



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 28 319 T2 2004.05.13**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 857 170 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 28 319.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US96/09015**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 918 139.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 96/040612**

(86) PCT-Anmeldetag: **06.06.1996**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **19.12.1996**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.08.1998**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **21.05.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.05.2004**

(51) Int Cl.7: **C07C 51/42**
C07C 51/43

(30) Unionspriorität:
477898 07.06.1995 US

(73) Patentinhaber:
GTC Technology, Inc., Houston, Tex., US

(74) Vertreter:
Haseltine Lake Partners, 81669 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:
LEE, Fu-Ming, Katy, US; SHANG, Wade, Wei-Teh, Katy, US

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN UND GERÄT ZUR REINIGUNG VON TEREPHTALSÄURE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen von roher Terephthalsäure, wobei ein aufgereinigtes Terephthalsäure-Produkt hergestellt wird, das sich als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Polyesterharz eignen. Dieses wird wiederum zur Herstellung von Fasern, Folie, Kunststoffflaschen und Polyesterharzstrukturen genutzt, die oft durch andere Materialien verstärkt sind, beispielsweise durch Glasfaser.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Aufgereinigte Terephthalsäure (PTA) ist ein Ausgangsmaterial für die Herstellung von Polyesterharz, das wiederum zur Herstellung vieler Gebrauchsstoffe mit einer Reihe von Anwendungen verwendet wird. Aufgereinigte Terephthalsäure stellt man üblicherweise her aus "roher" Terephthalsäure über eine Reihe von Reinigungsverfahren, oft mithilfe von Katalysatoren. Die bisher verfügbaren Verfahren zum Reinigen von roher Terephthalsäure sind in technischer oder ökonomischer Hinsicht nicht völlig zufriedenstellend. Die Reinheit der aufgereinigten Terephthalsäure ist aber ein wichtiger Faktor, damit die Verfahren zur Herstellung des Polyesterharzes zufriedenstellend sind.

[0003] Man kennt eine Reihe von Reaktionssystemen zur Herstellung roher Terephthalsäure aus einer Mehrzahl Ausgangsmaterialien. Die Reinigung, die der Gegenstand der Erfindung ist, kann mit den Reaktionsprodukten von praktisch all diesen Reaktionssystemen verwendet werden. Erfindungsgemäß wird jedoch vorzugsweise ein Reaktionsprodukt eingesetzt, das aus der Oxidation von para-Xylol (p-Xylol) stammt.

[0004] Die Probleme bestehender und früherer Systeme zur Herstellung von aufgereinigter Terephthalsäure drehen sich um Schwierigkeiten beim Betrieb der Reaktionssysteme, sodass auf ökonomische Weise gute Ausbeuten roher Terephthalsäure hergestellt werden. Diese gehen einher mit Schwierigkeiten beim Raffinieren der rohen Terephthalsäure, sodass Verunreinigungen und ungewünschte Bestandteile beseitigt werden und aufgereinigte Terephthalsäure mit einer Qualität hergestellt wird, dass sie sich als Ausgangsmaterial zur Polyesterherstellung eignet. Gleichzeitige Probleme bei Systemen des Standes der Technik sind u. a. die für PTA-Anlagen nötigen hohen Kapitalinvestitionen, die drastischen Betriebsbedingungen früherer Verfahren zur Herstellung roher Terephthalsäure und für deren Reinigung sowie die notwendige Handhabung von Katalysatorsystemen, Reaktionslösungsmitteln und Reaktionsnebenprodukten derart, dass Umweltprobleme minimiert und zudem der Materialverlust kontrolliert werden.

[0005] GB-A-1049720 offenbart ein Verfahren zum Reinigen von Säuren, einschließlich Terephthalsäure, durch ein Umkristallisationsverfahren, wobei man Methanol als Lösungsmittel verwendet.

[0006] DE-A-1810201 offenbart ein Verfahren zur ununterbrochenen Reinigung von roher Terephthalsäure durch ein Umkristallisationsverfahren, wobei man Fettsäuren als Lösungsmittel verwendet.

[0007] US-A-2949483 offenbart ein Verfahren zum Reinigen von Dicarbonsäuren, indem diese in Lösungsmitteln, einschließlich N-Methylpyrrolidon, bei einer Temperatur im Bereich von 30°C bis 130°C gelöst werden und man dann die Lösung unter Herstellung des aufgereinigten Produkts abkühlt.

[0008] Erfindungsgemäß wird ein Verfahren bereitgestellt zur Herstellung von aufgereinigter Terephthalsäure aus roher Terephthalsäure, umfassend das Lösen von roher Terephthalsäure bei einer Temperatur zwischen 140°C und 190°C in einem nicht-wässrigen, nicht-toxischen, nicht-korrosiven selektierenden Kristallisationslösungsmittel, wobei man eine Lösung erhält, und

das Kristallisieren von reinerer Terephthalsäure bei abgesenkter Temperatur aus der Lösung, wobei die Aufreinigung der rohen Terephthalsäure in Abwesenheit eines jeglichen Oxidationsschritts erfolgt und das nicht-wässrige, nicht-toxische, nicht-korrosive selektierende Kristallisationslösungsmittel ausgewählt ist aus N-Alkyl-2-pyrrolidon, N-Mercaptoalkyl-2-pyrrolidon, N-Alkyl-2-thiopyrrolidon und N-Hydroxyalkyl-2-pyrrolidon.

[0009] Das Verfahren zur Herstellung der rohen Terephthalsäure beruht geeigneterweise auf der Oxidation von p-Xylol. Der Oxidationsschritt liefert nicht nur Terephthalsäure, sondern über Nebenreaktionen auch p-Toluylsäure und 4-Carboxybenzaldehyd (4-CBA). Das in dem Oxidationsschritt hergestellte Produkt ist eine flüssige Dispersion, die nicht umgesetzte Ausgangsmaterialien, Lösungsmittel, wenn verwendet, die Produkte von Nebenreaktionen, insbesondere die eben erwähnten, sowie andere Materialien enthält, die man bei der Herstellung von aufgereinigter Terephthalsäure nicht wünscht. Der Oxidationsschritt lässt sich derart durchführen, dass die Umwandlung in rohe Terephthalsäure pro Durchgang von p-Xylol mindestens etwa 30 Gew. % beträgt.

[0010] Erfindungsgemäß kann die rohe Terephthalsäure aus der Oxidationsmittel zuerst von den anderen Materialien aus der Oxidationsmittel grob abgetrennt und anschließend in dem selektierenden Kristallisationslösungsmittel sowie gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren, im folgenden beschriebenen erfindungsgemäßen Lösungsmitteln wiederaufgelöst werden. Die wiederaufgelöste rohe Terephthalsäure wird dann aus dem selektiven Kristallisationslösungsmittel sowie weiteren erfindungsgemäßen Lösungsmitteln ein- oder vorzugsweise zweistufig auskristallisiert. Es wird dafür gesorgt, dass die kristallisierte und nach und nach aufgereinigte Terephthalsäure aus den erfindungsgemäßen Lösungsmitteln abgetrennt wird. Der schließlich erhal-

- tene Filterkuchen von aufgereinigter Terephthalsäure wird mit anderen erfindungsgemäßen Lösungsmitteln gewaschen, schließlich getrocknet und für die Lagerung oder weitere Verarbeitung getrocknet.
- [0011] Die Erfindung umfasst zudem Schritte zum Regenerieren und Zurückführen der erfindungsgemäßen Lösungsmittel in jedem Kristallisations- und Waschschrift einschließlich der Rückführung eines Teils des wiedergewonnenen Materials zum Oxidationsmittel. Es wird zudem dafür gesorgt, dass die Abgabe von jeglichen zu beanstandenden Stoffen an die Umwelt genau überwacht wird.
- [0012] Unter einem wichtigen Aspekt beruht die Erfindung auf mehreren Entdeckungen hinsichtlich der Lösungsmittel, welche die Reinigung von roher Terephthalsäure über Kristallisations- und Trennungsschritte bewirken können. Diese Entdeckungen lassen sich wie folgt auf verschiedene Weise zusammenfassen.
- [0013] Die zur Durchführung der Erfindung geeigneten selektierenden Kristallisationslösungsmittel sind u. a. derart, dass (a) die Verunreinigungen, die man zur Reinigung von Terephthalsäure abtrennen möchte, bei im Wesentlichen jeder Temperatur im gewünschten Bereich von Temperaturen, bei denen das Terephthalsäure-haltige Lösungsmittel zum Einsatz kommen soll, vergleichsweise löslicher sind als Terephthalsäure, und (b) die Terephthalsäure bei einer erhöhten Temperatur löslicher ist und bei einer niedrigeren oder abgesenkten Temperatur weniger löslich ist. Selbstverständlich soll der Begriff "selektierendes Kristallisationslösungsmittel" für Lösungsmittel stehen, die zur selektiven Kristallisation von Terephthalsäure geeignet sind, wie sie oben sowie eingehender im folgenden beschrieben und in **Fig. 2** dargestellt sind.
- [0014] Man sollte in diesem Zusammenhang beachten, dass laut U.S.-Patent 3 465 035 bestimmte organische Lösungsmittel (Pyridin, Dimethylsulfoxide, Dimethylformamid und dgl.) zur Reinigung von Terephthalsäure eingesetzt werden, dass sie aber an Luft instabil sind und leicht Additionsprodukte mit Terephthalsäure bilden. Das gleiche Patent sowie mehrere andere lehren zudem die Verwendung von Essigsäure und Wasser als Reinigungslösungsmittel für Terephthalsäure. Im Gegensatz dazu sind erfindungsgemäße selektierende Kristallisationslösungsmittel (a) nicht-wässrig, (b) nicht-korrosiv und (c) reagieren im Wesentlichen nicht mit Terephthalsäure und umfassen nicht die beschriebenen Praktiken des Standes der Technik. Insbesondere Wasser, Essig(und andere Alkyl-) säuren sowie die obengenannten organischen Lösungsmittel sind aus den erfindungsgemäß in Betracht gezogenen selektierenden Kristallisationslösungsmitteln ausgeschlossen.
- [0015] Erfindungsgemäß ist das hauptsächlich bevorzugte selektierende Kristallisationslösungsmittel N-Methylpyrrolidon (NMP), und zwar aus den verschiedenen im folgenden erörterten Gründen und wegen seiner besseren Leistung.
- [0016] N-Methylpyrrolidon (NMP) ist das am stärksten bevorzugte selektierende Kristallisationslösungsmittel für die Durchführung der Erfindung. Es ist nicht-wässrig, wärmebeständig, nicht-toxisch (umweltverträglich), nicht-korrosiv und kommerziell verfügbar. NMP ist das bevorzugte selektierende Kristallisationslösungsmittel für die Durchführung der Erfindung, weil seine Löslichkeits-Temperatur-Kurve für Terephthalsäure nach oben und nach rechts ansteigt. Dies bedeutet, dass Terephthalsäure bei höheren Temperaturen in NMP gelöst und bei abgesenkten Temperaturen aus NMP gefällt oder kristallisiert werden kann.
- [0017] NMP ist zwar das am stärksten bevorzugte selektierende Kristallisationslösungsmittel, es ist jedoch selbstverständlich, dass erfindungsgemäß andere bevorzugte selektierende Kristallisationslösungsmittel zur Reinigung von roher Terephthalsäure aus folgenden ausgewählt werden: N-Alkyl-2-pyrrolidon (wie N-Ethylpyrrolidon), N-Mercaptoalkyl-2-pyrrolidon (wie N-Mercaptoethyl-2-pyrrolidon), N-Alkyl-2-thiopyrrolidon (wie N-Methyl-2-thiopyrrolidon) und N-Hydroxyalkyl-2-pyrrolidon (wie N-Hydroxyethyl-2-pyrrolidon) und Gemischen davon.
- [0018] Insbesondere, wenn die rohe Terephthalsäure eine Reinheit von weniger als etwa 98% hat, wird das gewünschte selektierende Kristallisationslösungsmittel vorzugsweise in einem mehrstufigen Kristallisationsverfahren in Kombination mit einem oder mehreren weiteren Lösungsmitteln eingesetzt, vorzugsweise mit zwei derartigen Lösungsmitteln. Bevorzugt wird zum Waschen des anfänglichen Filterkuchens, der bei der ersten Abtrennung der rohen Terephthalsäure von anderen, aus dem Oxidationsmittel kommenden Materialien erhalten wird, ein Waschlösungsmittel eingesetzt, wie beispielsweise p-Xylol, Aceton, Methylethylketon (MEK) oder Methanol und dgl., aber nicht auf diese beschränkt. Zudem lässt sich ein verdrängendes Lösungsmittel mit niedrigem Siedepunkt verwenden, wie Methanol, Aceton, MEK und dgl., aber nicht auf diese beschränkt. Methanol wird bei dem bevorzugten Verfahren vorzugsweise als verdrängendes Lösungsmittel in Verbindung mit dem dritten Filter nach der zweiten Kristallisationsstufe verwendet. Das gewünschte verdrängende Lösungsmittel verdrängt das selektierende Kristallisationslösungsmittel aus dem erhaltenen Filterkuchen, sodass im Wesentlichen nur das verdrängende Lösungsmittel beim Reinigungsverfahren zugegen ist. Selbstverständlich erleichtert der niedrige Siedepunkt des verdrängenden Lösungsmittels das Trocknen des Filterkuchens.
- [0019] Wie beschrieben, ist NMP das am stärksten bevorzugte selektierende Kristallisationslösungsmittel für die Durchführung der Erfindung. Es ist nicht-wässrig, wärmebeständig, nicht-toxisch (umweltverträglich), nicht-korrosiv, und kommerziell verfügbar. NMP ist das bevorzugte selektierende Kristallisationslösungsmittel für die Durchführung der Erfindung, weil u. a. seine Löslichkeits-Temperatur-Kurve für Terephthalsäure nach oben und nach rechts ansteigt. Dies bedeutet, dass Terephthalsäure bei höheren Temperaturen in NMP gelöst und bei abgesenkten Temperaturen aus NMP gefällt oder kristallisiert werden kann. Die Löslichkeits-Tempera-

tur-Kurve für Terephthalsäure hat jedoch eine viel kleinere Steigung als die Löslichkeitskurven in NMP von anderen Stoffen, die man von roher Terephthalsäure abtrennen möchte, wie Benzoesäure, 4-Carboxybenzaldehyd (4-CBA) und p-Toluylsäure. Wird daher rohe Terephthalsäure mit den enthaltenen oder beigemischten nicht umgesetzten Ausgangsmaterialien, Lösungsmitteln (wenn vorhanden) und Produkten von Nebenreaktionen, wie oben erwähnt, oder anderen ungewünschten Stoffen bei höherer Temperatur in NMP gelöst, werden im Wesentlichen alle Materialien gelöst oder zumindest stark dispergiert. Nach Beenden der Erwärmung und beim Abkühlen der NMP-Lösung mit den gelösten Stoffen kristallisiert bevorzugt die reine Terephthalsäure aus und die anderen, löslicheren Stoffe, die für die Zwecke der Erfindung als Verunreinigungen betrachtet werden, verbleiben in NMP in Lösung. So wird eine Trennung zwischen aufgereinigter Terephthalsäure und den beigemischten Verunreinigungen erzielt. NMP kann in einer Regenerationssäule von den Verunreinigungen abdestilliert und in das Verfahren zurückgeführt werden. Die Verunreinigungen lassen sich zur Oxidationsstufe zurückführen oder anderweitig entsorgen.

[0020] Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, dass unter einem Aspekt der Erfindung ein Verfahren bereitgestellt wird zur Herstellung von aufgereinigter Terephthalsäure aus roher Terephthalsäure, wobei die rohe Terephthalsäure in einem selektierenden, nicht-wässrigen, nicht-toxischen und nicht-korrosiven Kristallisationslösungsmittel bei einer Temperatur zwischen 140°C und 190°C gelöst wird, wobei man eine Lösung erhält; und reinere Terephthalsäure aus der Lösung bei abgesenkter Temperatur auskristallisiert wird, wobei die Aufreinigung der rohen Terephthalsäure in Abwesenheit eines jeglichen Oxidationsschritts durchgeführt wird und das selektierende, nicht-wässrige, nichttoxische und nicht-korrosive Kristallisationslösungsmittel ausgewählt ist aus N-Alkyl-2-pyrrolidon, N-Mercaptoalkyl-2-pyrrolidon, N-Alkyl-2-thiopyrrolidon und N-Hydroxyalkyl-2-pyrrolidon.

[0021] Bei einer Ausführungsform der Erfindung wird ein Verfahren bereitgestellt zur Reinigung von roher Terephthalsäure, wobei die rohe Terephthalsäure in einer flüssigen Dispersion ist und zudem nicht umgesetzte Ausgangsmaterialien, Lösungsmittel, Produkte von Nebenreaktionen und/oder andere unerwünschte Stoffe enthält, wobei die rohe Terephthalsäure aus der Dispersion abfiltriert wird, sodass sie mittels Filtration von den anderen darin enthaltenen Stoffen abgetrennt wird und ein Filterkuchen aus roher Terephthalsäure hergestellt wird, der in einem gewünschten selektierenden Kristallisationslösungsmittel bei einer erhöhten Temperatur gelöst wird, sodass man eine Lösung erhält. Reinere Terephthalsäure wird aus der Lösung auskristallisiert, indem man deren Temperatur absenkt, und wird nach dem Auskristallisieren vom Lösungsmittel abgetrennt, wobei die reinere Terephthalsäure nicht mehr als 25 ppm 4-Carboxybenzaldehyd enthält.

[0022] Bei einer anderen Ausführungsform der Erfindung wird ein Verfahren bereitgestellt zur Herstellung von aufgereinigter Terephthalsäure aus roher Terephthalsäure, wobei die rohe Terephthalsäure in einem gewünschten selektierenden Kristallisationslösungsmittel bei erhöhter Temperatur gelöst wird und man eine erste Lösung erhält. Die in der ersten Stufe aufgereinigte Terephthalsäure wird aus der ersten Lösung bei verminderter Temperatur auskristallisiert. Die in der ersten Stufe aufgereinigte Terephthalsäure wird von der Lösungsmittellösung mit anderen Verunreinigungen abgetrennt und in dem gewünschten selektierenden Kristallisationslösungsmittel bei einer erhöhten Temperatur wiederaufgelöst, sodass man eine zweite Lösung erhält. Die zweite Lösung wird bei abgesenkter Temperatur kristallisiert, wobei man reinere Terephthalsäure der zweiten Stufe erhält, die aus der zweiten Lösung abgetrennt wird. Die reinere Terephthalsäure der zweiten Stufe enthält nicht mehr als 25 ppm 4-Carboxybenzaldehyd.

[0023] Rohe Terephthalsäure lässt sich synthetisieren mittels Zusammenbringen von para-Xylol mit Sauerstoff in einer Oxidationsreaktion. Die rohe Terephthalsäure wird aus dem Oxidationsmittel entnommen und von den Reaktionsnebenprodukten sowie von nicht umgesetzten Ausgangsmaterialien grob abgetrennt. Die abgetrennte rohe Terephthalsäure wird dann in einem gewünschten selektierenden Kristallisationslösungsmittel bei erhöhter Temperatur gelöst und als reinere Terephthalsäure bei abgesenkter Temperatur daraus kristallisiert. Es lassen sich mehr als ein Auflöseschritt in einem gewünschten selektierenden Kristallisationslösungsmittel bei erhöhter und Kristallisation bei abgesenkter Temperatur durchführen, wobei die kristallisierte reinere Terephthalsäure zudem abgetrennt und gewaschen wird.

[0024] Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, ist eine Aufgabe der Erfindung die Bereitstellung eines besseren Verfahrens und einer besseren Vorrichtung zur Herstellung von aufgereinigter Terephthalsäure, deren Reinheit derart ist, wie man sie für die Verwendung bei der Herstellung von Polyesterharz und anderen Produkten wünscht, bei ökonomisch interessanter Rate und bei Betriebsbedingungen, die weniger drastisch sind und geringere Kapitalinvestitionen und einfachere Verarbeitung erfordern. Die Art und Weise, wie diese und andere Aufgaben der Erfindung gelöst werden, lässt sich aus der folgenden eingehenden Beschreibung der Erfindung und den beigefügten Zeichnungen entnehmen.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0025] Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung lassen sich besser verstehen anhand der folgenden eingehenden Beschreibung in Verbindung mit den beigefügten Zeichnungen. Es

zeigt/zeigen:

[0026] **Fig. 1A** und **1B** vereinfachte Fließdiagramme einer Vorrichtung, mit der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann. **Fig. 1A** zeigt den Teil der Vorrichtung zur Durchführung der Kristallisationsschritte der ersten Stufe. **Fig. 1B** zeigt den Teil der Vorrichtung zur Durchführung der Kristallisationsschritte der zweiten Stufe;

[0027] **Fig. 2** ein Diagramm der Löslichkeit gegen die Temperatur für Terephthalsäure und für Verunreinigungen oder Produkte von Nebenreaktionen, die gewöhnlich in roher Terephthalsäure vorliegen.

EINGEHENDE BESCHREIBUNG VON AUSFÜHRUNGSFORMEN

I. Beschreibung des Verfahrens

[0028] Die Erfindung betrifft die Entwicklung einer neuen PTA-Herstellungstechnik. Verglichen mit der momentan verbreitet eingesetzten PTA-Technik sieht diese eine erheblich kleinere Kapitalinvestition in den Bau neuer PTA-Anlagen sowie kleinere Anlagenbetriebskosten vor. Zudem bietet sie Mittel, damit gegenwärtige DMT-Anlagen auch PTA herstellen können und ihre Wettbewerbsfähigkeit gegenüber neuen PTA-Anlagen stärken können.

Zusammenfassung des Verfahrens

[0029] Der Erfolg dieses Verfahrens beruht auf der Entwicklung eines nicht-wässrigen, hoch selektiven Niederdruck-Niedertemperatur-Kristallisationsverfahrens. Das Verfahren kann rohe Terephthalsäure (TA) mit einer Reinheit von sogar nur etwa 70% (aus dem Oxidationsmittel) und etwa 98+% in der Kristallisationsvorrichtung der ersten Stufe sowie etwa 99,99+% in der Kristallisationsvorrichtung der zweiten Stufe aufreinigen. Dadurch lässt sich die TA-Oxidation mit weit weniger drastischen Bedingungen betreiben als bei weitverbreitet eingesetzten Verfahren des Standes der Technik. Erfindungsgemäß sind weder Essigsäure (als Lösungsmittel/Verdünnungsmittel) noch ein Brom-Katalysator-Starter im Oxidationsmittel notwendig. Das im Kristallisationsverfahren verwendete selektierende Kristallisationslösungsmittel ist nicht-wässrig, wärmebeständig, nicht-toxisch (umweltverträglich), nicht-korrosiv und kommerziell erhältlich.

[0030] Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit den in **Fig. 1A** und **1B** gezeigten Vorrichtungen, wobei NMP als selektierendes Kristallisationslösungsmittel eingesetzt wird, haben die Erfinder TPA-Reinheiten von bis zu 99,9+ Gew.% nach einem ersten Kristallisationsverfahren und bis zu 99,99+ Gew.% nach einem zweiten Kristallisationsverfahren demonstriert. Tabelle 1 zeigt insbesondere die Gewinnung von 99,95 Gew.% reiner TPA nach dem ersten Kristallisationsverfahren und 99,997 Gew.% reiner TPA nach dem zweiten Kristallisationsverfahren aus roher TPA (89,89 Gew.%iger TPA).

TABELLE 1

| | <u>1. Kristallisation</u> | <u>2. Kristallisation</u> | | |
|---|---------------------------|---------------------------|--------------|--------------|
| (a) Gewicht der TPA: | 56,34 g | 31,81 g | | |
| (b) Gewicht des Kristallisationslösungsmittels: | 400,02 g | 248,38 g | | |
| (c) Sättigungstemperatur: | 60°C | | | |
| (d) Kristallisationstemperatur: | 15°C (eine Std.) | | | |
| (1) Zusammensetzung des rohen TPA-Produkts: | | | | |
| Benzoessäure | Toluylsäure | 4-CBA | TPA | Andere |
| 0,39 Gew.% | 4,49 Gew.% | 2,49 Gew.% | 89,89 Gew.% | 2,74 Gew.% |
| (2) erstes Kristallisationsprodukt | | | | |
| 35 ppm | 143 ppm | 359 ppm | 99,95 Gew.% | nicht nachw. |
| (3) zweites Kristallisationsprodukt | | | | |
| < 20 ppm | < 20 ppm | < 10 ppm | 99,997+Gew.% | |

[0031] Tabelle 2 zeigt die Gewinnung von 99,90 Gew.% reiner TPA nach dem ersten Kristallisationsverfahren und 99,9933 Gew.% reiner TPA nach dem zweiten Kristallisationsverfahren aus roher TPA (89,89 Gew.%iger TPA) durch Erhöhen der Sättigungstemperatur und der Kristallisationstemperatur.

TABELLE 2

| | <u>1. Kristallisation</u> | <u>2. Kristallisation</u> | | |
|---|---------------------------|---------------------------|---------------|------------|
| (a) Gewicht der TPA: | 138,08 g | 70,15 g | | |
| (b) Gewicht des Kristallisationslösungsmittels: | 685,30 g | 247,46 g | | |
| (c) Sättigungstemperatur: | 110°C | 105°C | | |
| (d) Kristallisationstemperatur: | 40°C | 40°C | | |
| (1) Zusammensetzung des rohen TPA-Produkts: | | | | |
| Benzoessäure | Toluylsäure | 4-CBA | TPA | Andere |
| 0,39 Gew.% | 4,49 Gew.% | 2,49 Gew.% | 89,89 Gew.% | 2,74 Gew.% |
| (2) erstes Kristallisationsprodukt (Rückgewinnung: 56,5 Gew.%) | | | | |
| Benzoessäure | Toluylsäure | 4-CBA | TPA | Andere |
| 28 ppm | 367 ppm | 390 ppm | 99,90 Gew.% | 229 ppm |
| (3) zweites Kristallisationsprodukt (Rückgewinnung: 47,5 Gew.%) | | | | |
| < 10 ppm | < 19 ppm | 25 ppm | 99,9933 Gew.% | 13 ppm |

[0032] Tabelle 3 veranschaulicht die Gewinnung von 99,9960 Gew.% reiner PTA (einstufiges Kristallisationsverfahren) aus roher TPA (98,99 Gew.%iger TPA). Zudem lagen Benzoessäure, p-Toluylsäure, 4-CBA, MMT und andere Verunreinigungen jeweils zu weniger als 10 ppm vor.

TABELLE 3

| | | | | | |
|---|-------------|----------|----------------|----------|------------|
| (a) Gewicht der TPA: | 152,67 g | | | | |
| (b) Gewicht des Kristallisationslösungsmittels: | 786,19 g | | | | |
| (c) Sättigungstemperatur: | 100°C | | | | |
| (d) Kristallisationstemperatur: | 40°C | | | | |
| (1) Zusammensetzung des rohen TPA-Produkts: | | | | | |
| Benzoessäure | Toluylsäure | 4-CBA | TPA | MMT | Andere |
| < 10 ppm | < 10 ppm | 18 ppm | 98,99 Gew.% | 303 ppm | 0,98 Gew.% |
| (2) Kristallisationsprodukt (Rückgewinnung: 50,2 Gew.%) | | | | | |
| < 10 ppm | < 10 ppm | < 10 ppm | >99,9960 Gew.% | < 10 ppm | < 10 ppm |

[0033] Tabelle 4 veranschaulicht die Gewinnung von 99,63 Gew.% reiner PTA (einstufiges Kristallisationsver-

fahren) aus roher TPA (83,91 Gew.%iger TPA) im großen Maßstab.

TABELLE 4

| | |
|---|--------|
| (a) Gewicht der TPA: | 1760 g |
| (b) Gewicht des Kristallisationslösungsmittels: | 6162 g |
| (c) Sättigungstemperatur: | 160°C |
| (d) Kristallisationstemperatur: | 50°C |

(1) Zusammensetzung des rohen TPA-Beschickungsprodukts:

| Benzoessäure | Toluylsäure | 4-CBA | TPA | Andere |
|--------------|-------------|------------|-------------|------------|
| 1,03 Gew.% | 4,79 Gew.% | 5,03 Gew.% | 83,91 Gew.% | 5,42 Gew.% |

(2) Kristallisationsprodukt (Rückgewinnung: 24,3 Gew.%)

| | | | | |
|--------|---------|------------|-------------|---------|
| 38 ppm | 852 ppm | 0,23 Gew.% | 99,63 Gew.% | 500 ppm |
|--------|---------|------------|-------------|---------|

[0034] Tabelle 5 veranschaulicht die Gewinnung von 99,92 Gew.% reiner PTA (einstufiges Kristallisationsverfahren) aus roher TPA (79,79 Gew.%iger TPA) im großen Maßstab.

TABELLE 5

| | |
|---|--------|
| (a) Gewicht der TPA: | 1700 g |
| (b) Gewicht des Kristallisationslösungsmittels: | 5928 g |
| (c) Sättigungstemperatur: | 160°C |
| (d) Kristallisationstemperatur: | 45°C |

(1) Zusammensetzung des rohen TPA-Beschickungsprodukts:

| Benzoessäure | Toluylsäure | 4-CBA | TPA | Andere |
|--------------|-------------|------------|-------------|------------|
| 1,59 Gew.% | 5,19 Gew.% | 7,61 Gew.% | 79,79 Gew.% | 5,81 Gew.% |

(2) Kristallisationsprodukt (Rückgewinnung: 31,5 Gew.%)

| | | | | |
|--------|---------|---------|-------------|---------|
| 10 ppm | 203 ppm | 446 ppm | 99,92 Gew.% | 184 ppm |
|--------|---------|---------|-------------|---------|

[0035] Tabelle 6 veranschaulicht die Gewinnung von 99,15 Gew.% reiner PTA (einstufiges Kristallisationsverfahren) aus roher TPA (83,90 Gew.%iger TPA) im großen Maßstab bei einer höheren Sättigungstemperatur von 190°C.

TABELLE 6

| | |
|---|--------|
| (a) Gewicht der TPA: | 1965 g |
| (b) Gewicht des Kristallisationslösungsmittels: | 5684 g |
| (c) Sättigungstemperatur: | 190°C |
| (d) Kristallisationstemperatur: | 40°C |

(1) Zusammensetzung des rohen TPA-Beschickungsprodukts:

| Benzoessäure | Toluylsäure | 4-CBA | TPA | Andere |
|--------------|-------------|------------|-------------|------------|
| 1,23 Gew.% | 5,25 Gew.% | 6,34 Gew.% | 83,90 Gew.% | 3,28 Gew.% |

(2) Kristallisationsprodukt (Rückgewinnung: 48,9 Gew.%)

| | | | | |
|------|------------|------------|-------------|-----------|
| ---- | 0,14 Gew.% | 0,61 Gew.% | 99,15 Gew.% | 0,1 Gew.% |
|------|------------|------------|-------------|-----------|

[0036] Tabelle 7 veranschaulicht die Gewinnung von 99,9915 Gew.% reiner TPA aus roher TPA (98,50 Gew.%iger TPA) im großen Maßstab. Die Übersättigung des Kristallisationsgemischs führte zur Herstellung von erheblich größeren TPA-Kristallen als bei den oben zusammengefassten Verfahren. Wie für den Fachmann selbstverständlich ist, sind die Größen von TPA-Kristallen ein wichtiger Umstand im Hinblick auf ihre Abtrennung von Lösungsmitteln und Verunreinigungen.

TABELLE 7

| | |
|---|--------|
| (a) Gewicht der TPA: | 2333 g |
| (b) Gewicht des Kristallisationslösungsmittels: | 5698 g |
| (c) Sättigungstemperatur: | 160°C |
| (d) Kristallisationstemperatur: | 45°C |

(1) Zusammensetzung des rohen TPA-Beschickungsprodukts:

| Benzoessäure | Toluylsäure | 4-CBA | TPA | Andere |
|--------------|-------------|------------|-------------|---------|
| 198 ppm | 0,15 Gew.% | 1,23 Gew.% | 98,50 Gew.% | 989 ppm |

(2) Kristallisationsprodukt (Rückgewinnung: 69,7 Gew.%)

| | | | | |
|----------|--------|--------|---------------|--------|
| < 10 ppm | 26 ppm | 38 ppm | 99,9915 Gew.% | 11 ppm |
|----------|--------|--------|---------------|--------|

[0037] Erfindungsgemäß und wie aus den Verfahrensfließdiagrammen der **Fig. 1A** und **1B** ersichtlich, ist eine bevorzugte Ausführungsform der Verfahrens in fünf Abschnitte unterteilt:

(1) Oxidationsabschnitt:

[0038] In diesem Abschnitt wird p-Xylol nach den folgenden Hauptreaktionen oxidiert: (a)

p-Xylol + Sauerstoff ----- > Terephthalsäure

(b)

p-Xylol + Sauerstoff ----- > p-Toluylsäure

(a)

p-Xylol + Sauerstoff ----- > 4-Carboxybenzaldehyd (4-CBA)

[0039] Die Verweildauer im Oxidationsmittel beträgt etwa 5 Std. Da der Ausstrom aus dem Oxidationsmittel etwa 30% TA enthält, ist Mischen im Oxidationsmittel sehr wichtig, damit die Ausbeute und die Selektivität beibehalten sowie Verschmutzungen und Blockierungen verhindert werden. Das anfängliche Mischen der Beschickungsströme kann in einem statischen Mischer (außerhalb des Oxidationsmittels) erfolgen. Weiteres Mischen kann mit einem Luftverteiler und durch äußeren Umlauf erfolgen. Je nach der Gründlichkeit des p-Xylol-Waschschritts an dem Filter (wie im folgenden erläutert), kann der Terephthalsäure-Anteil (TA) im Feststoff zwischen etwa 55% und etwa 90+% schwanken.

(2) Kristallisationsabschnitt:

(A) Erste Kristallisation

[0040] Nach dem Filtern werden die Feststoffe aus dem Oxidationsmittelausstrom mit der Mutterlauge und der Lösungsmittel-Waschflüssigkeit aus der Kristallisationsvorrichtung der zweiten Stufe und mit zusätzlichem Kristallisationslösungsmittel gemischt. Die gemischte Aufschlämmung wird in einem Schlammbehälter bei einer bestimmten Temperatur gelöst, vorzugsweise bei zwischen etwa 140°C und etwa 190°C. Die gesättigte Lösung wird in einen Vorratsbehälter überführt, wobei p-Xylol mittels Verdampfen entfernt wird. Die gesättigte Lösung wird dann in die Chargenkristallisationsvorrichtung der ersten Stufe eingeleitet, und reinere TA wird gewonnen. Nach dem Kristallisationsschritt wird der Inhalt der Kristallisationsvorrichtung zu einem Produktvorratsbehälter abgelassen und stetig zu einem Filter (oder einer Zentrifuge) gepumpt, wo die Feststoffe aufgefangen werden, die für die weitere Reinigung in der Kristallisationsvorrichtung der zweiten Stufe umkristallisiert werden sollen.

(B) Zweite Kristallisation

[0041] Die im Filter der ersten Kristallisationsvorrichtung hergestellten Feststoffe werden für die Kristallisationsvorrichtung der zweiten Stufe in einem Beschickungs-Auflösebehälter mit dem Kristallisationslösungsmittel unter bestimmten Bedingungen wiederaufgelöst, beispielsweise bei einer Temperatur zwischen etwa 140°C und etwa 190°C. Die gesättigte Lösung wird zur Kristallisationsvorrichtung der zweiten Stufe gepumpt, wo man Kristalle wachsen lässt und gewinnt. Dann wird der Inhalt der Kristallisationsvorrichtung für abschließende Filtrations- und Trocknungsschritte in einen Vorratsbehälter abgelassen. Im Filtrationsschritt wird der Feststoff (Kuchen) zunächst mit Kristallisationslösungsmittel gewaschen, sodass die im Kuchen verbleibende Mutterlauge verdrängt wird. Der Feststoff wird dann mit einem niedrig siedenden Lösungsmittel gewaschen, sodass das Kristallisationslösungsmittel aus dem Kuchen verdrängt wird. Der feuchte Kuchen wird in den Trockner geschickt, sodass die letzte Flüssigkeit aus dem PTA-Produkt entfernt wird.

(3) Mutterlauge-Lösungsmittel-Rückgewinnungsabschnitt:

[0042] Die Mutterlauge aus dem Filter der ersten Kristallisationsvorrichtung wird zu einer Lösungsmittelrückgewinnungssäule überführt, wo das Kristallisationslösungsmittel aus den Säulenkopfprodukt zurückgewonnen wird. Die Verunreinigungen, wie beispielsweise, aber nicht beschränkt auf p-Toluylsäure, Benzoesäure, 4-Carboxybenzaldehyd (4-CBA) und dgl., werden aus dem Säulensumpf zurückgewonnen. Damit der Säulensumpfschlamm zum Oxidationsmittel zurückgeführt werden kann, wird vorzugsweise ein hochsiedendes Lösungsmittel in den Verdampfer gegeben.

II. Eingehende Beschreibung des Verfahrens und Beispiel

[0043] Das Verfahrensfliießdiagramm der **Fig. 1A** und **1B** wird beschrieben anhand der Herstellung und Gewinnung von 65 kg Terephthalsäure (TA) pro Std. aus der Lufoxidation von p-Xylol in Anwesenheit einer Lösung, die Bestandteile der Katalyse in Dimethylterephthalat (DMT) enthält, oder in einem Benzoesäure-Was-

ser-Lösungsmittelsystem. Das Oxidationsmittel hat vorzugsweise eine Temperatur zwischen etwa 150°C bis 250°C. Der Druck reicht von etwa 5 bis etwa 10 kg pro cm². Da der Oxidationsmittelausstrom bis zu 30% TA enthält, ist Mischen im Oxidationsmittel sehr wichtig, damit die Ausbeute und die Selektivität beibehalten sowie Verschmutzungen und Blockierungen verhindert werden. Das anfängliche Mischen der Beschickungsströme kann in einem statischen Mischer (außerhalb des Oxidationsmittels) erfolgen. Weiteres Mischen lässt sich mit einem Luftverteiler und durch äußeren Umlauf erreichen. Bei der bevorzugten Form des Verfahrens werden etwa 0,001–0,05 kg pro Std. Manganacetat und etwa 0,003–0,010 kg pro Std. Kobaltacetat in wässriger Lösung zum Katalysieren der Oxidationsreaktionen in das Oxidationsmittel eingeleitet.

[0044] Der Oxidationsmittelausstrom (483,7 kg/Std.) bei etwa 160°C wird durch Leitung **1** an den Filter F-1 überführt, wo der Feststoff von der Mutterlauge getrennt wird (Filtrat). Im Filter F-1 wird der feste Kuchen mit 250,0 kg/Std. p-Xylol gewaschen, das mit der Heizvorrichtung E-1 von 30 auf 100–150°C erhitzt wird. Die Mutterlauge (281,4 kg/Std.) aus dem Filter F-1 gelangt über die Leitung **3** an den Behälter T-1. Die Kuchenwaschflüssigkeit aus dem Filter F-1 (306,9 kg/Std.) wird separat durch die Leitung **4** von dem Filter zum Behälter T-2 entfernt.

[0045] Der gewaschene Kuchen aus dem Filter F-1 wird durch Leitung **8** in einem Schlammbehälter T-3 abgelassen und mit den folgenden Strömen gemischt:

| | |
|-------------------|---|
| Strom 19 : | 67,9 kg/Std. NMP- (selektierendes Kristallisationslösungsmittel) Waschlauge aus Filter F-3 (mit dem Heizgerät E-5 von 45 auf 100-150°C erhitzt) |
| Strom 9 : | 329,3 kg/Std. Mutterlauge aus Behälter T-17 (mit dem Heizgerät E-2 von 50 auf 100-150°C erhitzt) |
| Strom 37 : | 43,5 kg/Std. NMP aus Behälter T-19 (mit dem Heizgerät E-4 von 45 auf 100-150°C erhitzt) |

[0046] Das obige Gemisch (586,1 kg/Std.) aus dem Behälter T-3 wird dann vom Boden des Behälters durch die Leitung **10** zum Auflösebehälter T-4 geleitet. Der Inhalt von Behälter T-4 wird indirekt mit einer Heißöl-Heizspirale im Behälter von 100–150°C auf 140–190°C erhitzt. Etwa 75% des p-Xylols (32,8 kg/Std.) und 100% des Sprühstickstoffs (10 kg/Std.) in dem Gemisch werden aus dem Auflösebehälter verdampft und über die Leitung **11** entfernt. Über Leitung **47** wird in den Behälter T-4 Sprühstickstoff geleitet, der zur Entfernung von p-Xylol beiträgt. Die Dampfströme **11** und **14** werden zum Strom **5** (51,6 kg/Std.) vereinigt, mit dem Kühler E-3 kondensiert und in den PX-Vorratsbehälter T-5 geführt. Der Bodenausstrom des Auflösebehälters T-4 wird chargenweise an die Rohkristallisationsvorrichtung S-1 geleitet.

[0047] Der Chargeninhalte der Rohkristallisationsvorrichtung S-1 wird durch eine äußere Kühlvorrichtung E-6 von 140-190°C auf 10–20°C abgekühlt, wodurch die gewünschte Übersättigung erreicht wird und TA-Kristalle wachsen. Animpfen mit Kristallen kann zu einer besseren Kristallgrößenverteilung und Feststoffrückgewinnung beitragen. Nach Beendigung des Chargenkristallisationszyklus wird der Schlamm in den Behälter T-6 abgelassen und stetig mit einer Rate von 544,6 kg/Std. durch die Leitung **15** an den Filter F-2 überführt.

[0048] Am Filter F-2 wird der Kuchen mit 42,7 kg/Std. NMP (aus Leitung **38**) gewaschen. Mutterlauge und NMP werden zum Strom **16** (432,6 kg/Std.) vereinigt und in die NMP-Regenerationssäule D-1 eingespeist. Der gewaschene Kuchen (154,7 kg/Std.) wird in den Auflösebehälter T-8 abgelassen und dort mit 241,3 kg/Std. NMP gemischt. Es bildet sich die übersättigte Beschickung für die Reinkristallisationsvorrichtung S-2. NMP wird mit dem Heizgerät E-7 von 45°C auf 140–190°C erhitzt und durch Leitung **18** in den Behälter T-8 eingeleitet.

[0049] Der Inhalt des Behälters T-8 wird chargenweise an die Reinkristallisationsvorrichtung S-2 geleitet, wo die Temperatur von 140–190°C auf 30–60°C abgesenkt und das TA-Kristallwachstum eingeleitet wird. Die Kühlung erfolgt, indem man den Inhalt der Kristallisationsvorrichtung durch eine äußere Kühlvorrichtung E-8 umlaufen lässt. Auch hier kann Animpfen mit Kristallen die Kristallgrößenverteilung und Feststoffrückgewinnung verbessern. Nach Beendigung des Chargenzyklus wird der Schlamm von der Kristallisationsvorrichtung S-2 in den Behälter T-10 (Beschickungsbehälter für Filter F-3) abgelassen.

[0050] Der Schlamm wird dem Filter F-3 stetig mit einer Rate von 395,9 kg/Std. durch Leitung **22** zugeführt. Die Mutterlauge aus dem Filter (301,8 kg/Std.) wird über die Leitung **23** an den Behälter T-17 geleitet. Der Kuchen wird zu Beginn mit NMP bei 45°C gewaschen, sodass die verbleibende Mutterlauge aus dem Kuchen verdrängt wird, und dann mit dem niedrig siedenden verdrängenden Lösungsmittel, wie Methanol, zur Verdrängung von NMP aus dem Kuchen. Es werden aus T-19 die NMP-Waschlösung über die Leitung **24** und aus T-18 durch die Leitung **25** das Verdrängungslösungsmittel an F-3 geleitet (jeweils mit einer Rate von 64 kg/Std.). Die NMP-Waschlösung (67,9 kg/Std.) wird an den Behälter T-3 (F-1-Schlammbehälter) über die Leitung **19** geleitet. Das Verdrängungslösungsmittel (64,1 kg/Std.) gelangt in den Behälter T-13 durch die Leitung **26**.

[0051] Der gewaschene Kuchen von dem Filter F-3 (90,2 kg/Std.) wird durch die Leitung **27** zur Produkttrocknungsvorrichtung DR-1 abgelassen. Dort wird das verdrängende Lösungsmittel aus dem Kuchen durch Erhit-

zen und Spülen mit einem erhitzten Stickstoffgegenstrom entfernt. Das getrocknete PTA-Produkt (65,2 kg/Std.) wird aus dem Trockner über die Leitung **28** entfernt und im Produktbehälter gelagert.

[0052] Das mit Stickstoff (76,4 kg/Std.) gesättigte verdrängende Lösungsmittel aus der Produkttrocknungsvorrichtung DR-1 wird aus dem Trockner über die Leitung 29 zum Kühler T-15 geblasen. Dort wird das Gasgemisch auf 25–45°C abgekühlt, indem man es durch die Kühlvorrichtung E-12 umlaufen lässt. Das kondensierte verdrängende Lösungsmittel (21,2 kg/Std.) wird zu einem Verdrängungslösungsmittel-Vorratsbehälter T-18 geleitet. Das nicht-kondensierende Gas (55,2 kg/Std.) tritt über die Leitung **30** aus T-15 in einen Abzugskessel T-16 aus. Etwa 2,4 kg/Std. NMP wird über Leitung **39** in den Abzugskessel T-16 eingeleitet, sodass das verdrängende Lösungsmittel im Strom **30** (3,8 kg/Std.) eingefangen wird. Das eingefangene verdrängende Lösungsmittel mit NMP (6,1 kg/Std.) wird über die Leitung **33** in den Behälter T-13 überführt. Der aus T-16 entfernte Stickstoff (51,4 kg/Std.) wird mithilfe eines Gebläses durch die Leitung **32** und durch eine Heizvorrichtung E-11 (wodurch der Strom von 25°C auf 80–120°C erhitzt wird) zurück zum Trockner geschickt.

[0053] Der Bodenstrom aus dem Behälter T-13 (70,2 kg/Std., ein Gemisch von NMP und dem verdrängenden Lösungsmittel) wird durch die Leitung **34** und das Heizgerät E-9 (wobei der Strom von 25°C auf 80–120°C erhitzt wird) zum Verdrängungslösungsmittelverdampfer T-14 geleitet. Der Verdrängungslösungsmitteldampf aus dem Überkopfprodukt von T-14 (42,7 kg/Std.) wird mit dem Kühler E-10 kondensiert und über die Leitung **35** zum Verdrängungslösungsmittelbehälter T-18 geschickt. Der Bodenstrom von T-14 (27,5 kg/Std.) wird in zwei Ströme aufgeteilt: Strom **39** (2,4 kg/Std.) zum Abzugskessel T-16 und Strom **40** (25,1 kg/Std.) zum Mutterlaugebehälter T-17 von Filter F-3.

[0054] Mutterlauge und NMP-Waschlösung von dem Filter F-2 werden durch Leitung **16** in den Behälter T-7 überführt und dann in die NMP-Regenerationssäule D-1 eingeleitet. Der Strom (432,6 kg/Std.) wird vor dem Eintritt in die Säule D-1 mit dem Heizgerät E-13 von 15–25°C auf 130–170°C erhitzt. Der Überkopfdampf (433,3 kg/Std.) wird durch den Kühler E-15 kondensiert und über die Leitung **41** an den Kondensatkessel T-20 geschickt. Ein Teil des Kondensats (39,4 kg/Std.) mit 160–220°C wird über die Leitung **42** als Rückfluss zur Säule zurückgeführt. Das übrige Überkopfprodukt der Säule D-1 (393,9 kg/Std.) wird über Leitung **43** dem NMP-Überprüfungsbehälter T-21 zugeleitet. Von diesem wird regeneriertes NMP zum NMP-Vorratsbehälter T-19 gepumpt.

[0055] Damit der Schlamm im Nachverdampfer der Säule D-1 zum Oxidationsmittel zurückgeführt werden kann, werden 20 bis 60 kg/Std. hochsiedendes Verdünnungsmittel, wie Benzoesäure oder DMT, über die Leitung **45** in den Nachverdampfer eingeleitet. Der Schlamm mit dem hochsiedenden Verdünnungsmittel (78,8 kg/Std.) wird aus dem Sumpf der Säule D-1 entnommen und über die Leitung **49** zum Oxidationsmittel zurückgeleitet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von aufgereinigter Terephthalsäure aus roher Terephthalsäure, umfassend das Lösen von roher Terephthalsäure bei einer Temperatur zwischen 140°C und 190°C in einem nicht-wässrigen, nicht-toxischen, nicht-korrosiven selektierenden Kristallisationslösungsmittel, wobei man eine Lösung erhält, und

das Kristallisieren von reinerer Terephthalsäure bei abgesenkter Temperatur aus der Lösung, wobei die Aufreinigung der rohen Terephthalsäure in Abwesenheit eines jeglichen Sauerstoffschritts erfolgt und das nicht-wässrige, nicht-toxische, nicht-korrosive Kristallisationslösungsmittel ausgewählt ist aus N-Alkyl-2-pyrrolidon, N-Alkyl-2-thiopyrrolidon und N-Hydroxyalkyl-2-pyrrolidon.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das nicht-wässrige, nicht-toxische, nicht-korrosive selektierende Kristallisationslösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe N-Ethylpyrrolidon, N-Mercaptoethyl-2-pyrrolidon, N-Methyl-2-thiopyrrolidon und N-Hydroxy-ethyl-2-pyrrolidon.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das nicht-wässrige, nicht-toxische, nicht-korrosive selektierende Kristallisationslösungsmittel N-Methylpyrrolidon ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, wobei die rohe Terephthalsäure in einer flüssigen Dispersion ist und Verunreinigungen enthält, ausgewählt aus nicht umgesetzten Ausgangsmaterialien, Lösungsmitteln, Produkten von Seitenreaktionen und/oder anderen unerwünschten Stoffen, und das zudem umfasst das Filtern der Dispersion, so dass man einen Filterkuchen von roher Terephthalsäure erhält; das Auflösen der rohen Terephthalsäure durch Lösen des Filterkuchens in einem selektierenden Kristallisationslösungsmittel;

das Kristallisieren von reinerer Terephthalsäure aus der Lösung durch Vermindern von deren Temperatur; und

das Abtrennen der kristallisierten reineren Terephthalsäure von der Lösung;

wobei die reinere Terephthalsäure hergestellt wird in Abwesenheit eines jeglichen Oxidationsschritts und nicht mehr als 25 ppm 4-Carboxybenzaldehyd enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, zudem umfassend das Abtrennen der reineren Terephthalsäure, die aus der Lösung kristallisiert wurde, und das Gewinnen einer einstufig aufgereinigten Terephthalsäure; das Wiederauflösen der einstufig aufgereinigten, abgetrennten Terephthalsäure bei höherer Temperatur in einem nicht-wässrigen, nicht-toxischen, nicht-korrosiven selektierenden Kristallisationslösungsmittel, wobei man eine zweite Lösung erhält; das Auskristallisieren der zweistufig aufgereinigte Terephthalsäure bei abgesenkter Temperatur aus der zweiten Lösung, und das Abtrennen der kristallisierten zweistufig aufgereinigten Terephthalsäure aus der zweiten Lösung; wobei die zweistufig aufgereinigte Terephthalsäure in Abwesenheit eines jeglichen Oxidationsschritts hergestellt wird und weniger als 25 ppm 4-Carboxybenzaldehyd enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, wobei die Lösungskristallisation der aufgereinigten Terephthalsäure in dem nicht-wässrigen, nicht-toxischen, nicht-korrosiven selektierenden Kristallisationslösungsmittel wiederholt wird, indem die kristallisierte aufgereinigte Terephthalsäure in einem nicht-wässrigen, nicht-toxischen, nichtkorrosiven selektierenden Kristallisationslösungsmittel wieder gelöst wird, wobei man eine erneute Lösung bei höherer Temperatur erhält; und Kristallisieren der aufgereinigten Terephthalsäure aus der erneut aufgelösten Lösung in dem nicht-wässrigen, nicht-toxischen, nicht-korrosiven selektierenden Kristallisationslösungsmittel durch eine Absenkung von deren Temperatur.

7. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, zudem umfassend den Schritt des Verdrängens des nicht-wässrigen, nichttoxischen, nicht-korrosiven selektierenden Kristallisationslösungsmittels im Anschluss an den Kristallisationschritt mit einem verdrängenden Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe Methanol, Methylethylketon und Aceton.

8. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, zudem umfassend den Schritt des Abtrennens der gereinigten Terephthalsäure aus der Lösung, wobei der Abtrennungsschritt durch Filtrieren oder Zentrifugieren der aufgereinigten Terephthalsäure aus der Lösung erfolgt und durch ihr Waschen mit einem nicht-wässrigen, nicht-toxischen, nicht-korrosiven selektierenden Kristallisationslösungsmittel und mit einem Verdrängungsmittel, und danach durch ihre Trocknung.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen



