

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. September 2005 (29.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/089905 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01D 53/14**,
C07C 67/52, 69/82

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/002847

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. März 2005 (17.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 013 967.9 19. März 2004 (19.03.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LÖNING, Jan-Mar-
tin** [DE/DE]; Wenjenstr. 33, 67251 Freinsheim (DE).
HECKMANN, Manfred [DE/MY]; A 6250, Lorong Tok
Sira 46, 25050 Kuantan, Pahang (MY). **HÖLEMANN,
Karl** [DE/DE]; Sentastr. 37, 68199 Mannheim (DE).
HEITZ, Thomas [DE/DE]; Lessing Str. 15, 67125
Dannstadt-Schauernheim (DE).

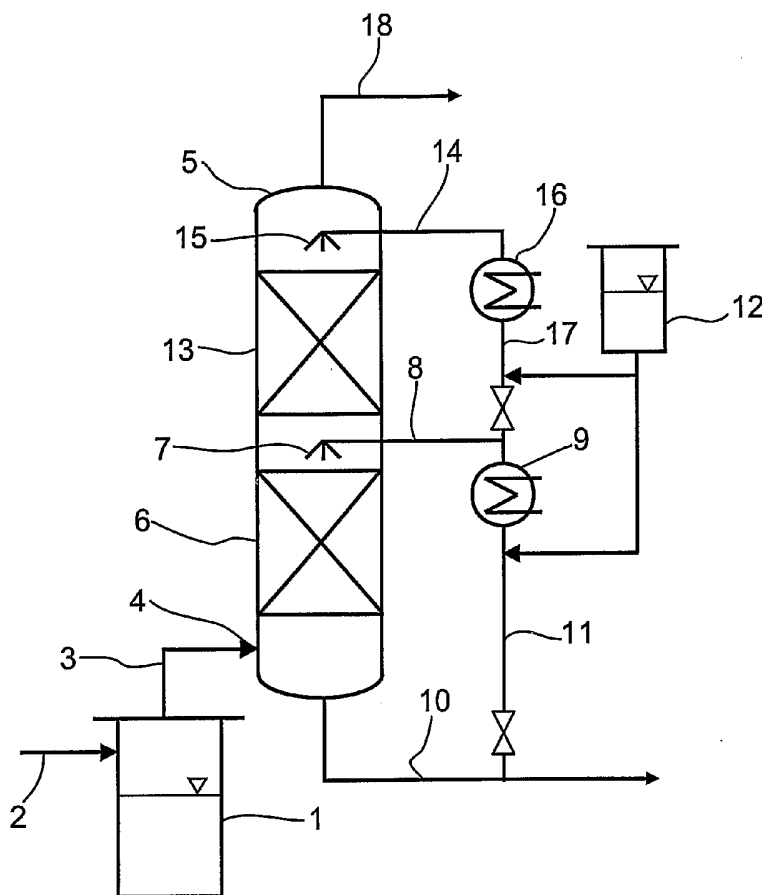
(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: COOLING AND PURIFICATION OF GAS STREAMS

(54) Bezeichnung: KÜHLUNG UND REINIGUNG VON GASSTRÖMEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for purifying and cooling a dialkyl ester (A) of a gas stream containing aromatic dicarboxylic acids. The invention is characterized in that, in a first stage, the gas stream is treated with an aliphatic dihydroxy compound (B) at a temperature lower than or equal to the melting point of the dialkyl ester (A) and, in at least a second stage, the gas stream is treated with an aliphatic dihydroxy compound (B) above the melting point of the dihydroxy compound (B).

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Reinigung und Kühlung eines Dialkylesters (A) einer aromatischen Di-carbonsäure enthaltenden Gasstromes, dadurch gekennzeichnet, dass man in einer 1. Stufe den Gasstrom mit einer aliphatischen Dihydroxyverbindung (B) bei einer Temperatur kleiner/gleich des Schmelzpunktes des Dialkylesters (A) behandelt und in mindestens einer 2. Stufe den Gasstrom mit einer aliphatischen Dihydroxyverbindung (B) oberhalb des Schmelzpunktes der Dihydroxyverbindung (B) behandelt.

WO 2005/089905 A1



KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Kühlung und Reinigung von Gasströmen

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Reinigung und Kühlung eines Dialkylesters A) einer aromatischen Carbonsäure enthaltenden Gasstromes.

Aromatische Dialkylester sind technisch bedeutende Ausgangsstoffe, beispielsweise zur Herstellung von Polyestern jeglicher Art.

10

Insbesondere Dimethylterephthalat (DMT) ist ein wichtiges Zwischenprodukt zur Herstellung verschiedener, technisch bedeutsamer Polyester wie z.B. Polyethylterephthalat (PET) und Polybutylterephthalat (PBT). DMT wird hierzu in geschmolzener Form mit den entsprechenden Alkoholen Ethylenglykol und 1,4-Butandiol katalytisch umgesetzt und die so gewonnenen monomeren Zwischenstufen anschließend durch Polykondensation in die Polyester überführt (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 Electronic Release, Wiley-VCH, Weinheim 2000).

15

Diese Dialkylester hydrolysieren bei Wasserkontakt sehr schnell, es bildet sich (Gleichgewichtsreaktion) die entsprechende Säure, die die Produktqualität des Polyesters negativ beeinflusst. Die Lagerung von DMT erfolgt in der Regel in geschmolzener Form bei Temperaturen von 165°C – 170°C in inerter Atmosphäre (Stickstoff), damit eine Oxidation oder Hydrolyse des DMT verhindert wird und die Dosierung bei der Umesterung erleichtert wird. Aus der Tanklagerung werden bei kontinuierlicher Stickstoffnachspeisung somit DMT-beladene, heiße Gasströme freigesetzt.

20

25

Diese Gasströme entstehen im weiteren Polykondensationsprozess auch als Abgasströme aus den Polykondensationsreaktoren und Veresterungsstufen sowie Vorkondensationsstufen.

30

DMT neigt bei der Abkühlung zur Desublimation aus der Gasphase. Dieses kann zur Bildung von festen DMT-Partikeln führen, die die Reinigung und Kühlung DMT-beladener Gasströme erheblich erschweren. Werden die festen DMT-Partikel nicht abgeschieden, können die zulässigen Emissionsgrenzwerte bezüglich DMT überschritten werden.

35

Aus der Literatur sind verschiedene Verfahren bekannt, die die Abscheidung von DMT aus Gasströmen durch Kontakt mit einer Flüssigkeit beschreiben.

40

In DD-A 160829 wird die Gaswäsche von DMT-haltigen Gasströmen aus einem PBT-Reaktor mit 1,4-Butandiol beschrieben. DMT wird hier durch das leichtsiedende Reak-

tionsnebenprodukt Methanol ausgestrippt, das destillativ abgetrennt wird. In einer Absorptionskolonne wird DMT durch 1,4-Butandiol als Schleppmittel mit einer Zulufttemperatur von 100 – 150°C vom Methanol-Trägergasstrom abgetrennt und in die Reaktionszone zurückgeführt. Eine gleichzeitige Gaskühlung wird nicht
5 beschrieben.

Die Entfernung von DMT-Dämpfen und DMT-Partikel aus einer Tanklagerung von geschmolzenem DMT mit Hilfe von Wasser in einer Gleichstromapparatur wird in US 5749944 beschrieben. In einem einbautenlosen Apparat wird DMT durch Verdü-
10 sung von Wasser mit 10 – 32°C abgeschieden sowie der Trägergasstrom gleichzeitig abgekühlt. Als vorteilhaft wird hierbei der Verzicht auf niedrigsiedende organische Lösungsmittel (z.B. Methanol) beschrieben, so dass über den Reingasstrom keine zusätzlichen Emissionen des Waschmittels auftreten. Nachteilig erweist sich, das durch die starke Abkühlung am Apparateausgang ein nebelndes Gas-Flüssig-Gemisch mit festen DMT-Partikeln austritt, das eine weitere Trenneinheit zur Abscheidung der
15 DMT-Partikel erforderlich macht. Durch den Kontakt mit Wasser besteht keine Rückfuhrmöglichkeit von DMT in den Syntheseprozess. Der Abwasserstrom muss der Entsorgung zugeführt werden. Zudem ist eine besondere Schutzeinrichtung erforderlich, die eine Rückströmung des Wassers über die Rohgasleitung in die DMT-Lagerung verhindert.

20

In DD-A 145540 wird die Abscheidung und Rückgewinnung von DMT bei der PET-Herstellung in einem mit Glykolverschluss versehenen DMT-Sublimatabscheider beansprucht. Die DMT beladenen Gasströme entstammen dem Zwischenlagern bzw. Auf-
25 schmelzen von DMT. Im Sublimatabscheider wird in der mittleren von 3 Kammern das DMT-haltige Gas mit Frischglykol mit einer Temperatur von 70 – 120°C im Gleichstrom geführt und durch Überdruck mit Inertgas über einen Glykolverschluss (20 – 160°C) hieraus in eine Austrittskammer des Gases gedrückt. Das im Glykol gelöste DMT kann somit in die PET-Synthese zurückgeführt werden. Eine zusätzliche Gaskühlung wird in diesem Verfahren nicht erwähnt.

30

Nachteilig erweist sich der Mitriß von DMT-Glykol Lösungen, die meist einen nachgeschalteten Abscheidebehälter erfordern.

Die Wäsche von DMT beladenen Gasströmen aus der DMT-Synthese in einem Gegenstromapparat mit Methanol wird in CS 134835 beschrieben. Das DMT kann nach
35 einer Fest-Flüssig-Trennung in den Prozess zurückgeführt werden. Durch die Leichtflüchtigkeit des Methanols ist ein zweiter Trennapparat notwendig, in dem durch eine Gaswäsche mit Wasser das Methanol aus dem Reingasstrom abgetrennt wird. Die vorliegenden Temperaturen werden nicht näher beschrieben. Eine DMT-Wäsche mit
40 Methanol wird ebenfalls in der EP-A 0741124 beansprucht.

Zur Rückgewinnung des DMT aus Gasströmen können zudem Xylol (DE-A 2105017) sowie flüssiges DMT (US 3227743) eingesetzt werden.

- 5 Ein Verfahren zur gleichzeitigen Reinigung und Abkühlung von Gasströmen aus der PET-Synthese in einer zweistufigen Gegenstromwäsche mit Ethylenglykol wird in US 6312503 beschrieben. Der heiße Gasstrom (175°C) aus einem Polymerisationsreaktor zur PET-Herstellung enthält nicht näher spezifizierte Nebenprodukte sowie nicht umgesetzte Edukte, insbesondere Ethylenglykol, Acetaldehyd und Wasser.

10

Es wird dazu eine zweistufige Wäsche beansprucht, bei der im unteren Apparateabschnitt das Gas mit Abkühlraten kleiner $5,4^{\circ}\text{C}/\text{ft}^2$ (bezogen auf die Oberfläche der Einbauten) durch den direkten Kontakt mit einer Flüssigkeit abgekühlt wird. Mit der gleichen Flüssigkeit werden im oberen Apparateabschnitt dagegen bei geringeren

15

Temperaturen die Fremdstoffe aus dem Inertgasstrom ausgewaschen.

Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass nur eine Kühlung des Gasstromes erfolgt und im Apparat eine Nebelbildung auftritt wegen der sehr hohen Abkühlrate und da das untere Segment zum Quenchen ($\hat{=}$ Abkühlen) eingesetzt wird.

20

In DE-A 103 164 66.9 wird eine zweistufige Fahrweise vorgeschlagen, bei der die 1. Stufe oberhalb des Schmelzpunktes des Dialkylesters ausgeführt wird.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein verbessertes Verfahren zur
25 Kühlung und Reinigung von einem Dialkylester A) einer aromatischen Dicarbonsäure enthaltenden Gasstromes zur Verfügung zu stellen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man in einer 1. Stufe den Gasstrom mit einer aliphatischen Dihydroxyverbindung B) bei einer Temperatur kleiner/gleich des Schmelzpunktes des Dialkylesters A) behandelt und in mindestens einer 2. Stufe den Gasstrom mit einer aliphatischen
30 Dihydroxyverbindung B) oberhalb des Schmelzpunktes der Dihydroxyverbindung B) behandelt.

Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

35

Überraschenderweise führt die erfindungsgemäße Verfahrensweise

- ökologisch und bezüglich Investitionskosten zu einer besseren Bilanz.
Weiterhin wird

40

- der Verlust der aromatischen Dialkylester minimiert,

- der Energiebedarf für die untere Waschstufe minimiert und gleichzeitig der Waschlaustrag über die Gasphase von der unteren in die obere Waschstufe reduziert.
- 5 - der Gasstrom möglichst effizient gereinigt (Gehalt an Ester so gering wie möglich),
- der Ausgangsstoff Ester wieder in die Synthese zurückgeführt, d.h. die Raum-
10 Zeit-Ausbeute ist erhöht,
- die Desublimation in der Vorrichtung wird verhindert und der Trägergasstrom gleichzeitig ohne Nebelbildung abgekühlt,
- 15 - die Diöle weisen zudem eine hohe Löslichkeit für die Ester auf, so dass kein Feststoffausfall eintritt und ein Kreislaufbetrieb des Lösungsmittels ermöglicht wird.

20 Unter den Dialkylestern A) werden solche Verbindungen verstanden, welche aus einer aromatischen Dicarbonsäure mit aliphatischen Esterresten aufgebaut sind.

Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 30 mol-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 mol-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische
25 oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäuren und Cyclohexandicarbonsäuren ersetzt werden.

Bevorzugt werden Mischungen aus 5 bis 100 mol-% Isophthalsäure und 0 bis 95 mol-% Terephthalsäure, insbesondere Mischungen von etwa 80 % Terephthalsäure
30 mit 20 % Isophthalsäure bis etwa äquivalente Mischungen dieser beiden Säuren verwendet.

Als ganz besonders bevorzugte Dicarbonsäure sei Terephthalsäure genannt.

35 Bevorzugte Alkylreste weisen 1 bis 4 C-Atome, insbesondere 1 bis 2 C-Atome auf. Bevorzugte Dialkylester sind solche, die sich von 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen ableiten, wobei die Dimethylester bevorzugt sind.

40 Insbesondere bevorzugt ist Dimethylterephthalat (DMT).

Als aliphatische Dihydroxyverbindung B) setzt man vorzugsweise Diole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ein, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Butandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethylanol und Neopentylglykol oder deren Mischungen, wobei 1,4-Butandiol besonders bevorzugt ist.

Nachstehend sei das erfindungsgemäße Verfahren am Beispiel der Reinigung und Kühlung eines DMT-haltigen Gasstromes erläutert. Es sei jedoch betont, dass es für die Reinigung und Kühlung von Gasströmen verwendet werden kann, welche andere Dialkylester von aromatischen Dicarbonsäuren enthalten.

Bei der Tanklagerung wird DMT im allgemeinen in geschmolzenen Zustand bei Temperaturen von 140 bis 286°C, vorzugsweise 165 bis 170°C gehalten und mit trockenem Gasstrom, vorzugsweise Inertgasstrom, insbesondere Stickstoffstrom überlagert.

Durch vorzugsweise kontinuierliche Verdrängung des Inertgasstromes (wegen Tankbefüllung) entsteht ein DMT-beladener Gasstrom. Ein solcher Gasstrom entsteht auch als sog. Abgasstrom nach der Vor- bzw. Nachkondensation der Polyester, welcher in entsprechenderweise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gereinigt und gekühlt werden kann.

Hierzu wird der DMT-haltige Gasstrom in einer 1. Stufe mit den vorstehenden Dihydroxyverbindungen B) bei Temperaturen kleiner/gleich des Schmelzpunktes des Dialkylesters A) behandelt.

Für DMT beträgt der Schmelzpunkt 140°C, die Temperaturen des Gasstromes betragen in der Regel von 140 bis 286°C, vorzugsweise von 150 bis 170°C.

Als Vorrichtungen sind allgemein solche geeignet, welche sowohl im Gleichstrom als auch im Gegenstrom den Gasstrom in Kontakt bringen können. Das sind insbesondere Rieselfilmapparate, Füllkörper, Packungskolonnen, Apparate mit disperser flüssiger und kontinuierlicher Gasphase/Sprühapparate, Apparate mit Gas und kontinuierlicher Flüssigphase wie Blasensäulen oder Bodenkolonnen.

Zur Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen den Phasen ist der entsprechende Apparat mit Einbauten wie Böden, Füllkörper, strukturierten Packungen sowie andere, dem Stand der Technik entsprechenden trennwirksamen Kolonneneinbauten ausgestattet. Der Apparat kann auch einbautenlos mit einer Verdüsung der Flüssigkeit ausge-

führt werden. Die Komponente B) wird über herkömmliche Verteileinrichtungen oder Düsen in den Gasstrom eingebracht.

5 Der Gas-Volumenstrom bei der Tanklagerung beträgt üblicherweise von 5 bis 75 m³/h, vorzugsweise von 25 bis 50 m³/h.

Der Anteil des DMT im Gasstrom ist durch den jeweiligen Sättigungsdampfdruck im entsprechenden Inertgasstrom begrenzt. Dieser beträgt in N₂ maximal 23 Gew.-%, die Reinigung ist effektiv möglich bis zu einer Konzentration von 0,0001 Gew.-ppm DMT
10 im N₂-Strom. Üblicherweise beträgt die Konzentration des DMT von 0,001 bis 16 Gew.-ppm, im N₂-Strom.

Bezogen auf den oben genannten temperaturabhängigen Sättigungsdampfdruck im entsprechenden Inertgasstrom z.B. N₂ von 23 Gew.-%, ist es vorteilhaft, das erfindungsgemäße Verfahren bei einem Sättigungsgrad [%] des Gasstromes von kleiner/gleich 50 %, vorzugsweise kleiner/gleich 40 % durchzuführen.
15

Der Sättigungsgrad des Gasstromes ist ein Maß für die Konzentration des DMT's in der Gasphase und ist definiert durch
20

$$\text{Sättigungsgrad [\%]} = \frac{\text{Partialdruck DMT}}{\text{Sättigungsdampfdruck DMT}} \cdot 100 \%$$

≙ Maß für Konzentration DMT in der Gasphase

(siehe Baehr, H.D., „Thermodynamik“, 8. Auflage, Berlin u.a., Springer 1992; S. 212 ff).
25

Komponente B) wird gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens gleichzeitig oder anschließend z.B. über Verteilungsvorrichtungen z.B. Düsen oder bei Gegenstromfahrweise vorzugsweise am Ende der 1. Stufe zugegeben.

30 Die Temperatur in der 1. Stufe der Komponente B) wird durch den Schmelzpunkt der Komponente A) nach unten begrenzt. Für eine Fahrweise mit DMT als Ester beträgt dieser kleiner/gleich 140°C, vorzugsweise 140-50°C, und insbesondere 136-60°C, sowie ganz besonders bevorzugt 124-110°C.

35 Der obere Wert der Temperatur wird durch den Siedepunkt des jeweils eingesetzten Diols begrenzt. Für 1,4-Butandiol liegt die Temperatur der Reinigungsstufe vorzugsweise unterhalb 237°C, bevorzugt unterhalb 227°C. Für den Fall, dass Ethylenglykol als Waschmittel eingesetzt wird, beträgt die Temperatur unterhalb 198°C, vorzugs-

weise 190°C, bei Propandiol sind Temperaturen von unterhalb 213°C, vorzugsweise 200°C empfehlenswert.

5 Zur Verfahrensausführung können sowohl z.B. reines 1,4-Butandiol als auch mit DMT beladenes 1,4-Butandiol eingesetzt werden. Das 1,4-Butandiol kann sowohl im einfachen Durchgang sowie in Kreislaufbetrieb mit Rezirkulation mit dem Gas in Kontakt gebracht werden. Gas- und Flüssigphase können an jeder, dem oben beschriebenen Prinzip entsprechende Stelle im Apparat aufgegeben werden. Das Verfahrensprinzip kann gleichzeitig auf eine 3- und mehrstufige Betriebsweise ausgedehnt werden.

10

Der Druck in der 1. Stufe beträgt in der Regel von 1013 mbar (Umgebungsdruck, Normaldruck) bis 1113 mbar, vorzugsweise von 1013 bis 1083 mbar (für die Tanklagerung).

15 In der 1. Stufe wird erfindungsgemäß durch die Behandlung DMT aus der Gasphase in das flüssige Waschmittel (Dihydroxyverbindung) überführt.

Bei Austritt aus der 1. Stufe enthält der Gasstrom 0,01 bis 1000 Gew.-ppm DMT, vorzugsweise von 1 bis 50 Gew.-ppm DMT.

20

Der Flüssigkeitsstrom der Dihydroxyverbindung B) enthält bei Austritt aus der 1. Stufe 0,01 Gew.-ppm bis 59 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 Gew.-ppm bis 10 Gew.-% DMT.

25 Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird in einer 2. Stufe der Gasstrom mit einer aliphatischen Dihydroxyverbindung B) gekühlt, wobei es wesentlich ist, dass in dieser Stufe oberhalb des Schmelzpunktes der Komponente B) gearbeitet wird. Die Temperatur beträgt entsprechend für 1,4-Butandiol größer 19°C, vorzugsweise von 20 bis 80°C und insbesondere von 50 bis 70°C, bei Ethylenglykol und Propandiol betragen die Schmelzpunkte -10°C bzw. -32°C, so dass eine Arbeitsweise bei den o.g. Temperaturbereichen ebenso empfohlen wird.

30

Die hierfür geeigneten Vorrichtungen bzw. deren Einbauten entsprechen den Ausführungen bei Stufe 1.

35 Dies gilt auch für den Druck.

Die Temperaturparameter des erfindungsgemäßen Verfahrens sind so gestaltet, dass der tatsächliche DMT-Partialdruck (Gehalt in der Gasphase) den Partialdruck der beginnenden Desublimation nicht überschreitet.

40

Bei Austritt aus der zweiten Zone (welche auch in mehrere Zonen aufteilbar sein kann) weist der Gasstrom einen DMT-Gehalt von 0,001 bis 16 Gew.-ppm, vorzugsweise von 0,01 bis 1 Gew.-ppm auf.

- 5 Im folgenden sei eine besonders bevorzugte Ausführungsform (s. Abbildung) des erfindungsgemäßen Verfahrens näher erläutert:

10 In einem Tanklager (1) wird DMT in geschmolzenem Zustand gehalten und zur Vermeidung von Oxidation und Wasserkontakt mit trockenem Inertgas (2) (z.B. Stickstoff) überlagert. Durch kontinuierliche Verdrängung des Inertgases (z.B. bei Tankbefüllung) wird ein DMT-beladener Gasstrom (3) über eine beheizte Gasleitung sowie einen beheizten Gaseinlass (4) auf eine Absorptionskolonne (5) gegeben. Im unteren Kolonnenabschnitt (6) der mit trennwirksamen Einbauten gefüllt ist, wird dem Gasstrom über eine Verteileinrichtung (7) flüssiges 1,4-Butandiol mit einer Temperatur von
15 $50^{\circ}\text{C} < T < 139^{\circ}\text{C}$ (je nach Sättigungsgrad) entgegengeführt. Hierdurch wird DMT aus der Gasphase in das flüssige Waschmittel überführt. Der Flüssigkeitsstrom (8) wird über einen Wärmetauscher (9) auf die Zulauftemperatur vorgeheizt. Der Strom kann sowohl dem Sumpfaustrag der Kolonne (10) als Teilstrom (11) unter Zumischung von reinem 1,4-Butandiol (12) entnommen werden oder als reines 1,4-Butandiol (12) zugeführt werden.
20

Der an DMT abgereicherte Gasstrom wird einem zweiten Kolonnenabschnitt (13) zugeführt, der mit trennwirksamen Einbauten gefüllt ist, und dort durch direkten Kontakt mit einem zweiten Waschmittelstrom (14) bei einer Temperatur von $20^{\circ}\text{C} < T < 140^{\circ}\text{C}$
25 abgekühlt wird. Der Waschmittelstrom wird über eine Verteileinrichtung (15) in die Kolonne gegeben und über einen Wärmetauscher (16) temperiert. Als Waschmittelstrom kann reines 1,4-Butandiol (12) sowie ein Rückfuhrstrom (17) aus dem Sumpfaustrag (10) der Absorptionskolonne verwendet werden. Der gereinigte Trägergasstrom (18) verlässt den Apparat über Kopf.

30 Durch die oben beschriebene Prozessführung wird die Desublimation von DMT im Apparat verhindert und der Gasstrom gleichzeitig ohne Nebelbildung abgekühlt. Ein feststofffreier Gasstrom wird abgegeben. Bei einer Ausführung in zwei getrennten Apparaten, ermöglicht die apparative Integration von DMT-Abtrennung und Gaskühlung
35 in einer Absorptionskolonne günstigere Betriebs- und Investitionskosten.

Durch die Gaswäsche mit 1,4-Butandiol wird der Wertstoff DMT in einem prozesseigenen Lösungsmittel in das PBT-Verfahren zurückgeführt und die Gesamtausbeute bezogen auf DMT verbessert. Die Rückführung des DMT kann ohne zusätzliche Aufar-

beitungsschritte direkt in den Veresterungsreaktor erfolgen, in dem DMT mit 1,4-Butandiol katalytisch verestert wird.

- Im Vergleich zu den bereits bekannten Absorptionsverfahren mit niedrigsiedenden Lösungsmitteln (z.B. Methanol), wird durch die zweistufige Gaswäsche mit hochsiedendem 1,4-Butandiol der Lösungsmittelverlust über den Gasaustrag des Wäschers reduziert. 1,4-Butandiol weist zudem eine hohe Löslichkeit für DMT auf, so dass aus der Flüssigphase kein Feststoffausfall auftritt. Ein Kreislaufbetrieb des Lösungsmittels ist daher möglich. Die Raum-Zeit-Ausbeute ist daher beim anschließenden Polykondensationsverfahren zur Herstellung von Polyestern, insbesondere Polybutylenterephthalat (PBT), PET oder PTT signifikant erhöht.

Beispiel

- DMT wird in einem Tanklager bei einer Temperatur von 170°C gelagert. Die Gasatmosphäre enthält 4,8 Gew.-% DMT und 95,2 Gew.-% Stickstoff. Bei der Tankentleerung wird typischerweise ein Gasstrom von 41 kg/h abgegeben. Der Gasstrom wird auf einem zweistufigen Wäscher mit einem Durchmesser von 200 mm gegeben und dort im unteren Apparateabschnitt mit 370 kg/h reinem 1,4-Butandiol mit einer Temperatur von 124 °C im Gegenstrom über trennwirksame Einbauten gewaschen. Im oberen Apparateabschnitt wird das Gas durch die Gegenstromführung mit 125 kg/h reinem 1,4-Butandiol, das eine Zulauftemperatur von 60 °C besitzt, über trennwirksame Einbauten abgekühlt. Der auf 60,15 °C abgekühlte Reingasstrom wird mit einem Gehalt von kleiner 0,1 Gew.-% Butandiol und kleiner 0,2 Gew.-ppm DMT abgegeben.
- DMT-Bilanz: 99,98 % DMT-Rückgewinnung.

Im dargestellten Anwendungsbeispiel haben Gas- und Flüssigkeit beim Übergang vom unteren (heißes BD als Waschmittel) in den oberen Apparateabschnitt (kaltes BD) folgende Zusammensetzungen:

30

Phase	Wert	
Gas	DMT	24 Gew.-ppm
	1,4-BD	2,2 Gew.-%
	N ₂	97,8 Gew.-%
Flüssigkeit	DMT	2,2 Gew.-ppm
	1,4-BD	99,99 Gew.-%
	N ₂	14 Gew.-%

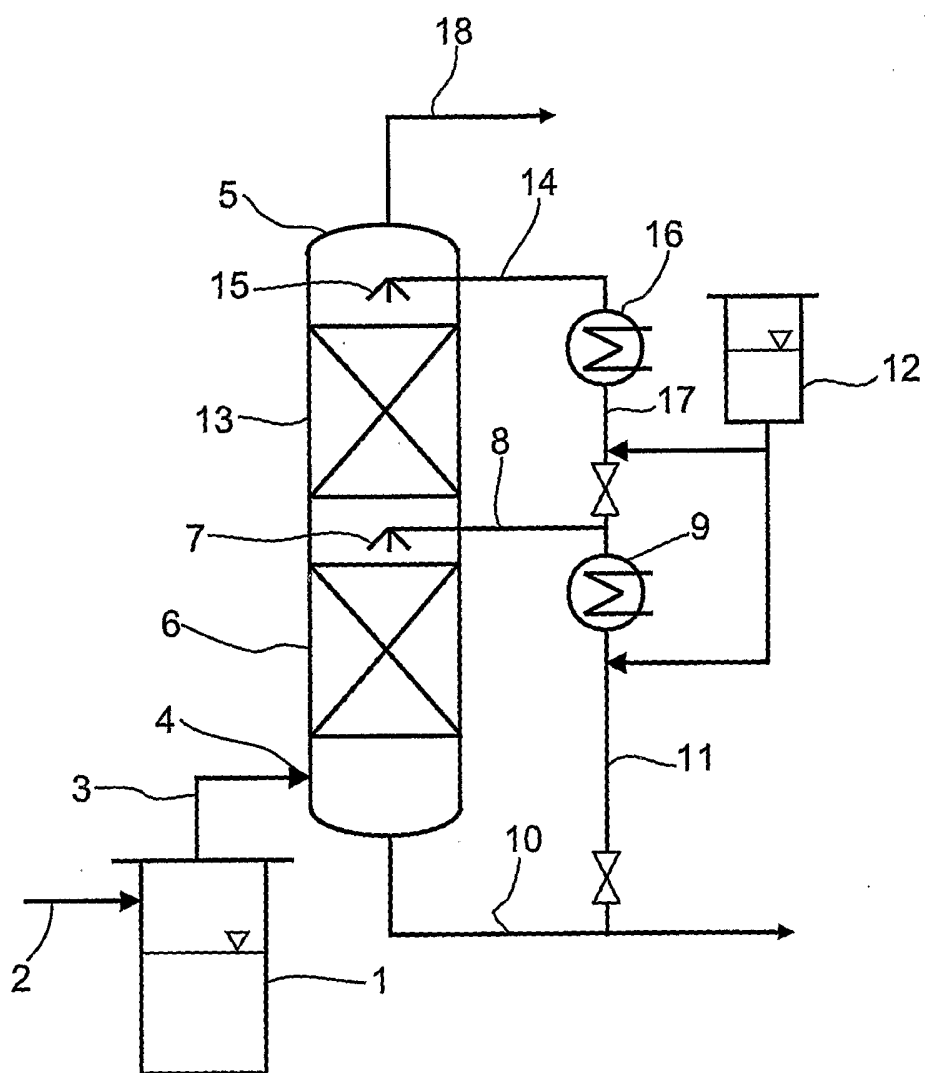
Im dargestellten Anwendungsbeispiel hat die Gasphase beim Austritt aus dem Apparat folgende Zusammensetzung:

Phase	Wert	
Gas	DMT	0,2 Gew.-ppm
	1,4-BD	0,07 Gew.-%
	N2	99,93 Gew.-%

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung und Kühlung eines Dialkylesters A) einer aromatischen Dicarbonsäure enthaltenden Gasstromes, dadurch gekennzeichnet, dass man in
5 in einer 1. Stufe den Gasstrom mit einer aliphatischen Dihydroxyverbindung B) bei einer Temperatur kleiner/gleich des Schmelzpunktes des Dialkylesters A) behandelt und in mindestens einer 2. Stufe den Gasstrom mit einer aliphatischen Dihydroxyverbindung B) oberhalb des Schmelzpunktes der Dihydroxyverbindung B) behandelt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Dialkylester A) Ester der Terephthalsäure, Isophthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure oder deren Mischungen einsetzt.
- 15 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man Dialkylester A) einsetzt, welche Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen aufweisen.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Gasstrom einen beladenen Inertgasstrom reinigt und kühlt.
- 20 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Dihydroxyverbindung B) Diole mit 2 bis 6 C-Atomen einsetzt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als
25 Dihydroxyverbindung B) 1,4-Butandiol einsetzt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Dialkylester A) Dimethylterephthalat einsetzt.
- 30 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Stufe die Dihydroxyverbindung B) eine Temperatur kleiner/gleich 140°C aufweist und in der zweiten Stufe eine Temperatur von 20 bis 80°C aufweist.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Sättigungsgrad [%] des Gasstroms bezüglich des Dialkylesters kleiner/gleich 50 % beträgt.
- 35 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Gasstrom nach Reinigung und Kühlung weniger als 20 Gew.-ppm des aromatischen Dialkylesters A) enthält.
- 40

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/002847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D53/14 C07C67/52 C07C69/82

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 312 503 B1 (FIKE LAWRENCE ROBERT ET AL) 6 November 2001 (2001-11-06) cited in the application column 1, line 1 - line 48 column 5, line 62 - column 6, line 38 column 8, line 7 - line 32 figure 1	1-10
A	US 5 434 239 A (BHATIA ET AL) 18 July 1995 (1995-07-18) the whole document	1
X	DD 145 540 A1 (JANZEN, GUENTER, DD; THIELE, ULRICH, DD; KUEHNPAST, WOLFGANG, DD) 17 December 1980 (1980-12-17) cited in the application page 2; figures; examples	1-10
	----- --/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 June 2005

Date of mailing of the international search report

08/07/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kardinal, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/002847

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DD 160 829 A3 (NII PLASTICESKICH MASS NAUCNO-PROIZVODSTVENNOGO OBEDINENIJA "PLASTMASS) 11 April 1984 (1984-04-11) cited in the application abstract -----	6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/002847

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6312503	B1	06-11-2001	NONE
US 5434239	A	CA 2174312 A1 CN 1137278 A ,C DE 69419930 D1 DE 69419930 T2 EP 0724607 A1 ES 2136748 T3 JP 9504048 T JP 3287572 B2 WO 9511268 A1 US 5552513 A US 5599900 A US 5688898 A US 5849849 A	27-04-1995 04-12-1996 09-09-1999 30-03-2000 07-08-1996 01-12-1999 22-04-1997 04-06-2002 27-04-1995 03-09-1996 04-02-1997 18-11-1997 15-12-1998
DD 145540	A1	17-12-1980	NONE
DD 160829	A3	11-04-1984	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/002847

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01D53/14 C07C67/52 C07C69/82

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B01D C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 312 503 B1 (FIKE LAWRENCE ROBERT ET AL) 6. November 2001 (2001-11-06) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 48 Spalte 5, Zeile 62 - Spalte 6, Zeile 38 Spalte 8, Zeile 7 - Zeile 32 Abbildung 1 -----	1-10
A	US 5 434 239 A (BHATIA ET AL) 18. Juli 1995 (1995-07-18) das ganze Dokument -----	1
X	DD 145 540 A1 (JANZEN, GUENTER, DD; THIELE, ULRICH, DD; KUEHNPAST, WOLFGANG, DD) 17. Dezember 1980 (1980-12-17) in der Anmeldung erwähnt Seite 2; Abbildungen; Beispiele ----- -/-	1-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Juni 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/07/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kardinal, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DD 160 829 A3 (NII PLASTICESKICH MASS NAUCNO-PROIZVODSTVENNOGO OBEDINENIJA "PLASTMASS) 11. April 1984 (1984-04-11) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -----	6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/002847

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6312503	B1	06-11-2001	KEINE
US 5434239	A	CA 2174312 A1	27-04-1995
		CN 1137278 A ,C	04-12-1996
		DE 69419930 D1	09-09-1999
		DE 69419930 T2	30-03-2000
		EP 0724607 A1	07-08-1996
		ES 2136748 T3	01-12-1999
		JP 9504048 T	22-04-1997
		JP 3287572 B2	04-06-2002
		WO 9511268 A1	27-04-1995
		US 5552513 A	03-09-1996
		US 5599900 A	04-02-1997
		US 5688898 A	18-11-1997
		US 5849849 A	15-12-1998
DD 145540	A1	17-12-1980	KEINE
DD 160829	A3	11-04-1984	KEINE