

PATENTSCHRIFT 144 258

Ausschlusspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

		Int. Cl. ³	
(11)	144 258	(44)	08.10.80 3(51) C 07 C 63/26 C 07 C 51/265 C 07 C 51/43
(21)	AP C 07 C / 213 500	(22)	08.06.79
(31)	68260/78	(32)	08.06.78
		(33)	JP

(71) siehe (73)

(72) Tsuchiya, Fujio; Yamamoto, Kenzo; Yamaguchi, Katsunobu;
Okagami, Akio, JP

(73) JGC Corporation, Tokyo; Orient Kagaku Kogyo Kabushiki
Kaisha, Osaka, JP

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin,
Wallstraße 23/24

(54) Verfahren zur Herstellung von getrockneter Terephthalsäure

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung getrockneter Terephthalsäure durch Oxidation von p-Xylol in Form eines getrockneten Pulvers aus einer Terephthalsäure und Essigsäure und/oder Wasser enthaltenden Aufschlämmung unter Verwendung einer röhrenförmigen Heizvorrichtung mit mindestens einem Heizrohr und einer Trennkammer, wobei sich das Heizrohr bzw. die Heizrohre an einem ihrer Enden darin öffnen. Kritische Aufschlämmungskonzentrationen für einen glatten Betrieb werden angegeben.

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren für die Herstellung getrockneter Terephthalsäure durch Entfernung von Essigsäure und/oder Wasser aus einer Terephthalsäure und Essigsäure und/oder Wasser enthaltenden Aufschlammung.

Charakteristik der bekannten Lösungen:

Bei der industriellen Herstellung von Terephthalsäure wird in allgemeinen ein Verfahren verwendet, bei dem p-Xylol oxidiert wird, das Rohmaterial in Anwesenheit eines Salzes oder von Salzen von einem oder mehreren Schwermetallen, wie Co oder Co + Mn als Katalysator, mit molekularem Sauerstoff, in einem flüssigen Medium aus einer niedrigen aliphatischen Säure, normalerweise Essigsäure, oxidiert wird.

Es gibt verschiedene Arten für dieses Verfahren, bei dem unterschiedliche Reaktionsbedingungen verwendet werden. Bei einigen wird nach der Oxidationsstufe eine Reinigungsstufe durch Hydrierung in Wasser unter Herstellung von Terephthalsäure mit der gewünschten Reinheit durchgeführt. Bei anderen wird, wenn eine hohe Reinheit nicht erwünscht wird, die Terephthalsäure ohne Reinigungsstufe erhalten.

Bei der industriellen Herstellung von Terephthalsäure ist es wesentlich, daß eine Stufe durchgeführt wird, bei der Terephthalsäure als trockenes, pulverförmiges Material erhalten wird und wobei sie von dem Lösungsmittel Essigsäure und/oder Wasser abgetrennt wird.

Man hat in der Vergangenheit ein Verfahren verwendet, bei dem die Terephthalsäure nach dem Ablaufenlassen in einem Zentrifugen

separator getrocknet wurde. Das Erhitzen und Trocknen erfolgte mit Dampf in einer Rotationstrockenvorrichtung in einem Strom aus nicht-kondensierendem Gas, wie Stickstoff. Auf diese Art ist es möglich, die Restflüssigkeit in der Terephthalsäure nach dem Trocknen auf etwa 0,1 Gew.% zu verringern.

Die Trocknungsrate ist bei diesem Verfahren jedoch niedrig, da die Rate von dem Dampfdruck der Essigsäure und/oder dem Wasser bei der Erwärmungstemperatur abhängt. Beim Trocknen treten daher viele Schwierigkeiten auf: eine lange Verweilzeit in der Trockenvorrichtung, wodurch eine große Vorrichtung erforderlich ist, eine verminderte Wärmeübertragungswirkung, bedingt durch die Adhäsion der Terephthalsäure an den Wänden des Rohrs, in dem das Heizmedium (Dampf) umläuft und die damit einhergehende mühevollen Wartung. Das Trocknungssystem erfordert weiterhin, daß das Gas für das Trocknen, wie Stickstoff, recycelt wird, wodurch ein Gebläse für die Recyclisierung und damit zusammenhängende Vorrichtungen, wie ein Sammelgefäß für die Gewinnung der mitgeführten Terephthalsäure und ein Wärmeaustauscher für das Erhitzen des Gases für den Trockner erforderlich sind. Weiterhin ist es für den Betrieb des Trocknungssystems erforderlich, eine konstante Rate bei dem Abfließen in dem Zentrifugenseparator zu erhalten, damit ein glattes Einführen der Aufschlämmung in den Rotationstrockner mit einem Schneckenfördergerät möglich ist. Wenn der Gehalt der restlichen Flüssigkeit variiert, wird die Terephthalsäure, die in den Schneckenförderer eingeleitet wird, eine feste Masse, wodurch eine Übertragung verhindert wird und der Betrieb in dem Trocknersystem gestört wird. Weiterhin ist eine vollständige Gasabdichtung in dem Rotationstrockner schwierig zu erreichen und in dem Trockner treten unweigerlich undichte Stellen auf, aus denen Gas herausströmt.

Ziel der Erfindung:

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die oben erwähnten Schwierigkeiten beim Trocknen von Terephthalsäure zu vermeiden.

Erfindungsgemäß soll ein neues Verfahren für die Trocknung von Terephthalsäure zur Verfügung gestellt werden, bei dem die

Betriebsschwierigkeiten vermieden werden und bei dem ein Rotationsstrockner verwendet werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung von getrockneter Terephthalsäure.

In den beigefügten Figuren wird die Erfindung näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 ein Fließschema einer Vorrichtung für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von getrockneter Terephthalsäure.

Fig. 2 die Beziehung zwischen den Temperaturen und den kritischen Aufschlammkonzentrationen, die in der vorliegenden Erfindung definiert werden.

Fig. 3 die Gas-Flüssigkeitsgleichgewichtskurven eines Essigsäure-Wassersystems, wobei die Beziehung zwischen den Drücken in der Trennkammer und den Temperaturen des Heizrohrs dargestellt sind, die gewählt werden, wenn das Verfahren unter hohem Druck durchgeführt wird.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung von getrockneter Terephthalsäure durch Entfernung der Essigsäure und/oder des Wassers aus einer Aufschlammung, die Terephthalsäure und Essigsäure und/oder Wasser enthält, das gekennzeichnet ist dadurch, daß man die Aufschlammung in eine Röhrenheizvorrichtung bzw. eine röhrenförmige Heizvorrichtung leitet, die mindestens ein Heizrohr enthält, das sich an einem Ende in die Trennkammer öffnet, und wobei die Aufschlammung in dem Heizrohr in ein Gemisch aus Feststoff und Gas umgewandelt wird, das Gemisch in die Trennkammer zur Abtrennung der festen Komponenten der Gaskomponenten geleitet wird, wobei man die Terephthalsäure in Form eines getrockneten Pulvers erhält, und wobei der Terephthalsäuregehalt in der Aufschlammung kleiner ist als der Wert "C", der durch die Formel

$$C = (2,5 \theta^{0,4} + 66)\alpha + (3,2 \theta^{0,35} + 74) (1 - \alpha)$$

definiert wird, worin C in Gew.% angegeben wird, θ die Temperatur °C des Heizrohrs, α das Molverhältnis von Wasser in dem Aufschlammungsmedium und $(1-\alpha)$ das Molverhältnis von Essigsäure in dem Aufschlammungsmedium bedeuten.

Es war überraschend, daß sich das obige Verfahren durchführen läßt, da man annehmen mußte, daß ein Verstopfen oder Blockieren notwendigerweise auftritt, wenn eine Aufschlammung mit hoher Konzentration in ein Heizrohr unter Verdampfen des Mediums eingeleitet wird.

Anhand der beigefügten Zeichnungen wird die Erfindung näher erläutert.

Wie in Fig. 1 dargestellt, wird eine Aufschlammung aus dem Aufschlammungstank 1 mit einer Aufschlammungspumpe 2 in ein Heizrohr 3 einer röhrenförmigen Heizvorrichtung bzw. einer Rohrheizvorrichtung eingeleitet. Die eingeleitete Aufschlammung wird in dem Rohr mit einem Heizmittel, wie Dampf (beim Erhitzen über 100°C) oder mit heißem Wasser (beim Erhitzen unter 100°C), oder mit einem anderen Heizmedium oder mit einer elektrischen Heizvorrichtung erwärmt. Wenn die Aufschlammung in dem Heizrohr vorläuft, verdampfen die Essigsäure und/oder das Wasser unter Bildung eines stark fluidisierenden Gemisches bzw. stark wirbelnden Gemisches, das aus den zwei Phasen Feststoff und Gas besteht. Das Auslaßende 6 des Heizrohrs 3 öffnet sich in die Trennkammer 7, aus der das Gemisch entnommen wird und wo sich der Feststoff und das Gas trennen.

Die Gasphase tritt in den Kühler 8 ein und wird durch Kühlwasser 9 kondensiert. Das Kondensat wird in den Aufnahmetank 10 geleitet.

Alternativ kann die Gasphase, so wie sie ist, in eine Essigsäure-Wiedergewinnungseinrichtung zur Abtrennung der Säure von dem Wasser eingeleitet werden. Wenn die in der Trennkammer erhaltene Gaskomponente aus Essigsäure, die Wasser mit einer bestimmten

Konzentration enthält, besteht und wenn die wiedergewonnene Essigsäure in den Reaktor der p-Xyloloxidation recycliciert werden soll, wird die Gaskomponente, da der Wassergehalt in der Essigsäure verkleinert werden soll, in die Essigsäure-Gewinnungssäule Ds zu Gewinnung der Essigsäure darin geleitet. In diesem Fall wird die Gaskomponente in die Säule mit einer Essigsäure-Verdampfungsvorrichtung geleitet, die in der Terephthalsäure-Herstellungsanlage vorhanden ist, um die Verunreinigung in der Reaktionsmutterlauge zu entfernen.

Selbst wenn die Gaskomponente Essigsäure ist, die Wasser in einem gewissen Ausmaß enthält, kann das Gas abgekühlt werden, um es für die Recyclicierung und Wiederverwendung zu kondensieren, in einer anderen Stufe als der Oxidationsreaktion, wie beim Waschen der ausgefallenen Terephthalsäure. Wenn die erhaltene Gaskomponente Essigsäure mit hoher Reinheit ist, ist es bevorzugt, die Säure zu kondensieren und wieder zu verwenden. Wenn andererseits das Gas hauptsächlich Wasser enthält, sollte es kondensiert und zu einer Wasserbehandlungsstufe geleitet werden.

Die feste Phase, nämlich Terephthalsäure, sammelt sich in der Trennkammer 7 in Form eines trockenen Pulvers oder einer leicht zerkleinerbaren Masse an, die kontinuierlich oder diskontinuierlich über ein Ventil 11 am Boden der Kammer 7 entnommen wird. Die Trennkammer 7 wird mittels eines Mantels 12 erwärmt, so daß die Gasphase nicht in der Kammer kondensiert.

Das System aus Terephthalsäure, Essigsäure und/oder Wasser kann solange es bis zu 70 Gew.% an Feststoffkomponente enthält, als Aufschlammung in üblicher Weise bei der Beförderung behandelt werden wie mit einer Aufschlammungspumpe. Etwa 75% sind die Grenze, die die Behandlung als Aufschlammung erlauben, und ein System von 80% Feststoff verliert seine Mobilität und muß daher als nasse feste Masse, anstatt als Aufschlammung bezeichnet werden. Erfindungsgemäß können jedoch Systeme mit einem hohen Gehalt, wie mit 80 bis 90% Feststoffen oder selbst mehr, behandelt werden. In der vorliegenden Anmeldung wird das System, solange es nach diesem Verfahren getrocknet werden kann, als "Aufschlammung" bezeichnet.

Der Transport einer Aufschlammung mit hoher Konzentration, die mit einer Aufschlammungspumpe schwer gepumpt werden kann, erfolgt durch Stoßen mit Druckgas, wie mit Stickstoff oder Dampf, in dem Heizrohr.

Bei der Verdampfung unter Verwendung einer Kombination aus Heizrohr und Trennkammer ist, wenn die zu behandelnde Aufschlammung einen geringen Gehalt an Terephthalsäure enthält, die Menge an Aufschlammungsmedium und dementsprechend die Menge an Gas, die durch Verdampfung des Mediums gebildet wird, relativ groß, verglichen mit der Menge an fester Terephthalsäure, und somit reicht die Wirkung aus, irgendwelche pulverförmige Terephthalsäure aufzuwirbeln und wegzutragen. Es ist leicht erkennbar, daß auf diese Art ein stabiler Betrieb ohne Verstopfen des Heizrohrs durchgeführt werden kann.

Jedoch ist es beim Verdampfen einer größeren Menge an Medium erforderlich, daß eine größere Menge an Wärme durch das Heizrohr transportiert wird. Es ist somit offensichtlich, daß die Arbeitskapazität der Vorrichtung klein bleibt. Dies ist wegen der Verfahrenswirtschaftlichkeit nachteilig. Aus diesem Grund sollte die Aufschlammung, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt wird, 50 Gew.% oder mehr Terephthalsäure enthalten.

Wenn die Aufschlammung einen höheren Prozentgehalt an Terephthalsäure enthält, ist im Gegensatz zum obigen Fall die Stoßkraft des Mediums und des Gases gering und daher kann ein Verstopfen auftreten. Es ist daher für die industrielle Praxis bevorzugt, eine Aufschlammung mit höchster Konzentration zu behandeln, da dabei die Gefahr eines Verstopfens am geringsten ist und die Vorrichtung am besten ausgenutzt wird und der Energieverbrauch am günstigsten ist.

Im folgenden soll die oben erwähnte Formel näher erläutert werden. Die Zusammensetzung des Aufschlammungsmediums (α und $1-\alpha$) ist ein gegebener Zustand und hängt von dem Ziel der Behandlung ab. Wenn die Temperatur des Heizrohrs auf einen bestimmten Wert eingestellt wird, sollte die einzuführende Aufschlammung eine Konzentration aufweisen, die geringer ist als die oben angegebene

kritische Konzentration, berechnet auf der Basis der Temperatur. Alternativ sollte, wenn es erforderlich ist, eine Aufschlammung mit einer bestimmten Medium-Zusammensetzung und einer bestimmten Aufschlammungskonzentration zu behandeln, die Temperatur des Heizrohrs höher sein, als es dem Wert entspricht, der die obenerwähnte Gleichung erfüllt.

In Fig. 2 ist die obige Beziehung dargestellt. Die drei Kurven zeigen die kritischen Aufschlammungskonzentrationen bei verschiedenen Temperaturen des Systems von $\alpha = 0$ (das Medium besteht nur aus Essigsäure), $\alpha = 0,767$ (Essigsäure/Wasser = 1/3,3) und $\alpha = 1,0$ (nur Wasser). Wenn die Behandlung der Aufschlammung bei den Bedingungen in den Bereichen unterhalb dieser Kurven erfolgt kann die Behandlung weitergeführt werden, ohne daß ein Verstopfen des Heizrohrs stattfindet.

Der Druck kann in der Trennkammer innerhalb eines großen Bereichs variieren. Ein Betrieb bei einem Druck unter Atmosphärendruck oder bei Vakuumzustand ist geeignet, wenn die flüchtige Komponente gekühlt und kondensiert werden soll.

Die von der Terephthalsäure abgetrennte Essigsäure wird in vielen Fällen für die Wiederverwendung als Medium für die p-Xyloloxidationsstufe wiedergewonnen. Wenn der Betrieb bei verringertem Druck in der Trennkammer erfolgt, wird die abgetrennte Essigsäure oder das Essigsäure enthaltende Wasser in eine Essigsäureverdampfungsvorrichtung oder in eine Essigsäuredestillationssäule in flüssigem Zustand nach dem Kühlen und Kondensieren geleitet und erneut erhitzt, bis sie gasförmig vorliegt. Dieses Abkühlen und Wiedererhitzen ist wegen des Energieverbrauchs nachteilig und es ist daher bevorzugt, die Essigsäure in die Wiedergewinnungsanlage in gasförmigem Zustand einzuleiten. Wenn der Druck in der Trennkammer niedriger ist als der in der Essigsäure-Wiedergewinnungssäule, ist es bevorzugt, die Gaskomponente, die Essigsäure enthält, unter Verwendung eines Ejektors einzuleiten. Als Antriebskraft für den Ejektor kann man Essigsäure ganz aus dem Reboiler der Essigsäure-Wiedergewinnungssäule verwenden.

Um die Essigsäure in dampfförmigem Zustand einzuleiten, ist es bevorzugt, die Trennkammer mit einem höheren Druck, beispielsweise mit Normaldruck bis zu einigen kg/cm^2 , zu betreiben. Solange sich die Gaskomponente nicht verflüssigt, gibt es keine obere Grenze für den Druck. Aus praktischen Gründen ist es jedoch bevorzugt, Normaldruck bis 6 kg/cm^2 absolut oder so ähnlich zu verwenden, da dann die Vorrichtung einfach gebaut und der Betrieb einfach sind. Ein zu hoher Druck ergibt keinen besonderen Vorteil. Die Essigsäure-Wiedergewinnungsanlage, in die die Gaskomponente eingeleitet wird, wird normalerweise bei Normaldruck betrieben.

Wenn der Druck in der Trennkammer hoch ist, muß die Temperatur in dem Heizrohr entsprechend hoch sein. Die geeignete Temperatur für das Heizrohr hängt ebenfalls von dem System des Aufschlammungsmediums ab.

Fig. 3 zeigt Gas-Flüssigkeitsgleichgewichtskurven der Systeme, in denen Essigsäure:Wasser 0:100, 50:50 und 90:10, ausgedrückt durch das Gewicht, oder $\alpha = 1,000$, $\alpha = 0,767$ und $\alpha = 0,270$, ausgedrückt durch das Molverhältnis von Wasser, betragen. Die Bereiche unter diesen Kurven sind Kondensationsbereiche, in denen das Aufschlammungsmedium in flüssiger Phase vorliegt. Es ist erforderlich, die Bedingungen in den Bereichen über diesen Kurven zu verwenden. Eine vollständige Trennung wird bei einer Temperatur von 20°C oder höher als die Gleichgewichtstemperatur erreicht.

Bei einer zu hohen Temperatur verschlechtert sich oft die Qualität des Produkts der Terephthalsäure, beispielsweise durch Farbänderungen. Zur Vermeidung einer möglichen Qualitätsverschlechterung soll die maximale Temperatur des Heizöls nicht über 240°C liegen.

Soll die Restflüssigkeit in dem Terephthalsäureprodukt extrem verringert werden, empfiehlt es sich, die Terephthalsäure in Pulverform oder als leicht zerkleinerbare Masse herzustellen und, wie in Fig. 1 gezeigt wird, über das Ventil 11 in das Aufnahmegefäß 13 zu leiten. Das Aufnahmegefäß sollte bei einem verringerten Druck gehalten werden, der kleiner ist als der Druck in der Trennkammer oder es sollte unter Vakuum stehen, indem man es mit einer Vakuumvorrichtung Vac verbindet. Es ist bevorzugt, das

Produkt in dem Aufnahmegefäß mit einer Rührvorrichtung, beispielsweise unter Verwendung eines Bandmischers, zu bewegen bzw. zu rühren. Es ist weiterhin bevorzugt, einen Strom aus trockenem Inertgas, wie Stickstoff, bevorzugt, nachdem er in gewissem Ausmaß erhitzt worden ist, durch das Aufnahmegefäß zu leiten. Die Gasbestromung erfolgt bevorzugt, wenn bei verringertem Druck gearbeitet wird.

Erfindungsgemäß kann die so getrocknete Terephthalsäure unter Verwendung eines Rotationstrockners erhalten werden, ohne daß die Schwierigkeiten, die bei bekannten Verfahren auftreten, beobachtet werden. Bei dem erfindungsgemäßen Trocknungsverfahren kann eine Aufschlammung mit hoher Konzentration behandelt werden, wobei man eine hohe Ausbeute erhält und der Energieverbrauch niedrig ist. Wenn bei dem Verfahren die durch die obige Gleichung definierten Bedingungen erfüllt werden, tritt kein Verstopfen des Heizrohrs auf und ein stabiler Betrieb wird erhalten.

Die folgenden Ausführungsbeispiele erläutern die Erfindung.

Ausführungsbeispiel 1

Unter Verwendung der in Fig. 1 dargestellten Vorrichtung wird Terephthalsäureaufschlammung getrocknet. Die Trennkammer besitzt ein Glasfenster, durch das das Herausspritzen des Terephthalsäurepulvers aus dem offenen Ende des Heizrohrs beobachtet werden kann. Sollte ein Verstopfen auftreten, so kann man dies sofort feststellen, da das Herausspritzen des Pulvers aufhört.

Eine Aufschlammung, die 80 Gew.% Feststoffe enthält und deren Medium nur aus Essigsäure besteht, wird in das Heizrohr eingeleitet. Das Beschicken der Aufschlammung erfolgt glatt durch Ansaugen von der Trennkammer, die bei 120 mm Hg gehalten wird. Die Temperatur des Heizrohrs wird bei 80°C mit heißem Wasser gehalten.

Das Verfahren wird weitergeführt, ohne daß ein Verstopfen des Rohrs auftritt. Nach 30 Min. Versuchszeit wird die Terephthalsäure, die sich am Boden der Trennkammer angesammelt hat, herausgenommen. In dem Produkt wird der Restflüssigkeitsgehalt durch Er-

hitzen in einem elektrischen Ofen unter Stickstoffatmosphäre während 2 Std. bestimmt. Man erhält einen Wert von 650 ppm.

Vergleichsbeispiel 1

Das gleiche Verfahren wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit einem höheren Terephthalsäureaufschlammungsgehalt von 90% wiederholt.

Etwa 2 Min. nach Beginn des Versuchs tritt ein Verstopfen auf. Die Aufschlammung wird dann mit komprimiertem Gas von 5 kg/cm² gestoßen, aber das Verstopfen wird nicht beseitigt.

Wird der Aufschlammungstank unter einen Druck von 5 kg/cm² absolut von Beginn an gestellt, beobachtet man ebenfalls ein Verstopfen in wenigen Minuten.

Eine Prüfung des Heizrohrs zeigt, daß das Innere des Rohrs vollständig mit Terephthalsäure in nassem Zustand und in pulverförmigem Zustand gepackt ist.

Ausführungsbeispiele 2 bis 10

Der Trocknungsvorgang der Terephthalsäure wird mit verschiedenen Aufschlammungsgehalten, Medienzusammensetzungen und Temperaturen des Heizrohrs wiederholt, die die Bedingungen erfüllen, die durch die oben erwähnte Formel definiert werden. Das Ausmaß des Vakuums in der Trennkammer wird ebenfalls variiert.

Bei allen Versuchen konnte man den Betrieb während längerer Zeit fortführen. Man erhielt stark getrocknetes Terephthalsäurepulver.

Vergleichsbeispiele 2 bis 7

Der Trocknungsvorgang wurde mit unterschiedlichen Aufschlammungsgehalten, Medienzusammensetzungen und Temperaturen des Heizrohrs wiederholt, wobei diese die Bedingungen, die dem erfindungsgemäßen Verfahren inhärent sind, nicht erfüllen.

Nach kurzer Betriebszeit findet ein Verstopfen des Heizrohrs statt und man konnte kein Produkt gewinnen.

Die Betriebsbedingungen und die Ergebnisse der obigen Beispiele und Vergleichsbeispiele sind in den folgenden Tabellen I und II aufgeführt.

Die Temperaturen und Aufschlammungsgehalte der Beispiele und Vergleichsbeispiele sind in Fig. 2 unter Verwendung entsprechender Bezugszeichen dargestellt.

Tabelle I Beispiele

Vers.	Aufschlammungsmedium	Aufschlammungskonz. (Gew.-%)	Temp. des Heizr. ($^{\circ}\text{C}$)	Druck i. d. Trennkammer (mmHg)	Kontinuierlicher Betrieb	Restflüssigkeit (ppm)
1	$\alpha = 0$	80	80	120	ja	650
2	"	92	200	300	"	710
3	"	95	250	300	"	750
4	$\alpha = 1.0$	75	120	300	"	350
5	"	85	200	300	"	420
6	"	88	280	300	"	480
7	$\alpha = 0.767$	85	120	300	"	470
8	"	88	200	300	"	460
9	$\alpha = 0$	90	200	600	"	720
10	$\alpha = 1.0$	85	200	600	"	650
11	$\alpha = 0$	33	158	300	"	560

Tabelle II Vergleichsbeispiele

Vers.	Aufschlammungsmedium	Aufschlammungskonz. (Gew.-%)	Temp.d. Heizrohrs (°C)	Druck i. d. Trennkammer (mmHg)	Kontinuierlicher Betrieb
1	$\alpha = 0$	90	80	120	nein (Verstopfung nach 2 Min.)
2	"	95	200	300	nein (Verstopfung nach 3 Min.)
3	$\alpha = 1.0$	85	120	300	nein
4	"	88	200	300	nein
5	"	95	280	300	nein (Verstopfung n. 5-6 Min.)
6	$\alpha = 0.767$	90	120	300	nein
7	"	94	200	300	nein

Ausführungsbeispiel 12

In der gleichen Vorrichtung, die im Ausführungsbeispiel 1 verwendet wurde, mit der ein Aufnahmegefäß für das feste Produkt verbunden ist, leitet man in die Heizvorrichtung eine Aufschlammung ein, die 60 Gew.% Feststoff und ein Medium enthält, das zu 90 Gew.% aus Essigsäure und 10 Gew.% aus Wasser besteht ($\alpha = 0,270$). Das Heizrohr wird mit Dampf auf 130°C erhitzt. Der Druck in der Trennkammer beträgt 1 kg/cm² oder Normaldruck.

Die obigen Bedingungen erlauben die Durchführung des Verfahrens ohne Verstopfen des Heizrohrs während langer Zeit. Nach 10 Min. Versuchszeit wird das Ventil am Boden der Trennkammer geschlossen und Terephthalsäure aus dem Aufnahmegefäß entnommen.

Die Restflüssigkeit wird nach dem obigen Verfahren bestimmt. Sie beträgt 740 ppm.

Ausführungsbeispiele 13 bis 29 und Vergleichsbeispiele 8 bis 13

Das Verfahren des Beispiels 12 wird wiederholt, wobei man verschiedene Aufschlammungsmedien, Aufschlammungskonzentrationen, Temperaturen im Heizrohr und Drücke in der Trennkammer verwendet.

Die Ergebnisse der Beispiele 13 bis 29 sind in Tabelle III und die Ergebnisse der Vergleichsbeispiele 8 bis 13 in Tabelle IV angegeben.

Tabelle III Beispiele

Vers.	Aufschlammungsmedium	Aufschlammungskonz. (Gew.-%)	Temp.d. Heizrohrs (°C)	Druck i. d. Trennkammer ₂ (kg/cm ² abs)	Kontinuierlicher Betr.	Säureprodukt restl. Flüss. (ppm)	Aussehen
12	$\alpha = 0.270$	60	130	1	ja	740	gut
13	"	60	240	1	"	510	"
14	"	60	245	1	"	510	gelbl.
15	"	60	185	5	"	930	gut
16	"	60	205	7.5	"	960	"
17	"	60	215	10	"	1230	"
18	"	60	245	12	"	1250	gelbl.
19	"	90	150	1	"	710	gut
20	$\alpha = 0.767$	60	122	1.5	"	710	gut
21	"	60	245	1.5	"	480	gelbl.
22	"	60	175	7	"	860	gut
23	"	60	190	10.	"	1100	"
24	"	85	130	1	"	770	"
25	$\alpha = 1.000$	60	130	1.5	"	620	"
26	"	60	245	1.5	"	450	gelbl.
27	"	60	185	7	"	810	gut
28	"	60	200	10	"	780	"
29	"	85	170	2	"	580	"

Tabelle IV. Vergleichsbeispiele

Vers.	Auf- schlän- mungs- medium	Auf- schlän- mungskonz. (Gew.-%)	Temp.d. Heiz- rohrs (°C)	Druck i. d. Trenn- kammer ₂ (kg/cm ² abs)	Konti- nuier- licher Betrieb	<u>Säureprodukt</u> restl. Flüss. Aus- sehen (ppm)
8	=0.270	60	120	1	ja	nicht
9	"	60	195	7.5	"	be-
10	=0.767	60	115	1.5	"	stimmt ent- hielt
11	"	60	185	10.5	"	(große feuch- te
12	=1.000	60	125	1.5	"	Menge) Massen
13	"	60	195	10	"	

Ausführungsbeispiel 30

Ein Bandmischer wird als Aufnahmegefäß für die Terephthalsäure verwendet und die Feststoff-Gastrennung erfolgt bei den gleichen Bedingungen wie bei Beispiel 12.

Nach 10 Min. Versuchszeit wird das Ventil 11 geschlossen und der Druck in dem Aufnahmegefäß auf 0,1 kg/cm² abs. erniedrigt. Dann wird Stickstoffgas in das Aufnahmegefäß unter Rühren bzw. Bewegen eingeleitet. Die Terephthalsäure wird entnommen, nachdem der Druck in dem Aufnahmegefäß auf Atmosphärendruck erhöht worden ist. Die Restflüssigkeit wird bestimmt. Sie beträgt 350 ppm.

Ausführungsbeispiele 31 und 32

Ausführungsbeispiel 30 wird mit unterschiedlichen Temperaturen des Heizrohrs und unterschiedlichen Drücken in der Trennkammer wiederholt.

Ausführungsbeispiel 33

Terephthalsäure wird von den flüchtigen Materialien bei den gleichen Bedingungen, wie in Beispiel 12 beschrieben, abgetrennt.

Nach 10 Min. Versuchszeit wird das Ventil am Boden der Trennkammer geschlossen und Stickstoffgas, das etwas erhitzt war, wird in das Aufnahmegefäß bei einer Rate von 100 l/h während 5 Min. eingeleitet.

Ausführungsbeispiel 34

Beispiel 31 wird wiederholt mit der Ausnahme, daß der Druck in dem Bandmischer 1,5 kg/cm² abs. beträgt. Diese Bedingungen entsprechen der Modifizierung von Beispiel 4, bei dem ein Aufnahmegefäß, jedoch nicht im Vakuum, unter einem Druck, der unter dem der Trennkammer liegt, verwendet wird.

Die Ergebnisse der obigen Beispiele 30 bis 34 sind in Tabelle V angegeben.

Die Temperatur-Druckbedingungen der Beispiele 13 bis 34 und der Vergleichsbeispiele 8 bis 13 sind in Fig. 3 grafisch dargestellt.

Tabelle V Beispiele

Vers.	Aufschlammungsmedium	Aufschlammungskonz. (Gew.-%)	Temp.d. Heizrohrs (°C)	Druck i. d. Trennkammer (kg/cm ² abs)	Druck i. Aufnahmegefäß (kg/cm ² abs)	Säureprodukt restl. Flüss. (ppm)	Aussehen
30	=0.270	60	130	1	0.1	350	gut
31	"	60	185	5	0.1	320	"
32	"	60	215	10	0.1	370	"
33	"	60	130	1	0.1	380	"
34	"	60	185	5	1.5	780	"

Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung getrockneter Terephthalsäure durch Entfernung von Essigsäure und/oder Wasser aus einer Aufschlammung, die Terephthalsäure und Essigsäure und/oder Wasser enthält, gekennzeichnet dadurch, daß man die Aufschlammung in eine Heizvorrichtung des Röhrentyps leitet, die mindestens ein Heizrohr umfaßt, das sich an einem Ende in eine Trennkammer öffnet, wobei die Aufschlammung in dem Heizrohr in ein Feststoff-Gas-Gemisch überführt wird, das Gemisch in die Trennkammer leitet, um die feste Komponente und die gasförmige Komponente zu trennen, und unter Bildung von Terephthalsäure in Form eines getrockneten Pulvers, wobei der Terephthalsäuregehalt in der Aufschlammung kleiner ist als der Wert "C", der durch die Gleichung:

$$C = (2,5 \theta^{0,4} + 66) \alpha + (3,2 \theta^{0,35} + 74) (1-\alpha)$$

definiert wird, worin C als Gewichtsprozent angegeben wird, θ die Temperatur °C des Heizrohrs bedeutet, α das molare Verhältnis des Wassers in dem Aufschlammungsmedium bedeutet und $(1-\alpha)$ das molare Verhältnis der Essigsäure in dem Aufschlammungsmedium bedeutet.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Verfahren mit einem Druck in der Trennkammer, der niedriger ist als Atmosphärendruck, durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß man die in der Trennkammer abgetrennte Gaskomponente in eine Essigsäure-Wiedergewinnungssäule leitet, gegebenenfalls unter Verwendung einer Essigsäureverdampfungsvorrichtung, und wobei man einen Ejektor zur Gewinnung der Essigsäure verwendet.

4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Verfahren bei solchen Bedingungen durchgeführt wird, daß der Druck in der Trennkammer Atmosphärendruck beträgt oder darüber liegt, und daß die Temperatur um das offene Ende des Heizrohrs mindestens 20° höher ist als der Taupunkt des Aufschlammungsmediums unter dem Druck in der Trennkammer.

5. Verfahren nach Punkt 4., gekennzeichnet dadurch, daß der Druck in der Trennkammer im Bereich von Atmosphärendruck bis 6 kg/cm² abs. liegt.

6. Verfahren nach einem der Punkte 4 oder 5, gekennzeichnet dadurch, daß man die in der Trennkammer abgetrennte Gaskomponente in eine Essigsäure-Wiedergewinnungssäule, gegebenenfalls unter Verwendung einer Essigsäure-Verdampfungsvorrichtung, zur Gewinnung der Essigsäure leitet.

7. Verfahren nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Temperatur im Heizrohr 240°C nicht überschreitet.

8. Verfahren nach einem der Punkte 4 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß das Terephthalsäurepulver in einem Aufnahmegefäß durch ein Ventil am Boden der Trennkammer geleitet wird, und daß das Aufnahmegefäß bei einem verringerten Druck betrieben wird, der niedriger ist als der Druck in der Trennkammer, und/oder daß ein Inertgas durch das Aufnahmegefäß geleitet wird, um die Terephthalsäure weiterzutrocknen.

Hierzu 3 Seiten Zeichnungen

Fig. 1

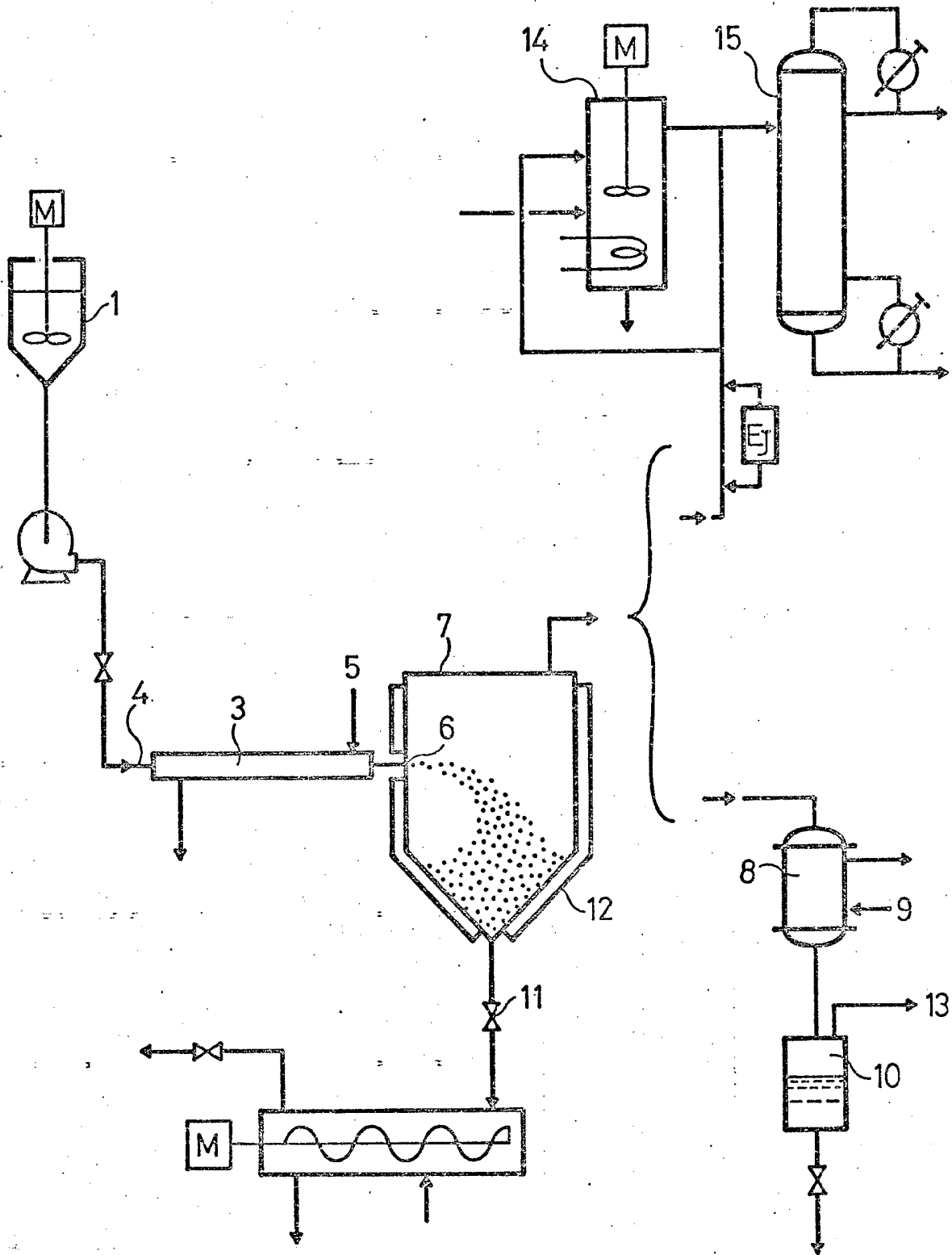


Fig. 2

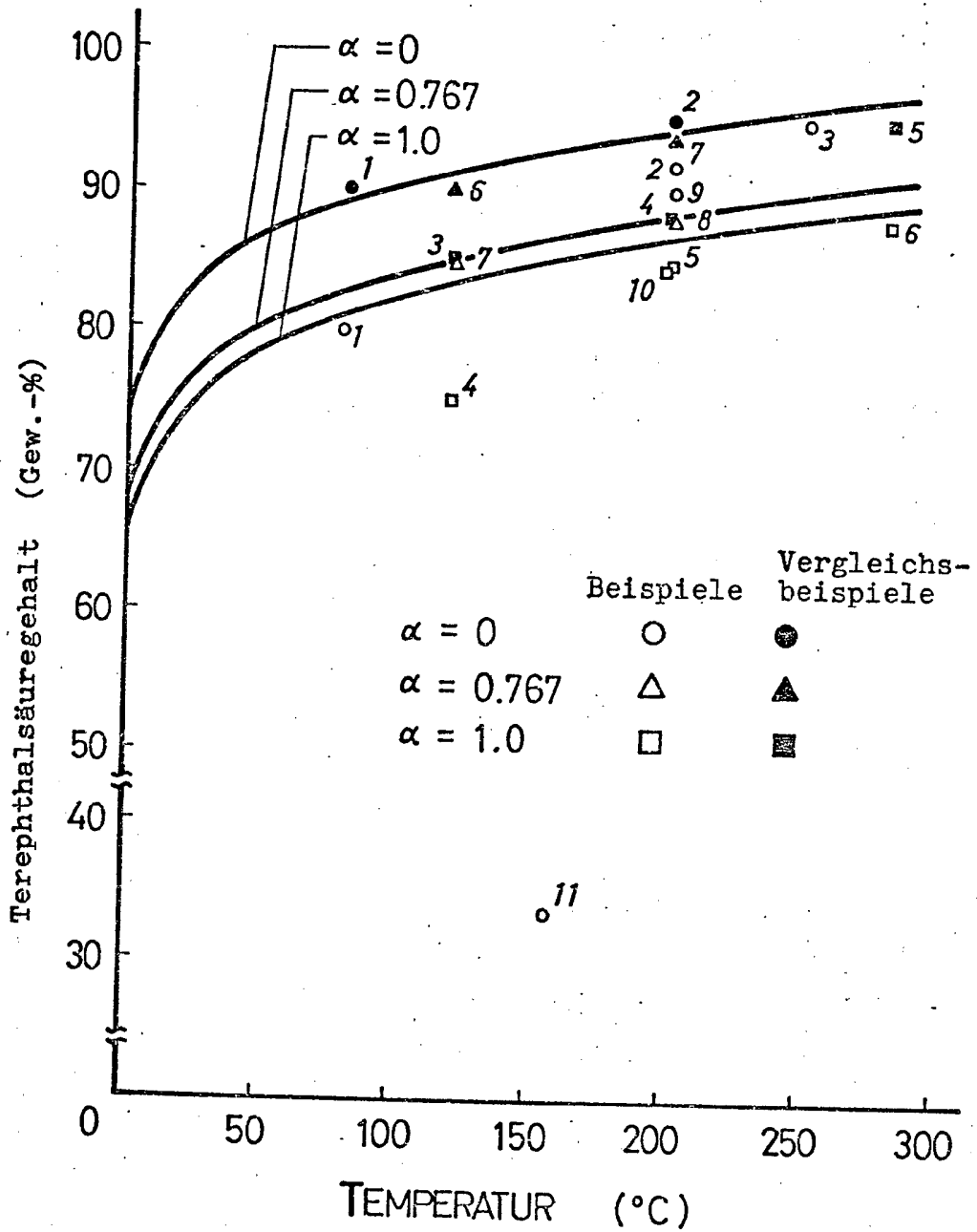


Fig. 3

