

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C07C 63/26

(45) 공고일자 1980년 10월 06일  
(11) 공고번호 특 1980-0001084

(21) 출원번호	특 1975-0001539	(65) 공개번호
(22) 출원일자	1975년 07월 15일	(43) 공개일자
(71) 출원인	미쓰비시 가세이고교 가부시기 가이사 일본국 도쿄도 지요다꾸 마루노우찌 2쵸메 5번 2호	
(72) 발명자	기무라 쓰네오 일본국 후쿠오카쵸 기다규우슈우시 야하다니시꾸 히가시마가리마찌 4번 58호 하시즈메 히로시 일본국 후쿠오카쵸 기다규우슈우시 야하다니시꾸 히가시마가리마찌 4번 73호 이즈미사와 요시아끼 일본국 후쿠오카쵸 기다규우슈우시 야하다니시꾸 니시마가리마찌 8번 24호	
(74) 대리인	이준구	

심사관 : 이돈상

(54) 고순도 테레프탈산의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

고순도 테레프탈산의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 고순도 테레프탈산의 제조방법에 관한 것이다. 더 구체적으로는, 종래의 파라 디알킬벤젠의 액상 산화법을 개량하여 테레프탈산으로의 산화 반응이 실질적으로 종료된 후, 산화반응에 의해서 수득된 테레프탈산 슬러리에 다시 산소함유 가스를 주입해서 산화처리하여 고순도화시킴에 적합한 조건으로 액상 반응을 행함으로써, 직접 중합용 고순도 테레프탈산을 제조하는 방법에 관한 것이다.

폴리에틸렌테레프탈레이트를 제조하는 방법으로서 테레프탈산 디알킬에스테르를 경유하는 방법에 대신해서 테레프탈산과 글리콜류를 직접 중합하는 방법이 주목되어 오고 있지만, 이것에 수반하여 테레프탈산이 고순도의 것 즉 예를들면 불순물인 4-카르복시벤조알데히드(이하, 이것을 "4CBA" 라고 약칭함)가 500ppm 이하인 것이 요구되고 있다.

그리하여, 공지의 파라디알킬벤젠의 액상 산화에 의해 수득되는 테레프탈산은 불순물로서 4CBA, 파라톨루일산 등의 반응 중간체, 혹은 구조 불명의 부산물 생성물을 다량으로 함유하고 있다. 파라디알킬벤젠의 테레프탈산으로의 액상 산화 반응이 실질적으로 종료된 후 수득되는 테레프탈산 현탁액을 그대로 또한 분자상 산소로 산화처리하는 방법이 알려져 있다(영국특허 제983,677호 참조).

이 산화처리는 테레프탈산 슬러리의 모액중에 함유된 미량의 불순물, 특히 착색 원인 물질을 제거하는 것이며, 이 처리에 의해서 테레프탈산의 순도는 상당히 향상된다(이 산화처리를 이후 "후산화(after-oxidation)" 라고 한다). 그러나, 이 방법만으로서, 아직 충분히 만족할 만한 결과는 얻어지지 않는다.

본 발명자 등은 상기의 산화 및 후산화에 의해서 정제를 행하는 방법에 대해 여러가지로 검토한 결과, 후산화의 효과가 액상 산화시에 얻어지는 테레프탈산 현탁액의 모액중에 함유된 4CBA의 농도에 크게 좌우된다는 사실, 그리하여 이 모액중의 4CBA의 농도를 특정의 값 이하가 되도록 산화조건을 선택하여, 이 테레프탈산 현탁액에 대해서 후산화처리를 행하면 직접 중합용의 고순도, 즉 4 CBA 함량이 500ppm 이하인 테레프탈산이 용이하게 수득된다는 사실을 발견하고 본 발명에 도달하였다.

즉, 본 발명은 저급 지방족 카르본산 용매 중에서 중금속을 함유하는 촉매의 존재하에, 산소 또는 산소함유 가스에 의해 파라디알킬벤젠 및 (또는) 그 산화 중간체를 액상산화하여 테레프탈산 현탁액을 얻는 제1공정 및 이 제1공정에서 얻어지는 테레프탈산 현탁액을 역시 산소 또는 산소 함유 가스에 의해 후산화 처리하는 제2공정을 포함하는 고순도 테레프탈산의 제조 방법에 있어서, 상기 제1공정의 액상산화,

테레프탈산 현탁액의 모액중의 4CBA 농도를 약 800ppm 이하로 유지하면서 행하는 것을 특징으로 하는 고순도 테레프탈산의 제조방법에 관한 것이다.

이하 본 발명에 대해서 더욱 상세히 설명한다. 본 발명 방법에 있어서는, 우선 제1공정에서 파라디알벤젠 및 (또는) 그 산화중간체는 저급 지방족 모노카르본산 용매중, 중금속을 함유하는 촉매의 존재하에 산소 또는 산소 함유 가스에 의해 액상산화된다. 이 액상산화는 주지되어 있으며, 후술하는 요건을 만족하는 한 그 실시의 형태 및 조건의 여하는 문제가 되지 않는다.

원료로서 사용되는 파라디알킬벤젠에는, 가장 일반적으로 파라크실렌이 채용된다. 산화 중간체로서는, 예를들면 파라톨루일산 등을 들 수 있다.

반응용매인 지방족 모노카르본산으로서의 공업적으로는 초산이 바람직하게 사용된다. 용매는 단독 또는 혼합물이어도 좋고, 소량의 물을 함유한 것이어도 좋다. 또, 이들의 용매에 대해서 알데히드류, 케톤류, 알코올류, 파라알데히드 중에서 선택된 유기 화합물의 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 용매는 통상 피산화물 1부에 대해 0.5~20부, 바람직하기로는 1~10부의 범위로 사용된다.

산화반응에 사용되는 중금속을 함유한 촉매로서는 주지의 촉매, 예를들면 코발트, 망간 등의 중금속 촉매를 들 수가 있다. 이들의 중금속 촉매 이외에 취소화합물 혹은 알데히드류, 케톤류 등의 유기촉진제를 병용한 촉매를 사용할 수 있다. 이 중금속 화합물 촉매의 첨가량은 보통 용매에 대해서 0.001~10중량%의 범위이다.

산소 함유 가스로서는 산소 함유량 5~100용량%의 것, 예를들면 공기를 사용할 수 있다. 반응계내에 공급되는 전산소량은 피산화물에 따라 달라지지만, 보통 피산화물 1몰당 1~100몰, 바람직하기로는 3~100몰의 범위이다.

액상 산화 온도는 일반적으로 100~250℃의 범위이고, 반응압력은 상압~200기압, 특히 상압~100 기압의 범위로부터 선택되지만, 어느 것이든지 반응계가 액상으로 유지되는 것이 필요하다.

본 발명을 실시함에는 연속법 또는 반연속법이 적합하며, 생성되는 테레프탈산 현탁액의 모액의 4CBA 함량이 800ppm 이하인 것이 필요하다. 모액중의 4CBA 함량이 800ppm보다 많은 경우는 석출되는 테레프탈산 중에 혼입되는 불순물의 양이 많아지게 되고, 전술한 바와같이 후산화를 행하더라도 직접 중합용에 적합한 고순도 테레프탈산을 얻을 수 없다. 이 사실은 후술하는 실시예 1,2 및 비교예 1,2로부터 명백하다.

실시예 1,2는 액상 산화 현탁액 모액중의 4 CBA의 농도를 800ppm 이하로 억제하도록 산화반응을 행한 것이다. 그 후, 후산화를 행하면 후산화 반응시간을 다소 단축해도(실시예 2)수득된 테레프탈산 중의 4CBA의 농도는 500ppm 이하로 억제할 수 있었다.

또, 비교예 1에서는 액상 반응기에서의 체류 시간을 단축시킨 결과, 모액중의 4 CBA의 농도가 1,000ppm으로 높아지게 된다. 그리하여, 그 후 후산화를 행해도 순도가 좋은 테레프탈산은 얻어지지 않는다.

비교예 2는 비교예 1과 동일한 반응조건으로, 후산화 시간만을 연장시킨 결과이다. 이것에 의하면, 냉각 결정 석출후의 모액의 성상은 개선되었지만, 테레프탈산의 성상에는 전혀 변화가 보이지 않는다.

그 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉, 후산화 반응의 온도는 전단계의 액상 산화 온도보다 낮게 설정되어 있기 때문에, 생성된 테레프탈산은 후산화 반응기 중에서 대부분이 석출된다. 그때 결정중에 함유된 4CBA는 후산화에 의해서도 산화되기 어렵고, 모액중에 남은 4CBA만이 산화되어 있기 때문이다.

상기의 사실로부터, 고순도의 테레프탈산을 얻기 위하여는 액상산화에 의해 얻어지는 테레프탈산 현탁액의 모액중의 4 CBA의 농도는 800ppm을 넘지 않는 정도로 억제하지 않으면 안된다는 사실을 알 수 있다.

액상산화의 반응조건을 이와같이 설정하는 구체적인 방법으로서의 하기에 표시한 것을 들 수가 있고, 이들을 또한 조합시킴으로써 공업적으로 유리한 조건을 설정할 수 있다.

(1) 연속방식의 경우에는, 그 체류시간을 길게한다. 이 경우, 체류시간은 극단으로 길게할 필요는 없고 예를들면 피산화물에 대한 용매량의 비가 3의 경우에는 체류시간은 2.5시간 정도로 충분하다.

(2) 피산화물에 대한 용매량을 증가시킨다. 이것도 극단으로 많이 할 필요는 없고, 예를들면 연속방식의 경우에는, 체류시간을 1시간으로 할때, 피산화물에 대한 용매량의 비는 6이면 충분하다.

물론, 상기의 (1),(2)에 기재한 수치는 기재한 것 이외의 조건에 의해서도 변화하는 것이다.

(3) 산화반응액 중의 수분농도를 저지시킨다.

(4) 반응기 중의 산소분압을 높인다.

(5) 반응액 중에서의 파라디알킬벤젠 및 산소 함유 가스의 분산을 향상시킨다.

또, 본 발명에 있어서 테레프탈산 현탁액의 모액중의 4CBA의 농도는, 반응기로부터 테레프탈산 현탁액을 배출하여 고액(固液)을 분리한 후, 그 모액을 에스테르화하고, 이것을 가스크로마토그래피에 의해 측정하는 것이다.

이와 같이하여 얻어진 테레프탈산 현탁액은 계속하여 후산화 처리된다.

후산화의 방법은 연속방식의 경우와 반연속 방식과는 다르지만, 연속방식의 경우는 반응기로부터 취한 현탁액을 냉각결정 석출하기 전에, 또는 냉각결정 석출하는 단계에서 후산화조 혹은 결정 석출조중에서 반응이 행해진다. 반연속방의 경우에는 반응종료 후 산화 반응기 중에서 그대를 실시할 수 있다.

후산화에 사용하는 산소 함유 가스는 후산화를 충분히 행하기 위해 테레프탈산 현탁액 중의 반응 중간체를 더욱 산화시키는데 필요한 양보다 많이 하는 것이 바람직하다. 그러나, 너무 과잉으로 공급하면 용매

및 물이 증발하여, 후산화 온도가 저하되기 때문에 가열이 필요하게 되어 공업적으로 불리하다. 그리하여, 산소 가스의 유량을 적당히 선택하면 테레프탈산 현탁액을 다시 가열하지 않고 그대로 후산화시킬 수가 있다.

후산화에 공급되는 산소 함유 가스는 전단계의 산화반응에서 사용되는 산소에 대해, 피산화물의 양이 적으므로 1/1,000~1/10로 적게한다. 전단계의 산화반응의 폐가스 중의 산소농도가 높은 경우에는, 그 폐가스의 일부를 후산화용의 가스로서 이용할 수도 있으며, 또, 그 폐가스를 새로이 산소 함유 가스와 혼합하여 이용할 수도 있다.

후산화 반응의 온도는 전단계의 애상 산화 온도보다 낮은 온도가 바람직하며, 실제로는 반응온도로 부터 30℃까지의 범위가 바람직하다. 물론, 반응온도 이상에서도 좋지만 다시 가열을 필요로 하므로 공업적으로 불리하다.

또, 촉매는 후산화의 단계에서 새로이 첨가할 수도 있으며, 추가하지 않아도 좋다.

다음에 본 발명의 실시예를 나타낸다.

#### [실시예 1]

환류 냉각장치, 교반장치, 가열장치, 원료 및 촉매를 함유하는 용매의 송입구, 가스 도입구 및 반응 현탁액 배출구를 갖춘 티탄함금제의 내압 애상 산화 반응기, 환류 냉각 장치, 교반장치, 가스 도입구 및 테레프탈산 현탁액의 송입구와 배출구를 갖춘 티탄함금제 내압후산화 반응장치 및 냉각결정 석출기를 사용해서 연속 애상 산화를 실시했다.

애상 산화 반응기에, 파라크실렌 1중량부, 초산 2.85부, 초산 코발트(4 수화물) 0.004부, 초산망간(4수화물) 0.0008부, 취화나트륨 0.0036부 및 물 0.15부의 비율로 각 원료를 연속적으로 공급하고, 애상 산화 반응기에서의 체류시간이 175분이 되도록 산화반응을 행했다. 산화 가스로서는 공기를 사용하고, 반응기 폐가스 중의 산소 농도가 4용량% 되도록 반응기 중에 공급했다. 산화 반응온도는 210℃, 압력은 25kg/cm<sup>2</sup>로 유지했다.

수득된 테레프탈산 현탁액은 후산화 반응기에 공급하여, 온도 190℃, 압력 17.5kg/cm<sup>2</sup>, 체류시간 85분의 조건으로 후산화를 행했다. 그때의 산화용 가스는 전단계의 산화 반응 폐가스와 공기와의 혼합하여 산소 농도 10용량%로 한 것을 사용하고, 후산화 폐가스중의 산소농도가 4용량% 되도록 공급했다.

후산화 처리시킨 테레프탈산 현탁액은 다음에 100℃의 결정 석출기에 이송하고, 결정석출 후 고액 분리했다.

수득된 테레프탈산은 4중량배의 초산중에서 교반하에 80℃에서 20분간 현탁세척시키고, 다시 고액분리한 후 건조했다.

얻어진 테레프탈산의 성상은 제1표와 같았다.

또, 산화반응 기중의 현탁액의 모액의 성상 및 냉각결정 석출후의 모액의 성상은 각각 제2표 및 제3표와 같았다.

#### [실시예 2]

산화 반응기에서의 체류시간을 80분, 후산화 반응기에서의 체류시간을 45분, 온도를 190℃, 압력을 16kg/cm<sup>2</sup>로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조건으로 테레프탈산의 제조를 행했다.

수득된 테레프탈산의 성상, 산화반응기 중의 현탁액의 모액의 성상 및 냉각 결정석출 후의 모액의 성상은 각각 제1표, 제2표 및 제3표와 같았다.

#### [실시예 3]

파라크실렌 1부에 대해서 촉매를 함유하는 초산 수용액의 사용량을 6부로 하고, 산화 반응기에서의 체류시간을 109분, 후산화 반응기에서의 체류시간 53분, 온도 195℃, 압력 17.5kg/cm<sup>2</sup>로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조건으로 테레프탈산의 제조를 행했다.

수득된 테레프탈산의 성상, 산화 반응기 중의 현탁액의 모액의 성상 및 냉각 결정석출 후의 모액의 성상은 각각 제1표, 제2표 및 제3표와 같았다.

#### [비교예 1]

산화 반응기에서의 체류시간을 57분으로 한 것 이외는 실시예 1과 동일한 조건으로 테레프탈산의 제조를 행했다.

#### [비교예 2]

비교예 1의 테레프탈산 제조시에 후산화 반응기에서의 체류시간을 85분으로부터 180분으로 변경했다.

비교예 1,2에서 수득된 테레프탈산의 성상, 산화 반응기중의 현탁액의 모액의 성상, 냉각결정 석출후의 모액의 성상은 각각 제1표, 제2표 및 제3표와 같았다.

#### [비교예 3]

후산화를 생략한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조건으로 테레프탈산의 제조를 행했다.

수득된 테레프탈산의 성상은 제1표와 같았다.

[제1표]

테레프탈산의 성분

	실시에 1	실시에 2	실시에 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3
순도(중량%)	99.96	99.94	99.96	99.90	99.90	99.88
4-카르복시벤즈알데히드(중량%)	0.030	0.048	0.025	0.075	0.075	0.090
외분량(중량%)	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
투과율(%) <sup>1</sup> (340m $\mu$ )	93.0	91.0	93.5	87.0	87.0	85.0
투과율(%) <sup>2</sup> (340m $\mu$ )	98.0	98.0	98.0	97.5	97.5	97.0

주) 1) 및 2)의 투과율은 테레프탈산 15부를 100부의 2 수산화칼륨에 용해하여 광로장(光路長) 1cm의 석영 셀로 측정 한 것이다.

[제2표]

산화반응기 중의 현탁액의 모액의 성분

	실시에 1	실시에 2	실시에 3	비교예 1, 2
4-카르복시벤즈알데히드(ppm)	300	750	250	1,000
파라클로루아산(ppm)	1,600	3,500	1,300	4,800

[제3표]

냉각결정 석출후의 모액의 성분

	실시에 1	실시에 2	실시에 3	비교예 1	비교예 2
4-카르복시벤즈알데히드(ppm)	70	130	70	140	60
파라클로루아산(ppm)	150	210	150	250	140

[참고예]

실시에 및 비교예에서 수득된 테레프탈산을 주지의 방법에 따라서 에틸렌글리콜과 직접 중합하여 폴리머를 제조했다. 수득된 폴리머의 색상을 아래표에 나타냈다.

사용한 테레프탈산	폴리머의 색상 b 치
실시에 1	3.5
실시에 2	3.8
실시에 3	3.4
비교예 1	4.7
비교예 2	4.7
비교예 3	5.0
* 정제 공정을 거친 테레프탈산	3.0

\* 조제(粗製) 테레프탈산을 고온, 고압하에서 물에 용해하고, 팔라듐 촉매로 처리하여 정제한 고순도 테레프탈산.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

저급 지방족 모노카르본산 용매 중에서 중금속을 함유하는 촉매의 존재하에 산소 또는 산소 함유 가스에 의해 파라디알킬벤젠 및 (또는) 그 산화 중간체를 액상 산화하여 테레프탈산 현탁액을 얻는 제1공정 및 이 제1공정에서 수득되는 테레프탈산 현탁액을 또 다시 산소 또는 산소 함유 가스에 의해 후산화처리하는 제2공정을 포함하는 고순도 테레프탈산의 제조방법에 있어서, 상기 제1공정의 액상 산화를, 테레프탈산 현탁액의 모액중의 4-카르복시벤즈알데히드 농도를 약 800ppm 이하로 유지하면서 행하는 것을 특징으로 하는 고순도 테레프탈산의 제조방법.

