



(51) МПК
C07C 51/42 (2006.01)
C07C 51/43 (2006.01)
C07C 63/26 (2006.01)
C07C 51/265 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C07C 51/42 (2018.08); C07C 51/43 (2018.08); C07C 63/26 (2018.08); C07C 51/265 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2016128220, 11.02.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.02.2014

Дата регистрации:
05.02.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
31.12.2013 US 61/922,234

(43) Дата публикации заявки: 07.02.2018 Бюл. № 4

(45) Опубликовано: 05.02.2019 Бюл. № 4

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 01.08.2016

(86) Заявка РСТ:
US 2014/015833 (11.02.2014)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2015/102655 (09.07.2015)

Адрес для переписки:
119019, Москва, Гоголевский б-р, 11, этаж 3,
"Гоулингз Интернэшнл Инк.", Гизатуллина
Евгения Михайловна

(72) Автор(ы):

КЛАРК Фред Т. (US),
 БАРТОС Томас М. (US),
 НЕЛЬСОН Аллен П. (US)

(73) Патентообладатель(и):

БИПИ КОРПОРЕЙШЕН НОРТ
 АМЕРИКА ИНК. (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: WO 93/24441 A1, 09.12.1993. RU 2375647 C2, 10.12.2009. WO 2006/102137 A1, 28.09.2006. US 5723656 A, 03.03.1998.

(54) РЕЦИКЛ КОНДЕНСАТА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ОЧИЩЕННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу производства очищенной ароматической карбоновой кислоты, включающему получение пара высокого давления из питательной воды котла, подаваемой в котел; нагревание неочищенной ароматической карбоновой кислоты в зоне нагревания, используя непрямой теплообмен с паром высокого давления, при этом пар высокого давления конденсируется в зоне

нагревания с образованием конденсата высокого давления; и очистку неочищенной ароматической карбоновой кислоты с образованием очищенной ароматической карбоновой кислоты; причем питательная вода котла содержит по меньшей мере часть конденсата высокого давления. Эффективный способ позволяет снизить потребление энергии. 11 з.п. ф-лы, 2 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C07C 51/42 (2006.01)
C07C 51/43 (2006.01)
C07C 63/26 (2006.01)
C07C 51/265 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C07C 51/42 (2018.08); C07C 51/43 (2018.08); C07C 63/26 (2018.08); C07C 51/265 (2018.08)

(21)(22) Application: **2016128220, 11.02.2014**

(24) Effective date for property rights:
11.02.2014

Registration date:
05.02.2019

Priority:

(30) Convention priority:
31.12.2013 US 61/922,234

(43) Application published: **07.02.2018** Bull. № 4

(45) Date of publication: **05.02.2019** Bull. № 4

(85) Commencement of national phase: **01.08.2016**

(86) PCT application:
US 2014/015833 (11.02.2014)

(87) PCT publication:
WO 2015/102655 (09.07.2015)

Mail address:
**119019, Moskva, Gogolevskij b-r, 11, etazh 3,
"Goulingz Interneshnl Ink.", Gizatullina Evgeniya
Mikhajlovna**

(72) Inventor(s):

**CLARC Fred T. (US),
BARTOS Tomas M. (US),
NELSON Allen P. (US)**

(73) Proprietor(s):

**BIPI KORPOREJSHEN NORT AMERIKA
INK. (US)**

(54) **HIGH-PRESSURE CONCENTRATE GENERATION IN MANUFACTURE OF PURIFIED AROMATIC CARBOXYLIC ACIDS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a process for the production of purified aromatic carboxylic acid, comprising: generating high-pressure steam from boiler feedwater supplied to the boiler; heating the crude aromatic carboxylic acid in the heating zone using indirect heat exchange with high-pressure steam, while high-pressure steam condenses in the heating zone to

form high-pressure condensate; and purifying the crude aromatic carboxylic acid to form a purified aromatic carboxylic acid; and the boiler feedwater contains at least part of the high pressure condensate.

EFFECT: efficient way to reduce energy consumption.

12 cl, 2 dwg

RU 2 678 993 C2

RU 2 678 993 C2

Ссылка на родственные заявки

Согласно настоящей заявке испрашивается приоритет в соответствии с предварительной заявкой на выдачу патента США №61/922234, поданной 31 декабря 2013 г.

5 Область техники, к которой относится настоящее изобретение

Идеи настоящего изобретения относятся в общем к способам производства очищенных ароматических карбоновых кислот и, в частности, к способам использования пара высокого давления для подогрева неочищенных ароматических карбоновых кислот перед очисткой.

10 Предшествующий уровень техники настоящего изобретения

Терефталевую кислоту (ТК) и другие ароматические карбоновые кислоты можно использовать при производстве сложных полиэфиров (например, посредством их реакции с этиленгликолем и/или высшими алкиленгликолями). Сложные полиэфиры, в свою очередь, можно использовать для получения волокон, пленок, контейнеров, 15 бутылок, других упаковочных материалов, литых изделий и подобного.

В промышленной практике ароматические карбоновые кислоты получали жидкофазным окислением метилзамещенного бензольного и нафталинового сырья в растворителе - водной уксусной кислоте. Положения метальных заместителей соответствуют положениям карбоксильных групп в продукционной ароматической 20 карбоновой кислоте. Воздух или другие источники кислорода (например, обычно в газообразном состоянии) использовали в качестве окислителей в присутствии, например, промотированного бромом катализатора, который содержит кобальт и марганец. Окисление является экзотермическим процессом и дает ароматическую карбоновую кислоту вместе с побочными продуктами, включая продукты неполного или 25 промежуточного окисления ароматического сырья и продукты реакции уксусной кислоты (например, метанол, метилацетат и метилбромид). Вода также образуется в качестве побочного продукта.

Очищенные виды ароматических карбоновых кислот часто желательны для производства сложных полиэфиров, которые используют в важных применениях 30 (например, волокнах и бутылках). Примеси в кислотах (например, побочные продукты, образованные при окислении ароматического сырья и, в более общем смысле, различные замещенные карбонилем ароматические частицы), как полагают, вызывают и/или связаны с цветообразованием в сложных полиэфирах, полученных из них, что, в свою очередь, приводит к несоответствующим по цветам продуктам превращения сложных 35 полиэфиров. Ароматические карбоновые кислоты, имеющие сниженные уровни примесей, можно получать путем дополнительного окисления неочищенных продуктов жидкофазного окисления, как описано выше, при одном или нескольких условиях, выбранных из постепенного снижения температур и уровней кислорода. Кроме того, продукты неполного окисления можно извлекать при кристаллизации и превращать в 40 желаемую продукционную кислоту.

Очищенные виды терефталевой кислоты и других ароматических карбоновых кислот, имеющих сниженные количества примесей - например, очищенную терефталевую кислоту (ОТК) - получали каталитическим гидрированием менее чистых видов кислот или так называемых продуктов средней очистки в растворе при повышенной 45 температуре и давлении, используя катализатор на основе благородного металла. Менее чистые виды кислот могут включать неочищенный продукт, который содержит ароматическую карбоновую кислоту и побочные продукты жидкофазного окисления ароматического сырья. В промышленной практике жидкофазное окисление

алкилароматических сырьевых материалов в неочищенную ароматическую карбоновую кислоту и очистку неочищенного продукта часто проводят в непрерывных комплексных процессах, в которых неочищенный продукт жидкофазного окисления используют в качестве исходного материала для очистки.

5 Очистку неочищенной ароматической карбоновой кислоты осуществляли посредством гидрирования. Неочищенную ароматическую карбоновую кислоту обычно подогревают перед подачей в реактор гидрирования, который обычно работает при температуре от приблизительно 260°C до приблизительно 290°C. Одним способом, которым осуществляют такой подогрев, является непрямой теплообмен с паром
10 высокого давления. Пар высокого давления конденсируется при теплообмене, и давление полученного конденсата затем снижают с образованием конденсата низкого давления и пара низкого давления, который можно использовать на других стадиях процесса. Снижение давления обеспечивает извлечение значительных количеств энергии путем подачи пара низкого давления, образованного вследствие снижения давления, в
15 конденсационную паровую турбину или другое устройство рекуперации энергии.

Несмотря на это производство энергии, стоимость топлива, связанная с образованием пара высокого давления, вносит вклад в общие переменные затраты способа производства очищенной ароматической карбоновой кислоты. Остается необходимость в снижении таких переменных затрат посредством более эффективных стратегий
20 регулирования потребления энергии.

Краткое раскрытие настоящего изобретения

Объем настоящего изобретения определяется исключительно приложенной формулой изобретения, и на него ни в какой степени не влияют утверждения из данного краткого раскрытия.

25 В качестве введения рассмотрим, что способ производства очищенной ароматической карбоновой кислоты согласно идеям настоящего изобретения предусматривает: получение пара высокого давления из питательной воды котла, подаваемой в котел; нагревание суспензии, содержащей неочищенную ароматическую карбоновую кислоту, при помощи пара высокого давления, при этом пар высокого давления конденсируется
30 с образованием конденсата высокого давления; и очистку раствора неочищенной ароматической карбоновой кислоты с образованием очищенной ароматической карбоновой кислоты. Питательная вода котла содержит, по меньшей мере, часть конденсата высокого давления.

35 Другие аспекты настоящего изобретения будут очевидны с учетом следующего описания.

Краткое описание фигур

На фиг. 1 показана принципиальная технологическая схема производства очищенных видов ароматических карбоновых кислот согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения.

40 На фиг. 2 показана принципиальная технологическая схема производства очищенных видов ароматических карбоновых кислот согласно второму варианту осуществления настоящего изобретения.

Подробное раскрытие предпочтительных вариантов осуществления

В качестве общего введения рассмотрим, что настоящее изобретение направлено на
45 способы производства очищенных ароматических карбоновых кислот, используя эффективные схемы теплообмена при подогреве неочищенных ароматических карбоновых кислот перед очисткой. Пар высокого давления используют для нагрева неочищенной ароматической карбоновой кислоты в зоне подогрева перед очисткой

неочищенной ароматической карбоновой кислоты. По меньшей мере, часть конденсата высокого давления, образованного при конденсации пара высокого давления в зоне подогрева, можно рециркулировать для обеспечения, по меньшей мере, части питательной воды котла, из которой образуется пар высокого давления. В способе избегают снижения давления конденсата высокого давления, что приводит к экономии топлива и снижению общих затрат энергии по сравнению с системами предшествующего уровня техники. В способе также избегают капитальных затрат на испарительные емкости конденсата для получения пара с различными более низкими уровнями давления пара, которые требуются в некоторых системах предшествующего уровня техники.

Согласно первому способу производства очищенной ароматической карбоновой кислоты согласно идеям настоящего изобретения предусматривается: получение пара высокого давления из питательной воды котла, подаваемой в котел; нагревание суспензии, содержащей неочищенную ароматическую карбоновую кислоту, при помощи пара высокого давления, при этом пар высокого давления конденсируется с образованием конденсата высокого давления; и очистка неочищенной ароматической карбоновой кислоты с образованием очищенной ароматической карбоновой кислоты. Питательная вода котла содержит, по меньшей мере, часть конденсата высокого давления.

Согласно некоторым вариантам осуществления питательная вода котла также содержит добавочную питательную воду котла из дополнительного источника, такую как вода, которую деаэрировали при помощи пара низкого давления. Согласно некоторым вариантам осуществления конденсат высокого давления и добавочную питательную воду котла объединяют перед подачей питательной воды котла в котел. Согласно другим вариантам осуществления конденсат высокого давления и добавочную питательную воду котла объединяют непосредственно в котле, например, в паровом коллекторе котла. Согласно некоторым вариантам осуществления добавочная питательная вода котла имеет более низкую температуру, чем конденсат высокого давления, по меньшей мере, перед их объединением. Согласно некоторым вариантам осуществления конденсат высокого давления характеризуется температурой от приблизительно 250°C до приблизительно 305°C, и его подают в котел под давлением от приблизительно 80 бар(изб.) до приблизительно 120 бар(изб.). Согласно некоторым вариантам осуществления добавочная питательная вода котла характеризуется температурой от приблизительно 100°C до приблизительно 150°C, и ее подают в котел под давлением от приблизительно 80 бар(изб.) до приблизительно 120 бар(изб.).

Согласно некоторым вариантам осуществления котел содержит подогреватель воздуха - теплообменник типа газ/газ, а конденсат высокого давления и добавочную питательную воду котла объединяют перед подачей питательной воды котла в паровой коллектор котла. Согласно другим вариантам осуществления котел содержит экономайзер, часть конденсата высокого давления подают в паровой коллектор котла, а добавочную питательную воду котла подают в экономайзер перед подачей в паровой коллектор.

Согласно некоторым вариантам осуществления способ производства очищенной ароматической карбоновой кислоты согласно идеям настоящего изобретения дополнительно предусматривает одну или несколько следующих стадий: (а) перемещение второй части конденсата высокого давления в зону кристаллизации для использования в качестве охлаждения кристаллизатора; (б) перемещение отходящего газа из дымовой трубы котла, находящейся в жидкостной связи с котлом, через один или множество находящихся ниже по потоку подогревателей воздуха - теплообменников типа газ/газ,

таких как полимерный подогреватель воздуха LUVO - теплообменник типа газ/газ; и/или (с) перемещение отходящего газа из дымовой трубы котла, находящейся в жидкостной связи с котлом, последовательно через находящийся ниже по потоку подогреватель воздуха - теплообменник типа газ/газ из углеродистой стали и находящийся еще ниже по потоку полимерный подогреватель воздуха LUVO - теплообменник типа газ/газ. Согласно некоторым вариантам осуществления температура отходящего газа, поступающего в теплообменник типа газ/газ из углеродистой стали, составляет по меньшей мере приблизительно 175°C, а температура отходящего газа, выходящего из полимерного подогревателя воздуха LUVO - теплообменника типа газ/газ, составляет менее чем приблизительно 110°C.

Согласно некоторым вариантам осуществления часть конденсата высокого давления, рециркулируемого в питательную воду котла, составляет от приблизительно 65% до приблизительно 97% конденсата высокого давления, который образуется из пара высокого давления. Согласно некоторым вариантам осуществления вторую часть конденсата высокого давления, которая содержит от приблизительно 3% до приблизительно 35% конденсата высокого давления, подают на другие стадии способа, например, в зону кристаллизации.

Второй способ производства очищенной ароматической карбоновой кислоты согласно идеям настоящего изобретения предусматривает: окисление замещенного ароматического углеводорода в зоне реакции с образованием неочищенной ароматической карбоновой кислоты; получение пара высокого давления из подаваемой питательной воды котла и нагревание неочищенной ароматической карбоновой кислоты в зоне нагревания при помощи, по меньшей мере, части пара высокого давления, при этом пар высокого давления конденсируется с образованием конденсата высокого давления. Питательная вода котла содержит, по меньшей мере, часть конденсата высокого давления и согласно некоторым вариантам осуществления добавочную питательную воду котла из по меньшей мере одного дополнительного источника. Согласно некоторым вариантам осуществления часть конденсата высокого давления, рециркулируемого в котел, содержит от приблизительно 65% до приблизительно 97% конденсата высокого давления, который образуется из пара высокого давления.

Третий способ производства очищенной ароматической карбоновой кислоты согласно идеям настоящего изобретения предусматривает: окисление замещенного ароматического углеводорода в зоне реакции с образованием неочищенной ароматической карбоновой кислоты; получение пара высокого давления из питательной воды котла, подаваемой в котел; нагревание неочищенной ароматической карбоновой кислоты в зоне нагревания при помощи, по меньшей мере, части пара высокого давления, при этом пар высокого давления конденсируется с образованием конденсата высокого давления; и перемещение отходящего газа из дымовой трубы котла, находящейся в жидкостной связи с котлом, через один или множество находящихся ниже по потоку подогревателей воздуха - теплообменников типа газ/газ. Подходящие подогреватели включают подогреватели воздуха - теплообменники типа газ/газ из углеродистой стали, коррозионностойкие полимерные воздухоподогреватели (LUVO) - теплообменники типа газ/газ и их комбинации. Питательная вода котла содержит, по меньшей мере, часть конденсата высокого давления и согласно некоторым вариантам осуществления также содержит и добавочную питательную воду котла из по меньшей мере одного дополнительного источника.

Дополнительные признаки вышеописанных способов производства очищенных видов ароматической карбоновой кислоты согласно идеям настоящего изобретения

будут теперь описаны со ссылкой на фигуры.

Способы производства очищенных ароматических карбоновых кислот из замещенных ароматических углеводородов вместе со вспомогательными способами рекуперации энергии и очистки потоков отходов в общем известны в данной области техники и более
5 подробно описаны, например, в США патентах №5723656, №6137001, №7935844, №7935845 и №8173834. На фиг. 1 показана упрощенная принципиальная технологическая схема производства очищенных видов ароматических карбоновых кислот согласно
10 настоящему изобретению. Жидкие и газообразные потоки и материалы, используемые в способе, представленном на фиг. 1, можно направлять и перемещать по подходящим трубопроводам, каналами и системам труб, изготовленным, например, из материалов,
15 подходящих для использования в способе и для безопасности при осуществлении способа. Следует понимать, что конкретные элементы могут быть физически соединены и, при необходимости, могут иметь гибкие участки, жесткие участки или их комбинацию. При направлении потоков или соединений могут включаться промежуточные устройства
и/или необязательные обработки. Например, могут присутствовать насосы, клапаны, патрубки, расходомеры и распределители для газа и жидкости, пробоотборники и
измерительные устройства, и другое оборудование (например, для наблюдения, контроля, регулирования и/или изменения давлений, расходов и других рабочих
параметров).

20 Согласно типичному варианту осуществления, такому как осуществляемый, как показано на фиг. 1, жидкий сырьевой материал, содержащий, например, по меньшей мере приблизительно 99 масс. % замещенного ароматического углеводородного сырьевого материала, растворитель - одноосновную карбоновую кислоту, катализатор
25 окисления, промотор катализатора и воздух непрерывно подают в емкость 110 для реакции окисления через впускные отверстия, такие как впускные отверстия 112. Согласно некоторым вариантам осуществления емкость 110 представляет собой поддерживающий номинальное рабочее давление реактор непрерывного действия с мешалкой.

Согласно некоторым вариантам осуществления перемешивание можно обеспечивать
30 путем вращения мешалки 120, вал которой приводится в действие внешним источником питания (не показан). Лопасты, установленные на валу и расположенные в объеме жидкости, сконструированы для обеспечения сил для смешивания жидкостей и диспергирования газов в объеме жидкости, при этом предотвращая осаждение твердых
веществ в нижних областях объема жидкости.

35 Подходящие ароматические сырьевые материалы для окисления обычно содержат ароматический углеводород, замещенный в одном или нескольких положениях, обычно соответствующих положениям карбоновокислотных групп получаемой ароматической карбоновой кислоты, причем по меньшей мере одна группа является окисляемой до карбоновокислотной группы. Окисляемый заместитель или заместители могут
40 представлять собой алкильные группы, такие как метальные, этильные или изопропильные группы, или группы, уже содержащие кислород, такие как гидроксильные, формильные или кето-группы. Заместители могут быть одинаковыми или различными. Ароматическая часть сырьевых соединений может иметь бензольное кольцо, или она может быть би- или полициклической, такой как нафталиновые кольца.
45 Примеры пригодных сырьевых соединений, которые можно использовать отдельно или в комбинациях, включают толуол, этилбензол и другие алкилзамещенные бензолы, ортоксилол; параксилол; метаксилол, толуиловые альдегиды, толуиловые кислоты, алкилбензиловые спирты, 1-формил-4-метилбензол, 1-гидроксиметил-4-метилбензол;

5 метилацетофенон; 1,2,4-триметилбензол; 1-формил-2,4-диметилбензол, 1,2,4,5-тетраметилбензол; замещенные алкилом, формилом, ацилом и гидроксиметилом нафталины, такие как 2,6-диметилнафталин, 2,6-дизтилнафталин, 2,7-диметилнафталин, 2,7-диэтилнафталин, 2-формил-6-метилнафталин, 2-ацил-6-метилнафталин, 2-метил-6-этилнафталин и частично окисленные производные вышеуказанных веществ.

Для производства ароматических карбоновых кислот путем окисления их соответствующим образом замещенных ароматических углеводородных предшественников, например, для производства бензойной кислоты из монозамещенных бензолов, терефталевой кислоты из пара-дизамещенных бензолов, фталевой кислоты из орто-дизамещенных бензолов, и 2,6- или 2,7-нафталиндикарбоновых кислот из, соответственно, 2,6- и 2,7-дизамещенных нафталинов, предпочтительно использовать относительно чистые сырьевые материалы и более предпочтительно сырьевые материалы, в которых содержание предшественника, соответствующего желаемой кислоте, составляет по меньшей мере приблизительно 95 масс. % и более предпочтительно по меньшей мере 98 масс. % или даже больше. Согласно одному варианту осуществления ароматическое углеводородное сырье для использования в производстве терефталевой кислоты содержит параксилол.

Растворитель для жидкофазной реакции ароматического сырьевого материала в продукционную ароматическую карбоновую кислоту на стадии жидкофазного окисления содержит низкомолекулярную одноосновную карбоновую кислоту, которая предпочтительно представляет собой C₁-C₈-одноосновную карбоновую кислоту, например, уксусную кислоту, пропионовую кислоту, масляную кислоту, валериановую кислоту и бензойную кислоту.

Катализаторы, используемые для жидкофазного окисления, содержат материалы, которые эффективны для катализа окисления ароматического сырьевого материала до ароматической карбоновой кислоты. Предпочтительные катализаторы растворимы в жидкофазной реакционной смеси, используемой для окисления, поскольку растворимые катализаторы содействуют контакту между катализатором, газообразным кислородом и жидкими сырьевыми материалами; однако, гетерогенный катализатор или компоненты катализатора также можно использовать. Обычно катализатор содержит по меньшей мере один компонент на основе тяжелого металла. Примеры подходящих тяжелых металлов включают кобальт, марганец, ванадий, молибден, хром, железо, никель, цирконий, церий или металл группы лантаноидов, такой как гафний. Подходящие формы этих металлов включают, например, ацетаты, гидроксиды и карбонаты. Предпочтительные катализаторы содержат кобальт, марганец, их комбинации и комбинации с одним или несколькими другими металлами и, в частности, с гафнием, церием и цирконием.

Согласно предпочтительным вариантам осуществления каталитические композиции для жидкофазного окисления также содержат промотор, который способствует окислительной активности металла катализатора, предпочтительно без образования нежелательных типов или уровней побочных продуктов. Промоторы, которые растворимы в жидкофазной реакционной смеси, используемой при окислении, предпочтительны для содействия контакту между катализатором, промотором и реагентами. Галогенсодержащие соединения обычно используют в качестве промотора, например, галогениды водорода, галогениды натрия, галогениды калия, галогениды аммония, галогензамещенные углеводороды, галогензамещенные карбоновые кислоты и другие галогенированные соединения. Предпочтительные промоторы содержат по меньшей мере один источник брома. Подходящие источники брома включают

бромантрацены, Br₂, HBr, NaBr, KBr, NH₄Br, бензилбромид, бромуксусную кислоту, дибромуксусную кислоту, тетрабромэтан, этилендибромид, бромацетилбромид и их комбинации. Другие подходящие промоторы включают альдегиды и кетоны, такие как ацетальдегид и метилэтилкетон.

5 Реагенты для жидкофазной реакции стадии окисления также содержат газ, содержащий молекулярный кислород. Воздух обычно используют в качестве источника газообразного кислорода. Обогащенный кислородом воздух, чистый кислород и другие газообразные смеси, содержащие молекулярный кислород, обычно на уровнях по меньшей мере приблизительно 10 об. %, также пригодны.

10 Замещенный ароматический углеводород окисляется в реакторе 110 с образованием неочищенной ароматической карбоновой кислоты и побочных продуктов. Согласно одному варианту осуществления, например, параксилोल превращается в терефталевую кислоту, а побочные продукты, которые могут образоваться помимо терефталевой кислоты, включают, помимо прочего, продукты неполного и промежуточного окисления
15 (например, 4-карбоксібензальдегид, 1,4-гидроксиметилбензойную кислоту, паратолуиловую кислоту, бензойную кислоту и подобное, и их комбинации). Поскольку реакция окисления является экзотермической, тепло, образованное при реакции, может вызывать закипание жидкофазной реакционной смеси и образование отводимой сверху реактора паровой фазы, которая содержит испарившуюся уксусную кислоту, водяной пар, газообразные побочные продукты реакции окисления, оксиды углерода, азот из
20 воздуха, подаваемого на реакцию, непрореагировавший кислород и подобное, и их комбинации.

Отводимый сверху реактора пар удаляют из реактора 110 через выпускное отверстие 116 и направляют в поток 111 в зону разделения, которая согласно показанному
25 варианту осуществления представляет собой дистилляционную колонну 330 высокого давления. Зона разделения сконструирована для отделения воды от растворителя - одноосновной карбоновой кислоты и возврата обогащенной растворителем жидкой фазы в реактор по линии 331. Обогащенную водой газовую фазу удаляют из зоны разделения по линии 334 для дальнейшей переработки, например, путем рекуперации
30 энергии посредством детандера, путем конденсации воды из газового потока для использования в качестве обратного потока колонны или для использования в зоне очистки или других частях способа и путем обработки отработанных газов. Обратный поток (не показан) возвращают в колонну 330. Примеры дальнейшей переработки отводимого сверху реактора газового потока и режимы обратных жидких потоков для колонны 330 более подробно описаны в США патентах №5723656, №6137001, №7935844,
35 №7935845 и №8173834. Жидкие отходы, содержащие твердую неочищенную ароматическую карбоновую кислоту, суспендированную в жидкофазной реакционной смеси, удаляют из реакционной емкости 110 через выпускное отверстие 114 для шлама и направляют в поток 115 в зону кристаллизации для извлечения твердого продукта.

40 Согласно варианту осуществления настоящего изобретения, показанному на фиг. 1, зона кристаллизации содержит множество кристаллизаторов с мешалками, 152 и 156, соединенных последовательно и находящихся в жидкостной связи для перемещения суспензии продукта из кристаллизатора 152 в кристаллизатор 156. Охлаждение кристаллизаторов осуществляют путем сброса давления, причем суспензию охлаждают
45 в кристаллизаторе 152 до температуры в диапазоне приблизительно 150-190°C, а затем еще ниже до приблизительно 110-150°C в кристаллизаторе 156. Один или несколько кристаллизаторов имеют вентиляционные отверстия, такие как вентиляционные отверстия 154 и 158, соответственно, для удаления в теплообменные устройства (не

показаны) пара, полученного при сбросе давления, и образования пара из выделяющихся паров. Пар, отведенный из одного или нескольких находящихся выше по потоку кристаллизаторов, таких как кристаллизатор 152, в теплообменные устройства, предпочтительно конденсируется, и жидкий конденсат, содержащий воду, растворитель - уксусную кислоту и растворимые продукты и побочные продукты окисления, можно направлять в один или несколько находящихся ниже по потоку кристаллизаторов, например, в 156, для обеспечения извлечения кристаллизующихся компонентов, таких как неочищенная ароматическая карбоновая кислота и побочные продукты окисления, поступающих и конденсирующихся из выделяющихся паров одного или нескольких находящихся выше по потоку кристаллизаторов.

Кристаллизатор 156 находится в жидкостной связи с устройством 190 для разделения жидкой и твердой фаз, которое приспособлено для приема из кристаллизатора суспензии твердого продукта, содержащей неочищенную ароматическую карбоновую кислоту и побочные продукты окисления в маточной жидкости окисления, содержащей растворитель - одноосновную карбоновую кислоту и воду, и для разделения неочищенного твердого продукта, содержащего терефталевую кислоту и побочные продукты, и жидкости. Устройство 190 для разделения представляет собой центрифугу, барабанный вакуум-фильтр или фильтр-пресс. Согласно предпочтительным вариантам осуществления устройство для разделения представляет собой фильтр-пресс, приспособленный для замены растворителя путем прямого вытеснения под давлением маточной жидкости в отфильтрованном осадке при помощи промывочной жидкости, содержащей воду. Маточная жидкость окисления, полученная при разделении, выходит из устройства 190 для разделения в поток 191 для перемещения в резервуар 192 для маточной жидкости. Основную часть маточной жидкости перемещают из резервуара 192 в реактор 110 окисления для возврата в реакцию жидкофазного окисления уксусной кислоты, воды, катализатора и побочных продуктов реакции окисления, растворенных или находящихся в виде мелкодисперсных твердых частиц в маточной жидкости. Неочищенный твердый продукт и примеси, содержащие побочные продукты окисления сырья, перемещают с промежуточными сушкой и хранением или без них из устройства 190 для разделения в подпиточную емкость 202 раствора для очистки в поток 197. Неочищенный твердый продукт суспендируют в подпиточной емкости 202 в растворителе для реакции очистки, причем он весь или, по меньшей мере, его часть и предпочтительно от приблизительно 60 до приблизительно 100 масс. % содержит вторую жидкую фазу от разделения отходящих газов из воды и уксусной кислоты в паровой фазе, отводимой из реактора 110 в колонну 330, и побочные продукты окисления. Если используют, подпиточный растворитель, такой как свежая деминерализованная вода или подходящие рециркулирующие потоки, такие как жидкость, сконденсированная из паров, полученных при сбросе давления при кристаллизации очищенной производственной терефталевой кислоты, как обсуждается ниже, можно направлять в подпиточный резервуар 202 из емкости 204. Температура суспензии в подпиточном резервуаре предпочтительно составляет от приблизительно 80 до приблизительно 100°C.

Неочищенная ароматическая карбоновая кислота растворяется с образованием очищаемого реакционного раствора при нагревании, например, до температуры от приблизительно 260 до приблизительно 290°C в подпиточном резервуаре 202 и при пропускании через зону нагревания, содержащую один или несколько теплообменников 206, когда ее перемещают в реактор 210 очистки. В реакторе 210 очищаемый реакционный раствор приводят в контакт с водородом под давлением предпочтительно

в диапазоне от приблизительно 85 до приблизительно 95 бар (изб.) в присутствии катализатора гидрирования.

Катализаторы, подходящие для использования в реакциях гидрирования для очистки, содержат один или несколько металлов с каталитической активностью для гидрирования примесей в неочищенных ароматических карбоновых кислотах, таких как промежуточные продукты и побочные продукты окисления и/или ароматические карбонильные частицы. Металл катализатора предпочтительно находится на материале подложки или носителя, который нерастворим в воде и не реагирует с ароматическими карбоновыми кислотами при условиях процесса очистки. Подходящие металлы катализатора представляют собой металлы VIII группы Периодической системы элементов (по версии IUPAC), включая палладий, платину, родий, осмий, рутений, иридий и их комбинации. Палладий или комбинации таких металлов, которые содержат палладий, наиболее предпочтительны. Углероды и угли с площадями поверхности в несколько сотен или тысяч м²/г и достаточной прочностью и устойчивостью к истиранию для длительного использования при рабочих условиях являются предпочтительными подложками. Загрузка металлов не является критической, но на практике предпочтительные загрузки составляют от приблизительно 0,1 масс. % до приблизительно 5 масс. % на основе общей массы подложки и металла или металлов катализатора. Предпочтительные катализаторы для превращения примесей, присутствующих в неочищенных ароматических карбоновых кислотах, содержат от приблизительно 0,1 до приблизительно 3 масс. % и более предпочтительно от приблизительно 0,2 до приблизительно 1 масс. % металла для гидрирования. Согласно одному конкретному варианту осуществления металл содержит палладий.

Часть жидкой очищаемой реакционной смеси непрерывно отводят из реактора гидрирования в поток 211 в кристаллизатор 220, где очищенную производственную ароматическую карбоновую кислоту и сниженные уровни примесей кристаллизуют из реакционной смеси путем снижения давления на жидкость. Полученную суспензию очищенной ароматической карбоновой кислоты и жидкости, образованной в кристаллизаторе 220, направляют в устройство 230 для разделения твердой и жидкой фаз по линии потока 221. Пары, полученные при сбросе давления при кристаллизации, можно конденсировать путем пропускания в теплообменники (не показаны) для охлаждения, а полученную сконденсированную жидкость повторно направлять в процесс, например, в качестве рецикла в подпиточный резервуар 202 сырья для очистки, по подходящим трубопроводам (не показаны). Очищенная производственная ароматическая карбоновая кислота выходит из устройства 230 для разделения твердой и жидкой фаз в поток 231. Устройство для разделения жидкой и твердой фаз может представлять собой центрифугу, барабанный вакуум-фильтр, фильтр-пресс или комбинации одного или более из них.

Очищаемая маточная жидкость, из которой твердую очищенную производственную ароматическую карбоновую кислоту выделили в устройстве 230 для разделения твердой и жидкой фаз, содержит воду, небольшие количества растворенной и суспендированной производственной ароматической карбоновой кислоты и примеси, включая гидрированные побочные продукты окисления, растворенные и суспендированные в маточной жидкости. Очищаемую маточную жидкость, направляемую в поток 233, можно направлять в установки очистки сточных вод или альтернативно можно использовать в качестве обратного потока в колонну 330, как более подробно описано, например, в патентах США №5723656, №6137001, №7935844, №7935845 и №8173834.

Как обсуждалось выше, неочищенную ароматическую карбоновую кислоту

нагревают в зоне нагревания, содержащей теплообменник 206. Специалисты в данной области техники поймут, что, хотя показан один теплообменник, зона нагревания может содержать множество теплообменников, включая подогреватели находящиеся выше по потоку относительно теплообменника 206. Согласно одному варианту осуществления теплообменник представляет собой кожухотрубный теплообменник, в котором неочищенную ароматическую карбоновую кислоту нагревают при помощи 5 непрямого контактного нагрева паром высокого давления, подаваемым по линии 402.

Пар 402 высокого давления генерируется котлом 404. Согласно одному варианту осуществления котел 404 представляет собой стандартный котел Nebraska типа D, 10 доступный от компании Cleaver-Brooks из Линкольна, Небраска. Котел 404 содержит паровой коллектор 406 и нижний коллектор 408, соединенные множеством восходящих и нисходящих трубок 410. Питательную воду котла подают в паровой коллектор 406 по линии 412. Питательную воду котла подают в виде жидкости под давлениями, незначительно превышающими давление в паровом коллекторе 406, и при температурах, 15 которые переохлаждены соответственно давлению на входе. Плотность питательной воды котла, поступающей в паровой коллектор 406, больше плотности двухфазной водяной смеси жидкости и пара в паровом коллекторе 406. Этот градиент плотности, таким образом, способствует термосифонному эффекту, когда поступающая жидкость с более высокой плотностью протекает вниз по нисходящим трубкам 410 в находящийся

снизу нижний коллектор 408, который, в свою очередь, заставляет двухфазные водяные смеси с более низкой плотностью течь вверх по восходящим трубкам 410 из нижнего коллектора 408 в паровой коллектор 406. Пар высокого давления отводят из парового коллектора 406 по линии 402. Сброс из нижней части устройства, содержащий воду с примесями, отводят из нижнего коллектора 408 по линии 414 со скоростью 20

приблизительно 1-3% питательной воды 412 котла, входящей в паровой коллектор, чтобы избежать накопления коррозионноактивных материалов. Топливо, такое как природный газ, подают по линии 416, а источник кислорода, такой как воздух, подают по линии 418 для обеспечения источника теплоты сгорания (не показан) для котла 404. Питательная вода 412 котла содержит, по меньшей мере, часть конденсата 420 30 высокого давления, который образуется при конденсации пара 402 высокого давления в межтрубной зоне теплообменника 206. Согласно одному варианту осуществления конденсат 419 высокого давления, выходящий из теплообменника 206, подают в испарительную камеру 420, которая находится под давлением, близким к давлению конденсата 419, для удаления остального пара по линии 422. 422 можно использовать в других частях процесса (не показано). Часть конденсата высокого давления можно 35 отводить по линии 424 для использования в других частях процесса, однако, по меньшей мере, часть конденсата высокого давления, выходящего из испарительной камеры 420, переохлаждают и дополнительно повышают его давление при помощи насоса 423 перед рециркуляцией для использования в качестве питательной воды 412 котла. Согласно одному варианту осуществления по меньшей мере 65 масс. % или по меньшей мере до 40 97 масс. % конденсата высокого давления, который образуется в теплообменнике 206, рециркулируют для использования в качестве питательной воды 412 котла.

Согласно одному варианту осуществления добавочная питательная вода котла имеет более низкую температуру, чем конденсат высокого давления, перед их объединением. 45 Согласно одному варианту осуществления конденсат высокого давления характеризуется температурой от приблизительно 250°C до приблизительно 305°C, и его подают в котел под давлением от приблизительно 80 бар(изб.) до приблизительно 120 бар(изб.). Согласно одному варианту осуществления добавочная питательная вода

котла характеризуется температурой от приблизительно 100°C до приблизительно 150°C, и ее подают в котел под давлением от приблизительно 80 бар(изб.) до приблизительно 120 бар(изб.).

5 Согласно одному варианту осуществления питательная вода 412 котла также содержит воду по меньшей мере из одного другого источника. В варианте осуществления, показанном на фиг. 1, питательная вода 412 котла содержит рециркулированный конденсат 426 высокого давления и добавочную питательную воду 428, подаваемую из тарельчатого деаэратора 430, давление которой повышают при помощи насоса 435. Деионизированную воду подают в деаэратор 430 по линии 10 432, а пар низкого давления вводят в деаэратор 430 по линии 434. В деаэраторе 430 удаляется растворенный кислород и другие растворенные газы из добавочной питательной воды 428. Согласно одному варианту осуществления добавочную питательную воду 428 подогревают отходящим газом из котла 404 в экономайзере 436 перед подачей добавочной питательной воды 428 в котел 404. Согласно показанному 15 варианту осуществления добавочную питательную воду 428 объединяют с рециркулированным конденсатом 426 высокого давления перед подачей добавочной питательной воды 412 в котел 404.

Согласно одному варианту осуществления отходящий газ, выходящий из экономайзера 436, перемещается по дымовой трубе 438 и может сбрасываться в 20 атмосферу сверху трубы. Согласно другому варианту осуществления дымовая труба 438 содержит шибер 440 для отвода, по меньшей мере, части отходящего газа для дополнительной обработки, например, для охлаждения отходящего газа до температуры ниже температуры отходящего газа на выходе. По меньшей мере, часть и согласно одному варианту осуществления по существу весь отходящий газ перемещают в зону 25 подогрева воздуха, содержащую один или несколько подогревателей 450, 452 - теплообменников типа газ/газ. В варианте осуществления, показанном на фиг. 1, отходящий газ подают по линии 448 в подогреватель 450 - теплообменник типа газ/газ, а затем подают в подогреватель 452 - теплообменник типа газ/газ по линии 454 перед возвратом в дымовую трубу 438 по линии 456. Отходящий газ нагревает свежий воздух, 30 подаваемый в подогреватель 452 - теплообменник типа газ/газ по линии 458, и нагретый воздух, выходящий из подогревателя 452 - теплообменника типа газ/газ, подают в подогреватель 450 - теплообменник типа газ/газ по линии 460.

Согласно одному варианту осуществления часть отходящего газа 454, выходящего из первого подогревателя 450 - теплообменника типа газ/газ, подают в свежий воздух 35 по линии 462. Использование части отходящего газа в подаваемом воздухе снижает выбросы NO_x в газе, выходящем из дымовой трубы 438. Согласно одному варианту осуществления от 0,1% до 20% отходящего газа рециркулируют в подаваемый воздух по линии 462.

Согласно одному варианту осуществления подогреватели - 450 и 452 теплообменники 40 типа газ/газ могут быть изготовлены из коррозионностойких материалов, таких как высококачественные полимерные материалы или углеродистая сталь, которая является стойкой к коррозии вплоть до температуры точки росы отходящего газа, при этом сохраняя термоустойчивость до приблизительно 200°C. Подходящие подогреватели - теплообменники типа газ/газ включают воздухоподогреватели (LUVO) - теплообменники 45 типа газ/газ, продаваемые компанией HeatMatrix из Нидерландов. Согласно одному варианту осуществления подогреватель 450 - теплообменник типа газ/газ представляет собой подогреватель LUVO - теплообменник типа газ/газ из углеродистой стали, а подогреватель 452 - теплообменник типа газ/газ представляет собой подогреватель

LUVO - теплообменник типа газ/газ из высококачественных полимеров.

На фиг. 2 показан другой вариант осуществления упрощенной принципиальной технологической схемы производства очищенных видов ароматических карбоновых кислот согласно настоящему изобретению. Согласно данному варианту осуществления экономайзер заменяли на подогреватель 502 - теплообменник типа газ/газ. Подаваемый свежий воздух вводят по линии 504 в подогреватель 502 - теплообменник типа газ/газ, где его подогревают непрямым контактом с отходящим газом из котла 404. Согласно одному варианту осуществления подаваемый свежий воздух 504 смешивают с частью отходящего газа, выходящего из дымовой трубы 438. Часть отходящего газа отводят из дымовой трубы и объединяют с подаваемым свежим воздухом 506. Согласно одному варианту осуществления от 0,1% до 20% отходящего газа рециркулируют с подаваемым воздухом. Рециркуляция отходящего газа снижает выбросы NO_x , в то же время повышая температуру подаваемого воздуха. Согласно варианту осуществления, показанному на фиг. 2, добавочную питательную воду 508 можно подогревать при помощи теплообменника 510 перед объединением добавочной питательной воды 508 с рециркулируемым конденсатом 412 высокого давления.

Типичные варианты осуществления, показанные на фиг. 1 и фиг. 2, сконструированы для обеспечения общего снижения затрат энергии по сравнению с обычными системами, в которых предусмотрен сброс давления конденсата высокого давления.

Таким образом, полное содержание каждой и всех патентных и непатентных публикаций, цитируемых в настоящем документе, включено посредством ссылки, за исключением того, которому каким-либо образом противоречат раскрытия или определения из настоящей заявки, в этом случае раскрытие или определение из настоящего документа следует рассматривать как преобладающее.

Вышеуказанное подробное раскрытие и сопутствующие графические материалы были представлены в качестве объяснения и пояснения и не предназначены для ограничения объема приложенной формулы изобретения. Многие изменения в предпочтительных вариантах осуществления, показанных в настоящем документе, будут очевидны специалисту в данной области техники, и они остаются в пределах объема приложенной формулы изобретения и ее эквивалентов.

Следует понимать, что элементы и признаки, перечисленные в приложенной формуле изобретения, можно объединять различным образом для получения новых пунктов формулы, которые точно так же попадают в объем настоящего изобретения. Таким образом, ввиду того что зависимые пункты формулы, приложенной ниже, зависят только от одного независимого или зависимого пункта, следует понимать, что эти зависимые пункты могут, альтернативно, стать зависимыми в качестве альтернативы от любого предшествующего пункта - или независимого, или зависимого - и что такие новые комбинации следует понимать как образующие часть настоящего описания.

(57) Формула изобретения

1. Способ производства очищенной ароматической карбоновой кислоты, включающий:

получение пара высокого давления из питательной воды котла, подаваемой в котел; нагревание неочищенной ароматической карбоновой кислоты в зоне нагревания, используя не прямой теплообмен с паром высокого давления, при этом пар высокого давления конденсируется в зоне нагревания с образованием конденсата высокого давления; и

очистку неочищенной ароматической карбоновой кислоты с образованием очищенной

ароматической карбоновой кислоты;

причем питательная вода котла содержит по меньшей мере часть конденсата высокого давления.

5 2. Способ по п. 1, дополнительно включающий окисление замещенного ароматического углеводорода в зоне реакции с образованием неочищенной ароматической карбоновой кислоты.

3. Способ по п. 1, в котором питательная вода котла дополнительно содержит добавочную воду из по меньшей мере одного дополнительного источника.

10 4. Способ по п. 3, в котором конденсат высокого давления и добавочную питательную воду котла объединяют перед подачей питательной воды котла в котел.

5. Способ по п. 3, в котором добавочная питательная вода котла имеет более низкую температуру, чем конденсат высокого давления, перед их объединением.

15 6. Способ по п. 5, в котором конденсат высокого давления характеризуется температурой от приблизительно 250°C до приблизительно 305°C и давлением на входе в котел от приблизительно 80 бар (изб.) до приблизительно 120 бар (изб.), и причем добавочная питательная вода котла характеризуется температурой от приблизительно 100°C до приблизительно 150°C и давлением на входе в котел от приблизительно 80 бар (изб.) до приблизительно 120 бар (изб.).

20 7. Способ по п. 1, дополнительно включающий подогрев подаваемого в котел воздуха при помощи отходящего газа.

8. Способ по п. 1, дополнительно включающий подогрев добавочной питательной воды котла при помощи отходящего газа котла.

25 9. Способ по п. 1, в котором питающая вода котла из конденсата высокого давления содержит от приблизительно 65% до приблизительно 97% конденсата высокого давления, образованного в зоне нагревания.

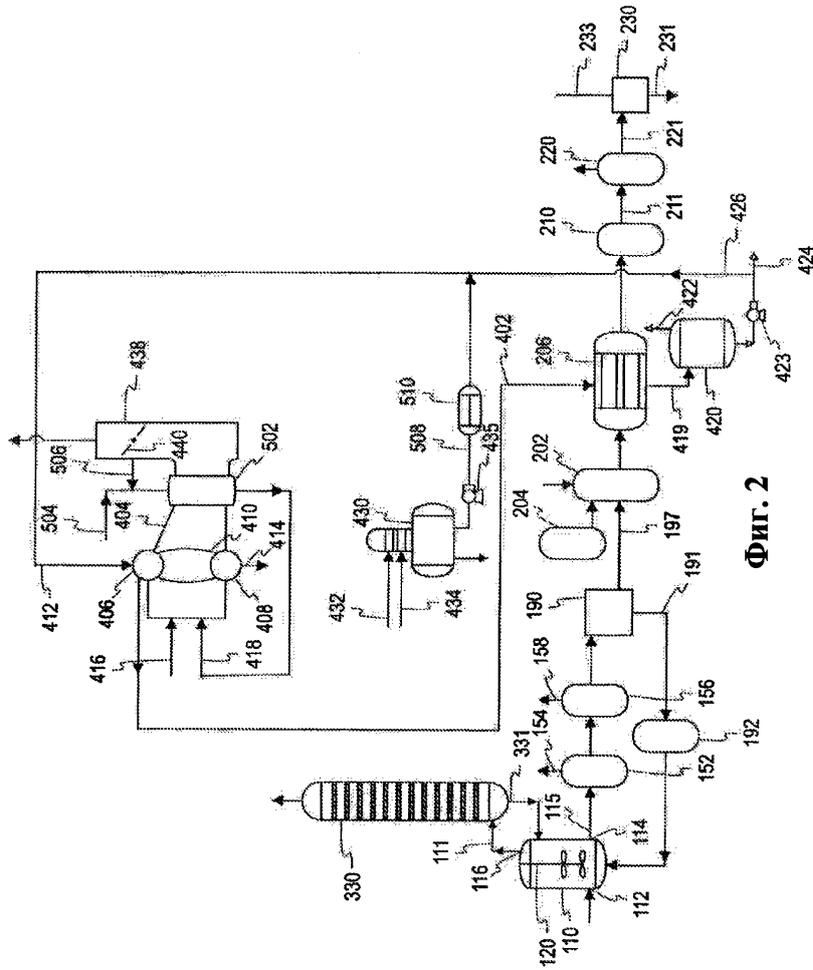
10. Способ по п. 7, в котором по меньшей мере один из подогревателей воздуха - теплообменников типа газ/газ - содержит полимерный воздухоподогреватель (LUVO) - теплообменник типа газ/газ.

30 11. Способ по п. 1, дополнительно включающий перемещение отходящего газа из дымовой трубы котла, находящейся в жидкостной связи с котлом, последовательно через находящийся ниже по потоку подогреватель воздуха - теплообменник типа газ/газ из углеродистой стали - и находящийся еще ниже по потоку полимерный подогреватель воздуха LUVO - теплообменник типа газ/газ.

35 12. Способ по п. 1, в котором ароматическая карбоновая кислота является терефталевой кислотой.

40

45



Фиг. 2