(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3719448号

(P3719448)

(45)発行日　平成17年11月24日(2005.11.24)　(24)登録日　平成17年9月16日(2005.9.16)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C07C 51/43	C07C 51/43	
C07C 51/265	C07C 51/265	
C07C 63/26	C07C 63/26	E
// C07B 61/00	C07C 63/26	J
	C07B 61/00	300

請求項の数 2　(全 6 頁)

(21)出願番号　特願平5-188218
(22)出願日　平成5年7月29日(1993.7.29)
(65)公開番号　特開平7-41456
(43)公開日　平成7年2月10日(1995.2.10)
審査請求日　平成12年7月24日(2000.7.24)

(73)特許権者　000004466
三菱瓦斯化学株式会社
東京都千代田区丸の内２丁目５番２号
(73)特許権者　000003160
東洋紡績株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜２丁目２番８号
(73)特許権者　592162324
水島アロマ株式会社
岡山県倉敷市水島中通２丁目３番地－１
(72)発明者　大越　二三夫
岡山県倉敷市水島海岸通３丁目１０番地
三菱瓦斯化学株式会社　水島工場内

審査官　穴吹　智子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】芳香族ジカルボン酸製造用酸化反応器

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

円筒状竪型耐圧容器の円筒部の上部３０％より高い部分の反応液または反応ガスに接する壁面および／または内部構造物の表面をバフ仕上げ２００番以上の鏡面に研磨した芳香族ジカルボン酸製造用酸化反応器。

【請求項２】

内部に長手方向の軸に設置した１個以上の攪拌翼を有する攪拌機を設置し、該攪拌翼における回転方向の後面をバフ仕上げ２００番以上の鏡面に研磨した芳香族ジカルボン酸製造用酸化反応器。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は芳香族アルキルを液相酸化して対応する芳香族ジカルボン酸を製造するための酸化反応器（以下、単に反応器と記す）に関し、特にパラキシレンを液相酸化してテレフタル酸を製造するための反応器に関する。

【従来の技術】

【０００２】

メタキシレン、パラキシレン等の芳香族ジアルキルを液相酸化して対応する芳香族ジカルボン酸を製造するには、一般に原料の芳香族アルキルと触媒を含水酢酸の溶媒中に混合し、高温、高圧下で分子状酸素ガスを吹き込んで液相酸化反応が行なわれる。触媒としては

コバルトおよびマンガン等の重金属、それに臭素化合物、或いは酸化促進剤としてアセトアルデヒド、メチルエチルケトン等が用いられる。

【０００３】

これらの酸化反応で共通することは、いずれも反応の結果生成する芳香族ジカルボン酸が反応条件下で一部、或いは大部分が固形物として析出することであり、特にパラキシレンを酸化してテレフタル酸を製造する場合には、テレフタル酸が溶媒に難溶性であるので、生成したテレフタル酸の大半が反応器の中で結晶となって析出する。

【０００４】

従ってこのような反応器の基本的な要件の一つとして、析出したテレフタル酸結晶を反応器内に極在させることなく均一なスラリー状にして反応生成物取り出し口から系外へ抜き出すことが挙げられる。これが完璧に行なわれないまま長期間にわたり反応器の運転を継続すると、主として反応器底部に実質的にテレフタル酸からなる固形物の堆積現象が発生する。固形物の堆積は酸化反応器の有効内容積を減少させることになるので、堆積量がある限度量に達した場合には運転を停止して堆積物を除去しなければならず、この除去に伴う一連の作業はテレフタル酸製造装置全体の経済性を著しく損ねる結果になる。この問題を解決するためには、まず第一に液の攪拌効率を上げてテレフタル酸結晶の沈降を妨げるに足りる流体線速度を維持することが必要であり、また第二に反応器内壁や内部構造物への実質的にテレフタル酸からなる固形物（以下、単に固形物と記す）の付着を防止することが必要である。

【０００５】

第一の攪拌効率を上げることについては、例えば特公昭６１－２１２１７号に示されるように、攪拌翼の形状や攪拌動力を工夫することが提案されている。また第２の固形物の付着防止については、例えば特公昭４６－５１４０号に示されるように二重構造の反応器とすること等が提案されている。また特開昭５０－１２６６３３号では反応器底部に回転スクレーバーを設置して固形物の堆積現象を防ぐことが提案されている。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

このように芳香族ジアルキルの酸化反応器における固形物の堆積を減少させるために種々の対策が提案されているが、いかなる機能を有したものであっても反応器内部に構造物を作ると液流れに偏流（デッドスペース）が生じ易くなり、固形物付着の機会が明らかに増大するので、逆の結果を招く危険が大きい。また二重構造の反応器として反応器壁を予熱することは反応器が複雑高価となる上に、その効果も明確でない。

【０００７】

反応器に最低必要な内部構造物としては、酸化用ガス吹き込み管、バッフル、攪拌機、原料供給管、反応生成物取り出し管、還流液戻し管およびそれらの支持具が必要であるが、これらにもまた固形物が付着しやすい。

これらの内部構造物の中、酸化用ガス吹き込み部やバッフルへの固形物付着防止については幾つかの提案が行われているが、他の構造物への固形物付着防止に関する提案は殆ど無い。前述の如く固形物の堆積量がある限度量に達した場合には運転を停止して堆積物を除去しなければならず、この除去に伴う一連の作業は、テレフタル酸製造装置等の経済性を著しく損ねることとなる。

本発明の目的は、このような芳香族ジアルキルの酸化反応器における固形物の付着堆積を抑制防止し、長時間にわたって連続運転できる反応器を提供することである。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

本発明者は上記の如き課題を有する芳香族ジアルキルの酸化反応器について鋭意検討した結果、固形物の付着は反応器の上部３０％より高い部分の液相部分と気相部分の接する気液境界面近辺から上部で起き易く、この部分の内部壁面及び構造物を高度のバフ仕上げを行うことにより固形物の付着を著しく防止できること、および攪拌翼の裏側に固形物が円錐状に付着成長し易く、これに対しても高度のバフ仕上げを行うことが有効であることを

見出し、本発明に到達した。

【０００９】

即ち本発明は、円筒状竪型耐圧容器の円筒部の上部３０％より高い部分の反応液または反応ガスに接する壁面および／または内部構造物の表面をバフ仕上げ２００番以上の鏡面に研磨した芳香族ジカルボン酸製造用酸化反応器であり、また内部に長手方向の軸に設置した１個以上の攪拌翼を有する攪拌機を設置し、該攪拌翼における回転方向の後面をバフ仕上げ２００番以上の鏡面に研磨した芳香族ジカルボン酸製造用酸化反応器である。

【００１０】

本発明における芳香族ジアルキル製造用酸化反応器は、芳香族ジアルキルを液相酸化して対応する芳香族ジカルボン酸を製造する反応器であり、前述の如く原料の芳香族ジアルキルと触媒を含水酢酸の溶媒中に混合し、高温、高圧下で分子状酸素ガスを吹き込んで液相酸化反応が行なわれる。原料の芳香族ジアルキルとしては、メタキシレン、パラキシレン等のジメチルベンゼンやジエチルベンゼン等が挙げられ、対応するジカルボン酸が製造されるが、特に本発明は難溶性で固形物の付着を起こし易いテレフタル酸製造用酸化反応器に好適に用いられる。

パラキシレンからテレフタル酸を製造する場合の反応温度は、通常１８０～２１０℃であり、圧力は１６～２０気圧程度である。

【００１１】

本発明の反応器には円筒状竪型耐圧容器が用いられ、内部構造物としては、酸化用ガス吹き込み管、バッフル、攪拌機、原料供給管、反応生成物取り出し管、還流液戻し管およびそれらの支持具が挙げられる。

本発明者等の長年にわたる酸化反応器運転の経験によれば、第１の液の攪拌効率を上げてテレフタル酸結晶の沈降を妨げることは、多くの公知技術を組み合わせて、液の分散を良くし、液流れの偏流（デッドスペース）を無くし、必要な流体線速度に維持することにより、概ね達成できた。

【００１２】

また反応器内壁や内部構造物への固形物付着を防止するための実験を、実験用オートクレーブの実験と実装置で観察を重ねた結果、最も大きな問題点は反応器上部の液相部分と気相部分の接する気液境界面近辺から上部への固形物付着である。これは酸化用ガスを直接反応器へ注入し、その上に激しく攪拌を行なっている酸化反応の特性上、気液境界面近辺は常に沸騰に似た状態になっていてると想像される。オートクレーブ実験によれば、気液境界面近辺から上部への固形物付着は、反応容器内の攪拌効率が良いときに発生し易い傾向があり、液の攪拌効率を上げて流体線速度を大きくすると、固形物の堆積現象を加速する場合があるという厄介な問題に直面する。

【００１３】

商業的規模での酸化反応器では、気液の境界面近辺の構造物としては、反応器内壁の他に、攪拌機の軸、バッフルの上部、還流液の戻り管、それらの支持具等が主なものである。観察の結果ではこれら構造物のすべてに固形物が付着し易く、しかも付着した固形物は単に膜状を形成するだけに止まらず、ブロック状にまで成長するケースが多い。ブロック状に成長した固形物は、非常に不安定な状態にあり、液面の若干の変動などの外乱によって落下と成長を繰り返す。ブロック状固形物の落下現象は反応器液面の瞬間的で微少な変動となって現われることが多いので、注意深い観察によって検出することが可能である。落下したブロック状固形物の一部は液流れや攪拌機の剪断力によって粉砕され、スラリーとなって反応生成物取り出し口から系外へ排出されるが、粉砕が不充分のままであると反応器底部への固形物堆積現象となって現れる。

【００１４】

前述の如く反応器上部の液相部分と気相部分の接する境界面近辺から上部の固形物付着を防止する目的のためには、液の分散を良くすることがかえって付着を促進し易いという厄介な問題がある。これについては気液の接触する部分より上部の表面について鏡面仕上げを行うことにより固形物の付着が防止される。それより下部の常時液体に接している表面

についても鏡面仕上げを行なうことは何等差し支えないが、前述したように、この部分は液の分散効果を充分に大きくすることで固形物の付着が防止できるので、あえて鏡面に仕上げる必要性がない。
反応器の液面は反応全体をコントロールする目的で変動させるケースが多いので厳密に鏡面仕上げの範囲を確定することは困難であるが、一般的に円筒部の上部から３割相当の面を鏡面仕上げすれば充分に目的を達成することがてきる。
【００１５】
すなわち実施例１に示す如くに、気液の境界面近辺に鏡面に仕上げた棒状攪拌機を取り付けてパラキシレンの酸化反応を行なった後、オートクレーブを解放して点検した結果、攪拌機には固形物の付着がほとんど観察されなかったが、比較例１で鏡面仕上げをしなかった攪拌機には多量の固形物付着があったことより鏡面仕上げの効果が確認される。
また実施例２に示す如くに、商業的規模での反応器において一部のバッフルをバフ仕上げを行なった場合の長期間にわたる商業的運転の後に解放点検した結果では、鏡面仕上げなしの区画ではバッフル表面や反応器内壁面に固形物付着が見られ、バッフルの最上部にブロック状固形物がみられたのに対して、鏡面仕上げを行なった区画ではほとんど固形物付着が見られなかったことからも鏡面仕上げの効果が確認される。なおこの鏡面仕上げは概ねバフ仕上げ２００番以上とすることが必要である。
【００１６】
芳香族ジカルボン酸製造用酸化反応器では一般に内部に長手方向の軸を有する攪拌機が用いられるが、前述の如く攪拌翼の裏側に固形物が円錐状に付着成長し易く、これに対しても該攪拌翼における回転方向の後面をバフ仕上げ２００番以上の鏡面に研磨することにより固形物の付着を防止できる（実施例３参照）。
【００１７】
【実施例】
以下、実施例により本発明の効果を更に具体的に説明する。但し本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。
【００１８】
実施例１
攪拌機、還流冷却器、空気吹き込み口、排ガス出口、原料液仕込口、生成物スラリー抜き出し口を有する内容積が２Ｌのチタン製オートクレーブを用い、攪拌機取り付け軸の液面の高さに、４本のチタン棒攪拌翼からなる棒状攪拌機を取り付けた。この攪拌機およびその取り付け部分よりも上部の攪拌機軸を予め２０００番耐水研磨紙でバフ仕上げ２００番以上の鏡面仕上げを行なった。
このオートクレーブに酢酸（水分１０％）および触媒として酢酸マンガン、酢酸コバルト、臭化水素酸を仕込み、激しく攪拌しながら空気を吹き込み、２００℃まで加熱・昇温した。２００℃、１６ｋｇ／ｃｍ^2 Ｇの条件下、酢酸（水分１０％）および触媒として酢酸マンガン、酢酸コバルト、臭化水素酸からなる溶媒にパラキシレンを加えた原料液を連続的に供給して酸化反応を行なった。なお排ガス中の酸素濃度が約５％になるように原料空気吹き込み量を調整した。また生成物スラリーの抜き出し量を調整して、液面が上部に取り付けた棒状攪拌翼の僅か下方となるようにした。
１０時間連続運転を行なった後、液面を充分に下げてから反応を停止し、オートクレーブを解放して固形物の付着程度を観察した結果、上部に取り付けた鏡面仕上げをした棒状攪拌機および鏡面仕上げをした攪拌軸には薄い膜状の固形物付着がみられたものの、ブロック状の固形物は観察されなかった。薄い膜状の固形物は軽く水を振りかけただけで取り除くことができた。
【００１９】
比較例１
上部に取り付けた棒状攪拌機および攪拌軸は鏡面仕上げを行なわなずに旋盤で削り出したままのものを用い、実施例１と同様の実験を行った。反応を停止した後、オートクレーブを解放して固形物の付着程度を観察した結果、上部に取り付けた棒状攪拌機および攪拌軸

に膜状の固形物がびっしり付着していた。また棒状攪拌機の上には攪拌軸にまつわり着くような感じで、団子状のブロックが付着していた。これらの付着物はいずれも水を振りかけても取り除けなかった。

【００２０】

実施例２

商業的規模の酸化反応器でパラキシレンからテレフタル酸を製造した。この反応器は内径 3.6m、円筒部高さ 5.1mの円筒状竪型耐圧容器であり、天井部と底部は半楕円形の蓋部からなり、長手方向の軸に設置した２基の攪拌機を有し、塔頂部に連結された還流冷却器を有し、原料液供給口、酸化用ガス吹き込み口及び固形物を含む反応生成物取り出し口がいずれも反応器内の液中にあり、反応器内には側壁に近接した垂直なバッフルが円周方向に等間隔に４枚設置されている。この反応器側壁を各々のバッフルを中心にして円周に沿って均等に４つに分割し、その第１番目の区画と第３番目の区画について円筒部の上部３０％より高い区域内の壁面、バッフル全表面、それにバッフル支持具表面を２００番バフ仕上げを行なった。但し壁面バブ仕上げの上限は円筒部の上端から半楕円形の蓋部に沿って上部へ約 0.5mとした。

この反応器を使用して、パラキシレンを原料として含水酢酸溶媒中、空気を吹き込んでテレフタル酸を製造した。触媒は酢酸マンガン、酢酸コバルト、臭化水素酸を用い、反応温度は約２００℃、圧力は約１６ｋｇ／ｃｍ^2 Ｇとし、排ガス中の酸素濃度を約２～４％として、途中全く中断すこと無く、約３ケ月間の商業的規模でのテレフタル酸の製造を行った。この間、反応器の液面は円筒部の上部約１０～３０％の範囲であった。

液面を充分に下げてから反応を停止し、反応器内部をバフ仕上げ面に影響しないよう注意深く洗浄してから解放して、固形物の付着程度を観察した。その結果、バフ仕上げを行なった第１番目の区画と第３番目の区画には薄い膜状の結晶が付着していたが、薄い膜状の結晶は軽く水を振りかけただけで取り除くことができた。

それに対してバフ仕上げを行なわなかった残りの区画のバッフル表面には、比較的厚い層の固形物が付着しており、更に一つの区画のバッフル上端の上に長径が約 0.5m、短径が約 0.2mにも及ぶ大きなブロック状固形物が載っていた。また側壁には、バッフル取り付け具部分を中心として所々に比較的厚い層の固形物が付着していた。これらの固形物は何れも軽く水を振りかけただけでは取り除けなかった。

【００２１】

実施例３

実施例２の反応器において、長手方向の軸に設置した２つの攪拌機のうち、上段の攪拌機を４枚の傾斜なしデスクタービン型攪拌機とし、円周方向に第１と第３の２枚の攪拌翼の回転方向に対する後面を２００番バフ仕上げを行なった。運転条件等は実施例２と同様とし、約３ケ月間の商業的規模でのテレフタル酸の製造を行った。

運転停止後解放点検した結果、バフ仕上げを行なわなかった２枚の攪拌翼の後面には翼面を底面とした円錐形固形物の付着が見られたが、バフ仕上げを行なった２枚の攪拌翼の後面には薄い膜状の結晶付着がみられただけであり、薄い膜状の結晶は軽く水を振りかけただけで取り除くことができた。

【００２２】

【発明の効果】

各実施例から明らかなように、本発明の反応器では芳香族ジアルキルの酸化反応に際して固形物付着が殆ど見られず、長期間の連続運転を行うことができる。これにより芳香族ジカルボン酸製造装置の運転を停止して堆積物を除去する作業の回数が削減され、芳香族ジカルボン酸製造装置の高い稼働率が得られる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭５０－１２６６３３（ＪＰ，Ａ）
実開平０４－０５６７３２（ＪＰ，Ｕ）
特開平０３－１７８３０２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－００４２４５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C07B 61/00 300
C07C 51/43
C07C 51/265
C07C 63/26
B01D 9/02
B01J 8/00
B01J 10/00
B01J 14/00