



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 058 163 A1** 2008.06.19

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 058 163.6**

(22) Anmeldetag: **09.12.2006**

(43) Offenlegungstag: **19.06.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C07C 51/42 (2006.01)**

C07C 51/265 (2006.01)

C07C 63/26 (2006.01)

(71) Anmelder:

Lurgi AG, 60439 Frankfurt, DE

(74) Vertreter:

**Keil & Schaaflhausen Patentanwälte, 60322
Frankfurt**

(72) Erfinder:

**Burghardt, Dirk, 61440 Oberursel, DE;
Castillo-Welter, Frank, 61381 Friedrichsdorf, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 697 04 848 T2

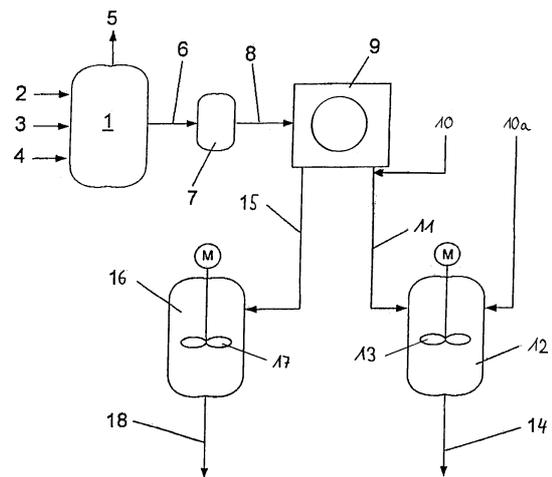
WO 00/71 226 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verfahren und Anlage zur Herstellung von Roh-Terephthalsäure**

(57) Zusammenfassung: Bei der Herstellung von Roh-Terephthalsäure wird einem Reaktor (1) para-Xylol, Sauerstoff und mit einem Katalysator beladene Essigsäure zugeführt, wobei das para-Xylol in dem Reaktor (1) unter Druck und erhöhter Temperatur zu Roh-Terephthalsäure reagiert, die aus dem Reaktor (1) abgezogen und in einen Drehdruckfilter (9) eingeleitet wird, in welchem sie unter Druck von dem Lösungsmittel getrennt und von Verunreinigungen und Katalysatormaterial gereinigt wird.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anlage zur Herstellung von Roh-Terephthalsäure.

[0002] Terephthalsäure wird durch Oxidation von para-Xylol in einem Co/Mn-katalysatorhaltigen Lösungsmittel, welches Essigsäure umfasst, hergestellt. Nach der Oxidation wird die Terephthalsäure als roher Feststoff von dem nebenprodukt- und katalysatorhaltigen flüssigen Reaktionsmedium abgetrennt und in einer frische Essigsäure umfassenden Flüssigkeit gelöst.

[0003] Die im frischen Lösungsmittel suspendierte Roh-Terephthalsäure, die üblicherweise bis 6000 ppm Nebenprodukte, insbesondere 4-Carboxybenzaldehyd (4CBA) und Para-Toluolsäure enthält, wird dann einem Nachoxidations- und Kristallisationsprozess zugeführt. Anschließend wird das kristalline Produkt aus dem Lösungsmittel gefiltert und getrocknet. Die fertige, reine Terephthalsäure (PTA) wird hauptsächlich zur Herstellung von Polyethylenterephthalat (PET) verwendet, aus dem synthetische Fasern, Verpackungsmaterial und Filme hergestellt werden.

[0004] Wie in der DE 10 2004 002 962 A1 beschrieben ist, erfolgt die Trennung der als roher Feststoff vorliegenden Terephthalsäure von dem flüssigen Reaktionsmedium üblicherweise in einer Zentrifuge. Dabei wird die als Feststoff entstehende Terephthalsäure von der Essigsäurelösung getrennt, um zum einen den darin gelösten Katalysator zurück zu gewinnen und zum anderen Verunreinigungen auszuschleusen, die im Endprodukt unerwünscht sind. Üblicherweise wird eine Waschzentrifuge mit vertikaler Welle und mit vorgeschalteten rotierenden Filtern verwendet, die das Reaktorprodukt etwas andicken und ein Verstopfen der Rotordüsen der Zentrifuge durch eine mögliche Klumpenbildung vermeiden sollen. In der Waschzentrifuge findet der Flüssigkeitsaustausch von beladener Essigsäurelösung durch saubere Essigsäure statt. Die vom Katalysator und Verunreinigungen befreite Roh-Terephthalsäure verlässt die Zentrifuge und gelangt in den Niederschlagsbehälter. Die mit Katalysator und Verunreinigungen beladene Essigsäurelösung gelangt als Mutterlauge in den Überlaufbehälter zur Rückgewinnung des Katalysators und zum Ausschleusen der als suspendierte Feststoffe vorliegenden Verunreinigungen, die in einem Filtrationsschritt abgetrennt werden. Anschließend werden die löslichen Nebenprodukte extraktiv und destillativ abgetrennt und ausgeschleust, während die zurückgewonnene Essigsäurelösung und der Katalysator wieder in den Oxidationsprozess zurückgeführt werden. Der Feststoffanteil des Feedstromes und des Stromes an gereinigter Terephthalsäure aus dem Niederschlagsbehälter ist ungefähr gleich groß. Als Abreicherung wird das Verhältnis der

Menge an Katalysator und Verunreinigungen im Überlauf der Zentrifuge und Katalysator und Verunreinigungen im Einsatz zur Zentrifuge definiert. Diese Art der Waschzentrifugen mit vertikaler Welle sind durch ihre Konstruktion und ihre Verfügbarkeit in der Kapazität nach oben begrenzt. Dies macht eine Anlagenvergrößerung teuer und unwirtschaftlich. Außerdem erschwert eine solche Konfiguration den Betrieb einer Anlage erhöhter Kapazität.

[0005] In der DE 10 2004 002 962 A1 wird daher vorgeschlagen, dem Reaktor zur Herstellung der Roh-Terephthalsäure eine horizontale oder vertikale Dekanter-Zentrifuge zum Lösungsmittelaustausch der Roh-Terephthalsäure nachgeschaltet. Eine Dekanter-Zentrifuge arbeitet im Gegensatz zu Waschzentrifugen mit einem Vollmantel, der um eine horizontale oder vertikale Achse rotiert und einen spiralförmigen Schneckenförderer enthält, um ein zugeführtes Feststoff-Flüssigkeitsgemisch in die festen und flüssigen Bestandteile zu trennen. Alternativ kann auch ein Siebvollmantel vorgesehen sein, wobei die Feststoffe dann vor ihrem Austritt von dem Förderer über einen zusätzlich perforierten Siebschnitt des Vollmantels gedrückt werden.

[0006] Während in der Waschzentrifuge die Abtrennung der mit Katalysator versetzten und mit Verunreinigungen kontaminierten Roh-Terephthalsäure durch Flüssigkeitsaustausch der beladenen Essigsäurelösung durch saubere Essigsäure erfolgt, wird in der Dekanter-Zentrifuge die beladene Essigsäure abgetrennt und die Roh-Terephthalsäure anschließend wieder mit frischem Lösungsmittel versetzt. Dadurch kann die Dekanter-Zentrifuge in der Größe kompakter ausgelegt werden als die Waschzentrifugen, was eine höhere Kapazität und einen wirtschaftlicheren Betrieb erlaubt.

[0007] Der wesentliche Nachteil der Zentrifugen besteht darin, dass die auf Zentrifugalkräften beruhende Trennwirkung hohe Drehzahlen des Zentrifugenrotors bedingt. Die Terephthalsäurekristalle selbst neigen im Verlauf des Betriebes dazu, sich zunehmend am Zentrifugenrotor abzusetzen und somit unerwünschte Unwuchten zu erzeugen. Zum Schutz der Lager und der mechanischen Dichtungen werden die Rotorschwingungen elektronisch überwacht. Beim Erreichen kritischer Amplituden wird ein Alarm oder gar eine Notabschaltung der Zentrifugen ausgelöst. Um der fortwährenden Vibrationsverstärkung entgegen zu wirken, werden die Zentrifugen periodisch mit heißer Essigsäurelösung gespült. Nach einigen Tagen normalen Betriebes muss dann aber die Zentrifuge vom Prozess entkoppelt werden, um eine Laugenwäsche durchzuführen, die mehrere Stunden dauert. Um den Betrieb der Anlage bei normaler Kapazität aufrecht erhalten zu können, bedingen diese periodischen Reinigungsvorgänge die Notwendigkeit einer in Bereitschaft stehenden Reservemaschine.

Es hat sich zudem gezeigt, dass trotz sorgfältigen Betriebes der Maschinen zur Vermeidung von Vibrationen ein hoher Verschleiß an den mechanischen Dichtungen entsteht. Die Wartung dieser Dichtungen erzeugt einen zusätzlichen Betriebs- und Kostenaufwand. Zudem weisen die Zentrifugen einen hohen Stromverbrauch auf, der sich nachteilig auf die Betriebskosten auswirkt.

[0008] Abgesehen von der oben beschriebenen Verwendung von Zentrifugen ist es bspw. aus der EP 0 406 524 B1 auch bekannt, den aus dem Reaktor zur Herstellung der Roh-Terephthalsäure austretenden Kristallisationsbrei mit Hilfe eines Vakuum-Drehfilters zu entwässern. Die hierfür erforderlichen Vakuumanlagen sind jedoch aufwendig und teuer. Außerdem wird der Filterkuchen in einer dafür vorgesehenen Waschzone des Filters gewaschen, dann durch die vorliegende Druckdifferenz von der Flüssigkeit getrennt und mit Hilfe eines "Kick-Gases" abgestoßen.

[0009] Aus dem U.S.-Patent 6,655,531 ist grundsätzlich ein mit Druck betriebener Drehfilter bekannt, mit dem ein Kristallisationsbrei in feste und flüssige Phasen getrennt werden kann. Derartige Drehdruckfilter werden bei der Herstellung von Roh-Terephthalsäure bisher nicht eingesetzt.

[0010] Aufgabe der Erfindung ist es daher, eine kostengünstigere Herstellung von Roh-Terephthalsäure zu ermöglichen und den Wartungsaufwand zu verringern.

[0011] Diese Aufgabe wird mit der Erfindung im Wesentlichen dadurch gelöst, dass die aus dem Reaktor abgezogene Roh-Terephthalsäure in einen Drehdruckfilter eingeleitet wird, in welchem sie unter Druck von dem Lösungsmittel getrennt wird, in dem Verunreinigungen und Katalysatormaterial gelöst und suspendiert vorliegen.

[0012] Gegenüber den Zentrifugen nach dem Stand der Technik haben die Drehdruckfilter den Vorteil, dass sie weniger anfällig gegen Anhaften von Terephthalsäure-Kristallen sind und wegen ihrer deutlich geringeren Rotationsgeschwindigkeit auch unempfindlicher gegen Vibrationen sind. Zudem arbeiten sie mit einem niedrigeren Stromverbrauch. Dank ihres unempfindlicheren Betriebes erfordern die Drehdruckfilter weniger Wäschen und weniger Wartungsaufwand für die mechanischen Dichtungen. Damit kann auf eine in Bereitschaft stehende Reservemaschine verzichtet werden, was neben den niedrigeren Betriebskosten auch die Investitionskosten und den Platzbedarf senkt.

[0013] Gegenüber den bekannten Vakuumfiltern bietet der Drehdruckfilter den Vorteil, dass er bei Überdruck betrieben wird und somit auf eine teure

und sensible Vakuumanlage verzichtet werden kann. Auch das Waschen des Filterkuchens in einer hierfür vorgesehenen Waschzone des Filters kann entfallen, da nach durchgeführten Laborversuchen die erzielte Trennfunktion die erforderlichen Spezifikationen sogar übererfüllte.

[0014] In Weiterbildung der Erfindung erfolgt der Lösungsmittelaustausch in dem Drehdruckfilter bei einem Druck von 2 bis 20 bar absolut, vorzugsweise 4 bis 10 bar absolut und insbesondere bei etwa 6 bar absolut. Dieser Druckbereich entspricht im Wesentlichen dem Arbeitsbereich des Reaktors zur Herstellung der Roh-Terephthalsäure, so dass eine gesonderte Druckerhöhungs- oder Entspannungseinrichtung nicht erforderlich ist.

[0015] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird am Austritt des Drehdruckfilters saubere Essigsäure zugeführt, so dass die von Lösungsmittel getrennte Roh-Terephthalsäure mit der frischen Essigsäure angemischt wird. Hierdurch wird die verfahrenstechnische Aufgabe des Filters, das verunreinigte und mit Katalysator beladene Lösungsmittel durch frisches Lösungsmittel zu ersetzen, erfüllt. Die in der frischen Essigsäure gelöste Roh-Terephthalsäure wird dann aus dem Drehdruckfilter in einen Niederschlagsbehälter eingeleitet.

[0016] Bei einer alternativen Ausführungsform wird die Roh-Terephthalsäure aus dem Drehdruckfilter direkt in den Niederschlagsbehälter eingeleitet und die frische Essigsäure dann über eine separate Leitung dem Niederschlagsbehälter zugeführt.

[0017] Durch die zugeführte frische Essigsäure wird erfindungsgemäß die Feststoffkonzentration der Roh-Terephthalsäure auf 20 bis 40%, vorzugsweise etwa 30% eingestellt und entspricht dann wieder dem ursprünglichen Wert nach Verlassen des Reaktors. Das verunreinigte und beladene Lösungsmittel wurde durch frisches Lösungsmittel ersetzt.

[0018] Das im Drehdruckfilter abgetrennte, mit Verunreinigungen und Katalysatormaterial beladene Lösungsmittel wird in Weiterbildung der Erfindung einem nachgeordneten Überlaufbehälter zugeführt, von wo sie zur Rückgewinnung des Katalysatormaterials und des Lösungsmittels einer Filtratbehandlungseinheit zugeführt werden können.

[0019] Weiterbildungen, Vorteile und Anwendungsmöglichkeiten der Erfindung ergeben sich auch aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen und der Zeichnung. Dabei bilden alle beschriebenen und/oder bildlich dargestellten Merkmale für sich oder in beliebiger Kombination den Gegenstand der Erfindung, unabhängig von ihrer Zusammenfassung in den Ansprüchen oder deren Rückbeziehung.

[0020] Die einzige Abbildung zeigt schematisch eine Anlage gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0021] Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einer erfindungsgemäßen Anlage, wie sie in [Fig. 1](#) gezeigt ist, wird einem Reaktor **1** über Leitung **2** para-Xylol, über Leitung **3** Sauerstoff und über Leitung **4** eine mit Co/Mn-Katalysator beladene Essigsäurelösung zugegeben. Der Reaktor **1** arbeitet bei einem Druck von ungefähr 6 bar absolut und einer Temperatur von ungefähr 160°C. Aus dem Reaktor **1** werden nach der exothermen Umwandlung des para-Xylois zur Roh-Terephthalsäure Wasser- und Essigsäuredämpfe über Leitung **5** abgezogen. Über Leitung **6** wird Roh-Terephthalsäure als roher Feststoff, der zusammen mit Katalysatormaterial und Verunreinigungen in Essigsäurelösung suspendiert und/oder gelöst ist, zuerst in einen Vorlagenbehälter **7** geleitet, der Schwankungen ausgleicht. Die Roh-Terephthalsäure weist hierbei bis zu 6000 ppm Nebenprodukte, insbesondere 4 Carboxybenzaldehyd (4 CBA) und Para-Toluolsäure auf. Die Roh-Terephthalsäure wird dann mit dem Katalysatormaterial und den Verunreinigungen als roher Feststoff über eine Leitung **8** in einen Drehdruckfilter **9** eingeleitet.

[0022] Der Druck in dem Drehdruckfilter **9** beträgt bei einer Temperatur von etwa 160°C wie in dem Reaktor **1** etwa 6 bar absolut. Als Drehdruckfilter kann bspw. eine Filtereinrichtung eingesetzt werden, wie sie in dem U.S.-Patent 6,655,531 beschrieben ist. Der erfindungsgemäße Drehdruckfilter ist ein kontinuierlich arbeitender Filter in druckdichter Ausführung, der nach dem Prinzip der Kuchenfiltration arbeitet. Die zu filternde Suspension wird unter konstantem Vordruck stetig der Trennzone des Druckfilters zugeführt, wobei sich in den Filterzellen der rotierenden Trommel ein Filterkuchen aufbaut, der anschließend in die nachfolgenden Kammern zur Nachbehandlung gelangt. Nachbehandlungsschritte können z.B. Kuchenwäschen im Gegen- oder Gleichstrom sein, Fest/Flüssig-Extraktionen, Dämpfen, Ausblasen, Zwischensaugen, thermische Nach Trocknung oder ähnliches sein. Die Abnahme des Filterkuchens erfolgt in einer im Druck reduzierten Zone des Filters entweder durch einen mechanischen Schaber, über einen Rückblasstoß und/oder durch Ausspülen.

[0023] In dem Drehdruckfilter **9** wird die Roh-Terephthalsäure makroskopisch entfeuchtet. Unmittelbar am Austritt des Drehdruckfilters **9** wird über eine Leitung **10** saubere Essigsäure zugeführt und die entwässerte Roh-Terephthalsäure mit der frischen Essigsäure angemischt. Die frische Essigsäure bewirkt eine erneute Suspension des Filterkuchens auf die ursprüngliche Feststoffkonzentration von etwa 30% und ein Ausspülen des Filterkuchens am Austritt des Filters. Das beim Stand der Technik erforderliche mechanische Abschaben oder Abstoßen mit Hilfe eines Rückblasstoßes kann entfallen. Auch ist keine Wä-

sche des Filterkuchens im Drehdruckfilter **9** erforderlich.

[0024] Die in der frischen Essigsäure suspendierte Roh-Terephthalsäure wird über Leitung **11** einem Niederschlagsbehälter **12** zugeführt, in dem sie über ein Rührwerk **13** gerührt wird.

[0025] Bei einer alternativen Ausführungsform wird statt der Zuführung der frischen Essigsäure am Austritt des Drehdruckfilters **9** die frische Essigsäure über eine Leitung **10a** direkt in den Niederschlagsbehälter **12** geleitet. Aus dem Niederschlagsbehälter **12** wird die gereinigte Roh-Terephthalsäure über eine Leitung **14** abgezogen und einem nicht dargestellten Nachoxidationsreaktor zugeführt.

[0026] Die bei der Trennung der Medien in dem Drehdruckfilter **9** anfallende, mit Katalysatormaterial und Verunreinigungen beladene Essigsäurelösung wird über eine Leitung **15** in einen Überlaufbehälter **16** geleitet, in dem sie mittels eines Rührwerks **17** gerührt wird, und von dort zur Rückgewinnung des Katalysatormaterials und der Essigsäure über eine Leitung **18** zu einer nicht dargestellten Filtratbehandlungseinheit geleitet.

Bezugszeichenliste

1	Reaktor
2	Leitung
3	Leitung
4	Leitung
5	Leitung
6	Leitung
7	Vorlagenbehälter
8	Leitung
9	Drehdruckfilter
10, 10a	Leitung
11	Leitung
12	Niederschlagsbehälter
13	Rührwerk
14	Leitung
15	Leitung
16	Überlaufbehälter
17	Rührwerk
18	Leitung

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Roh-Terephthalsäure, bei dem einem Reaktor (**1**) para-Xylol, Sauerstoff und mit einem Katalysator beladene Essigsäure zugeführt werden, wobei das para-Xylol in dem Reaktor (**1**) unter Druck und erhöhter Temperatur zu Roh-Terephthalsäure reagiert, die aus dem Reaktor (**1**) abgezogen wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass die aus dem Reaktor (**1**) abgezogene Roh-Terephthalsäure in einen Drehdruckfilter (**9**) eingeleitet wird, in welchem sie unter Druck von dem Lösungsmittel

getrennt und von Verunreinigungen und Katalysator-material gereinigt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Entwässerung und Reinigung in dem Drehdruckfilter (9) bei einem Druck von 2 bis 20 bar absolut, vorzugsweise 4 bis 10 bar absolut und insbesondere etwa 6 bar absolut erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass am Austritt des Drehdruckfilters (9) frische Essigsäure zugeführt wird und dass die in Essigsäure suspendierte Roh-Terephthalsäure aus dem Drehdruckfilter (9) in einen Niederschlagsbehälter (12) eingeleitet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Roh-Terephthalsäure aus dem Drehdruckfilter (9) in einen Niederschlagsbehälter (12) eingeleitet wird, dem frische Essigsäure zugeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass durch die zugeführte frische Essigsäure die Feststoffkonzentration der Roh-Terephthalsäure auf 20 bis 40%, vorzugsweise etwa 30% eingestellt wird.

6. Anlage zur Herstellung von Roh-Terephthalsäure, insbesondere zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche, mit einem Reaktor (1), in welchem para-Xylol in Gegenwart von mit einem Katalysator beladener Essigsäure zu Roh-Terephthalsäure reagiert, und einer dem Reaktor (1) nachgeschalteten Vorrichtung zur makroskopischen Entfeuchtung und Reinigung der Roh-Terephthalsäure, dadurch gekennzeichnet, dass die dem Reaktor (1) nachgeschaltete Vorrichtung ein unter Druck arbeitender, rotierender Filter (9) ist, in dem die Roh-Terephthalsäure aufkonzentriert und von Verunreinigungen und Katalysator-material getrennt wird.

7. Anlage nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Drehdruckfilter (9) bei einem Druck von 2 bis 20 bar absolut, vorzugsweise 4 bis 10 bar absolut und insbesondere etwa 6 bar absolut arbeitet.

8. Anlage nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass am Austritt des Drehdruckfilters (9) eine Zufuhrleitung (10) für frische Essigsäure vorgesehen ist.

9. Anlage nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass dem Drehdruckfilter (9) ein Niederschlagsbehälter (12) zur Aufnahme der in Essigsäure suspendierten Roh-Terephthalsäure nachgeschaltet ist.

10. Anlage nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass dem Drehdruckfilter (9) ein Überlaufbehälter (16) zur Aufnahme der mit Katalysator-material und Verunreinigungen beladenen Essigsäure nachgeschaltet ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

