

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4837232号
(P4837232)

(45) 発行日 平成23年12月14日 (2011.12.14)

(24) 登録日 平成23年10月7日 (2011.10.7)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 51/43 (2006.01)

C O 7 C 51/43

C O 7 C 63/26 (2006.01)

C O 7 C 63/26 J

B O 1 D 9/02 (2006.01)

B O 1 D 9/02 6 O 1 J

B O 1 D 9/02 6 O 2 B

B O 1 D 9/02 6 O 3 B

請求項の数 7 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-532320 (P2002-532320)
 (86) (22) 出願日 平成13年9月21日 (2001.9.21)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2001/008237
 (87) 国際公開番号 W02002/028499
 (87) 国際公開日 平成14年4月11日 (2002.4.11)
 審査請求日 平成20年7月22日 (2008.7.22)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-301776 (P2000-301776)
 (32) 優先日 平成12年10月2日 (2000.10.2)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(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
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (72) 発明者 大越 二三夫
 岡山県倉敷市水島海岸通り3丁目10番地
 三菱瓦斯化学
 株式会社 水島工場内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 晶析方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

テレフタル酸の溶液またはテレフタル酸の一部が析出したスラリー溶液を晶析槽に送り、晶析槽においてテレフタル酸を析出させ、結晶と溶媒を含むスラリーを生成させて排出する方法において、晶析槽から抜き出したスラリーを液体サイクロンの接線方向入口へ導入し、下降旋回流として液体サイクロンの下部出口から流出するスラリーを晶析槽に戻し、液体サイクロンの上部出口から溢流するスラリーを排出することを特徴とするテレフタル酸の晶析方法。

【請求項 2】

晶析槽においてテレフタル酸を析出させる方法が溶媒のフラッシュ蒸発による冷却である請求項 1 に記載のテレフタル酸の晶析方法。

【請求項 3】

液体サイクロンの上部出口から溢流したスラリーを分離手段へ送って、結晶と母液を分離する請求項 1 又は 2 に記載のテレフタル酸の晶析方法。

【請求項 4】

液体サイクロンの上部出口から溢流するスラリー中の結晶濃度が 5 % 以下である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のテレフタル酸の晶析方法。

【請求項 5】

テレフタル酸の溶液またはテレフタル酸の一部が析出したスラリー溶液が、p-キシレンを含水酢酸溶媒中、コバルト、マンガンおよび臭素触媒の存在下、空気を用いて反応温

10

20

度170～220℃で液相酸化して酸化反応生成物を得て、該酸化反応生成物を冷却して析出した結晶を乾燥することによって得たテレフタル酸を熱水に溶解して、水素の存在下、白金、パラジウム、ロジウムまたはルテニウム触媒と接触させ水素化処理を行なったものである請求項1～4のいずれかに記載のテレフタル酸の晶析方法。

【請求項6】

水素化処理後に、120～220℃に冷却してテレフタル酸を一番結晶として晶出分離し、得られた一番母液を晶析槽に送り、該晶析槽で母液を更に冷却して二番結晶を含むテレフタル酸のスラリー溶液を得る請求項5に記載のテレフタル酸の晶析方法。

【請求項7】

二番結晶を含むテレフタル酸のスラリー溶液が、上部から原スラリーを、下部から水を供給して、溶媒を水溶媒に置き換える母液置換塔から取り出されたものである請求項6に記載のテレフタル酸の晶析方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はテレフタル酸のスラリー溶液を晶析槽に送り、晶析槽でテレフタル酸を析出させて結晶と溶媒（母液）を含むスラリーを排出する晶析方法に関し、高純度テレフタル酸の結晶分離等に用いられるものである。

【0002】

【従来の技術】

高純度テレフタル酸は、p-キシレンを液相酸化して得られた粗テレフタル酸を熱水に溶解して水素の存在下、第V I I I族貴金属触媒と接触させ水素化処理することにより製造され、商業的規模の装置で長年の生産実績を有している。

【0003】

この方法において、水素化処理した反応液を冷却し、テレフタル酸結晶を析出させたスラリーは通常120℃から220℃の温度で一番結晶と一番母液に分離される。一番母液中には粗テレフタル酸中の主要不純物4-カルボキシベンズアルデヒド（4CBA）の水素化生成物であるp-トルイル酸と分離温度の溶解度に対応するテレフタル酸およびその他の不純物等が溶解している。また少量のテレフタル酸結晶が存在していることもある。

【0004】

一番母液をそのまま廃棄することは排水処理の負荷が大きくなる。その上、p-トルイル酸はテレフタル酸の前駆物質であるので、これらp-トルイル酸とテレフタル酸は二番結晶として回収し再利用するのが合理的である。二番結晶を回収して液相酸化工程へ戻す方法は特公昭56-35174号および特開平10-195016号等に述べられている。

また、特開平8-231465号にはテレフタル酸の結晶を分離する際に高圧遠心分離法にかわる方法として母液置換法を用いることが記載されている。

【0005】

二番結晶を回収する方法として、前述の特公昭56-35174号には「二番結晶の結晶化温度を130～100℃とする」ことが記載されており、また特開平10-195016号には「最終的には40℃以下に冷却する」ことが記載されている。

しかし、本発明者等の長年の経験によれば、二番結晶を回収する場合のように晶析槽で結晶濃度が比較的低いスラリーを生成させる際には、晶析槽の内壁や内部構造物に結晶が付着堆積し易い。また、晶析槽での結晶濃度が低いと、晶析した結晶粒径が比較的小さくなるために、下流での安定した分離操作が困難となることが多い。

【0006】

すなわち、本発明者等は、前述の高純度テレフタル酸製造装置において、約145℃の温度で分離した一番母液を晶析槽に導入して溶媒（水）のフラッシュ蒸発で100℃に冷却し、生成したスラリーを二番結晶分離手段に送ったところ、晶析槽の内壁や内部構造物に結晶が付着堆積した。また分離手段として選んだ加圧濾過法ではフィルターが目詰まり

10

20

30

40

50

が激しくて短期間でフィルターの洗浄を必要とした。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、以上の如きテレフタル酸のスラリー溶液を晶析槽に送り、晶析槽においてテレフタル酸を析出させ、結晶と溶媒を含むスラリーを生成させて排出する方法において、該晶析槽の運転及び結晶の分離手段の運転を長期間安定してできる方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は上記課題を有する高純度テレフタル酸製造装置における二番結晶の回収方法について鋭意検討した結果、晶析槽と分離手段の間に液体サイクロンを設置すれば晶析槽中の結晶粒径が大きくなり、また液体サイクロンの通常の流れ、すなわち下降旋回流を下流の分離手段へ排出する通常の流れを逆転させて、下降旋回流を晶析槽へ戻し上部からの溢流を排出することにより、晶析槽での結晶の付着堆積は完璧に防止され、結晶を分離する際のフィルターの目詰まりも無くなることを見出し、本発明に到達した。

【0009】

即ち本発明は、以下のテレフタル酸の晶析方法を提供するものである。

1. テレフタル酸の溶液またはテレフタル酸の一部が析出したスラリー溶液を晶析槽に送り、晶析槽においてテレフタル酸を析出させ、結晶と溶媒を含むスラリーを生成させて排出する方法において、晶析槽から抜き出したスラリーを液体サイクロンの接線方向入口へ導入し、下降旋回流として液体サイクロンの下部出口から流出するスラリーを晶析槽に戻し、液体サイクロンの上部出口から溢流するスラリーを排出することを特徴とするテレフタル酸の晶析方法。

2. 晶析槽においてテレフタル酸を析出させる方法が溶媒のフラッシュ蒸発による冷却である上記1のテレフタル酸の晶析方法。

3. 液体サイクロンの上部出口から溢流したスラリーを分離手段へ送って、結晶と母液を分離する上記1又は2のテレフタル酸の晶析方法。

4. 液体サイクロンの上部出口から溢流するスラリー中の結晶濃度が5%以下である上記1～3のいずれかのテレフタル酸の晶析方法。

5. テレフタル酸の溶液またはテレフタル酸の一部が析出したスラリー溶液が、p-キシレンを含水酢酸溶媒中、コバルト、マンガンおよび臭素触媒の存在下、空気を用いて反応温度170～220℃で液相酸化して酸化反応生成物を得て、該酸化反応生成物を冷却して析出した結晶を乾燥することによって得たテレフタル酸を熱水に溶解して、水素の存在下、白金、パラジウム、ロジウムまたはルテニウム触媒と接触させ水素化処理を行なったものである上記1～4のいずれかのテレフタル酸の晶析方法。

6. 水素化処理後に、120～220℃に冷却してテレフタル酸を一番結晶として晶出分離し、得られた一番母液を晶析槽に送り、該晶析槽で母液を更に冷却して二番結晶を含むテレフタル酸のスラリー溶液を得る上記5のテレフタル酸の晶析方法。

7. 二番結晶を含むテレフタル酸のスラリー溶液が、上部から原スラリーを、下部から水を供給して、溶媒を水溶媒に置き換える母液置換塔から取り出されたものである上記6のテレフタル酸の晶析方法。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、p-キシレンを原料として高純度テレフタル酸を製造する場合について本発明の実施形態を説明する。

p-キシレンの液相酸化反応は、重金属と臭素触媒の存在下、含水酢酸溶媒中で行なわれる。重金属は通常コバルト及びマンガンが用いられるが、クロムや鉄等その他の成分を加えることがある。酸化剤は空気が一般的であるが、空気に酸素ガスを混じた酸素富化空気、逆に窒素等を混じて酸素濃度を下げた空気も用いられる。反応温度は170℃から220℃である。酸化反応は2段以上の多段で行なってもよい。酸化反応生成物は、要すれ

10

20

30

40

50

ば1段以上の直列に連結された結晶槽を経て冷却し、析出したテレフタル酸結晶を分離し、ドライヤーで乾燥して粗テレフタル酸とする。粗テレフタル酸は精製系へ送り高純度テレフタル酸とする。

【0011】

精製系では粗テレフタル酸を熱水に溶解し、20～35%の水溶液として水素化処理塔へ送る。

水素化処理塔には第V I I I族貴金属触媒が充填されており、水素の供給によって粗テレフタル酸中の不純物を水素化する。

第V I I I族貴金属触媒としては白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム等が使用されるが、特にパラジウムを活性炭に担持した触媒が有効である。これら金属を2種以上混合した触媒でもよい。活性炭には椰子殻炭が有効である。

10

【0012】

水素の供給量は概ね、粗テレフタル酸中の主要な不純物である4 C B Aをp-トルイル酸へ還元するに要する量の2倍程度が適量であるが、その他の還元されうる不純物量も考慮して適宜調節する必要がある。水素化反応温度は250℃から330℃の範囲であるが、特に270℃から300℃が適当である。水素化反応時間は2分から20分の範囲が適当である。

【0013】

水素化処理塔を出た反応生成物は、要すれば触媒の微細破片等の流出を阻止する目的で設置されたフィルターを経て結晶槽へ送る。

20

結晶槽は1ないし2段以上直列に連結されており、各段では溶媒である水のフラッシュ蒸発によって順次冷却し、溶解していたテレフタル酸が結晶として析出しスラリーとなる。

スラリー温度を120℃から220℃、好ましくは130℃から200℃まで冷却した時点で分離手段へ送って一番結晶と一番母液に分離する。

【0014】

分離手段としては色々な方法が考えられるが、商業的な規模で長年にわたって実績があるのは遠心分離法である。しかしながら常圧における水の沸点をはるかに越える温度での分離であるので高圧下での運転とならざるをえない。高圧遠心分離器の投資とメンテナンスにかかる費用は大きい。

30

【0015】

特開平8-231465号には、高圧遠心分離法にかわる方法として母液置換法が提唱されているが、この場合には母液置換塔の上部から原スラリーを供給して下部から新鮮な水を供給する。結晶は塔内を自由沈降し原スラリーの溶媒（一番母液）が塔頂部から排出され、新鮮な水溶媒に置き替わったスラリーを塔底部から取り出す。

母液置換法は高圧遠心分離法と比較して、投資額が格段に小さく、稼働部がほとんど無いのでメンテナンスが不要、母液と新鮮な水との置換割合を簡単に制御できる、どんな高温でも運転できるなどの利点がある。

【0016】

分離手段によって得たテレフタル酸の一番結晶は、遠心分離法では必要に応じて新鮮な水の中に再度分散し、再度の分離手段を経て含水結晶を得る。含水結晶はドライヤーで乾燥して高純度テレフタル酸製品とする。母液置換法では一番母液が新鮮な水で置き替わったスラリーから再度の分離手段を経て含水結晶が得られ、ドライヤーで乾燥して製品の高純度テレフタル酸とする。

40

【0017】

高温での分離手段で得られた一番母液は晶析槽へ送られて、フラッシュ蒸発あるいは他の手段で冷却されて、溶解していたテレフタル酸を晶析させて二番結晶を含んだ二番スラリーを得る。このスラリーを必要であれば更に冷却して、最終的には分離手段を経て二番結晶を回収する。

【0018】

50

本発明の眼目は、晶析槽から排出した二番スラリーを液体サイクロンの接線方向に導入し、下降旋回流として下部出口から流出するスラリーを晶析槽に戻し、上部出口から溢流するスラリーを二番結晶の分離手段に送ることにある。

液体サイクロンを経ないで直接分離手段へスラリーを送る方法では晶析槽内壁や内部構造物にテレフタル酸結晶が付着堆積して長期間の安定運転が難しい（比較例 1 参照）。また、液体サイクロンを経た場合でも、下降旋回流を分離手段へ送り、溢流を晶析槽へ戻す液体サイクロン本来のフローでは晶析槽内への結晶付着堆積防止には効果がない（比較例 2 参照）。

【0019】

これに対して本発明の方法により、晶析槽から抜き出したスラリーを液体サイクロンの接線方向入口へ導入し、下降旋回流として液体サイクロンの下部出口から流出するスラリーを晶析槽に戻し、上部出口から溢流するスラリーを排出することにより、テレフタル酸結晶の付着堆積が全く無くなり、長期間の安定運転を達成することができる。この効果がどういう理由で生ずるかは明確でないが、おおよそ次のように推定される。

【0020】

本発明により液体サイクロンを設置することによって晶析槽内のスラリー濃度が格段に大きくなる。例えば液体サイクロンを設置しなかった比較例 1 あるいは液体サイクロンを本来のフローで使用した比較例 2 でのスラリー濃度が 0.3% 以下であるのに対して、実施例 1 では晶析槽内のスラリー濃度が約 10% と高くなった。また結晶の平均粒径も 120 μm となり、これも格段に大きくなった。

【0021】

本発明の方法により下降旋回流として液体サイクロンの下部出口から流出するスラリーを晶析槽に戻すようにすることにより、晶析槽内のスラリー濃度が上がり、結晶粒径が大きくなることで、槽の内壁や構造物にいったん付着した結晶が削ぎ落とされるものとみられる。

【0022】

本発明の方法により、液体サイクロンの上部出口から溢流するスラリー中の結晶粒径が格段に大きくなるので、後段の二番結晶の分離が容易になる。

本発明において液体サイクロンの大きさや運転条件、例えばスラリー噴入角度や速度、内部の流速分布などにはほとんど制約はない。液体サイクロン本来の機能がある程度達成されていれば晶析槽での結晶付着堆積防止等に効果がある。

また液体サイクロンの種類も特に限定されず、汎用的なジェット噴入型やドリーセン型の液体サイクロンが好適に用いられる。また、液体サイクロンを直列多段に設置することもできる。

【0023】

液体サイクロンの上部出口から溢流したスラリーは、必要に応じて追加の冷却工程を経て溶解している成分を更に析出させた後、分離手段へ送られる。

分離手段では汎用の分離手段、例えば加圧濾過、遠心分離などの方法で二番結晶と二番母液に分離する。二番結晶は再利用の工程へ廻され、二番母液は通常、排水処理工程を経て装置外へ排出される。

【0024】

本発明においてテレフタル酸を析出させる方法は溶媒のフラッシュ蒸発による冷却であることが望ましい。

液体サイクロンの上部出口から溢流するスラリー中の結晶濃度は、好ましくは 5% 以下、更に好ましくは 1% 以下である。

【0025】

次に図面を用いて本発明を説明する。図 1 は本発明の方法による晶析方法の系統図の一例であり、高純度テレフタル酸製造法の二番結晶分離に適用した場合における一番母液の処理工程を示す。

図 1 において、高温での分離手段からの一番母液（＝溶液または溶質の一部が析出した

10

20

30

40

50

スラリー溶液)は、一番母液供給管4から晶析槽1に供給される。

【0026】

晶析槽1ではフラッシュ蒸発によって母液が冷却され、テレフタル酸結晶が晶析しスラリーとなる。発生した蒸気はフラッシュ蒸気抜き出し管10から外部へ排出される。

晶析槽1で生成したスラリーは流路6から抜き出されて、スラリー循環ポンプ5によって液体サイクロン2の接線方向導入口7へ導入される。

液体サイクロン2で生じた下降旋回流は流路8から晶析槽1へ戻される。液体サイクロンの上昇溢流は流路9から結晶分離手段3に送られる。

【0027】

結晶分離手段3には加圧濾過法や遠心分離法など汎用的分離手段が用いられ、二番結晶と二番母液に分離される。

二番結晶は流路11から抜き出されて再利用工程へ送られる。二番母液は流路12から抜き出して排水処理工程へ送られる。

【0028】

なお、本発明の方法は、晶析と分離を伴うプロセスに広く適応することができ、大きな粒径の結晶が得られるために、次の工程の結晶分離操作が容易となる。

以下の実施例に示すように、本発明の方法により、晶析槽から抜き出したスラリーを液体サイクロンの接線方向へ導入し、下降旋回流として下部出口から流出するスラリーを晶析槽に戻し、溢流上昇流を排出することにより、大きな粒径の結晶が得られるようになり、晶析槽内での結晶付着や堆積がなく、晶析操作を長期間安定的して実施できる。

【0029】

【実施例】

次に実施例により本発明を更に具体的に説明する。但し、本発明は以下の実施例により制限されるものではない。

【0030】

実施例1

p-キシレンを液相酸化して得られた粗テレフタル酸を水に溶解し接触水素化処理を行なう高純度テレフタル酸製造装置において、母液置換法で得た一番母液を図1の系統図に示される装置を用いて晶析操作を行なった。

母液置換法で得た145℃の一番母液を一番母液供給管4を経て晶析槽1へ供給し、系統図に従って運転した。晶析槽1への一番母液供給量は水100部、テレフタル酸0.3部(一部は結晶となって存在する)であった。その他の不純物は概ね水に溶解していた。晶析槽1では水のフラッシュ蒸発によって一番母液を100℃まで冷却し、溶解していたテレフタル酸を晶析させスラリーとした。

スラリー循環ポンプ5によりスラリーを抜き出し、ジェット噴入型液体サイクロン2の接線方向導入口7へ導入した。下降旋回流出口8から約33部の水と付随する結晶を抜き出して晶析槽1へ戻した。上部溢流出口9からは100℃のスラリーを抜き出した。このとき、流路6中の結晶濃度は10%強であった。結晶の平均粒径は約120μmであった。

上部溢流口9から溢流した100℃のスラリーは結晶分離手段として用いた加圧濾過器2基の交互運転で、流路11から二番結晶を回収して酸化反応工程へ送った。また、分離した二番母液は流路12から抜き出して、排水処理工程へ送った。

以上の運転を連続して約半年間継続したが、なんら問題は発生しなかった。

【0031】

比較例1

液体サイクロン2を設置せずに実施例1と同様の運転を行なった。すなわち、晶析槽1から100℃のスラリーをポンプ5で抜き出し、結晶分離手段として用いた加圧濾過器2基の交互運転で、流路11から二番結晶を回収して酸化反応工程へ送った。また、分離した二番母液は流路12から抜き出して、排水処理工程へ送った。

この際、流路6中の結晶平均粒径は約20μmであった。この方法では13日間の連続

10

20

30

40

50

運転で、晶析槽 1 からのスラリー抜き出しができなくなった。晶析槽 1 を開放点検したところ、内壁および内部構造物に結晶が付着していた。槽底には結晶が堆積していた。また、加圧濾過器の運転も約 2 日の間隔でフィルターの洗浄を要した。

【0032】

比較例 2

実施例 1 において、ジェット噴入型液体サイクロン 2 の上部溢流出口 9 から溢流した水 33 部と付随する結晶を晶析槽 1 へ戻し、下降旋回流出口 8 から抜きだしたスラリーを下流の分離手段 3 へ送った。このとき、スラリー抜きだし管 6 中の結晶濃度は 0.2% 強であり、結晶の平均粒径は約 70 μm であった。

下降旋回流出口 8 から抜き出した 100℃ のスラリーは二番結晶分離手段として用いた加圧濾過器 2 基の交互運転で、流路 11 から二番結晶を回収して酸化反応工程へ送った。分離した二番母液は流路 12 から抜き出して、排水処理工程へ送った。

この方法では 11 日間の連続運転で、晶析槽 1 からのスラリー抜き出しができなくなった。晶析槽 1 を開放点検したところ、内壁および内部構造物に結晶が付着していた。槽底には結晶が堆積していた。また、加圧濾過器の運転は約 2 日の間隔でフィルターの洗浄を要した。

【0033】

【図面の簡単な説明】

図 1 は、本発明の方法による晶析方法の系統図の一例であり、高純度テレフタル酸製造法の二番結晶分離に適用した場合における一番母液の処理工程を示す。

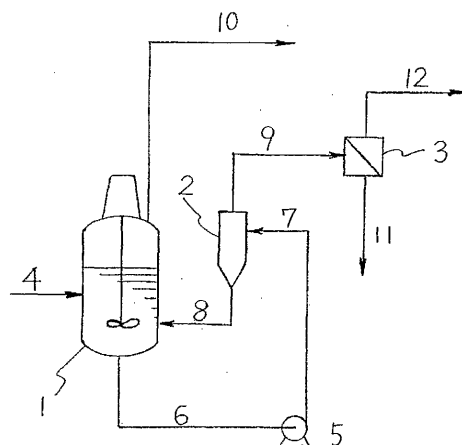
【0034】

【符号の説明】

図 1 において、1 は晶析槽、2 は液体サイクロン、3 は結晶分離手段、5 はスラリー循環ポンプを示す。

【図 1】

図 1



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

B 0 1 D	9/02	6 0 4
B 0 1 D	9/02	6 0 8 A
B 0 1 D	9/02	6 0 9 Z
B 0 1 D	9/02	6 1 4
B 0 1 D	9/02	6 1 5 A
B 0 1 D	9/02	6 1 9 A
B 0 1 D	9/02	6 2 2

(72)発明者 古屋 貴久

岡山県倉敷市水島海岸通り3丁目10番地
島工場内

三菱瓦斯化学株式会社 水

審査官 野口 勝彦

(56)参考文献 特開平08-208561 (JP, A)
特開平09-087230 (JP, A)
特開平10-287614 (JP, A)
特開平11-335321 (JP, A)
国際公開第98/038150 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 51/43

C07C 63/26