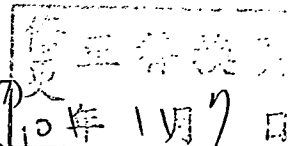


發明專利說明書

PD1072373(7)



(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：P6116206

※申請日期：P658

※IPC 分類：C07C 51/43, 63/26 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

多階段晶析方法

MULTI-STEP CRYSTAL-PRECIPITATION METHOD

二、申請人：(共 3 人)

姓名或名稱：(中文/英文)(簽章) ID：

1. 三菱瓦斯化學股份有限公司

MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.

2. 東洋紡績股份有限公司

TOYOBO CO., LTD.

3. 水島艾諾瑪股份有限公司

MIZUSHIMAAROMA COMPANY, LTD.

代表人：(中文/英文)(簽章)

1. 小高英紀/ODAKA, HIDEKI

2. 坂元龍三/SAKAMOTO, RYUZO

3. 臼田邦介/USUDA, KUNISUKE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 日本國東京都千代田區丸之內 2 丁目 5 番 2 號

5-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

2. 日本國大阪市北區堂島浜 2 丁目 2 番 8 號

2-8, Dojima Hama 2-chome, Kita-ku, Osaka-shi, Osaka, Japan

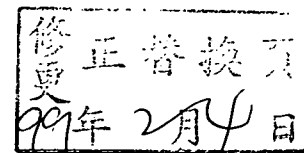
3. 日本國岡山縣倉敷市水島中通 2 丁目 3 番地-1

3-1, Mizushima Nakadori 2-chome, Kurashiki-shi, Okayama, Japan

國籍：(中文/英文)

1. ~3. 日本

Japan



三、發明人：(共2人)

姓 名：(中文/英文) ID：

1. 在間文哉/ZAIMA, FUMIYA
2. 星島二郎/HOSHISHIMA, NIROU

國 籍：(中文/英文)

1. ~2. 日本

Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本 2006/5/8 特願 2006-129158

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

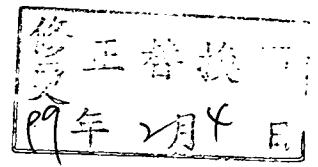
☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

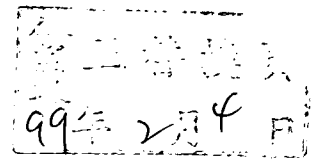


五、中文發明摘要：

提供一種對苯二甲酸溶液或部分對苯二甲酸已析出的漿體之多階段晶析方法，其特徵為將對苯二甲酸溶液或已部分析出之對苯二甲酸的漿體(原料漿體)輸送至第 1 晶析槽，使對苯二甲酸在第 1 晶析槽中析出，並將含有生成之對苯二甲酸的漿體(晶析漿體)輸送至第 2 晶析槽以後的晶析槽之多階段晶析方法，在一邊輸送晶析漿體時，一邊將洗淨溶劑連續地供給至接續前段晶析槽與次段晶析槽的移送配管，在數個月的長期運轉日數中，移送配管亦不堵塞。

六、英文發明摘要：

To provide a multi-step crystal-precipitation method of terephthalic acid solution or slurry that terephthalic acid is partial-precipitated, wherein terephthalic acid solution or slurry (raw material slurry) that terephthalic acid is partial-precipitated is fed to the first crystal-precipitation tank, and the slurry (crystal-precipitation slurry) containing the generated terephthalic acid is fed to the crystal-precipitation tank after the second crystal-precipitation tank. It characterizes in sending slurry while continuously supplying the washing solvent to the transportation pipe that connects tank in the former steps with tank in the next steps, and the transportation pipe might not be blocked in long-term driving days of several months.



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為： 無 。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

九、發明說明：

99 2 4

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於將對苯二甲酸溶液或部分對苯二甲酸已析出的漿體作為原料之晶析方法。更詳言之，係關於將對苯二甲酸溶液或部分對苯二甲酸已析出的漿體作為原料，使用複數個晶析槽進行晶析的多階段晶析方法。

【先前技術】

通常，對苯二甲酸係藉由以 p-二甲苯為代表的 p-二烷基苯等 p-亞苯基化合物之液相氧化反應來製造，之後再以各種方法精製。通常，該液相氧化反應係在醋酸溶劑中於鈷、錳等觸媒或該觸媒與溴化合物、乙醛等促進劑之存在下進行，以液相氧化反應製造的粗對苯二甲酸之精製方法，已知將粗對苯二甲酸在高溫、高壓下溶解於醋酸、水、或該等之混合溶劑等後，做接觸氫化處理、脫羰基化處理、氧化處理、或再結晶處理之方法，或者是將已部分溶解之對苯二甲酸結晶漿體做高溫浸漬處理之方法等各種方法。

關於對苯二甲酸之精製亦有組合複數種處理，例如，對由接觸氫化處理等而精製的對苯二甲酸溶液或部分對苯二甲酸已析出的漿體進行晶析，以製造高純度對苯二甲酸。

上述晶析係利用溶劑的閃蒸；該情況是把藉由溶劑之閃蒸而生成之低壓、低溫漿體進行固液分離，而製造高純度對苯二甲酸。又，晶析係以多階段晶析方法來進行，該情況是把複數個晶析槽配置為直列，各晶析槽大多以設置有用來控制漿體流量的調節閥之移送配管來接續。

像晶析這樣的漿體處理步驟，對苯二甲酸之溶解性的

99年2月4日

控制係為重要。也就是說，為使對苯二甲酸的收率提升，使結晶易於析出的條件係為重要，但另一方面在晶析槽以外之場所析出結晶等不佳的情形為多。因此，處理漿體的步驟中，已知防止結晶析出之技術。例如，專利文獻 1 係揭示一種技術，其係在製造高純度對苯二甲酸之方法的晶析步驟中，於漿體處理裝置提供(裝置內漿體溫度 -30°C 以上之裝置內漿體溫度以下的溫度範圍的密封液，且藉由該技術可防止液面計、壓力計、流量計等計器類；控制閥等閥類、攪拌軸承、泵等附設於漿體抽出管線裝置等之漿體處理裝置的結晶析出。另外，專利文獻 2 揭示一種方法，其係在製造高純度對苯二甲酸的方法中，在加氫處理後之水溶液添加大量的低溫水而使溫度下降，來進行晶析的方法，藉由該方法，結晶不會沈澱、附著而移送等處理變得容易。

對苯二甲酸溶解性之控制在多階段晶析方法中特別重要，已知析出之對苯二甲酸結晶為移送配管堵塞之原因的問題點。其係含高壓、高溫對苯二甲酸之漿體流經移送配管時，因降壓、降溫而使析出之對苯二甲酸結晶附著於移送配管內壁，漿體流路變得狹窄，最後流路閉塞。

有關上述移送配管堵塞之問題係藉由中斷晶析步驟、洗淨移送配管內部來解決，但該方法有生產性、品質安定性等問題點。另外，由於析出場所為晶析槽間之移送配管，因此將單純的附著在移送配管內壁之對苯二甲酸予以溶解，以防止堵塞的方法會使高純度對苯二甲酸的收率降低，而從易於生產性而言為不佳。因此，從防止移送配管

堵塞與生產性、品質安定性並存的觀點而言，關於移送配管以外之場所的析出防止技術之專利文獻 1 之技術或使用大量水之專利文獻 2 之技術均不夠充分，期望進一步之技術開發。

專利文獻 1：日本特開 2004-315456 號公報

專利文獻 2：日本特開 2000-86577 號公報

【發明內容】

本發明係以提供一種即使 2 個月至 6 個月之長期運轉日數中，亦不堵塞接續晶析槽的移送配管，將對苯二甲酸溶液或部分對苯二甲酸已析出的漿體作為原料的多階段晶析方法作為目的。

本發明者等試著嘗試縮短移送配管、加熱移送配管、增大流經移送配管之漿體的流速、改變多階段晶析之降溫曲線等作為防止移送配管堵塞之方法，但是仍無法完全防止堵塞。

但是，本發明者等進一步反覆探討研究之結果，發現藉由連續的將洗淨溶劑供給至接續晶析槽之移送配管，可防止晶析所析出之對苯二甲酸結晶導致移送配管之閉塞，而完成本發明。

即，本發明係提供一種晶析方法，將對苯二甲酸溶液或已部分析出之對苯二甲酸的漿體（原料漿體）輸送至第 1 晶析槽，使對苯二甲酸在第 1 晶析槽中析出，並將含有生成之對苯二甲酸的漿體（晶析漿體）輸送至第 2 晶析槽以後的晶析槽之多階段晶析方法，在一邊輸送晶析漿體時，一邊將洗淨溶劑連續地輸送至接續前段晶析槽與次段晶析槽

第三卷
qq 2-4 日

的移送配管。

如果藉由本發明，可提供一種藉由將洗淨溶劑連續地供給至接續晶析槽的洗淨溶劑，可以不堵塞該移送配管而安定的連續運轉，高純度對苯二甲酸之生產性、品質安定性提升之多階段晶析方法。

【實施方式】

以下詳細說明本發明內容。

本發明係關於從粗對苯二甲酸製造高純度對苯二甲酸時之精製步驟中適合使用的多階段晶析方法之對苯二甲酸之晶析方法，特徵為在晶析槽間移送含對苯二甲酸之漿體的方法。

該粗對苯二甲酸可藉由以往習知的方法來製造，例如可藉由 p-二甲苯為代表之 p-二烷基苯等 p-亞苯基化合物之液相氧化反應來製造。

本發明之晶析方法係適用於：從粗對苯二甲酸製造高純度對苯二甲酸時之精製步驟，但較佳為將以往習知的精製方法予以組合使用。但是，對於通常藉由以往習知的所精製之對苯二甲酸溶液或已部分析出之對苯二甲酸的漿體（本說明書中，有時將原料液體稱為該漿體。），本發明之晶析方法為適用。以往公知的精製方法，可列舉例如，將粗對苯二甲酸在高溫、高壓下溶解於醋酸、水、或該等之混合溶劑等後，進行接觸氫化處理、脫羰基化處理、氧化處理、或再結晶處理之方法，或是將部分溶解對苯二甲酸結晶之漿體進行高溫浸漬處理之方法等。上述精製方法之中，從精製效率及所得到之高純度對苯二甲酸的晶質安定

性之觀點而言，較佳為接觸氫化處理。通常，接觸氫化處理藉由使粗對苯二甲酸溶解於水中，來進行接觸氫化反應，經由該處理得到約 270℃ 至約 300℃ 的對苯二甲酸溶液。

本發明之晶析方法為多階段晶析方法，其係在將高壓、高溫之對苯二甲酸溶液或原料漿體配置為直列的 2 至 6 槽之晶析槽於多階段進行晶析。晶析槽中使對苯二甲酸晶析之方法較佳為藉由溶劑之閃蒸而冷卻。第 1 晶析槽(第 1 晶析槽係只注入對苯二甲酸溶液或原料漿體之晶析槽。)中，藉由冷卻晶析該對苯二甲酸，並生成含對苯二甲酸之漿體(本說明書中，在晶析槽藉由對苯二甲酸晶析所生成的漿體稱為晶析漿體，以與原料漿體區別。)。

晶析槽係以移送配管接續，晶析漿體係從前段晶析槽往次段晶析槽連續地流經移送配管。為控制移送配管中晶析漿體之流量，較佳為設置調節閥，該調節閥係根據來自調節計之反饋控制，轉換為輸出信號藉此來制定開度，控制通過之晶析漿體流量。反饋控制並無特殊限制，但較佳為使用例如 PID 控制。在此 PID 控制，使用控制變數之 P(比例動作)、I(積分動作)、與 D(微分動作)，將控制對象調節閥的開度控制為接近目標開度。又，控制調節閥的調節計較佳為前段晶析槽之液面計。

多階段晶析方法中，通常第 1 晶析槽為最高溫、高壓，隨著經過第 2 晶析槽、第 3 晶析槽(第 2、第 3 晶析槽，係分別表示晶析槽為直列配置時的第 2 號、第 3 號晶析槽。)，不論是溫度、或壓力均下降。因此，接續二個晶析槽的移送配管內之溫度、壓力並非均勻，隨著接近次段晶析槽，

不論是溫度或壓力均下降。

99 ✓ 4

以往，在此種狀態的移送配管中通過移送晶析漿體時，由於溫度、壓力下降，在移送配管內部之新對苯二甲酸結晶析出，而附著於內壁。

本發明中，對移送配管連續的供給洗淨溶劑，以減低對苯二甲酸結晶附著，且使已附著之對苯二甲酸結晶溶解、剝離。

本發明中，第 1 與第 2 晶析槽間係如下所述。即。一種晶析方法，其係將對苯二甲酸溶液或部分對苯二甲酸已析出的漿體(原料漿體)輸送至前段晶析槽，使對苯二甲酸在前段晶析槽中析出，並將含有生成之對苯二甲酸的漿體(晶析漿體)輸送至後段晶析槽以後的晶析槽之多階段晶析方法，在一邊輸送晶析漿體時，一邊將洗淨溶劑連續地輸送至接續前段晶析槽與次段晶析槽的移送配管。

以洗淨溶劑之使用量低減化為目的時，亦可間歇地供給洗淨溶劑。在洗淨溶劑為間歇地供給時，較佳為每 10 分鐘～12 小時供給 10 秒～1 小時。更佳為每 10 分鐘～6 小時供給 15 秒～20 分鐘。

洗淨溶劑較佳為與流經移送配管之晶析漿體中的溶劑組成相同，水亦適合使用。

洗淨溶劑之溫度較佳為前段晶析槽之溫度以下～次段晶析槽之溫度以上的範圍，更適合為前段晶析槽之溫度以下～次段晶析槽之溫度+5℃以上的範圍。以上述範圍內之溫度可防止移送配管內對苯二甲酸之析出，另外可得到已附著之對苯二甲酸的溶解效果，另一方面可防止收率降低。

99 2-4

洗淨溶劑之供給流量，相對於流經移送配管之晶析漿體流量(重量基準)而言，較佳為 0.5~15 重量%之範圍，更佳為 0.5~10 重量%，尤佳為 1~8 重量%。

洗淨溶劑係從移送配管的水平方向位置的洗淨噴嘴來供給，以混入晶析漿體中。洗淨溶劑可從一處位置供給，但較佳為從複數個位置供給。此種情形較佳為移送配管的每 0.3~1.5m 設置 1 個供給位置。藉由從複數個位置供給洗淨溶劑，使附著於移送配管內壁的對苯二甲酸結晶剝離之效果優異，可防止移送配管內面廣大範圍之堵塞。調節閥較佳為設置在後段晶析槽之前，因此通常洗淨噴嘴之位置係在從移送配管的前段晶析槽到調節閥之間。

洗淨溶劑較佳係以相對於在移送配管中從上流側送至下流側的晶析漿體之流動方向的一定角度 Φ (角度 Φ 是指晶析漿體流動方向與洗淨溶劑供給方向之間的角度。)之狀態進行供給。藉由將 Φ 固定，可不引起移送配管內部晶析漿體中流體必要以上之湍動，而供給洗淨溶劑。角度 Φ 較佳為 30~60 度，更佳為 35~55 度。

供給洗淨溶劑的洗淨噴嘴之移送配管之前部分，收縮供給孔將洗淨溶劑之供給線速度變大，效果較佳。供給線速度，以附著於內壁之對苯二甲酸結晶的再溶解為主要目的時，較適合為 10-120[m/秒]。又，以附著於內壁之對苯二甲酸結晶剝離為主要目的時，較佳為 15~200[m/秒]，更佳為 40~200[m/秒]之範圍。

移送配管的材質，用於高純度對苯二甲酸製造方法的精製步驟，通常可列舉不銹鋼材、鎳耐熱耐蝕基合金

(Hastelloy)材、鈦材等。其中具有平滑且硬腐食強之表面的鈦材，由於在使用環境下不使對苯二甲酸結晶附著而較為適合。

流經接續晶析槽之移送配管的晶析漿體中之對苯二甲酸含有量係從精製步驟中粗對苯二甲酸調合比例、接觸氫化反應之溫度、多階段晶析條件(晶析段數、晶析溫度關係圖、各晶析槽中溶劑閃蒸量等)等而決定。該漿體中之對苯二甲酸含有量較佳為 5.0~45.0 重量%之範圍，更佳為 10.0~37.0 重量%之範圍。

流經接續晶析槽之移送配管的晶析漿體在移送配管內的流速係以對苯二甲酸結晶在移送配管內不沈降的流速為宜，較佳為 0.5~4.0[m/秒]之範圍，更佳為 0.7~3.0[m/秒]之範圍。

接續晶析槽之移送配管的長度，以避免堵塞之觀點而言較佳可以是短的，但是有工廠內晶析槽設置空間的制約，因此不可以是極短者。該移送配管之長度較佳為 1.0~15.0m 之範圍，更佳為 2.0~10.0m 之範圍。

實施例

接著，藉由實施例更詳細地說明本發明，但本發明並不受此等實施例所限定。

(實施例 1)

使用商業規模之高純度對苯二甲酸製造裝置藉由液相氧化反應得到粗對苯二甲酸。精製步驟中，使用以液相氧化反應得到之粗對苯二甲酸在 281℃ 進行接觸氫化反應，將該反應液之對苯二甲酸溶液送至第 1 晶析槽，藉由閃蒸使

99 2/4

溶劑的水予以蒸發，而生成約 250℃ 之晶析漿體。將該約 250℃ 之晶析漿體透過設置調節閥的移送配管（鈦製，6.5m），以每小時 127.0 噸的流量連續的供給（對苯二甲酸含有量為 27.4 重量%）至約 220℃ 之第 2 晶析槽。該時，將 235℃ 的熱水以每小時 5.1 噸（晶析漿體流量之 4.0 重量%）、用 5 個洗淨噴嘴連續的供給於移送配管。

（洗淨噴嘴供給孔之供給線速度：110[m/秒]，洗淨溶劑之供給角度：45 度，漿體之流速：2.5[m/秒]）

運轉日數 4 個月之間，在移送配管沒發生堵塞，而可以安定地連續運轉。

（實施例 2）

將 230℃ 之熱水以每時 9.2 噸（漿體流量之 7.3 重量%、洗淨噴嘴供給孔之供給線速度：199[m/秒]）供給，其他與實施例 1 同樣地進行運轉。運轉日數 6 個月之間，在移送配管沒發生堵塞，而可以安定地連續運轉。

（實施例 3）

除了移送配管為不銹鋼製，其他與實施例 1 同樣地進行運轉。運轉日數 3 個月之間，在移送配管沒發生堵塞，而可以安定地連續運轉。

（實施例 4）

洗淨噴嘴（洗淨噴嘴供給孔之供給線速度：55[m/秒]）為 10 個，其他與實施例 1 同樣地進行運轉。運轉日數 5 個月之間，在移送配管沒發生堵塞，而可以安定地連續運轉。

（實施例 5）

將 230℃ 熱水以每時 2.5 噸（漿體流量之 2.0 重量%，洗淨

噴嘴供給孔之供給線速度:55[m/秒])供給，其他與實施例 1 同樣地進行運轉。運轉日數 4 個月之間，在移送配管沒發生堵塞，而可以安定地連續運轉。

(實施例 6)

洗淨噴嘴(洗淨噴嘴供給孔之供給線速度：138[m/秒])為 1 個，其他與實施例 1 同樣地進行運轉。運轉日數 2 個月之間，在移送配管沒發生堵塞，而可以安定地連續運轉。

(實施例 7)

除了將洗淨噴嘴供給孔之供給線速度作為 18[m/秒]以外，其他與實施例 1 同樣地進行運轉。運轉日數 2 個月之間，在移送配管沒發生堵塞，而可以安定地連續運轉。

(比較例 1)

不供給洗淨溶劑，且移送配管係不銹鋼製以外，其他與實施例 1 同樣地進行運轉，移送配管在第 5 天堵塞。

(比較例 2)

不供給洗淨溶劑以外，其他與實施例 1 同樣地進行運轉，移送配管在第 7 天堵塞。

產業上之利用可能性

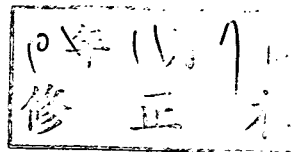
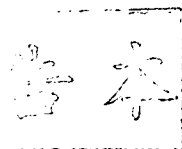
根據本發明，提供一種可以使接續二個晶析槽之移送配管不堵塞而安定的連續運轉，高純度對苯二甲酸之生產性、品質安定性提升的多階段晶析方法。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。



第 096116206 號「多階段晶析方法」專利案

(2012 年 11 月 7 日修正)

十、申請專利範圍：

1. 一種多階段晶析方法，其係將對苯二甲酸溶液或部分對苯二甲酸已析出之漿體(原料漿體)輸送至第 1 晶析槽，使對苯二甲酸在第 1 晶析槽中析出，並將含有生成之對苯二甲酸的漿體(晶析漿體)輸送至第 2 晶析槽以後的晶析槽者，其特徵為

一邊輸送晶析漿體一邊將洗淨溶劑連續地供給至接續前段晶析槽與次段晶析槽的移送配管，

同時為了供給洗淨溶劑而使用洗淨噴嘴，洗淨噴嘴之供給孔的供給線速度為 $15 \sim 200$ [m/秒]。

2. 如申請專利範圍第 1 項之多階段晶析方法，其中晶析槽中析出對苯二甲酸之方法為藉由溶劑之閃蒸而冷卻。
3. 如申請專利範圍第 1 項之多階段晶析方法，其中洗淨溶劑之組成係與晶析漿體之溶劑的組成相同。
4. 如申請專利範圍第 1 項之多階段晶析方法，其中洗淨溶劑之溫度為在前段晶析槽之溫度以下～次段晶析槽之溫度以上的範圍。
5. 如申請專利範圍第 1 項之多階段晶析方法，其中洗淨溶劑之供給流量為流經移送配管之晶析漿體流量的 $0.5 \sim 15$ 重量 %。
6. 如申請專利範圍第 1 項之多階段晶析方法，其中移送配管之每 $0.3 \sim 1.5$ m 長度有 1 個洗淨溶劑之供給位置。

- 7.如申請專利範圍第 1 項之多階段晶析方法，其係以相對於從移送配管之上流側往下流側輸送之晶析漿體的流動方向而言為 30～60 度之角度來進行洗淨溶劑之供給。
- 8.如申請專利範圍第 1 項之多階段晶析方法，其中移送配管的材質為鈦材。
- 9.如申請專利範圍第 1 項之多階段晶析方法，其中該多階段晶析方法為以 2～6 槽之晶析槽進行晶析者。