

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C07C 63/26
C07C 51/487
C07C 51/42

(45) 공고일자 1996년05월22일
(11) 공고번호 특1996-0006666

(21) 출원번호	특1987-0011524	(65) 공개번호	특1988-0005064
(22) 출원일자	1987년10월17일	(43) 공개일자	1988년06월27일
(30) 우선권주장	61-247500 1986년10월20일 일본(JP)		
(71) 출원인	미쓰이세끼유 가가꾸 고오교오 가부시기가이샤 다게바야시 쇼오고 1996년05월22일		

(72) 발명자 시라끼 시게미
일본국 야마구찌켄 이와구니시 히라다 6쵸오메 11반 8고
미즈노 켄이찌
일본국 야마구찌켄 이와구니시 미나미아와구니쵸 2쵸오메 111반 6고
(74) 대리인 신중훈

심사관 : 김영우 (책자공보 제4471호)

(54) 고순도 테레프탈산의 제조방법

요약

내용 없음

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

고순도 테레프탈산의 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명을 실시하기 위한 제조장치를 도시한 계통도.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 고순도 테레프탈산의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 4-카르복시벤즈알데히드 (이하, 4-CBA로 표기함) 등의 불순물을 비교적 다량으로 함유하는 조(粗)테레프탈산을 수율 좋게 정제하여 고순도 테레프탈산을 제조하는 방법에 관한 것이다.

통상 파라이알킬벤젠의 액상 산화에 의해서 얻게 되는 조테레프탈산속에는 4-CBA를 비롯한 불순물이 비교적 다량으로 함유되어 있으며, 그대로는 글리코올과의 반응으로 직접 폴리에스테르로 하는 용도에는 착색등의 문제로 말미암아 부적합하다. 특히 조테레프탈산 제조시에, 아세트산등의 용매의 연소에 의한 손실을 감소시키기 위하여 산화반응조건을 완화시키는 일이 행하여지나, 이때문에 이들 불순물 함량이 증가한다.

이와같은 불순물을 함유한 조테레프탈산을 정제하여 고순도와 테레프탈산을 제조하는 기술은 이제까지 다수 제안되고 있다. 이 중, 조테레프탈산의 물 또는 물-아세트산 용매중, 현탁상태에서 산화처리 또는 수소첨가 처리하는 것으로서, 일본 특허공고 No. 20820/1966, 일본 특허공고 No. 23447/1968, 일본 특허공고 No. 23448/1968 등의 각호 공보에 기재된 발명이 제안되어 있다. 또 조테레프탈산의 물 또는 물-아세트산 용액을 산화 또는 환원처리하는 것은 현탁상태에서 처리하는 것보다 접촉효율이 좋으나, 이것들로는 일본 특허공고 No. 21819/1967, 일본 특허공고 No. 16860/1966, 일본 특허공고 No. 46212/1977, 일본 특허공고 No. 10051/1978, 일본 특허공고 No. 32319/1981, 일본 특허공고 No. 35174/1981, 일본 특허공고 No. 35653/1981, 일본 특허공고 No. 51373/1982, 일본 특허공고 No. 51374/1982, 일본 특허공고 No. 51818/1982, 일본 특허공고, No. 1369/1973, 일본 특허공고 No. 79635/1981, 일본 특허공고 No. 103136/1981 등의 각호 공보에 기재된 발명이 제안되어 있다.

이외에, 테레프탈산의 제조후, 그대로 온도를 올려서 추후 산화하는 것(일본국 특허공고 No. 12695/1965공보), 테레프탈산의 수용액을 팔라듐이나 아연촉매로 처리하는 것(일본 특허공고 No. 2913/1971, 일본 특허공고 No. 3607/1972, 일본 특허공고 No. 44213/1972, 일본 특허공고 No. 13780/1974, 일본 특허공고 No. 33189/1974의 각호 공보), 테레프탈산의 알칼리 수용액을 산소로

처리하는 것(일본 특허공개 No.113738/1981 공보)등도 제안되어 있다.

상기한 제안에 관한 테레프탈산의 정제기술은, 불순물의 함량이 비교적 적은 경우는 어느정도의 초과는 있지만, 불순물 함량이 많아지면 반드시 만족할 수 있는 정제기술로는 될 수 없다. 또, 주된 불순물인 4-CBA 함량은 저감할 수 있어도, 테레프탈산의 색상이 개선되지 않는 경우가 많다. 또, 불순물인 4-CBA의 대부분은 테레프탈산으로 전환되지 않고 상실되기 때문에, 테레프탈산의 수율이 향상되지 않고, 그만큼 정제과정으로부터 발생하는 잔사가 증가한다고 하는 문제가 있다.

예를들면, 일본 특허공개 No.46212/1977 공보에 제안되어 있는 기술에 의하면, 조테레프탈산의 고온 수용액을 소정의 촉매의 존재하에 산소함유 혼합가스로 처리하고, 이어서 테레프탈산을 정석(晶析)하는 방법에 의해, 예를들면 4-CBA 2300ppm이 0ppm까지 저하할 수 있다고 되어 있다. 그러나, 이 방법에서는, 4-CBA의 대부분은 테레프탈산으로서는 회수할 수 없고, 탈카르보닐반응에 의해 벤조산으로 되어 시스템밖으로 상실되므로, 4-CBA의 함량이 많아짐에 따라서, 정제의 목적은 달성되어도, 테레프탈산의 수율 향상에는 이어지지 않는다. 또 얻게 되는 테레프탈산의 색상은 충분히 만족할 수 있다고는 말할 수 없는 것이다. 즉 산화처리에 의해서는 색상악화 물질은 충분히 제거할 수 없을 뿐만 아니라, 조건에 따라서는 반대로 증가하는 경우도 있다.

또, 예를들면 일본 특허공개 No.16860/1966 공보에 제안되어 있는 조테레프탈산의 수용액의 수소를 사용한 환원에 의한 정제방법에 있어서는, 4-CBA는 p-톨루산(4-메틸벤조산)으로 변화하므로, 역시 테레프탈산의 수율 향상에는 이어지지 않는다.

본 발명의 목적은 상기 문제점을 해결한 고순도 테레프탈산의 제조방법을 제공하는데 있다

본 발명의 다른 목적은 특정한 조건하에서 조테레프탈산 수용액을 산화하고, 이어서 수소에 의해 처리함으로써, 4-CBA와 같은 불순물을 비교적 다량으로 함유하는 조테레프탈산을 사용해도, 이 불순물 함량을 저감할 수 있는 고순도 테레프탈산의 제조방법을 제공하는데 있다.

본 발명의 다른 목적은, 얻게 되는 테레프탈산의 색상이 양호한 고순도 테레프탈산의 제조방법을 제공하는데 있다.

본 발명의 또다른 목적은 테레프탈산의 수율을 향상시킬 수 있는 고순도 테레프탈산의 제조방법을 제공하는데 있다.

즉, 본 발명은, 파라디알킬벤젠의 산화에 의해 얻어진 조테레프탈산의 고온 수성용액을, (A) 산소함유 가스분위기하에서, 또한 조테레프탈산에 포함되는 4-카르복시벤즈알데히드 1몰에 대한 산소의 공급량을 0.4내지 1.0몰의 범위를 하는 조건하에서 산화처리하고, 이어서 (B) 수소에 의해 처리하는 것을 특징으로 하는 고순도 테레프탈산의 제조방법을 요지로 한다.

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

(조테레프탈산)

본 발명에 사용되는 조테레프탈산은 파라디알킬벤젠, 예를들면 파라크실렌을 공지의 방법에 의해 산화하여 얻게 되는 것이다.

산화반응은 통상 용매, 예를들면 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 이소부티르산, n-바레르산, 트리메틸아세트산, 카프론산, 혹은 이들의 물과의 혼합물중, 중금속 화합물 및/또는 브롬함유 화합물을 촉매로 하고, 공기등의 산소함유 가스에 의해 고온, 고압하, 액상으로 행하여진다.

이산화반응에 의해, 예를들면 파라크실렌을 원료로 하는 경우, 파라톨루산 및 4-CBA를 거쳐서 테레프탈산이 생성한다. 생성하는 테레프탈산은 아세트산등의 용매속에서, 반응중간체인 4-CBA 기타의 불순물을거두어 들이면서 조테레프탈산 결정으로 되어서 석출한다. 이때문에 이렇게 해서 얻게 되는 조테레프탈산에는 통상 4-CBA를 비롯하여, 다른 많은 불순물을 함유하고 있다.

본 발명에 사용되는 조테레프탈산의 순도는 통상 4-CBA를 1,000ppm 이상, 특별하게는 2,000ppm 이상 함유하는 조테레프탈산에 적용하는 것이 바람직하다. 이것은, 고 4-CBA 함유 조테레프탈산의 제조에 있어서는, 산화반응의 조건을 완화할 수 있으므로, 아세트산등의 반응용매의 산화반응에 의한 연소로스를 최소한으로 억제가능하게 되기 때문이다. 따라서, 이점에 있어서, 상기한 바와같은 고 4-CBA 함량의 조테레프탈산을 본 발명에 사용하는 것이 바람직하다.

(산화처리)

본 발명에 있어서는, 조테레프탈산의 고온 수성용액을 소정의 조건에서 산화처리하므로써, 불순물인 4-CBA를 탈카르보닐할 필요없이 테레프탈산으로 산화하여 테레프탈산의 수율을 높인다.

조테레프탈산은 고온 수용액으로 조제되나, 산화처리 온도에서 수용액으로 되게 테레프탈산과 물을 혼합하고, 통상 가압하에서 가열용해한다. 용매의 물은 순수한 것이 바람직하나, 소량의 아세트산등 조테레프탈산 생산시의 반응용매 함유되어 있어도 상관없다.

산화처리에 있어서는, 산소함유 가스, 예를들면 공기를 필요에 따라 질소가스등의 불활성 가스와 함께 사용한다. 이경우, 산화처리기에 있어서의 산소의 공급량을 조테레프탈산에 함유되는 4-CBA 1몰에 대하여 0.4 내지 10몰의 범위, 특히 바람직하게는 0.5 내지 5몰의 범위로 하는 것이 필요하다. 상기 필수범위 미만의 산소량으로 처리하면, 4-CBA는 탈카르보닐 반응에 의해 벤조산으로 변화하기 쉽게 되고, 그만큼 테레프탈산의 수율이 나빠진다. 본 발명에서 채용하는 산소량 범위에서는 4-CBA의 대부분은 테레프탈산으로 산화된다. 또한 산소량이 상기한 필수적인 상한을 초과하면 테레프탈산이 산화 열화하여, 수율의 저하, 혹은 수소환원처리로도 제거할 수 없는 착색 불순물의 부생성이 일어나, 바람직하지 않다.

따라서, 산소량은 4-CBA가 산화되는데 충분한 양으로 줄이며, 될 수 있는 한 적은 쪽이, 후속의 처

리에 대해서도 유리하다.

산화처리에 있어서는, 촉매는 필수성분은 아니나, 반응속도를 올리기 위하여, 예를들면, 활성탄, 구리함유 담지촉매, 코발트함유 담지촉매, 몰리브덴함유 담지촉매 등을 사용할 수 있다. 후 3자의 예로서는, 구리, 코발트, 몰리브덴의 산화물을 Si_2O_3 등에 담지시킨 것을 예시할 수 있으며, 이외에 구리-아연, 코발트-몰리브덴과 같은 복합금속의 산화물촉매를 사용해도 된다. 또한, 촉매를 사용하는 경우는, 고정상(固定床) 반응장치에 의한 것이 바람직하다. 산화처리의 조건은 조테레프탈산의 온도 등에도 따르지만, 통상 물에 대한 조테레프탈산의 농도 100 내지 700g/l, 온도 230 내지 300℃, 압력 30 내지 100kg/cm², 체류시간 2분 내지 50분에서 행하는 것이 바람직하다.

상기 조건하에 있어서 산화처리를 행하므로써, 조테레프탈산중의 4-CBA는 테레프탈산으로 산화되고, 테레프탈산의 수율이 향상되나, 다른 불순물에 기인되는 색상은 개선되지 않고, 경우에 따라서는 약간 악화한다. 이와같은 색상은 다음의 수소처리에 의해 개선된다.

(수소처리)

산화처리를 마친 조테레프탈산 고온 수용액은, 바람직하게는 탈기탱크 또는 산소흡착층을 경유해서 산소를 제거한 후 수소에 의해 처리한다.

수소에 의한 처리방법은, 테레프탈산의 정제에 통상 채용되는 방법을 이용할 수 있으나, 바람직한 조건으로서는, 온도 270 내지 300℃, 수소분압 5 내지 15kg/cm², 처리시간 2분 내지 50분이다. 수소처리 촉매로서는 일본 특허공고 No.16860/1966 공보에 기재된 바와같은 활성탄에 담지된 팔라듐, 루테튬, 로듐, 오소븀, 이리듐 또는 백금, 백금족, 팔라듐족, 철-코발트-니켈등을 사용할 수 있다.

상기 조건하에 수소처리하므로써, 산화처리액중에 함유되는 불순물에 기인되는 색상도 개선된다. 처리를 마친 수용액으로부터, 테레프탈산의 석출, 여과, 원심분리등의 수단에 의해 색상이 뛰어난 고순도 테레프탈산을 얻을 수 있다. 이 경우, 필요에 따라서 활성탄처리 또는 물세척등을 적당하게 조합해도 좋다.

본 발명에 의하면, 4-CBA 함유량이 높은 조테레프탈산을 원료로서 사용해도, 색상 및 4-CBA 함유량이 낮은 고순도 테레프탈산을 얻을 수 있는 외에, 4-CBA를 테레프탈산으로서 회수할 수 있으므로, 수율도 향상된다.

이하 실시예에 의해서 본 발명의 효과를 설명한다. 단, 테레프탈산속의 4-카르복시벤즈알데히드(4-CBA)의 함유율은 폴라로그래피에 의해서 측정하고, 테레프탈산의 광선투과율은 테레프탈산을 15중량%의 농도로 함유하는 2규정 수산화칼륨 수용액의 400μm에서의 광선투과율(알칼리투과율이라고도 함) T400(%)로 표시하였다.

(실시예 1)

제1도에 본 발명에 사용한 장치의 흐름도를 도시하였다. 본 장치는 라인이나 기기에 대하여 막힘방지를 위하여 도시되어 있지 않는 전기히터와 보온재로서 온도를 정화하게 제어하고 있다. 또 각 라인의 밸브나 압력조정밸브는 도시하고 있지 않다.

처음에 제1도의 전체 시스템을 질소가스로 충분히 치환한 후, 가열기(2)를 구비한 용량 2/의 교반기가 부착된 슬러리 용해탱크(1)에, 4-CBA 함유량 5.100ppm, 알칼리투과율(T400)이 52%인 조테레프탈산 100g을 원료공급노즐(3)로부터 투입하고, 전체 시스템을 80kg/cm² 게이지로 가압하였다. 또, 열수 주입구(4)로부터 열수를 400cc 주입하고, 교반기(5)로 교반하면서 가열기(2)를 285℃까지 승온하여 30분간 교반을 계속하였다. 이때 슬러리 용해탱크(1)의 압력은 80kg/cm² 게이지에서 일정하게 되도록 제어하고, 발생가스는 배출부(6)로부터 내각기(7)를 통해서 시스템 밖으로 배출한다.

다음에 활성탄(8)을 충전한 내용적 80cc의 산화탱크(9)에 슬러리 용해탱크(1)로부터 내용적 펌프(10)에 의해 절환밸브(11),(12)를 통해서 순환시키는 동시에, 주입펌프(13)에 의해 공기/수소주입구(14)로부터 공기를 주입하였다. 산화탱크(9)에의 순환에 의한 산화처리는 시간당 5의 유량으로 60분간 행하고, 그 사이에 분할해서 주입한 공기량은 모두해서 0.29노르말 /였다.

그후 라인(15)으로부터 질소를 주입하여 용존하고 있는 공기를 10분간에 걸쳐서 배출시켰다.

다음에 절환밸브(11),(12)를 절환하여 같은 온도 그대로, 수소처리탱크(16)에 순환시켜 수소처리를 행하였다. 수소처리탱크(16)에는 팔라듐을 담지시킨 활성탄(17)이 80cc 충전되어 있으며, 순환처리하는 사이에 주입펌프(13)에 의해 공기/수소주입구(14)로부터 수소를 모두 해서 약 0.40노르말 /, 분할공급하였다. 순환시간은 30분간으로하였다.

이후 130℃까지 탈압력 냉각하고, 여과기(18)에서 가압여과, 열수 세정을 행하였다.

여과기(18)를 개방하여 테레프탈산의 물성을 조사하였던 바 4-CBA 함량 5ppm이고 알칼리투과율(T400)은 98%였다. 또 여액속의 라라톨루산, 4-CBA의 총량은 0.02g으로 되었다.

(실시예 2)

실시예 1과 마찬가지로의 조작을, 산화탱크(9) 및 수소처리탱크(16)의 촉매를 치환하지 않고 7회 반복하였으나, 얻어진 제품의 품질은 거의 변화가 없었다.

(비교예 1)

실시예 1에 있어서, 산화처리후 바로, 130℃까지 냉각하고, 가압여과를 행하였다. 각 조작은 수소처리를 행하지 않는 이외는 마찬가지로의 방법으로 행하였다. 또한, 산화탱크(9) 및 수소처리탱크(16)의 촉매는 미리 새로운 것과 교환하였다.

얻어진 테레프탈산의 품질은, 4-CBA 함량 100ppm였던 것의 알칼리투과율(T400)은 30%로 악화되어 있

었다.

(비교예 2)

실시에 1에 있어서, 산화처리를 행하지 않고, 수소처리만 행하였다. 얻어진 테레프탈산의 품질은, 4-CBA함량 15ppm이고 알칼리투과율(T400)은 98%였다. 또 여액속의 파라톨루산과 4-CBA의 총량은 0.47g였다.

(비교예 3)

비교예 2의 조작을 반복하여 5회 실시하있던 바, 5회째에 급격히 알칼리투과율(T400)이 악화하여, 81%로 되었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

파라디알킬벤젠의 산화에 의해 얻어진 4-카르복시벤즈알데히드를 1000ppm 이상 함유하고, 또 농도 100 내지 700g/l 인 조테레프탈산을 수용매에 용해한 수성용액을, (A) 산소함유 가스분위기하에서, 또한 조테레프탈산에 함유되는 4-카르복시벤즈알데히드 1몰에 대한 산소의 공급량을 0.4 내지 10몰의 범위로 하는 조건하에서 산화처리하여, 4-카르복시벤즈알데히드를 테레프탈산으로 산화하고, 이어서 (B) 수소에 의해처리하는 것을 특징으로 하는 고순도 테레프탈산의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 산화처리를, 온도 230 내지 300℃, 압력 30 내지 100kg/cm², 체류시간 2 내지 50분간으로 행하는 고순도 테레프탈산의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 수소처리는 온도 270 내지 300℃, 수소분압 5 내지 15kg/cm², 처리시간 20 내지 50분간으로 행하는 고순도 테레프탈산의 제조방법.

도면

도면1

