



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0090897
(43) 공개일자 2013년08월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 51/44 (2006.01) C07C 51/50 (2006.01)
C07C 63/24 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7006909
(22) 출원일자(국제) 2011년08월12일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2013년03월19일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/047500
(87) 국제공개번호 WO 2012/024167
국제공개일자 2012년02월23일
(30) 우선권주장
12/860, 135 2010년08월20일 미국(US)

(71) 출원인
그루포 페트로테멕스 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
파커 케니 랜돌프
미국 테네시주 37616 아프톤 타인 그레이 로드
599
(74) 대리인
제일특허법인

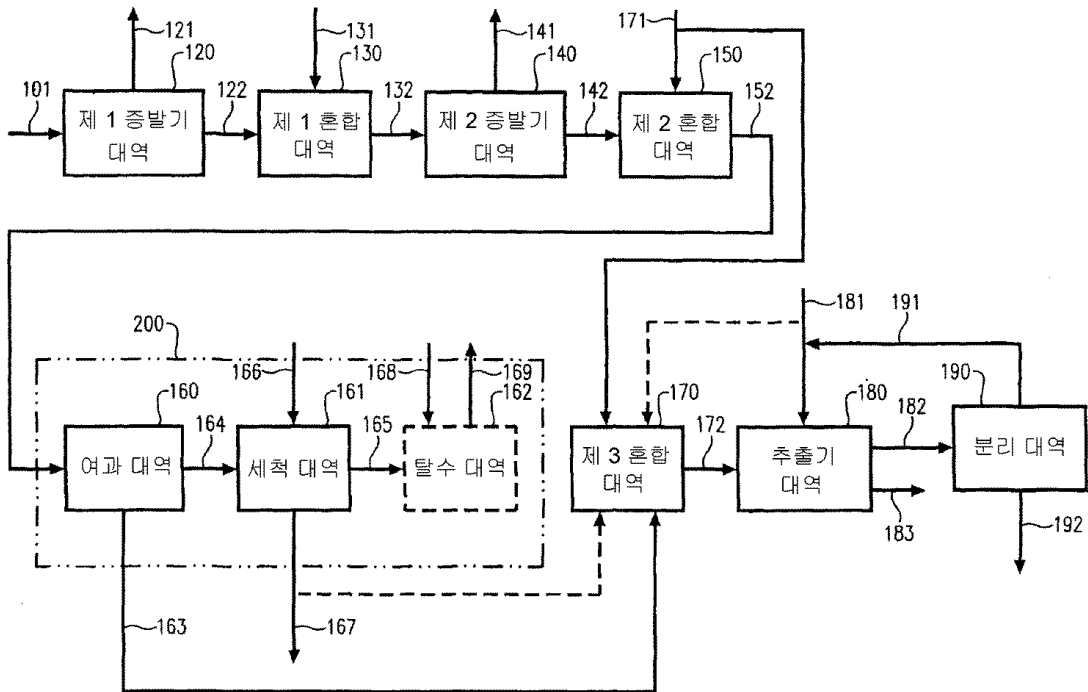
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 필터 공급 슬러리중 물의 백분율을 제어함으로써 테레프탈산 퍼지 여과 속도를 개선하는 방법

(57) 요약

본 발명의 방법은, 압력 여과를 이용하면서, 카복실산, 전형적으로는 테레프탈산의 합성에서 생성되는 산화기 퍼지 스트림으로부터의 금속 촉매의 회수를 개선하는데 관한 것이다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 테레프탈산 공정에서 생성된 산화기 퍼지(purge) 스트림을 제 1 증발기 대역에서 증발시켜, 제 1 증기 스트림 및 농축된 퍼지 스트림을 생성시키고;
- (b) 제 1 혼합 대역에서 상기 농축된 퍼지 스트림에 물을 첨가하여, 물이 풍부한 농축된 퍼지 스트림을 생성시키고;
- (c) 상기 물이 풍부한 농축된 퍼지 스트림을 제 2 증발기 대역에서 증발시켜, 제 2 증기 스트림 및 초농축된(super concentrated) 퍼지 슬러리 스트림을 생성시키고;
- (d) 제 2 혼합 대역에서 초농축된 퍼지 슬러리에 물을 첨가하여, 물이 풍부한 초농축된 퍼지 슬러리를 생성시키고;
- (e) 고체-액체 분리 대역에서 상기 물이 풍부한 초농축된 퍼지 슬러리를 여과하여, 필터 케이크 및 모액을 생성시키고;
- (f) 상기 고체-액체 분리 대역에서 상기 필터 케이크를 세척 공급물로 세척하여, 세척된 필터 케이크 및 세척액을 생성시키고;
- (g) 제 3 혼합 대역에서 상기 모액에 물을 첨가하여 금속 촉매를 회수한 다음, 이렇게 생성된 수성 혼합물을 추출 용매로 추출하여 추출물 스트림 및 금속 촉매를 포함하는 라피네이트(raffinate) 스트림을 생성시키고
- 을 포함하는 테레프탈산 퍼지 방법으로서,
- 이 때 상기 산화기 퍼지 스트림이 카복실산, 금속 촉매, 불순물, 물 및 용매를 포함하고, 상기 용매가 아세트산을 포함하는 방법.

청구항 2

- 제 1 항에 있어서,
- 단계 (d) 및 (g)에서 합쳐진 물의 질량이 0.7:1 내지 1.4:1의 아세트산:물 질량비를 갖는 단계 (g)에서의 수성 혼합물을 생성시키는 방법.

청구항 3

- 제 1 항에 있어서,
- 단계 (d) 및 (g)에서 합쳐진 물의 질량이 0.9:1 내지 1.2:1의 아세트산:물 질량비를 갖는 단계 (g)에서의 수성 혼합물을 생성시키는 방법.

청구항 4

- 제 1 항에 있어서,
- 제 2 혼합 대역 단계 (d)에서 합쳐진 물의 질량이 제 2 혼합 대역 단계 (d) 및 제 3 혼합 대역 단계 (g)에서 합쳐진 물의 총 질량의 약 5중량% 내지 25중량%인 방법.

청구항 5

- 제 1 항에 있어서,
- 제 2 혼합 대역 단계 (d)에서 합쳐진 물의 질량이 제 2 혼합 대역 단계 (d) 및 제 3 혼합 대역 단계 (g)에서 합쳐진 물의 총 질량의 약 5중량% 내지 50중량%인 방법.

청구항 6

- 제 1 항에 있어서,

제 2 혼합 대역 단계에서 합쳐진 물의 질량이, 습윤 케이크중의 코발트의 양이 1500ppm 미만이 되도록 하기에 충분한 양인 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

초농축된 퍼지 슬러리로부터의 금속 촉매의 80% 이상을, 모액 및 누적 세척액으로의 분리 대역을 통해 회수하는 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

산화기 퍼지 스트림 질량의 약 75% 내지 약 95%를, 조합된 단계 (a) 및 (c)에서 산화기 퍼지 스트림으로부터 증발에 의해 제거하는 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

세척된 필터 케이크의 적어도 일부를 산화 대역 이후의 테레프탈산 생성물로 보내는 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

초농축된 퍼지 슬러리가 약 8중량% 내지 약 23중량%의 물 함량을 갖는 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

초농축된 퍼지 슬러리가 약 11중량% 내지 약 21중량%의 물 함량을 갖는 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

초농축된 퍼지 슬러리가 약 13중량% 내지 약 19중량%의 물 함량을 갖는 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

고체-액체 분리 장치가 약 25℃ 내지 약 90℃에서 작동되는 압력 여과 장치인 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

압력 여과 장치가 하나 이상의 필터 셀(filter cell)을 포함하고, 상기 하나 이상의 필터 셀이 필터 케이크를 0.25인치 이상의 깊이로 축적하는 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

단계 (e)에서 생성되는 모액의 적어도 일부를 테레프탈산 공정의 산화 대역으로 되돌려보내는 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

압력 여과 장치가 회전 압력 드럼 필터인 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,
제 2 증발 대역에서의 체류 시간이 30분 내지 180분인 방법.

청구항 18

제 1 항에 있어서,
추출물 스트림을 증류 칼럼으로 보내어, 추출 용매 및 산화 부산물 불순물을 포함하는 폐 슬러지 스트림을 회수하는 방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서,
용매가 8:1 내지 약 20:1, 바람직하게는 약 11:1 내지 20:1의 비로 물과 혼합된 아세트산인 방법.

청구항 20

제 19 항에 있어서,
제 1 혼합 대역에서 첨가되는 물의 질량을, 이후의 초농축된 퍼지 슬러지 스트림에 함유되는 물의 중량%를 물 5 중량% 내지 25중량%로 제어하도록 조정하는 방법.

청구항 21

제 1 항에 있어서,
제 1 혼합 대역에서 첨가되는 물의 질량을, 이후의 초농축된 퍼지 슬러지 스트림에 함유되는 물의 중량%를 물 10중량% 내지 20중량%로 제어하도록 조정하는 방법.

청구항 22

제 1 항에 있어서,
제 1 혼합 대역에서 첨가되는 물의 질량을, 이후의 초농축된 퍼지 슬러지 스트림에 함유되는 물의 중량%를 물 13중량% 내지 18중량%로 제어하도록 조정하는 방법.

청구항 23

제 1 항에 있어서,
제 1 혼합 대역에서 첨가되는 물의 질량을, 이후의 초농축된 퍼지 슬러지 스트림에 함유되는 물의 중량%를 물 8 중량% 내지 23중량%로 제어하도록 조정하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본원은 본원에 참고로 인용되는, 2010년 8월 20일자로 출원된 미국 특허원 제 12/860,135 호에 기초한 우선권을 주장한다.

[0002] 본 발명은 테레프탈산의 합성시 생성되는 산화기 퍼지(purge) 스트림으로부터의 금속 촉매의 회수를 개선하는 방법에 관한 것이다. 산화기 퍼지 공급물을 증발에 의해 농축시켜 초농축된(super concentrated) 퍼지 슬러리를 생성시키고, 초농축된 퍼지 슬러리에 물을 첨가하여 물이 풍부한 초농축된 퍼지 슬러리를 생성시키며, 물이 풍부한 초농축된 퍼지 슬러리를 여과하여 모액과 필터 케이크를 생성시키고, 모액을 추출 대역으로 보냄을 포함하는 퍼지 공정에서 개선된 촉매 회수를 달성한다.

배경 기술

- [0003] 예컨대 Co, Mn, Br 같은 촉매 및 용매의 존재하에서 파라자일렌을 산화시킴으로써 테레프탈산을 상업적으로 생성시킨다. 폴리에스터 섬유, 필름 및 수지의 생성에 사용되는 테레프탈산은 추가로 처리되어, 파라자일렌의 산화의 결과로서 생성된 불순물을 제거해야 한다.
- [0004] 테레프탈산(TPA)은 플라스틱 및 섬유 용도의 폴리에스터를 생성시킴에 있어서의 중간체이다. TPA를 제조하기 위한 상업적인 공정은 흔히 통상 아세트산 용매 중에서 브로마이드 촉진제를 사용하여 p-자일렌을 중금속 촉매에 의해 산화시키는데 기초한다. 실제 산화 조건하에서 아세트산에서의 TPA의 한정된 용해도 때문에, 통상적으로 산화 반응기 내에 TPA 결정의 슬러리가 생성된다. 전형적으로는, TPA 산화기 슬러리를 반응기로부터 회수하고, 통상적인 고체-액체 분리 기법을 이용하여 산화기 모액으로부터 TPA 고체를 분리한다. 공정에 사용되는 촉매와 촉진제의 대부분을 함유하는 산화기 모액을 산화 반응기로 재순환시킨다. 촉매 및 촉진제 외에, 산화기 모액 스트림은 또한 용해된 TPA 및 다수의 부산물과 불순물을 함유한다. 이들 부산물 및 불순물은 부분적으로는 p-자일렌 공급 스트림에 존재하는 소량의 불순물로부터 발생된다. 다른 불순물은 부분적으로 산화된 생성물을 생성시키는 p-자일렌의 불완전한 산화 때문에 발생된다. 또 다른 부산물은 p-자일렌의 테레프탈산으로의 산화의 결과로서 생성되는 경쟁적인 부반응으로부터 생성된다. 미국 특허 제 4,158,738 호 및 제 3,996,271 호 같은 테레프탈산의 생성을 개시하는 특허는 이들이 본원의 진술을 부정하지 않는 한도까지 본원에 참고로 인용된다.
- [0005] TPA 고체는 고체-액체 분리 과정을 거치는데, 여기에서는 새로운 용매를 사용하여 산화기 모액의 액체 성분중 다량을 대체한다.
- [0006] 재순환되는 산화기 모액 스트림중의 불순물중 다수는 추가적인 산화에 대해 비교적 불활성이다. 이러한 불순물은 예를 들어 아이소프탈산, 프탈산 및 트라이멜리트산을 포함한다. 예컨대 4-카복시벤즈알데하이드, p-톨루산 및 p-톨루알데하이드 같은 추가적으로 산화될 수 있는 불순물도 또한 존재한다. 산화 불활성 불순물은 재순환 시 산화기 모액 중에 축적되는 경향이 있다. 이들 불활성 불순물의 농도는 평형상태에 도달함으로써 TPA 생성물을 통한 각 불순물의 제거 속도가 생성 속도 및 산화 공정으로의 첨가 속도와 균형을 이룰 때까지 산화기 모액 중에서 증가하게 된다. 상업적인 조질 TPA중 불순물의 통상적인 수준은 이들 TPA를 대부분의 중합체 용도에 바로 사용하는데 부적합하게 만든다.
- [0007] 통상적으로, 다이메틸 에스터를 전환함으로써 또는 물에 용해시킨 다음 표준 수소화 촉매 상에서 수소화시킴으로써 조질 TPA를 정제해왔다. 더욱 최근에는, 2차 산화 처리를 이용하여 중합체-등급 TPA를 생성시켜왔다. 모액중의 불순물의 농도를 최소화함으로써 TPA의 후속 정제를 용이하게 만드는 것이 바람직하다. 일부 경우에는, 산화기 모액 스트림으로부터 불순물을 제거하기 위한 몇몇 수단을 이용하지 않는 한 정제된 중합체-등급 TPA를 생성시킬 수 없다.
- [0008] 화학 가공 산업에서 통상적으로 이용하는 재순환 스트림으로부터의 불순물 제거를 위한 한 가지 기법은 산화 모액 재순환 스트림중 일부를 빼내거나 또는 "퍼지시키는" 것이다. 전형적으로는, 퍼지 스트림을 간단히 폐기하거나, 또는 경제적으로 합당한 경우에는 다양하게 처리하여 유용한 성분을 회수하면서 바람직하지 못한 불순물을 제거한다. 한 가지 예는 본원의 진술을 부정하지 않는 한도까지 본원에 참고로 인용되는 미국 특허 제 4,939,297 호이다. 불순물을 제어하는데 요구되는 퍼지의 양은 공정에 따라 달라지지만, 총 산화기 모액 스트림의 10 내지 40%에 달하는 퍼지 양이면 상업적인 중합체 제조를 위한 공급원료로서 적절한 TPA를 생성시키는데 통상적으로 충분하다. TPA의 제조시, 산화기 퍼지 스트림중의 금속 촉매와 용매 성분의 경제적인 가치와 함께, 허용가능한 불순물 농도를 유지하는데 필요한 산화기 모액 스트림 퍼지의 퍼지 백분율로 인해, 산화기 퍼지 스트림의 단순한 폐기는 경제적인 면에서 매력적이지 않다. 따라서, 산화기 퍼지 스트림중에 존재하는 불순물중 다량을 제거하면서 산화기 퍼지 스트림에 함유된 유용한 금속 촉매와 아세트산을 본질적으로 모두 회수하는 방법이 필요하다. p-자일렌 산화 단계로 바로 재순환시킴으로써, 금속 촉매를 재사용에 적합한 활성 형태로 회수할 수 있다.
- [0009] 다수의 특허는 농축, 여과 및 후속 추출을 포함하는 퍼지 공정을 포함하는 테레프탈산 공정을 교시한다.
- [0010] 이러한 퍼지 공정에서, 산화 부산물은 2개의 위치에서 공정으로부터 나간다. 용매 상실로 인해 퍼지 농축 대역에서 용액으로부터 석출되는 산화 부산물을 단리하고 후속 여과 대역에서 세척하여, 공정으로부터 나갈 수 있는 산화 부산물이 풍부한 습윤 케이크를 생성시킨다. 또한, 농축 대역 후 용액에 잔류하는 산화 부산물은 액체 모액 중에서 여과 대역을 통해 통과하는데, 이는 이어 추출 및 증류 대역으로 보내지고, 여기에서 산화 부산물은

공정으로부터 나가기에 적합한 페 슬러지 스트림으로 농축된다. 여과 대역에서 생성되는 산화 부산물 습윤 케이크뿐만 아니라 추출 및 증류 대역에서 생성되는 산화 부산물 슬러지 스트림중 촉매 함량을 최소화하는 것이 바람직하다. 이들 두 스트림에 존재하는 임의의 촉매는 p-자일렌 산화 반응기로 되돌려지지 않으며, 따라서 테레프탈산 공정에서의 촉매 상실을 나타낸다.

[0011] 추출 직전의 혼합 대역에서 퍼지 필터 모액에 물을 첨가하여 모액과 물의 혼합물인 스트림을 생성시킨다. 추출 대역 직전에 퍼지 필터 모액에 물을 첨가하는 목적은 추출 대역에서의 허용가능한 성능을 위한 물:산 비를 조정하기 위한 것이다. 본 발명자들은 이 물 스트림을 쪼개고 그의 일부를 퍼지 필터 직전의 혼합 대역으로 보내어서 거기에서 여과 직전의 농축된 필터 공급물과 물을 혼합하는 것이 퍼지 여과 대역에서 생성되는 퍼지 필터 습윤 케이크중의 코발트 함량을 감소시키는데 실질적인 영향을 가짐을 발견하였다. 통상적으로 추출 직전에 첨가되는 물 스트림을 쪼개고 물 스트림의 일부를 여과 직전의 필터 공급물로 보내는 것은, 여과 전에 첨가된 임의의 물이 여과 모액과 함께 여과 대역을 통해 단순히 통과하기 때문에, 추출 대역으로 보내지는 퍼지 필터 모액과 물 혼합물의 물:산 비에 영향을 주지 않음을 알아야 한다.

발명의 내용

[0012] 본 발명은 카복실산, 전형적으로는 테레프탈산의 합성에서 생성되는 산화기 퍼지 스트림으로부터 불순물을 제거하고 금속 촉매를 회수하는 방법에 관한 것으로, 이 방법은 (a) 테레프탈산 공정에서 생성된 산화기 퍼지 스트림을 제 1 증발기 대역에서 증발시켜, 제 1 증기 스트림 및 농축된 퍼지 스트림을 생성시키고; (b) 제 1 혼합 대역에서 농축된 퍼지 스트림에 물을 첨가하여, 물이 풍부한 농축된 퍼지 스트림을 생성시키고; (c) 물이 풍부한 농축된 퍼지 스트림을 제 2 증발기 대역에서 증발시켜, 제 2 증기 스트림 및 초농축된 퍼지 슬러리 스트림을 생성시키고; (d) 제 2 혼합 대역에서 초농축된 퍼지 슬러리에 물을 첨가하여, 물이 풍부한 초농축된 퍼지 슬러리를 생성시키고; (e) 고체-액체 분리 대역에서 물이 풍부한 초농축된 퍼지 슬러리를 여과하여, 필터 케이크 및 모액을 생성시키고; (f) 고체-액체 분리 대역에서 필터 케이크를 세척 공급물로 세척하여, 세척된 필터 케이크 및 세척액을 생성시키고; (g) 제 3 혼합 대역에서 모액에 물을 첨가하여 금속 촉매를 회수한 다음, 이렇게 생성된 수성 혼합물을 추출 용매로 추출하여 추출물 스트림 및 금속 촉매를 포함하는 라피네이트(raffinate) 스트림을 생성시킴을 포함하며, 이 때 상기 산화기 퍼지 스트림은 카복실산, 금속 촉매, 불순물, 물 및 용매를 포함하고, 이 용매는 아세트산을 포함한다.

[0013] 이들 실시양태 및 다른 실시양태는 본 개시내용을 숙독한 당 업자에게 더욱 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명의 한 실시양태, 즉 (a) 제 1 증발기 대역에서 산화기 퍼지 스트림중 일부를 증발시켜, 농축된 퍼지 스트림 및 아세트산과 물을 포함하는 제 1 증기 스트림을 생성시키고; (b) 제 1 혼합 대역에서 농축된 퍼지 스트림에 제어된 방식으로 물을 첨가하여, 물이 풍부한 농축된 퍼지 스트림을 생성시키고; (c) 제 2 증발기 대역에서 물이 풍부한 농축된 퍼지 스트림중 일부를 증발시켜, 5.8중량% 내지 24.4중량%의 물 함량을 갖는 초농축된 퍼지 슬러리 스트림 및 아세트산과 물을 포함하는 제 2 증기 스트림을 생성시키고; (d) 제 2 혼합 대역에서 초농축된 퍼지 슬러리 스트림에 물을 첨가하여, 물이 풍부한 초농축된 퍼지 슬러리 스트림을 생성시키고; (e) 고체-액체 분리 대역에서 물이 풍부한 초농축된 퍼지 슬러리 스트림으로부터 고체를 분리하고, 고체에 세척 공급물을 가하여 모액 스트림, 세척액 스트림 및 세척된 필터 케이크 스트림을 생성시키고; (f) 제 3 혼합 대역에서 모액 스트림 및 임의적으로는 세척액 스트림중 일부와 물을 혼합하여, 수성 혼합물을 생성시키고; (g) 추출 대역에서 수성 혼합물에 추출 용매를 첨가하여, 추출물 스트림 및 라피네이트 스트림을 생성시키고; (h) 추출물 스트림을 증류 칼럼에 공급하여, 추출 용매 재순환 스트림 및 슬러지 스트림을 생성시킴으로써, 아세트산, 물, 금속 촉매 및 산화 불순물을 포함하는 테레프탈산 공정에서 생성된 산화기 퍼지 스트림으로부터 불순물을 제거하기 위한 방법을 도시한다.

도 2는 여과 직전에 초농축된 퍼지 슬러리로의 물의 첨가에 의해 필터 습윤 케이크중의 코발트의 ppmw(중량에 기초한 백만부당 부)가 어떻게 영향을 받는지를 도시한다.

도 3은 필터로의 공급물의 여과 속도가 초농축된 퍼지 슬러리 스트림중 물의 중량%에 의해 영향을 받는 본 발명의 한 실시양태를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 하기 상세한 설명 및 특허청구범위에서는, 하기 의미를 갖는 것으로 정의되는 다수의 용어가 인용된다:
- [0016] 상세한 설명 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수형은 문맥상 명백하게 달리 해석되지 않는 한 복수 인용물을 포함한다. 따라서, 예를 들어 파이프 반응기를 인용하는 경우 이는 하나 이상의 파이프 반응기를 포함한다.
- [0017] 본원에서 범위는 "약" 하나의 특정 값으로부터 및/또는 "약" 다른 하나의 특정 값까지로서 표현될 수 있다. 이러한 범위가 표현되는 경우, 다른 실시양태는 하나의 특정 값으로부터 및/또는 나머지 특정 값까지를 포함한다. 유사하게, 선행하는 "약"을 사용함으로써 값이 어렵값으로서 표현되는 경우에는, 특정 값이 다른 실시양태를 형성하는 것으로 이해된다. 각 범위의 종결점은 나머지 종결점과 관련하여 또한 나머지 종결점과 무관하게 유의한 것으로 또한 이해된다.
- [0018] "임의적인" 또는 "임의적으로"는 후속 기재되는 사건 또는 상황이 일어날 수 있거나 일어나지 않을 수 있음을 의미하고, 또한 사건 또는 상황이 일어나는 경우 및 일어나지 않는 경우를 포함함을 의미한다. 예를 들어, 구 "임의적으로 가열되는"은 물질이 가열될 수 있거나 가열되지 않을 수 있고, 또한 이 구가 가열되는 공정 및 가열되지 않는 공정을 둘 다 포함함을 의미한다.
- [0019] 본 발명의 넓은 영역을 기재하는 수치 범위 및 매개변수는 어렵값이지만, 구체적인 실시예에 기재되는 수치 값은 가능한 한 정확하게 보고된다. 그러나, 임의의 수치 값은 개별적인 시험 측정치에서 발견되는 표준 편차로부터 부득이하게 발생하는 특정 오차를 내재적으로 함유한다.
- [0020] 상세한 설명 및 첨부된 특허청구범위에 사용되는 "백분율" 또는 "%"는 중량%를 나타낸다.
- [0021] 본 발명의 한 실시양태에서는, 도 1에 도시된 바와 같이 산화기 퍼지 스트림(101)으로부터 산화 부산물 불순물을 제거하는 방법이 제공된다. 방법은 하기 단계를 포함한다.
- [0022] 단계 (a)는 제 1 증발기 대역(120)에서 산화기 퍼지 스트림(101)을 증발시켜, 제 1 증기 스트림(121) 및 농축된 퍼지 스트림(122)을 생성시킴을 포함한다.
- [0023] 테레프탈산을 포함하는 카복실산 산화적 합성 공정으로부터 산화기 퍼지 스트림(101)을 회수한다. 산화기 퍼지 스트림(101)을 생성시키는 한 가지 방법은, 테레프탈산 산화기 슬러리를 여과하고, 필터에서 나오는 모액중 일부를 수집하고 이를 퍼지 공정으로 보내는 것이다. 산화기 퍼지 스트림(101)을 생성시키는 다른 방법은 산화 모액중 일부를 대체하는 테레프탈산 산화 슬러리 상에서의 용매 교환을 수행하고, 이를 퍼지 공정으로 보내는 것이다. 테레프탈산 공정으로부터 수득되는 산화 모액을 90°C 내지 45°C로 냉각시킬 수 있고, 이를 캔들 필터 같은 정화 압력 필터로 보내어, 이를 퍼지 공정의 제 1 증발기로 보내기 전에 존재하는 임의의 고체를 제거할 수 있다.
- [0024] 산화기 퍼지 스트림(101)은 본 테레프탈산 퍼지 공정으로의 공급 스트림으로서의 역할을 한다. 산화기 퍼지 스트림(101)은 카복실산, 물, 용매, 금속 촉매 및 불순물을 포함한다. 불순물은 유기 브로마이드, 부식 금속, p-자일렌 산화 부산물 및 p-자일렌중의 불순물의 결과로서 유도되는 불순물을 포함한다. 유기 브로마이드는 산화 반응에서 촉진제로서 사용될 수 있다. 부식 금속의 예는 철 및 크롬 화합물이며, 이들은 금속 촉매의 활성을 억제하거나 감소시키거나 또는 완전히 파괴한다. 촉매 및 촉진제 외에, 산화기 모액 스트림은 또한 부산물 및 불순물을 함유한다. 이들 부산물 및 불순물은 부분적으로는 p-자일렌 공급 스트림에 존재하는 소량의 불순물로부터 발생된다. 다른 불순물은 부분적으로 산화된 생성물을 생성시키는 p-자일렌의 불완전한 산화 때문에 생성된다. 또 다른 부산물은 p-자일렌의 테레프탈산으로의 산화에서의 경쟁적인 부반응으로부터 생성된다. 카복실산은 유기 기체의 제어되는 산화를 통해 생성되는 방향족 카복실산을 포함한다. 이러한 방향족 카복실산은 바람직하게는 6개 이상의 탄소 원자를 갖는, 더더욱 바람직하게는 탄소 원자만 갖는 방향족 고리의 일부인 탄소 원자에 부착된 하나 이상의 카복실산 기를 갖는 화합물을 포함한다. 이러한 방향족 고리의 적합한 예는 벤젠, 바이페닐, 터페닐, 나프탈렌 및 다른 탄소계 융합 방향족 고리를 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다. 적합한 카복실산의 예는 테레프탈산, 벤조산, p-톨루산, 아이소프탈산, 트라이멜리트산, 나프탈렌 다이카복실산, 2,5-다이페닐-테레프탈산 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다.
- [0025] 적합한 용매는 바람직하게는 2 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 모노카복실산, 또는 벤조산 및 이들의 혼합물 및 이들 화합물과 물의 혼합물을 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다. 바람직하게는, 용매는 약 5:1 내지 약 25:1, 바람직하게는 약 8:1 내지 약 20:1, 가장 바람직하게는 약 11:1 내지 20:1의 비로 물과 혼합된

아세트산이다. 본원 전체에 걸쳐, 아세트산이 용매로서 언급될 것이다. 그러나, 앞서 개시된 것과 같은 다른 적합한 용매도 사용될 수 있음을 알아야 한다.

- [0026] 본 방법의 제 1 단계에서는, 증발기를 포함하는 제 1 증발기 대역(120)에서 통상적인 수단에 의해 산화기 퍼지 스트림(101)을 농축시켜, 제 1 증기 스트림(121) 및 농축된 퍼지 슬러리(122)를 생성시킨다. 증발기는 대기압에서 또는 대기압을 약간 초과하는 조건에서, 통상적으로는 약 1기압 내지 약 10기압에서 작동된다. 증기 스트림(121)은 물과 용매중 대부분을 포함하고, 농축된 퍼지 스트림(122)은 산화기 퍼지 스트림(101)으로부터 제거되지 않은 나머지 물과 용매를 포함한다. 증발은 산화기 퍼지 스트림(101)에 존재하는 용매 질량의 약 50중량% 내지 약 85중량%를 제거한다.
- [0027] 단계 (b)는 농축된 퍼지 스트림(122) 및 물을 포함하는 스트림(131)을 혼합 대역(130)으로 보내어, 물이 풍부한 농축된 퍼지 스트림(132)을 생성시킴을 포함한다. 물이 풍부한 농축된 퍼지 스트림(132)은 물이 풍부한 농축된 퍼지 스트림(132)중의 물의 중량%가 농축된 퍼지 스트림(122)에서보다 더 크다는 점에서 물이 풍부하다. 내부 정적 혼합기가 설치된 파이프에서 두 스트림을 혼합함을 비롯하여, 두 액체 스트림을 혼합하기 위한 당 업계에 공지되어 있는 임의의 설비를 이용할 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에서는, 이후의(downstream) 초농축된 퍼지 슬러리 스트림(142)에 함유되는 물의 중량%를 물 약 5.0중량% 내지 약 25중량%로 제어하도록, 혼합 대역(130)에 첨가되는 스트림(131)의 공급 속도(질량/시간)를 조정한다. 스트림(142)의 물 함량을 제어하기 위한 다른 범위는 물 약 8.0중량% 내지 약 23.0중량%이다. 스트림(142)의 물 함량을 제어하기 위한 또 다른 범위는 물 약 11.0중량% 내지 약 21.0중량%이다. 스트림(142)의 물 함량을 제어하기 위한 또 다른 범위는 물 약 13.0중량% 내지 약 19.0중량%이다. 제 1 증발기(120)와 혼합 대역(130) 사이의 도관을 90℃ 이상의 온도로 유지하여, 도관에서 용액으로부터 석출되는 고체를 최소화해야 한다.
- [0028] 단계 (c)는 제 2 증발기 대역(140)에서 물이 풍부한 농축된 퍼지 스트림(132)을 증발시켜, 제 2 증기 스트림(141) 및 초농축된 퍼지 슬러리 스트림(142)을 생성시킴을 포함한다. 혼합 대역(130)과 제 2 증발기(140) 사이의 도관을 80℃ 이상의 온도로 유지하여, 도관에서 용액으로부터 석출되는 고체의 양을 최소화해야 한다. 제 2 증발기 대역(140)은 진공 조건에서 작동되는 하나 이상의 증발기를 포함한다. 약 20℃ 내지 약 90℃에서 증발을 수행할 수 있으며; 다른 범위는 약 30℃ 내지 약 80℃이다. 산화기 퍼지 스트림(101) 질량의 약 75중량% 내지 약 97중량%가 증발에 의해 제거되는 상태까지 산화기 퍼지 스트림(101)을 농축시키도록 증발기의 조합(120, 140)을 작동시킨다. 증발기 조합(120, 140)의 작동의 다른 범위는, 스트림(101) 질량의 약 85중량% 내지 약 94중량%가 증발에 의해 제거되는 상태까지 스트림(101)으로 표시되는 산화기 퍼지 스트림을 농축시키는 것이다. 증발기 조합(120, 140)의 작동의 또 다른 범위는, 스트림(101) 질량의 약 87중량% 내지 약 93중량%가 증발에 의해 제거되는 상태까지 스트림(101)으로 표시되는 산화기 퍼지 스트림을 농축시키는 것이다.
- [0029] 단계 (d)는 초농축된 퍼지 슬러리 스트림(142) 및 물을 포함하는 스트림(171)의 일부를 제 2 혼합 대역(150)으로 보내어, 물이 풍부한 초농축된 퍼지 슬러리 스트림(152)을 생성시킴을 포함한다. 물이 풍부한 농축된 퍼지 슬러리 스트림(152)에서의 물의 중량%가 초농축된 퍼지 슬러리 스트림(142)에서의 물의 중량%보다 더 크다는 점에서, 물이 풍부한 농축된 퍼지 슬러리 스트림(152)은 물이 풍부하다. 내부 정적 혼합기가 설치된 파이프에서 두 스트림을 혼합함을 비롯하여, 두 액체 스트림을 혼합하기 위한 당 업계에 공지되어 있는 임의의 설비를 이용할 수 있다. 혼합 대역(150, 170)으로 보내지는 스트림(171)중 물의 총 질량은, 스트림(172)중의 아세트산:물의 비가 약 0.7:1 내지 약 1.4:1, 바람직하게는 약 0.8:1 내지 약 1.3:1, 가장 바람직하게는 약 0.9:1 내지 약 1.2:1이 되도록 제어된다. 스트림(171)의 총 질량을 분할하여 혼합 대역(150) 및 혼합 대역(170)으로 보낸다. 혼합 대역(150)으로 보내지는 스트림(171)의 중량%는 약 25중량% 이하일 수 있다. 혼합 대역(150)으로 보내지는 스트림(171)의 중량%는 약 50중량% 이하일 수 있다. 혼합 대역(150)으로 보내지는 스트림(171)의 중량%는 약 75중량% 이하일 수 있다.
- [0030] 단계 (e)는 여과 대역(160)에서 물이 풍부한 초농축된 퍼지 슬러리(152)를 여과하여, 필터 케이크(164) 및 모액(163)을 생성시킴을 포함한다.
- [0031] 단계 (f)는 세척 대역(161)에서 필터 케이크(164)를 세척 공급물(166)로 세척하여, 세척된 케이크(165) 및 세척액(167)을 생성시키고; 임의적으로는 임의적인 탈수 대역(162)에서 세척된 케이크(165)를 기체 공급물(168)로 탈수시켜, 탈수된 케이크(169)를 생성시킴을 포함한다. 본 발명의 한 실시양태에서, 세척 스트림(166)은 물을 포함한다.
- [0032] 본 발명의 한 실시양태에서, 여과 대역(160)은 하나 이상의 고체-액체 분리 장치를 포함한다. 본 발명의 다른 실시양태에서, 여과 대역 및 세척 대역은 대역(200)에서 하나의 고체-액체 분리 장치에서 달성될 수 있다. 이

러한 장치의 예는 연속식 압력 필터, 연속식 진공 필터, 회분식 압력 필터, 원심분리기 및 유사한 장치를 포함하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 다른 실시양태에서, 고체-액체 분리 대역 및 세척 대역 및 임의적인 탈수 대역은 하나의 장치에서 달성될 수 있다. 이러한 장치의 예는 연속식 압력 필터, 연속식 진공 필터, 회분식 압력 필터, 원심분리기 및 유사한 장치를 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다.

[0033] 본 발명의 방법의 조건에 적합화될 수 있는 적합한 압력 필터는 BHS-FEST(상표) 회전 드럼 압력 필터이지만, 요구되는 작업을 달성할 수 있는 다른 압력 필터를 사용할 수 있다. 고체-액체 분리 대역(200)에서 사용될 수 있는 다른 장치의 예는 진공 벨트 필터, 필터 프레스, 원심분리기, 압력 날개 필터, 압력 드럼 필터 및 진공 드럼 필터를 포함하지만, 이들로 국한되지는 않는다. 압력 필터는 모액(163)의 용질로부터 금속 촉매의 80중량% 이상의 회수율을 획득하기에 충분한 온도 및 압력에서 작동될 수 있다. 바람직하게는, 압력 필터는 약 25°C 내지 약 80°C의 온도 및 2바 내지 6바 게이지의 압력에서 작동될 수 있다.

[0034] 단계 (g)는 제 3 혼합 대역(170)에서 물 스트림(171)의 일부를 모액 스트림(163) 및 임의적으로는 세척액 스트림(167)의 일부와 혼합하여 수성 혼합물(172)을 생성시킴을 포함한다. 본 발명의 한 실시양태에서, 혼합 대역(170)은 통상적인 혼합기를 포함한다. 본 발명의 한 실시양태에서는, 물을 포함하는 스트림(171)을 분할하여 제 2 혼합 대역(150) 및 제 3 혼합 대역(170)으로 보낸다. 혼합 대역(150, 170)으로 보내지는 스트림(171)의 총 질량은 스트림(172)중의 아세트산:물의 비가 약 0.7:1 내지 1.4:1, 바람직하게는 약 0.8:1 내지 1.3:1, 가장 바람직하게는 약 0.9:1 내지 1.2:1이 되도록 제어된다. 수성 혼합물(172)이 외부 순환 루프로 순환되도록 유지하는 것이 바람직하다. 소량, 통상적으로는 약 1 내지 약 10중량%, 바람직하게는 5중량% 미만의 추출 용매(181)를 혼합 대역(170)에 첨가하여, 용기 벽으로의 고체의 부착을 감소시킴으로써 슬러리 취급을 향상시킬 수 있다. 이는 도 1에서 스트림(181)으로부터의 점선 화살표로 표시된다. 추출하기 전에 수성 혼합물(172)을 약 0.5 내지 약 4시간, 바람직하게는 약 1 내지 약 2시간 동안 약 60°C 내지 약 95°C로 열처리하는 것이 바람직하지만, 필요한 것은 아니며, 다른 범위는 약 80°C 내지 약 90°C이다. 이 처리에 의해, 유기 브로마이드를 반응시켜, 라피네이트 스트림(183)에 우선적으로 보유되는 무기 브로마이드를 획득한다. 이에 의해, 원치 않는 불순물과 함께 시스템으로부터 퍼지되는 브로마이드-함유 화합물의 양을 최소화한다. 열처리는 브로마이드를 보존하고 유기 불순물의 폐기를 간단하게 한다.

[0035] 단계 (h)는 추출 대역(180)에서 추출 용매(181)를 수성 혼합물(172)과 접촉시켜, 추출물 스트림(182) 및 라피네이트 스트림(183)을 생성시킴을 포함한다.

[0036] 수성 혼합물(172)을 추출 대역(180)으로 공급하고, 이 때 수성 혼합물(172)과 추출 용매(181)를 추출 대역(180)에서 접촉시킨다. 수성 혼합물(172)과 추출 용매(181)를 혼합하여, 용매, 물, 유기 불순물 및 추출 용매를 포함하는 추출물 스트림(182)(더욱 경질 상을 형성함) 및 금속 촉매, 부식 금속 및 물을 포함하는 라피네이트 스트림(183)을 생성시킨다. 추출물 스트림(182)을 오버헤드 스트림으로서 회수하고, 라피네이트 스트림(183)을 추출 대역(180)에서 추출기의 바닥으로부터 회수한다. 본 발명에서, 추출 대역(180)의 한 실시양태는 단일 단계 추출기이다.

[0037] 추출기에서 사용되는 추출 용매(181)는 실질적으로 수-비혼화성이어서 수성 분획에 용해되는 유기 용매의 양을 최소화해야 한다. 또한, 추출 용매(181)는 바람직하게는 유기 추출물로부터의 용매 회수를 돕는 역할을 하는 공비첨가제(azeotropic agent)이다. 특히 유용한 것으로 입증된 용매는 C1 내지 C6 알킬 아세테이트, 구체적으로는 n-프로필 아세테이트, 아이소프로필 아세테이트, 아이소부틸 아세테이트, 2급-부틸 아세테이트, 에틸 아세테이트 및 n-부틸 아세테이트이지만, 적절한 밀도 및 충분히 낮은 비점을 갖는 실질적으로 수-비혼화성인 다른 유기 용매(예컨대, p-자일렌)도 사용할 수 있다. n-프로필 아세테이트 및 아이소프로필 아세테이트가 이들의 비교적 낮은 수 혼화성 및 탁월한 공비 행태로 인해 특히 바람직하다.

[0038] 수성 혼합물 1부당 추출 용매 약 1 내지 4중량부의 용매 비를 이용하여 추출을 수행할 수 있다. 주위 온도 및 압력에서 추출을 수행할 수 있으나, 용매와 추출기를 약 30°C 내지 약 70°C, 또는 약 40°C 내지 약 60°C로 가열할 수 있다. 추출물 스트림(182)이 소량의 금속 촉매 및 부식 금속을 포함하기는 하지만, 본질적으로 모든 금속 촉매 및 대다수의 잔류 부식 금속은 더욱 중질 상인 라피네이트 스트림(183)에 함유된다.

[0039] 단계 (i)는 분리 대역(190)에서 추출물 스트림(182)을 분리하여, 고비점 유기 불순물 스트림(192) 및 회수된 추출 용매 스트림(191)을 생성시킴을 포함한다.

[0040] 추출물 스트림(182)은 유기 용매 및 유기 불순물을 포함한다. 추출물 스트림(182)은 아세트산 및 물을 흔히 소량으로 추가로 포함할 수 있다. 통상적인 증류 설비를 포함하는 분리 대역(190)에서 추출물 스트림(182)을 증

류할 수 있다. 통상적인 증류 설비는 예를 들어 증류 칼럼을 포함한다.

[0041] 대부분의 유기 불순물은 추출 대역(180)에서 유기 용매에 의해 추출된다. 이는, 유기 불순물이 유기 용매에 고도의 용해도를 나타내고 아세트산에 더 적은 정도의 용해도를 나타내기 때문에 발생된다. 추출기로부터 더욱 경질 상을 증류시킴으로써, 유기 용매를 증발시켜 유기 불순물이 칼럼 저류(underflow)에 농축되도록 한다. 회수된 추출 용매 스트림(191)을 추출 대역(180) 내의 추출기로 재순환시킬 수 있다. 고비점 유기 불순물 스트림(192)을 폐기하기 위하여 증류 칼럼의 기부로부터 슬러지로서 제거한다.

[0042] 본 발명의 한 실시양태에서, 증발기 대역(120, 140, 150)은 회분식 작동과는 대조적으로 연속식으로 작동된다. 본 발명의 한 실시양태에서, 모든 단위장치의 작업[대역(120) 내지 대역(190)]은 회분식 작동과는 대조적으로 연속식으로 작동된다.

[0043] **실시에**

[0044] 본 발명의 다른 실시양태의 하기 실시예에 의해 본 발명을 추가로 설명할 수 있으나, 이들 실시예는 단지 설명하기 위해 포함된 것으로서, 달리 구체적으로 표시되지 않는 한 본 발명의 영역을 한정하고자 하지 않음을 알게 될 것이다.

[0045] 실시예 1 내지 5의 데이터는 표 1에 개략적으로 기재되어 있고, 실험실에서는 도 2를 생성시켰다. 이들 실시예의 목적은 필터에서의 코발트 회수에 대한, 여과 전에 초농축된 퍼지 슬러리 스트림(142)에 물을 첨가하는 이점을 보여주는 것이다. 초농축된 퍼지 슬러리 스트림(142)에 물을 첨가하면 세척된 필터 케이크 스트림(165)중의 코발트 농도가 감소되고, 퍼지 공정에서의 코발트 상실이 적어진다. 스트림(165)에 존재하는 코발트는 코발트가 촉매로서 작용하는 테레프탈산 산화 대역으로 재순환되지 않는다.

[0046] 각각의 실험실 실험을 위해, 상업적인 플랜트로부터 물 약 6% 및 아세트산 94%를 포함하는 산화기 퍼지 공급물(101)을 수득하였다. 제 1 증발기 대역에서 120℃에서 증발시킴으로써 산화기 퍼지 공급물의 질량의 75%를 제거하여, 물 약 4.6%를 포함하는 농축된 퍼지 스트림(122)을 생성시켰다. 120℃에서 농축된 퍼지 스트림(122)을 혼합 대역에서 다양한 양의 주위 온도 물과 연속적으로 혼합한 다음, 약 55℃의 최종 온도에서 추가적으로 증발에 의해 농축시켜, 물 약 8중량% 내지 25중량%를 포함하는 초농축된 퍼지 스트림(142)을 생성시켰다. 증발에 의한 농축 동안 산화기 퍼지 공급물의 원래 질량의 약 92중량%가 상실된다. 5회 실험 각각에 있어서, 초농축된 퍼지 스트림(142)을 두 부분으로 분할한다. 스트림(142)중 한 부분을 여과한다. 스트림(142)중 나머지 부분을 물과 혼합하여 물이 풍부한 초농축된 퍼지 스트림(152)을 생성시킨 다음 여과한다. 이는 농축된 퍼지 슬러리 스트림(142) 및 물이 풍부한 농축된 퍼지 슬러리(152)를 여과함으로써 생성되는 세척된 필터 케이크중의 코발트의 농도를 비교하는 예이다. 20cm²의 여과 면적으로 3바 압력 게이지에서 작동되는 실험실 규모의 압력 필터에서 여과를 수행하고, 물로 세척하고, N₂로 탈수시켰다. 모든 실험에서는, 습윤 케이크중 건조 고체 1g당 약 10g의 물을 사용하였다.

[0047] 표 1의 실험 데이터로부터 적어도 세 가지의 결론을 이끌어낼 수 있다.

[0048] 첫째, 각각의 실험에서 물이 풍부한 초농축된 퍼지 스트림(152)을 여과함으로써 생성되는 세척된 필터 케이크(165)중의 코발트의 농도가 초농축된 퍼지 스트림(142)을 여과함으로써 생성되는 세척된 필터 케이크(165)중의 코발트의 농도보다 훨씬 더 적음이 분명하다.

[0049] 둘째, 제 1 혼합 대역(130)에서 농축된 퍼지 스트림(122)에 물 스트림(131)을 첨가하는 것은 이후의 초농축된 퍼지 슬러리(142) 및 물이 풍부한 초농축된 퍼지 슬러리(152)의 여과 속도에 대해 실질적인 영향을 가짐이 명백하다. 제 2 혼합 대역에서 스트림(171)으로부터의 물의 양을 첨가하여 습윤 케이크(165)중의 코발트의 양을 최소화한다. 본 발명의 다른 실시양태에서는, 세척된 필터 케이크(165)중의 코발트의 양이 1500ppmw(중량에 기초한 백만부당 부) 미만이 되도록 스트림(171)으로부터의 물의 양을 제 2 혼합 대역에서 첨가한다. 본 발명의 다른 실시양태에서는, 습윤 케이크(165)중의 코발트의 양이 1000ppmw(중량에 기초한 백만부당 부) 미만이 되도록 스트림(171)으로부터의 물의 양을 제 2 혼합 대역에서 첨가한다. 본 발명의 다른 실시양태에서는, 세척된 필터 케이크(165)중의 코발트의 양이 600ppmw(중량에 기초한 백만부당 부) 미만이 되도록 스트림(171)으로부터의 물의 양을 제 2 혼합 대역에서 첨가한다.

[0050] 셋째, 각 실험에서 스트림(142, 152)의 여과 속도가 실질적으로 상이하지 않음이 명백하다. 따라서, 제 1 혼합 대역(130)에서의 물의 첨가가 이후의 슬러리의 여과 속도에 실질적인 영향을 갖는다 하더라도, 제 2 혼합 대역(150)에서의 물의 첨가는 이후의 슬러리 여과 속도에 실질적인 영향을 갖지 않는다. 제 2 혼합 대역에서 물을

첨가하는 동기는 여과시 개별적인 그 이전의(upstream) 초농축된 퍼지 슬러리(142)에 비해 더 낮은 코발트 농도를 갖는 필터 케이크를 생성시키는 물이 풍부한 초농축된 퍼지 슬러리(152)를 생성시키는 것이다.

표 1

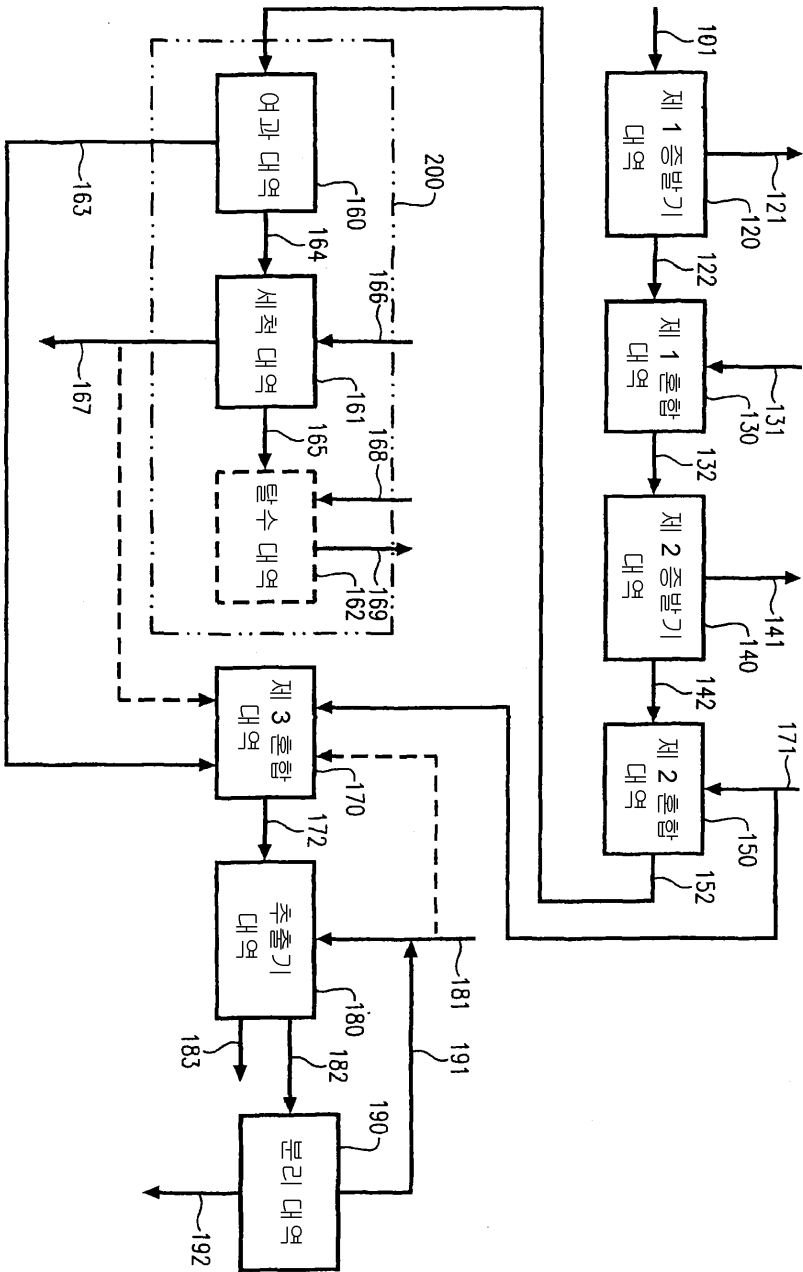
혼합 대역(153)에서 물이 첨가된 초농축된 퍼지 슬러리 및 혼합 대역(153)에서 물이 첨가되지 않은 초농축된 퍼지 슬러리의 실험 여과 데이터

실험 번호	대역(150) 제 3 증발기	대역(153) 제 2 혼합 대역		대역(160) 여과 대역				대역(161) 세척 대역		스트림 (165)
	스트림 (152) (SCPS) 중의 물의 중량 %	스트림 (152) 질량 (g)	스트림 (171) 질량 (g)	스트림 (154) 공급물 (g)	여과 시간 (초)	스트림 (163) 모액 (g)	유속 액체 g/시간 (g/초)	스트림 (166) 세척액 (g)	스트림 (167) 모액 (g)	습윤 케이크 코발트 (ppm)
1	7.7%	401	0	401	16	306	25	76	133	5,371
	7.7%	400	243	643	28	572	23	76	120	1,351
2	11%	400	0	400	13	322	31	98	150	3,991
	11%	400	226	626	19	583	32	98	107	743
3	18%	400	0	400	8	313	50	140	201	1,484
	18%	400	152	552	12	464	46	140	198	979
4	20%	400	0	400	18	351	22	65	102	1,719
	20%	400	255	655	23	623	29	65	67	567
5	25%	400	0	400	27	324	15	117	168	2,787
	25%	400	199	599	41	566	15	117	125	591

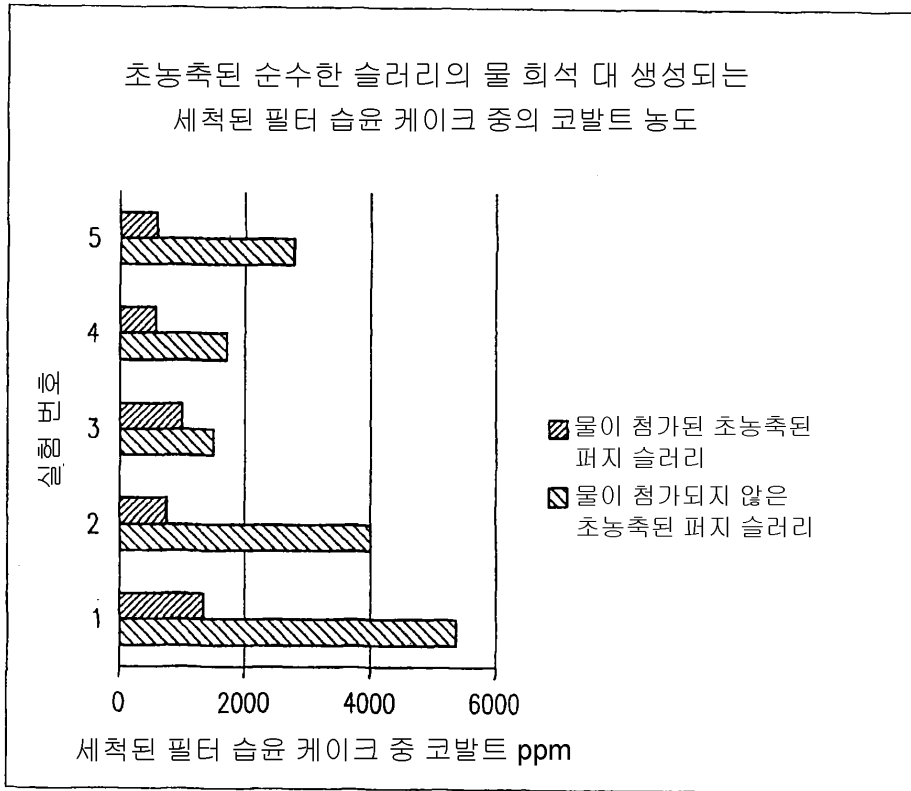
[0051]

도면

도면1



도면2



도면3

