계를 포함하여, 미반응 출발 물질, 용매, 부반응 생성물 및 기타의 바람직하지 않은 물질로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 불순물을 함유하는 액체 분산액으로부터 조 테레프탈산을 정제하는 방법.

청구항 33.

미반응 출발 물질, 용매, 부반응 생성물 및 기타의 바람직하지 않은 물질로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 불순물을 함유하는 액체 분산액을 여과하여 조 테레프탈산 필터 케이크를 형성시키는 단계,

상기 필터 케이크를 선택적 결정화 용매에 용해시켜 용액을 형성시키는 단계,

상기 용액을 50℃ 이하로 냉각시키지 않으면서, 상기 용액 속의 테레프탈산으로부터 용매를 플래시 증발시키기에 충분한 정도로 온도와 압력을 감소시켜 정제 테레프탈산을 상기 용액으로부터 결정화하는 단계,

결정화된 정제 테레프탈산을 상기 용액으로부터 분리하는 단계,

분리된 정제 테레프탈산을 물로 세척하는 단계,

세척 분리된 정제 테레프탈산을 150 내지 300℃의 온도에서 물로 침지시키는 단계, 및

물로 침지된 정제 테레프탈산을 여과 및 건조시키는 단계를 포함하여, 미반응 출발 물질, 용매, 부반응 생성물 및 기타의 바람직하지 않은 물질로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 불순물을 함유하는 액체 분산액으로부터 조 테레프탈산을 정제하는 방법.

청구항 34.

미반응 출발 물질, 용매, 부반응 생성물 및 기타의 바람직하지 않은 물질로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 불순물을 함유하는 액체 분산액을 여과하여 조 테레프탈산 필터 케이크를 형성시키는 단계,

상기 필터 케이크를 50 내지 250℃의 온도에서 선택적 결정화 용매에 용해시켜 용액을 형성시키는 단계,

상기 용액을 50℃ 이하로 냉각시키지 않으면서, 상기 용액의 온도 또는 압력, 또는 둘 다를 감소시켜 정제 테레프탈산을 상기 용액으로부터 결정화하는 단계,

결정화된 정제 테레프탈산을 상기 용액으로부터 분리하는 단계,

분리된 정제 테레프탈산을 물로 세척하는 단계,

세척 분리된 정제 테레프탈산을 물로 침지시키는 단계, 및

물로 침지된 정제 테레프탈산을 여과 및 건조시키는 단계를 포함하여, 미반응 출발 물질, 용매, 부반응 생성물 및 기타의 바람직하지 않은 물질로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 불순물을 함유하는 액체 분산액으로부터 조 테레프탈산을 정제하는 방법.

청구항 35.

미반응 출발 물질, 용매, 부반응 생성물 및 기타의 바람직하지 않은 물질로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 불순물을 함유하는 액체 분산액을 여과하여 조 테레프탈산 필터 케이크를 형성시키는 단계,

상기 필터 케이크를 50 내지 250℃의 온도에서 선택적 결정화 용매에 용해시켜 용액을 형성시키는 단계,

온도 또는 압력, 또는 둘 다를 감소시켜 제1 단계 정제 테레프탈산을 상기 용액으로부터 결정화하는 단계,

결정화된 제1 단계 정제 테레프탈산을 상기 용액으로부터 분리하는 단계,

분리된 제1 단계 정제 테레프탈산을 선택적 결정화 용매에 재용해시켜 제2 용액을 형성시키는 단계,

제2 용액을 50℃ 이하로 냉각시키지 않으면서, 제2 용액 속의 테레프탈산으로부터 용매를 플래시 증발시키기에 충분한 정도로 온도와 압력을 감소시켜 제2 단계 정제 테레프탈산을 제2 용액으로부터 결정화하는 단계,

결정화된 제2 단계 정제 테레프탈산을 제2 용액으로부터 분리하는 단계,

분리된 제2 단계 정제 테레프탈산을 물로 세척하는 단계,

세척 분리된 제2 단계 정제 테레프탈산을 150 내지 300℃의 온도에서 물로 침지시키는 단계, 및

물로 침지된 제2 단계 정제 테레프탈산을 여과 및 건조시키는 단계를 포함하여, 미반응 출발 물질, 용매, 부반응 생성물 및 기타의 바람직하지 않은 물질로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 불순물을 함유하는 액체 분산액으로부터 조 테레프탈산을 정제하는 방법.

청구항 36.

제33항 내지 제35항 중의 어느 한 항에 있어서, 물로 침지시키는 단계가 180 내지 250℃에서 수행되는 방법.

청구항 37.

제32항, 제33항 및 제35항 중의 어느 한 항에 있어서, 온도를 감소시킨 후 제2 단계 정제 테레프탈산을 분리하기 전에, 제2 용액이 약 15 내지 60분 동안 유지되는 방법.

청구항 38.

제37항에 있어서, 제2 용액이 20 내지 40분 동안 유지되는 방법.

청구항 39.

제33항 내지 제35항 중의 어느 한 항에 있어서, 정제 테레프탈산의 세척이 1 내지 3회 수행되는 방법.

청구항 40.

제32항, 제33항 및 제35항 중의 어느 한 항에 있어서, 용매를 플래시 증발시킬 수 있을 정도로 온도와 압력을 감소시키는 단계가 2 내지 6단계로 단계별로 수행되는 방법.

청구항 41.

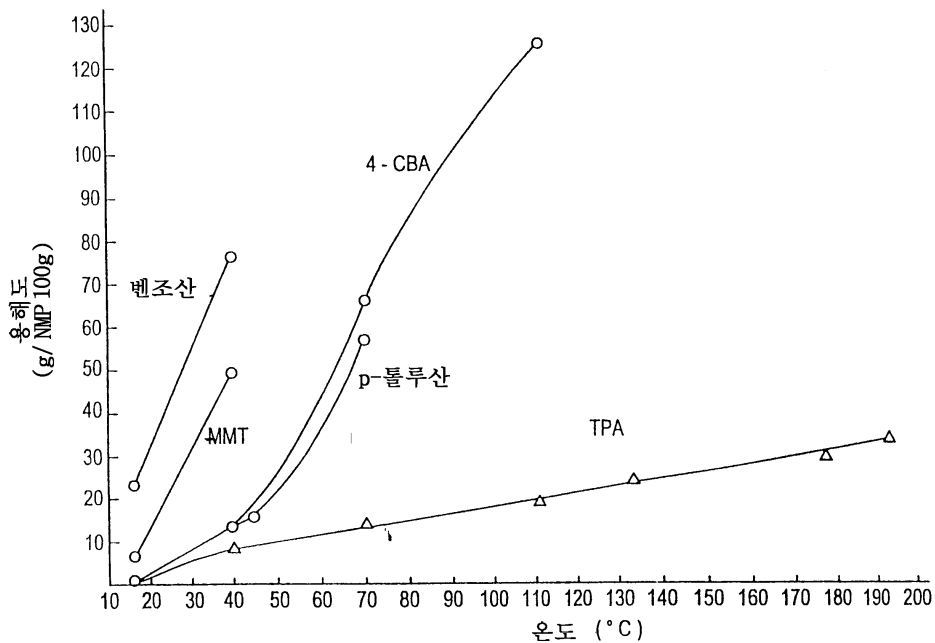
제40항에 있어서, 온도 및 압력 감소가 2 내지 4단계로 수행되는 방법.

청구항 42.

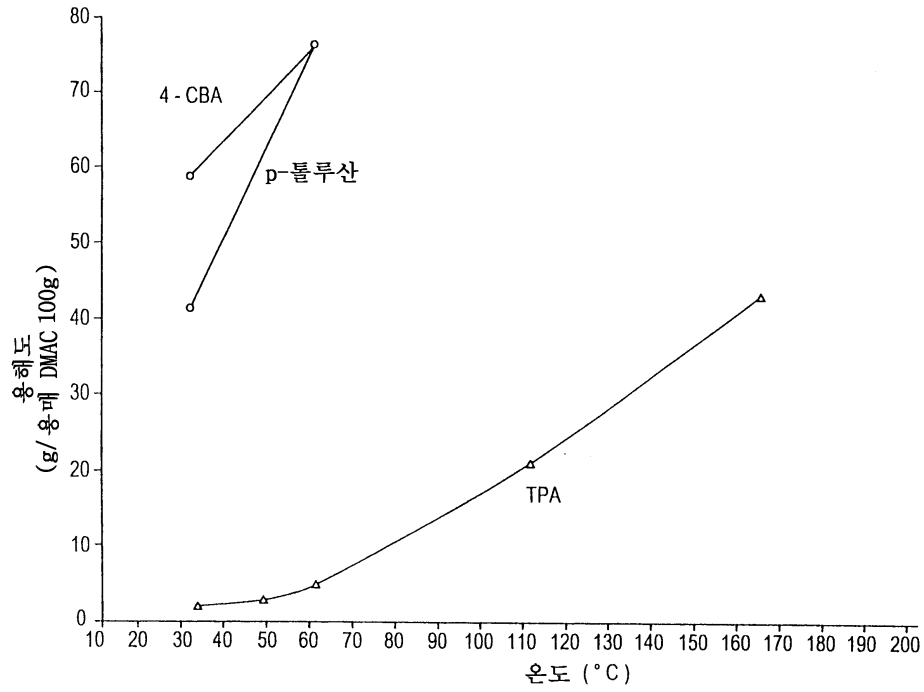
제40항에 있어서, 제1 증발 단계에서 플래시 증발되는 용매의 비율을 제한하여 최종 결정 크기를 증가시키는 방법.

도면

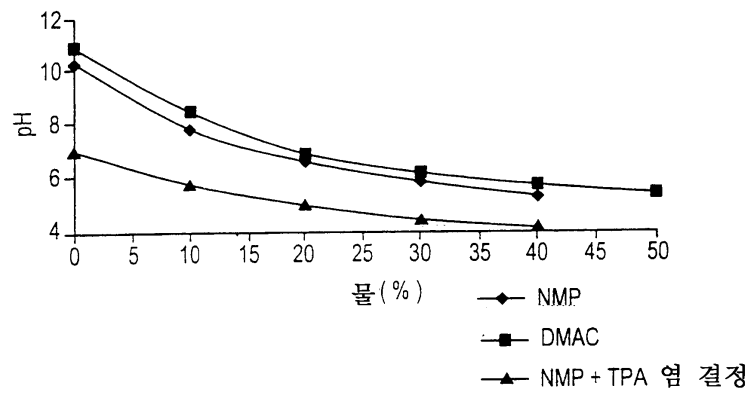
도면1



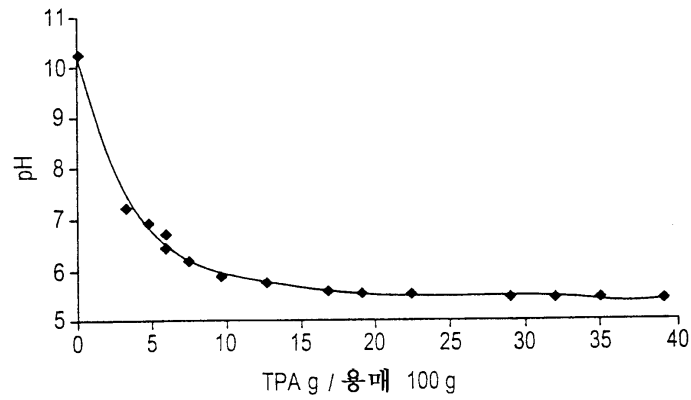
도면2



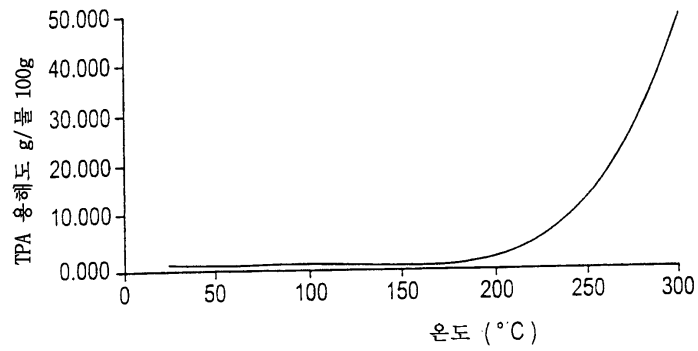
도면3



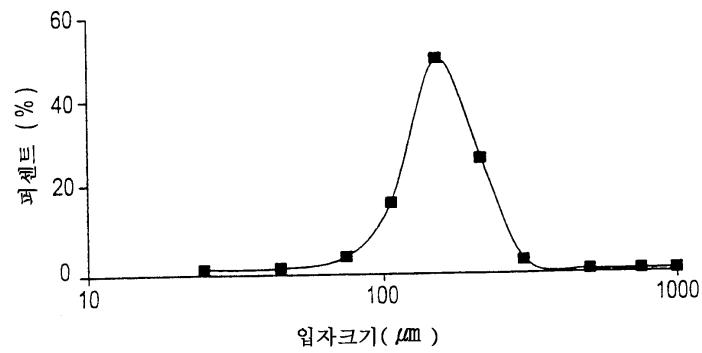
도면4



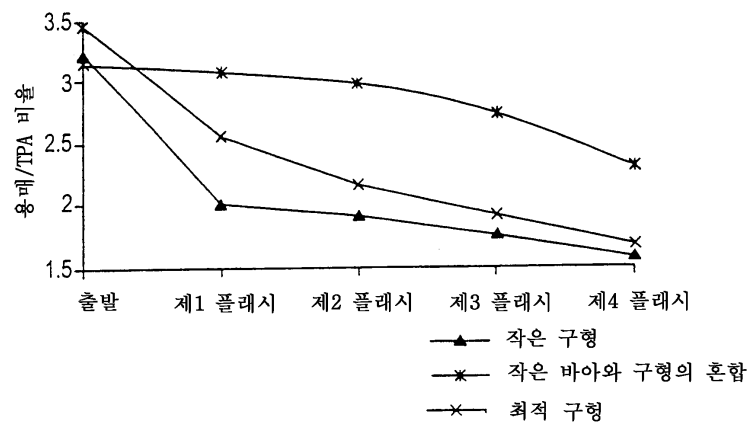
도면5



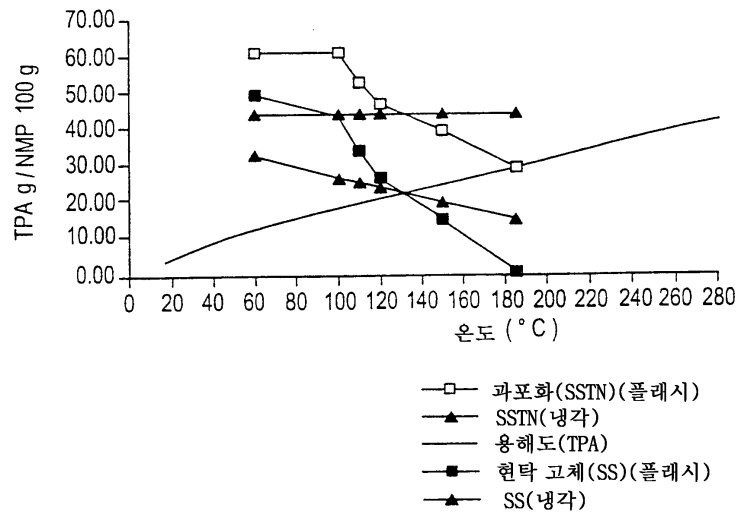
도면6



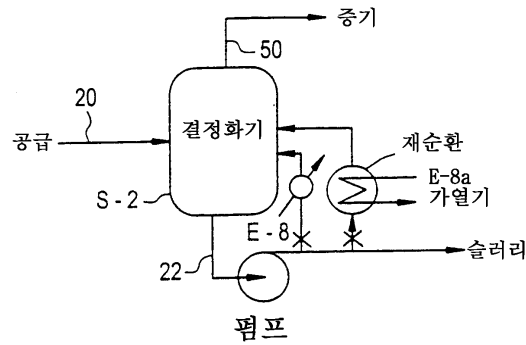
도면7



도면8



도면9



도면10

