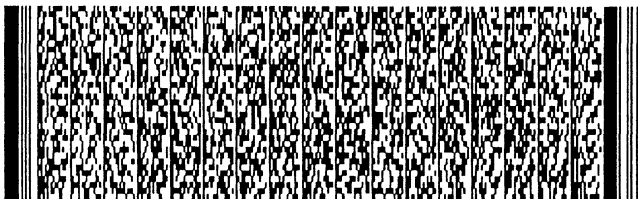


申請日期： 87.11.3	案號：87118259	修正 91.8.15 本 年 月 日 補充
類別： 207C 03/26		

(以上各欄由本局填註)

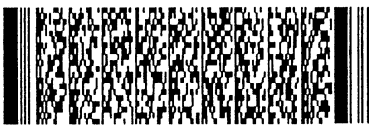
公告本		發明專利說明書	513404
一、發明名稱	中文	於生產純對苯二甲酸時回收氫之改良方法	
	英文	IMPROVED PROCESS FOR RECOVERING HYDROGEN IN PRODUCING PURE TEREPHTHALIC ACID	
二、發明人	姓名 (中文)	1. 大衛 派克 2. 菲歐納 瑪利 康貝兒 3. 安卓 哈里遜	
	姓名 (英文)	1. DAVID PARKER 2. FIONA MARY CAMPBELL 3. ANDREW HARRISON	
	國籍	1. 英國 2. 英國 3. 英國	
	住、居所	1. 英國米多斯布洛夫郡大阿頓市露葛林路3號 2. 英國可利夫蘭德郡揚姆市曼諾屋米斯路2號 3. 英國史透克司利市亞克利斯路23號	
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 美商杜邦股份有限公司	
	姓名 (名稱) (英文)	1. E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY	
	國籍	1. 美國	
	住、居所 (事務所)	1. 美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號	
	代表人 姓名 (中文)	1. 馬瑞安. 迪. 麥克奈海	
	代表人 姓名 (英文)	1. MIRIAM D. MECONNAHEY	
			

本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
英國 GB	1997/07/16	GB 9714907.4	無

有關微生物已寄存於	寄存日期	寄存號碼
-----------	------	------

無



五、發明說明 (1)

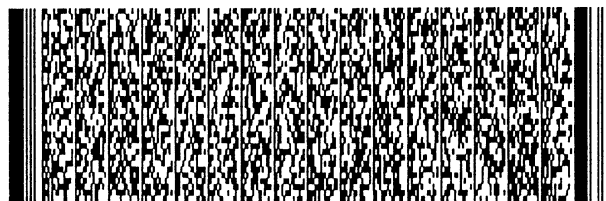
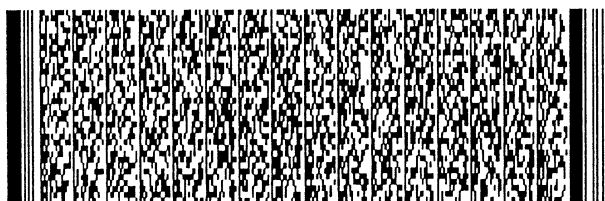
發明背景

本發明係關於芳族羧酸產物之製造，尤其關於從生產高純對苯二甲酸過程中排出氣流回收和循環過量氫之方法。純對苯二甲酸之製造包括於高溫高壓下將水溶液相溶液中不絕對苯二甲酸(一般含4-羧基苯甲醛(4-CBA)、有色體和其它雜質)催化氫化而成。將不純的對苯二甲酸在惰性氣氛(如氮氣)和足夠高的溫度及壓力下溶於水中，得到的溶液在VIII族貴重金屬存在下氫化催化。氫的用量應多於可還原的主要雜質(如4-CBA)的化學計算量1到7 mol。

反應溶液隨後與催化劑分離，減壓冷卻，水汽和溶解的惰性氣體從溶液依次蒸發，經一系列結晶步驟使對苯二甲酸結晶沉澱，從而使純淨的對苯二甲酸從溶液中分離出來。美國專利3,584,039曾報導，如需溶解的步驟，蒸發的水也可凝縮和循環。然而，壓力減小會導致過量的氫和惰性氣體與對苯二甲酸的部分分解產物和主要中間體形成的其它揮發性混合物一起從溶液中分離。典型的分解反應包括4-CBA脫羧生成 $C_6H_5COOH + CO$ 和TPC脫羧生成 $C_6H_5COOH + CO_2$ 。一氧化碳(CO)對催化氫化反應來說是一種為人熟知的毒物。依靠氫化催化劑的活性程度，該脫羧反應(及其它的反應)會在排出的氣流中產生可測其含量的氣體雜質，這些雜質如果循環到氫化反應中，就會出現問題。因此，排出氣流中過量的氫和其它非壓縮性組份通常要經過出口洗滌，再排入大氣中。

發明簡述

本發明提供一種從生產高純度對苯二甲酸過程的排出氣



五、發明說明 (2)

流回收和循環過量氫之方法，純對苯二甲酸之製造包括將一般含有4-羧基苯甲醛(4-CBA)、有色體和其它雜質的不純對苯之甲酸在含水液相溶液中於高溫和高壓下經催化氫化制成。含有4-羧基苯甲醛、有色體和有色前體的不純對苯二甲酸之商業純化方法一般包括以下步驟：

(1) 在惰性氣氛中形成一種含有不純對苯二甲酸的水溶液；

(2) 以氫或預先濕化之含氫氣體處理該水溶液，氫之濃度應多於還原4-羧基苯甲醛為對-甲苯甲酸所需氫的化學計算量1到7 mol，係在VIII族貴重金屬催化劑存在以及在足以維持液相溶液之高溫和高壓下還原在溶液中4-羧基苯甲醛；

(3) 將處理過的溶液與催化劑分離；以及

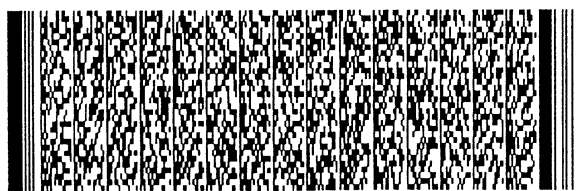
(4) 經一步或幾個分級步驟，通過減小處理過的溶液的壓力，使對苯二甲酸從分離的溶液中結晶。此時，水和溶解的惰性氣體蒸發，形成含有水蒸氣、惰性氣體、未反應的過量氫和揮發性雜質排出，而不揮發性雜質和還原產物仍溶於得到的母液中。根據本發明，氫得以回收和循環至提純程序中；

(a) 冷卻排出氣流使水蒸氣和可凝雜質凝結；

(b) 處理排出氣流，除去不凝的揮發性雜質，回收氫；以及

(c) 將氫送回氫化反應中。

離開第一結晶器或幾個分級結晶器的排出氣流，在210℃的低溫 and 280℃的高溫範圍及大約2000絕對kPa到6000絕



五、發明說明 (3)

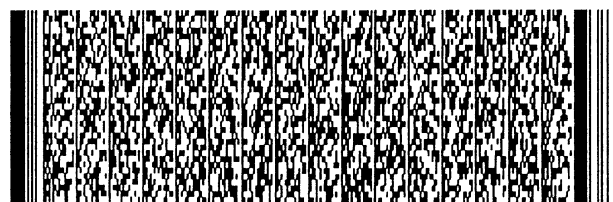
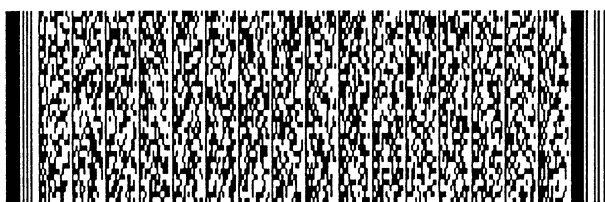
對kPa的壓力下，首先通過一個冷凝器(如餵料預熱器)，其中的熱係由排出氣流變成程序餵料或其它氣體時轉化而得，從而有效的利用了熱量。凝縮和未凝縮的蒸氣再通過一個冷凝釜或其它合適的收集凝縮裝置。排出的氣流於236℃溫度和約3200絕對kPa的壓力下，含有水蒸汽、未反應的過量氫氣、惰性氣體及從CO、CO₂、CH₄、含硫化合物選擇出的不凝縮組份釋放壓力到大約2000絕對kPa左右，以使蒸氣高於露點15℃，以保證使蒸氣在處理之前過熱。然後再進行純化處理，即有選擇性地除去或用化學方法轉化氣體雜質。這些雜質一旦進入到反應中，就會對氫化反應特別是第VIII族重金屬催化劑產生毒害作用。儘管在實際中不可能從回收的氫氣流中完全除去所有的雜質，但這些氣體雜質的含量仍可保持在允許的限度內。回收的氫氣流壓縮到10,000絕對kPa的壓力下，補充一定新鮮氫氣，再返回至氫反應器中。

圖式簡述

圖1係本發明所述的氫回收方法的示意圖。

發明詳述

本發明提供了自生產高純度對苯二甲酸過程的排出氣流中回收和循環過量氫之方法，高純對苯二甲酸由不純對苯二甲酸制得。對苯二甲酸則是以重金屬和溴作催化劑通過液態空氣(氧分子)氧化對二甲苯制得(Saffer et al. U. S. 2,833,816)。本發明生產方法也可純化由對二烷基苯與氧分子在重金屬氧化催化劑存在下生產出的對苯二甲酸。此還原方法，亦可適用於其它的苯二甲酸，如異苯二



五、發明說明 (4)

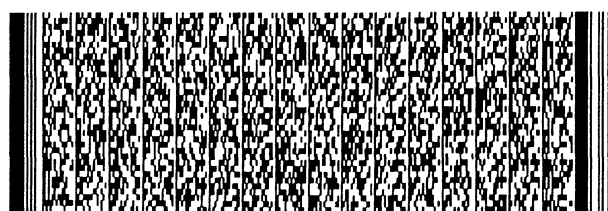
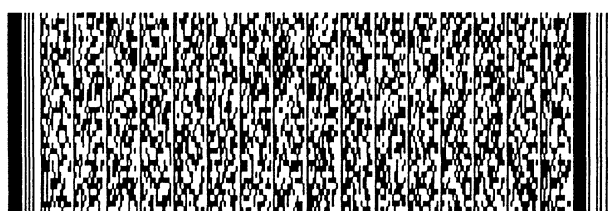
酸和和OPA。

以氫或預濕化含氫氣體催化還原雜質來純化芳族多元酸(如4-CBA)已作過描述(按Meyer et al. U. S.

3,584,039和Olsen et al. U. S. 3,639,465)。將含

4-CBA、有色體和其它雜質的對苯二甲酸在惰性氣氛(如氫氣)及足以提供溶液並維持溶液保持液相狀態之壓力下溶於水中。該溶液在一種載在隋性物(例如炭)的VIII族金屬存在下在氫和預濕化氫氣參與下發生氫化反應。由於對苯二甲酸溶解度相當低,得到所需的對苯二甲酸溶液需要大量的水和較高的溫度。實際上,氫化過程可在200℃到水的臨界溫度(374℃)下實施。選擇此溫度範圍的對苯二甲酸溶液重量百分比大約為10%到35%,該水溶液的溫度一般比形成飽和溶液的溫度要高幾度,這就是要保證通過控制或減小壓力來汽化和冷卻溶液時的溫度變化不會導致過早地結晶。此過程的壓力取決於水溶液蒸氣壓加上施用氫氣反應物壓力之和。而氫氣的壓力依產生的還原效果而定,一般壓力範圍為0到2500kPa,也可以更高。不純對苯二甲酸的大部份雜質包含在酸結晶中。通過將不純對苯二甲酸溶於水,雜質於溶液中,可作催化氫化處理。

氫化過程在適合的氫化反應器中進行,不純對苯二甲酸水溶液連續地進入催化床,而參加反應的氫間歇地進入。氫氣的用量應較還原溶液中雜質所需要量過量。雖然在實務上,氫化作用消耗的氫很少,但純化反應所需的氫氣的量應較主要的可還原性雜質、4-CBA、黃色的雜質、允許產生的其它未知結構的雜質過量1至7 mol。所有這些雜質



五、發明說明 (5)

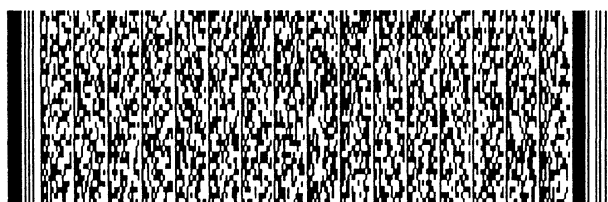
的最終產物的性質還未為人所知，但在氫化催化處理之後，通過測量對苯二甲酸產物的光密度，就可觀察其雜質已不存在或濃度降低了。為防止將對苯二甲酸轉化生成其它的產物(如環己烷、1,4-二羧酸、對-甲苯甲酸)，應避免發生強烈的氫化作用。

從VIII族貴重金屬選出的鉑和或鈀作催化劑載在吸附劑(即高表面積的炭)上，物料在水溶液氫化條件下的催化效果可參考一些氫化或催化的標準文獻。

氫處理水溶液可經過濾除去懸浮的固體，如催化載體微粒和約5微米或更大一些的異物。從過濾的溶液中，可以很容易方便地經結晶器或水溶液減壓冷卻的一系列結晶步驟，使水和溶解的惰性氣體從溶液中蒸發，對苯二甲酸結晶沉澱，從而回收純化的酸。

現在回到繪圖上來，圖1是本發明具體實施例的一個簡易流程圖，此具體實施例僅用以說明，而不應認作是本發明的限度範圍。

參考圖1，含有粗(即不純)對苯二甲酸的水溶液從管線10經含有熱交換器12和14的預加熱系列流到氫化反應器16中。氫氣由管線18提供，氫化反應在VIII族貴重金屬催化劑參與下，在4000至20000絕對kPa的壓力和250℃以上至350℃的溫度下完成。氫化作用後的溶液與催化劑分離，從氫化反應器流出經管線20通過一系列結晶器(圖示僅為第一結晶器22)。釋放降低壓力，在此分級階段，水和溶解的惰性氣體蒸發，形成含有水蒸氣、惰性氣體、未反應過量的氫和揮發性雜質的排出氣流，而不揮發性雜質仍溶



五、發明說明 (6)

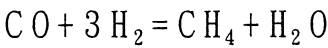
於得到的母液中。

排出氣流由管線24進入到熱交換器12中冷卻，一般在210℃到270℃的範圍內，冷凝水蒸氣和可凝雜質。冷凝液經過反應預熱凝縮釜26從管線28分出，分出的其餘氣流部分經管線30通到第二熱交換器31中，進一步降低溫度和壓力回收部分水蒸氣和可凝雜質。出自反應預熱凝縮釜26的排出氣流在3200絕對kPa壓力及236℃的溫度下，具有下列組成：

組份	濃度(%V/V)
氫氣	55
CO ₂	1
CO	0.2
水蒸氣及 其它成分	43.8

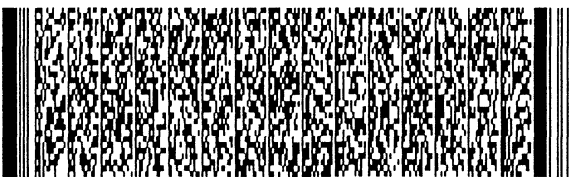
降低排出氣流壓力在2000絕對kPa，以保證使蒸氣於高於露點15℃左右過熱。然後排出氣流在稱為42的處理步驟中處理，以除去或化學轉化對氫化反應有害的雜質氣體(主要是CO和CO₂)。處理步驟的選擇和數量根據排出氣流的組成和經濟考慮而定。

甲烷化作用可使排出氣流中微量的CO與H₂反應生成水和CH₄反應如下：



這是以經支載之氧化鎳催化劑發生的放熱反應。如上所示，此類型反應需消耗少量的氫氣。

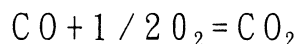
由熟知的壓力回轉吸附方法，排出氣流的雜質還可選擇



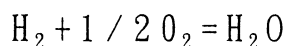
五、發明說明 (7)

性地吸附到分子篩吸附劑上。由於高揮發性和低極性，排出氣流中的氫不會被吸附。

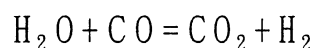
另外的處理方法是選擇性地氧化CO，反應如下：



同時還會發生下面的競爭反應：

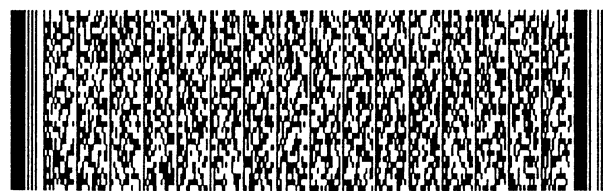
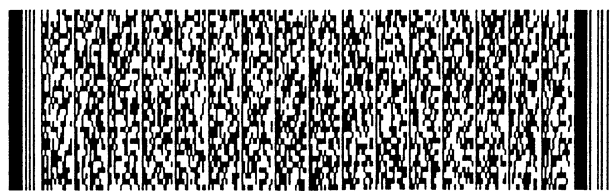


該方法使用氧氣且需要含有0.3%鉑(以氧化鋁支載)作催化劑。由於此方法經濟和可操作性的原因，離開反應預熱凝縮釜26的排出氣體的較佳處理方法可採取由CO轉化為CO₂的低溫轉化方法：

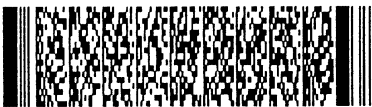


出自反應預熱凝縮釜26的排出氣流減壓到2000 kPa，使其在進行"轉化爐"前保證氣體在露點以上。為防止氣體在催化劑上凝結，選擇高於露點的最低溫度是15℃。排出氣流中含有大量的水蒸氣，使其較其他的轉化方法更加可行，可期望CO有99%的轉化率，而且催化劑有大約三年的壽命。另外，反應過程中產生了少量有益的氫氣。適合的催化劑是氧化銅、氧化鋅以及氧化鋁催化劑，如"Katalco"83-3，可自帝國化學工業公司得到。

富含氫氣的氣流經處理步驟42，在50℃溫度下冷凝除去蒸氣中附著的水分，蒸氣流用苛性鹼洗滌除去CO₂，已防止其在氫回收循環過程中積累。回收的氫氣流36與經由管線38之補充新鮮氫氣流引入氫氣壓縮機34之吸氣側，在此經壓縮到10000 kPa壓力後，由管線18循環到氫化反應器16中。另外，經由管線40之清除可使不純物維持於可以忍



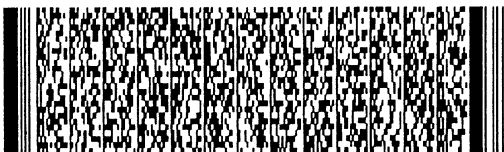
五、發明說明（8）
受 的 限 度 。



圖式簡單說明

圖 式 中 重 要 元 件 符 號 說 明

符 號	意 義
10	管 線
12	熱 交 換 器
14	熱 交 換 器
16	氫 化 反 應 器
18	管 線
20	管 線
22	第 一 結 晶 器
24	管 線
26	反 應 預 熱 凝 縮 釜
28	管 線
30	管 線
31	第 二 熱 交 換 器
34	氫 氣 壓 縮 機
36	回 收 之 氫 氣 流
38	管 線
40	管 線
42	處 理 步 驟

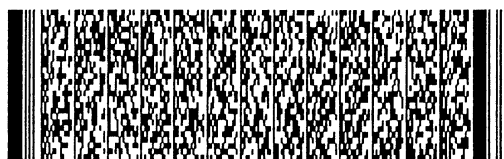
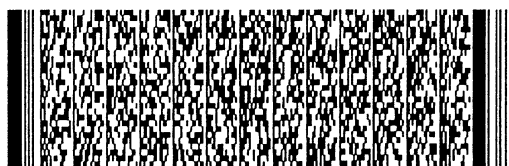


四、中文發明摘要 (發明之名稱：於生產純對苯二甲酸時回收氫之改良方法)

本案係關於一種於生產高純度對苯二甲酸時從流程排出氣流中回收和循環過量氫之方法。純對苯二甲酸之產製包括於高溫高壓下將水溶液相溶液中之不純對苯二甲酸(一般含4-羥基苯甲醛、有色體和其他不純物)催化氫化而成。

英文發明摘要 (發明之名稱：IMPROVED PROCESS FOR RECOVERING HYDROGEN IN PRODUCING PURE TEREPHTHALIC ACID)

A method for recovering and recycling excess hydrogen from process vent streams in the production of highly pure terephthalic acid where the production of the pure terephthalic acid comprises catalytically hydrogenating impure terephthalic acid, which typically contains 4-carboxybenzaldehyde (4-CBA), color bodies and other impurities, in aqueous liquid phase solution at elevated temperature and pressure.



六、申請專利範圍

1. 一種由含有雜質4-羧基苯甲醛、有色體和有色生成物前體的不純對苯二甲酸製造純對苯二甲酸的方法，其包括：

(1) 在惰性氣氛中形成含有不純對苯二甲酸的水溶液；

(2) 以氫處理水溶液，其用量應多於還原溶液中4-羧基苯甲醛的化學計算量1到7 mol，提供足夠的高溫和高壓使溶液維持於液相，在VIII族貴重金屬催化劑存在下，使4-羧基苯甲醛轉化為對甲苯甲酸；

(3) 將處理後溶液與催化劑分離；

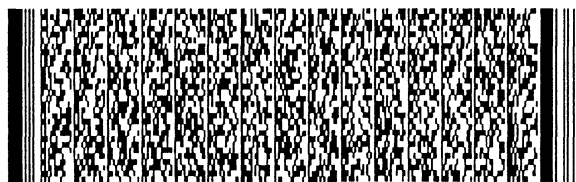
(4) 通過釋放降低壓力以一步或一系列分級步驟使對苯二甲酸從分離的溶液中結晶；藉此，水和溶解的惰性氣體蒸發，形成含有水蒸氣、惰性氣體、過量的氫及選自CO、CO₂和CH₄的揮發性雜質的排出氣流，而得到的不揮發性雜質和其還原產物仍溶解在得到的母液中；其改進包括：

(a) 冷卻排出氣流，凝縮水蒸氣和可凝雜質；

(b) 處理排出氣流，除去或化學轉化其不可凝揮發性雜質為惰性組份，從而回收氫；以及

(c) 將氫氣送回氫化反應中。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，包括處理排出氣流的附加步驟，即在步驟(a)於氧化銅、氯化鋅和氧化鋁催化劑存在下，令CO化學轉化為CO₂，並以鹼液洗滌除去排出氣流中之CO₂。



圖式
本
圖

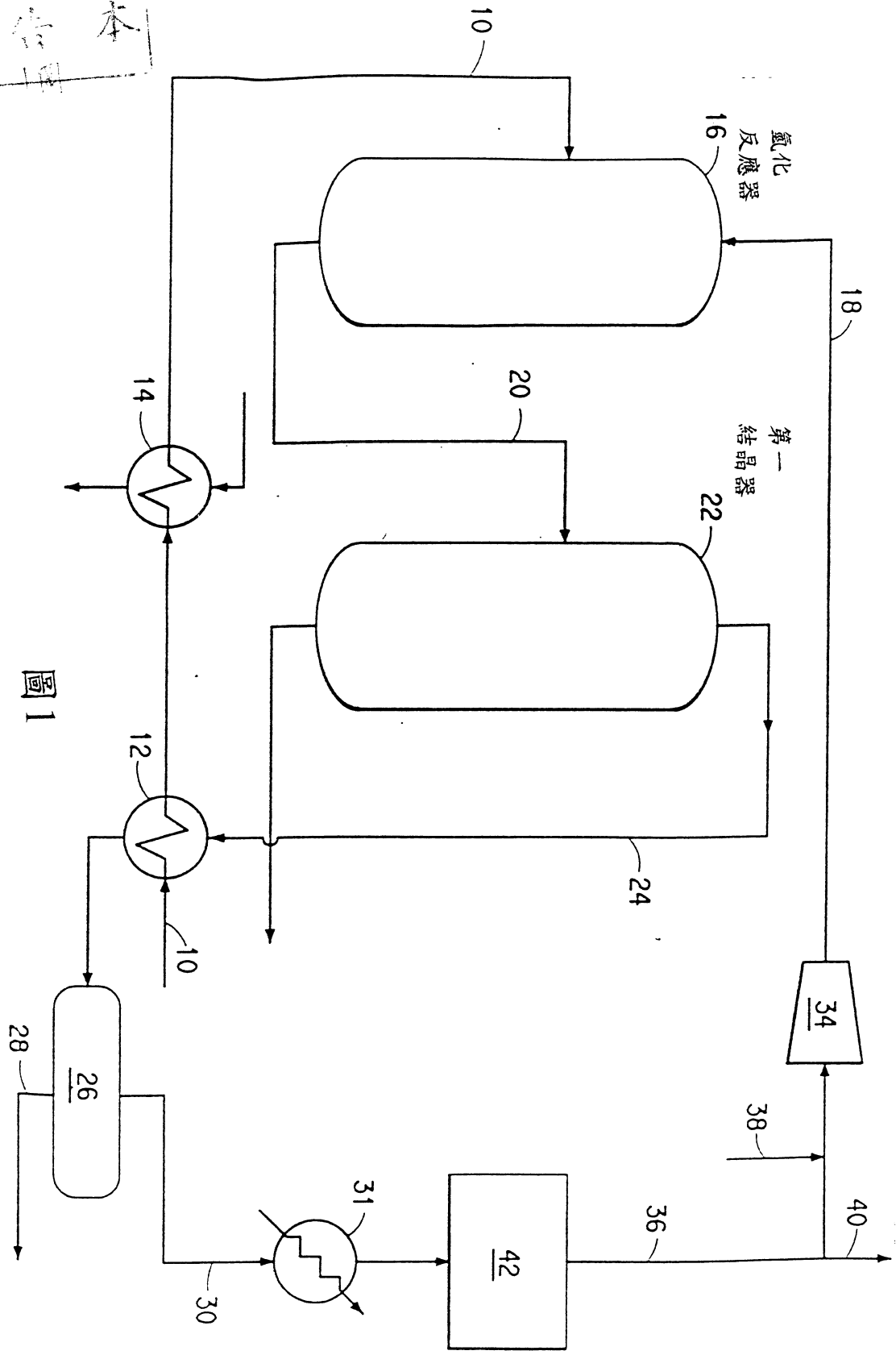


圖 1