

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3831952号
(P3831952)

(45) 発行日 平成18年10月11日(2006.10.11)

(24) 登録日 平成18年7月28日(2006.7.28)

(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	Z
C O 7 C 51/265 (2006.01)	C O 7 C 51/265	
C O 7 B 61/00 (2006.01)	C O 7 C 63/26	N
B O 1 J 27/128 (2006.01)	C O 7 B 61/00	3 O O

請求項の数 1 (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-5087	(73) 特許権者 000005968 三菱化学株式会社 東京都港区芝五丁目33番8号
(22) 出願日 平成7年1月17日(1995.1.17)	(74) 代理人 100103997 弁理士 長谷川 暁司
(65) 公開番号 特開平8-193048	(72) 発明者 原 敏綱 愛媛県松山市大可賀三丁目580番地 三 菱化学株式会社松山事業所内
(43) 公開日 平成8年7月30日(1996.7.30)	(72) 発明者 笠井 義則 愛媛県松山市大可賀三丁目580番地 三 菱化学株式会社松山事業所内
審査請求日 平成13年2月8日(2001.2.8)	(72) 発明者 石丸 正春 愛媛県松山市大可賀三丁目580番地 三 菱化学株式会社松山事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 テレフタル酸の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

臭素および重金属からなる触媒が溶解している酢酸溶液が収容されている酸化反応帯域中にパラキシレン及び分子状酸素含有ガスを供給してパラキシレンから粗テレフタル酸を生成させる酸化工程、酸化工程で得られた粗テレフタル酸を水に溶解してテレフタル酸水溶液として白金族金属触媒と接触させる精製工程、精製工程を経たテレフタル酸水溶液から精製テレフタル酸結晶を生成させて母液から分離する晶析工程、及び晶析工程で得られた湿った精製テレフタル酸結晶を乾燥して製品とする乾燥工程よりなるテレフタル酸の製造方法において、酸化反応帯域に供給される分子状酸素含有ガスが、大部分を占める不活性ガスと小部分を占める酸素ガスとから成っており、且つこの帯域から排出された主として不活性ガスから成る廃ガスの一部を乾燥機に供給すること、及び精製テレフタル酸結晶の乾燥を100以上のテレフタル酸結晶と接触する部分の少くとも一部がニッケル基合金で製作された乾燥機を用いて行なうことを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明はテレフタル酸の製造方法に関するものであり、詳しくはテレフタル酸水溶液から析出させたテレフタル酸結晶を乾燥する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

テレフタル酸はポリエステル原料として工業的に大規模に製造されている。その製造法はいくつか知られているが、現在では臭素およびマンガン、コバルト等の重金属から成る触媒を溶解した酢酸溶液を収容した酸化反応帯域中に、パラキシレン及び分子状酸素含有ガスを連続的に供給し、パラキシレンを酸化してテレフタル酸とする方法が主流をなしている。この方法で得られるテレフタル酸は、精密に制御された条件下で改良された工程により製造されたものはそのまま各種の用途に供することができるが、通常は更に精製して各種の用途に供されている。精製法としては、テレフタル酸を高温、高圧下で水に溶解してテレフタル酸水溶液とし、これをパラジウム等の白金族金属触媒と接触させる方法が主として用いられている。この場合、分子状水素が共存すると精製が更に良好に進行する。従って代表的な精製法では、活性炭にパラジウムを担持させた触媒を充填した精製塔にテレフタル酸水溶液と水素ガスとを260～320の温度で流通させることにより、粗テレフタル酸の精製が行なわれる。精製塔から流出したテレフタル酸水溶液は、晶析装置、通常は順次降温する3～5個の晶析槽を直列に接続した連続多段晶析装置に供給され、テレフタル酸を晶析させてテレフタル酸の水スラリーとする。次いでこのスラリーから濾過、遠心分離等の分離手段により精製テレフタル酸結晶が回収され、乾燥装置で乾燥して製品のテレフタル酸とされる。

10

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

水スラリーから分離した湿った精製テレフタル酸結晶の乾燥には、処理量が大きく、且つ連続的に乾燥できる回転乾燥器が適している。特に好適なのは、水蒸気が流通する加熱管を備えた回転乾燥器である。テレフタル酸結晶は非腐蝕性であり、かつ付着している母液は水なので、乾燥器は安価な軟鋼又は万一の腐蝕をおもんばかってステンレススチールで製作される。

20

【0004】

しかし、一般に耐蝕性が高いとされているニッケル-クロム系のステンレススチールで製作しても、乾燥器に腐蝕が発生することが判明した。乾燥器に腐蝕が発生すると、腐蝕生成物(=錆)が製品のテレフタル酸中に混入して、このテレフタル酸から製造したポリエチレンテレフタレートをつ糸する際に糸切れを起す原因となる。従って乾燥器における腐蝕は極力避けなければならない。

【0005】

この乾燥器における腐蝕は、乾燥器のなかでもテレフタル酸結晶の乾燥が進行してテレフタル酸結晶が約100～140に達する部分、すなわち乾燥が完結する部分で多く発生する。また、乾燥器内を非爆発性雰囲気を保ち、かつ器内で発生した水蒸気をすみやかに器外に排出して乾燥を促進するために乾燥器には不活性ガスを導入するが、このガスとして酸化反応帯域から排出された主として窒素などの不活性ガスからなる廃ガスを用いると、腐蝕が更に促進される。

30

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは乾燥器における腐蝕の原因について検討した結果、これが触媒に由来する臭素に起因することを知得した。すなわち酸化工程で得られた粗テレフタル酸中には触媒に由来する臭素が微量含まれているので、精製工程に供給されるテレフタル酸水溶液には臭素が微量ではあるが溶解している。従って晶析工程で得られた精製テレフタル酸結晶に付着している水には臭素が含まれている。乾燥器中で精製テレフタル酸結晶の乾燥が進行すると、付着水中の臭素濃度が高くなり、テレフタル酸結晶と接触する部分の装置を腐蝕させるものと考えられる。また、酸化反応帯域から排出された廃ガス中には微量の臭化物が含まれているので、この廃ガスを乾燥器に供給すると臭化物が乾燥器の高温部で分解して臭素を生成し、これが腐蝕を更に助長するものと考えられる。

40

【0007】

本発明者らの検討によれば、このような乾燥器の腐蝕は、腐蝕が発生する部分をニッケル基合金で製作することにより回避できる。ニッケル基合金とは、ニッケルを45(重量)

50

%以上含有する合金であり、ハステロイ（登録商標）として知られているニッケル - モリブデン合金やニッケル - モリブデン - クロム合金、モネル鋼などのニッケル - 銅合金などがあげられる。これらのニッケル基合金は非常に高価なので、乾燥器のうち乾燥初期～中期のテレフタル酸結晶と接する低温部分は通常のスチールで製作し、乾燥が進行してテレフタル酸結晶が約100以上、特に110以上に達する高温部分をニッケル基合金で製作するのが有利である。

【0008】

本発明による精製テレフタル酸結晶の乾燥は、このような高温のテレフタル酸結晶と接触する部分をニッケル基合金で製作した乾燥器を用いる以外は常法に従って行なうことができる。例えば加熱管つき回転乾燥器を用いる場合には、乾燥器の入口端から湿った精製テレフタル酸結晶を連続的に供給し、加熱管に2～6 kg/cm² Gの水蒸気を供給して加熱しながら、滞留時間が10～60分間、テレフタル酸結晶の出口温度（最高温度）が約110～150となるように操作すればよい。

10

【0009】

【実施例】

以下に実施例及び比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0010】

比較例1

コバルト - マンガン - 臭素触媒を含む酢酸溶媒（触媒濃度は、原子としてコバルト約300 ppm、マンガン約200 ppm、臭素約1000 ppm）中でパラキシレンを空気で酸化して粗テレフタル酸を製造した。

20

この粗テレフタル酸を水と混合してテレフタル酸の約30重量%スラリーとし、これを約290に加熱してテレフタル酸水溶液としたのち、活性炭にパラジウムを担持した触媒を充填した精製塔に供給した。精製塔にはテレフタル酸1000 kg当り3 Nm³の水素ガスを同時に供給した。

【0011】

精製塔から流出したテレフタル酸水溶液は多段晶析装置で最終温度150まで順次降温させながら晶析を行ない、得られたテレフタル酸スラリーを150で固液分離した。

加熱管つきのSUS316製の回転乾燥器に、上記で得た湿ったテレフタル酸結晶を連続的に送入し、加熱管に約4 kg/cm² Gの水蒸気を供給しながら、平均滞留時間約30分間、出口温度（最高温度）約130の条件で乾燥を行なった。なお、回転乾燥器には、テレフタル酸1000 kg当り窒素ガスを約40 Nm³導入した。このようにして運転を継続したところ、約6ヶ月で乾燥器に腐蝕が発生した。

30

【0012】

実施例1

上記の比較例で用いた回転乾燥器のうち、テレフタル酸結晶の温度が約110に達する部分以降にハステロイ（登録商標）Cで厚さ2 mmのライニングを施した。この乾燥機を用いた以外は比較例1と全く同様にして乾燥を行なったところ、1ヶ年経過しても目視による腐蝕発生は認められなかった。

40

【0013】

【発明の効果】

本発明によれば乾燥が進行して高温のテレフタル酸結晶と接触する部分をニッケル基合金で製作した乾燥器を用いてテレフタル酸結晶の乾燥を行なうことにより、乾燥器の腐蝕を回避し、腐蝕生成物の混入によるテレフタル酸の品質低下を防止することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 J 27/128 X

(72)発明者 福田 信夫
愛媛県松山市大可賀三丁目580番地 三菱化学株式会社松山事業所内

審査官 穴吹 智子

(56)参考文献 国際公開第93/023359(WO,A1)
特開昭53-071026(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C07C 51/265

C07C 63/26

C07C 51/42