



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0004809
(43) 공개일자 2014년01월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 51/43 (2006.01) C07C 63/04 (2006.01)
C07C 63/15 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7033809(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2005년10월12일
심사청구일자 2013년12월19일
- (62) 원출원 특허 10-2007-7009623
원출원일자(국제) 2005년10월12일
심사청구일자 2010년10월12일
- (85) 번역문제출일자 2013년12월19일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2005/036541
- (87) 국제공개번호 WO 2006/049818
국제공개일자 2006년05월11일
- (30) 우선권주장
10/975,252 2004년10월28일 미국(US)
10/975,256 2004년10월28일 미국(US)

- (71) 출원인
그루포 페트로텍스 에스.에이. 데 씨.브이.
멕시코 누에보 레온 66265 산 페드로 가르짜 가르
시아 콜 발레 델 캄페스트레 피소 16 토레 수르
리카르도 마르가인 넘버 444
- (72) 발명자
김손 필립 에드워드
미국 테네시주 37660 킹스포트 차슬리 로드 2244
파커 케니 랜돌프
미국 테네시주 37616 애프톤 타인 그레이 로드
599
젠킨스 하워드 우드 주니어
미국 사우스 캐롤라이나주 29670 펜들레톤 윈워드
코트 105
- (74) 대리인
제일특허법인

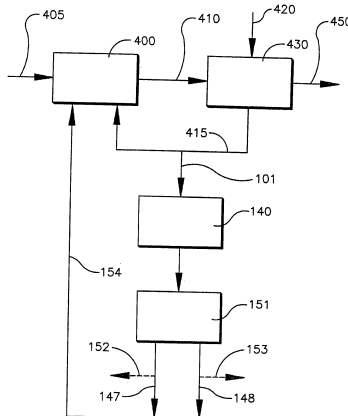
전체 청구항 수 : 총 45 항

(54) 발명의 명칭 산화기 퍼지 스트림으로부터의 불순물 제거 방법

(57) 요약

카복실산, 전형적으로 테레프탈산의 합성에 있어서, 불순물을 제거하고 산화기 퍼지 스트림으로부터 모액 및 세척 여과액을 회수하는 것에 관한 방법이 개시된다. 보다 특히, 본 발명은 산화기 퍼지 스트림으로부터 불순물을 제거하고 모액 및 세척 여과액을 회수한 다음, 모액 및/또는 세척 여과액을 산화 구역으로 이송시키는 것을 포함한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

금속 촉매의 존재 하에 파라자일렌을 산화시킴으로써 테레프탈산을 합성하는 과정에서 생성되는 산화기 퍼지 스트림으로부터 모액 및 세척 여과액을 회수하는 방법으로서,

(a) 산화기 퍼지 스트림을 고체 농축 구역으로 이송시켜 금속 촉매를 포함하는 퍼지 슬러리를 형성하는 단계로서, 상기 산화기 퍼지 스트림은 산화기 모액으로부터의 퍼지를 포함하고, 상기 산화기 모액은 고체 액체 분리 구역으로부터 수득되어 파라자일렌의 테레프탈산으로의 산화 반응이 일어나는 산화 구역으로 재순환되는 것인 단계,

(b) 상기 퍼지 슬러리를 하나 이상의 압력 여과 장치를 포함하는 여과 구역 및 세척 구역을 포함하는 분리 구역에서 분리 처리하여 세척 케이크, 모액 및 세척 여과액을 생성하는 단계로서, 상기 퍼지 슬러리로부터의 금속 촉매의 80% 이상이 상기 분리 구역을 통해 모액 및 세척 여과액으로 회수되는 단계; 및

(c) 상기 세척 여과액의 1 중량% 초과 및 상기 모액의 1 중량% 초과를 산화 구역으로 이송시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 압력 여과 장치가 하나 이상의 필터 셀을 포함하고, 하나 이상의 필터 셀이 0.25 인치 이상의 깊이의 필터 케이크를 축적시키는 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

세척 공급물이 상기 필터 케이크 위로 0.25 인치 이상의 깊이의 저장조를 형성하는 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 압력 여과 장치가 25℃ 내지 160℃의 온도에서 작동되는 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 압력 여과 장치가 1 기압 내지 50 기압의 압력에서 작동되는 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 압력 여과 장치가 회전식 압력 드럼 필터인 방법.

청구항 7

제 1 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 세척이 대향류(counter current) 방식인 방법.

청구항 8

제 1 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 압력 여과 장치가 1 기압 내지 50 기압의 압력에서 작동되는 방법.

청구항 9

금속 촉매의 존재 하에 파라자일렌을 산화시킴으로써 테레프탈산을 합성하는 과정에서 생성되는 산화기 퍼지 스트림으로부터 모액 및 세척 여과액을 회수하는 방법으로서,

(a) 고체 농축 구역에서 침전제를 산화기 퍼지 스트림에 첨가하여 금속 촉매를 포함하는 퍼지 슬러리를 형성하는 단계로서, 상기 산화기 퍼지 스트림은 산화기 모액으로부터의 퍼지를 포함하고, 상기 산화기 모액은 고체 액체 분리 구역으로부터 수득되어 파라자일렌의 테레프탈산으로의 산화 반응이 일어나는 산화 구역으로 재순환되는 것인 단계;

(b) 상기 퍼지 슬러리를 하나 이상의 압력 여과 장치를 포함하는 여과 구역 및 세척 구역을 포함하는 분리 구역에서 분리 처리하여 세척 케이크, 모액 및 세척 여과액을 생성하는 단계로서, 상기 퍼지 슬러리로부터의 금속 촉매의 80% 이상이 상기 분리 구역을 통해 모액 및 세척 여과액으로 회수되는 단계; 및

(c) 상기 세척 여과액의 1 중량% 초과 또는 상기 모액의 1 중량% 초과를 산화 구역으로 이송시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 압력 여과 장치가 하나 이상의 필터 셀을 포함하고, 하나 이상의 필터 셀이 0.25 인치 이상의 깊이의 필터 케이크를 축적시키는 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

세척 공급물이 상기 필터 케이크 위로 0.25 인치 이상의 깊이의 저장조를 형성하는 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 압력 여과 장치가 25℃ 내지 160℃의 온도에서 작동되는 방법.

청구항 13

제 9 항에 있어서,

단계 (c)가 상기 세척 여과액의 10 중량% 이상 또는 상기 모액의 1 중량% 초과를 산화 구역으로 이송시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 14

제 9 항에 있어서,

단계 (c)가 상기 세척 여과액의 50 중량% 이상 또는 상기 모액의 1 중량% 초과를 산화 구역으로 이송시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 15

제 9 항 또는 제 14 항에 있어서,

상기 압력 여과 장치가 회전식 압력 드럼 필터인 방법.

청구항 16

제 9 항 또는 제 14 항에 있어서,

상기 세척이 대향류 방식인 방법.

청구항 17

제 9 항에 있어서,
상기 압력 여과 장치가 1 기압 내지 50 기압의 압력에서 작동되는 방법.

청구항 18

제 9 항에 있어서,
상기 세척 여과액의 25 중량% 이상 및 상기 모액의 25 중량% 이상이 산화 구역으로 이송되는 방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서,
상기 압력 여과 장치가 하나 이상의 필터 셀을 포함하고, 하나 이상의 필터 셀이 0.25 인치 이상의 깊이의 필터 케이크를 축적시키는 방법.

청구항 20

제 19 항에 있어서,
세척 공급물이 상기 필터 케이크 위로 0.25 인치 이상의 깊이의 저장조를 형성하는 방법.

청구항 21

제 20 항에 있어서,
상기 압력 여과 장치가 25℃ 내지 160℃의 온도에서 작동되는 방법.

청구항 22

제 21 항에 있어서,
상기 압력 여과 장치가 1 기압 내지 50 기압의 압력에서 작동되는 방법.

청구항 23

제 22 항에 있어서,
단계 (c)가 상기 세척 여과액의 50 중량% 이상 또는 상기 모액의 50 중량% 이상을 산화 구역으로 이송시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 24

제 18 항 또는 제 23 항에 있어서,
상기 압력 여과 장치가 회전식 압력 드럼 필터인 방법.

청구항 25

제 18 항 또는 제 23 항에 있어서,
상기 세척이 대향류 방식인 방법.

청구항 26

제 18 항에 있어서,
상기 압력 여과 장치가 1 기압 내지 50 기압의 압력에서 작동되는 방법.

청구항 27

금속 촉매의 존재 하에 파라자일렌을 산화시킴으로써 테레프탈산을 합성하는 과정에서 생성되는 산화기 퍼지 스

트림으로부터 모액 및 세척 여과액을 회수하는 방법으로서,

(a) 고체 농축 구역에서 산화기 퍼지 스트림을 냉각시켜 금속 촉매를 포함하는 퍼지 슬러리를 형성하는 단계로서, 상기 산화기 퍼지 스트림은 산화기 모액으로부터의 퍼지를 포함하고, 상기 산화기 모액은 고체 액체 분리 구역으로부터 수득되어 파라자일렌의 테레프탈산으로의 산화 반응이 일어나는 산화 구역으로 재순환되는 것인 단계;

(b) 상기 퍼지 슬러리를 하나 이상의 압력 여과 장치를 포함하는 여과 구역 및 세척 구역을 포함하는 분리 구역에서 분리 처리하여 세척 케이크, 모액 및 세척 여과액을 생성하는 단계로서, 상기 퍼지 슬러리로부터의 금속 촉매의 80% 이상이 상기 분리 구역을 통해 모액 및 세척 여과액으로 회수되는 단계; 및

(c) 상기 세척 여과액의 1 중량% 초과 또는 상기 모액의 1 중량% 초과를 산화 구역으로 이송시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 28

제 27 항에 있어서,

상기 압력 여과 장치가 하나 이상의 필터 셀을 포함하고, 하나 이상의 필터 셀이 0.25 인치 이상의 깊이의 필터 케이크를 축적시키는 방법.

청구항 29

제 28 항에 있어서,

세척 공급물이 상기 필터 케이크 위로 0.25 인치 이상의 깊이의 저장조를 형성하는 방법.

청구항 30

제 29 항에 있어서,

상기 압력 여과 장치가 25℃ 내지 160℃의 온도에서 작동되는 방법.

청구항 31

제 27 항에 있어서,

단계 (c)가 상기 세척 여과액의 10 중량% 이상 또는 상기 모액의 1 중량% 초과를 산화 구역으로 이송시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 32

제 27 항에 있어서,

단계 (c)가 상기 세척 여과액의 50 중량% 이상 또는 상기 모액의 1 중량% 초과를 산화 구역으로 이송시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 33

제 27 항 또는 제 32 항에 있어서,

상기 압력 여과 장치가 회전식 압력 드럼 필터인 방법.

청구항 34

제 27 항 또는 제 32 항에 있어서,

상기 세척이 대향류 방식인 방법.

청구항 35

제 27 항에 있어서,

상기 압력 여과 장치가 1 기압 내지 50 기압의 압력에서 작동되는 방법.

청구항 36

제 27 항에 있어서,

상기 세척 여과액의 25 중량% 이상 및 상기 모액의 25 중량% 이상이 산화 구역으로 이송되는 방법.

청구항 37

제 27 항에 있어서,

상기 분리 구역이 1 기압 내지 50 기압의 압력에서 작동되는 압력 여과 장치를 포함하는 방법.

청구항 38

제 37 항에 있어서,

상기 압력 여과 장치가 하나 이상의 필터 셀을 포함하고, 하나 이상의 필터 셀이 0.25 인치 이상의 깊이의 필터 케이크를 축적시키는 방법.

청구항 39

제 38 항에 있어서,

세척 공급물이 상기 필터 케이크 위로 0.25 인치 이상의 깊이의 저장조를 형성하는 방법.

청구항 40

제 39 항에 있어서,

상기 압력 여과 장치가 25℃ 내지 160℃의 온도에서 작동되는 방법.

청구항 41

제 40 항에 있어서,

상기 압력 여과 장치가 1 기압 내지 50 기압의 압력에서 작동되는 방법.

청구항 42

제 41 항에 있어서,

단계 (c)가 상기 세척 여과액의 50 중량% 이상 또는 상기 모액의 50 중량% 이상을 산화 구역으로 이송시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 43

제 36 항 또는 제 42 항에 있어서,

상기 압력 여과 장치가 회전식 압력 드럼 필터인 방법.

청구항 44

제 36 항 또는 제 42 항에 있어서,

상기 세척이 대향류 방식인 방법.

청구항 45

제 36 항에 있어서,

상기 압력 여과 장치가 1 기압 내지 50 기압의 압력에서 작동되는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 카복실산, 전형적으로 테레프탈산을 합성한 다음, 후속적으로 모액 및/또는 세척 여과액의 적어도 일부를 하나 이상의 산화 반응기를 포함하는 산화 구역으로 역 이송(routing)시킬 때 생성되는 산화기 퍼지 스트림(oxidizer purge stream)으로부터 불순물을 제거하고 모액 및 세척 여과액을 회수하는 것에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 테레프탈산은 촉매, 예를 들어 Co, Mn, Br 및 용매의 존재하에 파라자일렌을 산화시킴으로써 상업적으로 생성된다. 테레프탈산은 폴리에스터 섬유, 필름 및 수지류의 제조에 사용되며, 파라자일렌의 산화의 결과로서 형성되는 불순물들을 제거하기 위해서는 추가로 처리되어야 한다.

[0003] 테레프탈산(TPA)은 플라스틱 및 섬유 용도에 대한 폴리에스터 제조에 있어서의 중간물이다. TPA 제조 공정의 예를 도 1에 나타내었다. TPA의 상업적 제조 공정은 종종 아세트산 용매에서 일반적으로 브롬화물 촉진제와 함께 p-자일렌의 중금속 촉매 산화에 기초하고, 이들의 조합을 반응 혼합물(405)로서 나타낼 수 있다. 실제 산화 조건하에서 아세트산에서의 TPA의 한계 용해로 인해, 통상적으로 하나 이상의 산화 반응기를 포함하는 산화 구역(400)에서 TPA 결정의 슬러리가 형성된다. 전형적으로, 산화 구역(400)으로부터 TPA 산화기 슬러리(410)가 인출되고, 다음에는 TPA 고체류가 종래의 고-액 분리 기법을 이용하여 TPA 고체 액체 분리 구역(430)에서 산화기 모액(415)으로부터 분리될 수 있다. 위 공정에 사용되는 촉매 및 촉진제의 대부분을 함유하는 산화기 모액(415)은 하나 이상의 반응기를 포함하는 산화 구역(400)으로 재순환된다. 또한, 산화기 모액(415)은, 촉매 및 촉진제 이외에, 용해된 TPA 및 다수의 부산물 및 불순물들을 함유한다. 이들 부산물 및 불순물은 p-자일렌 공급물 스트림에 존재하는 미량의 불순물로부터 일부 발생한다. 다른 불순물들은 부분적으로 산화된 생성물을 초래하게 되는 p-자일렌의 불완전 산화로 인해 발생한다. 또한, 다른 부산물들은 p-자일렌의 테레프탈산으로의 산화의 결과로서 형성되는 경쟁적인 부반응으로부터 기인한다. 테레프탈산의 제조를 개시하고 있는 특허들, 예를 들어 미국 특허 제4,158,738호 및 제3,996,271호를 본원의 논지와 모순되지 않는 한 그 전체를 본원에 참조로서 인용한다.

[0004] TPA 고체는 고-액 분리 처리될 수 있으며, 이때 산화기 모액(415) 중의 액체 성분의 주요 부분을 대체하는데 청정 용매(420)가 이용된다. 건조 처리후, TPA 고체는 산화기 모액(415)에 존재하는 불순물들에 의해 오염되는데, 이는 이들 불순물들이 TPA 고체 내로 혼입될 수 있기 때문이다. 또한, 불순물들은 TPA 결정 구조 내에서의 폐색 및 청정 용매 세척(420)에 의한 산화기 모액(415)의 완전하지 못한 제거로 인해서도 존재한다.

[0005] 재순환되는 산화기 모액(415) 스트림에서의 불순물 대부분은 추가 산화에 대해 비교적 비활성이다. 이러한 불순물들로는, 예를 들어 아이소프탈산, 프탈산 및 트라이멜리트산을 포함한다. 추가 산화 처리되면서 존재할 수도 있는 불순물들로는, 예를 들어 4-카복시벤즈알데하이드, p-톨루산 및 p-톨루알데하이드를 포함한다. 산화 비활성 불순물들은 재순환시 산화기 모액(415)에 축적되기 쉽다. 이들 비활성 불순물들의 농도는 평형에 도달될 때까지 산화기 모액(415)에서 증가할 것이며, 이에 의해 TPA 산물을 경유한 각 불순물의 제거 속도는 형성 속도 및 산화 공정으로의 첨가 속도와 균형을 이룬다. 시판되는 테레프탈산에서의 불순물들의 정상 수준은 대부분의 중합체 용도에 직접 사용하기에는 적합하지 못하다.

[0006] 종래, 테레프탈산은 다이메틸 에스터로 변환시켜 정제하거나 물에 용해시킨 다음 표준 수소화 촉매로 수소화처리하여 정제하였다. 보다 최근에는, 이차적인 산화 처리가 중합체급 TPA를 생산하는데 사용되었다. 모액에서의 불순물들의 농도를 최소화시키는 것이 바람직하며, 이에 의해 후속적인 TPA의 정제를 용이하게 한다. 몇몇 경우에서, 산화기 모액(415)으로부터 불순물들을 제거하기 위한 일부 수단이 이용되지 않는 한 정제된 중합체급 TPA를 생산하는 것은 가능하지 않다.

[0007] 화학 공정 산업에서 통상적으로 사용되는 재순환 스트림으로부터의 불순물 제거를 위한 하나의 기법은 재순환되는 산화기 모액(415)의 일부분을 뽑아내거나 "퍼지(purge)"하는 것이다. 전형적으로, 퍼지 스트림은 단순히 폐기되거나, 경제적 정당성이 있는 경우에 각종의 처리과정을 수행하여 유용한 성분은 회수하면서 바람직하지 않은 불순물들을 제거한다. 일례가 미국 특허 제4,939,297호이며, 이는 본원의 논지와 모순되지 않는 한 그 전체가 본원에 참조로서 인용된다. 불순물 제어에 필요한 퍼지의 양은 공정-의존적이지만, 통상적으로 상업적인 중합체 제조용 공급물로서 적합한 TPA를 생산하기 위해, 재순환되는 전체 산화기 모액(415) 스트림의 10 내지 40%에 상당하는 퍼지 양(이하, 산화기 퍼지 스트림(101)이라 함)이 충분한 양이다. 그러나, 본 발명의 일 실시양

태에서는 100%까지의 퍼지 양이 사용될 수 있다.

- [0008] TPA의 제조에서, 수용가능한 불순물 농도를 유지하는데 필요하고 산화기 퍼지 스트림(101)에서의 금속 촉매 및 용매 성분의 경제적인 가치와 결합된 산화기 모액(415)의 퍼지 백분율은 산화기 퍼지 스트림(101)의 단순한 폐기를 경제적으로 매력적이지 않게 한다. 따라서, 산화기 퍼지 스트림(101)에 존재하는 불순물들의 주요 부분을 제거하면서 산화기 퍼지 스트림(101)에 함유된 유익한 금속 촉매 및 아세트산의 주요 부분을 회수하기 위한 공정이 요망된다. 금속 촉매는 p-자일렌 산화 단계로 직접 재순환시킴으로써 재사용에 적합한 활성 형태로 회수될 수 있다.
- [0009] 산화기 퍼지 스트림으로부터 세척 여과액(148) 및 모액(147)을 회수하기 위한 발명이 개시된다. 산화기 퍼지 스트림(101)은 분리 구역으로 보내진 다음, 모액 및/또는 세척 여과액은 산화 반응기로 역 재순환된다. 상술된 TPA 공정은 오로지 예시적인 것임을 주목해야한다. 개시된 발명은 산화기 퍼지 스트림(101)을 생산할 수 있는 다수의 다른 TPA 공정들에 적용할 수 있다. 따라서, 본 발명은 테레프탈산 공정뿐만 아니라, 금속 촉매를 포함하는 모액(147) 및 세척 여과액(148)의 회수가 필요한 산화기 퍼지 스트림(101)을 생산하는 임의의 공정에도 적용할 수 있음을 주목해야한다.

발명의 내용

- [0010] 본 발명은 카복실산, 전형적으로는 테레프탈산의 합성에서 생산되는 산화기 퍼지 스트림으로부터 불순물을 제거하고 모액 및 세척 여과액의 적어도 일부를 회수하는 것에 관한 것이다.
- [0011] 본 발명의 목적은 산화기 퍼지 스트림으로부터 불순물을 제거하고 모액 및 세척 여과액을 회수하기 위한 방법을 제공하는 것이다.
- [0012] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 카복실산의 합성에서 생산되는 산화기 퍼지 스트림으로부터 불순물을 제거하고 모액 및 세척 여과액을 회수하고, 모액 및/또는 세척 여과액의 적어도 일부를 산화 구역으로 이송시키는 방법을 제공하는 것이다.
- [0013] 본 발명의 제 1 실시양태에서,
- [0014] (a) 산화기 퍼지 스트림을 고체 농축 구역으로 이송시켜 퍼지 슬러리를 형성하는 단계;
- [0015] (b) 상기 퍼지 슬러리를 분리 구역에서 분리 처리하여 세척 케이크(cake), 모액 및 세척 여과액을 생성하는 단계;
- [0016] (c) 상기 세척 여과액의 적어도 일부 및 상기 모액의 적어도 일부를 산화 구역으로 이송시키는 단계
- [0017] 를 포함하는 방법이 제공된다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 실시양태에서,
- [0019] (a) 고체 농축 구역에서 침전제를 산화기 퍼지 스트림에 첨가하여 퍼지 슬러리를 형성하는 단계;
- [0020] (b) 상기 퍼지 슬러리를 분리 구역에서 분리 처리하여 세척 케이크, 모액 및 세척 여과액을 생성하는 단계;
- [0021] (c) 상기 세척 여과액의 적어도 일부 또는 상기 모액의 적어도 일부를 산화 구역으로 이송시키는 단계
- [0022] 를 포함하는 방법이 제공된다.
- [0023] 본 발명의 또 다른 실시양태에서,
- [0024] (a) 고체 농축 구역에서 산화기 퍼지 스트림을 냉각시켜 퍼지 슬러리를 형성하는 단계;
- [0025] (b) 상기 퍼지 슬러리를 분리 구역에서 분리 처리하여 세척 케이크, 모액 및 세척 여과액을 생성하는 단계;
- [0026] (c) 상기 세척 여과액의 적어도 일부 또는 상기 모액의 적어도 일부를 산화 구역으로 이송시키는 단계
- [0027] 를 포함하는 방법이 제공된다.
- [0028] 이들 목적 및 다른 목적은 본원의 개시 내용을 일독한 후에 당업계의 숙련자들에게 더욱 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 TPA 제조 공정을 나타낸 것으로, 조합된 세척 여과액(148) 및/또는 모액(147)의 적어도 일부가 도관(154)을 통해 산화 구역(400)으로 역 재순환된다.
- 도 2는 분리 구역(151)에서 발생하는 공정 발명의 일 실시양태를 나타낸 것으로, 모액(147) 및 세척 여과액(148)이 생산된 다음, 모액(147) 및/또는 세척 여과액(148)의 일부가 하나 이상의 산화 반응기를 포함하는 산화 구역으로 이송된다.
- 도 3은 또 다른 실시양태를 나타낸 것으로, 퍼지 슬러리(110)가 여과 구역(153) 및 세척 구역(155) 및 선택적으로는 건조 구역(157)을 포함하는 분리 구역(151)으로 이송된다.
- 도 4는 본 발명의 또 다른 실시양태를 나타낸 것으로, 회전식 드럼 압력 필터(rotary drum pressure filter)가 공정 여과 장치로 이용된다. 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 회전식 드럼 압력 필터는 여과 구역(153), 세척 구역(155), 선택적으로 탈수 구역(157), 배출 구역(164) 및 천(cloth) 세척 구역(162)을 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 본 발명의 일 실시양태에서, 산화기 퍼지 스트림(101)으로부터의 불순물 제거 및 모액(147) 및 세척 여과액(148)의 회수 방법이 도 1 내지 도 4에 보인 바와 같이 제공된다. 도면 내의 공통수들은 동일한 공정 스트림을 나타낸다. 공정은 하기 단계들을 포함한다.
- [0031] 카복실산 산화 합성 공정으로부터 산화기 퍼지 스트림(101)이 인출된다. 산화기 퍼지 스트림(101)은 본 공정에 공급물 스트림으로서의 역할을 수행한다. 산화기 퍼지 스트림(101)은 카복실산, 물, 용매, 금속 촉매 및 하나 이상의 불순물을 포함한다. 불순물은 유기 브롬화물, 부식 금속, p-자일렌 산화 부산물 및 p-자일렌에서 불순물의 결과로서 유도되는 불순물로 구성된 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함한다. 유기 브롬화물은 산화 반응에서 촉진제로서 사용될 수 있다. 부식 금속의 예는 철 및 크롬 화합물이며, 금속 촉매의 활성을 저해, 감소 또는 완전히 파괴시키는 것들이다. 산화기 모액 스트림(415)은, 촉매 및 촉진제 이외에도, 부산물 및 불순물들을 함유한다. 이들 부산물 및 불순물들은 p-자일렌 공급물 스트림에 존재하는 미량의 불순물들로부터 일부 발생한다. 부분적으로 산화된 생성물을 초래하는 p-자일렌의 불완전한 산화로 인해 다른 불순물들이 발생한다. 또한, 다른 부산물들은 p-자일렌의 테레프탈산으로의 산화에서의 경쟁적인 부반응으로부터 기인한다.
- [0032] 카복실산은 유기 기체의 제어된 산화를 통해 생산되는 방향족 카복실산을 포함한다. 이러한 방향족 카복실산은, 바람직하게는 6개 이상의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 탄소 원자들만을 갖는 방향족 환의 부분인 탄소 원자에 부착되는 하나 이상의 카복실산 기를 갖는 화합물을 포함한다. 이러한 방향족 환의 적합한 예는 벤젠, 바이페닐, 터페닐, 나프탈렌 및 기타 탄소계 융합 방향족 환을 포함하나, 이들로 제한되지 않는다. 적합한 카복실산의 예는 테레프탈산, 벤조산, p-톨루산, 아이소프탈산, 트라이멜리트산, 나프탈렌 다이카복실산, 2,5-다이페닐-테레프탈산 및 이들의 혼합물을 포함하나, 이들로 제한되지 않는다.
- [0033] 적합한 용매로는 바람직하게 2 내지 약 6개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 모노-카복실산, 또는 벤조산 및 이들의 혼합물 및 이들 화합물과 물과의 혼합물을 포함하나, 이들로 제한되지 않는다. 바람직하게, 용매는 약 5:1 내지 약 25:1, 바람직하게는 약 8:1 내지 약 20:1 비율의 아세트산과 물의 혼합물이다. 본 명세서를 통해, 용매로서 아세트산이 지칭될 것이다. 그러나, 다른 적합한 용매들, 예를 들어 이전에 개시된 것들도 이용될 수 있음을 인식하여야 한다.
- [0034] 단계 (a)는 산화기 퍼지 스트림(101)을 고체 농축 구역(140)으로 이송시켜 퍼지 슬러리(110)를 형성하는 것을 포함한다.
- [0035] 본 발명의 일 실시양태에서, 고체 농축 구역(140)은 산화기 퍼지 스트림(101)을 냉각시켜 퍼지 슬러리(110)를 생산하는데 적합한 용기를 포함한다. 산화기 퍼지 스트림(101)을 요망되는 온도로 냉각시켜 퍼지 슬러리(110)를 생산하는데 충분한 체류시간을 허용하는 것 외에 이러한 용기에 특별한 요건은 없다. 이는 예를 들어 냉각 코일을 포함하는 교반형 용기를 사용하거나 당업계에 공지된 각종 열 교환기를 이용하여 달성될 수 있다. 고체 농축 구역(140)은 산화기 퍼지 스트림(101)을 충분히 냉각시켜 퍼지 슬러리(110)를 생산하는데 충분한, 당업계에 공지된 임의의 장치를 포함할 수 있으며, 이때 산화기 퍼지 스트림(101)은 5℃ 이상에서 90℃ 이상까지 냉각되었다. 냉각 양은 요망되는 침전물의 양에 의존할 것이다. 예를 들어, 산화기 퍼지 스트림(101)의 냉각은 산화기 퍼지 스트림(101)과 퍼지 슬러리(110) 간의 섭씨 온도 차인 5℃ 이상일 수 있다. 또 다른 범위는 10℃ 이

상, 15℃ 이상, 20℃ 이상, 25℃ 이상, 30℃ 이상, 35℃ 이상, 40℃ 이상, 45℃ 이상, 50℃ 이상, 55℃ 이상, 60℃ 이상, 65℃ 이상, 70℃ 이상, 75℃ 이상, 80℃ 이상, 85℃ 이상 및 90℃ 이상일 수 있다. 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 산화기 퍼지 스트림(101)은 약 80℃ 내지 약 150℃에 있다. 또 다른 범위는 약 80℃ 내지 약 140℃이고, 또 다른 범위는 약 85℃ 내지 약 100℃이다.

[0036] 또 다른 실시양태에서, 산화기 퍼지 스트림(101)은 고체가 침전되도록 고체 농축 구역(140)으로 충전된다. 침전은 당업계에 공지된 임의의 수단에 의해 달성될 수 있다. 예를 들어, 하나의 방법은 침전제 스트림(105)을 산화기 퍼지 스트림(101)에 첨가시키는 것이다. 침전제(105)는 고체 농축 구역(140)으로 충전되어 산화기 퍼지 스트림(101)으로부터 고체의 침전을 야기한다. 침전제(105)는 산화기 퍼지 스트림(101)으로부터 고체를 침전시키는 데 적합한 임의의 화합물을 포함한다. 적합한 화합물은 물, 메탄올, 아이소프로판올, n-부탄올 및 아이소부탄올을 포함하나, 이들로 제한되지 않는다. 사용가능한 다른 침전제(105)로는 C₁ 내지 C₆ 알킬 아세테이트, 예를 들어 n-프로필 아세테이트, 아이소프로필 아세테이트, 아이소부틸 아세테이트, 2차-부틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 물 및 n-부틸 아세테이트 등이나, 이들로 제한되지 않는다.

[0037] 단계 (a)에 대한 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 산화기 퍼지 스트림(101)은 아세트산을 제거함으로써 농축될 수 있다. 농축은 당업계에 공지된 임의의 수단에 의해 달성될 수 있다. 이는, 아세트산 용매가 불충분하게 존재하여 용액에 용질 고체가 보존되는 정도로 아세트산을 비드시킴으로써 달성될 수 있다. 용매 제거의 또 다른 방법은 교차 흐름 막 시스템(cross flow membrane system)을 사용하는 것으로, 아세트산이 막을 교차 투과하도록 하여 농축물이 남게 한다.

[0038] 단계 (a)에 대한 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 고체는 냉각 및 침전제 첨가의 임의의 조합에 의해 고체 농축 구역에서 발생될 수 있다.

[0039] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 고체(들) 농축 공정에서의 고체의 양은 적어도 1 중량%의 고체들 내지 적어도 30 중량%의 고체들을 갖는 퍼지 슬러리(110)로 될 수 있다. 또 다른 범위는 적어도 1 중량%의 고체들 내지 적어도 25 중량%의 고체들이고, 또한 또 다른 범위는 적어도 1 중량%의 고체들 내지 적어도 20 중량%의 고체들이다. 고체 농축은 전술된 냉각 공정에 의해 달성되거나 본 발명의 또 다른 실시양태에서 달성될 수 있으며, 퍼지 슬러리(110)는 용매의 증발을 통해 산화기 퍼지 스트림(101)으로부터 생산될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 고체 농축 구역은 용매를 증발시키는데 사용될 수 있는 증발기를 포함한다. 증발기는, 예를 들어 미국 특허 제4,939,297호 또는 미국 특허출원 제10/455,016호, 제10/455,018호 및 제10/874,419호에서의 일 용도와 같은 증발기일 수 있으며, 이들은 모두 본원의 논지와 모순되지 않는 한 그 전체가 본원에 참조로서 인용된다. 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 퍼지 슬러리(110) 내 고체의 희망 함량이 얻어지는 것이기만 하면 당업계에 공지된 임의의 수단이 사용될 수 있다.

[0040] 단계 (b)는, 분리 구역(151)에서 퍼지 슬러리(110)를 분리하여 필터 케이크(filter cake)(154) 및 모액(147)을 형성하는 것; 분리 구역(151)에서 필터 케이크(154)를 세척 공급물(149)로 세척하여 세척 케이크(146) 및 세척 여과액(148)을 형성하는 것; 선택적으로는 분리 구역(151)에서 세척 케이크(146)를 탈수하여 탈수 케이크(159)를 형성하는 것을 포함하며, 이때 분리 구역(151)은 하나 이상의 압력 여과 장치를 포함한다.

[0041] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 퍼지 슬러리(110)는 분리 구역(151)으로 도입되며, 여기서 분리 구역은, 도 3에 보인 바와 같이, 여과 구역(153), 세척 구역(155) 및 선택적으로는 건조 구역(157)을 포함한다. 여과 구역(153)은 필터 셀(filter cell) 또는 일련의 필터 셀들을 포함하는데, 이 필터 셀은 필터 케이크(154)가 필터 셀의 면적에 걸쳐 분포되게 하여 필터 케이크(154)를 통한 세척 공급물(149)의 채널링(channeling)을 방해 또는 방지하도록 물리적으로 위치된다.

[0042] 0.25 인치(inch) 이상 내지 약 8 인치의 깊이, 바람직하게는 0.5 인치 이상의 깊이, 보다 바람직하게는 1 인치 이상의 깊이, 및 더욱 바람직하게는 약 1 내지 약 4 인치 깊이의 필터 케이크(154)가 필터 셀의 면적 위로 분포된다. 세척 케이크(146)는 회수되거나 추가 처리, 재순환 및/또는 폐기물 처리 시설로 보내어질 수 있다.

[0043] 적합하거나 바람직한 약 0.5 인치 내지 약 4 인치의 높이의 필터 케이크(154)가 얻어지면, 필터 케이크(154)는 필터 또는 일련의 필터들을 포함하는 여과 구역(153)을 떠나, 필터 케이크(154)가 세척 공급물(149)과 접촉되는 세척 구역(155)으로 들어간다. 필터 케이크(154)를 가로지르는 충분한 압력에 의해 필터 케이크(154) 위의 세척 공급물(149)의 저장조 또는 축적물이 적합한 깊이, 바람직하게는 0.25 인치의 최소 깊이가 되도록 한다. 필터 케이크(154) 및 세척 공급물(149)의 저장조를 가로지르는 0.5 psi 이상, 바람직하게는 약 5 psi 내지 약 65 psi의 압력 구배를 적용하여 필터 케이크(154) 내의 임의의 용질을 세척 공급물(149)로 대체시킬 수 있다.

- [0044] 세척 운반체를 제공하기에 충분한 밀집성의 필터 케이크(154), 즉, 필터 케이크(154)로부터의 용질을 함유하는 세척 여과액(148)이 변위 세척(displacement washing)에 의해 효율적으로 제거될 수 있는 필터 케이크(154)를 얻는데 0.5 인치 이상의 필터 케이크(154) 깊이가 적합하다. 필터 케이크(154) 깊이가 약 0.25 인치 미만이면, 필터 케이크(154)에서 세척 공급물(149)의 채널링이 발생하여 필터 케이크(154)의 균일하지 못한 세척을 초래할 수 있다.
- [0045] 필터 케이크(154)의 변위 세척에서의 효율 손실 때문에, 정제된 테레프탈산의 적어도 0.25 인치의 최소 필터 케이크(154) 깊이가 바람직하다.
- [0046] 변위 세척이 발생하도록 하기 위해서는 필터 케이크(154) 표면 위로 최소 액체 높이가 필요하다. 이러한 높이는 필터 케이크(154) 표면이 세척 공급물(149)로 완전히 덮이게 하기에 충분하여야 한다. 필터 케이크(154) 표면이 세척 공급물(149)로 덮이지 않으면, 필터 케이크(154)에서 적합한 용질 대체 없이 세척 공급물(149)의 우회(bypassing)가 발생할 수 있다. 필터 케이크(154) 표면에서의 불규칙성 때문에, 필터 케이크(154) 표면 위로 약 0.25 인치의 최소 액체 높이가 바람직하다.
- [0047] 고압에서 세척 공급물(149)을 사용하여 필터 케이크(154)로부터 용질을 대체하는 것이 필터 케이크(154)로부터 촉매 금속이 효율적으로 분리되게 함이 밝혀졌다. 고압의 또 다른 이점은 실시예에 보인 바와 같이 코발트를 회수하는데 필요한 세척 공급물(149)의 절감이다.
- [0048] 분리 구역(151)에서 추가 단계를 사용하여, 필터 케이크(154)내 보유된 금속 촉매의 전체 양을 절감시키는데 필요한 세척 공급물(149)의 양을 감소시킬 수 있다. 따라서, 적합한 정변위 세척(positive displacement washing) 단수를 사용하여 변위 세척에 사용되는 전체 세척 공급물(149)을 최소화시킴으로써 하류의 폐기물 처리 시설에 대한 필요를 절감시키는 것이 편리하다.
- [0049] 다중 단계의 변위 세척 과정이 단일 단계의 변위 세척 과정을 대체할 수 있으며, 여기서 세척 공급물(149)의 양은 퍼지 슬러리(110)로부터 모액(147) 및 세척 여과액(148)으로 금속 촉매의 80% 이상을 회수하는데 충분한 양인 것으로 이해된다. 또한, 세척 공급물(149) 양의 절감이 유리한 것으로 결정되면, 다중 단계의 대향류 세척(counter-current washing)을 이용하는 과정이 유용할 수 있다.
- [0050] 본 발명의 방법에서, 퍼지 슬러리(110)는, 필수적 두께의 필터 케이크(154)가 전개되도록 물리적으로 위치하는 하나 이상의 일련의 필터 셀 내로 도입된다.
- [0051] 필터 케이크(154)의 약 0.25 내지 약 4 인치의 최소 높이가 얻어지면, 필터 케이크(154)는 필터 또는 일련의 필터들을 떠나 세척 구역(155)으로 들어가며, 여기서 필터 케이크(154)는 세척 공급물(149)로 세척된다. 그 다음, 압력이 세척 공급물(149)에 적용되어 필터 케이크(154)의 용질(즉, 액체 및 용해된 임의의 화합물, 예컨대 필터 케이크에서의 금속 촉매)을 대체할 수 있다. 용질이 세척 공급물로 대체되면, 필터 케이크(154)는 임의의 적합한 수단에 의해 여과 구역(155)으로부터 배출되며, 이 사이클이 반복될 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에서, 세척 공급물(149) 대 필터 케이크(154) 배출의 비율은 약 1:20 내지 약 20:1의 범위 내로서 필터 케이크에서의 금속 촉매의 수준을 95% 초과만큼 감소시킨다.
- [0052] 필요한 세척 사이클을 수행하기 위한 장치는, 세척 공급물(149)이 필터 셀들 위로 전개되도록 하는 적합한 위치에서 유지되는 일련의 필터 셀들을 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에서, 적합한 장치는, 필터 셀들로부터 세척 케이크(146)를 배출하기 위한 수단과 결합된, 다중 필터 셀들을 갖는 회전식 드럼 압력 필터를 포함할 수 있다. 필터 케이크(154)는 세척 케이크(146)를 회전식 드럼 필터로부터 배출하기 전에 세척 케이크(146)에서 금속 촉매의 최소 농도로 전개시키는데 필요한 만큼 여러 번 세척될 수 있다.
- [0053] 필요한 조작을 달성할 수 있는 다른 압력 필터들도 사용될 수 있지만, 본 방법 발명의 요건에 적용될 수 있는 적합한 압력 필터는 서독 존소펜(Sonthofen) 데-8972 존소펜 소재의 BHS-WERK의 BHS-FEST™ 회전식 드럼 압력 필터이다. 고체-액체 분리 구역(151)에서 사용될 수 있는 다른 장치들의 예로는 압력 벨트 필터, 필터 프레스, 원심분리기, 압력 리프(leaf) 필터 및 교차-흐름 필터를 포함하나, 이들로 제한되지 않는다. 압력 필터는 모액(147)의 용질로부터 금속 촉매의 80% 이상을 회수하는데 충분한 온도 및 압력에서 작동될 수 있다. 바람직하게, 압력 필터는 약 25℃ 내지 약 160℃의 온도 및 1 기압 내지 50 기압의 압력에서 작동될 수 있다.
- [0054] 도 4에 보인 바와 같은 BHS-FEST™ 필터의 작동에서, 회전식 드럼은 회전 드럼의 주변부(periphery)상에 위치한 일련의 필터 셀들을 포함한다. 드럼이 회전함에 따라, 필터 셀들은 퍼지 슬러리(110)를 받아 필터 케이크(154)가 필요한 깊이로 구축된다. 퍼지 슬러리(110)의 여과에 의해 모액(147)이 생산된다. 드럼의 회전시, 필터

케이크(154)는 세척 구역(155)으로 들어가고, 여기서 필터 케이크(154) 위로 세척 공급물(149)의 저장조가 필요한 두께까지 구축된다. 세척 공급물 저장조에 인가된 압력은 물이 필터 케이크(154)를 통과하도록 하여 퍼지 슬러리(110)에 보유된 (용해된 금속 촉매를 갖는) 용질을 대체함으로써 세척 케이크(146)를 생산한다. 드럼의 추가 회전시, 세척 사이클은 필요한 경우 대향류 방식으로 3회 이상 더 반복될 수 있고, 이후 시스템 압력은 동반 온도가 주변 조건으로 감소됨에 따라 해제된다. 선택적으로, 세척 케이크(146)는 도관(152)을 경유하는 증기와 함께 탈수 구역(157)에서 탈수되어 탈수 케이크(159) 및 습한 증기(160)를 생산할 수 있다. 그 다음, 얻어진 탈수 케이크(159)는 종래의 임의 수단에 의해 드럼으로부터 배출될 수 있다.

[0055] 도 4는 본 발명의 일 실시양태를 나타낸 것으로, 회전식 드럼 압력 필터가 공정 여과 장치로서 이용된다. 회전식 드럼 압력 필터는 여과 구역(153), 세척 구역(155), 선택적으로, 탈수 구역(157), 배출 구역(164) 및 천(cloth) 세척 구역(162)을 포함한다. 도 4에 보인 천 세척 구역(164)은 본 발명의 일 실시양태인 것으로, 회전식 드럼 압력 필터가 천 세척 구역(162)을 포함하는데, 여기서 필터들은 탈수 케이크(159)의 배출 후에 세척된다.

[0056] 필터 케이크 세척을 세척 공급물(149)로 대체함으로써 세척 여과액(148)이 발생된다. 분리 구역(151) 내의 필터 케이크(154)는 세척 공급물(149)의 도입에 의해 금속 촉매의 추출을 거쳐 세척 여과액(148)을 형성하는데, 이때, 본 발명의 일 실시양태에서는, 80% 이상의 금속 촉매가 세척 여과액 및 모액(147)에서 회수된다. 본 발명의 일 실시양태에서, 90% 이상의 금속 촉매가 세척 여과액(148) 및 모액(147)에서 회수된다. 선택적으로, 모액(147) 및 세척 여과액(148)은 고체-액체 분리 구역(151)을 나오기 전에 합쳐질 수 있다.

[0057] 세척 공급물(149)은 물 및 선택적으로는 추가적인 산화 용매를 포함한다.

[0058] 매우 놀라울 수 있는 것은, 약 20°C 내지 약 70°C, 바람직하게는 30°C 내지 약 50°C 범위의 온도에서 물을 세척 공급물(149)로 이용함으로써 충분한 부식 금속이 탈수 케이크(159)에 보유될 수 있다는 것이며, 이때 다른 수단에 의한 부식 금속 제거에 대한 필요성은 생략된다. 금속 촉매가 제거된 고체를 나타내는 탈수 케이크(159)는 시스템으로부터 배출될 수 있다.

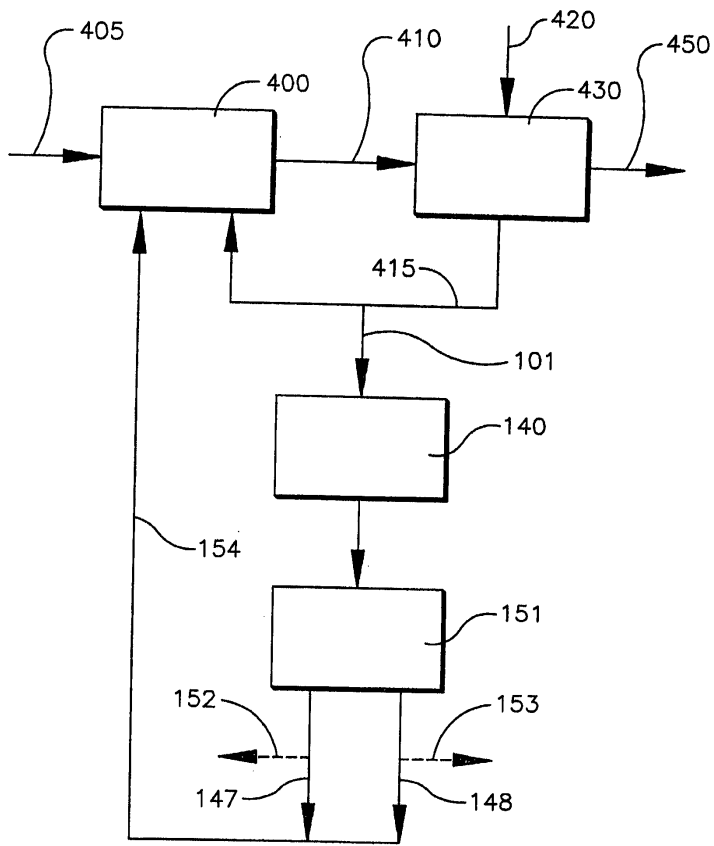
[0059] 회전식 압력 드럼 필터를 이용하는 본 발명의 일 실시양태에서 분리 구역(151)은 퍼지 슬러리(110)로부터 모액(147) 및 세척 여과액(148)을 생산하는데 충분한, 당업계에 공지된 임의의 장치를 포함할 수 있다는 것에 주목하여야 한다. 예를 들어, 이러한 장치들로는 원심분리기, 데칸터형 원심분리기, 적층 관형 원심분리기, 압력 필터, 예컨대 캔들 필터, 리프 필터, 필터 프레스 등을 포함하나, 이들로 한정되지 않는다.

[0060] 단계 (c)는 세척 여과액의 적어도 일부 및/또는 모액의 적어도 일부를 산화 구역으로 이송시키는 것을 포함한다.

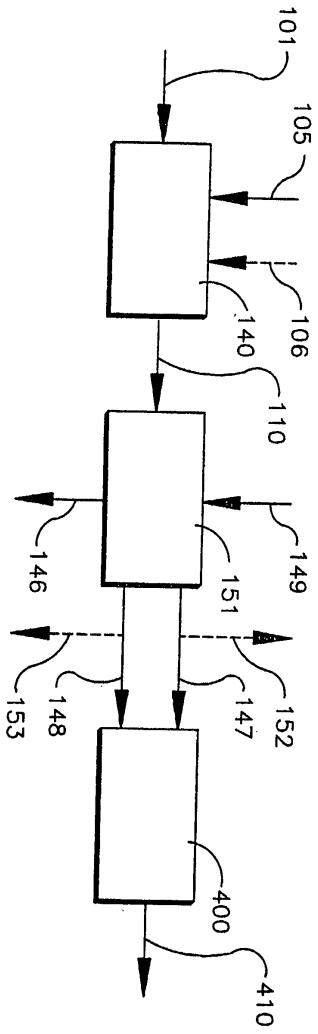
[0061] 본 발명의 일 실시양태에서, 단계 (c)에서 모액(147)의 적어도 일부 및/또는 세척 여과액(148)의 적어도 일부는, 예를 들어 도 1에 기술된 공정에 제한되지 않는 테레프탈산 공정에서 하나 이상의 산화 반응기를 포함하는 산화 구역(400)으로 역 재순환될 수 있다. 적어도 일부는 1 중량%를 초과하는 임의의 양일 수 있다. 또 다른 범위에서, 적어도 일부는 25 중량%를 초과하는 임의의 양일 수 있다. 또 다른 범위에서, 적어도 일부는 50 중량%를 초과하는 임의의 양일 수 있다. 또 다른 범위에서, 적어도 일부는 75 중량%를 초과하는 임의의 양일 수 있다. 또 다른 범위에서, 적어도 일부는 100 중량%일 수 있다. 도관(152) 및 도관(153)은 산화 구역(400)으로 역 재순환되지 않는 모액(147) 및 세척 여과액(148) 각각의 임의적인 부분을 나타낸다. 이들 스트림은 다른 공정에서 사용되거나 소각 또는 당업계에 공지된 임의의 다른 수단을 통해 폐기될 수 있다.

도면

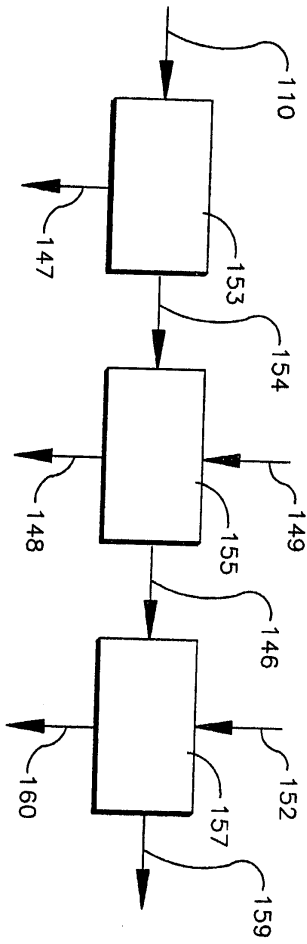
도면1



도면2



도면3



도면4

