

公 告 本

90年12月31日 修正
補充

| | |
|------|--|
| 申請日期 | 89. 7. 31 |
| 案 號 | 89115301 |
| 類 別 | C07C 51/265, 51/42, 51/43, 51/44, 中文說明書修正本(90年12月) |

A4
C4

(以上各欄由本局填註) 51/487, 63/26

發 明 專 利 說 明 書 506965

| | | |
|--------|---------------|---|
| 一、發明名稱 | 中 文 | 具改良先驅物、溶劑以及乙酸甲酯回收率之製備純化對苯二甲酸之方法 |
| | 英 文 | "PROCESS FOR PRODUCING PURE TEREPHTHALIC ACID WITH IMPROVED RECOVERY OF PRECURSORS, SOLVENT AND METHYL ACETATE" |
| 二、發明人 | 姓 名 | 威廉 大衛 巴頓 |
| | 國 籍 | 英國 |
| | 住、居所 | 英國英格彼哈維市艾舒路1號 |
| 三、申請人 | 姓 名 (名稱) | 美商杜邦股份有限公司 |
| | 國 籍 | 美國 |
| | 住、居所 (事務所) | 美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號 |
| | 代 表 人 姓 名 | 馬瑞安·迪·麥克奈海 |

(由本局填寫)

| |
|-----------|
| 承辦人代碼： |
| 大 類： |
| I P C 分類： |

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

美國 1999年09月21日 09/400,035 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝
訂
線

五、發明說明 (1)

發明背景

本發明係關於一種製造純對苯二甲酸之連續整合方法，特別係關於一種具有回收及/或循環對苯二甲酸前驅物、殘餘乙酸及例如乙酸甲酯之其餘反應副產物的改良裝置之整合方法。

對苯二甲酸於商業上係以二階段式方法製造，該方法係始於在金屬溴化物催化劑系統之存在下，於乙酸溶劑內以空氣(分子氧)氧化對二甲苯。粗製(亦即不純的)對苯二甲酸產物係於氧化階段自漿液中分離，通常係以乾燥結晶粉末之形式分離。粗製對苯二甲酸係以濕餅之形式自漿液中回收，若需要，該濕餅可以乙酸或水洗滌。然後，濕餅係送至乾燥器中，並於該處去除任何附著溶劑，以形成粗製對苯二甲酸。水係氧化反應的主要副產物，且其隨反應廢氣流自反應區去除。廢氣流也包括乙酸及低濃度乙酸甲酯，其中乙酸甲酯為乙酸之氧化作用所得之反應副產物。自廢氣流中分離及回收乙酸以供循環利用之較佳手段係經由使用選自例如乙酸正丁酯、乙酸正丙酯及乙酸異丁酯之有機挾帶劑進行廢氣流冷凝產物之共沸蒸餾。於共沸蒸餾製程的主要進料係衍生自氧化反應的頂部餾分之情況下，進料流中乙酸甲酯之存在對於可以共沸方式自冷凝產物去除之水量將造成不良之影響，原因在於乙酸甲酯與水之共沸混合物係在單相區，亦即，其水共沸混合物將具有低水含量。

於該方法之第二階段，亦即純化階段，粗製對苯二甲酸

五、發明說明 (2)

晶體係於升高壓力及溫度下溶解於水中，所得溶液係於第VIII族貴金屬氫化催化劑之存在下進行氫化。純化後的酸係經由自加氫處理的水溶液中結晶酸而予回收。大部分之主要雜質，亦即衍生自化合物4-羧苯甲醛及未經辨識色體的對甲苯甲酸以及例如苯甲酸及對苯二甲酸之若干其它有機成分則仍然溶解於水溶液中。此殘留之水溶液稱作「純場母液」，亦即PPML。

惟更為近期的商用二階段式製法應在消弭以個別乾燥產物之形式回收粗製對苯二甲酸之需求，取而代之，該製法係以整合方式進行，如此，粗製對苯二甲酸晶體可藉由將漿液沉積於過濾材料之移動帶上以濕餅之形式自氧化階段形成的漿液中回收。然後，濕餅係根據預定系列的洗滌步驟以水或其它溶劑洗滌，之後，其可幾乎立刻再溶解於純化作用之水中、而無需分別之乾燥步驟。

整合方法因可回收及循環利用所得之純場母液而允許改良經濟效益，然於某些操作條件下，殘餘量的乙酸可能「溜」過過濾/溶劑交換過程，亦即，殘量保留於回收的粗製酸中，且流進水性母液內。純場母液中乙酸之存在嘗試將之回收利用於它處之製程中乃一大問題。因此，需要有一種方法，其可考慮製程中之殘餘乙酸及乙酸甲酯濃度，且提供循環利用殘餘對苯二甲酸、酸前驅物及純場母液，俾由整合製法中達成改良之經濟效益。

發明概述

本發明提供一種純對苯二甲酸連續製法之改良，該方法

五、發明說明 (3)

包含下列步驟：(a)於乙酸及催化劑之存在下，於升高的壓力及溫度下，使對二甲苯與空氣反應而製造粗製對苯二甲酸；(b)回收粗製對苯二甲酸，其包括定量殘餘乙酸及對甲苯甲酸；以及(c)純化粗製對苯二甲酸，純化方式係經由混合對苯二甲酸及水，升高混合物之溫度及壓力而形成水溶液，水溶液係於催化劑之存在下與氫接觸，調整氫化溶液之壓力及溫度，如此純的對苯二甲酸晶體係沉澱，殘餘乙酸及對甲苯甲酸則殘留於氫化溶液內形成純場母液，以及自純場母液回收純對苯二甲酸晶體，其改良部分包含：

(i) 將純場母液與對二甲苯接觸，以形成一種兩相系統，包含含有殘餘乙酸之水相以及含有對甲苯甲酸及對二甲苯之有機相；

(ii) 將有機相送返步驟(a)的氧化反應；

(iii) 將水相連同包含水、乙酸甲酯及有機成分的冷凝物流同時饋入至少一額外之接觸裝置，而形成第二水相及第二有機相，乙酸甲酯及殘餘乙酸係分配於此二相中；以及

(iv) 由第二水相回收乙酸甲酯，以及由第二有機相回收乙酸。

圖之簡單說明

圖1為進行本發明之一具體實施例之簡化示意製程方塊圖。

發明之詳細說明

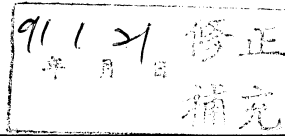
本發明係循環利用殘留於純場母液的對苯二甲酸前驅物(亦即，對甲苯甲酸)以及殘量對苯二甲酸至氧化反應中，

五、發明說明 (4)

並同時控制於純對苯二甲酸之連續整合製程中之乙酸甲酯以及殘餘乙酸濃度。本發明中之用語「整合」係指習知二階段式純對苯二甲酸之製法，其係進行第一氧化階段以及第二純化階段，藉此而免除自氧化階段中以乾燥結晶粉末之形式分離及回收粗製對苯二甲酸之需要。雖然本發明係關於一種整合方法，然其亦可應用至習知二階段式方法而獲得滿意的效果。

典型二階段式方法之第一階段涉及使用重金屬及溴化物催化劑、於例如乙酸溶劑之脂族羧酸溶劑中、藉液相空氣(分子氧)氧化對二甲苯而製造不純的(亦即粗製)對苯二甲酸，此係描述於 Saffer 等人之美國專利第 2,833,816 號中。氧化反應係使用攪拌反應器達成，反應係藉製造包含水蒸氣、乙酸及定量乙酸甲酯的頂部餾分蒸氣流達成。組成反應器頂部餾分蒸氣流之各成分濃度依據實際操作條件而定可於寬廣之範圍內改變。典型蒸氣流包含 69% w/w 乙酸，12% w/w 水，1% w/w 乙酸甲酯，而差額為大部分未縮合成分例如氮氣。

圖 1 係舉例說明用之二階段式方法之簡化示意製程方塊圖。對二甲苯之氧化作用係於氧化單元 OU 中進行。頂部餾分蒸氣流由反應器中流出且於氧化單元內冷卻形成第一冷凝產物。部分或全部之第一冷凝產物成為管線 1 所示，共沸蒸餾塔 DH 的進料流。其他進料係自氧化單元饋入蒸餾塔中，且表為蒸氣 2。共沸蒸餾證實為一種自水中分離乙酸之經濟方法，其中該分離係於選自例如乙酸正丁酯、乙酸正丙酯及乙酸異丁酯之有機挾帶劑存在下完成。分離



五、發明說明 (5)

獲得底部餾分產物包含約95重量%之乙酸，其經由管線8循環至氧化單元反應，以及頂部餾分產物包含水、乙酸甲酯及有機挾帶劑。經由管線9的頂部餾分產物又於冷凝器C被冷卻(亦即冷凝)而形成第二冷凝產物。

由於不利之分配係數及有機相之較高質量部份，乙酸甲酯傾向於保留於有機相，而當送返共沸蒸餾塔時，則傾向於干擾乙酸自水中之分離，原因在於乙酸甲酯之共沸混合物具有低水含量且位於單相區。因此本發明之一部分係關於控制共沸蒸餾塔的乙酸甲酯濃度。

氧化反應獲得粗製對苯二甲酸晶體漿液，如管線3所示。酸晶體可藉任一種適當溶劑交換裝置「SE」自漿液回收，例如藉離心機、轉鼓過濾器或設置有再製漿液器以有效進行溶劑交換之移動帶過濾器。無論採用何種方法進行溶劑交換，實際上粗製對苯二甲酸晶體通常係以濕餅形式由漿液回收，然後至少洗滌一次，但較佳於一系列洗滌步驟使用純水(亦即新鮮水)或補充水(其由製程的某個部分循環利用並經管線5通入)洗滌數次。現在含有相當量的乙酸溶劑之洗滌水可經由管線4循環至氧化單元反應，然後於整合製程回收所得粗製酸晶體，其係經管線6輸送且立刻再溶解於水中，而形成不純酸IA之溶液，並開始製程的純化階段。

粗製酸的純化係經由於純場PP中，使用第VIII族貴金屬催化劑接觸溶液及氫氣或預濕潤含氫氣體而達成。由於對苯二甲酸之低溶解度，對苯二甲酸需要大量水或高溫才能獲得所欲之對苯二甲酸溶液。實際上氫化製程可於200°C至

五、發明說明(6)

水的臨界溫度(亦即 374°C)範圍下進行。於較佳溫度範圍內，係使用約10%重量比至約35%重量比對苯二甲酸溶液。不純的對苯二甲酸的大半雜質被阻隔成為酸晶體。藉由將粗製晶體再度溶解於水(IA)溶液中，該溶液可經管線20輸送至純場中，而雜質係含於溶液內並接受催化氫化處理。

氫化製程的壓力條件係依據製程進行方式決定。由於溶液溫度實質上高於水之沸點，且由於希望水溶液維持於液相，故氫化反應係於高於大氣壓(亦即典型於4000 kPa至20,000 kPa之範圍)之壓力下於反應器中進行。壓力係選擇為不僅可維持不純的對苯二甲酸及氫之水溶液呈液相，同時也可防止酸由於微小製程變化可能造成若干溶劑氣化出現過早結晶化者，此可方便地經由使用惰性非可冷凝氣體例如氮氣而達成。「惰性」氣體表示氣體不會與對苯二甲酸或氫或溶劑反應。

氫化過程可於連續引進不純對苯二甲酸水溶液之期間使用設置用於間歇將氫氣導入催化劑床的適當氫化反應器中實施。氫氣用量係超過還原溶解的不純產物之需要量。雖然實際上極少量之氫氣係消耗用於純場PP之氫化(亦即純化過程)中，但氫用量係介於1至7莫耳之範圍內，此係於高於主要可還原雜質、4-CBA以及具有特徵黃色雜質之化學計算所需之還原需要量，同時允許保留其它具有未知結構的雜質。全部雜質之終產物性質皆未知，但藉由將催化氫化處理後經由管線21回收之對苯二甲酸產物進行光密度

五、發明說明 (7)

測量，發現不存在雜質或存在降低濃度之雜質。須避免進行嚴苛條件之氫化反應，如此對苯二甲酸不會轉成例如環己烷、1,4-二羧酸及對甲苯甲酸之其它產物。

氫化催化劑較佳為選自承載於吸附性高表面積木炭上之鉑及/或鈮之第VIII族貴金屬。可參考任何有關於水相氫化條件下具有催化有效性之氫化或催化劑之標準教科書。

經過加氫處理的水溶液可藉濾去除任何懸浮固體，例如催化劑支撐的細料以及其它大小約5微米或以上的物質。然後純化後的酸係方便地經由過濾後的溶液回收，且較佳經由結晶或經由一系列結晶步驟回收，其中水溶液藉釋放壓力而予冷卻，又，由溶液中氣化水及溶解的惰性氣體，如此造成純的對苯二甲酸晶體之沉澱，而留下純場母液作為殘餘流體介質。經預定次數的結晶步驟後，純的對苯二甲酸晶體漿液係饋入離心機、轉鼓過濾器或其它適當裝置中，以濕餅方式分離純酸晶體俾用於純場母液的進一步加工處理。純場母液，管線10，含有殘量乙酸連同某些有用的有機成分以及若干溶解的不純的對苯二甲酸。本發明之第二部分係針對由純場母液回收有用的有機成分及殘餘乙酸，藉此母液可供循環利用。

本發明之基本具體實施例包含純場母液(管線10)於適當接觸裝置CD-1接觸對二甲苯(管線11)形成二相系統，其包含一含有殘餘乙酸之水相及一含有對甲苯甲酸(亦即對苯二甲酸前驅物)以及對二甲苯之有機相。對甲苯甲酸連同任何其它可能存在的前驅物由純場母液的水性環境下移

五、發明說明 (8)

轉至對二甲苯進料的有機環境中，對甲苯酸之回收係至少 80%，基於對甲苯酸於對二甲苯及水相中之 20:1 之度量分配係數。然後有機相經管線 12 循環至氧化反應。水相經由管線 13 與第二冷凝產物流 14 (包含水、乙酸甲酯及有機成分) 同時饋入至少一額外接觸裝置 CD-2 而形成第二水相及第二有機相。冷凝產物流 14 係來自於冷凝器 C 中冷卻且凝結得自共沸蒸餾管柱 DH 的頂部餾分蒸氣流，其中所含有機成分主要來自於蒸氣流中所存在的有機挾帶劑。乙酸甲酯、有機成分及乙酸分成二相。介於挾帶劑相及水相間之乙酸甲酯與醋酸之分配係數分別係大約 4:1 及 0.7:1，若未將來自共沸蒸餾之濃縮物與來自對二甲苯萃取之水蒸氣接觸，則傾析作用所得之水相將含少於 5% 之總濃縮乙酸甲酯，原因在於該水相係形成約 15% 之總濃縮物。因此，藉由將來自對二甲苯萃取方法之水相與共沸蒸餾濃縮物合併，該水相便接近挾帶相之質量流，此使得大約 20% 之乙酸甲酯自共沸蒸餾中洗滌出來，該洗滌係一維持二液相操作之充份洗滌作用。

為達到來自脫水槽之挾帶相之較大洗滌效果，該來自對二甲苯萃取作用之水相之濃縮醋酸可萃取至挾帶相中，此可達到約 60% 之醋酸回收率，此係與使純場母液最終通過脫水口而未進行溶劑萃取方法之量相比較。水相經由管線 16 由 CD-2 運至蒸餾管柱 DC，乙酸甲酯經由管線 17 由管柱頂餾分回收。中間有機物，例如挾帶劑，係經由管線 15 循環至傾析器中。水由蒸餾管柱底部排出，經由管線

五、發明說明 (8a)

18 循環或經由管線 19 拋棄。乙酸及有機挾帶劑可經由管線 7 將有機相送返 (亦即循環) 至共沸蒸餾塔 DH 作為回流產物而由有機相中回收。

前述進行本發明之改良溶劑萃取過程之適當接觸裝置可為傾析器、多階段式接觸器或一系列混合沉降器單元，如任何標準教科書所示。本發明方法絕非意圖圍限於任何特定類型的接觸裝置。

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 具改良先驅物、溶劑以及乙酸甲酯回收率之)
製備純化對苯二甲酸之方法

一種製造純的對苯二甲酸之方法，其具有回收及/或循環對苯二甲酸前驅物、殘餘乙酸及例如乙酸甲酯之其餘反應副產物之改良裝置。

英文發明摘要(發明之名稱： "PROCESS FOR PRODUCING PURE
TEREPHTHALIC ACID WITH IMPROVED
RECOVERY OF PRECURSORS, SOLVENT AND
METHYL ACETATE")

Process for producing pure terephthalic acid having improved means for recovering and/or recycling terephthalic acid precursors, residual acetic acid and other reaction by-products, such as methyl acetate.

90.12.31

修正
補充

六、申請專利範圍

1. 一種連續製造純對苯二甲酸之方法，該方法包含下列步驟：

(a)於乙酸及催化劑之存在下，於升高的壓力及溫度下，使對二甲苯與空氣反應而製造粗製對苯二甲酸；(b)回收粗製對苯二甲酸，包括定量殘餘乙酸及對甲苯甲酸；以及(c)純化粗製對苯二甲酸，純化方式係經由混合對苯二甲酸及水，升高混合物之溫度及壓力而形成水溶液，水溶液係於催化劑存在下接觸氫，調整氫化溶液之壓力及溫度，如此純的對苯二甲酸晶體係沉澱，殘餘乙酸及對甲苯甲酸則殘留於氫化溶液內形成純場母液，以及由純場母液回收純對苯二甲酸晶體，改良部分包含：

(i) 使純場母液與對二甲苯接觸，以形成一種兩相系統，包含含有殘餘乙酸之水相其以及含有對甲苯甲酸及對二甲苯之有機相；

(ii) 將有機相送返步驟(a)的氧化反應；

(iii) 將水相連同包含水、乙酸甲酯及有機成分的凝物流同時饋入至少一額外接觸裝置，而形成第二水相及第二有機相，於其中乙酸甲酯及殘餘乙酸係分配於此二相中；以及

(iv) 由第二水相回收乙酸甲酯以及由第二有機相回收乙酸。

圖 1

