

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 2 区分

【発行日】平成20年3月21日(2008.3.21)

【公開番号】特開2007-70254(P2007-70254A)

【公開日】平成19年3月22日(2007.3.22)

【年通号数】公開・登録公報2007-011

【出願番号】特願2005-256587(P2005-256587)

【国際特許分類】

C 0 7 C 51/265 (2006.01)

C 0 7 C 63/26 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 0 7 C 51/265

C 0 7 C 63/26 E

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成20年2月1日(2008.2.1)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コバルト、マンガンおよび臭素からなる触媒の存在下の酢酸溶媒中、ジアルキル芳香族炭化水素を分子状酸素含有ガスで液相酸化して芳香族ジカルボン酸を製造する方法において、

生成ジカルボン酸を分離した母液の少なくとも一部と酢酸とを用い、所定の触媒濃度になるように、コバルト化合物、マンガン化合物および臭素化合物を加えて、反応溶媒を反応溶媒調整槽で調製する調製工程と、

該調製工程で調製された反応溶媒を原料ジアルキル芳香族炭化水素の 2 . 5 ~ 4 重量倍の割合で、該原料ジアルキル芳香族炭化水素とともに酸化反応槽に連続的に供給し、同時に分子状酸素ガスを前記酸化反応槽に吹き込み、前記酸化反応槽において液相状態で酸化反応を行う酸化反応過程と、該酸化反応過程での酸化反応の進行とともに、反応温度を維持するために前記酸化反応槽から発生する蒸気混合の反応排ガスを冷却し、該冷却された反応排ガスの凝縮液を前記酸化反応槽に還流し、該還流凝縮液の少なくとも一部を抜き出す凝縮・冷却過程と、該凝縮・冷却過程で少なくとも一部を抜き出した抜き出し液中の水濃度を測定したのち、その濃度が所定値になるように、前記抜き出し量を調節する抜き出し量調節過程と、該抜き出し量調節過程での抜き出し量の調節と同時に該抜き出し量にリンクされた相当量の酢酸を新たに前記酸化反応槽に供給する供給過程とを有する酸化反応工程とを有し、

該酸化反応工程において前記酸化反応槽での酸化反応により生成された反応混合物を前記酸化反応槽の液面制御により抜き出して生成テレフタル酸を得ることを特徴とする芳香族ジカルボン酸の連続製造方法。

【請求項 2】

前記酸化反応工程の凝縮・冷却過程において、前記酸化反応槽から発生する蒸気混合の反応排ガスの冷却を 2 つ以上の凝縮・冷却器を直列に連結して用い、該夫々の凝縮・冷却器からの凝縮液を前記酸化反応槽に還流し、最終段の還流凝縮液の少なくとも一部を抜き

出すことを特徴とする請求項 1 に記載の芳香族ジカルボン酸の連続製造方法。

【請求項 3】

前記調製工程において、循環供給される母液中のコバルト、マンガン、臭素の濃度を予め測定し、該測定された母液中のコバルト、マンガン、臭素の濃度に応じて必要量のコバルト、マンガン化合物溶液と臭素化合物溶液を補充して、コバルト、マンガン、臭素の所定量含有の反応溶媒を調製することと特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の芳香族ジカルボン酸の連続製造方法。

【請求項 4】

前記調製工程において、複数の反応溶媒調整槽を用いて調製することを特徴とする請求項 1 又は 2 又は 3 に記載の芳香族ジカルボン酸の連続製造方法。

【請求項 5】

前記酸化反応工程の酸化反応過程において、前記調製工程で調製された反応溶媒を、前記原料ジアルキル芳香族炭化水素の 2 . 5 ~ 4 重量倍の割合で、前記原料ジアルキル芳香族炭化水素と混合して前記酸化反応槽に供給することを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れか一つに記載の芳香族ジカルボン酸の連続製造方法。

【請求項 6】

前記酸化反応工程において、更に、前記酸化反応槽の圧力を調節することにより前記酸化反応槽の反応温度を制御する反応温度制御過程を有することを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れか 1 つに記載の芳香族ジカルボン酸の連続製造方法。

【請求項 7】

前記反応温度制御過程において、前記酸化反応槽の圧力を調節することは、前記凝縮・冷却過程で得られる反応排ガスの凝縮液から気液分離器において分離された非凝縮性の反応排ガスについて高圧ガス吸収塔でガス洗浄が行われた排ガスの圧力を調節することであることを特徴とする請求項 6 に記載の芳香族ジカルボン酸の連続製造方法。

【請求項 8】

前記酸化反応工程において、更に、前記酸化反応槽に供給される酸素含有ガスの供給量を調節することによって、前記酸化反応槽から排出される排ガス中の酸素濃度を制御する酸素濃度制御過程を有することを特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れか一つに記載の芳香族ジカルボン酸の連続製造方法。

【請求項 9】

前記酸素濃度制御過程において、前記酸化反応槽から排出される排ガス中の酸素濃度を制御することは、前記凝縮・冷却過程で得られる反応排ガスの凝縮液から気液分離器において分離された非凝縮性の反応排ガスについて高圧ガス吸収塔でガス洗浄が行われた排ガス中の酸素濃度であることを特徴とする請求項 8 に記載の芳香族ジカルボン酸の連続製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0003】

そのプロセスの根幹となる液相でのアルキル芳香族化合物の酸化反応は活性化された酸素と瞬時に進行するラジカル反応であり、そして、その反応は反応槽内で直接支配する影響因子が数多く存在するため、各種影響因子の固定された中で特定の反応因子の影響を順次確かめ、従来はそれらを総括的な製造方法として提案がなされてきた。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 1 2 】

従って、1 0 1 は原料 p - キシレンの混合あるいは混合しないに拘らず、反応母液貯槽 1 1 0 からの循環再使用母液と酢酸（新 / 回収酢酸）とを用いて反応溶媒の調製と酸化触媒を補充調製したのち、該調製溶媒に含有の触媒金属、臭素濃度の測定（分析位置 A 1 0）から換算（分析値 - 流量設定器 A F C 1 0）して反応に不足の触媒金属および臭素の各々を新しい触媒金属化合物（溶液あるいは液状）および臭素化合物（溶液あるいは液状）で再調製する槽となっている。即ち、反応原料混合槽 1 0 1 では、原料 p - キシレンを混合する場合には、原料 p - キシレン供給量とその p - キシレンに対する所定の比（p - キシレン濃度）の溶媒量と酸化触媒の組成（触媒濃度）を調製する槽となり、原料 p - キシレンを混合しない場合には、所定の溶媒量と酸化触媒の組成（触媒濃度）を調製する反応溶媒調製槽となっている。そして、これらは調製後の混合物（又は溶媒）の組成（濃度）を分析位置 A 1 0 で測定し、夫々の濃度を再調製するフィードバック制御を行ってきた。

【 手 続 補 正 4 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 1 4

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 1 4 】

そのため、特許文献 2 に記載されているように、その高まった溶媒中の水と反応生成水とによる反応液中の水含有量を一定値（1 5 重量 %）以下に保持するため、酸化反応槽 1 0 2 の還流凝縮液の一部を気液分離器 1 0 4 の底部から抜き出し、その抜き出し量に相当する量の新たな酢酸を酸化反応槽 1 0 2 に供給する方法が取られているが、それを商業的に行う連続方法として上記反応原料混合槽 1 0 1 にはその抜き出し相当量の酢酸を予め調製・供給されて、反応母液中の水濃度を 1 5 重量 % 以下に保持される方法が取られている。

【 手 続 補 正 5 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 2 2

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 2 2 】

一方、反応槽 1 0 2 に所定時間滞留させた生成テレフタル酸含有の反応生成混合物は該反応槽 1 0 2 の液面制御 L I C 1 0 により、反応槽 1 0 2 より圧力の低い 2 段目の酸化反応槽（図示せず）に移送し、酸化反応を完結させたのち、晶析槽 1 0 6 に供給され、圧力降下と冷却によってテレフタル酸結晶を晶出させる。

【 手 続 補 正 6 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 4 9

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 4 9 】

（ 1 ） 反応溶媒調製槽 1 では所定の溶媒量を、流量設定器 F F C 1 による反応母液貯槽 1 0 からの母液と酢酸（新 / 回収酢酸 2 5）とを配分した設定量にしたがって供給され、反応溶媒を調製する。なお、流量設定器 F F C 1 の設定量は反応溶媒調製槽 1 から酸化反応槽 2 に供給される流量調節計 F C 5 による溶媒供給量の情報から設定される。

【 手 続 補 正 7 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 5 1

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 5 1 】

しかし、上記した通り、この方法では固液分離機 7 で分離された分離母液の酸化触媒および水の濃度は洗浄（排）液の含有程度によって変動し、また、反応活性の程度によって臭素の触媒組成比が変動する。そして、上記分離母液と酢酸の調製割合によって酸化触媒と水の濃度が変わり、また、調製酢酸の水濃度の変動（高圧ガス吸収塔 5 からの洗浄酢酸 2 6 の含有割合にもよる）によっても調製溶媒の水濃度が変わってくる。そのため、本発明では、反応溶媒調製槽 1 では酸化反応槽 2 内での所定の溶媒量（または溶媒比、溶媒 / 原料ジアルキル芳香族炭化水素重量比 = 2 . 5 ~ 4 ）と酸化触媒（重金属および臭素）濃度とその組成比（以下総称して触媒濃度と称す）のみの調製を行い、水濃度に注目することのないフィードフォワード方式の制御、調製とする。

【 手続補正 8 】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 5 3 】

その際においても溶媒量（溶媒比）を安定して供給するために、溶媒供給量は流量設定器 F F C 2 の設定した流量を優先させた溶媒調製槽 1 A および 1 B での溶媒量の調製を行う方法を取ることが好ましい。例えば、溶媒調製槽 1 B の液面制御 L I C 2 に合わせて溶媒調製槽 1 A からの供給量の調節を行うなどの方法を取る。

【 手続補正 9 】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 5 4 】

（ 2 ）反応溶媒調製槽 1 に調製された所定の触媒濃度の反応溶媒と、原料ジアルキル芳香族炭化水素供給量基準（ジカルボン酸生産量から設定）の所定溶媒量とを流量設定器 F F C 2 の設定値により流量調節計 F C 5 、 F C 6 を調節して供給し、原料ジアルキル芳香族炭化水素 2 2 の供給と混合あるいは個別に酸化反応槽 2 に供給される。なお、原料ジアルキル芳香族炭化水素 2 2 と反応溶媒とは夫々の所定量を混合したのち酸化反応槽に供給されることが反応の安定化には好ましく、個別の供給であっても酸化反応槽 2 に導入される前に、別途混合槽、ラインミキサーなどにより均一に混合されることが好ましい。

【 手続補正 1 0 】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 5 8 】

そこで、本発明者らは、図 3 に示すように、還流凝縮液の水濃度と反応系内（反応母液中）の水濃度に密接な関係があることを見出し、還流凝縮液の水濃度を制御することによって反応系内水濃度を調節できることを見出した。

【 手続補正 1 1 】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 6 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 6 1 】

そして、供給反応溶媒に含有される水に係わらず、供給溶媒中の水と反応生成水とからなる酸化反応系内の水濃度を還流凝縮液の水濃度の測定から迅速に推定したのち、流量調

節計 F C 9 を調節してその水含有の還流凝縮液の抜き出し量を調節することによって、酸化反応系内の水濃度を直接調節することができる。

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 8 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 8 6】

反応に使用される酸化触媒には、触媒金属 2 3 としてコバルト、マンガン、ニッケル、クロムなどの重金属を用いることが出来るが、商業的に循環使用される母液中の金属成分としてはコバルト、マンガンからなる触媒金属が好ましく、本発明ではコバルト、マンガン金属が用いられる。そして、その循環母液の調製割合に拘らず、コバルト成分をその調製溶媒に対して 0 . 0 2 ~ 0 . 2 重量%を使用し、マンガン成分をコバルト成分に対して 1 ~ 1 5 0 重量%の割合に、さらに臭素成分を触媒金属(コバルト+マンガン)量に対して 0 . 5 ~ 5 重量倍の割合に、補充用の金属化合物ならびに臭素化合物を用いて安定して調製される。

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 2】

一方、酸化反応槽 2 で生成された反応生成混合物は酸化反応槽 2 に取り付けられた 線液面計による液面指示調節計 L I C を 3 5 % (滞留時間約 6 0 分) に維持するよう排出流量を調節し、2 段目の反応槽 (図示せず : 温度約 1 8 8) に排出した。続いて図 1 のフローに従って晶析槽 6、固液分離機 7、ならびに乾燥機 8 を通して製品テレフタル酸 4 0 を得て製品サイロ 9 に貯蔵された。なお、固液分離機 7 には酢酸 3 7 が洗淨液として供給される。その間、約 9 5 まで冷却された晶析槽 6 の反応生成スラリーを分析位置 A 4 でサンプル採取したのち、固液分離し、その分離母液を反応母液として水濃度ならびに触媒含有量を測定した。そして、乾燥機 8 から得られた製品テレフタル酸の 4 - C B A 含有量を測定し、反応生成物の品質とした。

【手続補正 1 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 4】

「反応溶液の組成 (図 5 の実施例に供給溶液として、 H_2O 、コバルト (C o)、臭素 (B r) については示す。マンガン (M n) は 1 5 4 ~ 1 8 7 p p m の値を示した。) 」は分析位置 A 2 での確認測定値である。また、「反応母液の組成 (図 5 の実施例に反応母液として、 H_2O 、コバルト、臭素については示す。マンガンは 2 4 8 ~ 2 5 5 p p m の値を示した。) 」は測定位置 A 4 での確認測定値であり、図 6 の実施例に示すように製品テレフタル酸の 4 - C B A 含有量となった。そして酢酸燃焼損失量 (1 2 時間毎) を、対応する時点での 4 - C B A 含有量とで図示したのが図 4 である。

【手続補正 1 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 2 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 2 5】

1 ... 反応溶媒調製槽、1 A ... 反応溶媒調製槽 A、1 B ... 反応溶媒調製槽 B、2 ... 酸化反応槽、3 ... 凝縮・冷却器、3 A ... 凝縮・冷却器（蒸気発生器：1 段目）、3 B ... 凝縮・冷却器（水冷部：2 段目）、4 ... 気液分離器、5 ... 高圧ガス吸収塔、6 ... 晶析槽、7 ... 固液分離機、8 ... 乾燥機、9 ... 製品サイロ、10 ... 反応母液貯槽、11 ... 洗浄（排）液貯槽、12 ... 脱水蒸留塔、13 ... 反応母液蒸発槽、21 ... 新 / 回収酢酸、22 ... P - キシレン、23 ... 触媒金属、24 ... 臭素化合物、25 ... 新 / 回収酢酸、26 ... 洗浄酢酸、30 ... 酸素含有ガス、31 ... 排ガス、32 ... 水、33 ... 新 / 回収酢酸、34 ... 排水、35 ... 残渣、36 ... 回収酢酸、37 ... 新 / 回収酢酸、40 ... 製品テレフタル酸、A0 ~ A4、A1 A、A1 B ... 分析計 or 分析位置、F C 1 ~ F C 10、F C 1 B、F C 2 A、F C 3 A、F C 3 B、F C 4 A、F C 4 B ... 流量調節計、P I C 1 ... 圧力調節計、T I ... 温度指示計、L I C 1 ~ L I C 2 ... 液面指示調節計、F F C 1 ~ F F C 2 ... 流量 - 流量設定器、T P C 1 ... 温度 - 圧力設定器、A F C 0 ~ A F C 1、A F C 3、A F C 1 A、A F C 1 B ... 分析値 - 流量設定器。

【手続補正 16】

【補正対象書類名】図面

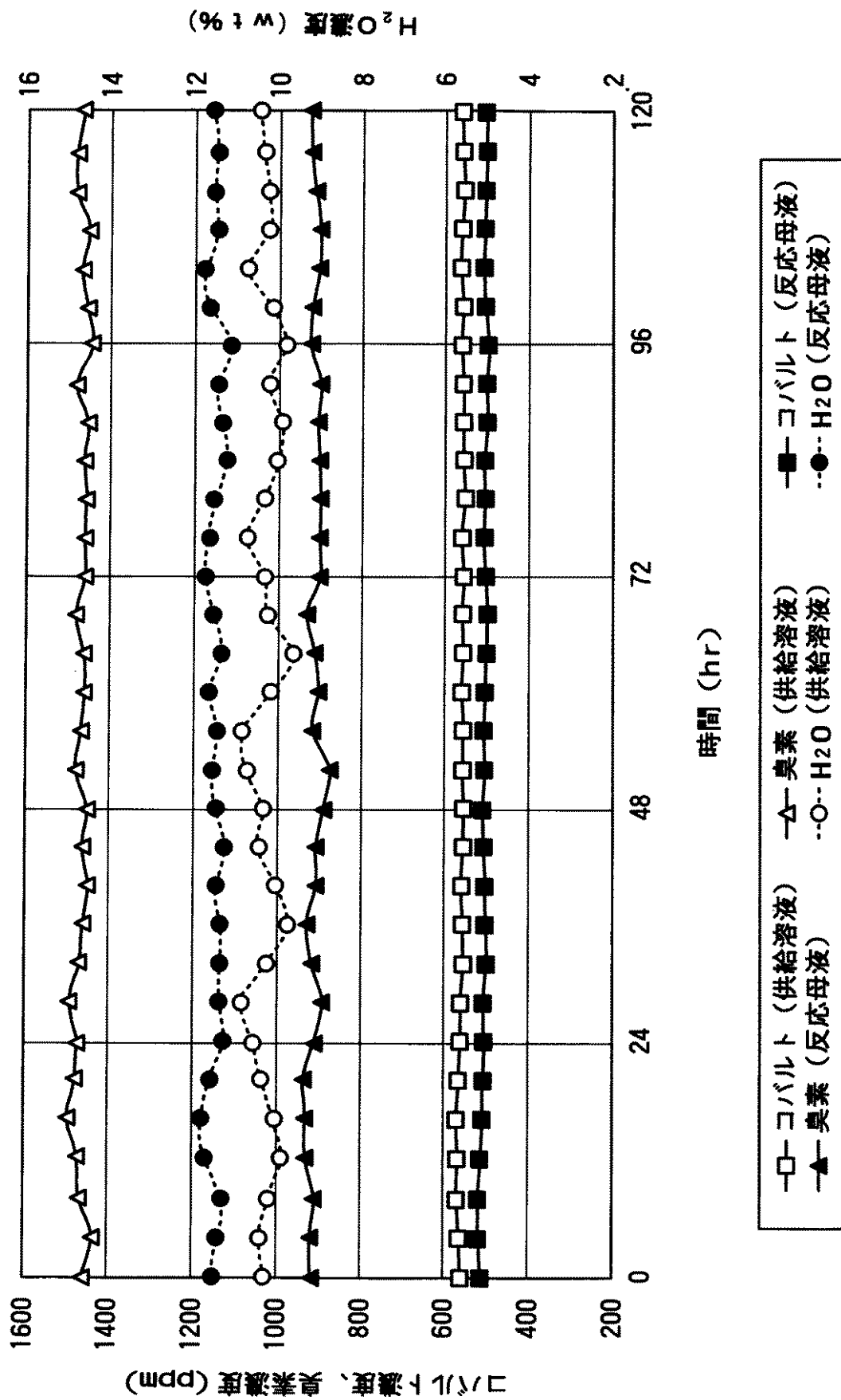
【補正対象項目名】図 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 図 5 】

図5



【補正対象書類名】図面
 【補正対象項目名】図 7
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【図 7】

図 7

