



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201029965 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 16 日

---

(21)申請案號：098108748

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 03 月 18 日

(51)Int. Cl. : **C07C51/47 (2006.01)**

**B01J39/04 (2006.01)**

**B01J39/20 (2006.01)**

(30)優先權：2009/02/10 美國 12/368,886

(71)申請人：普萊特公司 (美國) THE PUROLITE COMPANY (US)

美國

(72)發明人：曹祥威 TSAO, HSIANG WEI (US)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：0 共 25 頁

---

(54)名稱

除去碘化物的方法

METHOD OF IODIDE REMOVAL

(57)摘要

本發明提供使用離子交換樹脂降低碘化物化合物濃度的方法。該離子交換樹脂是具有與銀交換的硫官能基的大孔樹脂，幹重容量為至少 5.0eq/kg，平均孔徑(D<sub>50</sub>)為約 400Å-800Å，孔體積為約 0.4ml/g-0.6ml/g，且表面積為約 20m<sup>2</sup>/g-40m<sup>2</sup>/g。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201029965 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 16 日

---

(21)申請案號：098108748

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 03 月 18 日

(51)Int. Cl. : **C07C51/47 (2006.01)**

**B01J39/04 (2006.01)**

**B01J39/20 (2006.01)**

(30)優先權：2009/02/10 美國 12/368,886

(71)申請人：普萊特公司 (美國) THE PUROLITE COMPANY (US)

美國

(72)發明人：曹祥威 TSAO, HSIANG WEI (US)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：0 共 25 頁

---

(54)名稱

除去碘化物的方法

METHOD OF IODIDE REMOVAL

(57)摘要

本發明提供使用離子交換樹脂降低碘化物化合物濃度的方法。該離子交換樹脂是具有與銀交換的硫官能基的大孔樹脂，幹重容量為至少 5.0eq/kg，平均孔徑(D<sub>50</sub>)為約 400Å-800Å，孔體積為約 0.4ml/g-0.6ml/g，且表面積為約 20m<sup>2</sup>/g-40m<sup>2</sup>/g。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

#### 發明領域

本發明大體上涉及樹脂及其在水性和非水性溶劑應用  
5 中的用途，並且具體涉及負載金屬的離子交換樹脂在由醋酸  
處理或有機溶劑處理中除去含碘化物的化合物中的用途。

### 【先前技術】

#### 發明背景

醋酸和醋酸酐用於多種應用，包括醋酸乙烯酯的製  
10 備、酯的製備、醋的形成以及作為溶劑。通常通過甲醇的  
羰基化和/或醋酸甲酯在含有銨和碘化物的催化劑存在下  
製備醋酸。

然而，即便是在蒸餾之後，醋酸或醋酸酐仍含有少量  
的碘化物雜質。這是存在問題的，特別是因為即便是少量  
15 的碘化物也會降低催化劑在下游工序中的使用期限。例  
如，大部分製備的醋酸用於通過使用敏感的、昂貴的、含  
有諸如金和鈀的金屬的催化劑的方法製備醋酸乙烯酯和醋  
酸纖維素。由於鹵化物，特別是碘化物化合物，鈍化或“毒  
化”金催化劑和鈀催化劑，優選基本上不含鹵化物的起始材  
20 料。

即便是在大量純化以後，羰基化反應產物通常仍含有  
來自在羰基化反應之前作為促進劑加入反應介質中的初始  
鹵化物的污染物以及來自在羰基化反應期間產生的新的鹵  
化物的污染物。雖然這些雜質的精確組成未知，但雜質包

含碘化氫、諸如甲基碘和己基碘的烷基碘以及碘化物鹽的混合物。在該混合物中還可以存在包括芳香碘化物的其他碘化物。

5 醋酸中鹵化物污染物的工業標準是十億分之(ppb) 10 或更低。然而，對於用於製備醋酸乙烯酯的催化劑的碘化物污染的情況，對貴金屬催化劑的毒化作用通常是累積的並且是不可逆的。因此，期望合理地除去盡可能多的碘污染。此外，由於所有鹵化物污染物(例如HI、CH<sub>3</sub>I、C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>I和芳香碘化物)都會毒化下游的催化劑，因此應當除去所有  
10 碘化物污染物，不僅是短鏈的脂肪族碘化物。

存在多種樹脂用於醋酸碘化物的純化。大部分的這些樹脂包含與碘反應的金屬，例如銀、汞、銅、鉛、鉍、鉅或這些金屬的組合，已知其與含碘的化合物反應形成不可溶的配合物。例如，美國專利第4,615,806號用大網格強酸性陽離子交換樹脂完成對這些雜質的去除，所述樹脂在有機介質中穩定並可能通過陽離子交換而將其至少百分之一的活性部位轉化為銀或汞的形式。  
15

在美國專利第5,139,981號、第5,220,058號、第5,227,524號、第5,300,685號、第5,416,237號、第RE35615號、第  
20 6,017,969號、第6,197,997號、第6,657,078號中描述了包括大網格銀離子交換樹脂的其他樹脂。WO 2008/03446和JP 09 291058描述了具有特定粒徑和孔徑的銀離子交換樹脂。這些樹脂和方法均涉及碘化物化合物的去除。然而，亟需用於從溶劑或溶液中除去碘化物污染物的、具有更高

效率和/或更長壽命的樹脂。

## 【發明內容】

### 發明概要

目前，已形成負載銀的高性能樹脂用於在諸如醋酸和  
5 有機溶劑的處理中除去碘化物。

因此，本發明的一方面是降低液體中碘化物化合物濃度的方法，其包括使所述液體與樹脂接觸，其中所述樹脂包含強酸性大孔樹脂，所述強酸性大孔樹脂具有：

至少1%與銀交換的酸性官能基，  
10 乾重容量為至少5.0 eq/kg，  
平均孔徑( $D_{50}$ )為約400 Å - 800 Å，  
孔體積為約0.4 ml/g - 0.6 ml/g，以及  
表面積為約20 m<sup>2</sup>/g - 40 m<sup>2</sup>/g。

在本發明的一實施方案中，強酸性大孔樹脂的體積容  
15 量為至少1.40 eq/l。在本發明的另一實施方案中，強酸性大孔樹脂的乾重容量為至少5.1 eq/kg，至少5.2 eq/kg，至少5.3 eq/kg或至少5.4 eq/kg。

在本發明的一實施方案中，強酸性大孔樹脂的平均孔  
徑( $D_{50}$ )為至少500 Å，或者，在另一實施方案中，約500 Å -  
20 700 Å。

在本發明的一實施方案中，基於乾重樹脂基，銀負載為1%至37%。在另一實施方案中，銀負載為6%至36%，並且在另一實施方案中，銀負載為20%至32%。

在本發明的一實施方案中，強酸性大孔樹脂聚合物包

含約70%至92%聚苯乙烯和約8%至30%二乙烯基苯。在另一實施方案中，強酸性大孔樹脂聚合物包含約75%至85%聚苯乙烯和約15%至25%二乙烯基苯。

5 本發明的方法能夠用於降低一種或多種 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基碘的濃度，或者在另一實施方案中，更具體地，降低一種或多種 $C_1$ - $C_8$ 烷基碘的濃度。在一實施方案中，本發明的方法優先除去 $C_6$ - $C_{12}$ 烷基碘。本文所述的方法能夠將碘化物化合物濃度降低至低於約1 ppb，低於約300 ppt，低於約100 ppt或低於約30 ppt。

10 在本發明的一實施方案中，術語接觸包括使液體流過含有所述大孔樹脂的填充床。在一實施方案中，流速為每小時5至15柱床體積。

在本發明的一實施方案中，所述強酸性大孔樹脂的溫度為約20°C至約40°C。在一實施方案中，溫度為室溫。

15 在一實施方案中，被純化的液體是醋酸或醋酸酐原料。在另一實施方案中，被純化的液體是醋酸溶液，並且在另一實施方案中，所述液體是醋酸酐溶液，且在另一實施方案中，所述液體是過乙酸溶液。

20 在一實施方案中，所述強酸性大孔樹脂維持較長的時間。在一實施方案中，所述強酸性大孔樹脂的壽命為至少一年。

本發明的另一方面是降低液體中碘化物化合物濃度的方法，其包括使所述液體與樹脂接觸，其中所述樹脂包含強酸性大孔樹脂，所述強酸性大孔樹脂具有至少30%與銀

交換的酸性官能基，乾重容量為至少5.2 eq/kg，且平均孔徑( $D_{50}$ )為約500 Å - 800 Å，其中所述強酸性大孔樹脂的溫度為約20°C至約40°C。

5 本發明的另一方面是降低液體中碘化物化合物濃度的方法，其包括使所述液體與樹脂接觸，其中所述樹脂包含強酸性大孔樹脂，所述強酸性大孔樹脂具有至少12% - 25%與銀交換的酸性官能基，乾重容量為至少5.2 eq/kg，且平均孔徑( $D_{50}$ )為約500 Å - 800 Å，其中所述強酸性大孔樹脂的溫度為約20°C至約40°C。在一實施方案中，該方法特別  
10 用於碘化物濃度高於約10 ppm的情況。

本發明的另一方面是降低液體中碘化物化合物濃度的方法，其包括使所述液體與樹脂接觸，其中所述樹脂包含強酸性大孔樹脂，所述強酸性大孔樹脂具有至少8% - 12%與銀交換的酸性官能基，乾重容量為至少5.2 eq/kg，且平均孔徑( $D_{50}$ )為約500 Å - 800 Å，其中所述強酸性大孔樹脂的溫度為約20°C至約40°C。雖然該強酸性大孔樹脂的壽命週期較短，其仍為本發明的一個方面，並且可以特別用於  
15 使用低ppb碘化物(例如低於10 ppm)的實施方案，這是由於較短的預期壽命週期能夠配合工廠的周轉時間表。

20 本發明的另一方面是從醋酸、醋酸酐或其混合物的含碘溶液中降低碘化物化合物濃度的方法，其包括：使所述液體與含有離子交換樹脂的填充床接觸，其中所述樹脂包含強酸性大孔樹脂，所述強酸性大孔樹脂具有至少1%與銀交換的酸性官能基，乾重容量為至少5.0 eq/kg，平均孔徑

( $D_{50}$ )為約400 Å - 800 Å，孔體積為約0.4 ml/g - 0.6 ml/g，且表面積為約20 m<sup>2</sup>/g - 40 m<sup>2</sup>/g；並且保持足夠的接觸時間以將碘化物濃度降低至低於1 ppb。在一實施方案中，所述接觸包括使所述溶液流過含有所述大孔樹脂的填充床。

## 5      **【實施方式】**

較佳實施例之詳細說明

### 大孔樹脂

通過提供用於離子交換的高度多孔的共聚物微珠基質開發了大孔樹脂來改善動力學，其中較大的孔徑改善了化學物質向所述微珠內部的擴散(例如離子交換樹脂或IEX樹脂)，例如由Abrams和J.R. Millar (React. Funct. Polym. 35 (1997), pp. 7-22)描述的大孔樹脂和美國專利第4,224,415號中描述的大孔樹脂。大孔樹脂除了包含正常的凝膠孔隙率還包含大量非凝膠孔隙率。這種非凝膠孔隙率由存在於凝膠網格之間的通道產生。如本領域技術人員公知的，這些微觀通道是分開的並且不同於存在於所有交聯IEX樹脂中的微孔。雖然所述通道自身相對較小，但其與先前已知的凝膠型樹脂的微孔比較時是大的。通常，IEX樹脂的微珠直徑為約150 μm至1,200 μm。

20      在本領域中已知多種大孔樹脂和多種產生大孔性的方法。本領域技術人員或多或少可互換地使用術語“大孔的”、“大網格”、“海綿狀的”和“有通道的”，以此來表徵模糊的至完全不透明的微珠和樹脂。類似地，“成孔”、“相分離”、“沉澱劑”和“致孔劑”--甚至不太準確的“稀釋劑”--全部

用來指用於產生大孔結構的試劑。還形成了具有特別大的孔徑(例如 1  $\mu\text{m}$  至 10  $\mu\text{m}$ )的大孔樹脂並在美國專利第 6,323,249 號中描述,並且在分離大物質的應用中格外有用。

大孔樹脂的容量定義為每一品質和/或體積樹脂單元能夠被交換多少  $\text{H}^+$  離子。該容量以乾重容量或體積容量給出。所述乾重容量以每千克乾樹脂的當量(eq/kg)或與之相等的每克乾樹脂的毫當量(meq/g)表示,而所述體積容量則以每升完全溶脹的樹脂的當量(eq/l)表示。單磺化的苯乙烯-二乙烯基苯共聚物樹脂的理論最大乾重容量(對磺化的苯乙烯-二乙烯基苯共聚物樹脂,每個苯環一個磺基)為 4.8 eq/kg 至 5.4 eq/kg。許多樹脂的實際乾重容量大大低於該最大值。

本發明的樹脂具有與標準大孔樹脂相當的高乾重容量。在一實施方案中,乾重容量為至少 5.0 eq/kg。在另一實施方案中,乾重容量為至少 5.1 eq/kg。在另一實施方案中,乾重容量為至少 5.2 eq/kg。在另一實施方案中,乾重容量為至少 5.3 eq/kg。在另一實施方案中,乾重容量為至少 5.4 eq/kg。

在一實施方案中,乾重容量限制為不高於 5.4 eq/kg,使得增加的容量在磺化條件下不削弱所述結構。

在一實施方案中,較高的乾重容量來自雙磺化(例如在含 DVB 的樹脂中的苯環上雙磺化)。例如,含有 15% 至 20% DVB 的 Purolite<sup>®</sup> CT175 的酸容量為 4.9 eq/kg,而也還有 15% 至 20% DVB 的 Purolite<sup>®</sup> CT275 的酸容量為 5.2 eq/kg。雖然

Purolite<sup>®</sup> CT175與Purolite<sup>®</sup> CT275具有相同的共聚物結構，但Purolite<sup>®</sup> CT275是“雙磺化的”樹脂，並且還被稱為高性能催化劑。使用雙磺化的樹脂能夠是有利的，因為除了它們顯示出較高的乾重酸容量(數量)；其還可以顯示出較高的酸度(品質)。在這種實施方案中，使用高性能樹脂製備所述銀離子交換樹脂。

在樹脂中產生的孔隙，如本文所述，能夠具有通常為約100 Å至200,000 Å (即20 μm)或更高的孔徑(例如孔隙大小)。優選的大孔樹脂的中值孔徑為約400 Å至約20,000 Å。其他優選的大孔樹脂的中值孔徑為約400 Å至約700 Å。本文描述的催化劑的大孔隙與孔隙較小的催化劑相比較可以減少結垢。

樹脂的孔體積是孔隙大小和孔隙密度的函數。本發明的樹脂的孔體積為約0.3 ml/g至0.8 ml/g。在一實施方案中，孔體積為0.4 ml/g至0.6 ml/g。由於孔體積與孔隙表面和孔徑相關，因此最佳孔體積反映了含有反應動力學所需活性官能基的最佳表面積。如果孔體積太小(例如由於表面和/或直徑小)，則反應可能進行得太慢(例如擴散控制)。如果孔體積太大，則可能形成空體積。孔徑能夠確定允許滲入樹脂微珠內的分子的大小。在本發明中，最佳孔徑是重要的，因為其允許較大烷基碘(>C6)到達所述微珠內的內部活性銀部位。當烷基尺寸增加時，孔徑成為重要的因素，這與如下專利(美國專利第6,657,078號)形成對照，所述專利教導，基於所選的較小孔徑樹脂，除去癸基碘和十二烷基

碘需要高溫( $>50^{\circ}\text{C}$ )。

樹脂的表面積包括所述樹脂微珠的外表面和可到達的孔隙的表面。增加的表面積增加了樹脂與溶液之間的相互作用面積。優選地，表面積為約 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 。

5 IEX樹脂的交聯度取決於在聚合期間使用的交聯劑(例如二乙烯基苯或DVB)的量。大孔樹脂通常包含4%至30%二乙烯基苯。在凝膠樹脂中，DVB濃度通常低於8%至10%。因此，對於大孔樹脂，優選10%至30%。DVB濃度為15%至25%的樹脂在本發明的某些具體實施方案中是優選的。交  
10 聯度影響，例如，機械強度、離子交換容量、保水能力、溶脹、選擇性和離子交換劑的化學穩定性。通常，低交聯度的樹脂是軟的並且機械性能不穩定，而高交聯度的樹脂通常提供硬度、脆性和對滲透作用增加的敏感度。具有較少量交聯的樹脂具有更類似凝膠的特性。

15 樹脂粒度和粒度分佈也能夠影響離子交換樹脂的性能，例如其傳質動力學、經過填充床的壓降、流動通道和床的填充度。樹脂的平均粒度或平均球體大小(樹脂顆粒通常為球形)是指基於不同粒級的體積比例或品質比例的平均值。通常通過均勻係數(UC)描述球體大小分佈的銳度。  
20 該係數通過形成保留40%樹脂顆粒的篩目大小與保留90%樹脂顆粒的篩目大小之間的商來計算。當全部顆粒的大小均相等時，得到的該比值為1。例如，預期用於水處理的通常的樹脂的均勻係數(UC)為1.7。工業色譜分離樹脂的UC為1.05至1.25。在優選的實施方案中，UC為1至2。

機械強度描述樹脂的抗磨損能力。在具有物理優勢的離子交換樹脂中，顆粒為球形，並且樹脂不包含裂縫且不易碎。機械強度可以通過例如加水與乾燥的循環測試來測定，其中樹脂強度通過使樹脂經過重複的加水和乾燥操作來測定。通過抗壓強度測定物理硬度。在工業應用中，樹脂對滲透力的應力是重要的。已引入若干方法來測量樹脂對滲透衝擊的應力。還可以使用查狄倫測試(Chatillon test)來測量脆性，所述查狄倫測試測量將樹脂微珠置於兩平行板之間時使其斷裂或破碎所需的力(克)。以均勻的速率使所述板逐漸靠近直至達到所述微珠的“斷裂點”。該測試的目的是類比在實際使用條件下施加在單獨的樹脂微珠上的摩擦力和壓力。

能夠用於本發明中的一種具體樹脂是 Purolite<sup>®</sup> CT275。Purolite<sup>®</sup> CT275 催化劑是大孔的、強酸性的、聚合催化劑，其包含與含有磺酸官能基且幹重容量為至少 5.20 eq/kg 的二乙烯基苯交聯的大孔聚苯乙烯。平均孔徑( $D_{50}$ )為 400 Å - 700 Å。CT275 的獨特性質包括高的酸強度、高的總酸性部位和較高的熱穩定性。該催化劑還具有獨特的結構，所述結構具有包括允許反應物到達那些活性酸性部位的大孔徑與大孔體積的性質。由於其大孔結構，CT275 對於形成聚合副產物而結垢的抗性較強。此外，其具有較低的收縮和溶脹性質。

能夠用於本發明的另一具體樹脂是 Purolite<sup>®</sup> CT276。Purolite<sup>®</sup> CT276 催化劑也是大孔的、強酸性的、聚合催化

劑，其除了具有更高的乾重容量(通常為5.3 eq/kg至5.4 eq/kg)外與Purolite® CT275相似。

### 形成樹脂

本發明的樹脂能夠通過產生互穿聚合物網絡(IPN)而形成。一種優選大孔樹脂在苯乙烯、二乙烯基苯(DVB)和致孔劑與聚合引發劑一起混合以形成單體溶液時形成。優選地，DVB以至少5%的濃度存在。自由基引發劑是最期望的。產生自由基的化合物可以用來實現單體的聚合。在一方法中，將單體相加入水相以使單體懸浮聚合。可以向水中加入鹽以降低單體的水溶性。

形成樹脂後，該樹脂能夠用硫酸、發煙硫酸、三氧化硫或氯磺酸磺化以形成陽離子交換樹脂。能夠通過改變磺化條件在磺化過程中將樹脂製成高性能樹脂。高性能樹脂具有比相應的標準酸性樹脂更高的乾重酸容量和更高的酸強度。

由相應的交聯共聚物樹脂製備離子交換樹脂的方法在本領域是公知的。通過使交聯聚合物磺化而獲得的強酸性陽離子交換劑，例如交聯的聚苯乙烯，在美國專利第2,366,007號、第2,466,675號、第2,500,149號、第2,631,127號和第2,664,801號中公開。

### 形成銀取代的樹脂

在樹脂的活性部位，銀與硫酸的質子交換。這能夠通過向含有樹脂的溶液加入氧化銀來實現。基於乾重容量，銀負載應當為1%至37%。理論上，最大百分比被限制為當

100%的酸性部位被交換時的最大負載。例如，對於具有5.3 meq/g乾重容量的樹脂(例如CT275)，該最大百分比出現在36.4% w/w，而對於具有4.7 meq/g乾重容量的樹脂(例如A15)，該最大百分比出現在33.6% w/w。在一實施方案中，  
5 基於乾重容量，本發明的樹脂的銀負載為6%至36%。在另一實施方案中，基於乾重容量，銀負載為20%至32%，其為基於乾重樹脂基。能夠增加銀的交換量來增加銀離子交換樹脂的壽命。然而，這也增加樹脂的成本。

### 除去碘化物

10 本文描述的大孔樹脂特別用於從含有碘化物化合物的溶液中除去碘化物化合物。該方法特別用於醋酸或醋酸酐溶液。該方法通常包括向包含銨羧基化催化劑、甲基碘、任選的諸如碘化物鹽的穩定劑、水和醋酸甲酯的羧基化區域供給甲醇和一氧化碳。該方法在例如美國專利  
15 3,769,329、5,001,259和5,416,237以及EP 0 161 874中描述。

### 降低碘化物濃度

使本發明的樹脂與含有一種或多種碘化物雜質的液體接觸。

在一實施方案中，樹脂被填充到固定床中。在另一實施方案中，使用了分批法。  
20

對於固定床法，液體優選以預定速率通過。進料速率取決於碘化物雜質的量、具體液體所需要的純化程度、溫度以及使用的樹脂。在一實施方案中，進料速率為每小時0.5至50柱床體積。在另一實施方案中，進料速率為每小時

5至15柱床體積。任選地，樹脂床可以在使用前通過反沖而重新分佈。

在碘化物去除過程中可以使用任何合理的溫度。合理的溫度是低於所述樹脂溫度限制的溫度(例如，對於CT275為200°C)。在一實施方案中，液體與樹脂在20°C至80°C的溫度下接觸。在另一實施方案中，液體與樹脂在20°C至50°C的溫度下接觸。在另一實施方案中，該溫度為20°C至35°C。在一實施方案中，該溫度為近似室溫。

使用本文所述的樹脂，可以在除去碘化物污染物之前和/或之後使液體通過另一純化床。例如，可以使液體在通過本文所述的高性能銀離子交換樹脂之前首先通過樹脂床除去包括陰離子碘化物雜質的陰離子雜質。任選地，可以使液體通過兩個或多個高容量銀離子交換樹脂床。

優選地，碘化物水準降低至低於10 ppb (十億分之10)的液體碘化物濃度，或者更優選低於3 ppb。優選地，在液體與高性能銀離子交換樹脂接觸後剩餘的碘化物的量為低於1 ppb，或更優選低於300 ppt (萬億分之300)。還更優選地，所得碘化物濃度為低於100 ppt的碘化物污染物。如本文所述，碘化物污染物或雜質的濃度定義為含有碘化物的任何分子的濃度，所述碘化物諸如HI、CH<sub>3</sub>I、C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>I、C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>I或C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>I或更高含碳碘化物。

在一實施方案中，根據本發明除去的碘化物雜質為HI或具有1至20個碳原子的烷基碘，其中所述烷基碘可以是線性或分支的，或者任選地被一個或多個取代基取代。在一

實施方案中，烷基碘是未被取代的。在另一實施方案中，烷基碘具有6至20個碳原子。在另一實施方案中，烷基碘具有6至12個碳原子。在另一實施方案中，烷基碘具有1至12個碳原子。在另一實施方案中，烷基碘具有1至8個碳原子。

- 5 雖然本文公開的方法除去大量不同長度的碘化物雜質，但本發明特別用於除去特定尺寸的碘化物雜質。較大孔隙大小的本發明的樹脂可以除去較大尺寸的碘化物化合物。

在一實施方案中，較大碘化物污染物的濃度被降低至至少1 ppb，或更優選300 ppt，或還更優選100 ppt。較大碘化物污染物是指含有至少一碘化物且具有大於6個碳原子的分子。

### 定義

術語“約”或“近似”意指由本領域普通技術人員測定的具體數值在可接受的誤差範圍內，其部分取決於該數值是如何測量或測定的--例如測量系統的限制，或特定目的所需的精確度。例如，“約”按照本領域的實踐能夠指在1個或大於1個標準偏差以內。或者，“約”能夠指給定數值的高達20%的範圍，優選高達10%，更優選高達5%，且還更優選高達1%。在本申請和申請專利範圍中描述具體數值時，除非另外說明，應當假設術語“約”意指在該具體數值的可接受誤差範圍內。

本文和附帶的申請專利範圍中用到的單數形式“a”、“an”和“the”包括複數形式的討論對象，除非上下文清楚地另外說明。因此，例如，討論對象“分子”包括一個或多個這

樣的分子，“樹脂”包括一種或多種這樣的不同的樹脂，並且討論對象“方法”包括本領域普通技術人員公知的、能夠對此處所述方法進行修改或替換的等效步驟和方法的討論對象。

5 本文使用的短語“除去污染物”意指至少95%的可測量污染物從樣品(例如液流)中被除去。更優選地，至少98%的污染物被除去。還更優選地，至少99%的污染物被除去，且還更優選地，至少99.5%的污染物被除去。最優選地，至少99.9%或更多的污染物濃度被除去。

10 本文使用的術語“直徑”和“大小”，當涉及膠體時，均定義為膠體顆粒的平均直徑或在適當時均指所述膠體顆粒內的孔隙的平均直徑(即 $D_{50}$ )。

本文引用的全部美國專利和公佈的申請均在此引入作為參考。

### 實施例

15 引入以下實施例以說明本發明的優選實施方案。本領域技術人員應當理解，以下的實施例中公開的技術表示本發明者發現在本發明的實踐中運行良好的技術，並因此能夠認為構成其實踐的優選模式。然而，本領域技術人員依據本公開應當理解，能夠在公開的具體實施方案中做出許多改變並且在不偏離本發明的精神和範圍的情況下獲得同樣的或相似的結果。

20

### 實施例1-銀離子交換樹脂的形成

通過使Purolite<sup>®</sup> CT275樹脂與氧化銀結合製備銀離子交換樹脂。通常，Purolite<sup>®</sup> CT275樹脂的乾重容量為5.2

eq/kg。平均大小為0.65 mm至0.90 mm，均勻係數的最大值為1.70。孔體積為0.4 ml/g至0.6 ml/g並且比表面積為20 m<sup>2</sup>/g至40 m<sup>2</sup>/g。中值孔徑( $d_{50}$ )為400 Å-700 Å。本實施例說明銀離子交換樹脂單價氧化銀的形成。

- 5            沖洗1000 ml氫型CT275離子交換樹脂以除去任何痕量的氯離子。然後將該樹脂與915 ml去離子水混合。向該漿液加入39.75克Ag<sub>2</sub>O並使其混合一段時間。加入醋酸(50 ml)並將該漿液升溫至54°C持續若干小時。然後用去離子水沖洗該樹脂並將其轉移至篩檢程式以除去過量水並封裝。乾燥該樹脂的一小部分並分析銀含量。通常，基於乾態，樹脂的銀含量為11%至12%。
- 10

### 實施例2-銀離子交換樹脂的形成

- 對由三種不同的樹脂製成的銀離子交換樹脂進行分析：CT275、CT145和Amberlyst-15 (A15；Aldrich)。CT145
- 15            的乾重容量為4.5 meq/g，平均孔徑為350 Å-450 Å，孔體積為0.2 ml/g至0.3 ml/g，並且表面為30 m<sup>2</sup>/g-35 m<sup>2</sup>/g。A15的乾重容量為4.7 meq/g，平均孔徑為240 Å-300 Å，孔體積為0.3 ml/g至0.4 ml/g，並且表面為40 m<sup>2</sup>/g-50 m<sup>2</sup>/g。使500 ml 2% HCl通過所需量的樹脂以將這三種樹脂預淨化，用DI
- 20            H<sub>2</sub>O洗滌直至不含Cl<sup>-</sup>離子，並脫水(在布氏漏斗中進行10分鐘)。在室溫(77 °F -78 °F)下的暗室中完成銀攝入數據。儲備溶液由75.7045 g硝酸銀的約1100 ml DI H<sub>2</sub>O溶液組成。通過ICP Leeman labs Profile Plus高色散率ICP測定Ag在儲備溶液中的濃度和攝入。該ICP通過使用高純度等離子體

(Plasma-Pure)單質Ag 100.0 µg/ml以濃度0 PPM、1 PPM、5 PPM、10 PPM、25 PPM和100 PPM的濃度進行標準化。儲備溶液的Ag含量用ICP測量兩次。最初，其為51020 ppm，而第二次試驗提供40410 ppm的銀含量。第二次的值與加入儲備溶液的硝酸銀的量更一致。40,410 ppm也與攝入對象更一致。

通過使樹脂在Ag儲備溶液中靜置過夜、用500 ml DI H<sub>2</sub>O洗滌樹脂和脫水10分鐘來測定最終的負載。然後，用5 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和過氧化物浸漬脫水的樹脂(≈1.8 g)，並稀釋至已知體積。在Perkins Elmer Analyst 100上測試稀釋的浸漬的樹脂溶液中的Ag，所述Perkins Elmer Analyst 100用1 ppm、5 ppm、10 ppm和25 ppm的ICP Ag標準品進行標準化。

通過烘箱法在110 °F下測定水分12小時來測定重量損失量。

### 實施例3-銀攝入結果

測定實施例2中形成的三種樹脂的銀攝入以獲得在向樹脂內攝入期間的溶液中的Kppm Ag。每種樹脂在500 秒鐘內獲得穩態，提供最終的銀濃度：17.6 Kppm Ag (CT145)、16.0 Kppm Ag (A15)和15.5 Kppm Ag (CT275)。還作為樹脂乾重的百分比(w/w)測量樹脂的銀攝入。類似地，測量了每種銀離子交換樹脂的乾重容量。這些值為：

| 催化劑           | CT275 | CT145 | A15   |
|---------------|-------|-------|-------|
| 銀攝入%Ag幹重(w/w) | 36.64 | 33.31 | 31.94 |
| 幹重容量(meq/g)   | 5.26  | 5.08  | 4.7   |

因此，發現CT275樹脂比CT145樹脂和A15樹脂具有更

高的幹重酸容量(高性能催化劑)。事實上，在本文所述的負載條件下，CT275的乾重容量基本上與最大負載相當(基於幹重，100%交換的酸性部位提供36.36%)。通過交換機理，CT275能夠比諸如A15、CT145等的其他標準催化劑負載更多的銀，並因此是特別優選的。CT275對銀較高的負載能夠有助於增加催化劑的壽命。

實施例4-碘化物濃度

在高速研究中，使用負載銀的CT275 (CT275Ag)除去兩種不同尺寸碘化物。該研究於45°C下並且以每小時40柱床體積或每小時6柱床體積在固定床反應器中進行。測試了最初含有200 ppb戊基碘的樣品的全部碘化物以及最初含有200 ppb十二烷基碘的樣品的全部碘化物。所述碘化物的含量為：

| 碘化物流出液濃度                                         |              |          |         |         |
|--------------------------------------------------|--------------|----------|---------|---------|
|                                                  | 原料中<br>碘化物濃度 | CT275Ag  | CT169Ag | CT145Ag |
| C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> I @ 40BV<br>全部碘化物 | 200 ppb      | 3.2 ppb  | 4.1 ppb | 7.5 ppb |
| C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> I @ 6BV<br>全部碘化物 | 200 ppb      | 0.59 ppb | 3.1 ppb | 3.3 ppb |

因此，該樹脂能夠用於在45°C下除去短鏈和長鏈的碘化物污染物。

本試驗還證明CT275Ag在高流速條件下(每小時40柱床體積)運行良好。

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 98108748

※申請日： 98.3.18

※IPC 分類：

C07C 5/47 (2006.01)

B01J 39/04 (2006.01)

B01J 39/20 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

除去碘化物的方法

METHOD OF IODIDE REMOVAL

## 二、中文發明摘要：

本發明提供使用離子交換樹脂降低碘化物化合物濃度的方法。該離子交換樹脂是具有與銀交換的硫官能基的大孔樹脂，幹重容量為至少 5.0 eq/kg，平均孔徑( $D_{50}$ )為約 400 Å-800 Å，孔體積為約 0.4 ml/g-0.6 ml/g，且表面積為約 20 m<sup>2</sup>/g-40 m<sup>2</sup>/g。

## 三、英文發明摘要：

The present invention provides a method of reducing the concentration of an iodide compound using an ion exchange resin. The ion exchange resin is a macroporous resin having sulfur functional groups exchanged with silver, a dry weight capacity of at least 5.0 eq/kg, a mean pore diameter ( $D_{50}$ ) of about 400 - 800 Å, a pore volume of about 0.4 - 0.6 ml/g, and a surface area of about 20 - 40 m<sup>2</sup>/g.

## 七、申請專利範圍：

1. 一種降低液體中碘化物化合物濃度的方法，其包括使所述液體與樹脂接觸，其中所述樹脂含有強酸性大孔樹脂，所述強酸性大孔樹脂
  - 5           具有至少1%與銀交換的酸性官能基，
  - 乾重容量為至少5.0 eq/kg，
  - 平均孔徑( $D_{50}$ )為約400 Å - 800 Å，
  - 孔體積為約0.4 ml/g - 0.6 ml/g，以及
  - 表面積為約20 m<sup>2</sup>/g - 40 m<sup>2</sup>/g。
- 10   2. 如申請專利範圍第1項所述的方法，其中所述強酸性大孔樹脂的體積容量為至少1.40 eq/l。
3. 如申請專利範圍第1項所述的方法，其中所述強酸性大孔樹脂的乾重容量為至少5.1 eq/kg。
4. 如申請專利範圍第3項所述的方法，其中所述強酸性大孔樹脂的乾重容量為至少5.3 eq/kg。
- 15   5. 如申請專利範圍第1項所述的方法，其中所述強酸性大孔樹脂的平均孔徑( $D_{50}$ )為至少500 Å。
6. 如申請專利範圍第1項所述的方法，其中所述強酸性大孔樹脂的平均孔徑( $D_{50}$ )為約500 Å-700 Å。
- 20   7. 如申請專利範圍第1項所述的方法，其中基於乾重樹脂基，所述銀負載為1%至36%。
8. 如申請專利範圍第7項所述的方法，其中基於乾重樹脂基，所述銀負載為8%至25%。
9. 如申請專利範圍第1項所述的方法，其中所述強酸性大

孔樹脂聚合物包含約70%至92%聚苯乙烯和約8%至30%  
二乙烯基苯。

10. 如申請專利範圍第9項所述的方法，其中所述強酸性大  
孔樹脂聚合物包含約75%至85%聚苯乙烯和約15%至  
5 25%二乙烯基苯。

11. 如申請專利範圍第1項所述的方法，其中所述碘化物化  
合物是一種或多種C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基。

12. 如申請專利範圍第1項所述的方法，其中所述碘化物化  
合物的濃度被降低至低於約1 ppb。

10 13. 如申請專利範圍第12項所述的方法，其中所述碘化物化  
合物的濃度被降低至低於約100 ppt。

14. 如申請專利範圍第1項所述的方法，其中該接觸包括使  
所述液體流過含有所述大孔樹脂的填充床。

15 15. 如申請專利範圍第14項所述的方法，其中流速為每小時  
5至15柱床體積。

16. 如申請專利範圍第1項所述的方法，其中所述強酸性大  
孔樹脂的溫度為約20°C至約40°C。

17. 如申請專利範圍第1項所述的方法，其中所述液體是醋  
酸或醋酸酐原料。

20 18. 如申請專利範圍第1項所述的方法，其中所述液體是醋  
酸溶液、醋酸酐溶液或過乙酸溶液。

19. 如申請專利範圍第1項所述的方法，其中所述強酸性大  
孔樹脂的壽命為至少一年。

20. 如申請專利範圍第1項所述的方法，其中所述強酸性大

## 孔樹脂

具有至少30%與銀交換的所述酸性官能基，

乾重容量為至少5.2 eq/kg，以及

平均孔徑( $D_{50}$ )為約500 Å - 800 Å，

5 其中所述強酸性大孔樹脂的溫度為約20°C至約40°C。

21. 一種從含碘化物的醋酸溶液、醋酸酐溶液或其混合物的溶液中降低碘化物濃度的方法，其包括：

10 用含有離子交換樹脂的填充床接觸所述液體，其中所述樹脂包含強酸性大孔樹脂，所述強酸性大孔樹脂

具有至少1%與銀交換的酸性官能基，

乾重容量為至少5.0 eq/kg，

平均孔徑( $D_{50}$ )為約400 Å - 800 Å，

孔體積為約0.4 ml/g - 0.6 ml/g，以及

15 表面積為約20 m<sup>2</sup>/g - 40 m<sup>2</sup>/g；並且

將該接觸保持在一段足以將所述碘化物濃度降低至低於1 ppb之時間。

22. 如申請專利範圍第21項所述的方法，其中該接觸包括使所述溶液流過含有所述大孔樹脂的填充床。

**四、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第 (       ) 圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

**五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

(無)