

# 公 告 本

申請日期	90.7.19
案 號	9011777
類 別	CO7C 5/00

A4  
C4

593259

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

~~新 型~~

一、發明 新 型 名 稱	中 文	芳族羧酸之製造
	英 文	PRODUCTION OF AROMATIC CARBOXYLIC ACIDS
二、發明 創 作 人	姓 名	1.戴瑞克 亞歷山大 葛蘭翰 DEREK ALEXANDER GRAHAM 2.保羅 安東尼 漢里 PAUL ANTHONY HAMLEY 3.湯瑪斯 伊肯漢斯 THOMAS ILKENHANS
	國 籍	1.2.4.5.6.英國 3.德國
三、申請人	住、居所	1.英國克里夫蘭郡古斯伯洛市杜佛頓路36號 2.英國那丁翰郡彼斯頓市杭伯南路118號 3.英國劍橋郡徹斯特頓市高街143號
	姓 名 (名稱)	美商杜邦股份有限公司 E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
	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 名 姓	馬瑞安. 迪. 麥克奈海 MIRIAM D. MECONNAHEY

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝

訂

線

申請日期	
案 號	
類 別	

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	4.雷蒙 奧利佛 RAYMOND OLIVER 5.馬汀 波利柯夫 MARTYN POLIAKOFF 6.當肯 C. 伍德柯克 DUNCAN C. WOODCOCK
	國 籍	
三、申請人	住、居所	4.英國史多克安堤郡諾頓市連結路68號 5.英國那丁翰郡彼斯頓市榆樹大道13號 6.英國徹斯郡佛仙市潘瑞斯路6號
	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

(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 2000年07月19日 60/219,388 有 無 主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(1)

### 相關申請案之相互對照

此申請案主張2000年7月19日提出之美國暫時專利申請案第60/219,388號之優先利益。

### 發明背景

本發明乃關於用於例如為對苯二甲酸、間苯二甲酸、偏苯三酸、萘二羧酸與苯甲酸之芳族羧酸之製造之方法。

作為實例之對苯二甲酸是聚酯聚合物製造之重要中間產物，其係典型上用於纖維製造與瓶子之製造中。目前製造對苯二甲酸之最新技術包括對二甲苯進料使用在較低(例如為C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)之脂肪族單羧酸、通常是醋酸中之氧分子，在通常合併例如為溴之促進劑之溶解重金屬催化劑系統下之液相氧化作用。醋酸特別是作為溶劑使用，因為其對氧化作用是相當地抗拒且會增加催化路徑之活性。反應是在攪拌容器中、於高溫度與壓力條件下、典型分別為150至250°C以及6至30絕對巴，且典型上以高產率製造對苯二甲酸，例如至少為95%。

不過，通常所得到之對苯二甲酸是不夠純化到可以直接使用於聚酯之製造，因為其含有作為主要雜質之對苯二甲酸之部份氧化中間產物，特別是4-羧基苯甲醛(4-CBA)，以及各種不同之形成顏色之前體與有色之雜質。在使用以製造對苯二甲酸之傳統方法中，大部份之對苯二甲酸當其在反應過程中形成時會傾向於沉澱，雖然其在廣為實施之條件下之溶劑中係低於其溶解度限制，但4-CBA傾向於與對苯二甲酸共沉澱。此相當粗製之對苯二甲酸因此需要更進

## 五、發明說明( 2 )

一步地處理以確保對苯二甲酸係在用於高級聚酯製造之可接受品質。此進一步之處理典型上含有在高溫下於水中溶解不純之對苯二甲酸以製造一溶液，其係在適當之催化劑之存在下氫化，例如為碳支撐之貴金屬催化劑。此氫化步驟係將4-CBA轉化成對甲基苯甲酸，而存在於相當不純之對苯二甲酸中之各種不同之有色物體係轉化成無色之產物。此純化之對苯二甲酸然後係藉一系列之結晶、固-液分離與乾燥步驟以從溶液取出。因為對甲基苯甲酸係較對苯二甲酸更易溶解在水中，前者在結晶與固-液分離之後傾向於維持在水性之母液中。一包括粗對苯二甲酸之製造與其隨後藉氫化作用以純化之方法係揭示於例如為EP-A-0498591與EP-A-0502628中。

在WO-A-98/38150所描述之連續方法中，其係採用相當高之溶劑/前體比率，故因此本質上所製造之所有芳族羧酸皆能維持在溶液中，藉此以使反應過程中之反應中間產物之共沉澱減至最小。結果，與傳統之方法相比，中間產物仍可得以反應成所欲之芳族羧酸，且中間產物之反應速率亦有提高。藉著以此方式操作氧化反應，其係可能降低芳族羧酸被反應過程中之中間產物所製造之任何醛類所污染之程度。例如，如上所提，在藉對二甲苯或其他前體之液相氧化反應以製造對苯二甲酸之例子中，反應會產生作為中間產物之4-羧基苯甲醛之製造。4-CBA與對苯二甲酸之共沉澱可以大大地避免，因為對苯二甲酸不允許在反應過程中沉澱，至少未至任何明顯之程度。再者，達成此所必須之

### 五、發明說明(3)

條件傾向於導致例如為4-CBA之中間產物之明顯氧化成所欲之末端產物。

雖然，在WO-A-98/38150所描述之方法提出一較習知技藝更有價值之改良，但其亦包括大量有機溶劑之使用。雖然為了上述之原因例如為醋酸之有機溶劑是特別地使用在此氧化方法中，但在某些情況中使其用量減至最低是所欲的。此有機溶劑係相當地昂貴且由於環境之限制可能需要回收與再循環。此外，有機溶劑之一部份可能會由於氧化反應過程中之燃燒而損失。醋酸使用之另一個問題是當其與空氣或氧氣在此系統之典型反應條件下混合時之可燃性。

使用例如為醋酸之傳統溶劑之另一個問題是氧化劑成分在其中的低溶解度。因此，當氧分子係使用以作為氧化劑時，氧分子在反應介質中主要是以不連續之氣泡存在，只有小部份之氧分子溶解在溶劑中。對前體與由氧分子從氣泡散播至整個液體所產生之氧分子間之反應之程度而言，反應速率係被氧分子在溶劑中之低溶解度所限制。

Holliday R.L.等人(J. Supercritical Fluids 12卷，1998年，255-260頁)描述一特別是用於在使用氧分子為氧化劑之次臨界水之反應介質中，從烷基芳香烴合成之芳族羧酸之批次方法。當接近其臨界點(374°C與220.9絕對巴)時，水之介電常數會戲劇性地從約 $80\text{C}^2/\text{NM}^2$ 之室溫值減少至 $5\text{C}^2/\text{NM}^2$ 之值，此允許其可溶解有機分子。結果，水然後如同有機溶劑之程度使如甲苯之烴類可以完全溶解在超臨界條件或接近超臨界條件下之水。氧分子亦是高度地溶解在次與超臨

## 五、發明說明(4)

界水中。Holliday等人所描述之方法係在密封之壓熱器中進行以作為批次反應。

本發明之目的係提供一替代且改良之連續方法以用於例如為對苯二甲酸之芳族羧酸之製造，其中本質上所有製造之芳族羧酸、即中間產物與前體，在反應過程中係仍在維持在溶液中，且其中使用有機物質、例如脂肪族單羧酸作為溶劑之需求被去除。本發明進一步之目的係提供一替代且改良之連續方法以用於芳族羧酸之製造，其中本質上在反應過程中所有反應物與產物係維持在共同之相中。本發明進一步之目的係提供一具有良好之選擇性與高產率之連續方法，以用於藉次或超臨界水中之前體之氧化作用以製造芳族羧酸。

吾人現在設計一方法以克服前人使用超臨界水所遇到之一或多個問題。

### 發明概要

根據本發明，其係提供一用於芳族羧酸製造之方法，其含有在催化劑之存在下、於連續流動反應器中將一或多個芳族羧酸之前體與氧化劑接觸，此接觸係該前體與氧化劑在含有於超臨界條件或接近超臨界點之近超臨界條件下之水之水性溶劑中進行，以使該一或多個前體、氧化劑與水性溶劑在反應區中可構成本質上單一之均勻相，其中至少部份之該前體與該氧化劑之接觸係與該催化劑與該至少部份之氧化劑之接觸同時。本質上所有製造之芳族羧酸在反應過程中係維持在溶液中，且其後芳族羧酸係從反應介質

## 五、發明說明( 5 )

中取出。

藉由採用在超臨界或接近超臨界條件下之水，所欲之芳族羧酸可以在不採用例如為醋酸之脂族羧酸作為主要溶劑下製造。

本方法係藉反應物與溶劑形成本質上單一均勻之液體相以進行，其中討論中之成分係以分子之程度混合。此係與現有之方法相反，其中氧分子係以不連續氣泡之型式存在於例如為醋酸之反應介質中。對例如為對二甲苯之前體與由氧分子從氣泡散播至整個液體所產生之氧分子間之反應之程度而言，已知方法之反應速率係被氧分子在醋酸中之溶解度所限制，其係不高。使用在超臨界或接近超臨界條件下之水作為溶劑操作以轉化反應動力，因為水中之氧分子之濃度當其超臨界點係接近且超過時會顯著地增加。再者，當水溶劑是在超臨界或接近超臨界條件時，反應動力會被高溫進一步提昇。高溫、高濃度與同性之組合意謂將前體轉化成芳族羧酸之反應將可以極端快速地發生，其係與使用結晶三相氧化反應器之傳統技術所採用於例如對苯二甲酸之芳族羧酸之製造中之滯留時間相比。在此處根據本發明所描述之條件下，中間產物醛類(例如在對苯二甲酸之例子中為4-CBA)可以輕易地氧化成所欲之芳族羧酸，其係可溶解在超臨界或近超臨界之液體中，藉此可以顯著地降低所得到之芳族羧酸產物被醛類中間產物污染之程度。如上所提，在氧化對二甲苯成對苯二甲酸之傳統習知技藝方法中，對苯二甲酸是只部份地溶解在脂族羧酸溶劑中，

## 五、發明說明(6)

且其會在反應過程中沉澱；因為4-CBA轉化成對苯二甲酸係進行地相當慢，4-CBA因此在反應過程與在隨後之對苯二甲酸回收過程中會傾向於與對苯二甲酸共沉澱。

本發明之方法係特別有利的，因其本質上可克服前體之自催化毀滅氧化作用與催化劑之消耗問題。此外，本發明之方法包括短滯留時間且展示高產量與產物形成之良好選擇性。

### 發明詳述

在本發明之方法中，方法之壓力與溫度係選擇以確保超臨界或接近超臨界條件。因此，操作溫度典型上是在從300°至480°C之範圍，更佳係從330°至450°C，典型上係從約350°至370°C之下方限制至約370°至420°C之上方限制。操作壓力典型上是在約40至350絕對巴之範圍，較佳是60至300絕對巴，更佳係220至280絕對巴，且特別是250到270絕對巴。

"接近超臨界條件"係意謂反應物與溶劑構成本質上單一之均勻相；在實施中，這可以在低於水之臨界溫度條件下達成。根據一具體實施例，術語"接近超臨界條件"係指溶劑是在比220.9絕對巴下之水之臨界溫度低不超過50°C，較佳是不超過35°C，更佳係不超過20°C之溫度。

此處所使用之"連續流動反應器"係指一反應器，其中反應物飼入與混合以及產物取出係以連續之方式同時進行，與批次型式之反應器相反。例如，反應器可以是栓流反應器，雖然本發明在此所定義之各方面並未限制在此特定型式

## 五、發明說明 ( 7 )

之連續流動反應器。

在本發明之方法中，本質上反應中所製造之所有，且無論如何不低於98重量%之芳族羧酸在反應過程中係維持在溶液中且直到溶液離開氧化反應區且進行冷卻後才會沉澱。

藉由在連續流動反應器中實行本方法，反應之滯留時間係與前體轉化成所欲之芳族羧酸且無顯著之降解產物製造之達成相容。在反應區中之反應介質之滯留時間通常不超過10分鐘。不過，在實施時反應幾乎是在反應物混合時即完成，因此，反應區中之反應物之"滯留時間"是非常短，通常是在2分鐘或更少之等級。

滯留時間係可以控制以使前體可以快速地轉化成對應之芳族羧酸，其所具有之高效率係使從反應完成後之反應介質所沉澱之芳族羧酸係本質上含有少量之醛中間產物，例如不超過約5000 ppm，且甚至是低至1500 ppm，且在某些情況中是不超過約500 ppm之醛類在反應過程中以中間產物之型式製造出(例如在對苯二甲酸製造例子中之4-CBA)。典型上，在反應之後至少會有某些醛類存在，且通常至少5 ppm。

適當用於進行本發明之方法之反應器系統通常可以如下所述般配置。

可以有串聯或並聯之超過一個之反應區。例如，當並聯之多反應區使用時，反應物與溶劑可以形成分離之流量物流以通過反應區，若有需要從此多反應區所生成之產物物流可以合併以形成單一產物物流。在使用超過一個之反應

## 五、發明說明( 8 )

區時，例如為溫度之條件，在每個反應器中可以是相同或不同的。每個反應器可以絕熱或等溫地操作。等溫或控制溫升可以藉熱交換維持以定義反應在反應器中進行之預定之溫度分佈。

在本發明之一具體實施例中，反應熱係藉與受熱流體之熱交換以從反應移除，其係根據熟習該項技藝之人士所知之傳統技術。

在一具體實施例中，受熱流體係通過一或多個具有壁之流道，其外部表面係暴露於反應區中之反應介質。例如，反應器可以設計成類似殼管式熱交換器之型式，且反應物與溶劑係通過殼側、而受熱流體係通過殼側內部之管側。

不過，吾人不排除以其他方式進行熱輸送之可能性，例如藉將受熱流體通過至少部分圍住反應區之套筒配置。例如，上述所提之殼側設計中之管側可以是使反應物與溶劑流過管側、而受熱流體通過殼側。

受熱流體可以與流過反應區之反應介質反向及/或同向之關係流過反應區。將受熱流體之通道安排在反應器內部延伸是方便地。

將與反應介質熱交換後之受熱流體處理以回收熱、機械及/或電能是有利地。所回收之動力可以部份使用於加壓作為氧化劑供應至方法之空氣或氧氣，例如驅動適當此目的之壓縮機。例如，輸送到受熱流體之熱量可以在動力回收系統中轉化成機械或電能。一方法係使用受熱流體以產生高壓蒸氣，其然後可以過熱且供應到蒸氣渦輪機以得到電

## 五、發明說明( 9 )

能。足夠之電力可以取得以從工廠輸出至他處。

受熱流體含有水係方便地。

受熱流體可以在穿越反應區前先預熱，且此預熱可以藉與來自氧化反應之產物物流熱交換以進行。

本發明方法中之氧化劑較佳是氧分子，例如為空氣或富含氧氣之空氣，但較佳是含有含有氧氣作為其主要成份之氣體，更佳係純氧或溶解在液體中之氧氣。雖然未排除在本發明之範疇中，但空氣之使用不是有利的，因為由於空氣之高氮含量將產生高壓縮成本且需要尾氣處理設備以妥善處理大量之尾氣。另一方面，純氧氣或氧氣濃縮之氣體則允許使用較小之壓縮機以及較小之尾氣處理設備。在本發明之方法中使用氧分子作為氧化劑是特別有利的，因為其可高度地溶解於在超臨界或接近超臨界條件下之水中。因此，在一特定點時，氧氣/水系將會變成單一之均勻相。

除氧分子外，氧化劑可以含有來自化合物之原子氧，例如為室溫之每分子含有一或多個氧原子之液相化合物。此化合物例如是過氧化氫，其可以藉 Lin Smith 等人 (International Journal of Chemical Kinetics, 23卷, 1991年, 971頁) 所描述之反應或分解以作為氧氣之來源。

本發明之方法是在氧化催化劑之存在下進行。催化劑可以是溶解在含有溶劑與芳族羧酸前體之反應介質或可以使用異向之催化劑。催化劑，不論是均相或異相，典型上係含有一或多個重金屬化合物，例如為鈷及/或錳化合物，且可以選用地包括氧化作用促進劑。例如，催化劑可以具有

## 五、發明說明 ( 10 )

曾在脂族羧酸溶劑中之例如為對苯二甲酸前體之芳族羧酸前體之液相氧化作用中使用之任何型式，例如為鈷及/或錳之溴化物、溴鏈烷酸酯或鏈烷酸酯(通常為例如醋酸酯之C1-C4之鏈烷酸酯)。除了鈷及/或錳外，其他之重金屬化合物，例如鈮、鉻、鐵、鉬、例如為鈾、鋳、鉛及/或鎳之稀土屬亦可以使用。有利地，催化劑系統可以包括溴化亞錳( $MnBr_2$ )。氧化催化劑可以二者擇一或額外地包括一或多個貴金屬或其之化合物，例如為鉑及/或鈾或其之化合物，例如為高度分割之形式或以金屬海綿之形式。當採用氧化促進劑時，其可以是元素溴，離子溴化物(例如為HBr、NaBr、KBr、 $NH_4Br$ )及/或有機溴化物(例如為溴苯、苄基溴、單與二溴醋酸、溴醋酸基溴化物、四溴乙烷、乙烯-二-溴化物等)之形式。此外，氧化促進劑可以含有例如甲基乙基酮之酮類、或例如乙醛之醛類。

當催化劑是異相之形式時，其可以適當地位於反應區中以確保連續流動之反應介質與催化劑間之接觸。在此例子中，催化劑可以適當地支撐及/或強迫固定在反應區中以確保此接觸且不會過度地限制流動截面。例如，異相催化劑可以塗覆或施加在位於反應區中之靜止元件(例如形成開放網路結構之元件)上，以使反應介質流過其間。當反應物通過反應區時，此靜止元件可以額外地用於提高其之混合。此外，催化劑可以是移動圓球、粒子、精密分開之形式、金屬海綿等之形式，其所提供之裝置若有需要可以限制其在反應區中，以便在操作時，催化劑圓球等可以在流過反

## 五、發明說明 ( 11 )

應區之反應介質中懸浮或浸入。這些形式之任何一個異相催化劑之使用可以賦予限制催化效應在一定義明確之區域中之優點，以使當反應介質通過區域時，進一步之氧化作用係以降低之速率發生或可以大大地壓制。

用於氧化催化劑之載體對氧化反應可以是較不具有催化活性或甚至是惰性。載體可以是多孔性且典型上具有包括表面上之孔洞面積之表面積係在至少25平方米/克至250平方米/克、例如從50平方米/克至200平方米/克，且具有約80平方米/克至約150平方米/克之表面積係較佳的。催化劑載體材料在一般之條件下應該本質上是抗腐蝕性且本質上抗氧化的。氧化催化劑之載體成分可以是純化或複合材料，後者例如係採用於施加所欲之化學或物理特性至催化劑。在一較佳之具體實施例中，催化劑載體材料係含有氧化鋇。

氧化反應係藉由加熱且加壓反應物且隨後將已加熱且加壓之反應物放置在一起以開始。此可以以許多不同之方法進行，使一或兩個反應物在達到超臨界或接近超臨界條件之前或後與水溶劑一起混合，此混合係以維持反應物在放置於反應區之前係彼此隔離之方式進行。

在本發明之連續方法中，反應器系統之配置係使當催化劑與至少部份、且較佳是本質上所有氧化劑接觸時，氧化劑與至少部份，且較佳是本質上所有前體之接觸係在反應器系統之相同點處進行。

在第一具體實施例中，在水性溶劑已加熱且加壓已獲得超臨界或接近超臨界狀態後，氧化劑係與水性溶劑混合，

## 五、發明說明 ( 12 )

且在與水性溶劑混合之前，適當地加壓且若有需要加熱氧化劑。前體係經由加壓且若有需要加熱。在使用均相催化劑方法之例子中，催化劑成分係經由加壓且若有需要加熱。前體、催化劑與氧化劑/溶劑混合物係然後同時接觸。在使用異相催化劑方法之例子中，前體與氧化劑/溶劑混合物係在催化劑之存在下接觸。

在本發明之第二具體實施例中，在水性溶劑已加熱且加壓已獲得超臨界或接近超臨界狀態後，前體係與水性溶劑混合，且在與水性溶劑混合之前，適當地加壓且若有需要加熱前體。在一種配置中，均相催化劑成分在加壓與選用之加熱後，係與前體與水性溶劑之接觸同時地接觸水性溶劑。在一替代之配置中，異相催化劑係如此所述使用且限制於反應區中。在加壓且若有需要加熱後之氧化劑係在水性溶劑已加熱且加壓以得到超臨界或接近超臨界狀態後與其混合。在使用均相催化劑方法之例子中，氧化劑/水性溶劑混合物係然後與含有前體、催化劑與水性溶劑之混合物接觸。在使用異相催化劑方法之例子中，氧化劑/水性溶劑混合物係在反應區中、即在異相催化劑之存在下，與含有前體與水性溶劑之混合物接觸。

各種物流之接觸可以藉飼入裝置之分開進料方式以進行，其中進料係合併以形成單一均勻之液體相以使氧化劑與前體反應。進料合併之裝置可以例如具有Y、T、X或其他之組態以允許分離進料在形成連續流動反應器之單一流動通道中，或在某些情況於形成二或多個連續流動反應器之

## 五、發明說明 ( 13 )

流動通道中合併。進料合併之流動通道可以含有具有或不具有內部動態或靜態混合元件之管狀組態區。

在一較佳具體實施例中，使用線上或靜態混合器以確保迅速混合與均勻性係有利地，例如提昇氧化劑溶解在水性溶劑中且形成單一相。

氧化劑進料與前體進料可以在單點上放置在一起或接觸可以在二或多個階段進行，以使至少一個進料或兩個進料之部份係以漸進之方式餉入，例如經由多個注入點，相對於流過反應器之方向。例如，一進料可以沿著連續流動通道通過且另一個進料係在連續流動通道縱長方向上隔開之多個點處餉入其中，以使反應是漸進地進行。進料沿著連續流動通道通過可以包括水性溶劑，其可以如進料在多個位置餉入。

同樣地，催化劑之加入，特別是均相催化劑，可以以漸進之方式進行，例如經由多個注入點，相對於流過反應器之方向。

在一具體實施例中，氧化劑係在二或多個位置處餉入反應中。此位置係相對於經過氧化區之溶劑與反應物全流以方便地放置，以使氧化劑係在起始位置且在該起始位置之下游之至少另一位置處餉入反應中。

在通過連續流動反應器後，反應混合物係含有芳族羧酸之溶液。與傳統習知技藝之方法相反，本質上所有在反應中製造之芳族羧酸在此階段是在溶液中。溶液亦可以含有某些催化劑(若有使用的話)，與相當小量之例如為中間產物

## 五、發明說明 ( 16 )

二物流係在反應器2之開始處或前方混合且混合物通過反應器。在圖2B中， $O_2$ /水物流係以漸進之方式在多個注入點處加入至反應器中。在離開反應器後，物流係冷卻且在反壓調整器3中降壓。產物是挾帶在冷卻水物流中。對應至圖2C與2D，催化劑是已經以異相催化劑之形式存在於反應器中。

參照圖3，含有水、對二甲苯與氧分子氣體之進料成分是加壓至操作壓力且連續地從個別來源10、12與14經由預熱器16供應，其中成分在此被加熱到 $300^\circ$ 至 $480^\circ\text{C}$ 之溫度、更佳係 $330^\circ$ 至 $450^\circ\text{C}$ 、典型上係從約 $350^\circ$ 至 $370^\circ\text{C}$ 之低限值至約 $370^\circ$ 至 $420^\circ\text{C}$ 之高限值，壓力與溫度之選擇係為了得到超臨界或接近超臨界條件。使用以預熱進料成分之熱量之部份可以來自對苯二甲酸前體(即此具體實施例中之對二甲苯)與氧化劑間之隨後反應過程中所產生之放熱。來自其他來源之熱量可以例如是高壓蒸氣之形式及/或加熱可以藉直接燃燒加熱水物流以進行。反應熱可以以任何適當之方式取出，例如經由反應後之液體與例如為水之受熱流體間之熱交換。例如，受熱流體可以安排使與通過反應區之反應物與溶劑反向及/或同向之方式熱交換。受熱流體流動以穿越反應區之通道可以是在反應區之外部及/或可以在內部延伸穿過反應區。此內部延伸之流動通道可以通常例如與反應物/溶劑流過反應區之一般方向平行及/或橫過。例如，受熱流體可以藉著通過一或多個位於反應器內部之圈管以橫過反應區。反應焓可以經由例如為渦輪之適當動力回收系統以回收動力；例如為如水之受熱流體可以使用以產生

## 五、發明說明 ( 17 )

例如 300°C/100 絕對巴之等級之溫度與壓力之高壓飽和蒸氣，其隨後可以藉外部熱量過熱且飼入高效率冷凝蒸氣渦輪以回收動力。以此方式，反應器可以維持在最適之溫度且可以達成有效之能量效率。在一替代之方法中，反應器可以在絕對下操作且可以採用流通過反應器之適當高流速水以限制操作時反應區之溫升。若有需要，可以使用兩個方法之合併，即經由受熱流體回收反應焓且結合流通過反應器之適當水流速。

在進料成分加熱後，氧係與水混合，由於預熱與加壓之結果將會是在超臨界或接近超臨界條件下且因此能夠溶解進料。在圖 3 中之具體實施例中，氧與水係在預混合器 18A 中混合。前體亦與水在預混合器 18B 中混合。當然，前體在進入預熱器 16 之前亦能夠分開地與水預混合。

預混合器(或每個反應物與水之預混合係進行之預混合器)可以具有例如為 Y、L 或 T 元件、雙 T 組態或靜式混合器之各種不同之形式，如圖 4A、4B、4C、4D 與 5 中分別說明。在圖 4A 至 4D 與 5 中，參照符號 A 係指供應至預混合器之預熱水，B 係指反應物(對二甲苯或氧)且 P 係指生成之混合物流。在圖 4D 之雙 T 組態中，二混合物流係生成 P1 與 P2。這些可以通過分離之連續流動反應器或合併成單一之物流且然後通一單一之連續流動反應器。X 元件組態亦可以使用，如熟習該項技藝之人士所已知。

可以瞭解的是除了在飼入反應區之前，將一或二個反應物與水預混合外，反應物與水可以分開飼入反應區中且在

## 五、發明說明 ( 18 )

反應區中藉著某些形式之混合配置(例如為靜式混合器)之幫助以混合，藉此本質上所有成分之混合係在反應區中發生。

當均相催化劑是採用於反應中時，催化劑是以溶液之形式從來源19於前體加入預混合之氧/水物流之同時於進入反應器之前或在反應器之啓始處(即圖1A中所示)加入預混合之氧/水物流中。

在預熱且預混合後，進料成分係在反應區20中合併以形成單一之均勻液體相，其中反應物係放置在一起。反應區20可以是由簡單之混合器配置所組成之管狀栓流反應器之形式，例如為一長度之導管，其係與合併之反應物之流速結合，以提供適當之反應時間以使對二甲苯以高轉化率與低4-CBA含量轉化成對苯二甲酸。

當反應係在異相催化劑系統存在下進行時(即圖1B中所示)，催化劑系統可以在流動方向上縱長分佈且可以與反應區共同擴大，以便當超臨界或接近超臨界液體流動超過催化劑系統所佔據之導管區域時，反應速率可以大大地減低以抑制降解產物之產生。

反應物可以在反應器20之上游"一次注射"以合併。此外，其可以以漸進之方式沿著反應器之長度上在多個點處將一個反應物注射至含有另一反應物之物流以合併。實施多注入配置之一方法係在圖6之連續流動反應器中顯示，其中反應器係藉導管P以構成。在預混合之氧/水物流係加入至預混合之前體/水物流(如圖2D中所示)之具體實施例中，預混合之對二甲苯/超臨界或接近超臨界水物流W係供應至導管P

## 五、發明說明 ( 19 )

之上游末端。對使用均相催化劑之方法，水物流W亦應含有催化劑；在使用異相催化劑之方法中，催化劑應存在於導管P之內部。物流係通過反應器導管P且在沿著導管P之長度上一系列間隔隔開之位置上，溶解在超臨界或接近超臨界之水中之預加熱且壓縮之氧係在此經注入通道A至E供應以製造含有在超臨界或接近超臨界之水溶液中之對苯二甲酸之產物物流S。以此方式，必須用以完成對二甲苯氧化成對苯二甲酸之氧氣係以漸進之方式注入，目的是控制氧化作用且使旁反應與可能之對二甲苯、對苯二甲酸或對苯二甲酸中間產物之燃燒最小化。

現在參考圖3，在反應至所欲之程度後，超臨界或接近超臨界液體係通過熱交換器22，熱交換液體係經由封閉迴路24循環以回收熱量以使用於預熱器16中。對苯二甲酸溶液之反應後冷卻之一個方案(未示)係包括熱交換器網路之使用以冷卻物流至次臨界溫度，例如為300°C之等級以維持對苯二甲酸產物在溶液中且藉此避免弄髒熱交換表面之危險，在使用一系列之閃沸結晶器(與那些傳統上藉氫化作用以純化對苯二甲酸所採用者類似)冷卻且沉澱對苯二甲酸產物。

冷卻後之溶液然後係供應至產物回收區26，以在其中從溶液中將對苯二甲酸沉澱。可以使用熟習該項技藝之人士所知之任何適當之產物回收方法。產物回收區26可以含有一或多段之冷卻或蒸發結晶以使對苯二甲酸結晶成在水性母液中之對苯二甲酸晶體漿液。當產物回收區26含有一或多個閃沸蒸發結晶器時，來自結晶器之生成之閃沸物流可

## 五、發明說明 ( 20 )

以間接地經由傳統之熱交換器或經由將閃沸物直接注入欲飼入反應器之水及/或對二甲苯中，以用於預熱進入反應器之水與對二甲苯物流。在結晶後所得到之漿液可以使用例如為操作於高壓、常壓或低壓條件下且具有或不具有洗濯設備之過濾裝置以進行固-液分離，例如為先前所公告之國際專利申請案號WO-A-93/24440與WO-A-94/17982所描述者(其之揭示係收錄於此以作為參考之用)。因此，例如為整合之固體分離與水洗濯裝置可以含有帶式過濾單元、或以漿液側面操作之旋轉圓筒狀之過濾器單元、或鼓式過濾器單元(例如由數個漿液接受室所形成之BHS-Fest壓力過濾鼓，其中母液係在供應至接受室之水壓下被水從濾餅移除)。在漿液過濾後，取得之對苯二甲酸可以直接使用於聚酯之製造，例如用於包裝，例如瓶或纖維。同樣地其可以加以乾燥。若未在大氣壓下，對苯二甲酸之濾餅可以經由適當之壓力減低裝置送至低壓區(例如為大氣壓)以乾燥，其例如為閉鎖漏斗裝置、旋轉閥、撞擊機型式泵、螺旋進料裝置或例如為用於泵送高固體含量之冷卻糊狀物之漸進空腔泵型式之漸進進料裝置。

分離溫度與所需之洗濯程度係與反應中產生之雜質量、取得產物之裝置與所需之產物規格有關。雖然大體上，製造足夠純化之對苯二甲酸以使其不必再進行進一步之純化是所欲的(例如藉對苯二甲酸之水溶液之氧化及/或氫化以將4-CBA轉化成對苯二甲酸或甲基苯甲酸，視情況而定)，但是我們不排除在對二甲苯之超臨界或接近超臨界水中之氧

## 五、發明說明 ( 21 )

化作用後進行此純化之可能性。

在芳族羧酸產物回收後，至少部份之水性母液(若在氧化反應中採用均相催化則包括溶解之催化劑成分)可以回收以重複使用於氧化反應中，例如與新鮮水及/或反應物摻和。不過，若回收母液含有催化劑成分，則其不應該在前體加成之前加入到 $O_2$ /水物流中。回收量通常是取得母液之主要部份，且為了降低方法中之副產物之固定濃度，取出一排放物流。排放物流可以加以處理以取得其催化劑成份與有機成份。

現參考圖7，在此具體實施例中液態氧(管線30)、液態對二甲苯(管線32)與水(管線34)係供應到混合單元36。所供應之氧與對二甲苯係經由泵38、38A以加壓且例如藉熱交換器40、40A中之高壓蒸氣加熱至較高之溫度。混合單元36係配置以將反應物與水混合以製造二物流42、44，一物流係含有水/對二甲苯混合物且另一物流含有溶解在水中之氧，其係飼入形式為導管之連續流動反應器46中，物流在其中係藉例如在導管中之未示之靜式混合裝置混合以起始反應。圖7主要是說明採用異相催化劑之系統之配置。對此採用異相催化劑之方法，此處所描述之為多孔介質、固定床或其他配置之固體催化劑，可以包含在反應器46之流動體積中。對於使用均相催化劑之方法，形式為水溶液之催化劑可以在即將進入反應器之前加入對二甲苯/水物流42中，或在反應器起始處或即將進入反應器之前使用例如為靜式混合器或相似之裝置迅速混合以與物流42與44合併。

## 五、發明說明 ( 23 )

用任何適合此目的之裝置以進行，且根據最終結晶階段後之壓力以安排在提高之壓力條件或大氣壓下操作。如前文所提，固-液分離之進行可以使用整合之固體分離與水洗濯裝置，例如為含有帶式過濾單元、或以漿液側面操作之旋轉圓筒狀之過濾器單元、或鼓式過濾器單元(例如由數個漿液接受室所形成之BHS-Fest壓力過濾鼓，其中母液係在供應至接受室之水壓下被水從濾餅移除)。

在圖7中，取得之對苯二甲酸晶體係經由管線64供應至乾燥機(未示)或至聚酯之直接製造。當固-液分離係在提高之壓力條件下進行時，晶體在送至乾燥設備前，使用適當之裝置以降到大氣壓是方便地(例如國際專利申請案第WO-A-95/19355號或美國專利第5470473號所揭示者)。來自固-液分離之母液係經由管線66取得，藉泵68加壓且經由熱交換器70、管線72、熱交換器50、管線74、啓動/微調加熱器76以及管線34循環回至混合器單元36。因此，在穩定狀態操作條件下，回收母液可以作為供給至反應器46之水來源以及作為催化劑循環至方法之載具，尤其是當氧化方法係使用均相催化劑系統時。混合物單元36係配置以便當回收母液可能含有催化劑、即均相催化劑時，回收母液係與對二甲苯物流混合而非氧化劑物流，因為根據本發明之方法催化劑之加入氧化劑應該與前體加入氧化劑同時發生。因此，當回收母液含有催化劑時，混合物單元係配置以使氧化劑物流30可以與來自管35之新鮮水混合。

因為水會在反應過程中產生，故水需從系統排放。此可

## 五、發明說明 ( 24 )

以以數種方法進行；例如，排放可以經由管線78取出或從一適當之閃沸冷凝物(例如將與下述之能源回收系統一併描述者在)。後者可以是較有利的，因其與經由管線66取得之母液之排放相比，是被有機物污染較少。不過，取得之排放物可以通過排放物處理，例如為好氣及/或厭氧處理。

在熱交換器70中，母液之溫度係藉著與來自一或多個結晶階段閃沸、例如為第一階段最高壓力與溫度之結晶器容器之蒸氣進行熱交換以增加約30到100°C。用於此目的之閃沸物(管線79)在通過熱交換器70後，可以以冷凝液之形式送回產物回收區以作為使用於洗濯固-液分離所製造之對苯二甲酸濾餅之洗滌水。在熱交換器50中，與自來反應器46之高溫產物物流48熱交換之結果，母液之溫度係進一步增高，例如增加約100到200°C。以此方式，產物物流係加以冷卻且大大地增加母液循環物流之溫度。微調/起始加熱器76若有需要可用於提昇母液循環物流之溫度至超臨界或接近超臨界條件。在方法之穩定操作狀態下，可提昇可能是選用的，因為母液在通過熱交換器50後可以得到超臨界或接近超臨界。在穩定狀態條件下，加熱器76因此並非必須的且可以純粹用於起始操作，其最初係使用來自來源之加壓水而非母液。在此具體實施例中，水溶劑在與一或兩個反應物混合之前係在超臨界或接近超臨界。不過，可以瞭解的是溫度之提昇以確保所欲之超臨界或接近超臨界條件係可以在混合階段之前、當中及/或之後進行。

在圖7之具體實施例中，在前體與氧之反應過程中所產生

## 五、發明說明 ( 25 )

之反應熱係至少部份藉與較佳是水之受熱流體之熱交換以移除，其係藉著圈管80或一系列通常平行之管(如殼管式熱交換器設計中之管子)等以通過反應器46之內部。所採用之水是加壓且加熱至足夠高之溫度，以使在引導水至反應器之導管80之外部表面上，可能會造成例如為對苯二甲酸之成分之沉澱作用之反應介質之局部冷卻能夠避免。用於此目的之水係來自能源回收系統58。因此在圖7中，在高壓與高溫之水係經由管82以供應至熱交換器52，其係在此冷卻通過熱交換器50橫之產物物流。水然後係經由管線83以通過導管80以隨後產生高壓、高溫蒸氣以經由管線84飼入能源回收系統58。

能源回收系統58亦以結晶列之一或多個階段閃沸之蒸氣供應。此係藉管線88以描述。此蒸氣例如可以用於預熱經由管線82供應至熱傳導管80之水。來自供應到能源回收系統58之蒸氣進料處理之冷凝液可以經由管線90送至產物回收區以用於洗濯例如在固-液分離中所製造之對苯二甲酸濾餅。若有需要可以從管線90取出水排放92，具有之優點為在此點取出排放物會比經由管線78之母液所取出之排放者具有較少之污染。

在圖7中，(其如同所提，主要是用於說明使用與均相相反之異相催化劑之方法)所示之反應物係在母液與熱交換器50中之產物物流熱交換加熱後飼入回收之母液中。在一種修改中，反應物可以在產物物流之熱交換上游處與母液循環物流混合。在兩個反應物與母液循環物流混合處，後者是

## 五、發明說明 ( 26 )

分成個別之物流與反應物分別混合，以使反應物在放置在一起反應之前係維持彼此隔離。將可以瞭解的是圖7之具體實施例可以以圖6中指示之方式修改，藉由在沿著反應介質之流動路徑之多個注入點處飼入一或兩個反應物以使一或兩個反應物逐漸地飼入反應中。

在能量回收系統58中，進行各種不同之熱回收方法以提高方法之能量效率。例如，水通過導管80所產生之高壓蒸氣可以在供應易燃燃料之加熱爐中過熱且過熱蒸氣然後可以通過一或多個蒸氣冷凝渦輪段以取得動力。高壓蒸氣之一部份可以轉移用於預熱反應物(熱交換器40、40A與40B)或用於預熱物流82，此係使系統高熱效率所必須的。從渦輪段與熱交換器40、40A與40B所回收之冷凝水然後可以通過一系列加熱階段以經由熱交換器52預熱用於循環至反應器46之水，以形成一若需要可加入補充水之閉合迴路。加熱階段典型上含有熱交換器之串級，藉此流回到反應器46之循環水之溫度可逐漸地提升。在某些加熱階段中，施熱流體可以由來自結晶列之不同階段之不同壓力與溫度下之閃沸蒸氣所構成。在其他之加熱階段中，施熱流體可以是來自加熱爐煙囪之燃燒氣體，其係與用於過熱經由管線84所供應之高壓蒸氣之加熱爐有關。

圖7之具體實施例係本質上採用純氧作為氧化劑。圖8說明一與圖7者相似之具體實施例，但使用壓縮空氣(其可以是富含氧氣)以作為氧化劑。圖8之具體實施例大體上與圖7類似，且那些功能通常相同之部份在兩圖中戲以相同之數

## 五、發明說明 ( 27 )

字描述且除非有需要否則將不再進一步描述。如所示，空氣供應100係經由空氣壓縮機102以供應。由於使用空氣之結果，大量之氮氣被飼入方法中，故因此必須適當地處理。在此例子中，產物物流在通過熱交換器50與52後係在驟沸室103中閃沸至較低之溫度以冷凝出較圖7之具體實施例者為多之水以藉此減少頂部產物之水含量。如圖7所描述，產物物流通過熱交換器50與52之溫度是加以控制以使產物之沉澱作用只發生在驟沸室103中。頂部產物物流係經由管線104、熱交換器106與燃料加熱器108以供應至氣渦輪機110。頂部產物物流通過熱交換器106係為了將熱量輸送至母液循環物流且進一步排出水份，其可以經由管線112以送至產物回收區62以例如用於作為洗滌水。因為能量效率之原因，在飼入渦輪機110之前將氣態之頂部產物物流加熱至高溫是所欲的，此係藉加熱器108加熱頂部產物物流之理由。其可以有超過一個之渦輪級，在此例子中頂部產物物流於每個渦輪級之上游將會加熱到升高之溫度。管線114係描述在低壓力與溫度下離開渦輪機110之頂部產物物流。當氧化方法會導致例如因侵蝕及/或環境之理由而不受歡迎之例如為一氧化碳之成份之生成時，必須處理頂部產物物流以在通過渦輪機110及/或排放之前或後降低/除去此成分。此處理可以包括使頂部產物物流經過催化燃燒及/或例如為鹼性洗滌液之適當試劑之洗滌。渦輪機110可以與空氣壓縮機械結合以使後者被渦輪基所驅動。

在圖8之具體實施例中，水係經由頂部產物物流以離開系

## 五、發明說明 ( 30 )

區域與反應器之下流，在用於加入NaOH溶液之混合器區域之前，此處約100°C之溫度梯度係在約5厘米之長度上發生，且不銹鋼係用於其他之組件。所有易腐蝕失誤之導管係加以保護。

在每一個測試以前，裝置是以純水(每分鐘5-10毫升)進行冷卻與加熱之靜水壓試驗。一旦到達操作溫度時，將O<sub>2</sub>餉入，且開始對二甲苯、MnBr<sub>2</sub>與NaOH之泵送。典型上，實驗係運轉4-5小時。產物通常係在隨後之30-60分鐘之期間收集且分析。含有對苯二甲酸鈉之產物溶液之秤重部分是以2N HCl (此外，H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>或HNO<sub>3</sub>亦可以使用)酸化以使TA與其他成分沉澱。TA係使用布克納漏斗以過濾，以冷水清洗且在乾燥之矽凝膠體上風乾且秤重。純度主要係藉HPLC以檢驗。所收集固體產物之產率係以泵送進入裝置中轉化成TA之總對二甲苯百分比以計算。

表1中之結果係說明對二甲苯氧化成對苯二甲酸(TA)之高選擇性可以根據每個反應物之條件、混合與濃度以達成。產率對一定範圍之變數係高度地敏感，包括對二甲苯：O<sub>2</sub>、反應器滯留時間、對二甲苯：催化劑與反應器溫度。

對二甲苯氧化中間產物經分析是4-羧基苯甲醛(4-CBA)與對甲基苯甲酸(p-Tol)。此外，副產物亦加以測量，其包括2,6二羧基9蒽酮(DCF)、間苯二甲酸(IPA)、苯甲酸(BA)、苯1,2,4三羧基酸(TMA)、2,4',5-三羧基二苯基(BPTC)、聯苯酸、4,4'-二羧基二苯甲酮(DCBBP)、2,6二羧基9蒽酮、2,6二羧基蒽酮、2,6二羧基蒽與2,6二羧基蒽。

## 五、發明說明 ( 31 )

HPLC分析是藉將取得之溶液直接注入管中以進行。使用以溶劑乙腈(16.7%)與緩衝液(83.3至60%且回至83.3%)之梯度洗滌。原料緩衝液係藉將15克無水醋酸鈉在醋酸(50%，100毫升)加入之前先溶解於250毫升去離子水中以製備。在稀釋至500毫升之前，以5%之醋酸調整酸鹼值至 $3.9\pm 0.01$ 。稀釋之緩衝液係藉由將30毫升之原料緩衝液用去離子水稀釋至500毫升以製備。包含注射針清洗之注入體積是1毫升。使用維持在 $40^{\circ}\text{C}$ 之Waters Xterra可逆相管。使用0.7毫升/分鐘之流量且運轉14分鐘。操作在230微米之紫外線偵測器係用以分析波峰。

實例 1

使用100體積之過氧化氫，稀釋之原料溶液係使用56毫升之過氧化物與760毫升之超純水(18.3百萬歐阻抗)以製備。稀釋之催化劑原料溶液係藉將溴化亞錳溶解於超純水中至5000 ppm w/w之Br濃度以製備。對二甲苯係分開且未稀釋。氫氧化鈉之原料溶液(0.5M)係製備以飼入反應器之下游，但是在反壓調整器之前。

去離子水係以一定之速率單獨地泵送過預熱器、混合元件、反應器、苛性混合器、冷卻器與反壓調整器以藉此控制通過反應器之最終滯留時間為65秒。滯留時間係定義成混合元件間之管狀反應器、管線與配件之體積除以體積流量，第一者係用於混合反應物以開始反應且第二者係用氫氧化鈉之添加以抑制反應。體積流量係基於混合條件下之水之物理性質以測定，如美國國際標準與技術學會所出版

## 五、發明說明 ( 32 )

之國際蒸氣表。

反壓調整器係設定以控制反應器壓力在250巴。加熱器係設定以控制混合元件在385°C且反應器在400°C。

每一個反應物係如圖9所示分開地泵送至混合元件。對二甲苯係以0.58% w/w之濃度飼入反應器，氧係以接近對二甲苯氧化成對苯二甲酸所需之化學量飼入且催化劑溶液係飼入混合元件中以產生反應器中之1632 ppm之Br濃度。

在到達穩定設定點條件後，樣本是在30到60分鐘間隔內收集且隨後分析。此實驗係進行3.5小時。結果顯示所收集之樣本之固體產率係在26和37% w/w之間變化。每個樣本之TA成分係稍微地改變且對二甲苯氧化中間產物可以在每個樣本中發現。結果是整理於表1中。

### 實例2

進行一實驗以試驗增加反應器滯留時間之效應，如實例1一般，在250巴與400°C反應器溫度，但使用130秒之反應器滯留時間與稍微增高之氧氣流量。此造成TA 9.3到21.3%降低之產率與較差之選擇性。對二甲苯氧化中間產物降低且反應副產物降低。產生較高濃度之苯甲酸。

## 五、發明說明 ( 33 )

表1 實驗條件與結果之整理

實驗	反應器條件			進料			固體產物結果					
	滯留 時間	P	T	p-X ++	O <sub>2</sub> +	催 化 劑	產 率	TA	4-CBA	p-Tol	BA	副 產 物
	分鐘	巴	°C	%	%	Ppm	%	%	%	%	%	%
1	1.09	250	400	0.58	87-93	1632	26-37	12.9- 25.5	8.0-22.4	14.4- 40.8	1.4- 5.2	1.1-2.9
2	2.17	250	400	0.58	111	1632	13-30	9.3- 21.3	0-1.6	5.9- 12.0	4.9- 7.9	0-0.9
3	2.08	250	350	0.7	120	975	45-61	45.3- 61.2	3.2	6.58- 17.6	6.2- 9.8	0
4	12.8	250	300	0.58	149	537	0	0.1- 0.4	0	0	0	0.1
5	12.8	250	250	0.58	149	537	0	0-0.3	0	0-0.14	0	0.2-1.2
6	11.7	250	200	0.58	149	537	0	0	0	0-13.9	0	0-1.2
7	0.54	250	400	0.58	115	1632	71	51.9- 63.8	0	0-5.95	5.9- 11.8	0-1.6
8	2.42	250	300	0.58	45	1632	13-98	13.0- 26.4	8.5-11.5	35.4- 64.1	2.4- 3.7	4.3-5.6
9	2.43	250	300	0.58	178	1632	42-81	71.6- 81.8	0	0	4.9- 7.1	0
10	0.3	250	400 *	0.58	120	1640	72-100	91.8- 94.1	0	0	5.8- 8.2	0
11	0.3	250	400 *	1.5	180	1640	69-95	92.1- 93.8	0	0	6.3- 8.0	0
12	0.15	250	400 *	1.5	180	1640	74-90	93.5- 95.3	0	0	4.7- 6.5	0
13	0.15	250	400 *	2	120	1640	79-85	93.9- 95.1	0	0	4.9- 6.1	0

++ 反應器中對二甲苯濃度

+ p-X全部轉化成TA之化學量之比例

\* 混合元件處之溫度

## 五、發明說明 ( 34 )

### 實例3

進行一實驗以試驗溫度之降低，如實例1般，在250巴、350°C反應器溫度與125秒之反應器滯留時間。975 ppm Br之稍微降低之催化劑濃度與增加之氧氣量造成對TA之中等選擇性之重要產率提昇。儘管對水為次臨界條件，這些結果顯示與實例1中之超臨界者相似之結果。與實例2比較，副產物係進一步降低。

### 實例4

如實例3，在250巴與300°C反應器溫度下進行實驗以評估次臨界溫度之效應。使用537 ppm Br之降低催化劑濃度且儘管增加相對之氧濃度且延長反應器滯留時間到超過11分鐘，仍沒有固體產物從樣本之正常檢查中產生。分析結果顯示飼入之對二甲苯只有少量轉化。

### 實例5

如實例4進行一實驗，但降低反應器溫度至250°C之溫度與250巴。如實例4，沒有固體產物從樣本之正常檢查中產生。分析結果顯示飼入之對二甲苯只有少量轉化。

### 實例6

如實例5進行一實驗，但降低反應器溫度至200°C之溫度與250巴。如實例4與5，沒有固體產物從樣本之正常檢查中產生。分析結果顯示飼入之對二甲苯只有少量轉化。

### 實例7

進行一實驗以探討反應器滯留時間之效應，如實例1般，在250巴與400°C之反應器溫度以及估計32秒之反應器滯留

## 五、發明說明 ( 35 )

時間。以大於對二甲苯全部轉化所需之氧化學計量，得到固體產物產率之增加以及TA之選擇性之相對增加，此係由於所產生之4-CBA、p-Tol與副產物之減少所造成。BA產生之增加似乎跟隨TA選擇性之增加。

### 實例 8

進行一實驗以探討反應器滯留時間、氧化學計量與催化劑濃度之效應，如實例4中，在250巴、300°C反應器溫度(在296和324°C間改變)與約145秒之反應器滯留時間。使用降低之氧用量且對水為次臨界之溫度。使用1632 ppm Br之催化劑濃度以改善反應程度，不過得到低轉化率與對TA之中等選擇性。分析全部發現氧化中間產物與副產物，顯示必須維持反應器中之足夠催化劑以促進對二甲苯之選擇氧化。

### 實例 9

進行一實驗以確定氧化學計量之效應，如實例8，在250巴、300°C反應器溫度與約145秒之反應器滯留時間。使用明顯地大於對二甲苯全部轉化成TA所需者之提高氧濃度。混合元件係維持在378°C，但反應器溫度是對水為次臨界。使用1632 ppm Br之催化劑濃度。產物之分析顯示對TA之良好選擇性且未發現對二甲苯氧化中間產物或副產物。苯甲酸之明顯濃度是在固體產物中唯一發現之其他成分。結果說明維持全部對二甲苯氧化之氧化學計量之必要性。

### 實例 10

進行一實驗，如實例1，在250巴與400°C反應器溫度，與估計約20秒之降低之反應器滯留時間。降低之反應器滯留

## 五、發明說明 ( 36 )

時間係藉使用長度較短之導管、而非盤繞之加熱導管以達成。使用大於對二甲苯全部轉化成TA所需要之氧濃度且使用1640 ppm Br之催化劑濃度。產物之分析顯示對TA之良好選擇性且未發現對二甲苯氧化中間產物或副產物。對應至對TA選擇性損失之苯甲酸之高濃度係存在於固體產物中。與實例9比較，結果顯示在短反應器滯留時間下，對產生高TA產率與選擇性，少量之氧過量是需要的。

### 實例 11

進行一實驗，如實例10，在250巴與400°C之反應器。增高之對二甲苯濃度與高度化學計量過量之氧係飼入混合元件中。使用1640 ppm Br之催化劑濃度。收集分離之樣本15分鐘，且產物之分析顯示對TA相似之選擇性且無對二甲苯氧化中間產物或副產物。苯甲酸再次是唯一發現之其他成分，但與實例10相比量較少。

### 實例 12

進行一實驗，如實例10，在250巴與400°C反應器溫度，與估計約10秒之反應器滯留時間。較短之反應器滯留時間係藉使用增高之反應物流量以達成。產物之分析顯示對TA之高選擇性。與實例10相比，在固體產物中發現稍微低之苯甲酸濃度，或許是由於較低之反應器滯留時間所造成。無對二甲苯之氧化中間產物或其他之副產物在固體產物中測量出。

### 實例 13

由於高度放熱反應所造成之反應器溫度控制之限制，基

## 四、中文發明摘要 (發明之名稱：芳族羧酸之製造)

一種用於芳族羧酸製造之方法，其含有在催化劑之存在下、於連續流動反應器中將一或多個芳族羧酸之前體與氧化劑接觸，此接觸係該前體與氧化劑在含有於超臨界條件或接近超臨界點之近超臨界條件下之水之水性溶劑中進行，以使該一或多個前體、氧化劑與水性溶劑在反應區中可構成本質上單一之均勻相，其中至少部份之該前體與該氧化劑之接觸係與該催化劑與該至少部份之氧化劑之接觸同時。

## 英文發明摘要 (發明之名稱：PRODUCTION OF AROMATIC CARBOXYLIC ACIDS)

A process for the production of an aromatic carboxylic acid comprising contacting in the presence of a catalyst, within a continuous flow reactor, one or more precursors of the aromatic carboxylic acid with an oxidant, such contact being effected with said precursor(s) and the oxidant in an aqueous solvent comprising water under supercritical conditions or near supercritical conditions close to the supercritical point such that said one or more precursors, oxidant and aqueous solvent constitute a substantially single homogeneous phase in the reaction zone, wherein the contact of at least part of said precursor with said oxidant is contemporaneous with contact of said catalyst with at least part of said oxidant.

公告本

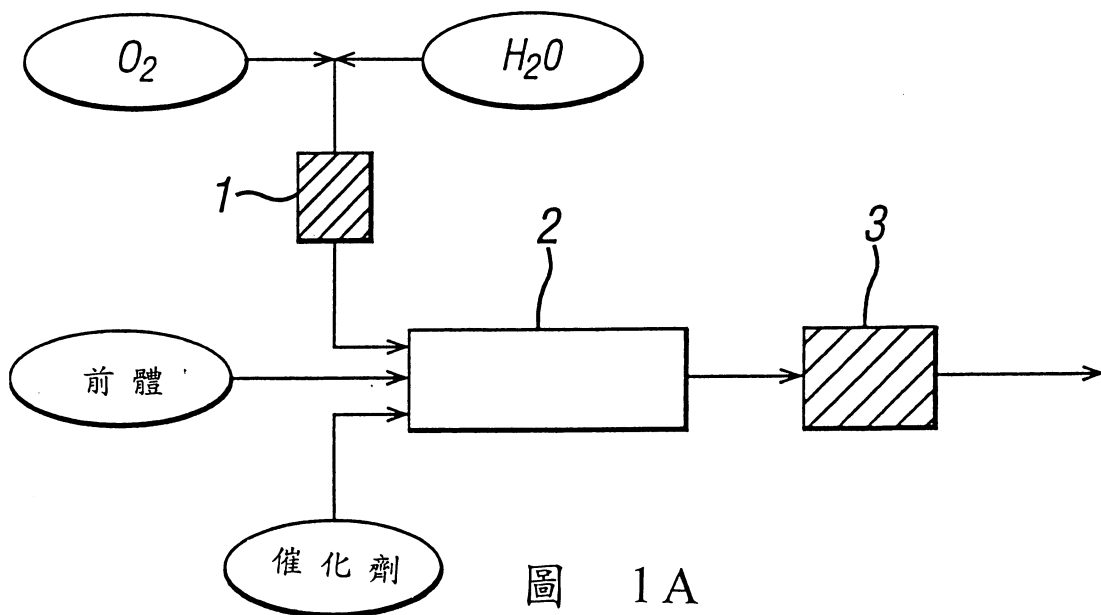


圖 1A

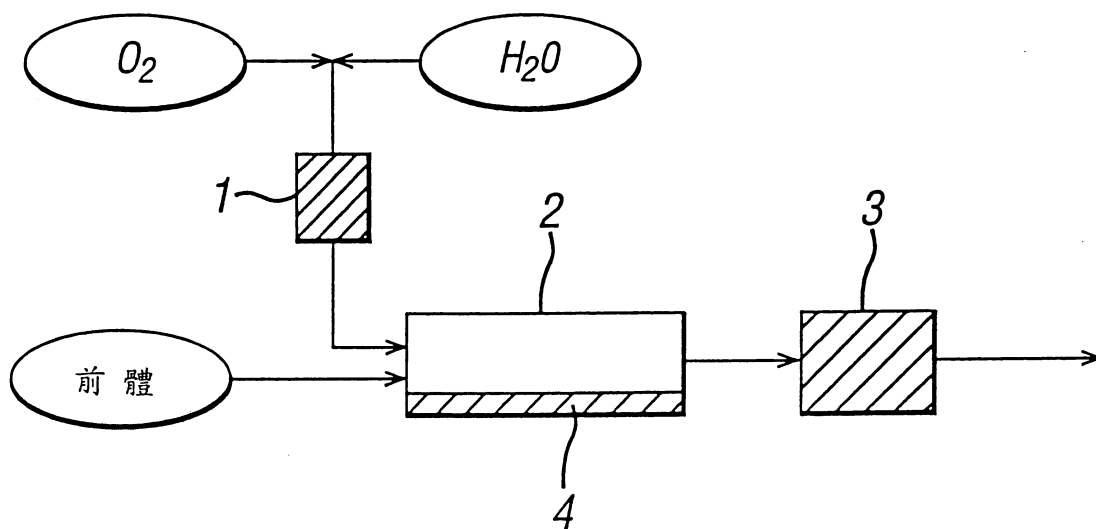


圖 1B

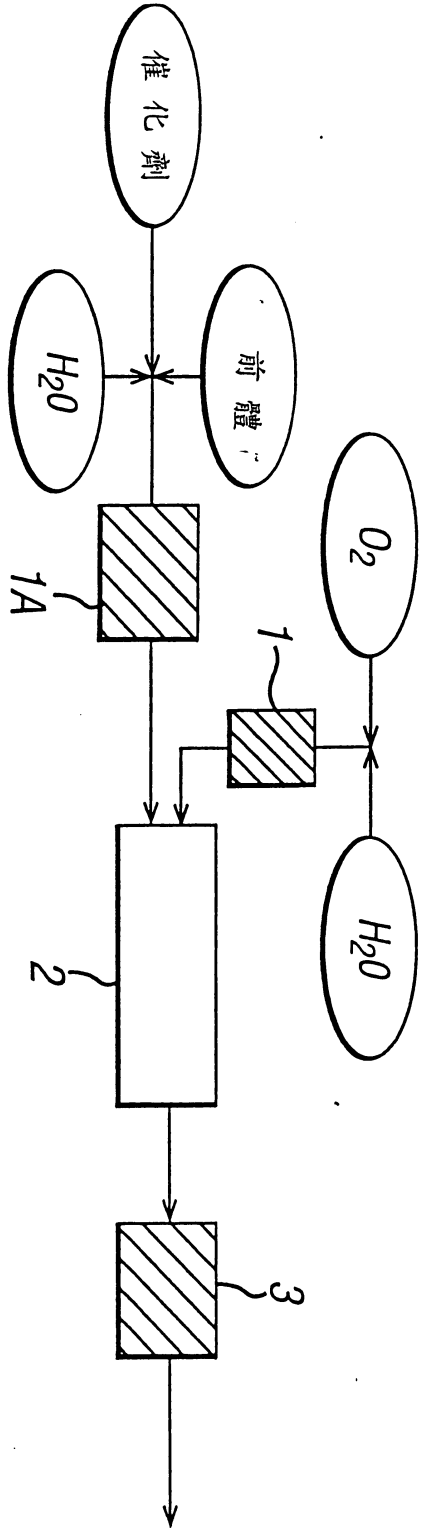


圖 2A

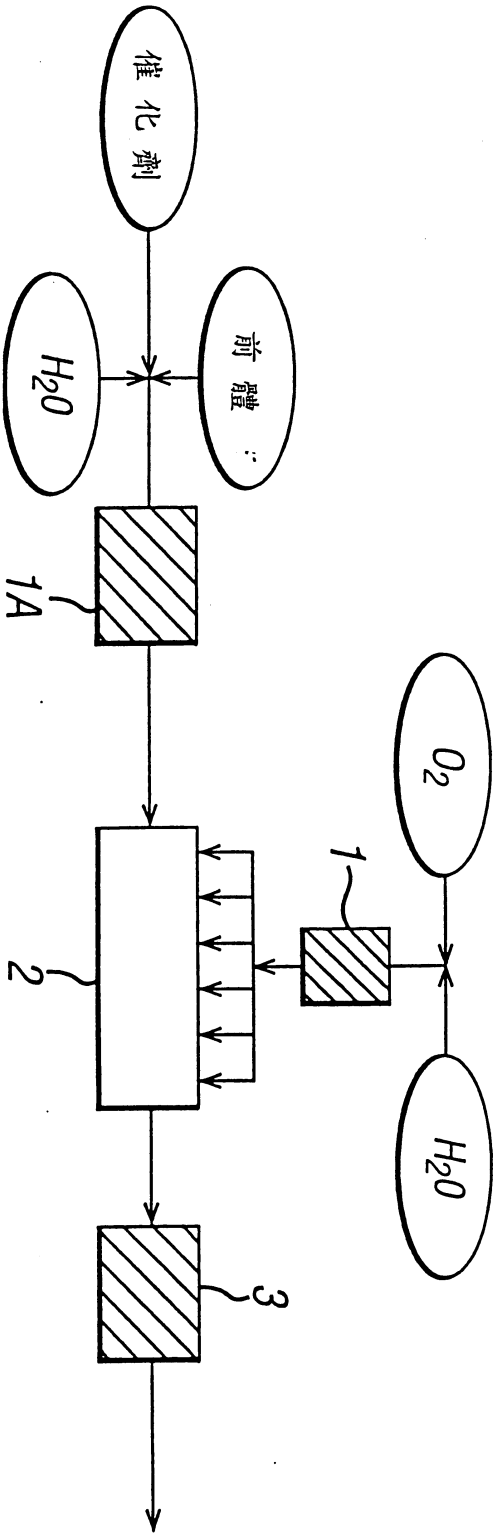


圖 2B

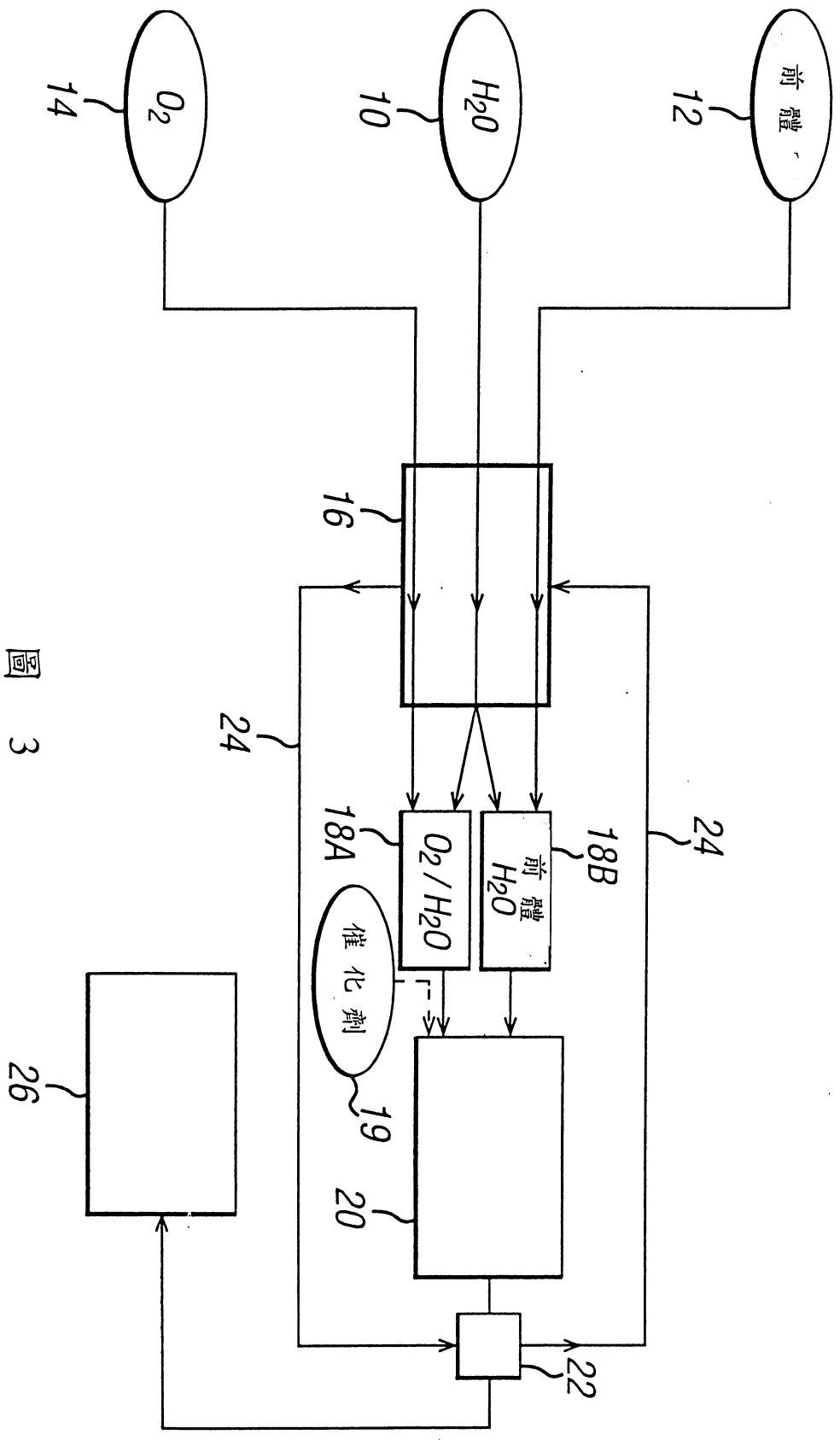


圖 3

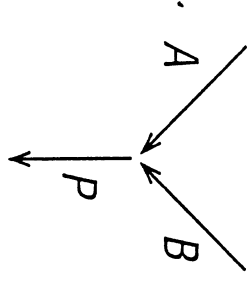


圖 4A

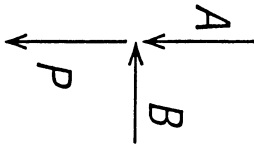


圖 4B

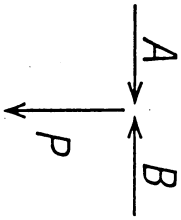


圖 4C

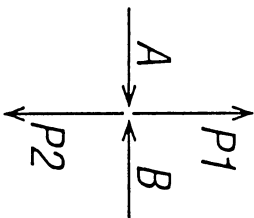


圖 4D

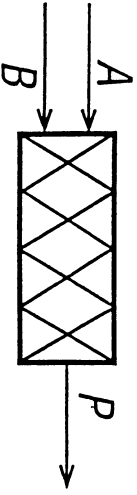


圖 5

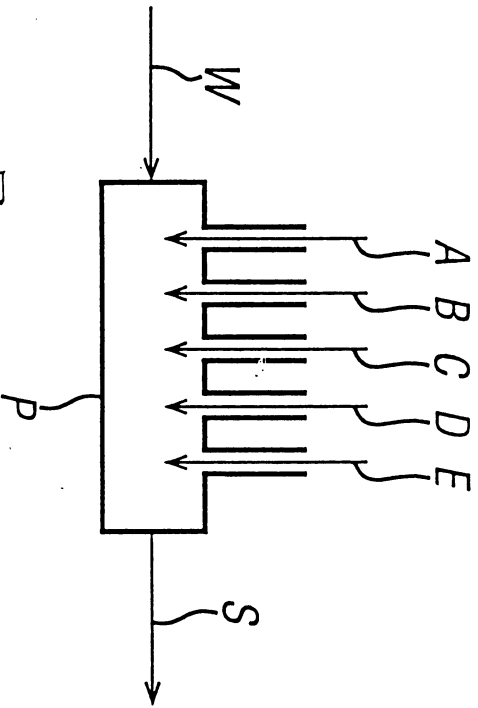


圖 6

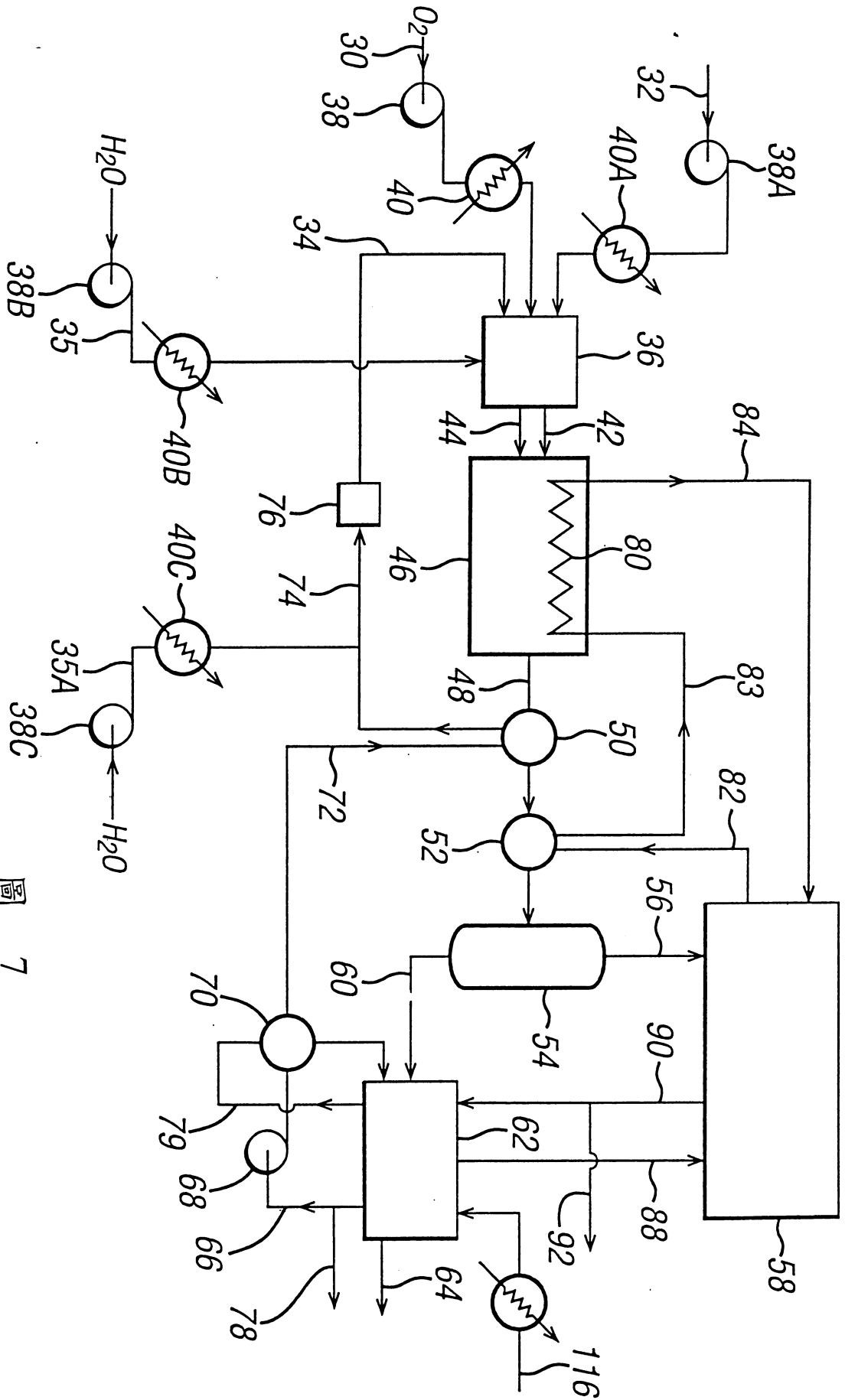


圖 7

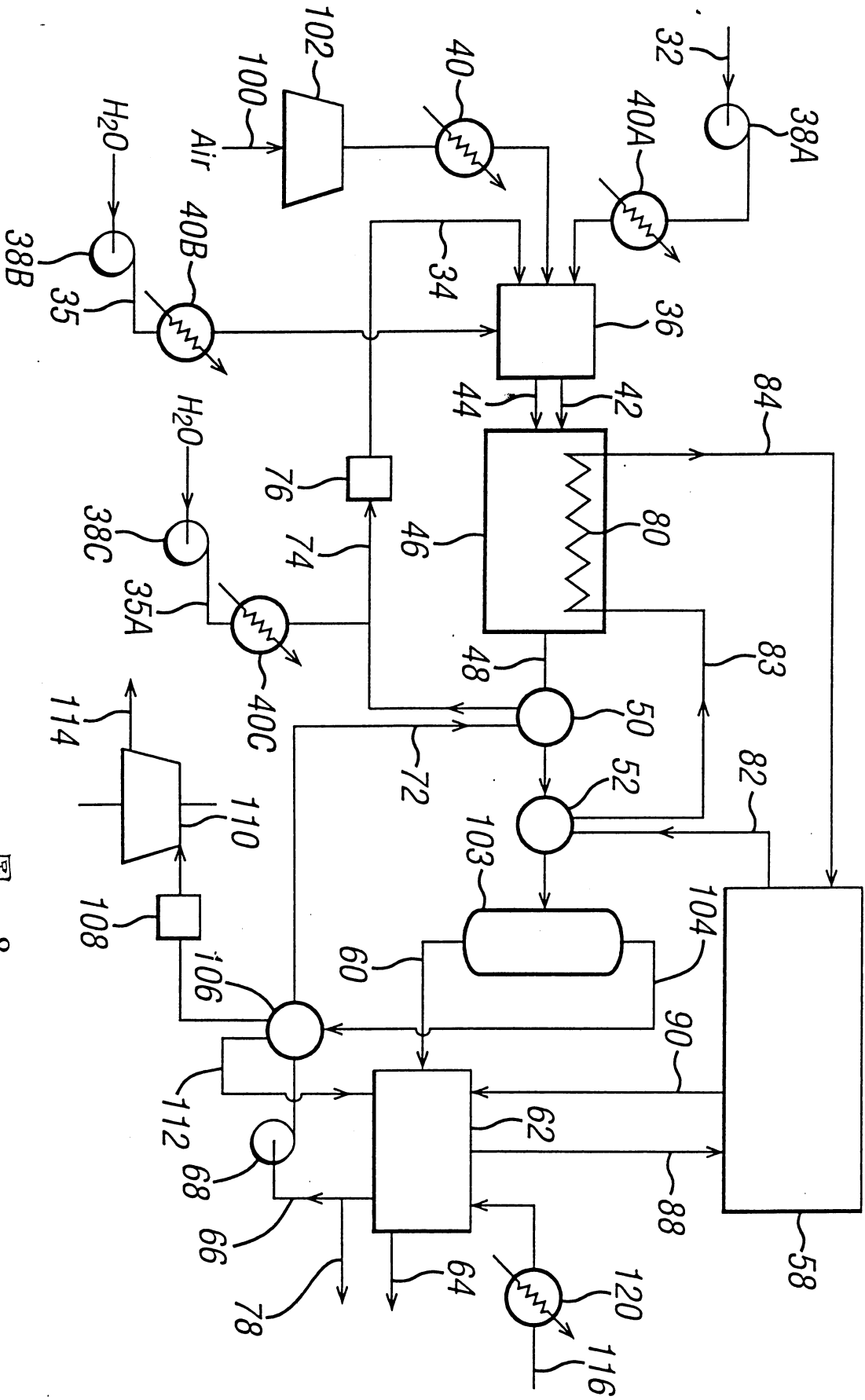


圖 8

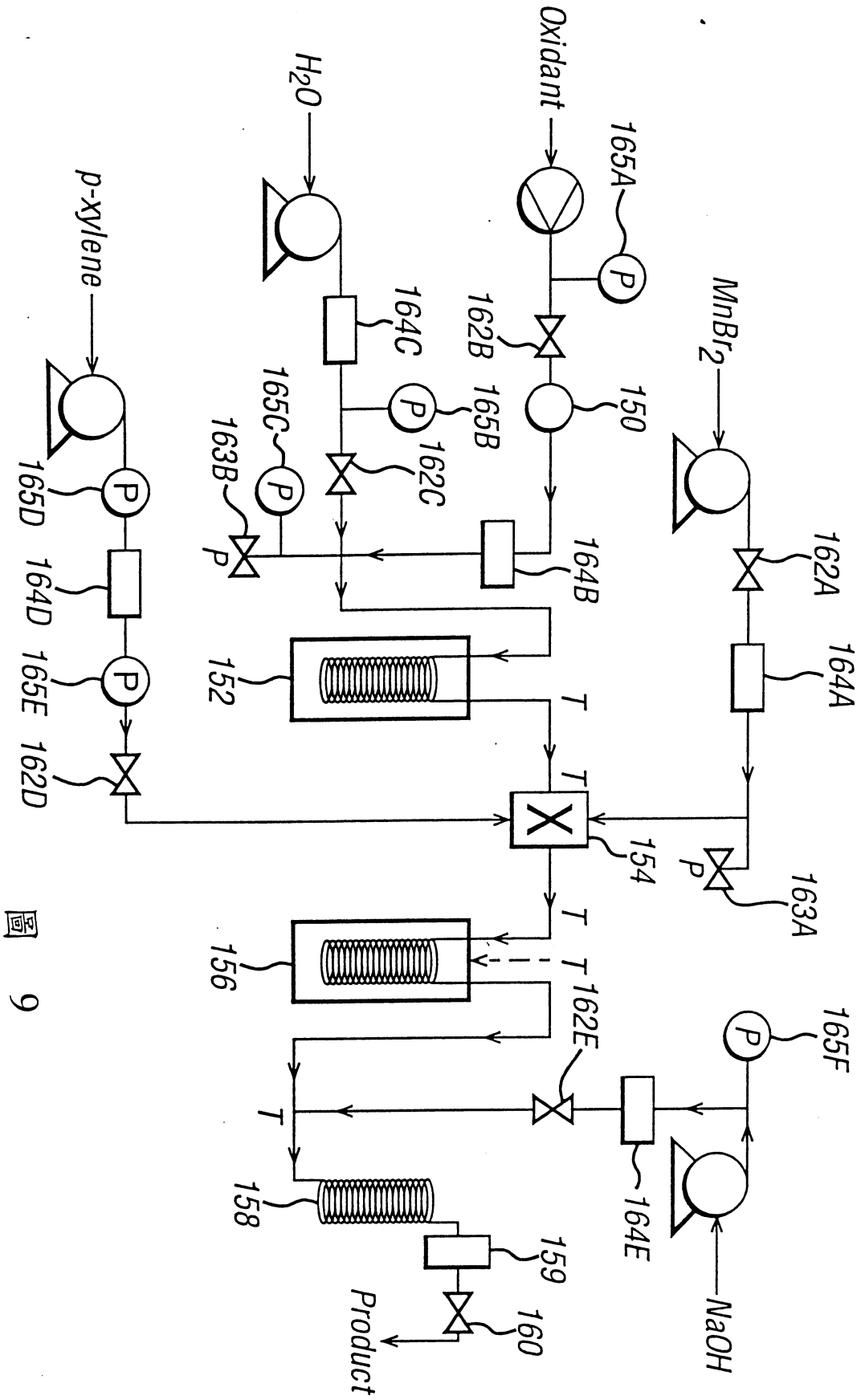


圖 9

## 五、發明說明 ( 14 )

(例如在對苯二甲酸之例子中為對苯甲酸與4-CBA)之副產物，例如為苯甲酸之脫羧作用產物與例如為苯三酸酐之降解產物與任何過量之反應物。所欲之產物、例如為對苯二甲酸之芳族羧酸，可以藉由使芳族羧酸在一或多個階段結晶且隨後在一或多個階段中固-液分離以取得。

本發明之另一方面係關於來自氧化反應之產物物流之冷卻。在本發明之此方面中，產物物流係經由固-液分離以取得芳族羧酸且母液(其可以不必然含有溶解之催化劑成分)是循環至氧化反應區。

母液較佳是在重新飼入氧化反應區前，先與產物物流熱交換加熱以冷卻後者。

一或兩個反應物可以在母液重新飼入反應區之前與母液循環物流或分離之母液循環物流一起混合，且母液循環物流(或至少是其欲與反應物一起合併之部份)在與反應物或個別反應物混合之前可以加熱且加壓以得到超臨界/接近超臨界條件。

在母液重新飼入氧化作用區前與產物物流熱交換以加熱時，反應物或各個反應物可以在母液物流與產物物流之熱交換之前或後與母液物流混合。

本發明現將藉著參考所附圖示之實例以進一步描述：

圖1A及1B是上述之第一具體實施例所描述之基本配置之流程圖，其中圖1A說明均相催化劑之使用，且圖1B說明異相催化劑之使用。

圖2A-2D是上述之第二具體實施例所描述之基本配置之流

## 五、發明說明 ( 15 )

程圖，其中圖2A與2B說明均相催化劑之使用且圖2C與2D說明異相催化劑之使用。在圖2B與2D中，氧化劑係以漸進之方式沿著反應區在多個注入點飼入。

圖3是更詳細地說明一配置之流程圖，其中前體係加入氧與水(根據圖1A或1B所說明之方法之配置)之預混合物流中。

圖4A、4B、4C、4D與圖5說明可以採用以進行至少一個反應物與水性溶劑之混合之各種不同之預混合器組態；

圖6是說明多段氧化劑注入之圖示；

圖7與8是說明母液循環與用於在超臨界或接近超臨界之水中氧化對苯二甲酸前體之反應器之熱移除之流程圖，本質上在圖7之具體實施例中係使用純氧以作為氧化劑，且在圖8之具體實施例中係使用空氣以作為氧化劑。

參考圖1A，氧分子在加壓力後係與加熱後之水混合且混合物係加壓且選用地在預熱器1中進一步加熱以達成超臨界狀態。前體與催化劑在加壓後是在反應器2之開始處或前方加入O<sub>2</sub>/水物流中且混合物通過反應器。在離開反應器後，將物流冷卻且在反壓調整器3中減壓。產物是挾帶在冷卻水物流中。對應至圖1B，催化劑4是已經以異相催化劑之形式存在於反應器中。

參照圖2A與2B，前體與催化劑在加壓後係加入已加壓且選用地加熱之水中，且選用地在預熱器1A中進一步加熱以達成超臨界狀態。氧分子氣體在加壓後係與在超臨界狀態下之水混合且選用地在預熱器1中進一步加熱。在圖2A中，

## 五、發明說明 ( 22 )

新鮮補充水供應至系統可以在各種不同之點處進行。最方便之點之其中之一是在主加壓泵68之上游，例如經由管線116，其將更詳細地在下述之圖8中描述。水亦可以在泵38C加壓與熱交換器40C加熱後經由管線35A飼入管線74中，或在交換器(50, 70)之前。此外，水在泵38B加壓與熱交換器40B加熱後亦可以獨立地經由管線35飼入混合單元36中。

在超臨界或接近超臨界條件下之反應後，形式對苯二甲酸(加上小量之未反應反應物、中間產物等)溶液之產物物流48係藉通過熱交換器50與52以冷卻且可以選用地在閃沸室54中閃沸至較低之壓力與溫度。在此點或在產物回收區62中進行此步驟之裝置可以包括已知之裝置，單一或多個，但應該配置以避免固體之沉澱，例如如熟習該項技藝之人士所知道加以局部加熱。因此，當來自反應器46之物流通過熱交換器50與52時，物流之溫度需加以監視且控制，以使產物不會沉澱；沉澱作用在到達閃沸室54之前都不應發生。大量之蒸氣與例如為氮、氧、碳氧化物之某些氣體係經由管線56以供應至能源回收系統58，而對苯二甲酸溶液係經由管線60供應至產物回收區62。

在產物回收區中，對苯二甲酸溶液是經由多段結晶列以處理，其中壓力與溫度係逐漸地降低以結晶形式為晶體之對苯二甲酸產物。結晶處理之產物是對苯二甲酸晶體在水性母液中之漿液。在最終之結晶階段後，漿液可以是任何所欲之壓力，例如為大氣壓或以上。漿液然後係經由任何適當形式之固-液分離以分離晶體和母液。固-液分離可以使

## 五、發明說明 ( 28 )

統。若有需要至少部份之水可以回收且循環至產物回收區62中以例如作為洗滌水之用。此外或額外地，補充水可以經由管線116供應至產物回收區以補充在處理由於使用壓縮空氣之結果所引起之大量氬氣時所損失之水份。此補充水可以預熱且使用作為洗滌水，預熱係例如藉將閃沸物流之一部份(藉參照數字88所集體描述)經由管線118(未顯示)送至熱交換器120且將閃沸物流冷凝之水份送回產物回收區62以作為洗滌水。

雖然本發明主要是關於對苯二甲酸前體之對二甲苯以描述，但可以瞭解的是除了對二甲苯之外，其他之前體亦可以採用、例如為4-甲苯醛與4-甲苯甲酸。亦可以瞭解的是，本發明可以應用在例如為間苯二甲酸之其他芳族羧酸之製造。

實例

實驗工作是在對二甲苯藉約375到420°C與240到280絕對巴下之超臨界水中之氧以 $MnBr_2$ 為催化劑之實驗室規模之連續氧化作用以進行。放熱是藉使用相當稀釋之溶液(<5%有機物w/w)以減至最低。實驗提供之對苯二甲酸產率約90%。系統之基本組態係示於圖1A中。使用在這些實驗室規模實驗之系統之更詳細說明係在圖9中顯示。

氧氣係使用二個不同方案之任何之一以飼入。在第一方案中，氧氣係壓縮進入配藥單元150中且從其中氧氣氣體之脈衝係飼入混合元件中與冷水混合。此外，過氧化氫(100份體積)係飼入一泵中，冷卻到5°C或更低，飼入混合元件中

## 五、發明說明 ( 29 )

與冷水混合。

O<sub>2</sub>/水然後在預熱器152中加熱，其係由鋁塊所鑄造之1/4英吋外徑之6公尺不銹鋼盤管所組成。氧與水之適當混合可以藉由使用預熱器152中之相當長之盤管以達成。O<sub>2</sub>/水流體然後係通過交叉元件154，在此與從其各自之泵所飼入之對二甲苯與MnBr<sub>2</sub>催化劑溶液接觸。反應混合物係通過類似預熱器152之反應器156。

當熱溶液冷卻時，對苯二甲酸(TA)會容易沉澱且懸浮之TA會時常造成此規模裝置之堵塞。因此，過量之冷NaOH係注射進來自反應器156之產物物流中以確定所有之TA是自由溶解之對苯二甲酸鈉鹽之形式。溶液然後係通過冷卻裝置158、過濾器159與反壓調整器160。在其已冷卻後，TA隨後藉酸化所收集之溶液以取得。在較大規模之裝置中可以不需NaOH，因為增加裝置大小可以降低堵塞之問題。

其他組件係在圖9中標示如下：162A-E：閥；163A-B：釋壓型閥；164A-E：單向閥；165A-F壓力轉化器；T：熱偶(鋁塊加熱器之預熱器152與反應器156亦含有熱偶，未示)。O<sub>2</sub>壓縮機、配藥單元、預熱器與反應器係從NWA GmbH所得到；泵是Gilson 302、305、306與303；反壓調整器係從Tescom(型號26-1722-24-090)得到。

最大之侵蝕係在交叉元件154之區域中發生，此處O<sub>2</sub>、對二甲苯與催化劑溶液將會合，特別是在入口、未加熱之催化劑飼入導管處，此處高溫梯度係與溴化物離子一致。哈斯特洛伊耐蝕鎳基合金(或鈦)係用於催化劑進料導管之最後

## 五、發明說明 ( 37 )

質濃度係進一步地提昇。進行一實驗，如實例12，在250巴與400°C反應器溫度且對二甲苯濃度增加至2%，與化學計量上過量之氧。產物之分析顯示對TA之高選擇性。在固體產物中發現苯甲酸之明顯濃度且無對二甲苯氧化中間產物或其他之副產物。

為了確定實驗之整體質量平衡，進行額外之測量。對在15分鐘之時隔所取得之特定樣本，固體產物係具有92.1% w/w之TA與7.9% w/w之BA。在此期間，0.6814克之對二甲苯係飼入實驗單元中且取得之固體是1.009克。測量之碳回收率是97.4%。

實例14

進行一實驗以確定所需之混合組態，在385°C與240巴下將1000 ppm Br之催化劑溶液與含有溶解氧之水飼入預熱器中。對二甲苯係飼入混合元件中且在預熱器下游處得到1% v/v。氧係以將對二甲苯完全轉化成TA所需之化學計量飼入。固體產物中之碳回收率是22-69% w/w且TA產率係在11-18%間。

預熱器之檢查顯示預熱器管路之內部表面有嚴重之侵蝕且黑色微粒沉澱物塗覆在管路上。原子之吸收與X光繞射顯示該固體為MnO<sub>2</sub>。

在相同之條件下進行，但無氧在飼入預熱器之前與催化劑溶液混合，此在反應器後可得到MnBr<sub>2</sub>之完整回收。

圖式簡單說明

圖1A及1B是上述之第一具體實施例所描述之基本配置之

## 五、發明說明 ( 38 )

流程圖，其中圖1A說明均相催化劑之使用，且圖1B說明異相催化劑之使用。

圖2A-2D是上述之第二具體實施例所描述之基本配置之流程圖，其中圖2A與2B說明均相催化劑之使用且圖2C與2D說明異相催化劑之使用。在圖2B與2D中，氧化劑係以漸進之方式沿著反應區在多個注入點餉入。

圖3是更詳細地說明一配置之流程圖，其中前體係加入氧與水(根據圖1A或1B所說明之方法之配置)之預混物流中。

圖4A、4B、4C、4D與圖5說明可以採用以進行至少一個反應物與水性溶劑之混合之各種不同之預混合器組態；

圖6是說明多段氧化劑注入之圖示；

圖7與8是說明母液循環與用於在超臨界或接近超臨界之水中氧化對苯二甲酸前體之反應器之熱移除之流程圖，本質上在圖7之具體實施例中係使用純氧以作為氧化劑，且在圖8之具體實施例中係使用空氣以作為氧化劑。

圖9為用於實施敘述本發明實驗之實驗室系統之詳細概要圖。

圖式元件符號簡單說明

<u>符號</u>	<u>意義</u>
A(圖4A至4D及5)	預熱水
B(圖4A至4D及5)	反應物
A, B, C, D, E(圖6)	通道
P(圖6)	導管

## 五、發明說明 ( 39 )

P, P1, P2 (圖 4A 至 AD 及 5)	生成之混合物流
S	產物物流
T	熱偶
W	水流
1, 1A	預熱器
2	反應器
3	反壓調整器
4	催化劑
10, 12, 14	來源
16	預熱器
18A, 18B	預混合器
19	來源
20	反應區
22	熱交換器
24	封閉迴路
26	產物回收區
30, 32, 34, 35, 35A	管線
36	混合單元
38, 38A, 38B, 38C	泵
40, 40A, 40B, 40C	熱交換器
42, 44	物流
46	連續流動反應器
48	產物物流
50, 52	熱交換器

## 五、發明說明 ( 40 )

54	閃蒸室
56	管線
58	能源回收系統
60	管線
62	產物回收區
64, 66	管線
68	泵
70	熱交換器
72, 74	管線
76	加熱器
78, 79	管線
80	導管
82, 83, 84, 88, 90	管線
92	水排放
100	空氣供應
102	空氣壓縮機
103	驟沸室
104	管線
106	熱交換器
108	加熱器
110	氣渦輪機
112, 114, 116, 118	管線
120	熱交換器
150	配藥單元

## 五、發明說明 ( 41 )

152	預熱器
154	交叉元件
156	反應器
158	冷卻裝置
159	過濾器
160	反壓調整器
162A-162E	閥
163A-163B	釋壓型閥
164A-164E	單向閥
165A-165F	壓力轉化器

## 六、申請專利範圍

1. 一種用於芳族羧酸製造之方法，其含有在催化劑之存在下、於連續流動反應器中將一或多個芳族羧酸之前體與氧化劑接觸，此接觸係該前體與氧化劑在含有於超臨界條件或接近超臨界點之近超臨界條件下之水之水性溶劑中進行，以使該一或多個前體、氧化劑與水性溶劑在反應區中可構成本質上單一之均勻相，其中至少部份之該前體與該氧化劑之接觸係與該催化劑與該至少部份之氧化劑之接觸同時。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中前體在反應區中之接觸是非常快速地，定義為反應器體積除以操作條件下之反應物體積流速之滯留時間是低於4分鐘。
3. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中本質上所有產生之芳族羧酸在反應過程中都是維持在溶液中。
4. 根據申請專利範圍第3項之方法，其中芳族羧酸在反應後係從反應介質中沉澱且含有不超過5000重量ppm之反應過程中所製造之中間產物醛。
5. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中反應熱係藉與受熱流體之熱交換以從反應移除。
6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中受熱流體係通過至少部分圍住反應區之一或多個流動通道。
7. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中受熱流體係通過具有換熱壁之一或多個流動通道，其外部表面係暴露於反應區之反應介質中。
8. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中受熱流體係與流過

## 六、申請專利範圍

反應區之介質逆向及/或同向之方向通過反應區。

9. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中受熱流體在與反應介質熱交換後係加以處理以得到熱、機械及/或電能。
10. 根據申請專利範圍第9項之方法，其中受熱流體係含有水及/或蒸氣。
11. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中氧化劑在二或多個位置處飼入反應中。
12. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中沉澱物係從母液分離。
13. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中至少部份之母液係循環至反應區。
14. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中母液再循環回反應區之前，係與來自反應區之產物物流熱交換以預熱。
15. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中氧化反應是在超過一個反應區中進行。
16. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中氧化反應是在超過一個反應區中進行。

92.12.24修正  
年月日  
補充

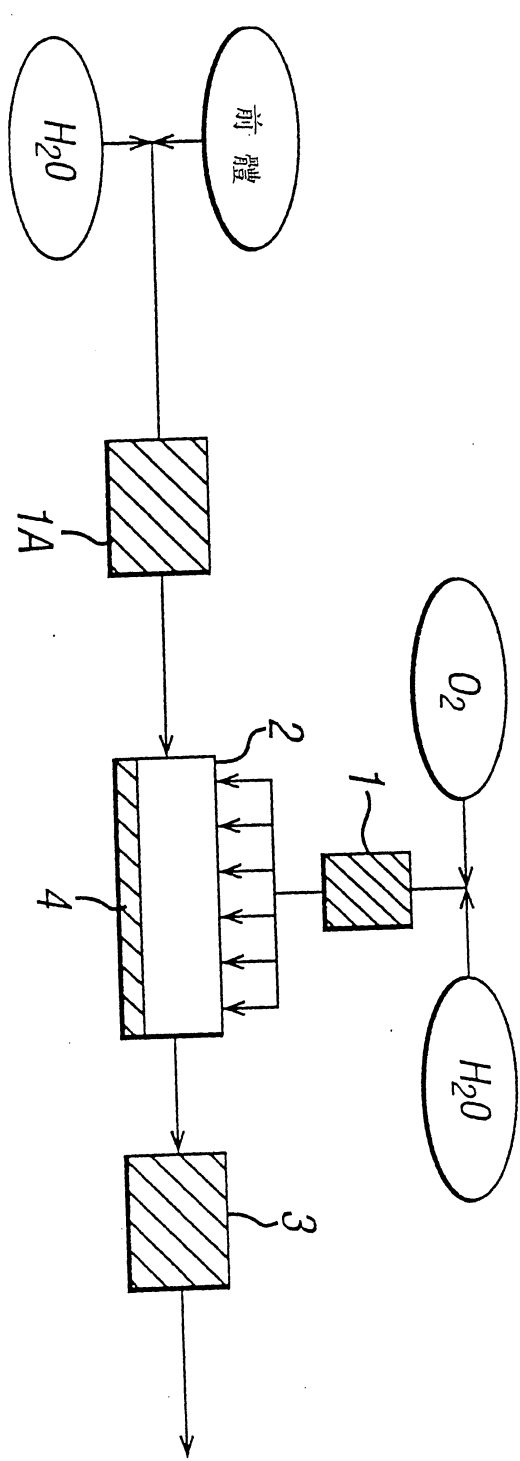


圖 2D

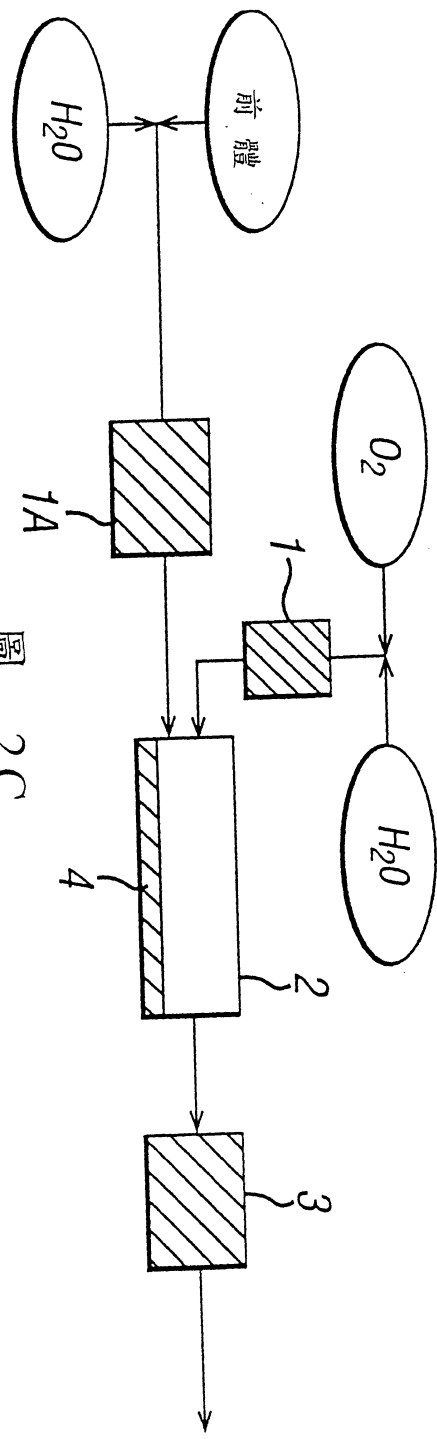


圖 2C