



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 30.05.1969 (P. 133915)

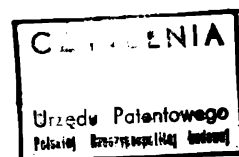
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973

Opis patentowy opublikowano: 25.02.1976

MKP C07c 63/26

Int. Cl.² C07C 63/26



Twórcy wynalazku: George Peter Olsen, Philip Hamilton Towle,
Richard Harold Baldwin

Uprawniony z patentu: Standard Oil Company, Chicago
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób odzyskiwania kwasu tereftalowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania kwasu tereftalowego o wysokiej czystości z roztworów wodnych o temperaturze 200—370°C, zasadniczo nasyconych kwasem tereftalowym oraz zawierających kwas p-toluilowy w ilościach od 500 do 6000 ppm (części na milion) w odniesieniu do kwasu tereftalowego.

Znany jest z francuskiego opisu patentowego nr 1 480 015 i brytyjskiego opisu patentowego nr 1 152 575 sposób oczyszczania aromatycznych kwasów wielokarboksylowych, otrzymanych na drodze katalitycznego utleniania w fazie ciekłej aromatycznych węglowodorów wieloalkilowych, do stopnia czystości wymaganego przy prowadzeniu bezpośredniej reakcji kwasów wielokarboksylowych z diolami (alkoholami dwuwodorotlenowymi) celem otrzymania poliestrów. Ten stopień czystości wynosi zwykle ponad 99,9% wagowych.

Ogólnie biorąc w procesie tym wychodzi się z surowego aromatycznego kwasu wielokarboksylowego o czystości od 99,0 do 99,5% wagowych i przerabia się go w następujący sposób. Surowy kwas wielokarboksylowy rozpuszcza się w wodzie. Otrzymany roztwór poddaje się działaniu wodoru w obecności katalizatora zawierającego metal szlachetny, w łagodnych warunkach uwodorniania, które nie pozwalają na uwodornienie pierścienia aromatycznego. Poddany działaniu wodoru roztwór filtruje się celem usunięcia zawiesiny ciał stałych i odgazowuje, a następnie oczyszczony aromatycz-

2

ny kwas wielokarboksylowy odzyskuje się na drodze krystalizacji, wykorzystując chłodzenie roztworu na skutek kontrolowanego odparowania. We wspomnianych opisach patentowych stwierdzono, że krystalizację w wyniku chłodzenia przez kontrolowane odparowanie dogodnie jest prowadzić w sposób periodyczny lub ciągły. Krystaliczny aromatyczny kwas wielokarboksylowy wyodrębnia się następnie z otrzymanej zawiesiny kryształów w wodzie takimi metodami oddzielania ciał stałych od cieczy, jak np. filtracja, wirowanie itp. przy ciśnieniu atmosferycznym.

Ciągła krystalizacja przy użyciu chłodzenia na skutek kontrolowanego odparowania opisana była jako proces trójstopniowy w przypadku krystalizacji kwasu tereftalowego z odgazowanego roztworu wodnego o temperaturze rzędu 200—370°C i pod ciśnieniem utrzymującym wodę stanowiącą rozpuszczalnik w postaci ciekłej. Każdy z trzech etapów prowadzony był w innych stopniowo niższych warunkach temperatury i ciśnienia. Chłodzenie i zmniejszanie ciśnienia w każdym etapie uzyskiwano przez odparowanie wody, usunięcie pary wodnej i jej skroplenie. Roztwór o temperaturze od 200 do 370°C wprowadzono do pierwszego stopnia, w którym 30% rozpuszczonego kwasu tereftalowego ulegało wykrystalizowaniu. Zawiesina kryształów wytworzona w pierwszym stopniu przechodziła do stopnia drugiego, a następnie wraz z kryształami wytworzonymi w drugim stopniu prze-

chodziła do stopnia trzeciego. W trzecim stopniu zasadniczo cały zawarty w roztworze kwas tereftalowy ulegał wykrystalizowaniu. Trzeci stopień pracował w temperaturze około 100°C i pod niewielkim nadciśnieniem, co umożliwiało przeprowadzenie zawiesiny kryształów do zbiornika pracującego pod ciśnieniem atmosferycznym i zasilającego wirówkę lub filtr do oddzielania kryształów kwasu tereftalowego od wodnego roztworu macierzystego.

Periodyczną krystalizację poprzez chłodzenie w wyniku kontrolowanego odparowania opisano jako proces przerobu odgazowanego roztworu kwasu tereftalowego o temperaturze od 200 do 370° i pod ciśnieniem utrzymującym wodę w stanie ciekłym. Roztwór ten wprowadzano na zmianę do jednego z trzech krystalizatorów, w którym wytwarzano ciśnienie i temperaturę taką, jakie ma wprowadzany roztwór, za pomocą pary wodnej. Następnie wprowadzono roztwór do krystalizatora. Wstępne podgrzanie i wytworzenie odpowiedniego ciśnienia w krystalizatorze miało na celu uniknięcie niekontrolowanego, gwałtownego odparowania wody podczas napełniania krystalizatora. Po napełnieniu każdego z krystalizatorów przeprowadzano jednocześnie odprężanie i chłodzenie krystalizatora do wykrystalizowania 1,5 kg kwasu na 100 kg wprowadzonej wody w ciągu pierwszych 15 minut, a następnie przeprowadzano szybszą krystalizację przez odbieranie oparów w kondensatorze, kontrolując spadek ciśnienia. Końcowe ciśnienie było nieco wyższe od atmosferycznego, co ułatwiało przetransportowanie zawiesiny kryształów do zbiornika zasilającego urządzenia do wyodrębniania krystalicznego kwasu tereftalowego z wodnych roztworów macierzystych.

Katalityczna obróbka wodorem wodnego roztworu surowego kwasu tereftalowego ma na celu obniżenie zawartości 4-karboksybenzaldehydu od zawartości 6000 do 1500 ppm w kwasie surowym do 20—10 ppm lub mniej w oczyszczonym krystalicznym kwasie tereftalowym. Również niezidentyfikowane substancje powodujące zabarwienie kwasu tereftalowego zostają na tej drodze zasadniczo usunięte, jak to wynika ze spadku gęstości optycznej (mierzonej przy długości fali 340 mm) od 0,31 do 0,05—0,06. Katalityczne działanie wodoru na roztwór surowego kwasu tereftalowego powoduje przereagowanie głównych ilości 4-karboksybenzaldehydu do kwasu p-toluilowego, a części — do kwasu benzoesowego.

Podobnie jak kwas tereftalowy w roztworze pozostają rozpuszczone oba powstające w ten sposób kwasy. Rozpuszczalność trzech wspomnianych kwasów benzenokarboksylowych w zależności od temperatury podano w tablicy 1.

Opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2572575 dotyczy usuwania kwasu p-toluilowego z zanieczyszczonego kwasu tereftalowego; tego samego zagadnienia dotyczy również opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2838565.

W opisie nr 2572575 podano sposób obróbki mieszaniny kwasu tereftalowego i kwasu p-toluilowego za pomocą wody o temperaturze 100 do 200°C i pod ciśnieniem utrzymującym wodę w stanie

Tablica 1

Rozpuszczalność w zależności od temperatury —
gramy/100 gramów H₂O

Temperatura °C	Kwas tereftalowy	Kwas toluilowy	Kwas benzoesowy
72	0.011		1.9
93	0.023	0.355	5.8
120	0.068	1.8	
150	0.21	8.0	
175	0.62		
185	1.0		
210	5.0		
245	10.0		
258	20.0		
270	30.0		

ciekłym w operacji ekstrakcji, z której otrzymuje się częściowo oczyszczony stały kwas tereftalowy, wydzielany na drodze filtracji w temperaturze 100—200°C.

Częściowo oczyszczony kwas tereftalowy rozpuszcza się w wodnym roztworze zasady. Otrzymany roztwór soli zakwasza się celem wytrącenia kryształów wolnego kwasu tereftalowego, który odsącza się, przemywa wielokrotnie wodą i suszy. Zawartość kwasu tereftalowego w wodzie do ekstrakcji podana w przykładzie wynosiła od 4,4 do 4,8 g na 100 g wody. Temperatura ekstrakcji 175°C czy nawet maksymalna temperatura 200°C nie jest dostatecznie wysoka do rozpuszczenia 4,4—4,8 g kwasu tereftalowego w 100 g wody. W temperaturze 200°C w 100 g wody rozpuszcza się około 1,7 g kwasu tereftalowego. Tak więc sposób ten nie stanowi istotnego rozwiązania z punktu widzenia wydzielania czystego kwasu tereftalowego z roztworów wodnych zawierających również rozpuszczony kwas p-toluilowy, ponieważ posiada tę niedogodność, że wymaga przeprowadzenia dodatkowych operacji przekształcania kwasu w jego sól i powoduje wzrost kosztów na używane w procesie roztwory zasad.

W opisie patentowym nr 2838565 podano sposób polegający na ogrzewaniu mieszaniny kwasu tereftalowego i kwasu p-toluilowego z wodą do temperatury od 225°C do 280°C pod ciśnieniem utrzymującym wodę w postaci ciekłej. Otrzymany roztwór nie może być ochłodzony poniżej temperatury 165°C, gdyż następuje krystalizacja kwasu tereftalowego z roztworu. Nie opisano metody pozwalającej na chłodzenie do temperatury niższej niż 165°C. W przykładzie opisano tworzenie roztworu w temperaturze 260°C i pod ciśnieniem 51 atn i krystalizację w temperaturze 180°C i pod ciśnieniem 10,5 atn, co miało dawać kwas tereftalowy o czystości 99—100%. Taka krystalizacja z obniżaniem temperatury do 180°C i ciśnienia do 10,5 atn bez usuwania wody, lecz jedynie na drodze chłodzenia może zapewniać krystalizację kwasu tereftalowego o czystości 99 do 100%.

Stwierdzono, że gwałtowne ochłodzenie roztworów wodnych kwasu tereftalowego, zawierających niewielkie ilości kwasu p-toluilowego (od 6000 do 500 ppm) od temperatury rzędu 200—370°C do temperatury 165—180°C z usunięciem pary wodnej, a następnie utrzymywanie mieszaniny w tej temperaturze przez okres co najmniej godziny i fil-

traeja w tej temperaturze daje współczynnik rozdziału od 2 do 5. Oznacza to, że stosunek ilości rozpuszczonego kwasu p-toluilowego do ilości tego kwasu w przemytym i wysuszonym kwasie tereftalowym jest 2 do 5. Tak więc chłodzenie przez odparowanie w połączeniu ze sposobem oczyszczania podanym w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2838565 prowadzi do otrzymania kwasu tereftalowego, zawierającego od 250 do 1200 ppm kwasu p-toluilowego, czyli mocno zanieczyszczonego.

Jak wykazano żaden ze znanych sposobów oddzielania oczyszczonego kwasu tereftalowego nie zapewnia uzyskania produktu o żądanej czystości w sposób prosty i niekosztowny.

Celem wynalazku jest znalezienie sposobu najdokładniejszego oczyszczenia kwasu tereftalowego odzyskiwanego z roztworów czyli sposobu zapewniającego otrzymanie produktu zawierającego nie więcej niż 200 ppm, korzystnie 100 ppm lub nawet mniej kwasu p-toluilowego w oczyszczonym kwasie tereftalowym odzyskanym z roztworów zawierających wspomniane zanieczyszczenie.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku wydzielanie maksymalnych ilości kwasu tereftalowego zawierającego 200—100 ppm, lub mniej kwasu p-toluilowego z roztworu wodnego tych kwasów o temperaturze 200—370°C, zawierającego na 100 części wagowych wody 5—30 części wagowych kwasu tereftalowego oraz 6000—500 ppm kwasu p-toluilowego w stosunku do kwasu tereftalowego polega na ochłodzeniu roztworu w wyniku kontrolowanego odparowania do temperatury rzędu 120—150°C w celu wytrącenia kryształów kwasu tereftalowego, przy czym ochłodzenie roztworu przebiega z szybkością 2,2—5,5°C na minutę. Wykryształowany kwas tereftalowy oddziela się od roztworu macierzystego w temperaturze 120—150°C. Woda będąca rozpuszczalnikiem kwasów utrzymywana jest w fazie ciekłej.

W sposobie według wynalazku chłodzenie roztworu przez odparowanie o kontrolowanej szybkości do temperatury 120—150°C i ciśnienia 1,4—3,8 atn. można zastosować do wodnych roztworów kwasu tereftalowego o temperaturze 200—370°C i ciśnieniu utrzymującym wodę w stanie ciekłym, przy czym roztwory takie są zasadniczo nasycone kwasem tereftalowym i zawierają od 6000 do 500 ppm kwasu p-toluilowego. W wyniku takiej operacji możliwe jest otrzymanie krystalicznego kwasu tereftalowego, zawierającego 200—100 lub mniej ppm kwasu p-toluilowego, przy czym współczynnik rozdziału wynosi co najmniej 10—30. Wyniki takie uzyskać można nawet w przypadku usunięcia 55—65% odparowanej wody.

Znane metody pozostawiają zasadniczo cały (a co najmniej 90%) rozpuszczony kwas benzoesowy w roztworze. Jednakże kwas benzoesowy powstający w roztworze nie stanowi takiego problemu jak kwas p-toluilowy podczas krystalizacji kwasu tereftalowego z roztworów o temperaturze 200—370°C.

Z tablicy rozpuszczalności kwasu p-toluilowego w wodzie wynika, że pozostawianie go w ilości 6000—500 ppm względem kwasu tereftalowego nie

stanowi problemu w ogóle dla końcowej temperatury krystalizacji 165—200°C, a nawet dla tak niskich temperatur jak 93—120°C i to przy odparowaniu 55—65% początkowej ilości wody, gdyż ciągle jeszcze pozostanie dość wody, aby kwas p-toluilowy pozostał w roztworze.

Zwykle periodyczne chłodzenie na drodze jedynie odbioru ciepła z roztworów o tak wysokich temperaturach i odpowiednio dużych ciśnieniach jest — ogólnie biorąc — bardzo powolne. Natomiast chłodzenie na drodze kontrolowanego odparowania o szybkości spadku temperatury od 2,2 do 5,5°C/min. stosowane w sposobie według wynalazku jest dość szybkie do przemysłowego zastosowania sposobu według wynalazku.

Dokładniej mówiąc sposób według wynalazku stosuje się do roztworów wodnych o temperaturze 200—370°C, korzystnie 225—300°C, a zwłaszcza 240—290°C i będących pod ciśnieniem utrzymującym wodę stanowiącą rozpuszczalnik w stanie ciekłym. Roztwory takie są zasadniczo nasycone kwasem tereftalowym i zawierają 6000—500 ppm kwasu p-toluilowego w stosunku do kwasu tereftalowego. Pod terminem „zasadniczo-nasycone” rozumieć należy, że roztwór ma temperaturę o około 5°C wyższą od temperatury powstawania pierwszych kryształów. Roztwory takie poddaje się periodycznemu lub ciągłemu chłodzeniu przez kontrolowane odparowanie w jednym lub większej liczbie poddanych mieszanii stref krystalizacji, gdzie następuje zmniejszenie temperatury roztworu do 120—150°C, korzystnie 125—143°C, a zwłaszcza 135—140°C. Ciśnienie jednocześnie spada do odpowiedniej, wynikającej z prężności pary wodnej wartości. Otrzymaną zawiesinę kryształów kwasu tereftalowego poddaje się oddzieleniu na drodze np. filtracji, wirowania, dekantacji lub filtracji wirówkowej we wspomnianych wyżej warunkach temperatury i ciśnienia końcowego roztworu.

Wilgotny krystaliczny kwas tereftalowy może być przemywany wodą, lecz niekiedy jest to zbyt trudne. Zastosowanie większej liczby pracujących na zmianę krystalizatorów oraz zbiornika zawiesziny do zbierania jej ze wszystkich krystalizatorów umożliwia zasilanie zawiesziny w sposób ciągły układu do oddzielania ciała stałego od cieczy. Przemycie kryształów wodą w przypadku ciągłego oddzielania kryształów od cieczy najkorzystniej jest prowadzić na drodze ponownego wytworzenia zawiesziny kryształów z wody myjącej i wilgotnych surowych kryształów kwasu tereftalowego przy zachowaniu proporcji 3—5 kg wody o temperaturze 120—150°C i ciśnieniu 1,4—3,8 atn. na 1 kg kwasu tereftalowego, a następnie przeprowadzić ponownie operację oddzielania kryształów od cieczy w temperaturze 80—100°C i pod ciśnieniem atmosferycznym. Tą metodą przemycie można duże ilości kwasu tereftalowego w sposób zasadniczo ciągły. Przemity oczyszczony kwas tereftalowy suszy się, a wysuszony produkt zawiera nie więcej niż około 100 ppm, najczęściej 50—75 ppm, a niekiedy tylko 20 ppm (obecny poziom wykrywalności) kwasu p-toluilowego.

Poniżej podane przykłady ilustrują korzyści wy-

nikające ze stosowania sposobu krystalizacji według wynalazku.

Przykłady I—V. Przeprowadzono szereg krystalizacji periodycznych używając wodnych roztworów oczyszczonego kwasu tereftalowego uzyskanego z roztworów surowego kwasu tereftalowego, poddanych działaniu wodoru w obecności katalizatora. Chłodzenie roztworów poddanych krystalizacji periodycznej wykonywano na drodze kontrolowanego odparowania z szybkością spadku temperatury około 2,2°C na minutę. Wodę odparowującą z powierzchni roztworu kondensowano, a kondensat zwracano do roztworu. W tej serii chłodzenia przez kontrolowane odparowanie, prowadzonego w sposób periodyczny dopuszczalne było chłodzenie do temperatury 100—150°C. W niektórych krystalizacjach, gdzie chłodzono roztwór do temperatury powyżej 100°C i ciśnienia powyżej atmosferycznego (0 atn.), podczas filtracji przeprowadzano gwałtowne rozprężenie roztworu do 0 atn. i temperatury 100°C. Zarówno krystalizacja z chłodzeniem przez kontrolowane odparowanie do temperatury 100°C i ciśnienia 0 atn., jak i przypadki z rozprężaniem do 0 atn i temperatury 100°C, nie stanowią przykładów wykonania sposobu według wynalazku i podano je jako przykłady porównawcze. Przykłady oznaczane numerami ilustrują sposób według wynalazku. Wyniki i parametry prowadzenia tych krystalizacji periodycznych przedstawiono w tablicy 2, gdzie KT oznacza kwas tereftalowy, a K-p-To oznacza kwas p-toluilowy. Współczynnik rozdziłu jest to stosunek zawartości kwasu p-toluilowego w roztworze i w produkcie.

Przykład porównawczy I, w którym chłodzono roztwór do temperatury 150°C podczas krystalizacji i gwałtownie rozprężano z ochłodzeniem do 100°C i 0 atn. podczas filtracji nie spełnia zadania chłodzenia przez kontrolowane odparowanie. Chłodzenie przez kontrolowane odparowanie roztworu do temperatury 113°C i gwałtowne ochłodzenie przez rozprężenie do 0 atn. o 13°C do temperatury 100°C (przykład porównawczy II), wykazuje lepsze wyniki w porównaniu z przykładem porównawczym I, lecz nie jest lepszy, niż chłodzenie przez kontrolowane odparowanie do temperatury 100°C i 0 atn. przed filtracją (przykład porównawczy III). Doskonale wyniki uzyskuje się natomiast przez chłodzenie na drodze kontrolowanego odparowania do temperatury 115—130°C i ciśnienia 0,85—2,1 atn. oraz filtrację w tych warunkach, co stanowi istotę wynalazku.

Przykłady VI—IX. Zgodnie z wynalazkiem proces krystalizacji prowadzi się w sposób ciągły stosując odgazowany wodny roztwór oczyszczonego kwasu tereftalowego (po działaniu wodoru w obecności katalizatora) uzyskiwany w temperaturze 270°C i pod ciśnieniem 61 atn. ze zbiornika ciśnieniowego. Ten odgazowany roztwór wprowadza się w sposób ciągły do pierwszego krystalizatora poniżej poziomu cieczy w brei znajdującej się w krystalizatorze w temperaturze 130—155°C i pod ciśnieniem 1,4—3,5 atn. Parę wodną z krystalizatora kondensuje się, a kondensat zwraca do pierwszego krystalizatora. Zawiesinę z pierwszego kry-

Tablica 2
Krystalizacja periodyczna

Przykład	Roztwór wejściowy		Stężenie		Tempera- tura		Filtracja		Produkt	
	Tempera- tura	°C	KT (1)	Kp-To (2)	Tempera- tura	°C	Ciśnienie	Gwałtowne oziebnienie	Kp-To ppm	Współczyn- nik rozdziłu
I	250		9,2	1860	117		0,84	brak	20	93
II	250		10	1860	130		2,1	brak	20	93
III	270		25	500	130		2,1	brak	20	50
IV	270		25	1500	130		2,1	brak	20	25
Porównawczy I	270		25	1500	150		0	50(3)	170	8,8
Porównawczy II	270		25	1500	113		0	13(3)	79	19,0
Porównawczy III	270		25	1500	100		0	brak	70	21,5
V	270		25	1500	120		1,25	brak	29	52

(1) Kg/100 kg H₂O

(2) ppm w odniesieniu do KT

(3) gwałtowne ochłodzenie do 100°C: 0 atn.

stalizatora wprowadza się w sposób ciągły poniżej poziomu cieczy do drugiego krystalizatora pracującego w temperaturze 100°C i pod ciśnieniem 0 atn. i stosowanego w celach porównawczych. Z drugiego krystalizatora zawiesina kwasu tereftalowego w wodzie przechodzi na filtr wirówkowy pracujący w temperaturze 100°C i pod ciśnieniem 0 atn., służący do oddzielania kwasu tereftalowego. Uzyskany kwas tereftalowy przemycano i suszono. Podczas prowadzenia procesu część zawiesiny kwasu tereftalowego w wodzie odprowadzano z pierwszego krystalizatora do filtra ciśnieniowego, pracującego w temperaturze 130—155°C i pod ciśnieniem 1,4—3,5 atn. w celu zilustrowania zalet sposobu według wynalazku. Uzyskiwany stąd kwas tereftalowy również przemycano i suszono, do-

Tablica 3

Przykład	Roztwór wyjściowy			Filtracja						Zawartość Kp-To, ppm w produkcie	
				Pierwszy krystalizator		Filtr ciśnieniowy		Filtr wirówkowy			
										Tempera- tura °C	Ciśnienie atn
				Filtrowa- nym w 100 °C	Filtrowa- nym ciśnieniowo						
VI	267	61	380	155	3,5	155	3,5	10,0	0	93	66
VII			380	130	1,75	130	1,75		0	93	53
VIII			1990	140	2,1	140	2,1		0	301	77
IX			1990	121	1,4	121	1,4		0	285	86

kładnie w ten sam sposób. Oba różnie otrzymane produkty oznaczono „produkt filtracji ciśnieniowej” i „produkt filtracji w temperaturze 100°C”.

Różnice w zawartości kwasu p-toluilowego w obu tych produktach przedstawiono w tablicy 3.

Przykład X. Dla porównania ten sam aparat, który stosowano w przykładach VI—IX, użyto do prowadzenia procesu w sposób periodyczny w obu krystalizatorach. Pozbawiony wodoru roztwór wodny o temperaturze 275°C i ciśnieniu 68 atn. wprowadzono do pierwszego krystalizatora wypełnionego parą wodną o tej samej temperaturze i tym samym ciśnieniu. Roztwór ochłodzono przez kontrolowane odparowanie do temperatury 130°C i ciśnienia 1,4 atn. Otrzymaną zawiesinę podzielono na dwie porcje: większą i mniejszą. Większa porcja wprowadzona następnie do drugiego krystalizatora została ochłodzona przez kontrolowane odparowanie do temperatury 100°C i ciśnienia 0 atn. Jednocześnie mniejsza porcja została podana do filtra ciśnieniowego pracującego w temperaturze 130°C i pod ciśnieniem 1,4 atn. Krystaliczny kwas tereftalowy uzyskany z drugiego krystalizatora oddzielono od cieczy na wirówce oraz przemyto i wysuszono. Kwas tereftalowy uzyskany z filtra również przemyto i wysuszono. Przy obu operacjach przemycania zachowano ten sam stosunek wagowy wody do kryształów. Roztwór wyjściowy do krystalizacji zawierał około 2000 ppm kwasu p-toluilowego w stosunku do kwasu tereftalowego. Suchy kwas tereftalowy z filtracji ciśnieniowej w temperaturze 130°C i pod ciśnieniem 1,4 atn. zawierał 41 ppm kwasu p-toluilowego, zaś produkt uzyskany z drugiego krystalizatora pracującego w temperaturze 100°C i pod ciśnieniem 0 atn., podobnie jak i wirówka, zawierał 161 ppm kwasu p-toluilowego. Obie te metody wydzielania kwasu tereftalowego mają współczynnik rozdziału wynoszący odpowiednio 50 i 12,5, czyli różnią się czterokrotnie.

Porównując wyniki uzyskane w przykładach VI—IX z wynikami przykładów I—V i X stwierdzić można, że korzyści w uzyskaniu kwasu tereftalowego w temperaturze i ciśnieniu końcowej krystalizacji osiągnąć można częściowo, nawet jeśli stosuje się pierwsze zmodyfikowane gwałtowne chłodzenie i rozprężanie. Poprawa współczynnika rozdziału przy filtracji ciśnieniowej w temperaturze powyżej 100°C wynosi: przykład VI — 1,4 razy; przykład VII — 1,75 razy; przykład VIII — 3,9 razy i przykład IX — 3,3 razy. Stwierdzić można także, iż większa poprawa następuje w przypadku, gdy roztwór wyjściowy zawiera około pięciokrotnie więcej wagowo, kwasu p-toluilowego w stosunku do kwasu tereftalowego.

Przykład XI. Przeprowadzono periodyczną krystalizację wodnego roztworu zawierającego 20 kg kwasu tereftalowego i 100 kg wody oraz 3000 ppm kwasu p-toluilowego licząc na kwas tereftalowy. Roztwór ten chłodzono od temperatury 270°C i ciśnienia 61,6 atn. (roztwór ten uzyskano po usunięciu wodoru) do temperatury 130°C i ciśnienia 1,8 atn. przez kontrolowane odparowanie, przy czym szybkość spadku temperatury wynosiła 2,2°C/min. Otrzymaną zawiesinę kryształów kwasu tereftalowego oddzielono od cieczy w temperaturze 130°C i pod ciśnieniem 1,8 atn. Uzyskany tą drogą kwas tereftalowy suszono bez przemycania

11

wodą. Suchy produkt zawierał 26 ppm kwasu p-toluilowego, co daje współczynnik rozdziału 115.

Przykład XII. Proces opisany w przykładzie XI powtórzono z tą różnicą, że szybkość chłodzenia wynosiła 3,5°C/min., a końcowa temperatura i ciśnienie wynosiły odpowiednio 135°C i 2,0 atn. Uzyskany suchy produkt zawierał 47 ppm kwasu p-toluilowego, czyli współczynnik rozdziału wynosi około 64.

W przeciwieństwie do przykładów XI i XII, ten sam roztwór wyjściowy chłodzono przez kontrolowane odparowanie do temperatury 100°C z szybkością 2,2 i 5,5°C/min. i uzyskano suchy kwas tereftalowy zawierający odpowiednio 130 i 200 ppm kwasu p-toluilowego, co daje wartości współczynnika rozdziału odpowiednio 23,1 i 15. Jeśli porównać te wyniki z wynikami uzyskanymi w przykładach XI i XII, to różne metody przy zastosowaniu tych samych szybkości chłodzenia (2,2 i 5,5°C/min.) dają współczynniki rozdziału różniące się około 7,8 i 2,9 raza na korzyść metody końcowej krystalizacji i oddzielania ciała stałego od cieczy w temperaturze 130—135°C i pod ciśnieniem 1,8—2,0 atn.

Ulepszenie opisanej metody krystalizacji i od-

12

działania sposobem według wynalazku, można zasadniczo uzyskać, gdy roztwór wyjściowy podda się rozprężaniu na zaworze redukcyjnym podczas wprowadzania roztworu o wysokiej temperaturze i pod dużym ciśnieniem do krystalizatora poniżej poziomu cieczy. Takie rozprężanie może dać niewielki spadek ciśnienia rzędu 1,4—7 atn. Rozprężanie takie można wykorzystać do usprawnienia procesu przez skrócenie w pewnym stopniu czasu uzyskania końcowej temperatury chłodzenia.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzyskiwania kwasu tereftalowego z wodnych roztworów o temperaturze 200—370°C, zawierających także kwas p-toluilowy pod ciśnieniem utrzymującym wodę w fazie ciekłej, na drodze ochładzania i oddzielania produktu, **znamienny tym**, że roztwór chłodzi się do temperatury rzędu 120—150°C z szybkością nie większą niż 2,5—5,5°C na minutę.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór chłodzi się do temperatury 125°—143°C, korzystnie 135°—140°C.

