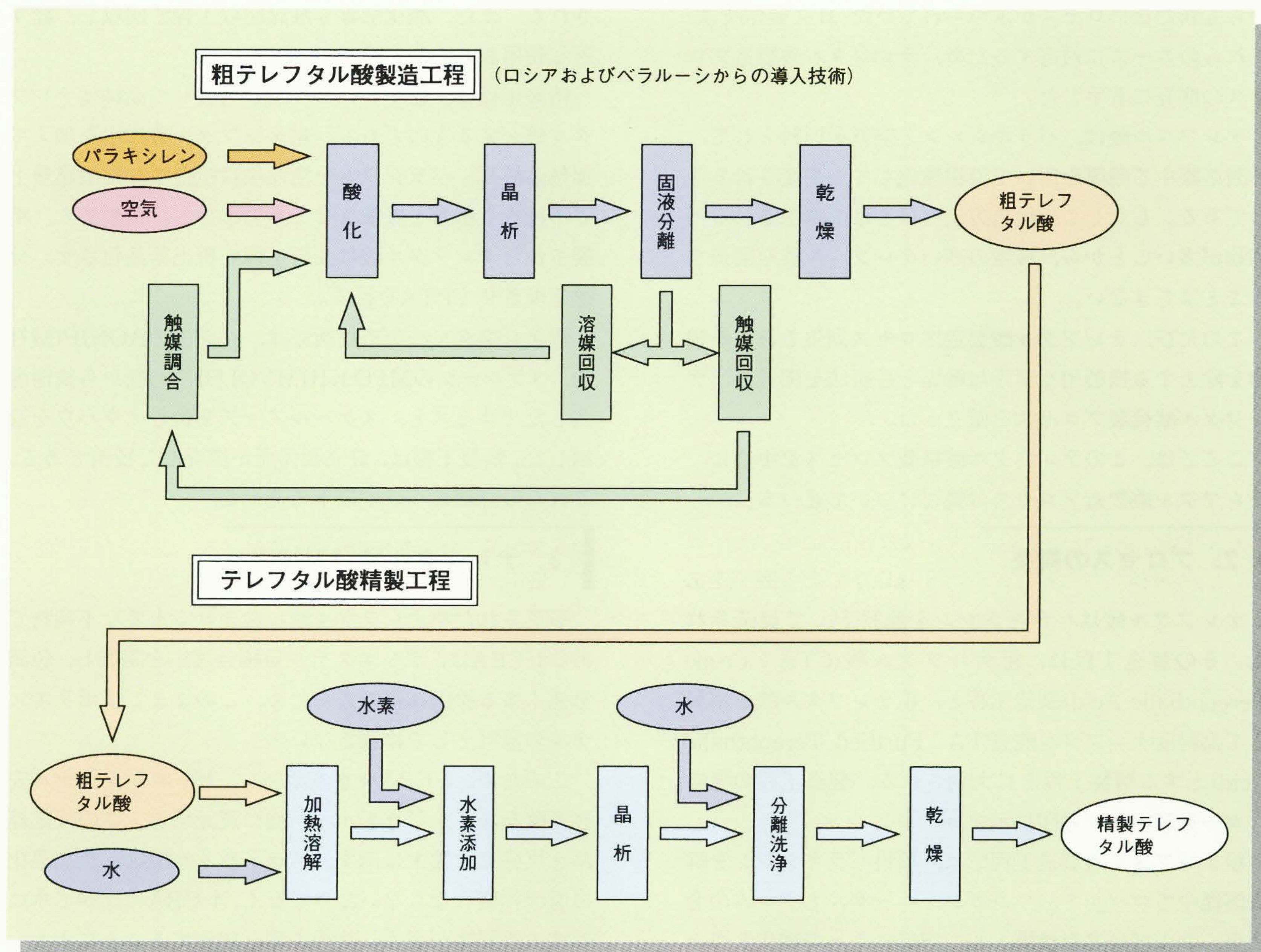


テレフタル酸製造プロセスの開発

Development of Terephthalic Acid Production Process

吉田信夫 Nobuo Yoshida 渥美賢司 Kenji Atsumi
本地章夫 Akio Honji 鈴木春生 Haruo Suzuki



テレフタル酸製造工程の概略フロー図

パラキシレンを原料として粗テレフタル酸を生成し、水素添加によって精製テレフタル酸を製造するプロセスを示す。このプロセスにより、高純度のテレフタル酸を製造することができる。

アジア・太平洋地域を中心に、ポリエステル繊維やPET（ポリエチレンテレフタレート）の需要が急増している。これに伴い、原料となる高純度テレフタル酸の需要も増大しており、原料供給メーカーは同地域にテレフタル酸製造プラントの建設を活発に進めている。

テレフタル酸は、現在ではその多くがパラキシレンを原料としている。空気によって酢酸溶媒中で触媒を用いて液相酸化して生産される。しかし、この方法で製造されるテレフタル酸は、副生される不純物のために、このままでポリエステル繊維やPETの原料として用いるこ

とができない。

高純度のテレフタル酸を製造するプロセスを確立するために、日立製作所は、粗テレフタル酸製造工程に加えて、精製工程のための精製用水素添加触媒と晶析法を開発した。

これにより、パラキシレンの酸化によって得られたテレフタル酸から不純物を水素添加し、さらに晶析操作によって除去する精製工程を追加することにより、純度の高いテレフタル酸を製造することができる。

1. はじめに

ポリエステル繊維やPET(ポリエチレンテレフタレート)の原料となる高純度のテレフタル酸の需要が急増している。現在、テレフタル酸製造プロセス技術の供給は数社に限られており、テレフタル酸製造メーカーサイドからも新たなプロセスが求められていた。日立製作所は、これらのニーズに対応するため、テレフタル酸製造プロセスの開発に着手した。

テレフタル酸は、パラキシレンと空気を原料として、酢酸溶媒中で触媒を用いて液相酸化して、生産されるものである。しかしこの製造方法だけでは、副生される不純物が多いことから、純度の高いテレフタル酸を製造することはできない。

このたび、テレフタル酸製造プロセス副生された不純物を除去する精製用水素添加触媒と晶析法を開発し、テレフタル酸精製プロセスを確立した。

ここでは、このテレフタル酸精製プロセスを中心に、テレフタル酸製造プロセスの概要について述べる。

2. プロセスの概要

テレフタル酸はパラキシレンを原料として製造される。その製造工程は、粗テレフタル酸(CTA: Crude Terephthalic Acid)製造工程と、粗テレフタル酸を精製して高純度テレフタル酸(PTA: Purified Terephthalic Acid)とする精製工程とに大別される。製造工程の概略フローを57ページの図に示す。

粗テレフタル酸製造工程では、原料パラキシレンを酢酸溶媒中でコバルト、マンガン、ニッケルとクロムの金属塩、および臭素を触媒とし、空気によって酸化してテ

レフタル酸とする。生成テレフタル酸は、反応中間体である4-CBA(4-カルボキシベンズアルデヒド)などの不純物を低減し、反応率を向上させる目的で酸化反応廃ガスまたは空気を用いて追酸化し、晶析工程で結晶化させた後、分離乾燥される。溶媒酢酸は溶媒回収工程で反応副生成物である水を除去し、回収して溶媒として再使用される。また、酸化触媒も触媒回収工程で回収し、繰り返し使用される。

精製工程は、粗テレフタル酸を精製して高純度テレフタル酸とするものである。粗テレフタル酸に水を加えて加熱溶解し、パラジウムを活性炭に担持させた触媒層上で不純物を水素と接触させて水素添加し、精製する。精製されたテレフタル酸は晶析工程で析出結晶化させ、分離乾燥させてPTAを得る。

粗テレフタル酸製造技術では、ロシアのAONIPIM社や、ベラルーシのMPO KHIMVOLOKNO社から技術導入したプロセスと、スケールアップを含むノウハウを適用した。精製工程は、日立製作所が開発した技術である。これらの詳細について以下に述べる。

3. テレフタル酸精製技術

製造された粗テレフタル酸に含まれる主要な不純物である4-CBAは、ポリエステル重縮合反応を阻害し、色調を悪くする原因物質であるため、このままではポリエステルの原料としては適さない^{1),2)}。

このため、4-CBAを水素添加し、ヒドロキシメチル安息香酸を経て、パラトルイル酸に還元する。この反応経路と反応式を図1に示す。パラトルイル酸は、色調悪化の原因物質にならないだけでなく、4-CBAに比べて水に対する溶解度が高く、晶析工程を制御することにより、

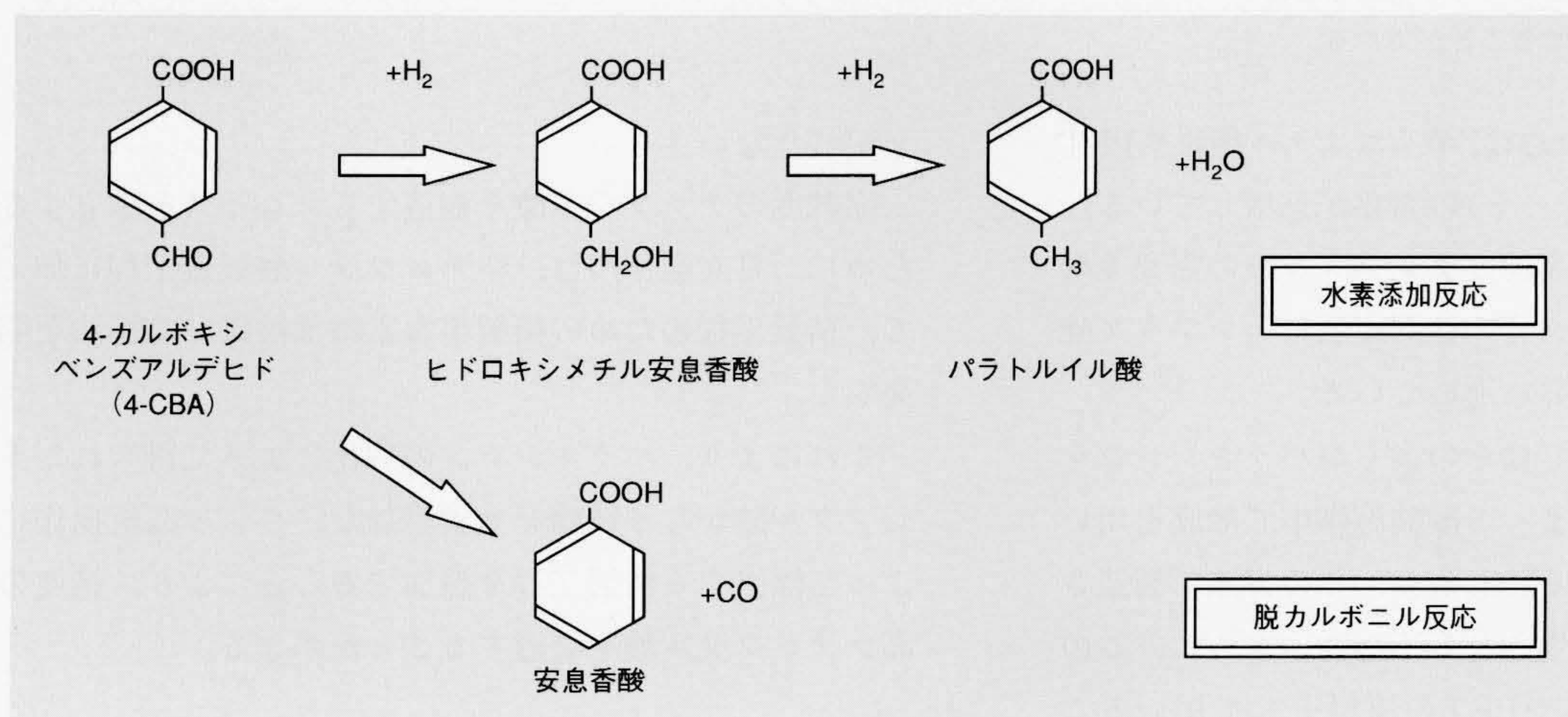


図1 テレフタル酸中の4-CBAの反応

ヒドロキシメチル安息香酸を経てパラトルイル酸に還元され、一部は安息香酸に変化する。

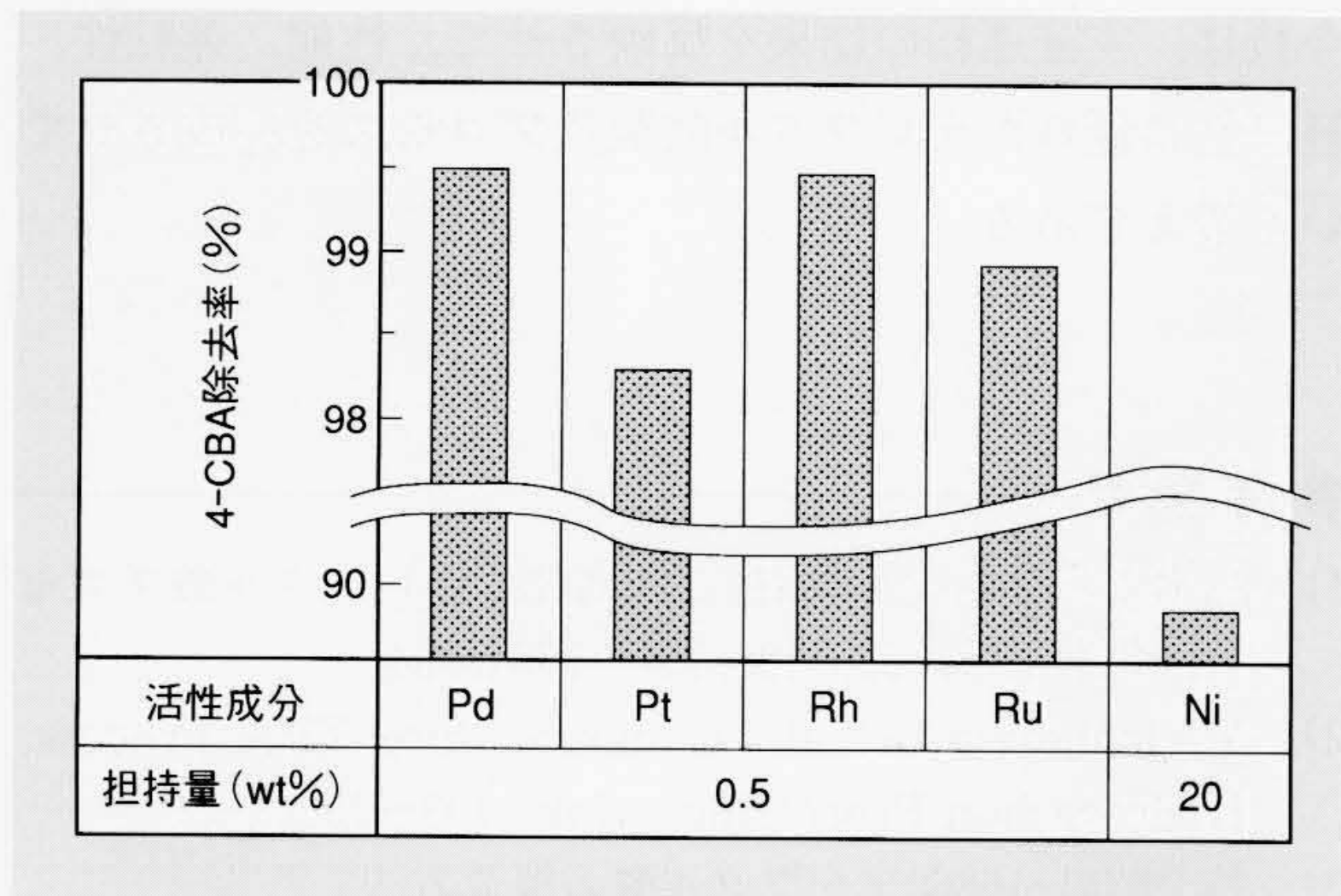


図2 4-CBA除去率に及ぼす触媒活性成分の影響

活性序列ではPdとRhが最も活性が高く、次いでRu, Ptの順であり, Niは最も活性が低い。

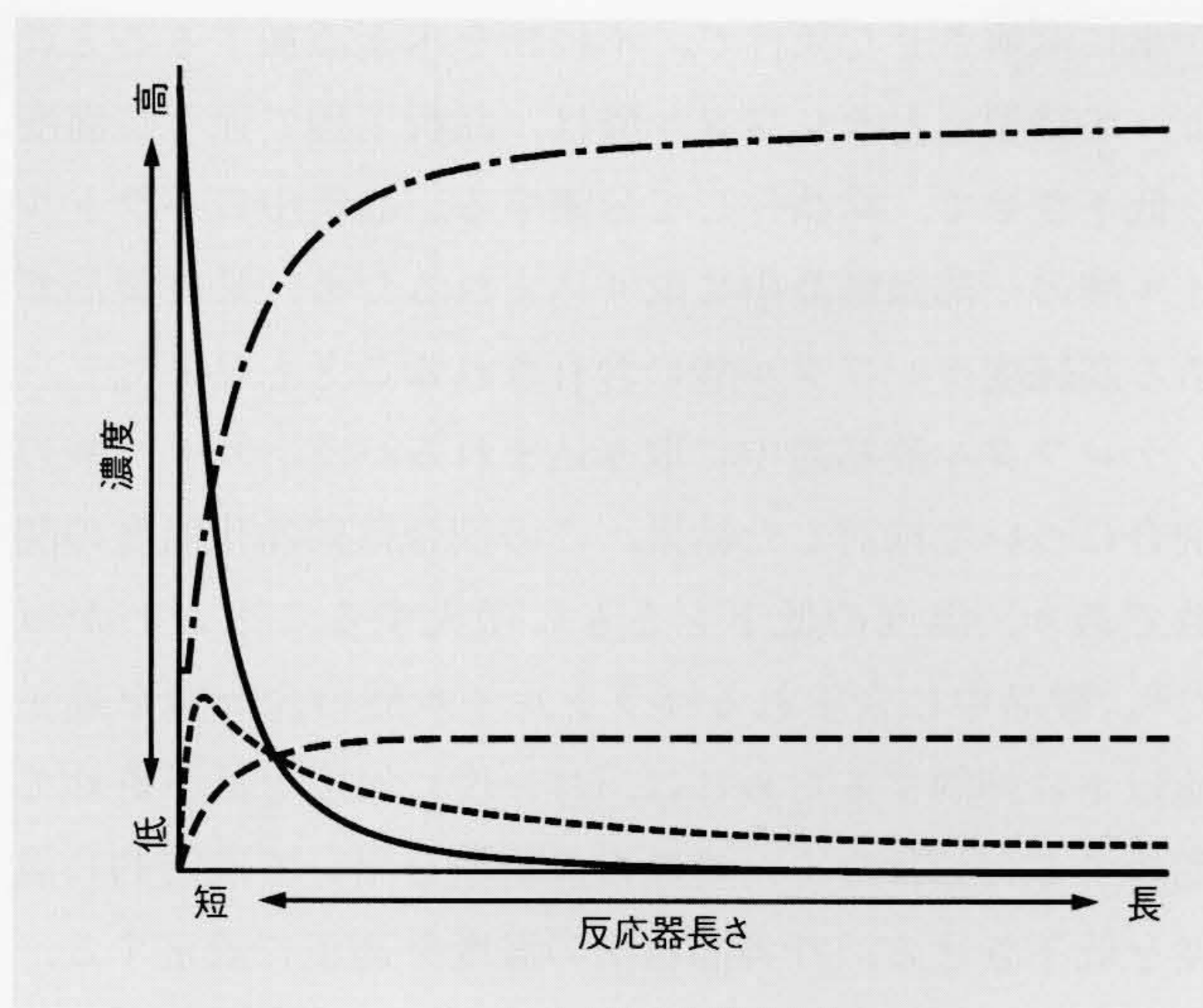
精製テレフタル酸と容易に分離することができる。

3.1 水素添加触媒の開発

テレフタル酸中の不純物を除去し、高純度の製品を製造するための水素添加触媒は、テレフタル酸製造プロセスの心臓部の一つである。そのため、高活性触媒の開発を行った。

テレフタル酸に含まれる4-CBAの水素添加触媒としては、一般に周期表第8族の貴金属触媒が用いられる³⁾。触媒活性に及ぼす活性成分の活性を比較したものを図2に示す。活性は4-CBAの除去率で比較した。試験に供した活性成分は、パラジウム(Pd)、白金(Pt)、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)であり、さらに比較のために、第8族貴金属以外に水素添加触媒としてよく知られているニッケル(Ni)を加えた。いずれも活性炭に担持させたもので、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウムは担持量0.5 wt%であり、ニッケルは20 wt%である。パラジウムとロジウムが最も活性が高く、次いでルテニウム、白金の順であり、ニッケルは担持量が多いにもかかわらず、活性が最も低かった⁴⁾。この結果から、触媒としてはパラジウムを活性炭に0.5 wt%担持させたものを採用した。また、担体である活性炭も、種々の活性炭について、活性、強度、細孔分布などを評価して決定した。

テレフタル酸中の4-CBAは、水素添加によってヒドロキシメチル安息香酸を経て、パラトルイル酸に転換される。反応器内でのこれらの成分の濃度変化の様子を図3に示す。4-CBAは反応器入口で急激に低下し、それとともにヒドロキシメチル安息香酸が生成され、さらにパラトルイル酸に転換されていく状況がよくわかる。さらに、4-CBAの一部は、水素添加反応ではなく、脱カルボニル



注: — (4-CBA), ---- (ヒドロキシメチル安息香酸)
-.- (パラトルイル酸), (安息香酸)

図3 水素添加反応器中の濃度変化

4-CBAは、反応器入口で急速に濃度が低下する。

反応によって安息香酸に転換されている。

3.2 精製テレフタル酸の晶析

テレフタル酸中に含まれる不純物は、大部分が色調に悪影響を及ぼさないパラトルイル酸に転換される。しかし、最終製品である高純度テレフタル酸に含まれるパラトルイル酸でも、含有量は可能なかぎり少ないことが望まれる。

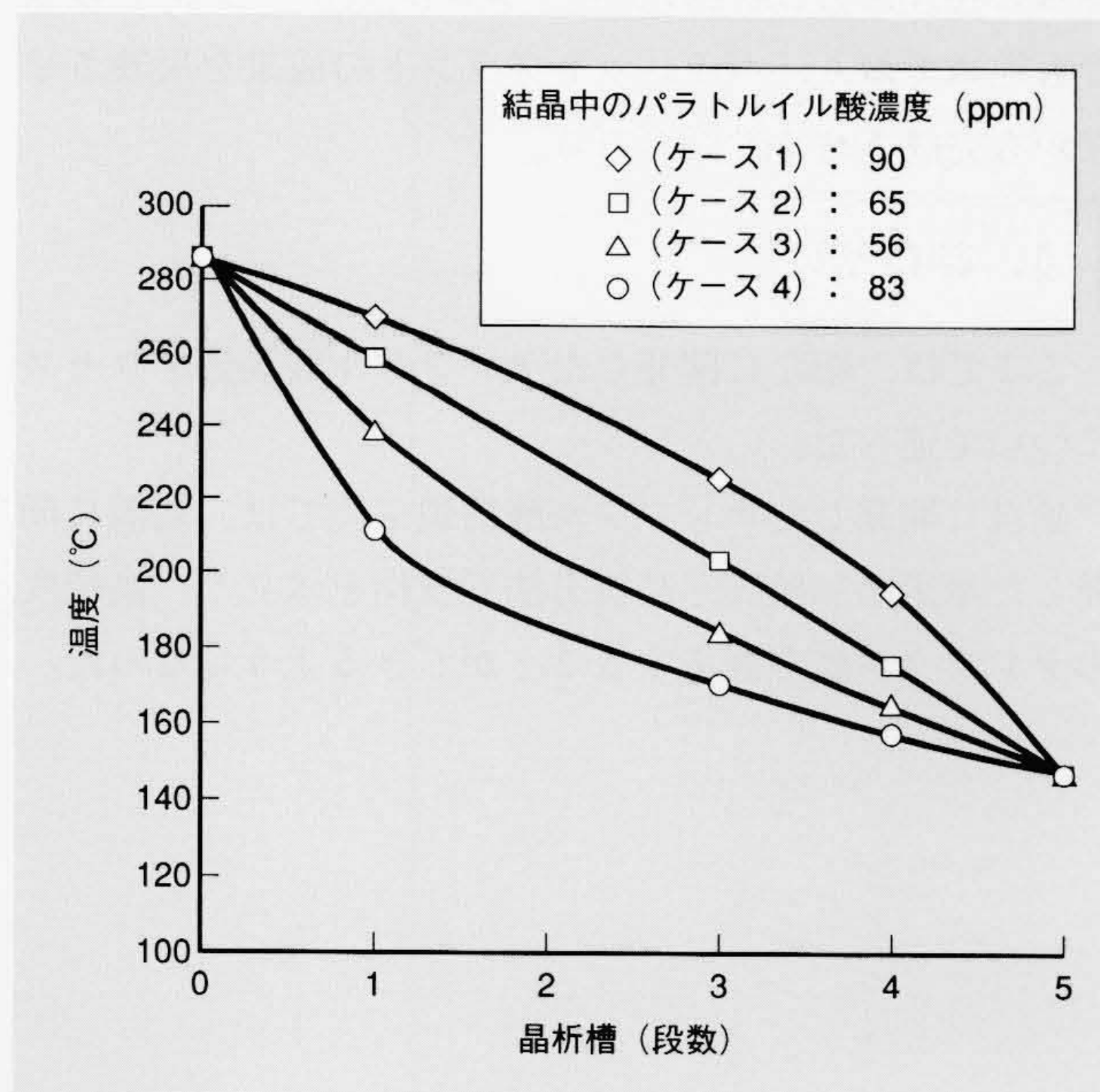


図4 晶析温度とパラトルイル酸濃度

パラトルイル酸濃度を最小とする最適温度分布がある。

水に溶解させた条件で、不純物を水素添加することによって精製したテレフタル酸は、晶析工程で徐々に温度を低下させて、結晶化して分離する。晶析中にパラトルイル酸の一部は結晶中に取り込まれるため、最終製品である高純度テレフタル酸に含有されることとなる⁵⁾。

テレフタル酸結晶中に取り込まれるパラトルイル酸の割合について検討した結果、この割合は結晶化温度の関数であり、温度の低下とともに増大することがわかった⁶⁾。製品中に含まれるパラトルイル酸の含有量を適正值以下に抑制するためには、(1)一度に温度を低下させて晶析するのではなく、複数の晶析槽を用いて段階的に温度を低下させる、(2)各晶析槽の温度を適正に設定する、(3)晶析最終段温度を一定温度以上に維持することが必要であることが明らかになった。各晶析槽の温度を変化させた場合の製品中のパラトルイル酸濃度を図4に示す。各晶析槽の温度設定値により、テレフタル酸中のパラトルイル酸濃度が大きく異なることがわかる。

4. 今後の計画

現在、年産5万t規模のパイロットプラントを建設中である。このパイロットプラントは1998年早々には完成する予定であり、引き続いて実証運転を行う。さらに、このパイロットプラントでは、新たな試みとして、粗テレフタル酸の固液分離工程に後続する乾燥工程を省略し、精製工程に連続的に接続する方法についても実証する予定である。パイロットプラントに続く計画としては、大容量の年産90万t規模のテレフタル酸製造プラントの設計も進めており、パイロットプラントの成果を反映させながら完成させる計画である。

5. おわりに

ここでは、新たに開発したテレフタル酸製造プロセスについて述べた。

独自に開発したテレフタル酸精製工程では、新規に開発した水素添加触媒と晶析方法で技術を確立し、高純度のテレフタル酸を製造することができるようになった。

今後は、実証運転の結果を反映させて、性能、運転性、経済性に優れたテレフタル酸製造プロセスを完成させていく考えである。

参考文献

- 1) 白木：三井石化/水添精製法高純度テレフタル酸プロセス，化学工学，58，10，787～789(1994)
- 2) Y. Ichikawa, et al.: Compare Pure TPA Process, Hydrocarbon Processing, Nov. 103～108(1972)
- 3) 特公昭41-16860テレフタル酸の製造方法
- 4) 向出，外：テレフタル酸精製用水素添加触媒活性に及ぼす調整条件の影響，日本化学会第72春季年会講演予稿集I，p.302(1997)
- 5) 特開昭50-49248テレフタル酸の回収方法
- 6) 特願平8-244450テレフタル酸の回収方法

執筆者紹介



吉田信夫

1973年日立製作所入社，機電事業部 環境・プラントエンジニアリング本部 化学システム部 所属
現在，テレフタル酸製造プロセスの研究開発に従事
化学工学会会員，エネルギー学会会員



本地章夫

1980年日立製作所入社，日立研究所 エネルギー・環境研究部 所属
現在，超臨界水を利用した廃棄物処理技術の開発に従事
工学博士
電気化学会会員，化学会会員，触媒学会会員
E-mail: honji@hrl.hitachi.co.jp



渥美賢司

1976年日立エンジニアリング株式会社入社，
1991年日立製作所転属，笠戸工場
化学プラントエンジニアリングセンタ 所属
現在，テレフタル酸製造プラントの設計およびプロジェクト取りまとめに従事
E-mail: k-atsumi@cm.head.hitachi.co.jp



鈴木春生

1980年日立産機エンジニアリング株式会社入社，
1991年日立製作所転属，笠戸工場
化学プラントエンジニアリングセンタ 所属
現在，テレフタル酸製造パイロットプラントの設計，取りまとめに従事