

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4381600号  
(P4381600)

(45) 発行日 平成21年12月9日(2009.12.9)

(24) 登録日 平成21年10月2日(2009.10.2)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 51/42 (2006.01)

C O 7 C 51/42

C O 7 C 63/26 (2006.01)

C O 7 C 63/26

G

請求項の数 10 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2000-518932 (P2000-518932)  
 (86) (22) 出願日 平成10年10月29日 (1998.10.29)  
 (65) 公表番号 特表2001-521917 (P2001-521917A)  
 (43) 公表日 平成13年11月13日 (2001.11.13)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US1998/022942  
 (87) 国際公開番号 W01999/023055  
 (87) 国際公開日 平成11年5月14日 (1999.5.14)  
 審査請求日 平成17年10月28日 (2005.10.28)  
 (31) 優先権主張番号 08/962,030  
 (32) 優先日 平成9年10月31日 (1997.10.31)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 508338809  
 ジーティーシー テクノロジー エルピー  
 アメリカ合衆国 77077 テキサス、  
 ヒューストン、エス. デイリー アッシュ  
 フォード 1001、スイート 500  
 (74) 代理人 100066692  
 弁理士 浅村 皓  
 (74) 代理人 100072040  
 弁理士 浅村 肇  
 (74) 代理人 100107504  
 弁理士 安藤 克則  
 (74) 代理人 100102897  
 弁理士 池田 幸弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 精製テレフタル酸を製造する方法及び装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粗テレフタル酸を、未反応出発物質、溶媒、副反応の生成物及び/又はその他の望まれない物質から選ばれた不純物も含有しているその液状分散物から精製する方法であって、  
 前記分散物を濾過して粗テレフタル酸濾過ケーキを生成し；

前記濾過ケーキを選択晶析用溶媒の中に 50 ~ 250 の温度で溶解して溶液を生成し；

前記溶液から、その温度及び/又は圧力を低下させることによって、精製テレフタル酸を晶析させ；

前記の晶析された精製テレフタル酸を前記溶液から分離し；

前記の分離された精製テレフタル酸を選択晶析用溶媒の中に再溶解して第二溶液を生成し；

前記第二溶液の前記テレフタル酸から溶媒をフラッシュ蒸発させるのに十分に温度及び圧力を低下させることによって、しかし前記溶液を 50 未満に冷却することなく、前記第二溶液から第二段階精製テレフタル酸を晶析させ；

前記第二段階精製テレフタル酸を前記第二溶液から分離し；

前記の分離された第二段階精製テレフタル酸を水で洗浄し；

前記の洗浄され分離された第二段階精製テレフタル酸を水に 150 ~ 300 の温度で浸漬し；そして

前記の水に浸漬された第二段階精製テレフタル酸を濾過し乾燥する；

10

20

ことを含む、前記方法。

【請求項 2】

前記第二溶液が、前記の温度低下の後にそして前記第二段階精製テレフタル酸をそれから分離する前に、15 ~ 60 分間保持される、請求項 1 の方法。

【請求項 3】

溶媒をフラッシュ蒸発させるための前記の温度及び圧力の低下が 2 ~ 6 段階で段階的に行われる、請求項 1 の方法。

【請求項 4】

第一蒸発段階でフラッシュ蒸発される溶媒の割合は最終結晶サイズを増大させるように制限される、請求項 3 の方法。

10

【請求項 5】

粗テレフタル酸を、未反応出発物質、溶媒、副反応の生成物及び / 又はその他の望まれない物質から選ばれた不純物も含有しているその液状分散物から精製する方法であって、

前記粗テレフタル酸から第一段階精製テレフタル酸を調製し；

前記の第一段階精製テレフタル酸を選択晶析用溶媒の中に再溶解して溶液を生成し；

前記第二溶液の前記テレフタル酸から溶媒をフラッシュ蒸発させるのに十分に温度及び圧力を低下させることによって、しかし前記溶液を 50 未満には冷却することなく、前記第二溶液から第二段階精製テレフタル酸を晶析させ；

前記第二段階精製テレフタル酸を前記第二溶液から分離し；

前記の分離された第二段階精製テレフタル酸を水で洗浄し；

20

前記の洗浄され分離された第二段階精製テレフタル酸を水に 150 ~ 300 の温度で浸漬し；そして

前記の水に浸漬された第二段階精製テレフタル酸を濾過し乾燥する；

ことを含む、前記方法。

【請求項 6】

前記第二溶液が、前記の温度低下の後にそして前記第二段階精製テレフタル酸をそれから分離する前に、15 ~ 60 分間保持される、請求項 5 の方法。

【請求項 7】

溶媒をフラッシュ蒸発させるための前記の温度及び圧力の低下が 2 ~ 6 段階で段階的に行われる、請求項 5 の方法。

30

【請求項 8】

第一蒸発段階でフラッシュ蒸発される溶媒の割合は最終結晶サイズを増大させるように制限される、請求項 7 の方法。

【請求項 9】

粗テレフタル酸を、未反応出発物質、溶媒、副反応の生成物及び / 又はその他の望まれない物質から選ばれた不純物も含有しているその液状分散物から精製する方法であって、

前記分散物を濾過して粗テレフタル酸濾過ケーキを生成し；

前記濾過ケーキを選択晶析用溶媒の中に 50 ~ 250 の温度で溶解して溶液を生成し；

前記溶液の温度及び / 又は圧力を低下させることによって、しかし 50 以上で、前記溶液から精製テレフタル酸を晶析させ；

40

前記の晶析された精製テレフタル酸を前記溶液から分離し；そして

前記の分離された精製テレフタル酸を水で洗浄する；

ことを含む、前記方法。

【請求項 10】

前記第二溶液が、前記の温度低下の後にそして前記第二段階精製テレフタル酸をそれから分離する前に、15 ~ 60 分間保持される、請求項 9 の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本願は、1995年6月7日に精製テレフタル酸製造方法及び装置(Method and Apparatu

50

s for Preparing Purified Terephthalic Acid) と題して出願された同時係属中の出願第 08/477,898 号の一部継続である 1996 年 12 月 6 日に精製テレフタル酸製造方法及び装置と題して出願された同時係属中の出願第 08/760,890 号の一部継続であり、両方とも本願と同じ譲受人に譲渡され、それらの開示全体は全ての目的のため本願明細書中に参考として援用されている。

#### 【0002】

本発明は精製テレフタル酸を製造する方法及び装置に関する。本発明はまた、しばしばガラス繊維のような他の材料によって強化される、繊維、フィルム、プラスチックボトル及びポリエステル樹脂構造物の製造に有効であるポリエステル樹脂を製造するのに有効な出発原料である精製テレフタル酸を製造するために粗テレフタル酸を精製する方法及び装置

10

#### 【0003】

##### (発明の背景)

精製テレフタル酸(purified terephthalic acid) (PTA) は多様な有用性を有する多数の商業材料を製造するのに使用されるポリエステル樹脂を生成するための出発原料である。精製テレフタル酸は、「粗(crude)」テレフタル酸から、しばしば触媒の助けをもって、多数の精製方法によって従来生成されている。従来利用できる粗テレフタル酸精製方法は技術的観点から又は経済的観点からのどちらかで完全には満足されておらず、それでも、精製テレフタル酸の純度はポリエステル樹脂を生成するプロセスの満足度の重要な決定要素である。

20

#### 【0004】

様々な出発物質から粗テレフタル酸を生成する多数の反応システムが知られている。本発明の精製態様はこれら反応システムの実質的にどれをもっても使用できるが、本発明によれば、パラキシレン(p-キシレン)の酸化を包含する反応システムが使用されることが好ましく、そしてかかる合成システムの使用は本発明の一部を成す。

#### 【0005】

精製テレフタル酸を製造するための現行及び従来システムの問題は、ポリエステル製造の出発原料として適する品質の精製テレフタル酸を製造するように不純物及び不要成分を除去するように粗テレフタル酸を精製することの難しさによって倍加される、経済的に粗テレフタル酸を収率よく製造するように反応システムを実施することの難しさに集中している。従来システムにおける付随する問題としては、PTAプラントに要求される投下資金、粗テレフタル酸の製造とその精製どちらについても従来方法の過酷な操作条件、及び、環境問題を解消し材料損失も抑えるような仕方での反応副生物ばかりでなく触媒系や反応溶媒を取り扱う必要性、が挙げられる。

30

#### 【0006】

精製テレフタル酸の製造における重要な一要素は、PTA製造プロセスでの良好な取扱特性、洗浄適性及び濾過適性を、そしてポリエステルプロセスでのより容易な取扱とより良い加工性を与えるような、サイズ及び形状を有する結晶の生成である。

#### 【0007】

##### (発明の概要)

本発明によれば、精製テレフタル酸を製造するための方法及び装置が提供される。一つの態様においては、この方法はp-キシレンの酸化による粗テレフタル酸の生成を包含する。酸化工程はテレフタル酸ばかりでなく、酸化中間体としてのp-トルイル酸と4-カルボキシベンズアルデヒド(4-CBA)、及び副反応によるその他不純物を生成する。酸化工程で生成される生成物は液状分散物であり、その中には、未反応出発物質、溶媒(使用した場合)、酸化中間生成物、特に上記のもの、及び要求された精製テレフタル酸には望まれないその他物質も含有されている。本発明の酸化工程は粗テレフタル酸への転化率がp-キシレンの1回通過当たり少なくとも約30重量%であるように行われる。

40

#### 【0008】

更に、本発明によれば、酸化装置からの粗テレフタル酸をまず、酸化装置からの他の物質

50

から大まかに分離し、次いで、それを下記に説明する本発明の選択晶析用溶媒(selective crystallization solvent) 及び場合によって一つ又はそれ以上の追加溶媒の中に再溶解する。再溶解された粗テレフタル酸を次いで、本発明の選択晶析用溶媒及び追加溶媒から、一つの又は好ましくは二つの晶析段階で晶析させる。晶析され次第に精製されたテレフタル酸を本発明の溶媒から分離するために用意し、そして最終的に得られた精製テレフタル酸の濾過ケーキを本発明の他の溶媒で洗浄しそして乾燥する、又は代わりに、乾燥し(例えば、真空乾燥器を使用して)、浸漬装置に送って残留溶媒を除去し、そして最終的に濾過し乾燥して貯蔵又は更なる処理にあてる。

【0009】

また、本発明によれば、現行及び従来の酸化システムによって生成されたどの粗TAも精製できる。本発明の重要な利点は本発明が4-CBAのような酸化中間体の高含量を処理できることであり、それによって、酸化条件を緩和することが可能になり、それはp-キシレンと酢酸の燃焼損失を減少させる。

【0010】

また、本発明によれば、選択晶析用溶媒(単数又は複数)が有機塩基であるときに形成しがちな種類の塩を殆ど又は全く含有しないと考えられるより大きな球形結晶を製造する概説された通りの晶析プロセスにおける改良が提供される。当該より大きな非塩結晶は、水洗によって破壊されず、そして他の点では残留不純物の除去のために洗浄がより容易であるばかりでなくそれからの溶媒回収がより容易であるという利点を有する。

【0011】

晶析プロセスにおける改良は、好ましくは飽和酸溶液の冷却前と冷却中の両方において、それへの圧力を低下させることによって、晶化しつつある酸から溶媒をフラッシュ蒸発させることを含む。更に、バッチ又は連続フロー晶析装置どちらかにおいて圧力を次第に低レベルに低下させることが好ましく、これは段階的又は連続的に行われるように配列されてもよい。更にまた、溶媒除去の速度及び量を増大させるために減圧適用中に、晶化しつつある酸に熱を加えてもよい。しかしながら、酸の再溶解及び結果としてエネルギー浪費の原因となる、晶化しつつある酸の温度の著しい増加を回避するように注意が払われる。

【0012】

上記の通り、本発明によれば、晶析は多段階で行われてもよく、本発明のこの形態が使用される場合には、上記の晶析改良技術の幾つか又は全ては第二の又は最後の段階で利用されることが好ましいが、これら技術は第一段階で効果的に使用されてもよい。

【0013】

更に、本発明によれば、フラッシュ晶析によってテレフタル酸を精製するために補助溶媒が使用されてもよい。溶媒よりも低い沸点を有する補助溶媒は晶析のためのフラッシュ温度及びそれ故溶解温度を低下させるのに使用できる。より低い蒸発温度では、より低い真空度で晶析を行うことができる。

【0014】

補助溶媒には、水、 $C_1 \sim C_5$ アルコール、例えば、メタノール又はエタノール、 $C_5 \sim C_{10}$ 炭化水素、例えば、p-キシレン、及び $C_1 \sim C_{10}$ 有機酸、例えば、ギ酸又は酢酸、等、が包含される。従って、補助溶媒として25~200の範囲の沸点を有する約1%~約50%の不活性溶媒を含有することが可能である。

【0015】

本発明はまた、回収物質の一部を酸化装置に再循環させることも含めて、晶析及び洗浄の各段階で本発明の溶媒を再生利用する及び再循環させる工程が包含されることを意図している。何らかの好ましくない物質の環境への送達を厳密に制御する工程も採用される。

【0016】

重要な面において、本発明は晶析及び分離の工程を通して粗テレフタル酸の精製を遂行するのに有効である溶媒に関する幾つかの発見に基づいている。これら発見は次の通り幾つかの仕方でまとめることができる。

【0017】

本発明の実施に有効な選択晶析用溶媒は、(a)テレフタル酸を含有する溶媒が取り扱われる所望温度範囲内の実質的にどの温度においても、テレフタル酸を精製するためにテレフタル酸から分離されることが望まれる不純物が、テレフタル酸よりも相対的により可溶性であり、そして(b)テレフタル酸が高温ではより可溶でありそしてより低い又は低下した温度ではより可溶でない、ものを包含する。用語「選択晶析用溶媒」は上記の通りそして下記に詳述されている通り、そして図1及び図2に示されている通り、テレフタル酸の選択晶析に有効な溶媒を意味することを意図している。

【0018】

これに関連して、米国特許第3,465,035号が特定の有機溶媒(ピリジン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、等)はテレフタル酸の精製に使用されてきたが空気中で不安定であることに悩まされ容易にテレフタル酸との付加生成物を生成するというに言及していることに留意すべきである。この同じ特許は他の幾つかと共にテレフタル酸精製用溶媒として酢酸と水を使用することも教示している。これに対して、本発明による選択晶析用溶媒は、(a)非水性で、(b)非腐食性で、かつ(c)本質的にテレフタル酸と非反応性であり、そして前記それら従来例を包含しない。特に、水、酢酸(及びその他アルキル酸)、及び上記有機溶媒は本発明によって意図される選択晶析用溶媒から排除される。

【0019】

本発明によれば、第一に好ましい選択晶析用溶媒はN-メチルピロリドン(NMP)及びN,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)であり、それは下記の幾つかの理由故であり、またそれらの優れた性能故である。1960年8月16日付けのハム(Ham)に対する米国特許第2,949,483号は、NMPがテレフタル酸を晶析させるのに使用されることを開示しているが、本発明に好まれるのと同じ晶析温度を使用していない。それはフラッシュ晶析も、その有利な結果も示唆していない。Tr. Vses. Nauch-Issled. Proekt. Inst. Monomerov (1970), 2(2), 26-32; Ref. Zh., Khim. 1971, Abstr. No. 1N166から; V.N. Kulakov等の「芳香族炭化水素のジアルキル誘導体の液相酸化によって得られた芳香族ジカルボン酸の精製(Purification of Aromatic Dicarboxylic Acids Obtained by Liquid-Phase Oxidation of Dialkyl Derivatives of Aromatic Hydrocarbons)」は非常に簡単に溶媒としてのNMPに言及しているが、溶解又は晶析の温度又はフラッシュ晶析については何ら言及していない。

【0020】

N-メチルピロリドン(NMP)およびN,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)は本発明の実施のためには好ましい選択晶析用溶媒である。これら溶媒は非水性、熱安定性、非毒性(環境安全性)、非腐食性、そして商業的に入手可能である。NMPは本発明の実施のために最も好ましい選択晶析用溶媒であり、その理由はその溶解度対温度曲線がテレフタル酸については上向きにそして右にスローブを描いているからであり、そのことはテレフタル酸が高温ではその中に溶解されそして低温ではそこから沈殿又は晶化することができることを意味している。

【0021】

NMPは最も好ましい選択晶析用溶媒であるが、DMACは類似の望ましい特徴を示すということ、及び本発明によれば、粗テレフタル酸を精製するための他の好ましい選択晶析用溶媒は、限定されるものではないが、N-アルキル-2-ピロリドン(例えば、N-エチルピロリドン)、N-メルカプトアルキル-2-ピロリドン(例えば、N-メルカプトエチル-2-ピロリドン)、N-アルキル-2-チオピロリドン(例えば、N-メチル-2-チオピロリドン)、及びN-ヒドロキシアルキル-2-ピロリドン(例えば、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン)、1,5-ジメチルピロリドン、N-メチルピペリドン、N-メチルカプロラクタム、N,N-ジメチルホルムアミド、及びN-ホルミルピペリジン等、及びそれらの混合物を包含する様々な極性有機溶媒から選択できるということが理解されるべきである。本発明によって意図される更に他の選択晶析用溶媒は、限定されるものではないが、スルホラン、メチルスルホラン、スルホン類、モルホリン類(例え

ば、モルホリン及びN - ホルミルモルホリン)、カルピトール類、 $C^1 \sim C^{12}$ のアルコール類、エーテル類、アミン類、アミド類、及びエステル類、等、及びそれらの混合物を包含する。

【0022】

所望の選択晶析用溶媒は、特に粗テレフタル酸が約98%未満の純度である場合には、一つ又はそれ以上の追加溶媒好ましくは2種のかかる追加溶媒と組み合わせて多段階晶析プロセスで使用されることが好ましい。好ましくは、洗浄用溶媒、例えば、限定されるものではないが、水、p - キシレン、アセトン、メチルエチルケトン(MEK)又はメタノール等が、酸化装置から出てくる他の物質から粗テレフタル酸をまず分離することによって得られた最初の濾過ケーキを洗浄するのに使用される。加えて、低い沸点を有する置換用溶媒、例えば、限定されるものではないが、水、メタノール、アセトン、MEK等が使用されてもよい。好ましくは、水が置換用溶媒として、好ましいプロセスでは第二晶析段階の後の第三濾過と組み合わせて使用される。所望の置換用溶媒は得られた濾過ケーキから選択晶析用溶媒を置換し、それによって、浸漬プロセス中には実質的に置換用溶媒だけが存在する。浸漬プロセスは生成物に最終の濾過及び乾燥の工程を施す前にTA結晶の中に捕捉されて残留している可能性のある溶媒を全て消去するのに好ましい。

10

【0023】

上記の通り、NMPおよびDMACは本発明の実施のための好ましい選択晶析用溶媒である。それらは非水性で、熱安定性で、非毒性(環境安定性)で、非腐食性で、そして商業的に入手可能である。NMPは本発明の実施にとって好ましい選択晶析用溶媒である、何故ならば、他のものの中でも、その溶解度対温度曲線がテレフタル酸については上向きにそして右にスロープを描いているからであり、それはテレフタル酸が高温ではその中に溶解されそして低温ではそこから沈殿又は晶化することができることを意味している。しかしながら、テレフタル酸についての溶解度対温度曲線は粗テレフタル酸から分離されるべきと考えられる他の物質例えば安息香酸、4 - カルボキシベンズアルデヒド(4 - CBA)及びp - トルイル酸についてのNMPの中での溶解度曲線よりもはるかに穏やかなスロープである。結果として、未反応出発物質、溶媒(存在するならば)及び酸化中間生成物例えば上記のもの又は他の望まれない物質を含有している又はそれらと組み合わされている粗テレフタル酸がNMP又はDMACの中に高温で溶解されたときには、実質的に全ての物質は少なくとも高度に分散される。次いで、熱と圧力を除きそしてその結果としてかかる溶解物質のNMP又はDMAC溶液を冷却すると、純テレフタル酸が優先的に晶出するが、本目的のためには不純物と認識されるであろう他のより可溶性の物質はNMP又はDMACの中に溶液状態でとどまる。従って、精製テレフタル酸とその関連不純物との間に分離が行われる。NMP又はDMACは再生塔で不純物を除去されそしてプロセスに再循環されてもよく、他方、不純物は酸化工程に再循環されてもよいし又はさもなくば廃棄されてもよい。

20

30

【0024】

本発明の好ましい形態によれば、粗テレフタル酸を、未反応出発物質、溶媒、副反応の生成物及び/又はその他の望まれない物質から選ばれた不純物も含有しているその液状分散物から精製する方法が提供される。それは前記粗テレフタル酸から第一段階精製テレフタル酸を製造し、そして第一段階精製テレフタル酸を選択晶析用溶媒の中に再溶解して溶液を生成することを包含する。この溶液のテレフタル酸から溶媒をフラッシュ蒸発させるのに十分に温度及び圧力を低下させることにより、しかし溶液を約50 未満に冷却することなく、溶液から第二段階精製テレフタル酸を晶析させる。次いで、第二段階精製テレフタル酸を溶液から分離し、そしてこの分離された第二段階精製テレフタル酸を水で洗浄する。洗浄され分離された第二段階精製テレフタル酸を水の中に約150 ~ 約300 の温度で、好ましくは約180 ~ 約250 で浸漬し、そしてこの水に浸漬された第二段階精製テレフタル酸を次いで濾過し乾燥する。

40

【0025】

望むならば、テレフタル酸溶液は温度低下の後にそして第二段階精製テレフタル酸をそこ

50

から分離する前に約 15 ～ 約 60 分間、好ましくは約 20 ～ 約 40 分間保持される。また、精製テレフタル酸の洗浄は 1 ～ 3 回行われてもよい。同様に、溶媒をフラッシュ蒸発させるために温度及び圧力を低下させる操作は 2 ～ 6 段階で、好ましくは 2 ～ 4 段階で、段階的に行われてもよい。有利には、第一蒸発段階でフラッシュ蒸発される溶媒の割合は最終結晶サイズを増大させるように制限される。

【 0026 】

更に、本発明によれば、粗テレフタル酸を、未反応物質、溶媒、副反応の生成物及び / 又はその他の望まれない物質から選ばれた不純物も含有しているその液状分散物から精製する方法が提供される。この方法は、分散物を濾過して粗テレフタル酸濾過ケーキを生成し、濾過ケーキを選択晶析用溶媒の中に約 60 以上の温度で溶解して溶液を生成し、前記溶液の温度及び / 又は圧力を低下させることによってしかし約 50 以上で溶液から精製テレフタル酸を晶析させ、前記の晶析された精製テレフタル酸を溶液から分離し、この分離された精製テレフタル酸を水で洗浄し、この洗浄された分離された精製テレフタル酸を水に約 150 ～ 300 で、好ましくは 180 ～ 250 で浸漬させ、そしてこの水に浸漬された精製テレフタル酸を濾過し乾燥することを包含する。

10

【 0027 】

本発明の別の態様によれば、粗テレフタル酸を、未反応物質、溶媒、副反応の生成物及び / 又はその他の望まれない物質から選ばれた不純物も含有しているその液状分散物から精製する方法であって、分散物を濾過して粗テレフタル酸濾過ケーキを生成し、濾過ケーキを選択晶析用溶媒の中に約 50 以上の温度で溶解して溶液を生成し、この溶液からその温度及び / 又は圧力を低下させることによって精製テレフタル酸を晶析させ、この晶析された精製テレフタル酸を溶液から分離し、この分離された精製テレフタル酸を選択晶析用溶媒の中に再溶解して第二溶液を生成し、この第二溶液のテレフタル酸から溶媒をフラッシュ蒸発させるのに十分に温度及び圧力を低下させることによってしかしその溶液を約 50 未満に冷却することなく第二溶液から第二段階精製テレフタル酸を晶析させ、そしてこの第二段階精製テレフタル酸を第二溶液から分離することを包含する前記方法が提供される。

20

【 0028 】

本発明の更に別の態様は、粗テレフタル酸を、未反応物質、溶媒、副反応の生成物及び / 又はその他の望まれない物質から選ばれた不純物も含有しているその液状分散物から精製する方法であって、分散物を濾過して粗テレフタル酸濾過ケーキを生成し、濾過ケーキを選択晶析用溶媒の中に約 50 以上の温度で溶解して溶液を生成し、この溶液からその温度及び / 又は圧力を低下させることによって精製テレフタル酸を晶析させ、この晶析された精製テレフタル酸を溶液から分離し、この分離された精製テレフタル酸を選択晶析用溶媒の中に再溶解して第二溶液を生成し、この第二溶液のテレフタル酸から溶媒をフラッシュ蒸発させるのに十分に温度及び圧力を低下させることによってしかし前記溶液を約 50 未満に冷却することなく第二溶液から第二段階精製テレフタル酸を晶析させ、この第二段階精製テレフタル酸を第二溶液から分離し、この分離された第二段階精製テレフタル酸を水で洗浄し、この洗浄され分離された第二段階精製テレフタル酸を水に約 150 ～ 300 で好ましくは 180 ～ 250 で浸漬させ、そしてこの水に浸漬された第二段階精製テレフタル酸を濾過し乾燥することを包含する前記方法を提供する。

30

40

【 0029 】

以上から、本発明の目的はポリエステル樹脂及びその他製品の生成に使用するのに必要とされる純度の精製テレフタル酸を経済的に魅力ある速度でそして低い資本投下と簡素化されたプロセッシングを要求する軽減された厳しさの操作条件で生成するための改良された方法及び装置を提供することであることが理解できる。本発明のこれら及びその他の目的は以下に図面と共になされた本発明の詳細な説明を考察することによって理解されるであろう。

【 0030 】

( 態様の詳細な説明 )

50

## I. プロセスの説明

本発明は新規な P T A 製造技術の開発に関する。この技術は、現在広く使用されている P T A 技術に比べて、より低コストのプラント操作ばかりでなく、新規な P T A プラント構造のより低い資本投下を与える。それはまた、現行の D M T プラントに P T A を同時に生成する手段も付与して比較的新しい P T A プラントに対する競争力を強化させる。

## 【 0 0 3 1 】

## プロセスの概要

このプロセスの成功は、低圧、低温、非水性の、高選択性の晶析技術の開発に基づいている。この晶析技術は約 7 0 % (酸化装置からの) のような低い純度の粗テレフタル酸 ( T A ) を第一段階晶析装置で約 9 8 + % に、そして第二段階晶析装置で約 9 9 . 9 9 + % に精製することができる。これは T A 酸化装置を従来技術のプロセスに広く使用されているものより遙かに低い厳しさを操作することを可能にする。晶析プロセスに使用される選択晶析用溶媒は非水性で、熱安定性で、非毒性 (環境安定性) で、非腐食性で、かつ商業的に入手可能である。

10

## 【 0 0 3 2 】

選択晶析用溶媒として N M P 又は D M A C を使用して本発明の方法を実施したとき、本発明は第一晶析プロセス後に 9 9 . 9 + 重量 % までの、そして第二晶析プロセス後に 9 9 . 9 9 + 重量 % までの、 T A 純度を実証した。特に、表 1 は粗 T A ( 8 9 . 8 9 重量 % T A ) から、第一晶析プロセス後に 9 9 . 9 5 重量 % 純度の T A を、そして第二晶析プロセス後に 9 9 . 9 9 7 重量 % 純度の T A を回収したことを表している。

20

## 【 0 0 3 3 】

## 【表 1】

表 1				
		第一晶析	第二晶析	
(a) T A の重量		56.34 g	31.81 g	
(b) 晶析用溶媒 ( N M P ) の重量		400.02 g	248.38 g	
(c) 飽和温度		60℃		
(d) 晶析温度		15℃ ( 1 時間 )		
(1) 粗 T A 生成物の組成:				
安息香酸	p - トルイル酸	4 - C B A	T A	その他
0.39 wt%	4.49 wt%	2.49 wt%	89.89 wt%	2.74 wt%
(2) 第一晶析生成物				
35 ppm	143 ppm	359 ppm	99.95 wt%	検出されず
(3) 第二晶析生成物				
< 20 ppm	< 20 ppm	< 10 ppm	99.997+wt%	

30

40

## 【 0 0 3 4 】

表 2 は飽和温度と晶析温度の両方を高めることにより粗 T A ( 8 9 . 8 9 重量 % T A ) から第一晶析プロセス後に 9 9 . 9 0 重量 % 純度の T A を、そして第二晶析プロセス後に 9 9 . 9 9 3 3 重量 % 純度の T A を回収したことを表す。

## 【 0 0 3 5 】

50



【表 2】

表 2				
		第一晶析	第二晶析	
(a) T Aの重量		138.08 g	70.15 g	
(b) 晶析用溶媒 (NMP)				
の重量		685.30 g	247.46 g	
(c) 飽和温度		110 °C	105 °C	
(d) 晶析温度		40℃	40℃	
(1) 粗T A生成物の組成:				
安息香酸	p - トルイル酸	4 - C B A	T A	その他
0.39 wt%	4.49 wt%	2.49 wt%	89.89 wt%	2.74 wt%
(2) 第一晶析生成物 (回収率: 56.5 wt%)				
安息香酸	p - トルイル酸	4 - C B A	T A	その他
28 ppm	367 ppm	390 ppm	99.90 wt%	229 ppm
(3) 第二晶析生成物 (回収率: 47.5 wt%)				
<10 ppm	<19 ppm	25 ppm	99.9933wt%	13 ppm

## 【 0 0 3 6 】

表 3 は粗 TA ( 9 8 . 9 9 重量 % TA ) から 9 9 . 9 9 6 0 重量 % 純度の TA ( 単一の晶析プロセス ) を回収したことを表している。加えて、安息香酸、p - トルイル酸、4 - C B A、MMT 及びその他不純物の各々が 1 0 p p m 未満であった。

## 【 0 0 3 7 】

【表 3】

表 3					
(a) T Aの重量		152. 67 g			
(b) 晶析用溶媒（NMP）					
の重量		786. 19 g			
(c) 飽和温度		100 ℃			
(d) 晶析温度		40℃			
(1) 粗 T A生成物の組成:					
安息香酸	p - トルイル酸	4 - C B A	T A	MM T	その他
< 10ppm	< 10ppm	18ppm	98. 99wt%	303ppm	0. 98wt%
(2) 晶析生成物（回収率: 50. 2 wt%）					
< 10ppm	< 10ppm	< 10ppm	> 99. 9960wt%	< 10ppm	< 10ppm

## 【 0 0 3 8 】

表 4 は大規模体制で粗 T A ( 8 3 . 9 1 重量 % T A ) から 9 9 . 6 3 重量 % 純度の T A ( 単一の晶析プロセス ) を回収したことを表している。

## 【 0 0 3 9 】

## 【表 4】

表 4					
(a) T A の重量	1760 g				10
(b) 晶析用溶媒 ( N M P )					
の重量	6162 g				
(c) 飽和温度	160 °C				
(d) 晶析温度	50°C				
(1) 粗 T A 供給生成物の組成:					
安息香酸	p - トルイル酸	4 - C B A	T A	その他	
1.03 wt%	4.79 wt%	5.03 wt%	83.91 wt%	5.24 wt%	
(2) 晶析生成物 (回収率: 24.3 wt%)					20
38 ppm	852 ppm	0.23 wt%	99.63 wt%	500 ppm	

## 【 0 0 4 0 】

表 5 は大規模体制で粗 T A ( 7 9 . 7 9 重量 % T A ) から 9 9 . 9 2 重量 % 純度の T A ( 単一の晶析プロセス ) を回収したことを表している。

## 【 0 0 4 1 】

## 【表 5】

30

表 5

(a) T A の重量	1700 g
(b) 晶析用溶媒 ( N M P ) の重量	5928 g
(c) 飽和温度	160 °C
(d) 晶析温度	45°C

(1) 粗 T A 供給生成物の組成:

安息香酸	p - トルイル酸	4 - C B A	T A	その他
1.59 wt%	5.19 wt%	7.61 wt%	79.79 wt%	5.81 wt%

(2) 晶析生成物 (回収率: 31.5 wt%)

10 ppm	203 ppm	446 ppm	99.92 wt%	184 ppm
--------	---------	---------	-----------	---------

40

## 【 0 0 4 2 】

表 6 は大規模基準でより高い飽和温度 1 9 0 で、粗 T A ( 8 3 . 9 0 重量 % T A ) から 9 9 . 1 5 重量 % 純度の T A ( 単一の晶析プロセス ) を回収したことを表している。

【 0 0 4 3 】

【 表 6 】

表 6

(a) T A の重量	1965 g			
(b) 晶析用溶媒 (NMP)				
の重量	5684 g			
(c) 飽和温度	190 °C			
(d) 晶析温度	40°C			
(1) 粗 T A 供給生成物の組成:				
安息香酸	p - トルイル酸	4 - C B A	T A	その他
1.23 wt%	5.25 wt%	6.34 wt%	83.90 wt%	3.28 wt%
(2) 晶析生成物 (回収率: 48.9 wt%)				
----	0.14 wt%	0.61 wt%	99.15 wt%	0.1 wt%

10

20

【 0 0 4 4 】

表 7 は大規模体制で粗 T A ( 9 8 . 5 0 重量 % T A ) から 9 9 . 9 9 1 5 重量 % 純度の T A を回収したことを表している。過飽和の晶析用混合物は上記にまとめたプロセスから得られた結晶よりも実質的に大きい T A 結晶の生成をもたらした。当業者によって理解されるように、T A 結晶のサイズは結晶を溶媒及び不純物から分離することに於いて重大な要件である。

【 0 0 4 5 】

【 表 7 】

表 7

(a) T A の重量	2333 g			
(b) 晶析用溶媒 (NMP)				
の重量	5698 g			
(c) 飽和温度	160 °C			
(d) 晶析温度	45°C			
(1) 粗 T A 供給生成物の組成:				
安息香酸	p - トルイル酸	4 - C B A	T A	その他
198 ppm	0.15 wt%	1.23 wt%	98.50 wt%	989 ppm
(2) 晶析生成物 (回収率: 69.7 wt%)				
<10 ppm	26 ppm	38 ppm	99.9915 wt%	11 ppm

30

40

【 0 0 4 6 】

表 8 は晶析用溶媒として N , N - ジメチルアセトアミド ( D M A C ) を使用して、粗 T P A ( 8 2 . 9 2 重量 % T A ) から 9 9 . 4 5 重量 % 純度の T P A ( 単一の晶析プロセス )

50

を回収したことを実証している。4 - C B A 含量は6重量%から3 2 7 6 p p mに減少した。操作温度の範囲は非常に穏やか(4 5 ~ 1 2 0 )であった。

【 0 0 4 7 】

【表 8】

表 8

N, N-ジメチルアセトアミドを用いての晶析による「T P A」の精製

1. 使用したN, N-ジメチルアセトアミド:	1,000.0 g	10
使用した粗T P A:	291.5 g	
ケーキ洗浄用のN, N-ジメチルアセトアミド:	800 mL	
回収した精製T P A:	135.6 g	

(固体取扱と試料採取による損失を含まない)

試 料	安息香酸	PTA	4-CBA	TPA	その他
粗 TPA (wt%)	5.25	6.01	4.59	82.92	1.23
精製 TPA (ppm)	689	3276	1519	99.45*	13

\* 重量%

2. 方法:

- 混合物をジャケット付き攪拌フラスコの中で1 2 0 °Cに加熱して固体を溶解し、そして混合物をその温度に1時間保った。
- 混合物を4 5 °Cに1時間冷却した。
- 冷却したスラリを次いで分離漏斗で減圧濾過してケーキから母液を分離した。
- ケーキの中の残留母液を除去するためにケーキを分離漏斗の中で溶媒によって1回洗浄した。洗浄は室温で行った。
- 湿潤固体は脱イオン水に室温で一晩浸漬し、次いで分離漏斗の中で脱イオン水によって3回洗浄した。
- 固体を1 8 0 °Cで一晩乾燥した。

【 0 0 4 8 】

多くの目的のためには比較的高い溶解温度即ち1 4 0 ~ 2 0 0 が好ましいけれども、冷却晶析を用いて比較的低温で行った実験は高温(1 6 0 又はそれ以上)での完全溶解に比べて似たような精製が達成されることを示した:

実験 A:

- TAの重量: 254 g
- 晶析用溶媒の重量: 507 g
- 初期(「飽和」)温度: 60
- 晶析温度: 45
- (1) 粗T Aの組成:

40

50

安息香酸	p - トルイル酸	4 - C B A	T A
210 ppm	459 ppm	0.78 %	99.15 %
(2) 晶析生成物 (回収率: 89.5 %)			
21 ppm	21 ppm	548 ppm	99.94 %

実験 B:

- (a) T A の重量: 256 g  
 (b) 晶析用溶媒の重量: 510 g  
 (c) 初期 (「飽和」) 温度: 58  
 (d) 晶析温度: 45

(1) 粗 T A の組成:

安息香酸	p - トルイル酸	4 - C B A	T A	その他
0.27 %	5.3 %	2.53 %	91.56 %	0.34 %

(2) 晶析生成物 (回収率: 74.5 %)

140 ppm	0.18 %	0.13 %	99.67 %	31 ppm
---------	--------	--------	---------	--------

10

#### 【 0 0 4 9 】

低い溶解温度の使用はプロセスにおけるエネルギー消費の節約を可能にするであろう。

#### 【 0 0 5 0 】

以上説明した通り、本発明の重要な面は溶媒がテレフタル酸 (T A) との塩を生成する傾向のある有機溶液から T A を晶析させる方法の発見に関する。塩は高温で T A によって飽和されている有機溶媒の又は有機溶媒混合物の溶液を冷却することから通常生成される。しかしながら、塩の結晶構造は結晶の中の溶媒を除去するのにそれを水又は他の溶媒で洗浄するときに破壊される。洗浄された結晶は非常に微細な粉末になり、それら粉末は捕捉された母液や残留溶媒の中の不純物を除去するために濾過し洗浄するのが非常に困難である。かかる微細粉末は避けることが望ましい。

20

#### 【 0 0 5 1 】

知られているように、有機溶媒はテレフタル酸との付加生成物を容易に生成する結果、精製及び純テレフタル酸の回収における困難性に遭遇する。これら困難性のうちの幾つかは様々な実験観察の統合から認識できる。塩結晶は望ましいことに大きい (> 120 ~ 150 ミクロン) 傾向があるが、水、メタノール又は酢酸 (さもなくば望ましい洗浄剤) との接触によって破壊され、そして非常に微細な結晶 (< 50 ミクロン) に分解され、それらは上記に指摘したように取扱が難しい。塩結晶から形成されたケーキは柔らかく、そして濾過が容易であるが、水を加えた後では、ケーキは収縮し (その厚さが減少し)、非常に圧縮したケーキになり、それは脱水しそして残留溶媒の除去のために洗浄することが非常に難しい。この望ましくない結果を克服する試みを、ケーキを水添加 (室温で) の後に再スラリー化することによって行ったらば、固体濃度を非常に低く (< 20 %) 保たなければスラリーにもかかわらず高粘度ペーストを生じることが判明した。ペーストは更なる処理が困難である。温水 (60 又はそれ以上) による再スラリー化を試みたところ、混合物は処理するのが非常に困難である非常に安定な泡 (シェーピングフォームの如き) になる傾向を有することが判明した。塩結晶に水を添加した後に生じる小さな粒子サイズのせいで、得られる特性は非常に劣っており、そして洗浄塔を通しての処理速度は非常に低く、非常に大きな装置を要求する。塩結晶から残留溶媒を洗い落とすための試みにおいて遭遇した前述の困難性にもかかわらず、残留溶媒の除去はなお不可欠である、何故ならば、かかる溶媒は 120 又はそれ以上の温度に加熱されたときに T P A を変色させるからである。これはかかる材料から製造されるポリエステル品質に影響するであろう。加えて、コストの理由で溶媒を回収するためには、再生又は水洗は必要である。

30

40

#### 【 0 0 5 2 】

塩結晶は T P A 結晶から視覚的に区別できる、何故ならば、前者は輝いていて透明でありそして僅かに淡いが、後者は不透明でもっと白い。従来の研究者は塩が T P A 1 モル当たり溶媒 2 モルを含有することを報告しており、それは塩の式が T P A : 2 N M P であるこ

50

とを意味する。重量式に基づけば、塩の中の T P A は 4 5 % であり、そして N M P は 5 5 % である。実験によれば、塩結晶の溶媒含量は 5 5 ~ 6 5 % に制限されることが判明しており、そのことは従来の研究者によって主張された塩の式が正確であることを追認しており、そして差はケーキ内の湿気としての遊離溶媒である。

#### 【 0 0 5 3 】

N M P 及び D M A C の室温での p H 測定は両方の溶媒が塩基性であることを示している ( p H はそれぞれ 1 0 . 3 及び 1 1 である ) 。 T P A が添加されると、 p H は中性に降下し、そして水が添加されると、混合物は酸性になる。図 3 は、N M P 、 D M A C 、および N M P + T P A の塩結晶についての、水濃度に対する p H のプロットである。

#### 【 0 0 5 4 】

3 0 における様々な T P A / 溶媒の混合物の p H についての研究は T P A の割合が増加すると塩基性から酸性になるという同じタイプの挙動を示している。 6 . 5 の p H 付近で、 T P A 塩が沈殿し始め、それは溶液が飽和したことを意味している。図 4 は T P A / 溶媒の重量比に対する p H のプロットである。

#### 【 0 0 5 5 】

p H 測定に使用した T P A は市販の T P A 製品 ( 球形結晶 ) であり、そして沈殿結晶は棒状で透明 ( 塩結晶 ) であり、それは元の T P A 結晶が低温で塩結晶に転位したことを表している。

#### 【 0 0 5 6 】

これらの観察に基づけば、 T P A と溶媒の間に塩を生成する酸 塩基反応が仮定できる：  

$$\text{TPA}(\text{s}) + 2\text{NMP}(\text{l}) \rightarrow \text{TPA} : 2\text{NMP}(\text{s})$$

#### 【 0 0 5 7 】

N M P 塩結晶の融点測定の研究は、輝く透明な結晶が 5 0 ~ 6 0 で不透明な白色結晶に転位し、そして温度が > 3 0 0 になるまでは同じままであり、その温度で昇華の可能性をあらわす若干の目に見える蒸気が発生することを示していた。同じ現象は D M A C から生成された塩結晶についても観察された。

#### 【 0 0 5 8 】

溶媒を除くために塩結晶を乾燥する実験は元の重量の約 6 0 % の重量損失を示しており、それは先の研究者によって提起された塩の式と一致している。 1 2 0 以上の温度での乾燥試験で、物質は褐色に変わった。

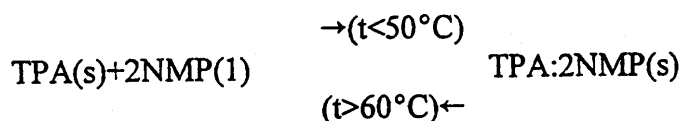
#### 【 0 0 5 9 】

若干の攪拌をもって塩結晶を 8 0 ~ 1 0 0 の温度に加熱すると、明澄な液体 ( N M P ) と白色で不透明な硬い結晶 ( T P A ) とのスラリーになる。スラリー形成はもっと高い温度でも観察された。

#### 【 0 0 6 0 】

これら観察は塩分解が 6 0 又はそれ以上の温度で起こって T P A と N M P になることを表している。 5 0 以下の温度では、塩はより安定である。従って、塩分解反応は次のように記述できる：

#### 【 化 1 】



#### 【 0 0 6 1 】

本発明に基づいて、この概念は、水の中に放置できそして上記のような塩再生に関連する問題の全てを防止できる真の T P A 結晶を生成するために晶析条件を設定するのに使用された。

#### 【 0 0 6 2 】

溶液を（４５ の代わりに）６０ の晶析温度に冷却するか又はフラッシュ / 冷却するかのどちらかを伴う実験は水によって破壊されない真のＴＰＡ結晶を製造することによって、上記に仮定された塩形成 / 分解メカニズムを確認した。

#### 【 ０ ０ ６ ３ 】

更に、本発明によれば、ＴＡで飽和されている有機溶媒（又は有機溶媒の混合物）と不純物例えば４ - カルボキシベンズアルデヒド（４ - ＣＢＡ）やｐ - トルイル酸等との溶液は、塩生成を回避するために５０ 以上に保たれた温度で、連続又はバッチ方式で、溶媒が即座に蒸発するのを可能にするために、より低い圧力（又は真空下）に維持された晶析装置に、供給される。次いで、この溶媒蒸発によって生じた固体（核）は、低下した圧力及び温度において或る時間成長するにまかされる。より高いＴＡ回収率とより大きいＴＡ結晶を生じるように、飽和溶液は同じ晶析装置の中で又は一連の接続した幾つかの晶析装置の中で各々異なる減圧（又は真空）下の多数の溶媒蒸発操作を受けることが望ましい。驚くべきことには、この方法から形成された結晶の構造は晶析用溶媒（又は溶媒混合物）に対して有意な溶解度を有する水又はその他溶媒で洗浄することによる又は溶媒を除去するように結晶を真空乾燥することによる悪影響を受けないことが判明した。結局、塩が形成されなかった又は少なくとも塩形成が少なくなったので晶析用溶媒を溶解できる水又はその他溶媒による洗浄又は真空乾燥がＴＡ結晶のサイズ及び形状を変化させなかったと思われる。

#### 【 ０ ０ ６ ４ 】

フラッシュ晶析は溶媒として水を使用するＴＰＡのためには商業的に使用されている。このプロセスは圧力及び温度を低下させて良好な粒子サイズおよび分布（１２０ミクロン平均）を達成するのに３～５回のフラッシュを要求する。このタイプの晶析は高い過飽和条件を特に第一フラッシュにおいてつくりだすためには先行技術で報告されているようなそして水へのＰＴＡの溶解度を温度に対してプロットしてある図５に示されているような溶解度曲線の形状を利用する。

#### 【 ０ ０ ６ ５ 】

水の中でのその挙動とは対照的に、ＮＭＰの中でのＴＰＡの溶解度曲線は非常に平坦であるが、結晶成長速度はたった４回のフラッシュを使用するフラッシュ晶析手順に基づく、もっと高く：より大きな結晶が得られる（１６０～１７０ミクロン平均）。また、フラッシュ晶析からの結晶は冷却だけによって得られたものより大きい。図６はかかるフラッシュプロセスによって得られた粒子サイズ分布を示している。

#### 【 ０ ０ ６ ６ 】

所望の粒子形状及びサイズを促すためにはフラッシュプロフィール（各フラッシュ後のフラッシュアウトされた溶媒量）の良好な制御が重要である。フラッシュ晶析は良好な濾過速度と洗浄効率を有する球形タイプの結晶を生成するための唯一の方法である、しかし、あまりに多量の溶媒が最初の２回のフラッシュで除去されると、小さな球形結晶が得られ、それは濾過及び洗浄がいくらか難しい。従って、フラッシュプロフィールの選択及び制御は図７に示されるように、結晶の形状及びサイズに関して適切又は最適な飽和条件をつくりだすためのやり方を提供する。

#### 【 ０ ０ ６ ７ 】

加圧下で行う酢酸又は水の中でのフラッシュ晶析方法に比べて、好ましいことには、ＮＭＰを使用してのフラッシュ晶析方法は溶媒の蒸気圧が低いので減圧下で行う。好ましいフラッシュ条件は次の通りである：

第一フラッシュ １５０mmHg 於１４５～１５０、 $V/F^* = 0.26$

第二フラッシュ ８０mmHg 於１２０～１２５、 $V/F = 0.12$

第三フラッシュ ４０mmHg 於１１０～１１５、 $V/F = 0.07$

第四フラッシュ ２０mmHg 於９５～１００、 $V/F = 0.07$

\* 各フラッシュについての、初期溶媒の画分としての蒸発溶媒の量

#### 【 ０ ０ ６ ８ 】

実験を冷却又はフラッシュ晶析どちらの方法によっても終点６０ まで行ったところ、ど

これらの方法によっても真のTPA結晶が生成されたが、それらは互いに形状とサイズが異なっている。フラッシュ晶析については、初期条件で完全溶解（29 g TPA / 100 g NMP、於185℃）が好ましいが、冷却については、初期条件が好ましくは43.7 g TPA / 100 g NMP、於185℃になるように若干の種結晶が必要とされる。冷却によって得られた結晶の形状は棒状と球状の混合物であったが、主に球形であり、そして冷却による晶析工程の最後に達成されたより低い過飽和条件（フラッシュにおける49 g TPA / 100 g NMPに比べて、冷却においては懸濁固体として31 g TPA / 100 g NMP）の結果、フラッシュによって生成されたものよりも小さかった。図8はフラッシュ及び冷却の両方の様々なプロセスについての冷却曲線を示している。

#### 【0069】

本発明によれば、結晶を成長させる保持時間は非常に重要な因子である。最小15分から最大60分までが好ましく、最適は約30分である。この時間は液相と固相の間の一定の平衡を達成するのに及び濾過中の閉塞問題を解消するのに十分である。

#### 【0070】

まとめると、これらは多数の晶析試験からの結果である：

#### 【表9】

粗生成物中の4-CBA(%)	第一ステージ	第二ステージ
2-3%	300-500 ppm (冷却)	30-50 ppm (冷却)
0.3	~300 ppm (冷却)	<29 ppm (フラッシュ)
0.8	~250 ppm (冷却)	
	200 ppm からの4-CBA	<20 ppm (フラッシュ)

#### 【0071】

先に言及した通り、本発明に有効な有機溶媒としては、限定されるものではないが、次のものが包含される：N-メチルピロリドン（NMP）、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAC）、1,5-ジメチルピロリドン、N-メチルピペリドン、N-メチルカプロラクタム、N,N-ジメチルホルムアミド、N-ホルミルピペリジン、N-アルキル-2-ピロリドン（例えば、N-エチルピロリドン）、N-メルカプトアルキル-2-ピロリドン（例えば、N-メルカプトエチル-2-ピロリドン）、N-アルキル-2-チオピロリドン（例えば、N-メチル-2-チオピロリドン）、及びN-ヒドロキシアルキル-2-ピロリドン（例えば、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン）。

#### 【0072】

結晶の中に捕捉された残留溶媒を最終TA生成物から除去するためには、洗浄されたTA結晶を好ましくは高温浸漬装置に送り、そこで水を使用してTA結晶を部分的に又は完全に溶解する。

#### 【0073】

塩結晶を真空又は低温乾燥によって残留溶媒を除去する幾つかの試みが行われた。結果は0.5%の残留溶媒がなお残っていることを示したが、明らかに、それは粒子の凝集が起こって凝集粒子間に若干の溶媒を捕捉したからである。

#### 【0074】

様々な水/TPA比で水中に220℃で浸漬することは完全溶解を必要とせずに効率的かつ満足以残留溶媒を除去できることを実証した：

#### 【表10】



g TPA/100g 水	溶解 %	残 留 溶 媒 (ppm)
5.0	80.0	<20
4.4	90.9	<20
6.2	64.5	<25

## 【 0 0 7 5 】

10

下記の実施例は本発明の原理及び特徴を例証する。

## 実施例 1

## 冷却晶析

3 0 2 8 g の T A と一緒に、攪拌を備えたジャケット付き晶析装置に 9 7 6 1 g の N M P を加えた。この混合物を大気圧の下で 1 8 0 に、T A の全てが完全に溶解するまで加熱した。

## 【 0 0 7 6 】

次いで、4 5 の温度が達成されるまで冷媒をジャケットに通して循環させることによって混合物を表面冷却した。それから、1 5 分後に、このスラリーを濾過して固体を母液から分離し、そしてケーキを室温で純 N M P で洗浄してケーキから母液の全てを置換させた。

20

## 【 0 0 7 7 】

顕微鏡で観察するためにケーキから試料を採取した。結晶は棒状形状で 1 2 0 ~ 1 5 0 ミクロンの範囲内のサイズを有していた。

## 【 0 0 7 8 】

ケーキから溶媒を除去するためには、溶媒の高い溶解度を有する水又はその他適する溶媒によってケーキを洗浄しなければならなかった。8 0 の温水を使用してケーキを洗浄した。しかしながら、ケーキ中の棒状結晶は水によって完全に破壊されて微細粉末に変化し、それは晶析プロセスによって生成された結晶よりも沈殿物に似て見えた。これら微細沈殿物は洗浄及び取扱が極めて難しく、そして残留溶媒の除去は複雑である。

30

## 【 0 0 7 9 】

## 実施例 2

## フラッシュ晶析

冷却工程の前に圧力を大気圧から 1 2 5 m m H g の真空中に減圧することによる溶媒のフラッシュ除去を混合物に受けさせた以外は、前記実施例と同じような N M P 及び T A の試料調製を使用した。この仕方では、若干の溶媒が蒸発され冷却器に通して凝縮されたので、混合物の温度が 1 8 0 から 1 4 7 に降下した。フラッシュ除去された溶媒の量は N M P の中に溶解された T A が固相に晶化するように過飽和条件をつくり出した。

## 【 0 0 8 0 】

フラッシュ工程は瞬時に行われるけれども、T A の晶析は若干時間を要するので、混合物は核を形成し成長を可能にするために 3 0 分間攪拌され、こうして、スラリーになった。スラリーを濾過して固体を液相から分離し、室温で純 N M P で洗浄し、そして顕微鏡で観察した。結晶の形状は前記冷却晶析法を使用したときのような棒状の代わりに球形であり、そしてサイズは非常に均一であるが小さく約 4 0 ~ 6 0 ミクロンであった。

40

## 【 0 0 8 1 】

次いで、ケーキを 8 0 の温水で洗浄したところ、驚くべきことに、球状結晶は水洗によって影響されなかった（それらの形状とサイズは変化しなかった）。これら球状結晶は非常に高い濾過速度を有しており、そしてそれらを効率的に洗浄することが遙かに容易である。

## 【 0 0 8 2 】

50

## 実施例 3 a

## 結晶の成長

結晶成長を促進するために、6174 g の NMP 及び 1952 g のテレフタル酸を使用した以外は、前記実施例におけるように実験を行った。

## 【0083】

また、フラッシュ圧は 125 mmHg の代わりに 120 mmHg であり、そして温度は 145 であった。次いで、混合物を第二回目に 40 mmHg でフラッシュさせ、前記実施例に記載のように、そして温度は 110 に降下した。従って、より多量のテレフタル酸が結晶化した。結晶の形状は球状であり、そしてサイズは 60 ~ 80 ミクロンに増加した。

10

## 【0084】

## 実施例 3 b

実施例 3 a の通りに実験を行った。但し、7490 g の NMP 及び 2325 g のテレフタル酸を使用した。また、異なる圧力プロフィールに従い、そして更に 2 回のフラッシュを追加した：

第一フラッシュ： 150 mmHg 於 154

第二フラッシュ： 80 mmHg 於 135

第三フラッシュ： 40 mmHg 於 117

第四フラッシュ： 20 mmHg 於 101

## 【0085】

顕微鏡での観察は結晶形状が球形であったこと及びサイズが有意に改良されたことを示していた。最終試料は 120 ~ 150 ミクロンの範囲の結晶を含有していた。

20

## 【0086】

## 実施例 4 a 及び 4 b

## フラッシュ / 蒸発晶析

実施例 3 b における通りの実験を繰り返した、但し、ジャケットを通る熱油循環の温度は、フラッシングの同じ回において溶媒の若干の蒸発が起こったやり方で、晶析装置温度よりも 5 ~ 10 高く維持された。この手順は、結晶の回収率を増加させる、より多量の溶媒のフラッシュ / 蒸発とより低い温度プロフィールを生じた：

30

## 【0087】

## 【表 11】

フラッシュ No.	実施例 3 b	実施例 4 a	実施例 4 b
第 一	154°C 150 mmHg 755 ml の、フラッシング によって除去された溶媒	155°C 150 mmHg 1328 ml の、フラッシング によって除去された溶媒	145°C 150 mmHg 1660 ml の、フラッシング によって除去された溶媒
第 二	135°C 80 mmHg 696 ml の、フラッシング によって除去された溶媒	135°C 80 mmHg 473 ml の、フラッシング によって除去された溶媒	130°C 80 mmHg 580 ml の、フラッシング によって除去された溶媒
第 三	117°C 40 mmHg 248 ml の、フラッシング によって除去された溶媒	110°C 40 mmHg 110 ml の、フラッシング によって除去された溶媒	115°C 40 mmHg 340 ml の、フラッシング によって除去された溶媒
第 四	101°C 20 mmHg 135 ml の、フラッシング によって除去された溶媒	90°C 20 mmHg 155 ml の、フラッシング によって除去された溶媒	95°C 20 mmHg 430 ml の、フラッシング によって除去された溶媒

10

## 【 0 0 8 8 】

20

顕微鏡で観察されたとき、結晶は上記実施例 2 に記載されているように形状が球形に見えた。

## 【 0 0 8 9 】

## 実施例 5

この実施例では、フラッシュ晶析方法の 4 - C B A 拒絶特性を冷却単独による晶析のそれと比較した。

## 【 0 0 9 0 】

## フラッシュ晶析

晶析装置に 31 g T A / 100 g 溶媒を仕込んだ。4 - C B A は固形分を基準にして約 2 % の濃度で出発するように添加された。結晶の大部分が溶解するまで混合物を 185 に加熱し攪拌した。若干の結晶が溶解されなかったかもしれないが、これらは結晶成長のための種になった。油浴は 155 に設定された。第一真空 (150 mmHg) に減圧して約 15 分間に液体の約 15 ~ 20 % を除去した。次に、フラッシュ真空を 80 mmHg に減圧し、そして 5 分以内に残留液体の 6 ~ 8 % を除去した。第三フラッシュにおいては、40 mmHg の真空をもって約 6 ~ 7 分を要して溶媒の 6 ~ 8 % が除去された。第四フラッシュにおいては、20 mmHg の真空をもって約 10 ~ 15 分を要して溶媒の 12 % が除去された。次いで、母液を可能な限り速やかに約 30 分を要して 50 に冷却した。次いで、結晶をフラスコから取り出しブフナー漏斗と枝付きフラスコを使用して濾過した。次いで、結晶を洗浄するためにその上に約 200 g の 50 溶媒を注いだ。次いで、結晶を加圧濾過器に入れ、そして窒素を 40 p s i で 30 分間通すことによって乾燥した。最終結晶は 4 - C B A 含量について分析され、500 p p m の結果を与えた。

30

40

## 【 0 0 9 1 】

## 冷却晶析

晶析装置に 31 g T A / 100 g 溶媒を仕込んだ。4 - C B A は固形分を基準にして約 2 % の濃度で出発するように添加された。結晶の大部分が溶解するまで混合物を 185 に加熱し攪拌した。若干の結晶が溶解されなかったかもしれないが、これらは結晶成長のための種になった。混合物を冷却して溶液から T A を晶析させ始めた。冷却速度は 50 の最終温度まで 2 / 分であった。次いで、結晶をフラスコから取り出しブフナー漏斗と枝付きフラスコを用いて濾過した。次いで、結晶を洗浄するためにその上に約 200 g の 50 溶媒を注いだ。次いで、結晶を加圧濾過器に入れ、そして窒素を 40 p s i で 30 分

50

間通すことによって乾燥した。これらの最終結晶は 4 - C B A 含量について分析され、約 5 0 0 p p m の結果を与えた。

【 0 0 9 2 】

これら実験はフラッシュ晶析手順と冷却晶析手順が 4 - C B S について実質的に同じ拒絶能力を有することを示している。

【 0 0 9 3 】

本発明によれば、本方法の好ましい態様は 5 つのセクションに分割される：

( 1 ) 酸化セクション：

このセクションでは、p - キシレンが下記の主反応に従って酸化される：

- (a) p - キシレン + 酸素    テレフタル酸 + 水
- (b) p - キシレン + 酸素    p - トルイル酸 + 水
- (c) p - キシレン + 酸素    4 - カルボキシベンズアルデヒド ( 4 - C B A ) + 水

【 0 0 9 4 】

酸化装置滞留時間は約 5 時間である。酸化装置流出液は T A を約 3 0 % まで含有しているであろうので、酸化装置での混合は収率と選択性を維持するのに及び汚れ (fouling) と閉塞を防止するのに非常に重要である。供給流の初期混合はスタティックミキサー (static mixer) (酸化装置の外部) で達成されてもよい。更なる混合はエアスパージャー (air sparger) によって及び外部循環によって付与されてもよい。濾過装置 (後述) での p - キシレンによる洗浄工程の完全度に依存して、固形分中のテレフタル酸 (T A) は約 5 5 % と約 9 0 + % の間で変動し得る。

【 0 0 9 5 】

( 2 ) 晶析セクション：

( A ) 第一晶析

濾過後に、酸化装置流出液からの固体を第二段酸化装置からの母液及び溶媒洗浄液と、及び追加の晶析用溶媒と混合した。この混合されたスラリーをスラリー槽の中で予め定められた温度で、好ましくは約 1 4 0 ~ 約 2 0 0 で、溶解させる。この飽和溶液を保持槽に移して p - キシレンを蒸発によって除去する。次いで、この飽和溶液を第一段階パッチ晶析装置に供給して減圧での溶媒のフラッシュ蒸発及び / 又は冷却によって精製 T A を回収する。この晶析工程の後に、この晶析装置内容物を次いで生成物保持槽に滴下し、そしてポンプで連続的に濾過器 (又は遠心分離器) に送って、更なる精製のために第二段階晶析装置で再晶析されるべき固体を収集する。

【 0 0 9 6 】

( B ) 第二晶析

第一晶析装置濾過器から生じた固体を、供給材料溶解器の中で、第二段階晶析装置のための晶析用溶媒によって、予め定められた条件で、例えば約 1 4 0 ~ 約 2 0 0 の温度で、再溶解する。この飽和溶液を、再び低圧での溶媒のフラッシュ蒸発及び / 又は冷却による結晶成長と回収のために第二段階晶析装置にポンプ輸送する。次いで、晶析装置内容物を浸漬装置に送る前に濾過のために保持槽に滴下する。濾過工程では、固体 (ケーキ) をまず晶析用溶媒で洗浄してケーキ中に残留している母液を置き換える。次いで、固体を低沸点溶媒によって洗浄してケーキ中の晶析用溶媒を置き換え、水の中に高温で浸漬して全ての残留溶媒を除去し、そして続いて乾燥して P T A 生成物から最後の液体を除去する。晶析用溶媒の置き換えは、代わりに、真空乾燥装置を使用して固体を乾燥する及びケーキに浸漬処理を受けさせることによって可能である。浸漬処理は T A を溶媒の中に部分的に又は完全に溶解し、生成物を水中で高温及び高圧で晶析させて結晶の中に捕捉された残留溶媒を除去し、そして T A ケーキを再晶析させ、濾過しそして乾燥することを含む。

【 0 0 9 7 】

( 3 ) 母液 / 溶媒の回収セクション：

第一晶析装置濾過器からの母液を溶媒回収塔に移して塔頂から晶析用溶媒を回収する。不純物、例えば、限定されるものではないが、p - トルイル酸、安息香酸、4 - カルボキシ

10

20

30

40

50

ベンズアルデヒド(4-CBA)、等、は塔底から回収される。塔底スラリーを確実に酸化装置に戻せるようにするためには、好ましくは高沸点希釈剤が再沸器に添加される。

【0098】

II. 詳細なプロセスの説明及び実施例

本発明を、ジメチルテレフタレート(DMT)の中の又は安息香酸溶媒システムの中の触媒作用成分の溶液の存在下でp-キシレンの空気酸化からテレフタル酸(TA)を製造し回収することに関して説明する。酸化装置の温度は好ましくは約150 ~ 約250 であり、そして圧力は約5 ~ 約30 kg/cm<sup>2</sup> である。酸化装置の流出液はTAを30 %まで含有しているであろうので、酸化装置での混合は収率と選択性を維持するのに及び堆積(汚れ)と閉塞を防止するのに非常に重要である。供給流の初期混合はスタティックミキサー(酸化装置の外部)で達成されてもよい。更なる混合はエアスパージャー及び外部循環によって付与されてもよい。本方法の好ましい形態においては、酸化反応を触媒するために酢酸マグネシウムと酢酸コバルトが水溶液で酸化装置に供給される。

10

【0099】

約160 の酸化装置からの流出液を移して第一濾過器によって濾過して固体を母液(濾液)から分離した。濾過中に固体ケーキを30 から100 ~ 150 に加熱されたp-キシレンによって洗浄する。母液を第一保持槽に移す。ケーキ洗浄液を分離して第一濾過器から第二保持槽へ取り出す。

【0100】

洗浄済みケーキを第一スラリー槽の中に滴下して下記の流れと混合する：(1) NMP又はDMAC(選択晶析用溶媒)洗浄液(45 から100 ~ 150 に加熱された)；(2) 母液(50 から100 ~ 150 に加熱された)；及び(3) NMP又はDMAC(45 から100 ~ 150 に加熱された)。

20

【0101】

現行又は従来の酸化システムからの粗TAを使用するときは、p-キシレン洗浄は必要がなく、そして粗TAを第一スラリー槽の中に上記のように滴下する。粗TAは2 ~ 3 %ほどの4-CBAを含有することができる；従って、酸化条件は緩和されてもよく、それは結果としてp-キシレンと酢酸の燃焼損失を有意に低減する。

【0102】

次いで、上記混合物を第一スラリー槽の底から第一溶解槽に移す。第一溶解槽の中の内容物を次いで、第一溶解槽の中の熱油加熱コイルによって間接的に100 ~ 150 から140 ~ 200 に加熱する。混合物中のp-キシレンの約75 %とスパージング窒素の約100 %が第一溶解槽から蒸発除去される。スパージング窒素はp-キシレンの除去を助けるために第一溶解槽に添加される。第一溶解槽と粗晶析装置からの蒸気流を合わせて一つの流れにし、冷却器で凝縮し、そして第一貯蔵槽に送る。第一溶解槽からの底部流出液をバッチ方式で粗晶析装置に移す。

30

【0103】

粗晶析装置内のバッチ内容物を外部冷却器によって140 ~ 200 から30 ~ 50 に冷却してTA結晶が成長するための所期の過飽和を生成する。結晶サイズ分布及び固体回収率を改良するためには、結晶種が助けとなるであろう。バッチ晶析サイクルの終わりに、スラリーを第三保持槽の中に滴下しそして第二濾過器に移し、そこで連続レートで濾過する。

40

【0104】

第二濾過器での濾過中に、NMP又はDMACを使用して第二濾過器の中のケーキを洗浄する。母液とNMP又はDMAC洗浄液を合わせて晶析用溶媒回収塔に供給する。洗浄されたケーキを第二溶解槽の中に滴下し、そこでNMPまたはDMACと混合して純晶析装置のための過飽和供給物にする。NMP又はDMACを45 から140 ~ 200 に加熱し、そして第二溶解槽に供給する。

【0105】

第二溶解槽の内容物をバッチ方式で純晶析装置に移し、そこで先に記載した仕方で圧力を

50

低下させ、そして温度を140～200 から50～60 に低下させてTA結晶成長を誘発させる。過飽和を促進するための冷却はフラッシュ工程から得られる。やはり、結晶サイズ分布及び結晶回収率を改良するためには、結晶種が助けとなるであろう。バッチサイクルの最後に、スラリを純晶析装置から第三濾過のための供給槽の中に滴下する。

【0106】

スラリを連続して第三濾過器に供給する。第一濾過器から母液を第四保持槽に移す。ケーキを最初に45 のNMP又はDMACによって洗浄してケーキから残留母液を置き換え、次いでケーキを低沸点の置換用溶媒、例えば、水、で洗浄してケーキからNMP又はDMACを置き換える、又は代わりに真空乾燥器に送る。次いで、NMP又はDMAC洗浄液（晶析用溶媒の貯蔵槽から）及び置換用溶媒を第三濾過器に加える。NMPまたはDMAC洗浄液は第一スラリ槽に送られ、他方、置換用溶媒は第四保持槽に移される。

10

【0107】

第三濾過器からの洗浄済みケーキを洗浄塔又は多段接触器に通し、そして向流水を加えて晶析用溶媒を除去する。洗浄塔又は接触器からのスラリを次いで浸漬器に供給し、そこで温度を約150～250 に上げて、捕捉されていた溶媒を結晶から除去する。最後に、スラリを濾過して、生成物乾燥器に滴下し、そこでケーキ内の水（水分）を加熱室素の向流による加熱とパージによって除去する。この乾燥されたPTA製品を乾燥器から取り出し、そして製品箱(product bin)の中に貯蔵する。

【0108】

第五保持槽からの底部流出液（NMPと置換用溶媒の混合物）を、洗浄塔又は多段接触器からの液体と一緒に、加熱器（25 から80～120 に加熱するための）を通して置換用溶媒蒸発器に移す。置換用溶媒蒸発器の塔頂からの置換用溶媒の蒸気を凝縮させそして置換用溶媒槽に送る。置換用溶媒蒸発器からの底部流れを2つの流れに分割する：一つの流れはベントポット(vent pot)に、そしてもう一つの流れは晶析用溶媒槽に。

20

【0109】

第二濾過器からの母液とNMP又はDMAC洗浄液を晶析用溶媒槽に移し、次いでNMP又はDMAC回収塔に供給する。この流れを回収塔に入る前に15～45 から130～170 に加熱する。塔頂蒸気を凝縮しそして凝縮ポットに送る。160～220 の凝縮部分を還流として回収塔に戻す。回収塔からの塔頂生成物の残りを晶析用溶媒点検槽に送る。晶析用溶媒点検槽から、再生されたNMP又はDMACを、NMP又はDMAC貯蔵槽にポンプ輸送する。

30

【0110】

回収塔再沸器の中のスラリを確実に酸化装置に戻せるようにするためには、高沸点希釈剤例えば安息香酸又はDMTを再沸器に添加する。スラリ+高沸点希釈剤を回収塔の底から引出し、そして酸化装置に戻す。

【0111】

図9においては、本発明の態様の実施に有効な晶析装置S-2の配列が示されており、ここでは溶媒をフラッシュさせるために圧力を低下させる時間中に晶化しつつある酸混合物に熱が適用される。図3に示されているように、晶析装置S-2は交換器E-8をもつ冷却再循環回路と加熱器E-8aをもつ加熱再循環回路の両方を付与されている。フラッシュ中には加熱器E-8aによって混合物に熱を適用される。そして他の時間には交換器E-8によって混合物に冷却が適用される。フラッシュされた溶媒（例えば、NMP又はDMAC）は回収塔への回収のためにライン50を通して除かれ、そして減圧真空もライン50を通して晶析装置に適用される。

40

【0112】

図10は上記の幾つかの考察に基づく本発明の好ましい精製プロセスのためのプロセスブロック図である。

【0113】

水による再晶析の代わりに浸漬を使用するこの新規構成は投資費用とエネルギー要求を軽減する。

50

## 【 0 1 1 4 】

もう一つの改良は、粗生成物中の 4 - C B A が約 0 . 3 % ~ 0 . 8 % でありそして最終生成物中の 4 - C B A 要求が 2 0 0 ~ 4 0 0 p p m であれば、単一段階のフラッシュ晶析を使用することである。

## 【 0 1 1 5 】

本発明の方法及び装置の好ましい態様を図面に示しそして上記詳細な説明に記載してきたが、本発明は開示されたそれら態様に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載され規定されている本発明の思想を逸脱することなく多数の再構成、変更及び変形が可能であることが理解されるであろう。

## 【図面の簡単な説明】

10

【図 1】 N M P 中でのテレフタル酸についての及び粗テレフタル酸に通常関連する不純物又は副反応生成物についての溶解度対温度曲線のプロットである。

【図 2】 D M A C 中でのテレフタル酸についての及び粗テレフタル酸に通常関連する不純物又は副反応生成物についての溶解度対温度曲線のプロットである。

【図 3】 N M P、D M A C、及び N M P + 塩結晶についての、水濃度に対する p H のプロットである。

【図 4】 T P A / 溶媒の重量比に対する p H のプロットである。

【図 5】 示された或る先行技術プロセスのためのフラッシュ点をもった温度に対する T P A の水への溶解度のプロットである。

【図 6】 本発明に従うフラッシュプロセスによって得られた粒子サイズ分布を示す。

20

【図 7】 様々なフラッシュプロセスのフラッシュプロフィールのプロットである。

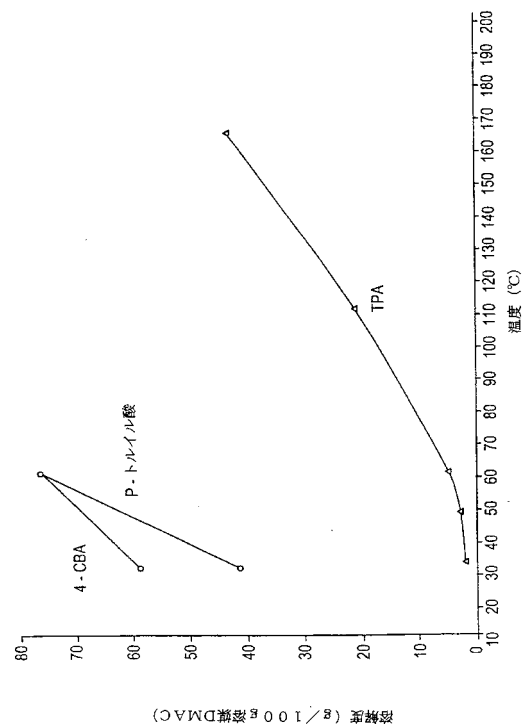
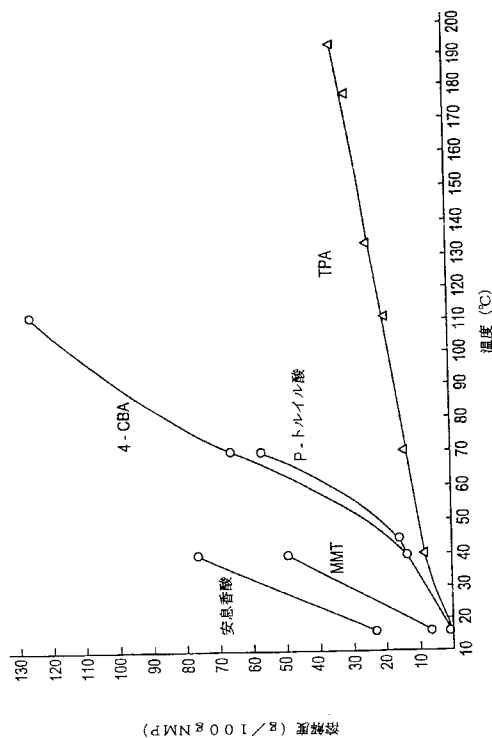
【図 8】 フラッシュ及び冷却の両タイプの様々なプロセスの冷却曲線を示す。

【図 9】 本発明の実施に使用されてもよい晶析装置の簡易立面図である。

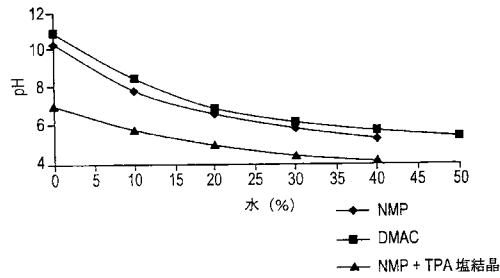
【図 1 0】 本発明の好ましいプロセスのプロセスブロック図である。

## 【図 1】

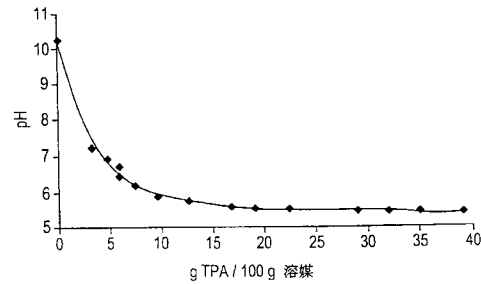
## 【図 2】



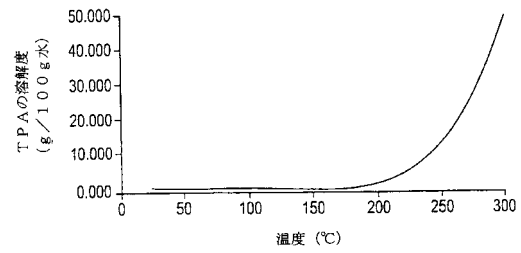
【図 3】



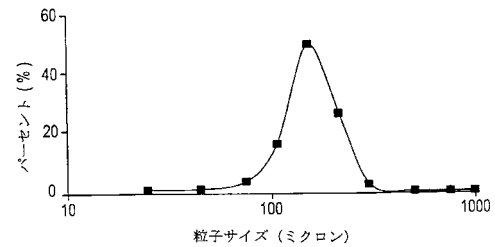
【図 4】



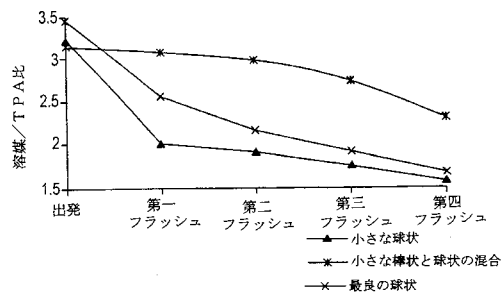
【図 5】



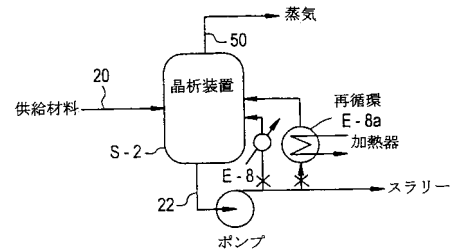
【図 6】



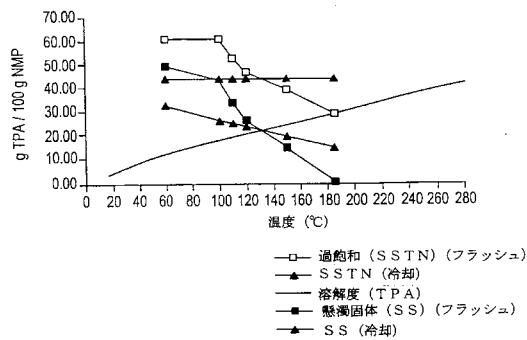
【図 7】



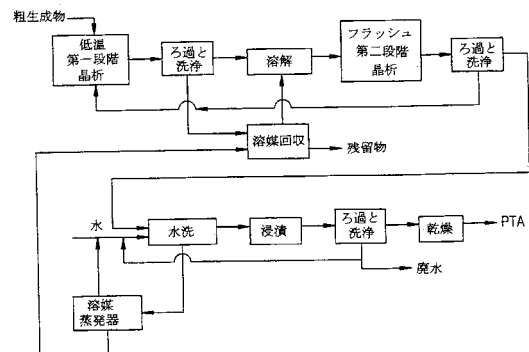
【図 9】



【図 8】



【図 10】





---

フロントページの続き

(72)発明者 リー、フー - ミン

アメリカ合衆国 テキサス、キャティ、チャーリントン ドライブ 2102

(72)発明者 ラムシング、ウィストン

アメリカ合衆国 テキサス、キャティ、ホワイトウォーター クリーク サークル 22810

審査官 神野 将志

(56)参考文献 国際公開第96/040612(WO, A1)

特開平09-087230(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 51/42、63/26