

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 12 月 21 日 (21.12.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/145134 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 51/43 (2006.01) C07C 51/487 (2006.01)
C07C 51/265 (2006.01) C07C 63/26 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/061553

(22) 国際出願日: 2007 年 6 月 7 日 (07.06.2007)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2006-163694 2006 年 6 月 13 日 (13.06.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝 4 丁目 1 4 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 沼田 元幹 (NUMATA, Motoki) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝 4 丁目 1 4 番 1 号 三菱化学株式会社内 Tokyo (JP). 福井 勝彦 (FUKUI, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒8060004 福岡県北

九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号 三菱化学株式会社内 Fukuoka (JP). 宮本 哲志 (MIYAMOTO, Satoshi) [JP/JP]; 〒8060004 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号 三菱化学株式会社内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

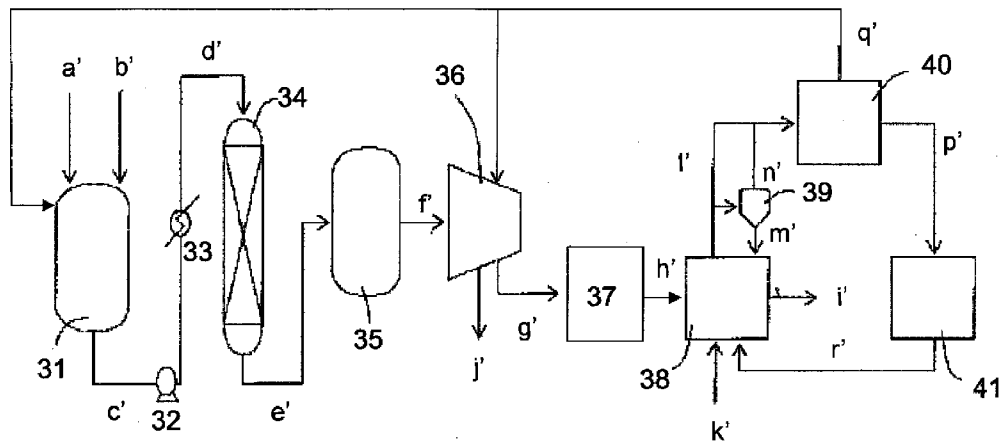
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF DRYING AROMATIC CARBOXYLIC ACID AND PROCESS FOR PRODUCING DRY AROMATIC CARBOXYLIC ACID

(54) 発明の名称: 芳香族カルボン酸の乾燥方法及び乾燥芳香族カルボン酸の製造方法



(57) Abstract: A method of drying an aromatic carboxylic acid while stably using a fluidized-bed dryer. It mitigates problems in drying with a fluidized-bed dryer, such as clogging with and adhesion of crystals of an aromatic carboxylic acid inside the dryer and a decrease in drying efficiency. Also provided is a process for producing a dry aromatic carboxylic acid. The method of drying an aromatic carboxylic acid comprises drying a cake of the aromatic carboxylic acid with the fluidized-bed dryer after the liquid content in the cake is regulated to 14 wt.% or lower.

(57) 要約: 本発明の課題は、流動層乾燥機を用いた場合の乾燥機内での芳香族カルボン酸結晶の閉塞、固着や、乾燥効率の低下といった問題を低減し、安定的に流動層乾燥機を用いた芳香族カルボン酸の乾燥方法及び乾燥芳香族カルボン酸の製造方法を提供することに係わる。本発明は、芳香族カルボン酸ケーキを該流動層乾燥機で乾燥するにあたり、予め該ケーキの含液率を 14 重量%以下とする、芳香族カルボン酸の乾燥方法及び乾燥芳香族カルボン酸の製造方法に係わる。

WO 2007/145134 A1



KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

芳香族カルボン酸の乾燥方法及び乾燥芳香族カルボン酸の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、芳香族カルボン酸を乾燥する方法及び乾燥した芳香族カルボン酸を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 芳香族カルボン酸はポリエステル合成原料等として有用であり、通常、アルキル芳香族化合物を酸化することにより製造される。

[0003] 芳香族カルボン酸として代表的なテレフタル酸を例に、その製造工程について説明する。

[0004] 一般に、粗テレフタル酸を製造するにあたっては図1に示す方法が行われている。まず酢酸Aからなる溶媒中、原料となるp-キシレンBを酸化反応器1で酸化させ、粗テレフタル酸を生成させる。反応液は通常、晶析槽2で晶析されて、粗テレフタル酸を含む一次スラリーCが得られる。この一次スラリーCを固液分離機3に導入して、分離母液Dと脱液ケーキEとに分離し、この脱液ケーキEを乾燥機4において乾燥させることにより、粗テレフタル酸結晶Fを得る。

[0005] また粗テレフタル酸から高純度テレフタル酸を製造するにあたっては、図2に示す方法が行われている。まず、上記粗テレフタル酸の製造方法を用いて得られた粗テレフタル酸aを、混合槽21で水bと混合して初期スラリーcとし、この初期スラリーcをポンプ22で昇圧後、予熱器23で加熱して完全溶解させる。この溶液dを水素添加（水添）反応器24にて水素で還元処理することにより、粗テレフタル酸中の代表的な不純物である4-カルボキシルベンズアルデヒドを、水溶性の高いパラトルイル酸に還元する。得られた還元処理液eを晶析槽25で放圧冷却させることでテレフタル酸を晶析させてスラリーfとする。このスラリーfを固液分離装置26を用いて分離母液jと脱液ケーキgとに分離し、この脱液ケーキgを乾燥機27において乾燥させることにより、高純度テレフタル酸結晶hを得る。他の芳香族カルボン酸も概ね同様の製造工程により得られる。

[0006] 従来、芳香族カルボン酸ケーキを乾燥する乾燥機4や乾燥機27としては、スチームチューブドライヤー(回転型乾燥機)が多く用いられてきた。スチームチューブドライヤーは、回転円筒の内部に設けられた伝熱管を流通する蒸気からの加熱により物質を乾燥させる装置であり、滞留時間の調整により物質の液分変化に対応しやすいなど利点がある反面、装置が巨大である問題点がある。近年、芳香族カルボン酸製造プラントが大型化し製造能力が増加するに伴い、スチームチューブドライヤーも更に大型化し設置や維持のコストが著しく高額となってきたため、より小型かつ低コストの乾燥方法が求められていた。

[0007] このような乾燥方法として、例えば流動層乾燥機(Fluidized Bed Dryer)を用いた方法が提案されている(特許文献1)。しかし、本発明者らの検討によれば、実際の生産工程においてスチームチューブドライヤーを流動層乾燥機に置き換えた場合、流動層乾燥機内で芳香族カルボン酸の結晶が固着し、これによる乾燥ガス流通口の閉塞、乾燥効率の低下、更には機器停止に至る危険性があることが分かった。

特許文献1:特開2004-315431号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、流動層乾燥機を用いた場合の乾燥機内での芳香族カルボン酸結晶の固着、これによる乾燥ガス流通口の閉塞、乾燥効率の低下、機器停止といった問題を低減し、安定的に流動層乾燥機を用いた芳香族カルボン酸の乾燥方法及び乾燥芳香族カルボン酸の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討した結果、乾燥される芳香族カルボン酸ケーキの状態を制御することで、乾燥機内で起こる上記問題を抑制できることを見出し本発明に至った。

[0010] 即ち本発明は、芳香族カルボン酸ケーキを流動層乾燥機で乾燥するにあたり、予め該ケーキの含液率を14重量%以下とすることを特徴とする、芳香族カルボン酸の乾燥方法に関する。

[0011] また本発明は、乾燥を連続式で行う前記乾燥方法に関する。

- [0012] また本発明は、流動層乾燥機中への芳香族カルボン酸ケーキの供給量を50kg/h以上とする前記乾燥方法に関する。
- [0013] また本発明は、流動層乾燥機に供給する乾燥ガスの空塔速度を0.2～1m/sとする前記乾燥方法に関する。
- [0014] また本発明は、流動層乾燥機に供給する乾燥ガスの温度を80～160℃とする前記乾燥方法に関する。
- [0015] また本発明は、芳香族カルボン酸含有スラリーを加圧下に固液分離して芳香族カルボン酸ケーキとし、該ケーキをフラッシュ乾燥させることにより含液率を14重量%以下とする前記乾燥方法に関する。
- [0016] 本発明はまた、芳香族カルボン酸ケーキを流動層乾燥機で乾燥するにあたり、予め該ケーキの流動性値を2000mJ以下とすることを特徴とする、芳香族カルボン酸の乾燥方法に関する。
- [0017] 更に本発明は、芳香族カルボン酸含有スラリーを加圧下に固液分離して芳香族カルボン酸ケーキとし、該ケーキをフラッシュ乾燥した後、流動層乾燥機により乾燥することを特徴とする、芳香族カルボン酸の乾燥方法に関する。
- [0018] また本発明は、芳香族カルボン酸ケーキを流動層乾燥機により乾燥し芳香族カルボン酸を得るにあたり、予め該ケーキの含液率を14重量%以下とすることを特徴とする、乾燥芳香族カルボン酸の製造方法に関する。
- [0019] また本発明は、乾燥を連続式で行う前記製造方法に関する。
- [0020] また本発明は、流動層乾燥機中への芳香族カルボン酸ケーキの供給量を50kg/h以上とする前記製造方法に関する。
- [0021] また本発明は、流動層乾燥機に供給する乾燥ガスの空塔速度を0.2～1m/sとする前記製造方法に関する。
- [0022] また本発明は、流動層乾燥機に供給する乾燥ガスの温度を80～160℃とする前記製造方法に関する。
- [0023] また本発明は、芳香族カルボン酸含有スラリーを加圧下に固液分離して芳香族カルボン酸ケーキとし、該ケーキをフラッシュ乾燥させることにより含液率を14重量%以下とする前記製造方法に関する。

- [0024] また本発明は、溶媒中でアルキル芳香族化合物を酸化させて粗芳香族カルボン酸スラリーを得、該スラリーを固液分離して前記芳香族カルボン酸ケーキを得る工程を更に含む前記製造方法に関する。
- [0025] また本発明は、粗芳香族カルボン酸を水を含む溶媒中で還元した後、反応液から芳香族カルボン酸を晶析させてスラリーを得、該スラリーを固液分離して前記芳香族カルボン酸ケーキを得る工程を更に含む前記製造方法に関する。
- [0026] 本発明はまた、芳香族カルボン酸ケーキを流動層乾燥機により乾燥し芳香族カルボン酸を得るにあたり、予め該ケーキの流動性値を2000mJ以下とすることを特徴とする、乾燥芳香族カルボン酸の製造方法に関する。
- [0027] 更に本発明は、芳香族カルボン酸含有スラリーを加圧下に固液分離して芳香族カルボン酸ケーキを得、該ケーキをフラッシュ乾燥した後、流動層乾燥機により乾燥し芳香族カルボン酸を得ることを特徴とする、乾燥芳香族カルボン酸の製造方法に関する。

発明の効果

- [0028] 本発明によれば、流動層乾燥機を用いた場合の乾燥機内での芳香族カルボン酸結晶の固着、これによる乾燥ガス流通口の閉塞、乾燥効率の低下、機器の停止といった問題を抑制し、安定的に流動層乾燥機を用いた芳香族カルボン酸の乾燥方法及び乾燥芳香族カルボン酸の製造方法を提供できる。またスチームチューブドライヤーの代替手段として流動層乾燥機を実用的に用いることができ、設備のコンパクト化、設備の設置や維持のコスト削減が可能となる。

図面の簡単な説明

- [0029] [図1]図1は、従来の粗テレフタル酸の製造方法の例を示すフロー図である。
- [図2]図2は、従来の高純度テレフタル酸の製造方法の例を示すフロー図である。
- [図3]図3は、本発明の粗テレフタル酸の製造方法の例を示すフロー図である。
- [図4]図4は、本発明の高純度テレフタル酸の製造方法の例を示すフロー図である。
- [図5]図5は、実施例で用いた流動乾燥機の説明図である。

符号の説明

- [0030] 1、11:酸化反応器

- 2、12:晶析槽
- 3、13:固液分離機
- 4 :乾燥機
- 14 :ケーキ状態調整工程
- 15 :流動層乾燥機
- 16 :サイクロン
- 17 :スクラバー
- 18 :ガス処理装置
- A、A':酢酸
- B、B':p-キシレン
- C、C':スラリー
- D、D':分離母液
- E、E':脱液ケーキ
- F':含液率低減ケーキ
- F、G':粗テレフタル酸結晶
- H':乾燥ガス
- I':流動乾燥機排出ガス
- J':固形物
- K':サイクロン排出ガス
- L':回収スラリー
- M':スクラバー排出ガス
- N':循環ガス
- 21、31:混合槽
- 22、32:ポンプ
- 23、33:予熱器
- 24、34:水添反応器
- 25、35:晶析槽
- 26、36:固液分離機

- 27 : 乾燥機
- 37 : ケーキ状態調整工程
- 38 : 流動層乾燥機
- 39 : サイクロン
- 40 : スクラバー
- 41 : ガス処理装置
- a、a' : 粗テレフタル酸
- b、b' : 水
- c、c' : 初期スラリー
- d、d' : 溶液
- e、e' : 還元処理液
- f、f' : スラリー
- g、g' : 脱液ケーキ
- h' : 含液率低減ケーキ
- h、i' : 高純度テレフタル酸結晶
- j、j' : 分離母液
- k' : 乾燥ガス
- l' : 流動乾燥機排出ガス
- m' : 固形物
- n' : サイクロン排出ガス
- q' : 回収スラリー
- p' : スクラバー排出ガス
- r' : 循環ガス
- 51 : 流動層乾燥機
- 52 : 予熱器
- 53 : サイクロン
- 54 : ブロー
- 61 : テレフタル酸ケーキ導入口

- 62 :テレフタル酸結晶排出口
- 63 :乾燥ガス導入口
- 64 :流動層乾燥機排出ガス排出口
- 65 :サイクロン排出ガス排出口
- 66 :固形分回収口
- 67 :間接加熱用蒸気配管

発明を実施するための最良の形態

[0031] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0032] 本発明の第1の態様においては、芳香族カルボン酸ケーキを該流動層乾燥機で乾燥するにあたり、予め該ケーキの含液率を14重量%以下とする。すなわち芳香族カルボン酸製造工程で流動層乾燥機を用いる際に、供給する芳香族カルボン酸ケーキが含有する液体の量を低くコントロールするものであり、これにより乾燥機の内壁への芳香族カルボン酸結晶の固着を抑制しうる。

[0033] 流動層乾燥機は、乾燥ガスで原料を粉粒化するとともに流動化させ乾燥する装置であるが、芳香族カルボン酸ケーキの乾燥に流動層乾燥機を用いると、芳香族カルボン酸ケーキを粉粒化、流動化し、ガスに接触させるため攪拌効率が高く、ケーキを均一に乾燥しうる利点がある。またケーキとガスが直接接するため伝熱効率も高く、エネルギーコストを低減しうる利点がある。しかし芳香族カルボン酸製造工程に流動層乾燥機を単に適用しただけでは、流動層乾燥機内で芳香族カルボン酸結晶がうまく粉粒化、流動化せずに内壁に固着してしまう場合があることが分かった。固着量が多くなると、乾燥ガス流通口が閉塞し乾燥効率が低下する可能性もある。

[0034] 本発明者らの検討によれば、供給する芳香族カルボン酸ケーキが含有する液体の量を14重量%以下と低くすることで、乾燥機への負荷を軽減し、乾燥機の内壁への芳香族カルボン酸結晶の固着を抑制しうることが分かった。

[0035] また本発明の第2の態様においては、芳香族カルボン酸ケーキを該流動層乾燥機で乾燥するにあたり、予め該ケーキの流動性値を2000mJ以下とする。

[0036] 流動性値とは、粉体を流動させるのに必要なエネルギー値であり、値が小さいほど流動しやすく値が大きいほど流動しにくいことを示す。一般に、パウダーレオメーター

(Powder Rheometer)により、粉体中でブレードを螺旋状に動かした際にブレードに作用する力を積分して得られる仕事量として測定できる。

[0037] 予めケーキの流動性値を2000mJ以下とすることは、すなわち芳香族カルボン酸製造工程で流動層乾燥機を用いる際に供給する芳香族カルボン酸ケーキをある一定以上流動しやすい状態にコントロールするものであり、これにより乾燥機の内壁への芳香族カルボン酸結晶の固着を抑制しうる。

[0038] また本発明の第3の態様においては、芳香族カルボン酸ケーキを該流動層乾燥機で乾燥するにあたり、芳香族カルボン酸含有スラリーを加圧下に固液分離して芳香族カルボン酸ケーキとした後フラッシュ乾燥したケーキを用いる。すなわち芳香族カルボン酸含有スラリーを加圧下に固液分離した後、フラッシュ乾燥することで予めケーキの状態を含液率が低く流動性値が低い状態にコントロールしておくものである。これにより乾燥機の内壁への芳香族カルボン酸結晶の固着を抑制しうる。

[0039] 本発明が適用される芳香族カルボン酸の種類は特に制限はないが、例えばオルトフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸(ベンゼントリカルボン酸)、2, 6-、又は2, 7-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸などが挙げられる。本発明は、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸及びナフタレンジカルボン酸類の製造に適用することが好ましく、特にテレフタル酸の製造に適用することが好ましい。

[0040] また本発明においては、芳香族カルボン酸ケーキの由来に関して特に制限はなく、溶媒中でアルキル芳香族化合物を酸化させて粗芳香族カルボン酸スラリーを得、このスラリーを固液分離して得た芳香族カルボン酸ケーキであってもよいし、粗芳香族カルボン酸を水を含む溶媒中で還元した後、反応液から芳香族カルボン酸を晶析させてスラリーを得、このスラリーを固液分離して得た芳香族カルボン酸ケーキであってもよい。固液分離装置により分離した芳香族カルボン酸ケーキの含液率は、通常、15～20重量%である。また流動性値は通常2000mJ～3000mJ程度となる。

[0041] 芳香族カルボン酸の原料となるアルキル芳香族化合物としては、例えば、ジ-及びトリ-アルキルベンゼン類、ジ-及びトリ-アルキルナフタレン類並びにジ-及びトリ-アルキルビフェニル類が挙げられる。好ましくは、o-キシレン、m-キシレン、p-

キシレン、*o*-、*m*-、又は*p*-ジイソプロピルベンゼン、トリメチルベンゼン類、2, 6-又は2, 7-ジメチルナフタレン、2, 6-ジイソプロピルナフタレン、4, 4'-ジメチルビフェニルなどが挙げられる。また原料アルキル芳香族化合物は一部酸化されたアルキル芳香族化合物を含んでもよく、全てが一部酸化されたアルキル芳香族化合物であってもよい。

[0042] 一部酸化されたアルキル芳香族化合物は、上記アルキル芳香族化合物におけるアルキル基が酸化されて、アルデヒド基、アシル基、カルボキシ基又はヒドロキシアルキル基等に酸化されているものの、目的とする芳香族カルボン酸となる程には酸化されていない化合物である。具体的には、例えば3-メチルベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、*m*-トルイル酸、*p*-トルイル酸、3-ホルミル安息香酸、4-ホルミル安息香酸及び2-メチル-6-ホルミルナフタレン類等を挙げることができる。これらは単独で、又は2種以上の混合物として用いることができる。

[0043] 以上総合して、アルキル芳香族化合物としては*m*-キシレン、*p*-キシレンが好ましく、特に*p*-キシレンが好ましい。アルキル芳香族化合物として*p*-キシレンを用いる場合、一部酸化されたアルキル芳香族化合物としては、例えば4-カルボキシベンズアルデヒド(以下、「4CBA」と称する。)が挙げられる。

[0044] このようなアルキル芳香族化合物を溶媒中で触媒存在下、酸化することで芳香族カルボン酸が生成する。溶媒は、アルキル芳香族化合物や芳香族カルボン酸に化学的な変化をきたさないものが用いられる。溶媒の大気圧における沸点は好ましくは40℃以上200℃以下、さらに好ましくは50℃以上180℃以下、特に好ましくは60℃以上150℃以下である。溶媒の大気圧下における沸点を上記範囲とすることで、各工程での反応媒体の取り扱い及び回収が容易となり、かつ後の脱液及び乾燥が容易となる。また溶媒の大気圧における蒸発潜熱は、300kcal/kg以下が好ましく、200kcal/kg以下が更に好ましく、150kcal/kg以下が特に好ましい。また、蒸発潜熱の下限は特に規定されないが、通常50kcal/kg以上であり、好ましくは70kcal/kg以上である。通常はカルボン酸類、好ましくは酢酸を主成分とするものが用いられる。

[0045] 酸化反応における触媒は公知のものをいずれも用いるが、好ましくはコバルト、マンガン及び臭素が用いられる。具体的には、コバルト化合物は酢酸コバルト、ナフテ

ン酸コバルト、臭化コバルトなどが挙げられ、なかでも酢酸コバルトが好ましい。マンガ化合物としては、酢酸マンガ、ナフテン酸マンガ、臭化マンガなどが挙げられ、なかでも酢酸マンガが好ましい。また臭素化合物としては、臭化水素、臭化ナトリウム、臭化コバルト、臭化マンガ、ブロモエタンなどが挙げられ、なかでも臭化水素が好ましい。これらの化合物は併用してもよい。また、酢酸溶媒中には他の金属成分が存在していても構わない。例えばナトリウム成分が1ppm以上100ppm以下存在すると、さらにマンガ成分の沈殿を防止する役割を持ち、また得られるテレフタル酸の透過率を向上させる効果を持つ。

[0046] 触媒の使用量は、コバルト成分の使用量がコバルト金属換算で溶媒に対し、通常100重量ppm以上、2000重量ppm以下であり、好ましくは200重量ppm以上、1000重量ppm以下である。マンガ成分の使用量は、通常1重量ppm以上1000重量ppm以下、好ましくは5重量ppm以上、500重量ppm以下である。臭素成分の使用量は、通常400ppm以上2000ppm以下である。また、反応促進のために共酸化剤を併用することもできる。

[0047] 酸化反応の温度は特に限定されないが、通常、溶媒の大気圧における沸点以上の温度である。好ましくは50℃以上であり、より好ましくは100℃以上、更に好ましくは130℃以上である。下限値より高くすることで触媒活性が高まり収率が向上する。一方、反応温度は、好ましくは350℃以下であり、より好ましくは300℃以下、更に好ましくは250℃以下である。上限値より低くすることで副反応や分解が起こりにくく収率が向上する。

[0048] 反応圧力は、通常、大気圧(約0.1MPa)以上であり、好ましくは0.2MPa以上、より好ましくは0.5MPa以上、更に好ましくは1MPa以上である。下限値より高くすることで温度を上げることができ、触媒活性が高まり収率が向上する。一方、反応圧力は通常22MPa以下であり、好ましくは20MPa以下、より好ましくは10MPa以下、更に好ましくは5MPa以下、特に好ましくは3MPa以下である。上限値より低くすることで副反応や分解が起こりにくく収率が向上する。

[0049] 得られた粗芳香族カルボン酸結晶を含むスラリーを固液分離して芳香族カルボン酸ケーキが得られる。

- [0050] 粗芳香族カルボン酸を溶媒中で還元することで中間体を水溶性の成分に変換し、これにより高純度の芳香族カルボン酸結晶を得る。溶媒としては通常、水が用いられる。得られた高純度芳香族カルボン酸結晶を含むスラリーを固液分離して芳香族カルボン酸ケーキが得られる。
- [0051] 製品としての芳香族カルボン酸結晶は、通常、含液率0.1重量%以下にまで乾燥されていることが求められる。そのため、固液分離して得られた芳香族カルボン酸ケーキは、乾燥工程に送り乾燥する必要がある。本発明の第1の態様においては、流動層乾燥機内での芳香族カルボン酸結晶の固着を防止するために、芳香族カルボン酸の含液率を予め14重量%以下とする。好ましくは含液率を13重量%以下とし、より好ましくは10重量%以下とし、特に好ましくは8重量%以下とする。含液率が小さいほど流動層乾燥機内での芳香族カルボン酸結晶の固着が起りにくい。ただし、乾燥機への導入前に含液率を大きく下げるのはコストがかかるため含液率は下げすぎないことが望ましく、含液率は通常3重量%以上とし、好ましくは5重量%以上とする。
- [0052] 本発明において、含液率は、芳香族カルボン酸ケーキが含有する液体(水、有機溶媒など)の重量をW1とし、芳香族カルボン酸ケーキが含有する固形分の重量をW2としたとき、その重量比($W1/W2$)で表される値である。固形分の主成分は、通常、芳香族カルボン酸結晶である。通常、まず、液体と固形分が混合したケーキの重量($W1+W2$)を測定し、次にオープン等を用いてケーキを加熱し液体分を蒸発除去し、残った固形分の重量(W2)を測定することで、W1及び含液率を算出できる。なお、大気圧(約1気圧)下において、その液体の沸点以上かつ芳香族カルボン酸の昇華温度以下(例えば150°C)で加熱した状態で3分以上重量変化がなければ液体が蒸発しきったとみなす。また、液体が水である場合は、カールフィッシャー法によりケーキの含水率を測定することでより簡便に含液率を求めることができる。
- [0053] また、本発明の第2の態様においては、流動層乾燥機内での芳香族カルボン酸結晶の固着を防止するために、芳香族カルボン酸ケーキの流動性値を予め2000mJ以下とする。これにより、ケーキをある一定以上流動しやすい状態にコントロールするものであり、これにより乾燥機の内壁への芳香族カルボン酸結晶の固着を抑制しうる。

好ましくは1900mJ以下とし、より好ましくは1800mJ以下とし、更に好ましくは1700mJ以下とする。一方、乾燥機への導入前に流動性値を大きく下げるのはコストがかかるため流動性値は下げすぎないことが望ましく、ケーキの流動性値は1000mJ以上とするのが好ましい。より好ましくは1200mJ以上とし、更に好ましくは1400mJ以上とし、特に好ましくは1500mJ以上とする。

[0054] ケーキの流動性値は、一般に含液率の上昇に伴い大きくなる傾向があり、含液率0.1重量%以下の乾燥芳香族カルボン酸の流動性値は通常1200～1300mJであり、含液率20重量%程度では約3000mJである。本発明者らの検討によれば、含液率が10～20重量%のあいだに流動性値が急激に変化する点があるが、その点は個々のケーキの粒径分布や粒子形状、粒子の表面状態(電荷等)等、種々の条件によって変動すると考えられる。

[0055] 次に、流動層乾燥機における芳香族カルボン酸ケーキの乾燥方法について説明する。流動層乾燥機は、乾燥ガスを送り込み芳香族カルボン酸ケーキに同伴する液分を蒸発させ、乾燥させるものである。

[0056] 本発明において流動層乾燥機は特に限定されず、回分式、連続式いずれも用いる。ただし連続式の流動層乾燥機は芳香族カルボン酸ケーキが連続して供給されるために固着が起きやすく、かつ固着が発生した場合の乾燥効率低下や装置停止の影響も大きいため、本発明は連続式の流動層乾燥機に適用すると効果が高い。また流動層乾燥機の種類も特に限定されず、例えば特開2004-315431号公報に記載のものをを用いることができる。

[0057] 流動層乾燥機への芳香族カルボン酸ケーキの供給量は限定されないが、ケーキ供給量が少ない場合は含液率が多少高くとも固着は起こりにくく、ケーキ供給量が多い場合に格段に固着が起こりやすくなるため、本発明はケーキ供給量が50kg/h(時間)以上の場合に適用すると効果が高い。より好ましくは150kg/h以上であり、更に好ましくは250kg/h以上、特に好ましくは1000kg/h以上である。またケーキ供給量は流動層乾燥機的能力を超えない限り制限はないが、通常400トン/h以下であり、好ましくは200トン/h以下、より好ましくは150トン/h以下、更に好ましくは100トン/h以下である。

- [0058] また流動層乾燥機中の芳香族カルボン酸ケーキの滞留時間は、15分～150分の範囲であることが好ましい。ケーキの滞留時間は、乾燥機の大きさとケーキ供給量、乾燥ガスの温度や流量、ケーキの含液率や流動性値などにより変動するが、芳香族カルボン酸結晶の乾燥度を上げ含液率を0.1重量%以下にまで乾燥するためには、15分以上の滞留時間が望ましい。より望ましくは30分以上であり、更に望ましくは45分以上である。一方、製造コストを下げ製造能力を高める為には滞留時間は短いことが好ましく、150分以下が望ましい。より望ましくは90分以下であり、更に望ましくは75分以下である。
- [0059] 流動層乾燥機の入口でのケーキ温度は、特に限定されないが、通常、70～100℃程度である。
- [0060] 芳香族カルボン酸ケーキに含まれる液分は、例えば製造時に用いられる溶媒である水や酢酸などが挙げられるが、特に限定されない。乾燥ガスは、芳香族カルボン酸ケーキに含まれるこれら液分を同伴して除去するに際して、乾燥機操作温度において結露しないような湿度を有するガスである。例えば露点 -40°C 以下のガスが好ましい。乾燥ガスは、結露しないよう、同伴する液分量に応じてガスの供給量を配慮することが望ましい。流動層乾燥機の乾燥ガスの上流側では液分を同伴する量が下流側に比べて多いので、結露しないように注意を要する。乾燥ガスに露点 -40°C のガスを用いる場合には、乾燥ガス供給量は芳香族カルボン酸ケーキ中の芳香族カルボン酸1トンあたり、標準状態で $100\sim 1000\text{m}^3$ であることが望ましく、より望ましくは $300\sim 800\text{m}^3$ である。なお、標準状態とは気温 0°C 、気圧1atmの状態をいう。
- [0061] また流動層乾燥機に供給する乾燥ガスの空塔速度としては、標準状態で $0.2\sim 1\text{m/s}$ の範囲であることが望ましい。空塔速度とは乾燥ガスの流量を流動層乾燥機の断面積で割った値であり、通常、標準状態(0°C 、1気圧)に換算して表す。空塔速度を 0.2m/s 以上とすることで、気固接触効率が増大し乾燥効率が向上する利点がある。より好ましくは 0.25m/s 以上、更に好ましくは 0.3m/s 以上である。一方、空塔速度を 1m/s 以下とすることで、芳香族カルボン酸の粒子の破碎が起りにくくなる利点がある。破碎された粒子は微細粒子となり、排ガスとともに排出されやすくなり、またプロセス上取り扱いにくくなる。また後述するサイクロンの循環量を低くすること

ができる。より好ましくは 0.85m/s 以下、更に好ましくは 0.7m/s 以下である。

[0062] 流動層乾燥機底部の乾燥ガス噴出し口におけるガスの噴出し線速は粒子の破碎に影響を与えると考えられる。塔径に対する噴出し口の開口比によっても望ましい範囲は異なるが、好ましくは 2m/s 以上とする。粉体が流動し易く、乾燥効率が高まる利点がある。またガス噴出し口の閉塞防止の効果もある。より好ましくは 2.5m/s 以上とし、更に好ましくは 3m/s 以上とする。また好ましくは 75m/s 以下とする。芳香族カルボン酸の粒子の破碎が起こりにくくなる利点がある。また後述するサイクロンの循環量を低くすることができる。より好ましくは 50m/s 以下とし、更に好ましくは 35m/s 以下とする。

[0063] 流動層乾燥機に供給する乾燥ガスの温度は任意であるが、乾燥効率を高めるためには 80°C 以上であることが望ましい。より好ましくは 90°C 以上である。乾燥ガスの温度は高いほど乾燥効率が高まる。例えば乾燥ガスの加熱源を水蒸気とした場合は 160°C 程度、ホットオイルとした場合は 320°C 程度、加熱源を加熱炉の排ガスとした場合は 850°C 程度まで上げることができる。但し、コスト面から加熱源として蒸気(例えば 6kg/cm^2 程度の水蒸気)を用いることが好ましく、乾燥ガスの温度は 160°C 以下が望ましい。

[0064] 乾燥機を出た芳香族カルボン酸結晶は、通常、ジャケット配管(二重管:水冷却)によりサイロ入口に到達するまでに 80°C 以下まで冷却される。フレキシブルコンテナバッグの耐熱温度が約 80°C であるためである。乾燥機出口温度が高過ぎると、ジャケット配管を長くする必要があり却って高コストとなるため、この点でも乾燥ガスの温度は 160°C 以下とすることが望ましい。より好ましくは 140°C 以下、更に好ましくは 120°C 以下である。

[0065] 乾燥ガスは、プロセスガスや不活性ガス、又はそれらの混合ガスであることが望ましい。不活性ガスとは、芳香族カルボン酸と反応を起こさないガスを指し、例えば、窒素、空気、希ガス等が挙げられる。プロセスガスとは、前述のアルキル芳香族化合物から粗芳香族カルボン酸を製造する工程、粗芳香族カルボン酸から高純度芳香族カルボン酸を製造する工程、及びそれらに付随する工程において発生するガスをいう。具体例としては、テレフタル酸製造工程でp-キシレンを空気酸化する際に発生する排

ガスやそれを処理したガスが挙げられる。プロセスガスを用いると、別途ガスを用意することなく大量のガスを安価に得られる利点がある。

[0066] 流動層乾燥機内で芳香族カルボン酸ケーキを乾燥させた乾燥ガスは、蒸発した液分を同伴して、乾燥ガス出口から流動層乾燥機外へ乾燥機排出ガスとして排出される。

[0067] 乾燥ガス出口におけるガス温度は、好ましくは80℃～160℃である。ケーキの処理量が少なくケーキの滞留時間がある程度長ければ、出口ガス温度は入口ガス温度からあまり変化しない。より好ましくは80～145℃である。また乾燥ガス出口における乾燥ガスの含液率は、好ましくは5～30重量%とする。乾燥ガス出口含液率を低くすることで芳香族カルボン酸の乾燥が十分行われやすくなり、高くすることでコストが低減しやすくなる。より好ましくは8重量%以上とする。またより好ましくは25重量%以下とする。

[0068] 乾燥ガス出口含液率は、例えば乾燥ガスの流量を増減することで制御できる。

[0069] 但し、流動層乾燥機の乾燥ガス供給量や装置内ガス流速、流動状態等によっては、排出ガス中に、蒸発した液分だけではなく芳香族カルボン酸結晶からなる固形分も含まれる場合がある。これらを廃棄してしまうと工程全体での収率が低下してしまうため、できるだけ回収することが望ましい。

[0070] そこで、例えばサイクロン等の固形分回収装置により、流動層乾燥機排出ガスに含まれる固形分を気体分から分離し流動層乾燥機内へ回収することが望ましい。サイクロンによれば、遠心力を用いて、排出ガス中に含まれる固形分を集め沈降分離処理を行い、気体分であるサイクロン排出ガスから分離することができる。

[0071] 本発明において、好ましくは流動層乾燥機から排出される排出ガスの少なくとも一部をサイクロンに供給して固形分と気体成分とに分離し、該固形分を流動層乾燥機へ戻す工程を更に含み、サイクロンの循環比を0.15～0.7とする。循環比が高いことは乾燥機内での粉体の流動状態が激しいことを示すので、循環比が高いほど短時間で乾燥することができ、0.15以上とするのが好ましい。より好ましくは0.2以上とする。一方、循環比が高すぎると高コストとなるため、0.7以下とするのが好ましい。より好ましくは0.6以下とする。

- [0072] なお、サイクロン循環比は、サイクロン循環量(サイクロンにより回収された固形分量(kg/h))を流動層乾燥機への供給ケーキ量(kg/h)で割ることで求められる。
- [0073] また、他の固形分回収方法として、スクラバーを用い、排出ガスを例えば酢酸によりスクラビング処理して、排出ガス中に含まれる固形分を回収スラリーとして回収する方法もある。残りの気体分はスクラバー排出ガスとして排出する。
- [0074] 好ましくは、サイクロンから得られたサイクロン排出ガスを、更にスクラバーで酢酸を用いてスクラビング処理し、サイクロンでは回収できずにサイクロン排出ガス中に残存する固形分を回収スラリーとして回収する。芳香族カルボン酸の回収処理がより徹底され収率が上がり望ましい。
- [0075] 得られた回収スラリーは、例えば、混合槽へ送って再度反応原料として用いてもよく、また固液分離装置へ送ってケーキの洗浄液として用いてもよい。いずれにせよ回収された固形分は芳香族カルボン酸製造工程に戻るのが望ましい。
- [0076] また、スクラバー排出ガスは、流動層乾燥機及びスクラバー内で液分を含有しているが、このスクラバー排出ガスからガス処理装置を用いて液分を除去し工程に戻すと、系外へ廃棄される排気量を低減させることができ望ましい。例えば、スクラバー排出ガスを処理して、流動層乾燥機で用いる乾燥ガスと同様の条件を満たす湿度と温度とにし、この一部又は全部を循環ガスとして乾燥ガスとともに用いることが、環境面やコスト面から望ましい。
- [0077] 以上のようにして乾燥された芳香族カルボン酸結晶は、通常、含液率が約0.1重量%以下である。また、流動層乾燥機から得られる芳香族カルボン酸結晶の温度は70℃以上であることが望ましい。液分の蒸発速度と蒸発量とを高め、十分に乾燥させるためである。より望ましくは80℃以上、更に好ましくは90℃以上である。一方、芳香族カルボン酸結晶の温度は100℃以下が望ましい。冷却のためのジャケット配管が短くて済む、または不要になるなどの利点がある。
- [0078] なお、流動層乾燥機内では、芳香族カルボン酸ケーキを乾燥ガスで流動化させることで有効な乾燥面積が増大され、芳香族カルボン酸ケーキ中の液分(例えば水分)を表面蒸発の形で気化させるので、芳香族カルボン酸の温度は100℃以下を維持することができる。

[0079] 次に、本発明の第1の態様において、芳香族カルボン酸ケーキの含液率を14重量%以下とする方法について説明する。

[0080] 本発明において、芳香族カルボン酸ケーキの含液率を14重量%以下に低減する方法は特に限定されないが、例えば、(i) 芳香族カルボン酸含有スラリーを加圧下に固液分離して芳香族カルボン酸ケーキとした後フラッシュ乾燥する方法、(ii) 芳香族カルボン酸ケーキをヒーターにより予備乾燥する方法、(iii) 芳香族カルボン酸ケーキに乾燥した芳香族カルボン酸結晶を混合する方法、等が挙げられる。なかでも、制御のし易さ、装置のコンパクト化や方法の簡便さの点から、(i)の方法が好ましい。以下、各方法について説明する。

[0081] (i) 芳香族カルボン酸含有スラリーを加圧下に固液分離して芳香族カルボン酸ケーキとした後フラッシュ乾燥する方法

フラッシュ乾燥は、芳香族カルボン酸ケーキの圧力を急激に下げることによってケーキの含有する液体を蒸発させる乾燥方法である。本方法では、加圧下、即ち常圧(0.1 MPa)より高い圧力で固液分離を行い、加圧状態を保ったまま取り出した芳香族カルボン酸ケーキを、より低い圧力の帯域へ移動させる。これにより内部エネルギーが解放され、ケーキの含有する液体が蒸発し、ケーキの含液率を下げるができる。

[0082] 加圧及び高温下でアルキル芳香族化合物の酸化反応や中間体の還元反応を行い続いて固液分離、乾燥を行う芳香族カルボン酸製造プロセスにおいては、本法によれば酸化反応時の加圧及び高温状態を維持したまま固液分離を行いフラッシュ乾燥することで、更なるコストをかけることなくケーキの含液率を低減することができる利点がある。

[0083] 固液分離時の圧力は、常圧より高い圧力であればよいが、好ましくは0.11MPa以上であり、より好ましくは0.21MPa以上であり、更に好ましくは0.31MPa以上である。下限値より高いほど、後のフラッシュ乾燥の効果が高まり含液率を下げるができる。好ましくは22MPa以下であり、より好ましくは12MPa以下であり、更に好ましくは7MPa以下であり、特に好ましくは5MPa以下であり、最も好ましくは3MPa以下である。上限値より低いほど、フラッシュの制御がしやすく、設備コストも低減できる利点がある。また、芳香族カルボン酸製造プロセスに本法を適用する場合は、固液分離

の圧力を、アルキル芳香族化合物の酸化反応時の圧力以下とすることが好ましい。

[0084] また、固液分離の温度は特に限定されないが、好ましくは50℃以上であり、より好ましくは100℃以上、更に好ましくは130℃以上である。下限値より高いほど後のフラッシュ乾燥の効果が高まり含液率を下げるができる。一方、固液分離の温度は、好ましくは350℃以下であり、より好ましくは300℃以下、更に好ましくは250℃以下である。上限値より低いほど、設備コストが低減できる利点がある。また、芳香族カルボン酸製造プロセスに本法を適用する場合は、固液分離の温度を、アルキル芳香族化合物の酸化反応時の温度以下とすることが好ましい。

[0085] 加圧状態で固液分離を行う装置としては、例えば、スクリーンボウルデカンター、ソリッドボウルセパレーター、ロータリー型加圧フィルター等が挙げられる。

[0086] 分離されたケーキは、通常、固液分離装置と実質的に同圧のチャンバーに保持され、必要に応じてケーキ量を制御しながら、ディスチャージバルブによって、より低圧の粉体槽へ抜き出す。チャンバーの加圧下のケーキをバルブを通してより低圧に解放することでケーキ付着液の沸点が下がり、沸点差による顕熱でケーキ付着液が蒸発する。

[0087] チャンバーに保持するケーキ量及びディスチャージバルブによる抜き出し頻度に特に制限はなく、ケーキがチャンバー内に常時滞留していても間欠的に空になってもよい。なお、粉体槽に対してチャンバーの圧力が高い状態を維持しつつ常時バルブを開けておくこともできるが、ガスシール性が必須のため間欠的な開閉が好ましい。チャンバー内のケーキ量の測定は間接、直接特に制約はない。一般的には、ケーキ面の位置を検知するために、電気的な接触式検知器や光や音波を利用した距離測定器が用いられる。ディスチャージバルブは1つでも複数でもよく、バルブの例としてはボールバルブ、バタフライバルブ、ロータリーバルブ、フラップダンパー、スライドダンパー、スピンドル式バルブ等が挙げられる。バルブを複数としその解放タイミングを制御することで、連続的にケーキを排出することもできる。

[0088] フラッシュ乾燥の際の圧力差(分離装置内と低圧帯域の圧力差)は、好ましくは0.01MPa以上であり、より好ましくは0.11MPa以上であり、更に好ましくは0.21MPa以上である。下限値より高いほどフラッシュ乾燥の効果が高まり含液率を下げるこ

ができる。また、好ましくは22MPa以下であり、より好ましくは12MPa以下であり、更に好ましくは7MPa以下である。上限値より低いほど、フラッシュの制御がしやすく、設備コストも低減できる利点がある。

[0089] また、フラッシュ前後の温度差(分離装置内と低圧帯域でのケーキの温度差)は、好ましくは5℃以上であり、より好ましくは10℃以上であり、更に好ましくは20℃以上である。下限値より高いほどフラッシュ乾燥の効果が高まり含液率を下げるができる。また、好ましくは250℃以下であり、より好ましくは200℃以下であり、更に好ましくは170℃である。上限値より低いほど、設備コストが低減できる利点がある。

[0090] フラッシュ乾燥装置としては例えば、特開2002-336687号公報に記されているものが使用しうる。

[0091] フラッシュ乾燥による芳香族カルボン酸ケーキの含液率の低減幅は好ましくは3重量%以上である。より好ましくは6重量%以上、更に好ましくは9重量%以上である。但し好ましくは15重量%以下であり、より好ましくは12重量%以下である。なお、低減幅が3重量%であるとは、例えば含液率が15重量%から12重量%に低下した場合を言う。

[0092] 含液率低減幅の制御は、圧力、温度の制御の他、ケーキ供給量を増減することでも簡便に行える。

[0093] なお、フラッシュ乾燥工程は固液分離工程と流動層乾燥機で乾燥工程との間にあればよく、固液分離工程とフラッシュ乾燥工程とを連続して行ってもよいし、流動層乾燥機への供給口直前にフラッシュ乾燥工程を行ってもよい。

[0094] (ii) 芳香族カルボン酸ケーキをヒーターにより予備乾燥する方法

この方法は、乾燥機の前にヒーター(加熱装置)を設け、芳香族カルボン酸ケーキが含む液体を蒸発させることにより除去し、含液率を低下させる方法である。ヒーターの種類は目的が達成しうる限り特に限定されない。ヒーターの熱源としては、芳香族カルボン酸製造工程で副生する蒸気を使用することが経済上望ましい。

[0095] ヒーターによる加熱温度は、通常、ケーキが含む液体の沸点以上であればよい。但し加熱温度が高すぎると芳香族カルボン酸が分解または昇華するおそれがあるため、通常、ケーキ温度が芳香族カルボン酸の分解及び昇華温度以下となるようにする。

加熱時間は、供給されるケーキの含液率、所望するケーキ含液率、目的のケーキ含液率低減幅等に応じて適宜設定すればよい。好ましくは、ケーキの含液率をチェックして加熱時間を選定する。

[0096] 本方法による芳香族カルボン酸ケーキの含液率の低減幅は好ましくは3重量%以上である。より好ましくは6重量%以上、更に好ましくは9重量%以上である。但し好ましくは15重量%以下であり、より好ましくは12重量%以下である。なお、低減幅が3重量%であるとは、例えば含液率が15重量%から12重量%に低下した場合を言う。

[0097] (iii) 芳香族カルボン酸ケーキに乾燥した芳香族カルボン酸結晶を混合する方法
含液率の高い芳香族カルボン酸ケーキに含液率の低い乾燥した芳香族カルボン酸結晶を混合することで、全体として含液率を下げる方法である。混合する芳香族カルボン酸結晶は所望の低い含液率のものであればよいが、通常の芳香族カルボン酸製造工程で得られる乾燥後の製品芳香族カルボン酸結晶を用いるのが経済上好ましい。混合する芳香族カルボン酸結晶の含液率は0.12重量%以下が好ましく、より好ましくは0.10重量%以下である。また混合する芳香族カルボン酸結晶の量は、供給されるケーキの含液率、所望するケーキ含液率、目的のケーキ含液率低減幅等に応じて適宜選べばよい。

[0098] 本方法による芳香族カルボン酸ケーキの含液率の低減幅は好ましくは3重量%以上である。より好ましくは6重量%以上、更に好ましくは9重量%以上である。但し好ましくは15重量%以下であり、より好ましくは12重量%以下である。なお、低減幅が3重量%であるとは、例えば含液率が15重量%から12重量%に低下した場合を言う。

[0099] 本発明の第2の態様において、芳香族カルボン酸ケーキの流動性値を2000mJ以下とする方法については、第1の態様で含液率を14重量%以下とするのと同様の方法が用いられる。

[0100] また、本発明の第3の態様については、第1の態様における(i)の方法と同様に行うことができる。

[0101] 本発明の方法は芳香族カルボン酸製造プロセスに適用しうるが、テレフタル酸の製造プロセスに適用することが好ましい。

[0102] 例えば、溶媒中でp-キシレンを酸化させて粗テレフタル酸スラリーを得、スラリーを

固液分離してテレフタル酸ケーキを得、乾燥する粗テレフタル酸製造プロセスや、粗テレフタル酸を水を含む溶媒中で還元した後、反応液からテレフタル酸を晶析させてスラリーを得、スラリーを固液分離してテレフタル酸ケーキを得、乾燥する高純度テレフタル酸製造プロセスにおける乾燥工程に適用が可能である。

[0103] 以下、図3を用いて本発明の粗テレフタル酸の製造方法への適用例を説明する。

[0104] 酢酸A'からなる溶媒中、コバルト、マンガン、及び臭素を含む触媒の存在下、酸化反応器11に分子状酸素含有ガスを連続的に供給しながら、p-キシレンB'の95%以上を酸化する。酸化反応器11は一つであってもよいが、直列に複数あって酸化反応を多段階的に行うことが好ましい。通常100～250℃、0.2～5MPaである。酸化の反応時間(平均滞留時間)は通常30～300分である。

酸化反応器11からはテレフタル酸結晶と溶媒からなるテレフタル酸スラリーC'が取り出される。反応後の反応物の状態は特に問わないが、固液2相、気液固3相となっているものをスラリーと呼ぶ。テレフタル酸は固体として、好ましくは結晶として得られ、少なくとも固体の化合物と溶媒を含むスラリーが得られる。なおテレフタル酸は一部反応媒体中に溶解していても良い。

[0105] 次いで、必要に応じて晶析槽12において圧力を低下させて冷却することでテレフタル酸を主成分とする結晶を更に析出させる。晶析槽12は一つであってもよいが、直列に複数あって晶析を多段階的に行うことが好ましい。但し、続く工程で加圧下で固液分離を行う場合は、晶析槽での晶析は行わないことが望ましい。

[0106] このスラリーC'を固液分離機13に導入し、母液D'と脱液ケーキE'に分離する。ケーキの含液率は50重量%以下、好ましくは30重量%以下、更に好ましくは20重量%以下、特に好ましくは15重量%以下となる。固液分離装置13におけるスラリーC'の固液分離方法について説明する。固液分離は通常、固液分離工程と洗浄工程とから成り、それぞれ別の装置によって行ってもよいが、1つの装置(固液分離洗浄装置)で同時に行ってもよい。このような装置としては、例えばスクリーンボウルデカンター、ソリッドボウルセパレーター、ロータリーバキュームフィルター、水平ベルトフィルター、ロータリー型加圧フィルター等が挙げられる。好ましくは加圧下で固液分離が行える装置であり、スクリーンボウルデカンターやソリッドボウルセパレーター、ロータリー

型加圧フィルターである。

[0107] 得られた脱液ケーキE'の含液率が高い又は流動性値が高いなど、そのまま流動層乾燥機15に導入すると固着等の可能性がある場合は、脱液ケーキE'をケーキ状態調整工程14に導入する。そして含液率が低減された、或いは流動性値が低減されたテレフタル酸ケーキF'を得、これを流動層乾燥機15で乾燥し粗テレフタル酸結晶G'を得る。ケーキ状態調整工程14には前述のような方法が適用しうる。好ましくはフラッシュ乾燥である。

[0108] 次に、流動層乾燥機15においてテレフタル酸ケーキF'を乾燥する。流動層乾燥機15は、乾燥ガスH'によりテレフタル酸ケーキF'に同伴する液分を蒸発させ乾燥させるものである。テレフタル酸ケーキF'に含まれる液分は酢酸が主成分である。乾燥ガスH'は、テレフタル酸ケーキから蒸発した液分を同伴して流動層乾燥機15外へ乾燥機排出ガスI'として排出する。その際サイクロン16により、流動層乾燥機排出ガスI'に含まれる固形分(テレフタル酸結晶)を気体分から分離し、固形物J'として流動層乾燥機15内へ回収する。気体分はサイクロン排出ガスK'として排出される。

[0109] また更に、流動層乾燥機排出ガスI'及び／又はサイクロン排出ガスK'を、スクラバー17において酢酸によりスクラビング処理し、含まれる固形分を回収スラリーL'として回収することが望ましい。気体分はスクラバー排出ガスM'として排出される。

[0110] こうして得られた回収スラリーL'は、酸化反応器11へ送りp-キシレンB'とともに酢酸A'に溶解させてもよく、また固液分離装置13へ送り脱液ケーキC'の洗浄液に用いるとより望ましい。またスクラバー排出ガスM'は、ガス処理装置18により液分を除去し、乾燥ガスH'と同様の湿度と温度とにした循環ガスN'として、その一部又は全部を流動層乾燥機15に戻すことが望ましい。

[0111] 以下、図4を用いて本発明の高純度テレフタル酸の製造方法への適用例を説明する。

[0112] まず、混合槽31で粗テレフタル酸a'を水b'と混合して初期スラリーc'とし、この初期スラリーc'をポンプ32で昇圧後、予熱器33で加熱して完全溶解させる。得られた溶液d'を水添反応器34において水素と接触させて粗テレフタル酸が含有する酸化中間体を還元することにより、粗テレフタル酸を精製処理する。酸化中間体とは、p-

キシレンを酸化させてテレフタル酸を精製する際の間物質であり、主に4-カルボキシルベンズアルデヒドであり、その還元物質は水溶性の高いパラトルイル酸である。水素添加触媒としては、通常、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金など、周期律表における8～10族元素を含むものが用いられる。

[0113] このように精製処理した還元処理液e'は、テレフタル酸からなる結晶が析出することでスラリーf'となる。その際、必要に応じて晶析槽35において圧力を低下させて冷却することで、テレフタル酸結晶の析出を促進する。晶析槽35は一つであってもよいが、直列に複数あって晶析を多段階的に行うことが好ましい。水添反応器34において酸化中間体は水溶性の高い成分に還元されているため、ここで析出するテレフタル酸結晶の純度は高い。より純度を高めるためには析出温度は120～180℃とすることが望ましい。但し、続く工程で加圧下で固液分離を行う場合は、晶析槽での晶析は行わないことが望ましい。

[0114] このスラリーf'を固液分離装置36に導入して分離母液j'と脱液ケーキg'を得る。固液分離は通常、固液分離工程と洗浄工程とから成り、それぞれ別の装置によって行ってもよいが、1つの装置(固液分離洗浄装置)で同時に行ってもよい。このような装置としては、例えばスクリーンボウルデカンター、ソリッドボウルセパレーター、ロータリーバキュームフィルター、水平ベルトフィルター、ロータリー型加圧フィルター等が挙げられる。好ましくは加圧下で固液分離が行える装置であり、スクリーンボウルデカンターやソリッドボウルセパレーター、ロータリー型加圧フィルターである。

[0115] 得られた脱液ケーキg'の含液率が高い又は流動性値が高いなど、そのまま流動層乾燥機38に導入すると固着等の可能性がある場合は、脱液ケーキg'をケーキ状態調整工程37に導入する。そして含液率が低減された、或いは流動性値が低減されたテレフタル酸ケーキh'を得、これを流動層乾燥機38で乾燥し高純度テレフタル酸結晶i'を得る。ケーキ状態調整工程37には前述のような方法が適用する。好ましくはフラッシュ乾燥である。

[0116] 次に、流動層乾燥機38においてテレフタル酸ケーキh'を乾燥する。流動層乾燥機38は、乾燥ガスk'によりテレフタル酸ケーキh'に同伴する液分を蒸発させ乾燥させる

ものである。テレフタル酸ケーキh'に含まれる液分は水が主成分である。乾燥ガスk'は、テレフタル酸ケーキから蒸発した液分を同伴して流動層乾燥機38外へ乾燥機排出ガスl'として排出する。その際サイクロン39により、流動層乾燥機排出ガスl'に含まれる固形分(テレフタル酸結晶)を気体分から分離し、固形物m'として流動層乾燥機38内へ回収する。気体分はサイクロン排出ガスn'として排出される。

[0117] また更に、流動層乾燥機排出ガスl'及び／又はサイクロン排出ガスn'を、スクラバー40において水によりスクラビング処理し、含まれる固形分を回収スラリーq'として回収することが望ましい。気体分はスクラバー排出ガスp'として排出される。

[0118] こうして得られた回収スラリーq'は、混合槽31へ送り粗テレフタル酸a'とともに水b'に溶解させてもよく、また固液分離装置36へ送り脱液ケーキg'の洗浄液に用いるとより望ましい。またスクラバー排出ガスp'は、ガス処理装置41により液分を除去し、乾燥ガスk'と同様の湿度と温度とにした循環ガスr'として、その一部又は全部を流動層乾燥機38に戻すことが望ましい。

[0119] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

[0120] <カールフィッシャー法による含水率の測定方法>

テレフタル酸ケーキ又は結晶を、ポリプロピレン製ボトルにサンプリングして密封し、直ちにカールフィッシャー分析装置(三菱化学(株)製:K・F-100型:卓上型容量滴定型自動分析装置)にて測定を行った。測定条件は、当該自動分析装置にサンプルをセットし測定する際に自動的に設定される条件とした。

<流動性値の測定方法>

流動性値は以下のように測定した。

測定装置:パウダーレオメーター(シスメックス(株)製 FT-4)

測定条件:

大気中、室温(温度25℃、湿度60%)にて、160mlの測定対象粉体サンプルを、内径50mmのホウ珪酸ガラス円筒の中に入れ、直径48mmのねじれたブレードを回転させながら上下させ、サンプル中で螺旋状(-5度)に移動させた。ブレード先端速度は100mm/sとした。測定前にはサンプル中でブレードを予め逆方向に回転させ

、サンプルを均質化させ再現性のある充填状態を確保した。

- [0121] そしてブレードに作用する軸方向力(垂直荷重)と回転力(トルク)を連続的に測定し、これらの値を積分することにより得られた仕事量(エネルギー)を流動性値とした。

実施例 1

- [0122] <高純度テレフタル酸ケーキの製造>

テレフタル酸の生産能力が36トン/時間(t/h)の製造設備を用いて、液相酸化反応器にp-キシレン及び酢酸を連続的に供給し、同時に、触媒として酢酸コバルト、酢酸マンガン及び臭化水素を連続的に供給し、温度197℃、圧力1.45MPaで酸化反応を行った。酸化反応を行うための酸化ガスとしては空気を用いた。次いで、液相酸化反応器から得られたスラリーを、低温追酸化反応器に連続的に移し、温度190℃、圧力1.3MPaで更に酸化反応を行った。酸化反応を行うための酸化ガスとしては空気を用いた。

- [0123] 低温追酸化反応器から得られたスラリーを3段の中間処理槽に連続的に供給し晶析を行い粗テレフタル酸結晶を析出させた後、大気圧(約1気圧)において固液分離を行い、脱液ケーキを得た。得られた脱液ケーキの含液率は15.0重量%であった。

- [0124] この脱液ケーキを、蒸気を加熱源とする回転型乾燥機(スチームチューブドライヤー)にて大気圧(約1気圧)で乾燥させた。スチームチューブドライヤーは、圧力0.6MPaの蒸気を配管内に通し循環させており、これにより脱液ケーキが加熱され、粗テレフタル酸結晶に付着していた液体が蒸発する。蒸発した液体は、乾燥機内に流通させている不活性ガスにより、系外に取り出される。乾燥機の出口温度は140℃である。乾燥機から得られた粗テレフタル酸結晶の含液率は0.10重量%であった。

- [0125] 次いで、上記工程で得られた粗テレフタル酸と水を水添反応器に連続的に供給し、290℃、8.6MPaで還元反応を行った。還元反応を行うための還元ガスとしては水素を用いた。

- [0126] 水添反応器から得られたスラリーを5段の中間処理槽に連続的に供給し晶析を行いテレフタル酸結晶を析出させた後、大気圧(約1気圧)において固液分離を行い脱液ケーキを得た。得られた脱液ケーキの含液率は15.0重量%であった。

- [0127] この脱液ケーキを、蒸気を加熱源とする回転型乾燥機(スチームチューブドライヤー

一)にて大気圧(約1気圧)で乾燥させた。スチームチューブドライヤーは、圧力0.6 MPaの蒸気を配管内に通し循環させており、これにより脱液ケーキが加熱され、付着していた液体(水が主成分)が蒸発する。蒸発した液体は、乾燥機内に流通させている不活性ガスにより、系外に取り出される。乾燥機の出口温度は140℃である。乾燥機から得られた高純度テレフタル酸結晶の含液率(含水率)は0.10重量%であった。

[0128] 上記工程により得られた高純度テレフタル酸結晶に所定量の水を加えることにより、含水率14重量%の高純度テレフタル酸ケーキとした。流動性値を測定したところ1500~1700mJの範囲であった。

[0129] <流動層乾燥機による乾燥>

上記製造例で得られた含水率14重量%の高純度テレフタル酸ケーキを、図5に示す流動層乾燥機51(内径300mm、流動床面積0.24m²)により乾燥した。

[0130] 流動層乾燥機51のテレフタル酸ケーキ導入口61より、テレフタル酸ケーキを導入し、ヒーター52により加熱された乾燥ガスを乾燥ガス導入口63より導入し、ケーキを流動させつつ乾燥ガスと接触させることにより乾燥し、排出口62より排出されたテレフタル酸結晶の水分をカールフィッシャー分析装置を用いて分析した(流動層乾燥機における乾球温度32℃、湿球温度25.5℃)。なお、ケーキの流動層乾燥機51への供給量は200kg/hとした。乾燥ガスとしては露点-40℃以下の乾燥窒素ガスを用い、100℃で、流動層乾燥機内での空塔速度が0.3m/s(標準状態)となるように供給した。乾燥機51内の間接加熱用蒸気配管67には、151℃の蒸気を通した。

[0131] 流動層乾燥機51のガス排出口64より、テレフタル酸ケーキから蒸発した水分を含む流動層乾燥機排出ガスが排出される。この排出ガスは固形分であるテレフタル酸結晶も含む場合があるので、サイクロン53により固形分と気体成分を分離し、固形分を固形分回収口66より流動層乾燥機51へ戻した。分離された気体成分はサイクロン排出ガス排出口65より排出し、ブロワー54により系外へ排出した。サイクロンの循環比は0.3~0.5の範囲とした。

[0132] 約1時間連続運転したところ、テレフタル酸結晶の固着は発生せず、流動状態は良好であった。なお、排出口62で採取したテレフタル酸結晶の温度は80~100℃の

範囲であり、含水率(出口含水率)は0.11重量%であった。

[比較例1]

[0133] 実施例1の製造例において、得られた高純度テレフタル酸結晶に加える水の量を変えて含水率15重量%の高純度テレフタル酸ケーキを得た。

[0134] 得られた含水率15重量%の高純度テレフタル酸ケーキの乾燥を行った。排出口62からのテレフタル酸結晶排出量を実施例1と同程度とするためケーキの流動層乾燥機51への供給量を240kg/hとした以外は、実施例1と同条件とした。

[0135] 約1時間の連続運転を試みたところ、乾燥開始後、程なくテレフタル酸結晶の固着が発生し、このため15分毎にテレフタル酸ケーキの供給を止め、乾燥機に打撃により衝撃を与え乾燥機内の壁に固着したテレフタル酸結晶を剥離せねばならなかった。なお、排出口62で採取したテレフタル酸結晶の温度は80～100℃の範囲であり、含水率を測定したところ、0.14重量%であった。

[比較例2]

[0136] 実施例1の製造例において、得られた高純度テレフタル酸結晶に加える水の量を変えて含水率20重量%の高純度テレフタル酸ケーキを得た。流動性値を測定したところ約3000mJであった。

[0137] 得られた含水率20重量%の高純度テレフタル酸ケーキを、実施例1と同条件で乾燥を試みた。ケーキ投入直後から、流動層乾燥機内部でケーキが全く流動せず、乾燥が不能となってしまったため、15分程度で実験を中止した。

[0138] [表1]

表 1

入口ケーキ 含水率 (重量%)	乾燥ガス 入口温度 (℃)	乾燥ガス 空塔速度 (m/s)	出口含水率 (重量%)	結果
20	100	0.3	—	×：流動せず
15	100	0.3	0.14	×：固着発生
14	100	0.3	0.11	○：固着なし

実施例 2

- [0139] 実施例1における製造例と同様にして粗テレフタル酸を得た。得られた粗テレフタル酸と水を水添反応器に連続的に供給し、290℃、8.6MPaで還元反応を行い、粗テレフタル酸に含まれる4-カルボキシベンズアルデヒドをパラトルイル酸とした。還元反応を行うための還元ガスとしては水素を用いた。
- [0140] 水添反応器から得られたスラリーを0.4～0.8MPaの加圧下に固液分離を行い、テレフタル酸ケーキ(含水率15重量%)と母液とに分離した。次いで、得られたテレフタル酸ケーキの加圧状態を保ったままフラッシュ分離装置へ導入し、ここで大気圧(約0.1MPa)に放圧するフラッシュ乾燥を行い、含水率10重量%のテレフタル酸ケーキを得た。流動性値を測定したところ1500～1700mJの範囲であった。
- [0141] 得られたケーキを図5に示す流動層乾燥機51に連続的に供給し、乾燥させた。ケーキの供給量は200kg/hとし、ケーキの滞留時間は45～60分とした。また入口ケーキ温度は110～120℃とした。乾燥ガスとして100℃の乾燥室素ガスを用い、ガス噴出し口線速が3.75～7.5m/s、流動層乾燥機内での空塔速度が0.3～0.6m/s(標準状態)となるように供給し、サイクロンの循環比を0.3～0.5とした。出口ガス温度は90～110℃、出口ガス含液率は14～18重量%であった。
- [0142] 約1時間連続運転したところ、テレフタル酸結晶の固着は発生せず、流動状態は良好であった。なお、排出口62で採取したテレフタル酸結晶の温度は80～90℃であり、含水率を測定したところ、0.1重量%であった。

実施例 3

- [0143] 実施例2においてフラッシュ分離装置へのケーキ供給量を減少させることで、含水率5重量%のテレフタル酸ケーキを得た。流動性値を測定したところ1500～1700mJの範囲であった。
- [0144] 得られたケーキを実施例2と同様にして乾燥を行った。約1時間連続運転したところ、テレフタル酸結晶の固着は発生せず、流動状態は良好であった。なお、排出口62で採取したテレフタル酸結晶の温度は80～90℃であり、含水率を測定したところ、0.1重量%であった。
- [0145] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲

を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

[0146] 本出願は、2006年6月13日出願の日本特許出願(特願2006-163694)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

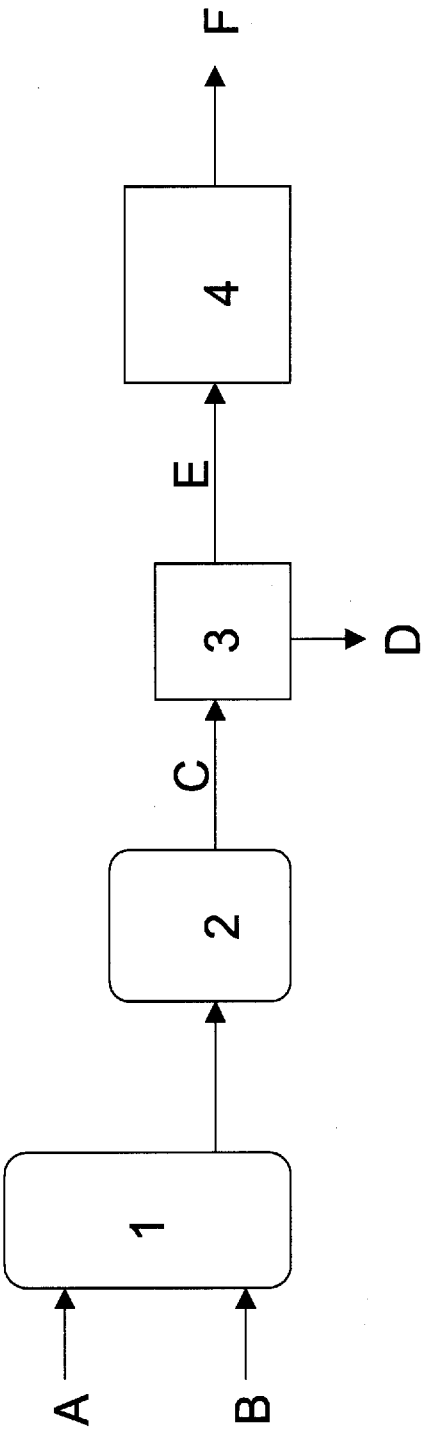
[0147] 本発明によれば、流動層乾燥機を用いた場合の乾燥機内での芳香族カルボン酸結晶の固着、これによる乾燥ガス流通口の閉塞、乾燥効率の低下、機器の停止といった問題を抑制し、安定的に流動層乾燥機を用いた芳香族カルボン酸の乾燥方法及び乾燥芳香族カルボン酸の製造方法を提供できる。またスチームチューブドライヤーの代替手段として流動層乾燥機を実用的に用いることができ、設備のコンパクト化、設備の設置や維持のコスト削減が可能となる。よって、本発明の工業的価値は顕著である。

請求の範囲

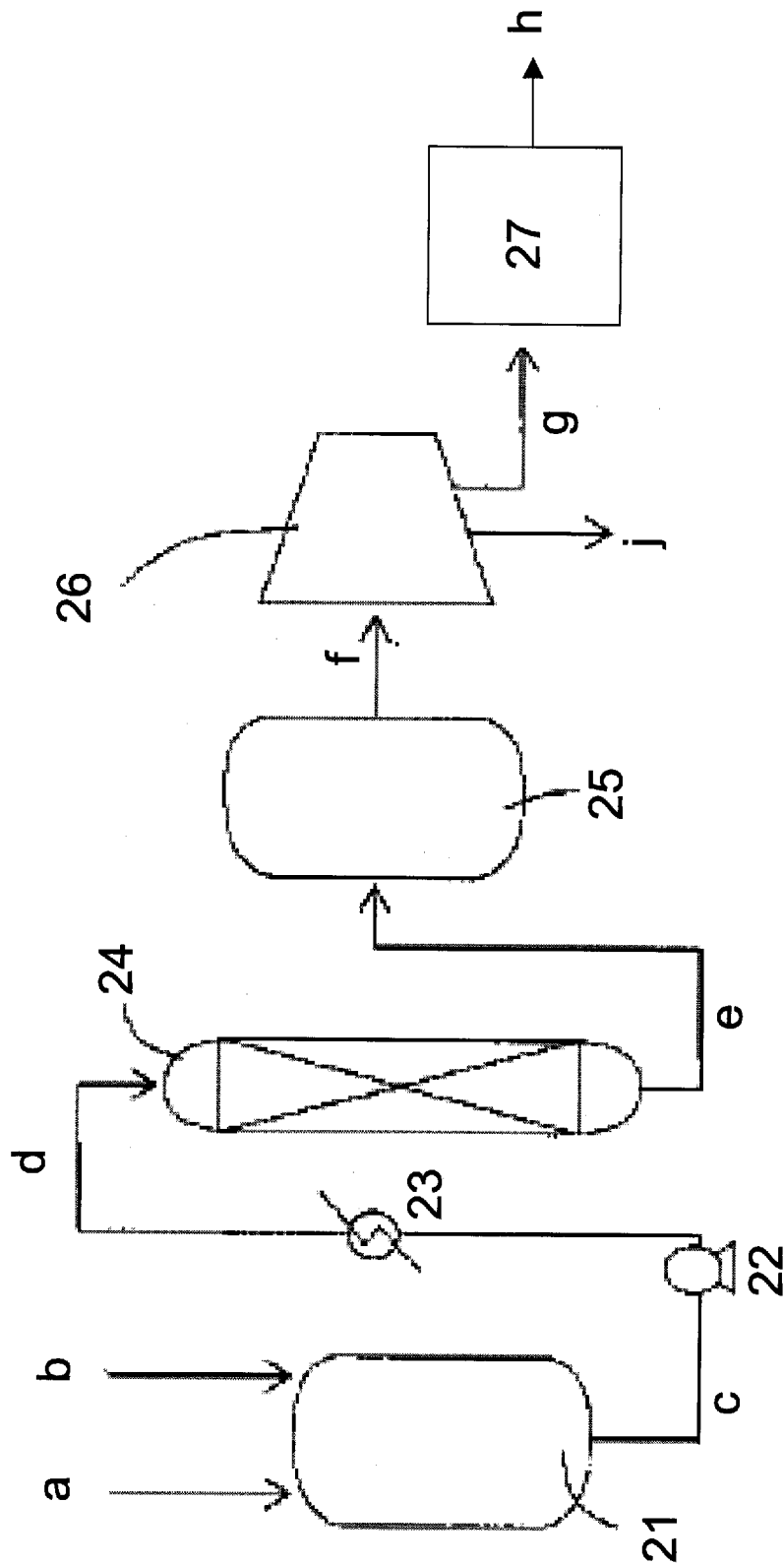
- [1] 芳香族カルボン酸ケーキを流動層乾燥機で乾燥するにあたり、予め該ケーキの含液率を14重量%以下とすることを特徴とする、芳香族カルボン酸の乾燥方法。
- [2] 乾燥を連続式で行うことを特徴とする、請求項1に記載の芳香族カルボン酸の乾燥方法。
- [3] 流動層乾燥機中への芳香族カルボン酸ケーキの供給量を50kg/h以上とする、請求項1又は2に記載の芳香族カルボン酸の乾燥方法。
- [4] 流動層乾燥機に供給する乾燥ガスの空塔速度を0.2～1m/sとする、請求項1～3のいずれか1項に記載の芳香族カルボン酸の乾燥方法。
- [5] 流動層乾燥機に供給する乾燥ガスの温度を80～160℃とする、請求項1～4のいずれか1項に記載の芳香族カルボン酸の乾燥方法。
- [6] 芳香族カルボン酸含有スラリーを加圧下に固液分離して芳香族カルボン酸ケーキとし、該ケーキをフラッシュ乾燥させることにより含液率を14重量%以下とする、請求項1～5のいずれか1項に記載の芳香族カルボン酸の乾燥方法。
- [7] 芳香族カルボン酸ケーキを流動層乾燥機で乾燥するにあたり、予め該ケーキの流動性値を2000mJ以下とすることを特徴とする、芳香族カルボン酸の乾燥方法。
- [8] 芳香族カルボン酸含有スラリーを加圧下に固液分離して芳香族カルボン酸ケーキとし、該ケーキをフラッシュ乾燥した後、流動層乾燥機により乾燥することを特徴とする、芳香族カルボン酸の乾燥方法。
- [9] 芳香族カルボン酸ケーキを流動層乾燥機により乾燥し芳香族カルボン酸を得るにあたり、予め該ケーキの含液率を14重量%以下とすることを特徴とする、乾燥芳香族カルボン酸の製造方法。
- [10] 乾燥を連続式で行うことを特徴とする、請求項9に記載の乾燥芳香族カルボン酸の製造方法。
- [11] 流動層乾燥機中への芳香族カルボン酸ケーキの供給量を50kg/h以上とする、請求項9又は10に記載の芳香族カルボン酸の乾燥方法。
- [12] 流動層乾燥機に供給する乾燥ガスの空塔速度を0.2～1m/sとする、請求項9～11のいずれか1項に記載の乾燥芳香族カルボン酸の製造方法。

- [13] 流動層乾燥機に供給する乾燥ガスの温度を80～160℃とする、請求項9～12のいずれか1項に記載の乾燥芳香族カルボン酸の製造方法。
- [14] 芳香族カルボン酸含有スラリーを加圧下に固液分離して芳香族カルボン酸ケーキとし、該ケーキをフラッシュ乾燥させることにより含液率を14重量%以下とする、請求項9～13のいずれか1項に記載の乾燥芳香族カルボン酸の製造方法。
- [15] 溶媒中でアルキル芳香族化合物を酸化させて粗芳香族カルボン酸スラリーを得、該スラリーを固液分離して前記芳香族カルボン酸ケーキを得る工程を更に含む、請求項9～14のいずれか1項に記載の乾燥芳香族カルボン酸の製造方法。
- [16] 粗芳香族カルボン酸を水を含む溶媒中で還元した後、反応液から芳香族カルボン酸を晶析させてスラリーを得、該スラリーを固液分離して前記芳香族カルボン酸ケーキを得る工程を更に含む、請求項9～14のいずれか1項に記載の乾燥芳香族カルボン酸の製造方法。
- [17] 芳香族カルボン酸ケーキを流動層乾燥機により乾燥し芳香族カルボン酸を得るにあたり、予め該ケーキの流動性値を2000mJ以下とすることを特徴とする、乾燥芳香族カルボン酸の製造方法。
- [18] 芳香族カルボン酸含有スラリーを加圧下に固液分離して芳香族カルボン酸ケーキを得、該ケーキをフラッシュ乾燥した後、流動層乾燥機により乾燥し芳香族カルボン酸を得ることを特徴とする、乾燥芳香族カルボン酸の製造方法。

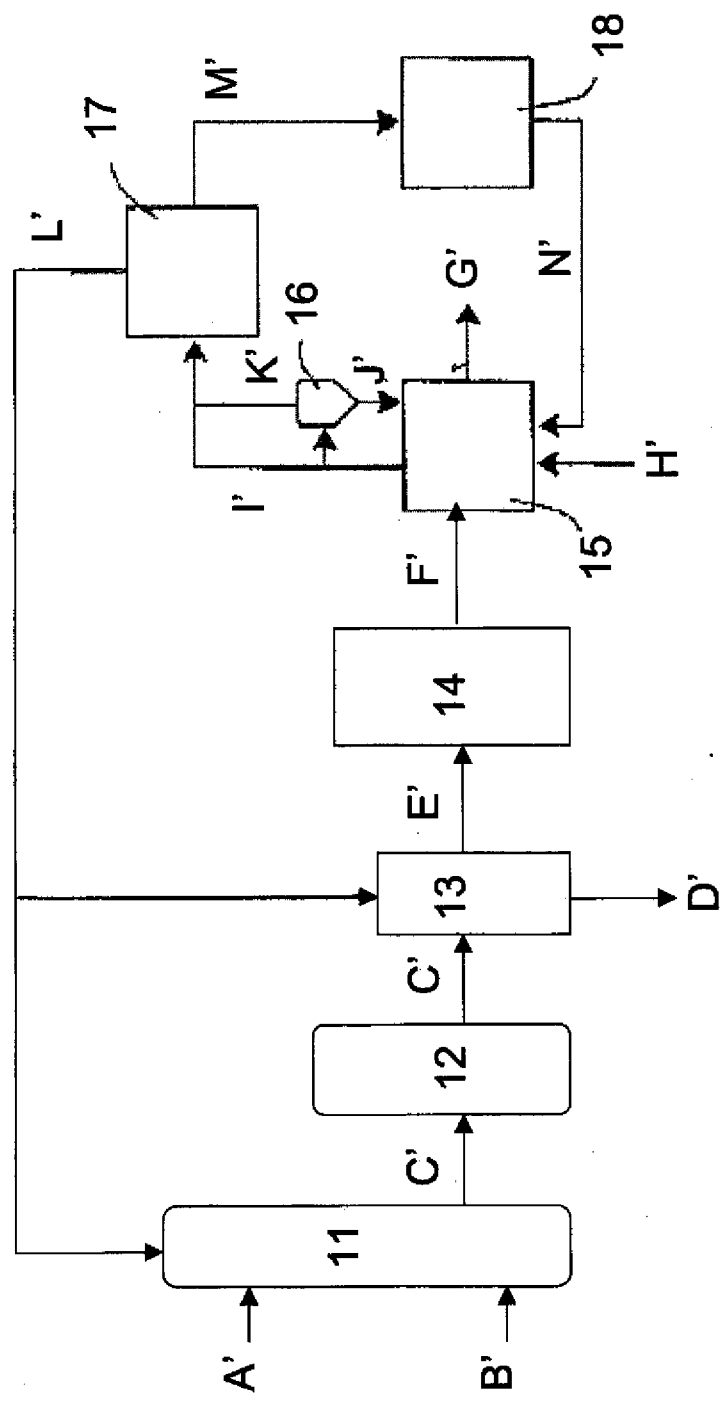
[図1]



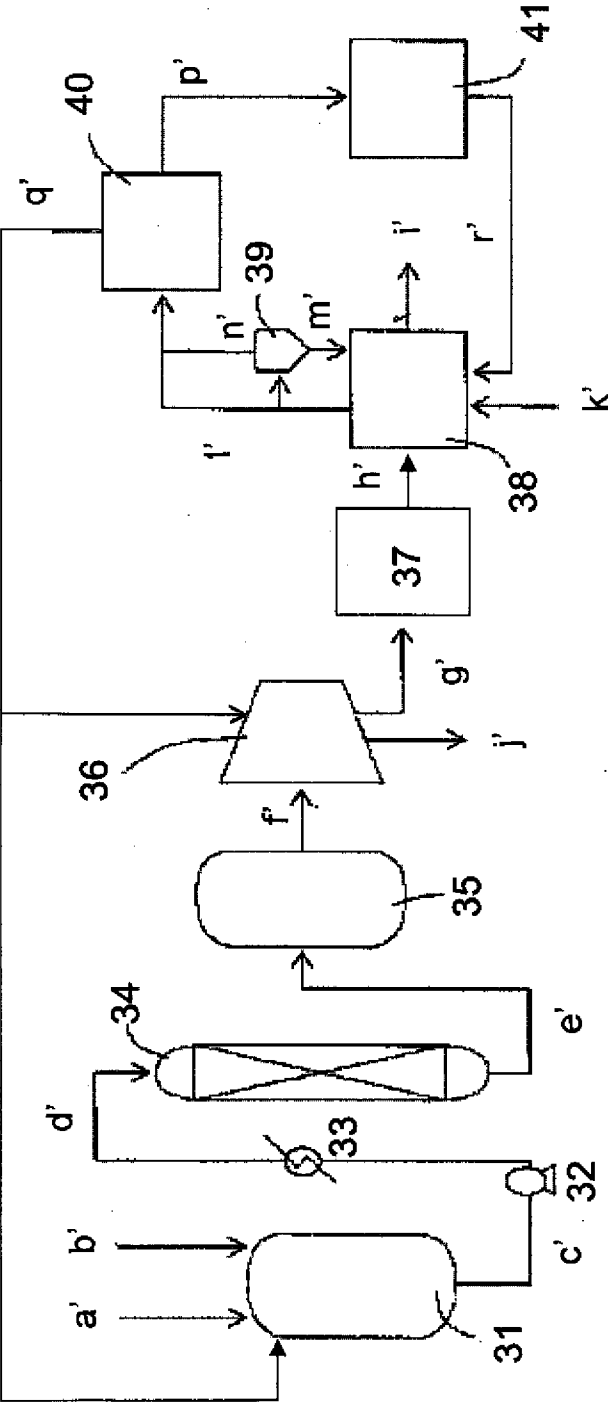
[図2]



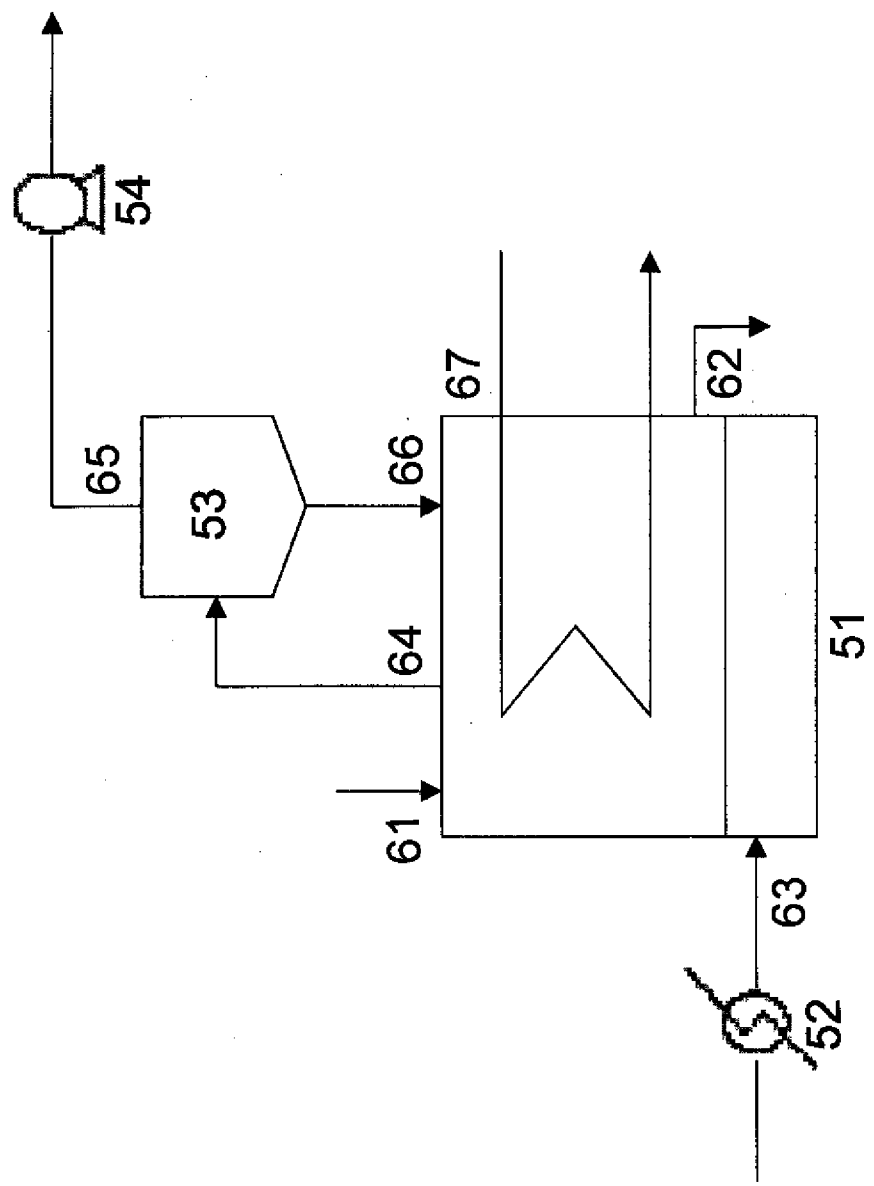
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/061553

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C51/43(2006.01) i, C07C51/265(2006.01) i, C07C51/487(2006.01) i,
C07C63/26(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C51/43, C07C51/265, C07C51/487, C07C63/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-217595 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 05 August, 2004 (05.08.04), Claims; Par. Nos. [0013], [0016] to [0019] (Family: none)	1-18
Y	JP 2006-45201 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 16 February, 2006 (16.02.06), Claims; Par. No. [0058] & WO 2006/1449 A1	1-18
Y	JP 2004-175797 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 24 June, 2004 (24.06.04), Claims; Par. No. [0069] & US 2006/14979 A1 & WO 2004/43893 A1	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 August, 2007 (07.08.07)

Date of mailing of the international search report
21 August, 2007 (21.08.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C51/43(2006.01)i, C07C51/265(2006.01)i, C07C51/487(2006.01)i, C07C63/26(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C51/43, C07C51/265, C07C51/487, C07C63/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2004-217595 A (三菱化学株式会社) 2004.08.05, 特許請求の範囲、【0013】、【0016】～【0019】 (ファミリーなし)	1-18
Y	JP 2006-45201 A (三菱化学株式会社) 2006.02.16, 特許請求の範囲、【0058】 & WO 2006/1449 A1	1-18
Y	JP 2004-175797 A (三菱化学株式会社) 2004.06.24, 特許請求の範囲、【0069】 & US 2006/14979 A1 & WO 2004/43893 A1	1-18

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 7 . 0 8 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 8 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 千弥子

4 H

9 3 5 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3