

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 泰 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-509045  
(P2006-509045A)

(43) 公表日 平成18年3月16日(2006.3.16)

(51) Int.Cl.

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

F |

CO 7 C 51/487

### テーマコード（参考）

4H006

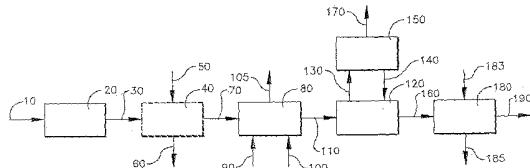
審查請求 未請求 予備審查請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2005-508452 (P2005-508452)	(71) 出願人	594055158 イーストマン ケミカル カンパニー アメリカ合衆国, テネシー 37660, キングスポート, ノース イーストマン ロード 100
(86) (22) 出願日	平成15年12月3日 (2003.12.3)		
(85) 翻訳文提出日	平成17年6月8日 (2005.6.8)		
(86) 國際出願番号	PCT/US2003/038306		
(87) 國際公開番号	W02004/052821		
(87) 國際公開日	平成16年6月24日 (2004.6.24)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	10/315, 295	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(32) 優先日	平成14年12月9日 (2002.12.9)	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100082898 弁理士 西山 雅也
(31) 優先権主張番号	10/645, 737		
(32) 優先日	平成15年8月21日 (2003.8.21)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 テレフタル酸の酸化精製方法

(57) 【要約】

精製カルボン酸スラリーの製造方法を開示する。この方法は、固液置換ゾーンで結晶化生成物から不純物を除去して精製カルボン酸スラリーを生成させることを含む。この方法は、水素化又は不純物除去プロセスなどの精製工程を使用することなく、良好な色調及び低い不純物レベルを有する精製カルボン酸スラリーを製造する。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

固液置換ゾーンで結晶化生成物から不純物を除去して、前記精製カルボン酸スラリーを生成させることを含んでなり、前記精製カルボン酸スラリーが3.5より小さい $b^*$ 値を有し、かつ前記精製カルボン酸スラリーが水素添加工程なしで生成される精製カルボン酸スラリーを製造する方法。

## 【請求項 2】

固液置換ゾーンで段階的酸化生成物から不純物を除去して、精製された段階的酸化生成物を生成させることを含んでなり、前記精製された段階的酸化生成物が3.5より小さい $b^*$ 値を有し、かつ前記精製された段階的酸化生成物が水素添加工程なしで生成される段階的酸化生成物を精製する方法。 10

## 【請求項 3】

前記固液置換ゾーンが約110～約200の温度で運転される固液分離器を含む請求項1又は2に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記固液置換ゾーンが約120～約180の温度で運転される固液分離器を含む請求項1又は2に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記固液置換ゾーンが約140～約160の間の温度で運転される固液分離器を含む請求項1又は2に記載の方法。 20

## 【請求項 6】

前記固液置換ゾーンがデカンター型遠心分離器を含む請求項1又は2に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記固液置換ゾーンがベルトフィルター、ロータリー真空フィルター及びロータリーディスクパック遠心分離器よりなる群から選ばれる固液分離器を含む請求項1又は2に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記固液置換ゾーンが約70psiより低い圧力で運転される請求項1又は2に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記固液置換ゾーンが連続方式で運転される請求項1又は2に記載の方法。 30

## 【請求項 10】

フラッシュ冷却ゾーンで、前記精製カルボン酸スラリーをフラッシュ冷却して冷却精製スラリーを生成させる工程を更に含む請求項1又は2に記載の方法。

## 【請求項 11】

前記精製カルボン酸スラリーが酸化溶媒から不純物を分離するプロセスなしで、又は水素添加工程なしで、生成される請求項1又は2に記載の方法。

## 【請求項 12】

前記精製カルボン酸スラリーが3より小さい $b^*$ 値を有する請求項1に記載の方法。

## 【請求項 13】

固液置換ゾーンで結晶化生成物から不純物を除去して、前記精製カルボン酸スラリーを生成させることを含んでなり；前記固液置換ゾーンが約140～約160の温度で運転される固液分離器を含み；前記固液置換ゾーンが連続方式で運転され；前記固液置換ゾーンが約70psiより低い圧力で運転され；前記精製カルボン酸スラリーが3.5より小さい $b^*$ 値を有する精製カルボン酸スラリーを製造する方法。 40

## 【請求項 14】

前記固液分離器がロータリーディスクパック遠心分離器、ベルトフィルター、ロータリーボンベーク、ロータリーディスクパック遠心分離器及びデカンター型遠心分離器よりなる群から選ばれる請求項13に記載の方法。

## 【請求項 15】

10

20

30

40

50

更にフラッシュ冷却ゾーンで、前記精製カルボン酸スラリーをフラッシュ冷却して冷却精製スラリーを生成させる工程を更に含む請求項13に記載の方法。

【請求項16】

前記精製カルボン酸スラリーが不純物分離プロセスなしで、又は水素添加工程なしで、生成される請求項13に記載の方法。

【請求項17】

前記精製カルボン酸スラリーが3より小さい $b^*$ 値を有する請求項13に記載の方法。

【請求項18】

(a) 必要に応じて用いられる固液置換ゾーンで、必要に応じて、粗カルボン酸スラリーから不純物を除去してスラリー生成物を生成させ；

(b) 段階的酸化ゾーンで、前記スラリー生成物又は前記粗カルボン酸スラリーを酸化して段階的酸化生成物を生成させ；

(c) 結晶化ゾーンで、前記段階的酸化生成物を結晶化させて結晶化生成物を生成させ；そして

(d) 固液置換ゾーンで、前記結晶化生成物から不純物を除去して前記精製カルボン酸スラリーを生成させること、

を含んでなる精製カルボン酸スラリーを製造する方法。

【請求項19】

(a) 必要に応じて用いられる固液置換ゾーンで、必要に応じて、粗カルボン酸スラリーから不純物を除去してスラリー生成物を生成させ；

(b) 段階的酸化ゾーンで、前記スラリー生成物又は粗カルボン酸スラリーを酸化して段階的酸化生成物を生成させ；

(c) 固液置換ゾーンで、前記段階的酸化生成物から不純物を除去して前記精製された段階的酸化生成物を生成させ；そして

(d) 結晶化ゾーンで、前記精製された段階的酸化生成物を結晶化させて前記精製カルボン酸スラリーを生成させること、

を含んでなる精製カルボン酸スラリーを製造する方法。

【請求項20】

前記固液置換ゾーンが約110～約200の温度で運転される固液分離器を含む請求項18又は19に記載の方法。

【請求項21】

テレフタル酸、触媒、酢酸及び不純物を含む前記粗カルボン酸スラリーを、第一の酸化ゾーンから約110～約200の温度で抜き出す請求項18又は19に記載の方法。

【請求項22】

前記固液置換ゾーンがベルトフィルター、ロータリー真空フィルター及びロータリーディスクパック遠心分離器よりなる群から選ばれる固液分離器を含む請求項18又は19に記載の方法。

【請求項23】

前記精製スラリーが酸化溶媒からの不純物を分離するプロセスなしで、又は水素添加工程なしで、生成される請求項18又は19に記載の方法。

【請求項24】

前記精製スラリーが約3.5より小さい $b^*$ 値を有する請求項18又は19に記載の方法。

【請求項25】

前記精製テレフタル酸スラリーをフラッシュ冷却して、冷却精製スラリーを生成させる工程を更に含む請求項18又は19に記載の方法。

【請求項26】

請求項18又は19の方法により製造された精製カルボン酸スラリー。

【請求項27】

(a) 必要に応じて用いられる固液置換ゾーンで、第一の酸化ゾーンにおけるp-キシ

10

20

30

40

50

レンの酸化から約140～約170の温度で抜き出され、かつテレフタル酸、触媒、酢酸及び不純物を含む、粗カルボン酸スラリーから不純物を除去してスラリー生成物を生成させ；

(b) 段階的酸化ゾーンで、前記スラリー生成物を、約190～約280の温度で、且つ前記第一の酸化ゾーンにおけるよりも高い温度で酸化して、段階的酸化生成物を生成させ；

(c) 結晶化ゾーンで、前記段階的酸化生成物を結晶化して結晶化生成物を生成させ；

(d) 約110～約200の温度で運転される固液分離器を含む、固液置換ゾーンで、前記結晶化生成物から不純物を除去して前記精製カルボン酸スラリーを生成させ；ることを含んでなる精製カルボン酸スラリーを製造する方法。

10

#### 【請求項28】

前記精製カルボン酸スラリーをフラッシュ冷却して、冷却精製スラリーを生成させる工程を更に含む請求項27に記載の方法。

#### 【請求項29】

更に反応器ゾーンで、前記精製カルボン酸スラリー又はエステル化されたカルボン酸を脱色することを更に含む請求項13、18、19又は27に記載の方法。

#### 【請求項30】

前記脱色が、反応器ゾーンで前記粗カルボン酸溶液を、触媒の存在下に水素と反応させて、脱色カルボン酸溶液を製造することにより達成される請求項29に記載の方法。

20

#### 【請求項31】

前記固液置換ゾーンが約50～約200の温度で運転される固液分離器を含む請求項18、19又は27に記載の方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

本発明は粗カルボン酸スラリーの精製方法に関する。更に詳しくは、本発明は、高い温度で結晶化生成物から母液を排除し、そして分離する結晶化生成物を固液置換ゾーン(solid liquid displacement zone)で再スラリー化して、精製カルボン酸スラリーを生成させる諸工程を含む方法に関する。

#### 【背景技術】

#### 【0002】

テレフタル酸は、商業的には、触媒、例えばCo、Mn、Br及び溶媒などの存在下に、p-キシレンを酸化することにより製造されている。ポリエステルの纖維、フィルム及び樹脂の製造に用いられるテレフタル酸は、存在するp-キシレンの酸化に起因する不純物を取り除くため、更に処理しなければならない。典型的な商業的方法では、特許文献1(引用により本明細書に組み入れるものとする)で論じられているように、粗テレフタル酸を製造し、次いでその固体の粗テレフタル酸を、高温高圧で水に溶解して、得られた溶液を水素化し、冷却して、溶液からテレフタル酸生成物を結晶化し、そしてその液体から固体のテレフタル酸生成物を分離している。

#### 【0003】

#### 【特許文献1】米国特許第3,584,039号明細書

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0004】

多くの方法において、ベンジル及びフルオレノン族からの着色不純物は無着色の生成物に水素化して、テレフタル酸固体生成物と廃水流と共にプロセス残留する。しかしながら、本発明は、粗カルボン酸スラリー生成物の酸化の後で、且つ最終の濾過及び乾燥の前に、固液分離器により構成される固液置換ゾーンを高温で利用することにより、精製カルボン酸スラリーを製造する魅力的な方法を提供する。

#### 【課題を解決するための手段】

40

50

## 【0005】

本発明の1つの態様において、精製カルボン酸スラリーを製造する方法は、特許文献1に開示されているような、テレフタル酸の水素化や酸化溶媒から不純物を分離するプロセスを利用することなく、提供される。酸化溶媒から不純物を分離する方法の別の例は米国特許第4,356,319号明細書である。

## 【0006】

本発明の別の態様においては、精製カルボン酸スラリーを製造する方法であって、この方法は、固液置換ゾーンで結晶化生成物から不純物を除去して精製カルボン酸スラリーを生成させることを含んでなり；その精製カルボン酸スラリーは3.5より小さいb\*値を有し；精製カルボン酸スラリーは水素添加工程なしで生成する。

10

## 【0007】

本発明の別の態様では、段階的酸化生成物(staged oxidation product)を精製する方法であって、この方法は、固液置換ゾーンで前記段階的酸化生成物から不純物を除去して、精製された段階的酸化生成物を生成させることを含み；その精製された段階的酸化生成物は3.5より小さいb\*値を有し；その精製された段階的酸化生成物は水素添加工程なしで生成する。

## 【0008】

本発明の別の態様においては、精製カルボン酸スラリーを製造する方法が提供される。この方法では、固液置換ゾーンで結晶化生成物から不純物を除去して、その精製カルボン酸スラリーを生成させることを含み；その固液置換ゾーンは約140～約160の温度で運転される固液分離器を含み；その固液置換ゾーンは連続方式で運転し；その固液置換ゾーンは約70psiより低い圧力で運転する。

20

## 【0009】

本発明の別の態様においては、精製カルボン酸スラリーを製造する方法が提供される。この方法は：

(a) 必要に応じて用いられる固液置換ゾーンで、必要に応じて、粗カルボン酸スラリーから不純物を除去してスラリー生成物を生成させ；

(b) 段階的酸化ゾーンで、そのスラリー生成物又はその粗カルボン酸スラリーを酸化して段階的酸化生成物を生成させ；

(c) 結晶化ゾーンで、その段階的酸化生成物を結晶化させて結晶化生成物を生成させ；そして、

(d) 第二の固液置換ゾーンで、その結晶化生成物から不純物を除去して精製カルボン酸スラリーを生成させる、  
ことを含む。

30

## 【0010】

本発明の更に別の態様においては、精製カルボン酸スラリーを製造する方法が提供される。この方法は：

(a) 必要に応じて用いられる固液置換ゾーンで、必要に応じて、粗カルボン酸スラリーから不純物を除去してスラリー生成物を生成させ；

(b) 段階的酸化ゾーンで、そのスラリー生成物又はその粗カルボン酸スラリーを酸化して段階的酸化生成物を生成させ；

(c) 固液置換ゾーンで、その段階的酸化生成物から不純物を除去して精製された段階的酸化生成物を生成させ；

(d) 結晶化ゾーンで、その精製された段階的酸化生成物を結晶化させて精製カルボン酸生成物を生成させる、  
ことを含む。

40

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0011】

これらの目的及びその他の目的は本明細書の開示に接した後に当業者に更に明らかになるであろう。

50

## 【0012】

本発明は粗カルボン酸スラリーの精製方法を提供する。この方法は、高温で結晶化生成物から母液を追い出し、そして固液置換ゾーンで結晶化生成物を再スラリー化して精製カルボン酸スラリーを生成させる諸工程を含む。

## 【0013】

粗テレフタル酸は、従来から、適当な酸化触媒の存在下に、p-キシレンの液相空気酸化により製造される。適当な触媒には、それらに限定されるものではないが、選択された溶媒中に溶解する、コバルト、臭素及びマンガンの化合物から選ばれる少なくとも1種が含まれる。適当な溶媒には、これらに限定されるものではないが、好ましくは炭素原子2~6を含む脂肪族モノカルボン酸、又は安息香酸、及びそれらの混合物、並びにこれらの化合物の水との混合物が含まれる。好ましくは、溶媒は、約5:1~約25:1、好ましくは約8:1~約20:1の比率で水と混合した酢酸である。本明細書を通して酢酸は溶媒として示される。しかしながら、ここに開示されているような、その他の溶媒も利用できることを認識されたい。テレフタル酸の製造を開示する特許、例えば米国特許第4,158,738号及び第3,996,271号の各明細書は、引用により本明細書に組み入れるものとする。

10

## 【0014】

本発明の1つの態様では、精製カルボン酸スラリー190を製造する方法を図1に示す。その方法は、固液置換ゾーン180で結晶化生成物から不純物を除去して、精製カルボン酸スラリー190を生成させることを含み；その精製カルボン酸スラリー190は3.5より小さいb\*値を有し；その精製カルボン酸スラリー190は水素添加工程なしで生成する。

20

## 【0015】

固液分離ゾーン180、不純物、結晶化生成物160及び精製カルボン酸スラリー190は、明細書において全て引き続いて記載する。

## 【0016】

本発明の別の態様において、段階的酸化生成物110を精製する方法であって、この方法は、固液置換ゾーン180でその段階的酸化生成物110から不純物を除去して、精製された段階的酸化生成物165を生成させることを含み；その精製された段階的酸化生成物165は3.5より小さいb\*値を有し、かつその精製された段階的酸化生成物は水素添加工程なしで生成する。

30

## 【0017】

固液分離ゾーン180、不純物、段階的酸化生成物110及び精製された段階的酸化生成物165は、後続の本開示中において全て記載される。

## 【0018】

本発明の別の態様において、精製テレフタル酸スラリー190を製造する方法を図1に提供する。その方法は：

工程(a)が、必要に応じて用いられる固液置換ゾーン40で、必要に応じて、粗カルボン酸スラリー30から不純物を除去して、スラリー生成物70を生成させることを含み；

40

少なくとも1種のカルボン酸、触媒、少なくとも1種の溶媒及び不純物を含む粗カルボン酸スラリー30は、そこで芳香族原料10、典型的にはp-キシレンが酸化される第一の酸化ゾーン20から、約110~約200の温度、好ましくは約140~約170の温度であることができるライン30を介して抜き出される。不純物には、典型的には次の化合物の1種又はそれ以上が含まれる。4-カルボキシベンズアルデヒド、トリメリット酸及び2,6-ジカルボキシフルオレイン。溶媒は、典型的には酢酸からなるが、前述の何れかの溶媒であることもできる。

## 【0019】

一般に粗カルボン酸スラリー30は第一の酸化ゾーン20で芳香族原料10を酸化することにより製造される。1つの態様において、芳香族原料はp-キシレンを含む。第一の

50

酸化ゾーン 20 は、少なくとも 1 つの酸化反応器を含み、また粗カルボン酸スラリー 30 は、少なくとも 1 種のカルボン酸を含む。通常、カルボン酸はテレフタル酸である。

【 0 0 2 0 】

従って、テレフタル酸を用いるときには、粗カルボン酸スラリー 30 は粗テレフタル酸スラリーとして示される。しかしながら、適当なカルボン酸には、これらに限定されるものではないが、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸及びそれらの混合物が含まれる。粗テレフタル酸スラリーは、従来から、適当な酸化触媒の存在下に、p-キシレンの液相酸化により合成されている。適当な触媒には、これらに限定されるものではないが、選択された溶媒に溶解するコバルト、マンガン及び臭素の化合物が含まれる。

【 0 0 2 1 】

導管 30 における粗カルボン酸スラリーは、その粗カルボン酸スラリー 30 に含まれる液体の一部を除去することが可能な、必要に応じて用いられる固液置換ゾーン 40 に供給され、導管 70 中にスラリー生成物が製造される。導管 70 中にスラリー生成物を製造するための液体の一部の除去は、この技術分野では公知の任意の手段により達成することができる。典型的には、固液置換ゾーン 40 は、デカンター型遠心分離器、ロータリーディスク遠心分離器、ベルトフィルター、ロータリー真空フィルター等よりなる群から選ばれる固液分離器を含む。導管 30 中の粗カルボン酸スラリーは、必要に応じて用いられる、固液分離器を含む固液置換ゾーン 40 に供給される。固液分離器は、約 50 ~ 約 200 10  
、好ましくは約 140 ~ 約 170 の温度及び約 30 psig ~ 約 200 psig の間の圧力で運転される。滞留時間は、液体の一部を除去し、そして、導管 70 中にスラリー生成物を製造するのに適当な、任意の滞留時間であることができる。必要に応じて用いられる固液置換ゾーン 40 における固液分離器は、連続方式又は回分方式で運転することができるが、商業的な方法では、連続方式が好ましいと認識されている。

【 0 0 2 2 】

不純物は、必要に応じて用いられる固液置換ゾーン 40 から母液中に置換され、ライン 60 から抜き出される。追加の溶媒は、必要に応じて用いられる固液置換ゾーン 40 にライン 50 を介して供給し、粗カルボン酸スラリー 30 を再スラリー化してスラリー生成物 70 を生成する。母液は、固液置換ゾーン 40 からライン 60 を介して抜き出され、溶媒、典型的には酢酸、触媒及び臭素化合物を含む。ライン 60 中の母液は、図示されないラインを介して、酸化溶媒から不純物を分離する工程に送るか、又は図示されないラインを介して触媒装置に再循環する。通常、化学プロセス工業で用いられる、母液から不純物を除去する 1 つの技法は、再循環の流れの一部を抜き出す、即ち「ページする」ことである。典型的には、ページ流は、単に廃棄し、またもし経済的に適当であれば、種々の処理に付して不要の不純物を除去し、価値のある成分を回収する。不純物の除去方法の例は、米国特許第 4,939,297 号及び米国特許第 4,356,319 号の各明細書に記載され、これらは引用により本明細書に組み入れるものとする。

【 0 0 2 3 】

工程 (b) は、段階的酸化ゾーン 80 で、スラリー生成物 70 又は粗カルボン酸スラリー 30 を酸化して、段階的酸化生成物 110 を生成することを含む。

【 0 0 2 4 】

本発明の 1 つの態様において、スラリー生成物 70 又は粗カルボン酸スラリー 30 は、ライン 70 を介して段階的酸化ゾーン 80 に抜出し、そこで約 190 ~ 約 280 の間、好ましくは約 200 ~ 約 250 の間に加熱し、ライン 100 から供給する空気で更に酸化して、段階的酸化生成物 110 が生成する。

【 0 0 2 5 】

段階的酸化ゾーン 80 は少なくとも 1 つの段階的酸化反応器を含む。粗カルボン酸スラリー 30 又はスラリー生成物 70 は、段階的酸化ゾーン 80 に供給する。用語「段階的 (staged) 」とは、酸化が前述の第一の酸化ゾーン 20 及び、段階的酸化ゾーン 80 の両方で起きることを意味する。例えば段階的酸化ゾーン 80 は一連の段階的酸化反応器を含むことができる。

10

20

30

40

50

## 【0026】

カルボン酸がテレフタル酸の時には、酸化反応器を含む段階的酸化ゾーン80中の粗カルボン酸スラリー30又はスラリー生成物70は、約190～約280、好ましくは約200～約250、そして最も好ましくは約205～約225に加熱し、そして更にライン100から供給される空気又は酸素分子源で更に酸化して、段階的酸化生成物110を製造する。一般に、不純物の除去を促進するため、段階的酸化ゾーン80における酸化は、第一の酸化ゾーン20における酸化よりも、高温である。段階的酸化ゾーン80は、導管90を介しての溶媒蒸気もしくはスチームにより直接、又はこの技術分野では公知の任意の手段により間接的に加熱することができる。段階的酸化ゾーン80は、段階的酸化生成物110のb\*色が約4より小さくなるのに十分な温度及び圧力で運転する。好ましくは、導管110中の段階的酸化生成物のb\*色は約3.5より小さい。最も好ましくは、導管110中の段階的酸化生成物のb\*色は約3より小さい。b\*色は、分光反射率系の装置で測定される三色属性(three-color attributes)の1つである。この色調は、この技術分野では公知の任意の装置で測定することができる。“Hunter Ultra scan XE”装置が典型的な測定装置である。正の示数は黄色(青色の吸収)の度合を表し、負の示数は青色(黄色の吸収)の度合を表す。

10

## 【0027】

追加の空気又は酸素分子は、粗カルボン酸スラリー30又はスラリー生成物70中の部分酸化化合物、例えば4-カルボキシベンズアルデヒド(4-CBA)の実質部分を酸化して、対応するカルボン酸にするのに必要な量で、導管100を介して段階的酸化ゾーン80に供給することができる。一般に、4-CBAの少なくとも70重量%が段階的酸化ゾーン80でテレフタル酸に転化させる。好ましくは、4-CBAの少なくとも80重量%が段階的酸化ゾーン80でテレフタル酸に転化する。テレフタル酸生成物中の有意濃度の4-カルボキシベンズアルデヒド及びp-トルエン酸は、ポリエチレンテレフタレート(PET)製造におけるテレフタル酸とエチレングリコールとの縮合反応中に連鎖停止剤として作用するので、重合反応に対して特に有害である。典型的なテレフタル酸生成物は、重量基準で100万部当たり約250部(250 ppm)より少ない4-カルボキシベンズアルデヒド及び約150 ppmより少ないp-トルエン酸を含む。

20

## 【0028】

テレフタル酸粒子は段階的酸化ゾーン80で溶解し、そして再結晶化されるので、粗カルボン酸スラリー30又はスラリー生成物70中の不純物は溶液となる。段階的酸化ゾーン80からの排ガスは、ライン105を介して抜き出して回収装置に供給し、そこで揮発性有機化合物(VOC)を含む排ガスから溶媒を除去する。VOC及び臭化メチルは、例えば触媒酸化装置での焼却により処理してもよい。段階的酸化ゾーン80からの段階的酸化生成物110はライン110を介して抜出す。

30

## 【0029】

工程(c)は、結晶化ゾーン120で段階的酸化生成物110を結晶化して、結晶化生成物160を生成させる。一般に結晶化ゾーン120は少なくとも1つの結晶化装置により構成する。結晶化ゾーン120からの蒸気生成物は、ライン130を介して抜出し、少なくとも1つの凝縮器を含む凝縮器ゾーン150で凝縮して、ライン140を介して結晶化ゾーン120に戻す。必要に応じて、導管140中の液体又は凝縮器ゾーン150中の蒸気130は、再循環することができ、抜出すことができ、又はエネルギー回収装置に送ることもできる。更に、凝縮器ゾーン150からの結晶化排ガス170は、ライン170を介して取出して回収装置に送ることができ、そこで溶媒を除去して、VOC及び汚染物質を含む結晶化排ガスは、例えば触媒酸化装置での焼却により処理することができる。

40

## 【0030】

カルボン酸がテレフタル酸の時には、段階的酸化ゾーン80からの段階的酸化生成物110はライン110を介して抜出し、少なくとも1つの結晶化装置を含む結晶化ゾーン120に供給し、そこで結晶化生成物160を生成させるため、約110～約190、好ましくは約140～約180、最も好ましくは約150～約170の温度に冷

50

却する。導管 160 における結晶化生成物の  $b^*$  色は約 4 より小さい。好ましくは、導管 160 における結晶化生成物の  $b^*$  色は約 3.5 より小さい。最も好ましくは、導管 160 における結晶化生成物の  $b^*$  色は約 3 より小さい。

【0031】

結晶化ゾーン 120 からの結晶化生成物 160 は、ライン 160 を介して抜出す。典型的には、結晶化生成物 160 は、次いで直接、容器に供給し、冷却して冷却結晶化生成物を生成させる。カルボン酸がテレフタル酸である時には、冷却結晶化生成物は、テレフタル酸を乾燥粉末又は湿潤ケーキとして回収する工程に供給する前に、容器中で、典型的にはほぼ 90 又はそれ以下の温度まで冷却する。

【0032】

本発明に先立つ幾つかのプロセスでは、結晶化生成物 160 は、直接、フラッシュタンク (flash tank) に供給していた。結晶化生成物 160 はそのフラッシュタンク内で、典型的には約 90 より低い温度まで冷却して、濾過及び乾燥装置に供給していた。しかしながら、前述のように、本発明は、粗カルボン酸スラリー生成物の酸化の後で、且つ最後の濾過及び乾燥の前に、固液分離器を含む固液置換ゾーンを高温で利用することにより、精製カルボン酸スラリーを製造する魅力的な方法を提供するものである。後述する例 1 及び 2 の結果が、本発明の固液置換ゾーンを用いたときに達成される有意の純度改善を明確に例証している。

【0033】

工程 (d) は、固液置換ゾーン 180 において、結晶化生成物から不純物を除去して精製テレフタル酸スラリーを生成させることを含む。

【0034】

驚くべきことに、結晶化ゾーン 120 からの結晶化生成物 160 を固液置換ゾーン 180 で処理するとき、精製カルボン酸スラリー 190 が不純物を有意に少ししか含有せず、このことにより、そのカルボン酸から製造される製品の着色を改善することが見出された。固液置換ゾーン 180 は、それらに限定されるものではないが、デカンター遠心分離器、ロータリーディスクパック遠心分離器及び、その他適当な固液分離装置を含む固液分離器を含む。カルボン酸がテレフタル酸である態様において、精製カルボン酸スラリー中の不純物のレベルは 60 % まで低下する。米国特許第 4,939,297 号明細書に開示されたような、酸化溶媒からの不純物分離工程や、米国特許第 3,584,039 号明細書に開示されるような水素添加工程を行うことなしに、このような純度のテレフタル酸が、本発明の第二の固液置換ゾーン 180 を用いて製造することは全く予想外であった；なおこれら両文献の記載は引用により本明細書に組入れるものとする。

【0035】

このように本発明の 1 つの態様において、結晶化生成物 160 は、結晶化ゾーン 120 からライン 160 を介して抜出し、固液分離器を含む固液置換ゾーン 180 に供給して、導管 190 に精製カルボン酸スラリーを製造する。固液置換ゾーン 180 は固液分離器を含む。本発明の 1 つの態様において、固液分離器は約 50 ~ 約 200 の温度で運転することができ、別の範囲では、固液分離器は約 110 ~ 約 200 、好ましくは約 120 ~ 約 180 、より好ましくは約 140 ~ 約 160 の温度で運転することができ、また選択された溶媒の引火点より高い圧力で運転することができる。溶媒が酢酸である場合には、その圧力は、通常、200 psi より小さい。第二の固液置換ゾーン 180 における固液分離器は、連続方式で運転しても、また回分方式で運転してもよいが、商業的な方法では、連続方式が好ましいと認識されている。

【0036】

不純物は固液置換ゾーン 180 から母液流に置換され、ライン 185 を介して抜出す。追加の溶媒はライン 183 を介して固液置換ゾーン 180 に供給し、結晶化生成物を再スラリー化して、精製テレフタル酸スラリーを生成させる。精製カルボン酸スラリーは置換ゾーン 180 からライン 190 を介して抜出す。必要に応じて、ライン 190 における精製カルボン酸スラリーは、次いでフラッシュタンクに供給し、約 90 より低い温度にフ

ラッシュ冷却することもできる。

【0037】

本発明の別の態様では、図2に示すように、固液置換ゾーン180は段階的酸化ゾーン80の後に設置することもできる。それらの工程ゾーンが異なる順序で配置したとしても、それらのゾーンの機能は前記と同様である。不純物は、固液置換ゾーン180からの供給流からライン185を介して追い出される。固液置換ゾーン180への供給流は、段階的酸化生成物110である。固液置換ゾーン180への供給流が段階的酸化生成物110であるときには、精製された段階的酸化生成物165を製造する。不純物は固液置換ゾーン180から母液流に置き換え、ライン185を介して抜出す。

【0038】

母液流185は、カルボン酸、水、溶媒、適当な酸化触媒、臭素化合物及び腐食金属を含む。臭素化合物は酸化反応の促進剤として使用される。腐食金属の例は鉄及びクロムの化合物であり、これらは適当な酸化触媒の活性を抑制し、減殺させ又は完全に破壊する。適当なカルボン酸はテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる。追加の溶媒は固液置換ゾーン180にライン183を介して供給し、結晶化生成物を再スラリー化して、精製テレフタル酸スラリーが生成する。精製カルボン酸スラリーは固液置換ゾーン180からライン190を介して抜出される。必要に応じて、ライン190における精製カルボン酸スラリーは、次いでフラッシュタンクに供給し、約90より低い温度にフラッシュ冷却することができる。

【0039】

前記の工程ゾーンがその他の任意の論理的順序で利用することもできることはいうまでもない。そのプロセスゾーンを並べ替えたとき、そのプロセス条件を変えることができることも理解されたい。

【0040】

本発明の別の態様において、それぞれの態様には、必要に応じて、カルボン酸又はエステル化されたカルボン酸を、水素化処理により脱色することを含む追加の工程を含むことができる。

【0041】

精製カルボン酸スラリー又はエステル化されたカルボン酸を脱色することは、当技術分野で公知の任意の手段によって達成することができ、水素化に限定されるものではない。しかしながら、例えば本発明の1つの態様において、脱色は、反応ゾーンで、例えばエチレングリコールとのエステル化処理を受けたカルボン酸を、触媒の存在下に水素分子と反応させて、脱色カルボン酸溶液又は脱色カルボン酸エステル生成物を製造することにより達成することができる。反応ゾーンについては、その反応ゾーン中で、水素の供給がカルボン酸又はカルボン酸エステルと触媒への密接な接触をもたらすことができる配列である限り、その形状又は構造には何らの限定もない。典型的には、触媒は、通常、VII属金属の単独又はVII属金属の組合せである。好ましくは、触媒は、パラジウム、ルテニウム、ロジウム及びこれらの組合せよりなる群から選ばれる。反応ゾーンは、特徴的に黄色の化合物の一部を無色の誘導体に水素化するのに十分な温度及び圧力で運転される、水素化反応器により構成される。

【実施例】

【0042】

本発明は、その好ましい態様である以下の実施例により更に例証することができるが、これらの実施例は例証のためにのみ包含されたものであり、明確に別段の記載がない限り、本発明の範囲を限定しようとするものでないことはいうまでもない。

【0043】

例1(比較)

Co、Mn、Br触媒系を用いて、p-キシレンを、160で酸化し、固形分30~35%を有する粗テレフタル酸スラリーを製造した。粗テレフタル酸スラリーは結晶化し、ゾーン180を除いた図1に示す方法を用いて精製し、そして結晶化ゾーン120から

10

20

30

40

50

の結晶化生成物は、フラッシュタンクに直接移送した。その生成物は濾過及び乾燥後取り出し、4-CBA、TMA、2,6-DCFについて、%透過率及び $b^*$ 値を分析した。 $b^*$ 値は分光反射率系の装置で測定される三色属性の1つである。“Hunter Ultra scan XE”装置が典型的な測定装置である。正の示数は黄色（青色の吸収）の度合を表し、負の示数は青色（黄色の吸収）の度合を表す。

## 【0044】

テレフタル酸中の4-CBA、TMA、2,6-DCFの濃度は液体クロマトグラフィーにより分析した。%透過率を測定するためには、2M KOH中のテレフタル酸生成物の10%溶液を、UV可視分光光度計を用いて、340nmで測定した。テレフタル酸の $b^*$ 値は、色反射率法（a reflectance color method）を用いて340nmで測定した。結果は表Iに示す。

## 【0045】

## 例2（本発明）

結晶化ゾーン120からの結晶化生成物が、ロータリーディスク遠心分離器を含む固液置換ゾーン180に155で供給され、そして溶媒洗浄液がロータリーディスク遠心分離器に145で供給したことを除いて、例1を再現させた。精製テレフタル酸生成物を収集し、例1と同様に分析された。結果は表Iに示す。

## 【0046】

## 【表1】

10

20

表I

例番号	4-CBA <sup>1</sup> (ppm)	TMA <sup>2</sup> (ppm)	2,6-DCF <sup>3</sup> (ppm)	%T <sup>4</sup>	b <sup>*</sup> 値 <sup>5</sup>
1	103	51	10	89	4.1
2	44	23	4	95	2.9

## 【0047】

30

4-CBA<sup>1</sup>：4-カルボキシベンズアルデヒド

TMA<sup>2</sup>：トリメリット酸

2,6-DCF<sup>3</sup>：2,6-ジカルボキシフルオレノン

%T<sup>4</sup>：340nmでの透過率

b<sup>\*</sup>値<sup>5</sup>：黄色-青色の測定値

## 【0048】

40

例1及び2の結果は、本発明の固液置換ゾーンを使用するときに達成される有意の純度の改善を明確に例証している。本発明の方法により製造された精製テレフタル酸生成物中にある不純物量は約50%～約60%減少した。精製テレフタル酸生成物の%透過率は、製造されるポリエチレンテレフタレート（PET）の着色に直接影響する。望ましいPTA（精製テレフタル酸）は、白色（それは低い着色として示されるが）である。%透過率が高いほど、それだけPTAにおける着色は低くなる。人の目は $b^*$ 値における0.5の差を検知することができる。このように、約4より大きい $b^*$ 値を示す非水素化法（例1）と、約3より小さい $b^*$ 値を示す本発明方法（例2）との間の1.2の差は、テレフタル酸スラリーの黄色度における極めて顕著な低下を表している。全測定項目における改善度合は、固液置換ゾーン180における簡単な遠心分離であるとすれば、こと更に驚くべきことである。過去において、匹敵する純度レベルは、多くの工程及び単位装置並びに多大な資本投資を含む水素化プラントの利用のみにより達成されていた。

## 【0049】

本発明は、その好ましい態様を特に参照しながら詳細に記載したが、その変形や修正が

50

本発明の精神及び範囲内でもたらされうるということはいうまでもない。

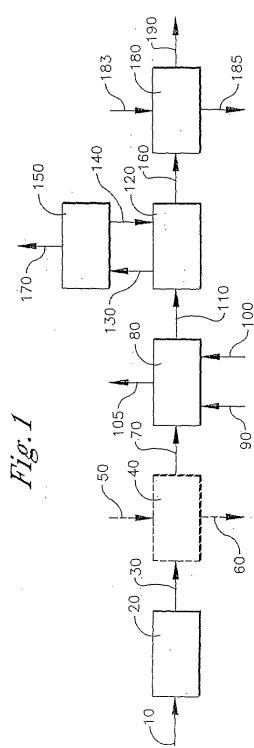
【図面の簡単な説明】

【0050】

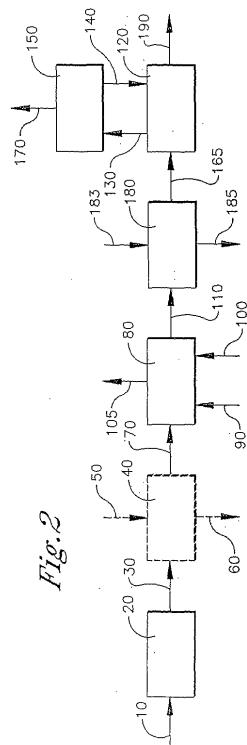
【図1】図1は、液体置換ゾーンを結晶化ゾーンの後で使用する、本発明のカルボン酸の酸化精製方法の模式図である。

【図2】図2は、液体置換ゾーンを段階的酸化ゾーンの後で使用する、本発明のカルボン酸の酸化精製方法の模式図である。

【図1】



【図2】



## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 03/38306
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07C51/47 C07C63/26 C07C51/265		
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) IPC 7 C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 170 768 A (BALDWIN RICHARD H) 23 February 1965 (1965-02-23) column 3, line 39 -column 4, line 56	1-17
Y	US 5 359 133 A (MANZUROV VLADIMIR DMITRIEVICH ET AL) 25 October 1994 (1994-10-25) claims; examples; table 1	18-31
X	US 4 357 475 A (HANOTIER JACQUES D ET AL) 2 November 1982 (1982-11-02) column 1, line 24 - line 29	1-5
A	column 1, line 59 -column 2; claim 1	18-31
A	WO 94/17892 A (URE ALAN MACPHERSON ;ICI PLC (GB)) 18 August 1994 (1994-08-18) the whole document	1,7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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	Date of mailing of the international search report	
7 May 2004	28/05/2004	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Bedel, C	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/US 03/38306

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 3170768	A	23-02-1965	NONE			
US 5359133	A	25-10-1994	RU RU AU BE BG BG BR CA CN DE DE ES FR GB IT JP WO KR PL RO SK JP	2047595 C1 2047594 C1 5576394 A 1008546 A4 62324 B1 98919 A 9305996 A 2128719 A1 1103860 A ,B 4397599 C2 4397599 T0 2081265 A1 2710638 A1 2286588 A ,B MI941879 A1 3009223 B2 9509143 A1 9700136 B1 308537 A1 113850 B1 87794 A3 8506571 T		10-11-1995 10-11-1995 18-04-1995 04-06-1996 31-08-1999 31-05-1995 21-10-1997 29-03-1995 21-06-1995 19-02-1998 24-07-1997 16-02-1996 07-04-1995 23-08-1995 28-03-1995 14-02-2000 06-04-1995 04-01-1997 21-08-1995 30-11-1998 10-05-1995 16-07-1996
US 4357475	A	02-11-1982	GB BE DE FR IT JP JP JP NL	2072162 A 887785 A1 3111335 A1 2478627 A1 1136570 B 1461689 C 56133239 A 63009498 B 8101374 A		30-09-1981 01-07-1981 04-02-1982 25-09-1981 03-09-1986 14-10-1988 19-10-1981 29-02-1988 16-10-1981
WO 9417892	A	18-08-1994	AT AU AU BR CA CN DE EG EP WO IN JP MX RU SG US ZA	185282 T 685419 B2 5888794 A 9406268 A 2153309 A1 1117270 A ,B 69421068 D1 20386 A 0682554 A1 9417892 A1 188681 A1 8506049 T 9400906 A1 2125979 C1 47014 A1 5643468 A 9400444 A		15-10-1999 22-01-1998 29-08-1994 02-01-1996 18-08-1994 21-02-1996 11-11-1999 28-02-1999 22-11-1995 18-08-1994 26-10-2002 02-07-1996 31-08-1994 10-02-1999 20-03-1998 01-07-1997 05-08-1994

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 シェパード, ロナルド バフォード

アメリカ合衆国, テネシー 37664, キングスポート, アッシュフィールド ドライブ 19  
00

(72)発明者 テナント, ブレント アラン

アメリカ合衆国, テネシー 37664, キングスポート, クリアウォーター ドライブ 374

(72)発明者 ウッドラフ, トーマス アール

アメリカ合衆国, テネシー 37663, キングスポート, ウッドストック ブレイス 216

(72)発明者 リン, ロバート

アメリカ合衆国, テネシー 37664, キングスポート, パロミノ ドライブ 4533

F ターム(参考) 4H006 AA02 AD15 AD17 AD30 BC51 BC52 BD60 BE20 BE30 BJ50

BS30