



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I535695 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：100110453

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 25 日

(51)Int. Cl. : C07C51/43 (2006.01)

C07C51/48 (2006.01)

C07C63/04 (2006.01)

C07C63/14 (2006.01)

C07C63/307 (2006.01)

C07C63/33 (2006.01)

(30)優先權：2010/03/26 印度

826/CHE/2010

(71)申請人：英威達技術有限公司 (盧森堡) INVISTA TECHNOLOGIES S.A.R.L (LU)
瑞士

(72)發明人：卡蘭高卡 C G KARANJGAOKAR, C. G. (IN)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

US 4459365A

US 4939297A

US 5955394A

US 6307099B1

審查人員：陳衍任

申請專利範圍項數：35 項 圖式數：1 共 45 頁

(54)名稱

芳族羧酸及氧化觸媒的回收

RECOVERY OF AROMATIC CARBOXYLIC ACIDS AND OXIDATION CATALYST

(57)摘要

本發明係關於一種自製造芳族多羧酸所得到的殘留物流中回收觸媒、芳族多羧酸及芳族單羧酸的方法。

The present invention relates to a process for recovery of catalyst, aromatic polycarboxylic acids and aromatic monocarboxylic acids from a residue stream from manufacture of an aromatic polycarboxylic acid.

指定代表圖：

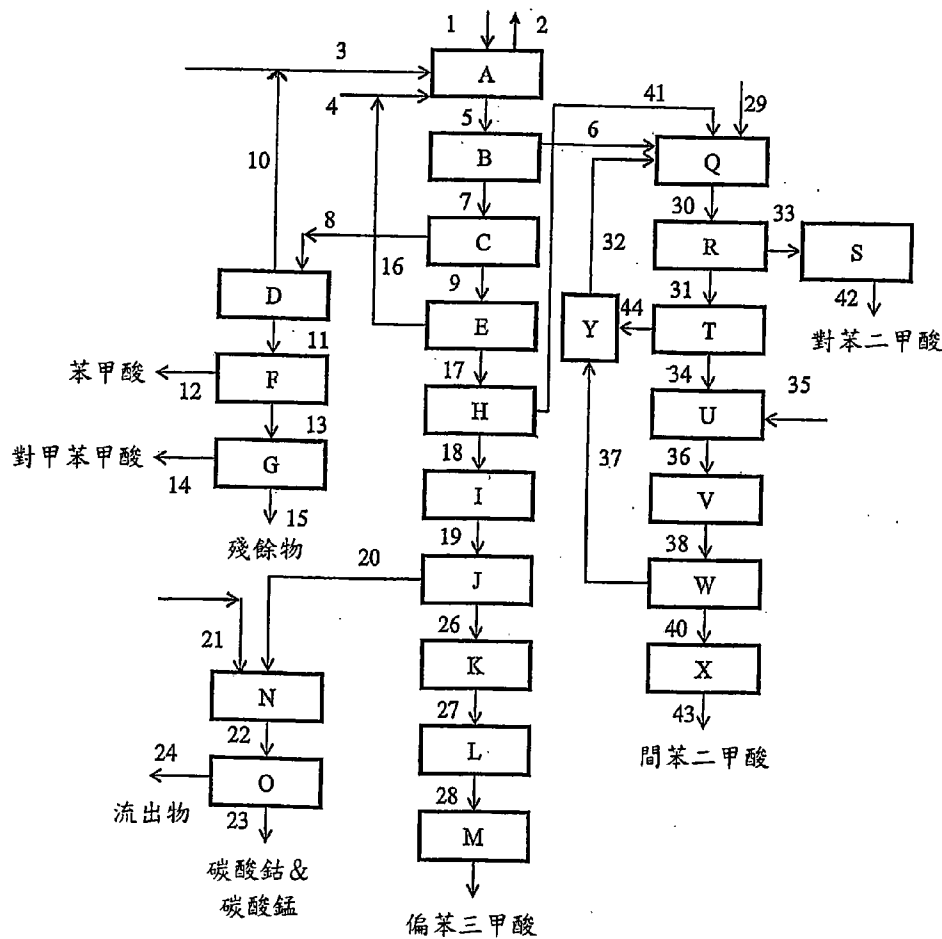


圖 1

符號簡單說明：

1 至 44 . . . 管線

A . . . 收集容器

B . . . 過濾裝置

C . . . 分離容器

D . . . 溶劑回收區
段

E . . . 濃縮器

F . . . 分餾裝置

G · · · 蒸餾塔

H · · · 過濾器

I . . . 冷卻器

J . . . 過濾器

K · · · 結晶器

L · · · 過濾器

M · · · 乾燥器

N . . . 容器

0 . . . 過濾器

Q . . . 萃取容器

R . . . 過濾器

S · · · 乾燥器

T · · · 蒸發器

U . . . 容器

V . . . 冷卻器

W . . . 過濾器

X · · · 乾燥器

Y · · · 溶劑處理裝置

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 100110453

C07C 51/43 (2006.01)

※ 申請日： 100. 3. 25

※IPC 分類：

51/48 (2006.01)

63/04 (2006.01)

63/18 (2006.01)

63/307 (2006.01)

63/33 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

芳族羧酸及氧化觸媒的回收

RECOVERY OF AROMATIC CARBOXYLIC ACIDS AND OXIDATION
CATALYST

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種自製造芳族多羧酸所得到的殘留物流
中回收觸媒、芳族多羧酸及芳族單羧酸的方法。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for recovery of
catalyst, aromatic polycarboxylic acids and aromatic
monocarboxylic acids from a residue stream from manufacture of
an aromatic polycarboxylic acid.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1 至 44 管 線

A 收 集 容 器

B 過 濾 裝 置

C 分 離 容 器

D 溶 劑 回 收 區 段

E 濃 縮 器

F 分 餾 裝 置

G 蒸 餾 塔

H 過 濾 器

I 冷 卻 器

J 過 濾 器

K 結 晶 器

L 過 濾 器

M 乾 燥 器

N 容 器

O 過 濾 器

Q 萃 取 容 器

R 過 濾 器

S 乾 燥 器

T 蒸 發 器

U 容 器

V	冷卻器
W	過濾器
X	乾燥器
Y	溶劑處理裝置

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)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種自藉由液相氧化相應的芳族前驅體而製備芳族多羧酸之方法中之流出物中回收芳族羧酸及氧化觸媒的方法。

本申請案主張於2010年3月26日申請之印度申請案第826/CHE/2010號的權利。

【先前技術】

對苯二甲酸的製法為：在150至230°C的溫度下，於醋酸中，採用鈷-錳-溴化物觸媒體系(醋酸鈷、醋酸錳與溴化氫)，利用空氣使對二甲苯液相氧化。鈷、錳及溴的相對比具重要性，且典型值為使錳：鈷比為1:1且使鈷：溴比為1:2。在反應器及結晶器中，大部分對苯二甲酸係自母液中結晶析出並藉由過濾得以分離。母液主要包含醋酸及有機化合物，例如，間苯二甲酸、苯甲酸、對苯甲酸、偏苯三甲酸、及對苯二甲酸，及無機化合物，諸如與鐵、鎳、鈣、鉻及鈉所形成之鈷、錳及溴之化合物。一般而言，使大部分回收所得之母液再循環進入氧化反應以循環利用觸媒組分催化氧化反應，同時使較小之部分通入溶劑回收系統清洗，以使反應物中之雜質及副產物的含量維持處於於可容許限值內。將其稱為清洗流，其係苯與甲苯的含氧衍生物混合物(單-、二-及三羧酸、醛基羧酸、及經羥甲基取代的苯或甲苯或其等之羧酸(苯甲酸或甲苯甲酸))，且該清洗物流亦包含觸媒組分。

在溶劑回收步驟中，使清洗流蒸發，以除去大部分醋酸及水，留下包含有機化合物與觸媒組分的濃縮物。然後可使留下的濃縮物灰化或經處理。雖然此等殘留物量僅為所產生芳族多羧酸的2至25重量%，但就每年製造的上百萬千克的芳族多羧酸而言，此殘留物的年製造量可觀。此等殘留物包含水溶性芳族羧酸及水溶性形式的觸媒化合物。不可將該等殘留物填埋處理，此係因為雨水與地下水會浸出羧酸，且可溶形式的觸媒組分會污染地表徑流水、水路、及地表下含水層。因此，已發展出一些方法來回收反應器流出物之清洗流中之有用化學品，但此等方法並非最佳。

美國專利案第3,341,470號揭示，可將殘留物灰化為氧化物灰分且利用含氯化物的硫酸溶解該灰分。利用碳酸鈉處理溶液使鈷及錳呈碳酸鹽形式沈澱，進而回收錳及鈷組分。然後，利用醋酸處理回收所得的碳酸鹽從而製得醋酸鹽，以使其再循環進入氧化反應。

Dynamit Nobel AG.(美國專利案第4,490,297號)給出一種自反應器流出物中回收鈷及錳的方法。自母液流分離出呈草酸鹽形式之觸媒，並藉由溴化氫及醋酸酐之作用使草酸鈷二水合物及/或草酸錳二水合物恢復至可溶於乙酸且可再次使用之形式。類似地，美國專利案第4,910,175號揭示一種自氧化反應製程回收鈷及錳觸媒的方法，其係藉由利用草酸與鹼金屬氫氧化物使其沈澱，隨後使沈澱物於醋酸中氧化，以形成醋酸鈷及醋酸錳。

美國專利案第6,001,763號揭示一種自對苯二甲酸製造製程所排放之含有已用觸媒的反應器流出物中回收含有醋酸鈷及醋酸錳、及其他有用組分之溶液的方法。於反應區中使殘餘物高溫分解，在電弧中形成熔融金屬，且使殘餘物中之大體上所有的碳轉化為碳的氧化物、使流出物中之氫氣及化合物自反應區蒸發。使回收所得之合金原子化，形成金屬粉末，隨後令其與醋酸及溴化氫水溶液反應，形成相應的鹽。

【發明內容】

以上所揭示的許多方法涉及分離出呈草酸鹽形式之觸媒，然後利用醋酸將草酸鹽氧化為醋酸鹽。此等方法可分離出鈷及錳觸媒，但產量低且週期長。且此等方法亦不能分離出殘餘物中存在的芳族羧酸、溴化物及醋酸。因此，需要一種以高產量及週期縮短的方式來回收鈷及錳觸媒、及芳族羧酸、溴化物及醋酸。

根據本發明，發現一種以高產量及週期縮短的方式來回收鈷及錳觸媒、及芳族羧酸、溴化物及醋酸的方法。本發明包含一種方法，該方法包括：(a)由芳族多羧酸的製備過程得到一殘餘物流；(b)將該殘餘物流分離為富含二羧酸的物流、富含觸媒與三羧酸的物流、及富含單羧酸的物流；及(c)自富含二羧酸的物流分離出至少一種芳族多羧酸。

於另一實施例中，所揭示方法包括：(a)由芳族多羧酸的製備過程得到一殘餘物流；(b)將該殘餘物流分離為富含二羧酸的物流、富含觸媒與三羧酸的物流、及富含單羧酸的

物流；(c)自富含單羧酸的物流分離出至少一種芳族單羧酸；(d)自富含二羧酸的物流分離出至少一種芳族二羧酸；及(e)自富含觸媒及三羧酸的物流分離出至少一種觸媒組分。

在另一實施例中，所揭示方法包括：(a)由對苯二甲酸的製備過程得到一殘餘物流；(b)將該殘餘物流分離為富含二羧酸的物流、富含觸媒與三羧酸的物流、及富含單羧酸的物流；(c)自富含單羧酸的物流分離出苯甲酸與對甲苯甲酸；(d)自富含二羧酸的物流分離出對苯二甲酸與間苯二甲酸；(e)自富含觸媒及三羧酸的物流分離出偏苯三甲酸；及(f)自富含觸媒及三羧酸的物流分離出鈷鹽與錳鹽。

在又另一實施例中，所揭示方法包括：(a)由間苯二甲酸的製備過程得到一殘餘物流；(b)將該殘餘物流分離為富含二羧酸的物流、富含觸媒與三羧酸的物流、及富含單羧酸的物流；(c)自富含單羧酸的物流分離出苯甲酸與間甲苯甲酸；(d)自富含二羧酸的物流分離出對苯二甲酸與間苯二甲酸；(e)自富含觸媒及三羧酸的物流分離出偏苯三甲酸；及(f)自富含觸媒及三羧酸的物流分離出鈷鹽與錳鹽。

【實施方式】

本發明之特徵在於一種方法，該方法包括：(a)由芳族多羧酸的製備過程得到一殘餘物流；(b)將該殘餘物流分離為富含二羧酸的物流、富含觸媒與三羧酸的物流、及富含單羧酸的物流；及(c)自富含二羧酸的物流分離出至少一種芳族多羧酸。該芳族多羧酸可包括選自由以下組成之群的至

少一者：對苯二甲酸(TA)、間苯二甲酸(IPA)、偏苯三甲酸(TMA)、鄰苯二甲酸(OA)、萘二羧酸類(NDA)、其他類似酸及其等酸酐、及其等混合物。觸媒可包括由以下組成之群的至少一者：鈷鹽、錳鹽、氫溴酸、鈇、鉻、鐵、鉬、鎳、鈾、鋳、鉛及其等混合物。氫溴酸可以鈉鹽形式存在。單羧酸可包括選自由以下組成之群的至少一者：苯甲酸(BA)、對甲苯甲酸(pTol)及其等之異構體及其等混合物。二羧酸可包含選自由以下組成之群的至少一者：對苯二甲酸(TA)、間苯二甲酸(IPA)、萘二羧酸類(NDA)及其等混合物。三羧酸可包括選自由以下組成之群的至少一者：偏苯三甲酸(TMA)、半蜜臘酸、均苯三甲酸及其等混合物。

本發明之另一實施例為一種方法，該方法包括：(a)由芳族多羧酸的製備過程得到一殘餘物流；(b)將該殘餘物流分離為富含二羧酸的物流、富含觸媒與三羧酸的物流、及富含單羧酸的物流；(c)自富含單羧酸的物流分離出至少一種芳族單羧酸；(d)自富含二羧酸的物流分離出至少一種芳族二羧酸；及(e)自富含觸媒與三羧酸的物流分離出至少一種觸媒組分。芳族多羧酸可包括選自由以下組成之群的至少一者：對苯二甲酸、間苯二甲酸、偏苯三甲酸、鄰苯二甲酸、萘二羧酸類、其他類似酸及其等酸酐、及其等混合物。芳族單羧酸可包括選自由以下組成之群的至少一者：苯甲酸(BA)、對甲苯甲酸(pTol)及其等異構體及其等混合物。觸媒可包括由以下組成之群的至少一者：鈷鹽、錳

鹽、氫溴酸、鈆、鉻、鐵、鉬、鎳、鉍、鋇、鉛及其等混合物。氫溴酸可以鈉鹽形式存在。該方法可進一步包括步驟(d-i)：於步驟(d)後，自富含觸媒及三羧酸的物流分離出偏苯三甲酸。

本發明之另一實施例為一種方法，該方法包括：(a)由對苯二甲酸的製備過程得到一殘餘物流；(b)將該殘餘物流分離為富含二羧酸的物流、富含觸媒與三羧酸的物流、及富含單羧酸的物流；(c)自富含單羧酸的物流分離出苯甲酸及對甲苯甲酸；(d)自富含二羧酸的物流分離出對苯二甲酸及間苯二甲酸；(e)自富含觸媒與三羧酸的物流分離出偏苯三甲酸；及(f)自富含觸媒與三羧酸的物流分離出鈷鹽與錳鹽的混合物。自觸媒回收步驟(f)得到的流出物可進一步採用濃無機酸(諸如硫酸)對該流出物進行酸化以回收氫溴酸。

本發明之又另一實施例為一種方法，該方法包括：(a)由間苯二甲酸的製備過程得到一殘餘物流；(b)將該殘餘物流分離為富含二羧酸的物流、富含觸媒與三羧酸的物流、及富含單羧酸的物流；(c)自富含單羧酸的物流分離出苯甲酸及間甲基苯甲酸；(d)自富含二羧酸的物流分離出對苯二甲酸及間苯二甲酸；(e)自富含觸媒與三羧酸的物流分離出偏苯三甲酸；及(f)自富含觸媒與三羧酸的物流分離出鈷鹽與錳鹽。自觸媒回收步驟(f)得到的流出物可進一步採用濃無機酸(諸如硫酸)對該流出物進行酸化以回收氫溴酸。

在上述所有實施例中，該方法可進一步包括步驟(a_i)：在步驟(a)後自殘餘物流移除醋酸。同樣，在本發明之上述

所有實施例中，步驟(b)的分離製程可包括萃取及隨後之過濾。萃取可包括使用水及包括選自由以下組成之群的至少一者的有機溶劑：甲苯、甲醇、環己烷、石油醚及其等混合物。同樣，在本發明之上述所有實施例中，至少一分離步驟可包括i)視需要地添加一水性溶液，ii)蒸發至少一部分水，iii)冷卻，iv)過濾出沈澱物，及v)重複步驟ii)至iv)以得到一純化流。

本發明之另一實施例為一種自芳族多羧酸的製備過程(即對苯二甲酸(TA)氧化裝置)所得到的殘餘物流中回收組分的方法，其包括：

1. 在真空下，視需要地部分或完全移除殘餘物流中之醋酸及痕量水，然後視需要地藉由精餾純化醋酸。
2. 在約75°C至80°C下，攪拌及加熱殘餘物流與甲苯及水。水可作為殘餘水存在於殘餘物流中。過濾(得到濾餅)兩相萃取液並分離。使經過濾的甲苯萃取液進行階段4及5：濃縮並再分離出粗製苯甲酸及對苯甲酸。
3. 使獲自步驟2之經過濾的水萃取液進入步驟8：回收觸媒與偏苯三甲酸，及使獲自步驟2之濾餅進入步驟6：回收對苯二甲酸/間苯二甲酸。
4. 將獲自步驟2之甲苯萃取液泵抽至溶劑蒸發系統。於此處蒸發移除甲苯，且於真空下全部移除痕量甲苯。將熔融粗製苯甲酸送至苯甲酸蒸餾塔中。
5. 使獲自步驟4之粗製苯甲酸於苯甲酸蒸餾塔中分餾，

形成塔頂產物，且將經純化的熔融苯甲酸送至刨片機。純苯甲酸刨片可用以出售。將苯甲酸蒸餾塔的塔底產物送至對甲苯甲酸蒸餾塔，以分離對甲苯甲酸與殘餘有機物。自對甲苯甲酸蒸餾塔回收作為塔頂產物之經純化的對甲苯甲酸，且可使其再循環進入TA氧化裝置中。

6. 在約60°C下，利用甲醇及水萃取獲自步驟3及步驟8之濾餅。離心或過濾萃取後的漿液以得到對苯二甲酸固體(包含約90至99%對苯二甲酸及約1至10%間苯二甲酸)，可使其再循環進入TA氧化裝置。
7. 藉由蒸發使獲自步驟6之濾液/離心液濃縮，然後冷卻，以使間苯二甲酸沈澱。然後，離心或過濾所得漿液並乾燥。得到含有約90至99%間苯二甲酸及約1至10%對苯二甲酸的間苯二甲酸固體，其可用以出售。
8. 藉由蒸發水使獲自步驟3之水性萃取液濃縮至體積為約20%至40%並進行熱過濾。過濾器截留的固體包含對苯二甲酸及間苯二甲酸，且使此物質進入對苯二甲酸/間苯二甲酸回收步驟(步驟6)。冷卻濾液並離心或過濾。固體濾餅包含粗製偏苯三甲酸。然後藉由將其再溶於熱水中，隨後冷卻及離心或過濾使其純化。可乾燥經純化的偏苯三甲酸且可用以出售。

及

9. 使獲自步驟8之濃縮濾液/離心液與碳酸鈉反應，以

獲得碳酸鈷及碳酸錳沈澱。過濾此漿液，且使回收所得的碳酸鈷及碳酸錳再循環進入TA氧化裝置。可使經過濾的母液進入流出物處理步驟。

本發明之另一實施例為一種回收對苯二甲酸製備過程(TA氧化裝置)之殘餘物流中之組分的方法，其包括：

1. 視需要在真空下，視需要地使對苯二甲酸裝置殘餘物流中之醋酸及痕量水部分或完全蒸發，且隨後可視需要藉由精餾純化醋酸。
2. 在約75°C至80°C下，攪拌及加熱該殘餘物流與甲苯及水。過濾兩相萃取液(得到濾餅)並分離。使經過濾的甲苯萃取液進入步驟4及5：濃縮及再分離出粗製苯甲酸及對甲苯甲酸。
3. 使獲自步驟2之經過濾的水萃取液進入步驟9：回收觸媒與偏苯三甲酸，且使獲自步驟2之濾餅進入步驟6：回收對苯二甲酸/間苯二甲酸。
4. 將獲自步驟2之甲苯萃取液泵抽至溶劑蒸發系統。於此處蒸發移除甲苯，並於真空下移除所有痕量的甲苯。使熔融粗製苯甲酸進入步驟5中之苯甲酸蒸餾塔。
5. 使獲自步驟4之粗製苯甲酸於苯甲酸蒸餾塔中分餾，形成塔頂產物，且將經純化的熔融苯甲酸送至刨片機。經刨片的純苯甲酸可用以出售。將苯甲酸蒸餾塔的塔底產物送至對甲苯甲酸蒸餾塔，以分離對甲苯甲酸與殘餘的有機物。回收作為蒸餾塔塔頂產物

之經純化的對甲苯甲酸且可使其再循環進入TA氧化裝置。

6. 在約20至50°C下，將獲自步驟3及步驟9之濾餅溶於氨水溶液中(通常為約10至30%，包括約20至30%)。過濾所得溶液，以除去殘餘液中所存在的任何不溶性觸媒。此可特別有效地去除殘餘物流中可能存在的觸媒金屬草酸鹽。可使此等觸媒金屬草酸鹽再循環進入TA氧化裝置，或藉由適宜途徑轉化為觸媒金屬醋酸鹽。
7. 依兩階段方法，使獲自步驟6之經過濾溶液與稀無機酸(諸如硝酸、硫酸或鹽酸)反應，以降低pH。使pH降至約4至4.5，使得對苯二甲酸沈澱。自該溶液分離出固體，該固體包含約90至95%對苯二甲酸及5至10%間苯二甲酸。然後，用水洗滌所得的固體，且可使其再循環進入TA氧化裝置。
8. 使獲自步驟7之母液與無機酸反應，以降低pH至約2.7至3，使得間苯二甲酸沈澱。自溶液中分離出包含約91至92%間苯二甲酸及約8至9%對苯二甲酸之固體，利用水洗滌、乾燥，且可用於出售。獲自步驟8之母液可於生物流出物處理裝置中處理掉，或(如需要)可與無機酸進一步反應以沈澱出苯甲酸及偏苯三甲酸。
9. 藉由蒸發水使獲自步驟3之水性萃取液濃縮至體積為約20%，並熱過濾。過濾器所截留的固體包含對苯

二甲酸及間苯二甲酸，且使該物質進入對苯二甲酸/間苯二甲酸回收步驟(步驟6)。冷卻濾液，沈澱出更多固體並分離。固體濾餅包含粗製偏苯三甲酸。然後，藉由將其再溶於熱水中，隨後冷卻、沈澱且分離使其純化。可乾燥經純化的偏苯三甲酸且可用以出售。

及

10. 使獲自步驟9之濃縮母液與碳酸鈉反應，以沈澱出碳酸鈷及碳酸錳。過濾此漿液，且使回收所得的碳酸鈷及碳酸錳再循環進入TA氧化裝置。使經過濾的母液進入流出物處理步驟。

本發明之又另一實施例為一種回收對苯二甲酸製備過程(TA氧化裝置)之殘餘物流中之組分的方法，其包括：

1. 視需要在真空下，視需要地使對苯二甲酸裝置殘餘物流中之醋酸及痕量水部分或完全蒸發，且隨後可視需要藉由精餾純化醋酸。
2. 在約75°C至80°C下，攪拌及加熱該殘餘物流與甲苯及水。水可作為殘餘水存在於殘餘物流中。過濾兩相萃取液(得到濾餅)並分離。使經過濾的甲苯萃取液進入步驟4及5：濃縮及再分離出粗製苯甲酸及對苯甲酸。
3. 使獲自步驟2之經過濾的水萃取液進入步驟8：回收觸媒與偏苯三甲酸，且使獲自步驟2之濾餅進入步驟6：回收對苯二甲酸/間苯二甲酸。

4. 將獲自步驟2之甲苯萃取液泵抽至溶劑蒸發系統。於此處蒸發移除甲苯，並於真空下移除所有痕量的甲苯。將熔融粗製苯甲酸送至苯甲酸蒸餾塔中。
5. 使獲自步驟4之粗製苯甲酸於苯甲酸蒸餾塔中分餾，形成塔頂產物，且將經純化的熔融苯甲酸送至刨片機。經刨片的純苯甲酸可用以出售。將苯甲酸蒸餾塔的塔底產物送至對甲苯甲酸蒸餾塔，以分離出對甲苯甲酸與殘餘的有機物。回收作為蒸餾塔塔頂產物的經純化的對甲苯甲酸，且可使其再循環進入TA氧化裝置。
6. 在約60°C下，利用甲醇及水萃取獲自步驟3及步驟8之濾餅。使漿液離心或過濾，得到對苯二甲酸固體(包含約90至99%對苯二甲酸與約1至10%間苯二甲酸)，可使其再循環進入TA氧化裝置。
7. 藉由蒸發使獲自步驟6之離心液/濾液濃縮，然後冷卻，使得間苯二甲酸沈澱。然後，離心或過濾所得漿液並乾燥。得到包含約90至99%間苯二甲酸及約1至10%對苯二甲酸的間苯二甲酸固體，其可用以出售。
8. 藉由蒸發水使獲自步驟3之水性萃取液濃縮至體積為約40%，且進行熱過濾。過濾器所截留住的固體包含對苯二甲酸及間苯二甲酸，且使該物質進入對苯二甲酸/間苯二甲酸回收步驟(步驟6)。冷卻濾液至約30至40°C，且分離出固體沈澱物。固體濾餅包含粗

製偏苯三甲酸。進一步蒸發母液，使其體積減少50%，然後冷卻至約30至40°C且再次分離出固體沈澱物。將兩個分離階段所得之含有約70至75%偏苯三甲酸的粗製偏苯三甲酸合併，隨後將其饋送至偏苯三甲酸純化階段(步驟9)。

9. 在約90至100°C下，利用熱醋酸溶劑(包含約90至95%醋酸及約5至10%水)洗滌粗製偏苯三甲酸。然後將經沖洗的餅自醋酸中濾出，且隨後，用水洗滌濾餅以替換任何醋酸。然後，乾燥經洗滌的固體，隨後用以出售或轉化為偏苯三甲酸酐。
10. 冷卻及過濾獲自步驟9之醋酸溶劑濾液，使鄰苯二甲酸沈澱。然後過濾且自製程移除固體。可使經過濾的醋酸再循環進入TA氧化裝置。

及

11. 使經合併之獲自步驟8之母液與獲自步驟9之水性洗滌液與碳酸鈉反應，從而沈澱出碳酸鈷及碳酸錳。過濾漿液，且使回收的碳酸鈷與碳酸錳再循環進入TA氧化裝置。可使經過濾的母液進入流出物處理步驟。

本發明之又另一實施例為一種回收間苯二甲酸製備過程之殘餘物流中之組分的方法，其包含

1. 視需要在真空下，視需要地使間苯二甲酸裝置殘餘物流中之醋酸及痕量水部分或完全蒸發，且隨後可視需要藉由精餾純化醋酸。

2. 在約 50°C 至 80°C 的溫度下，攪拌及加熱該殘餘物流與含約 50% 甲醇及約 50% 水的混合物。過濾萃取液(得到濾餅)並分離。使經過濾的萃取液進入步驟 3：蒸發溶劑及進一步萃取溶劑。
3. 將獲自步驟 2 之萃取液泵抽至溶劑蒸發系統。於此處蒸發移除甲醇/水溶劑。然後，利用甲苯及水對固體進行萃取，過濾所得的兩相混合物，然後，於傾析器中進行相分離以得到兩液相。
4. 將獲自步驟 3 之甲苯萃取液泵抽至溶劑蒸發系統。於此處蒸發移除甲苯，且於真空下移除所有痕量甲苯。將熔融粗製苯甲酸送至苯甲酸蒸餾塔中。
5. 使獲自步驟 4 之粗製苯甲酸於苯甲酸蒸餾塔中分餾，形成塔頂產物，且將經純化的熔融苯甲酸送至刨片機。經刨片的純苯甲酸可用以出售。將苯甲酸蒸餾塔的塔底產物送至間甲苯甲酸蒸餾塔中，以分離出甲苯甲酸及殘餘有機物。回收作為間甲苯甲酸蒸餾塔塔頂產物之經純化的間甲苯甲酸，且其可循環進入間苯二甲酸氧化裝置。
6. 在約 20 至 50°C 之溫度下，將獲自步驟 2 及步驟 9 之濾餅溶於氨水溶液中(常為約 10 至 30%，包括約 20 至 30%)。過濾所得溶液，以移除殘留液中所存在的任何不可溶性觸媒。
7. 依兩階段方法，使獲自步驟 6 之過濾溶液與稀無機酸(諸如硝酸、硫酸或鹽酸)反應，以降低 pH。將 pH 降

至約4至4.5，使得對苯二甲酸沈澱。自溶液分離出固體，其包含約90至95%對苯二甲酸與約5至10%間苯二甲酸。然後用水洗滌所得固體且可裝袋，用以對外銷售。

8. 令獲自步驟7之母液與無機酸反應，以降低pH至約2.7至3，從而使得間苯二甲酸沈澱。自溶液分離出包含約91至92%間苯二甲酸、及約8至9%對苯二甲酸之此等固體，且隨後用水進行洗滌，並使其再循環進入間苯二甲酸氧化裝置。獲自步驟8之母液可在生物流出物裝置中接受處理，或(如需要)可與無機酸進一步反應，以沈澱出苯甲酸及偏苯三甲酸。
9. 藉由蒸發水使獲自步驟3之水性萃取液濃縮至體積為約20%至40%，並進行熱過濾。過濾器所截留的固體包含對苯二甲酸及間苯二甲酸，且使此物質進入對苯二甲酸/間苯二甲酸回收步驟(步驟6)。冷卻濾液並分離出所沈澱的固體。固體濾餅包含粗製偏苯三甲酸。然後藉由將其再溶解於熱水中、隨後冷卻及離心而將其純化。可乾燥經純化的偏苯三甲酸並裝袋，用以出售。

及

10. 令獲自步驟9之濃縮母液與碳酸鈉反應，以沈澱出碳酸鈷及碳酸錳。過濾此漿液，且使回收所得之碳酸鈷及碳酸錳再循環進入間苯二甲酸氧化裝置。可使經過濾的母液進入流出物處理步驟。

本發明之又另一實施例為一種自間苯二甲酸的製備過程之殘餘物流中回收組分的方法，其包括：

1. 視需要在真空下，視需要地使間苯二甲酸裝置殘餘物流中之醋酸及痕量水完全或部分蒸發，且隨後可視需要藉由精餾純化醋酸。
2. 在約75°C至80°C下，攪拌及加熱該殘餘物流與甲苯及水。水可作為殘餘水存在於殘餘物流中。過濾兩相萃取液(得到濾餅)並分離。使經過濾的甲苯萃取液進入步驟4及5：濃縮及進一步分離出粗製苯甲酸及間甲基苯甲酸。
3. 使獲自步驟2之經過濾的水萃取液進入步驟8：回收觸媒與偏苯三甲酸，且使獲自步驟2之濾餅進入步驟6：回收對苯二甲酸/間苯二甲酸。
4. 將獲自步驟2之甲苯萃取液泵抽至溶劑蒸發系統。於此處蒸發移除此處甲苯，並於真空下移除所有痕量的甲苯。將熔融粗製苯甲酸送至苯甲酸蒸餾塔中。
5. 於苯甲酸蒸餾塔中分餾獲自步驟4之粗製苯甲酸，形成塔頂產物，且將經純化的熔融苯甲酸送至刨片機。經刨片的純苯甲酸可用以出售。將苯甲酸蒸餾塔的塔底產物送至間甲基苯甲酸蒸餾塔，以分離間甲基苯甲酸與殘餘的有機物。回收作為間甲基苯甲酸蒸餾塔塔頂產物的經純化間甲基苯甲酸，且可使其再循環進入IPA氧化裝置。
6. 在約60°C下，利用甲醇及水萃取獲自步驟3及步驟8

- 之濾餅。使漿液離心/過濾，得到對苯二甲酸固體(包含約90至99%對苯二甲酸與約1至10%間苯二甲酸)，可將其乾燥，並在裝袋後用以出售。
7. 藉由蒸發使自步驟6之離心液或濾液濃縮，然後冷卻，使得間苯二甲酸沈澱。然後，分離及乾燥所得漿液。得到包含約90至99%間苯二甲酸及約1至10%對苯二甲酸的間苯二甲酸固體，可使其再循環進入間苯二甲酸氧化裝置。
 8. 藉由蒸發水使獲自步驟3之水性萃取液濃縮至體積為約40%至60%，並進行熱過濾。過濾器截留的固體包含對苯二甲酸及間苯二甲酸，且使該物質進入對苯二甲酸/間苯二甲酸回收步驟(步驟6)。冷卻濾液至約30至40°C，且分離出固體沈澱物。固體濾餅包含粗製偏苯三甲酸。進一步蒸發母液，使其體積減少50%，然後冷卻至約30至40°C，且再次分離出固體沈澱物。隨後，將經合併之獲自兩次分離步驟的包含約70至75%偏苯三甲酸之粗製偏苯三甲酸饋送至偏苯三甲酸純化步驟(步驟9)。
 9. 在約90至100°C的溫度下，利用熱醋酸溶劑(包含約90至95%醋酸及約5至10%水)洗滌粗製偏苯三甲酸。然後將經沖洗的濾餅自醋酸中濾出，且隨後用水沖洗濾餅，以替換任何醋酸。然後，乾燥經洗滌的固體，可用以出售或轉化為酸酐。
 10. 冷卻及過濾獲自步驟9之醋酸溶劑濾液，使鄰苯二甲

酸沈澱。然後過濾且自製程移除該物質。可使經過過濾的醋酸溶劑再循環進入間苯二甲酸氧化裝置。

及

11. 使獲自步驟8之濃縮母液及獲自步驟9之水性洗液與碳酸鈉反應，沈澱出碳酸鈷及碳酸錳。過濾漿液，且使回收所得之碳酸鈷與碳酸錳再循環進入間苯二甲酸氧化裝置。可使經過過濾的母液進入流出物處理步驟。

本發明之又另一實施例為一種自間苯二甲酸的製備過程之殘餘物流中回收組分的方法，其包括：

1. 視需要在真空下，視需要地使間苯二甲酸裝置殘餘物流中之醋酸及痕量水完全或部分蒸發，且隨後可視需要藉由精餾純化醋酸。
2. 在約75°C至80°C下，攪拌及加熱該殘餘物流與甲苯及水。水可作為殘餘水存在於殘餘物流中。過濾兩相萃取液(得到濾餅)並分離。使經過過濾的甲苯萃取液進入步驟4及5：濃縮及進一步分離出粗製苯甲酸及間甲基苯甲酸。
3. 使獲自步驟2之經過過濾的水萃取液進入步驟9：回收觸媒與偏苯三甲酸，且使獲自步驟2之濾餅進入步驟6：回收對苯二甲酸/間苯二甲酸。
4. 將獲自步驟2之甲苯萃取液泵抽至溶劑蒸發系統。於此處蒸發移除甲苯，並於真空下移除所有痕量的甲苯。將熔融粗製苯甲酸送至苯甲酸蒸餾塔中。

5. 於苯甲酸蒸餾塔中分餾獲自步驟4之粗製苯甲酸，形成塔頂產物，且將經純化的熔融苯甲酸送至刨片機。經刨片的純苯甲酸可用以出售。將苯甲酸蒸餾塔的塔底產物送至間甲基苯甲酸蒸餾塔，以分離間甲基苯甲酸與殘餘的有機物。回收作為間甲基苯甲酸蒸餾塔塔頂產物的經純化的間甲基苯甲酸，且可使其再循環進入間苯二甲酸氧化裝置。
6. 在約20至50℃之溫度下，將獲自步驟3及步驟9之濾餅溶於氨水溶液中(常為約10至30%，包括約20至30%)。過濾所得溶液，以移除殘留液中所存在的任何不可溶性觸媒。
7. 依兩階段方法，使獲自步驟6之經過濾溶液與稀無機酸(諸如硝酸、硫酸或鹽酸)反應，以降低pH。先使pH降至約4至4.5，從而使對苯二甲酸沈澱。自溶液分離出該固體，其包含約90至95%對苯二甲酸與約5至10%間苯二甲酸。然後用水洗滌所得固體，且可在裝袋後用以對外銷售。
8. 令獲自步驟7之母液與無機酸反應，以降低pH至約2.7至3，從而使間苯二甲酸沈澱。自溶液分離出固體，其包含約91至92%間苯二甲酸、及約8至9%對苯二甲酸。隨後用水洗滌該等固體並使其再循環進入間苯二甲酸氧化裝置。獲自步驟8之母液可在生物流出物處理裝置中接受處理，或(如需要)可與無機酸進一步反應以沈澱出苯甲酸及偏苯三甲酸。

9. 藉由蒸發水使獲自步驟3之水性萃取液濃縮至體積為約40%至60%，並進行熱過濾。過濾器截留的固體包含對苯二甲酸及間苯二甲酸，且使該物質進入對苯二甲酸/間苯二甲酸回收步驟(步驟6)。冷卻濾液至約30至40°C且分離出固體沈澱物。固體濾餅包含粗製偏苯三甲酸。進一步蒸發母液，使其體積減少50%，然後冷卻至約30至40°C，且再次分離出固體沈澱物。隨後，將獲自兩次分離的包含約70至75%偏苯三甲酸的粗製偏苯三甲酸合併，將其饋送至偏苯三甲酸純化步驟(步驟10)。
10. 在約90至100°C的溫度下，利用熱醋酸溶劑(包含約90至95%醋酸及約5至10%水)洗滌粗製偏苯三甲酸。然後將經洗滌的餅自醋酸中濾出，且隨後，用水洗滌濾餅以替換任何醋酸。然後，乾燥經洗滌的固體，其可用以出售或轉化為酸酐。
11. 冷卻獲自步驟10之醋酸溶劑濾液，使鄰苯二甲酸沈澱。然後過濾且自製程移除該等固體。可使經過濾的醋酸溶劑再循環進入間苯二甲酸氧化裝置。
- 及
12. 使獲自步驟9之濃縮母液及獲自步驟10之水性沖洗液與碳酸鈉反應，從而沈澱出碳酸鈷及碳酸錳。過濾漿液，且使回收所得的碳酸鈷與碳酸錳再循環進入間苯二甲酸氧化裝置。可使經過濾的母液進入流出物處理步驟。

本發明之又另一實施例為一種自對苯二甲酸的製備過程(TA氧化裝置)之殘餘物流中回收組分的方法，其包括：

1. 視需要在真空下，視需要地使對苯二甲酸裝置殘餘物流中之醋酸及痕量水完全或部分蒸發，且隨後可視需要藉由精餾純化醋酸。
2. 在約75°C至80°C下，攪拌及加熱該殘餘物流與甲苯及水。過濾兩相萃取液(得到濾餅)並分離。使經過濾的甲苯萃取液進入步驟4及5：濃縮及進一步分離出粗製苯甲酸及對甲基苯甲酸。
3. 使獲自步驟2之經過濾的水萃取液進入步驟9：回收觸媒與偏苯三甲酸，且使獲自步驟2之濾餅進入步驟6：回收對苯二甲酸/間苯二甲酸。
4. 將獲自步驟2之甲苯萃取液泵抽至溶劑蒸發系統。於此處蒸發移除甲苯，並於真空下移除所有痕量的甲苯。將熔融態粗製苯甲酸送至步驟5之苯甲酸蒸餾塔中。
5. 於苯甲酸蒸餾塔中分餾獲自步驟4之粗製苯甲酸，形成塔頂產物，且將經純化的熔融苯甲酸送至刨片機。經刨片的純苯甲酸可用以出售。將苯甲酸蒸餾塔的塔底產物送至對甲基苯甲酸蒸餾塔，以分離對甲基苯甲酸與殘餘的有機物。回收作為對甲基苯甲酸蒸餾塔塔頂產物的經純化對甲基苯甲酸，且可使其再循環進入TA氧化裝置。
6. 在約20至50°C溫度下，將獲自步驟3及步驟9之濾餅

溶於氨水溶液中(常為約10至30%，包括約20至30%)。過濾所得溶液，以移除殘留液中所存在的任何不可溶性觸媒。此可極有效地移除可能存在於殘餘物流中之觸媒金屬草酸鹽。可使此等觸媒金屬草酸鹽再循環進入氧化裝置，或經適宜路徑轉化為觸媒金屬醋酸鹽。

7. 依兩階段方法，使獲自步驟6之過濾溶液與稀無機酸(諸如硝酸、硫酸或鹽酸)反應，以降低pH。將pH降至約4至4.5，從而使對苯二甲酸沈澱；自溶液分離出該等固體，其包含約90至95%對苯二甲酸與約5至10%間苯二甲酸。然後用水洗滌所得固體且可使其再循環進入TA氧化裝置。
8. 令獲自步驟7之母液與無機酸反應，以降低pH至約2.7至3，從而使間苯二甲酸沈澱。自溶液分離出固體，其包含約91至92%間苯二甲酸及約8至9%對苯二甲酸。隨後用水洗滌該等固體，乾燥且可用以出售。獲自步驟8之母液可在生物流出物處理裝置中接受處理，或(如需要)可與無機酸進一步反應，以沈澱出苯甲酸及偏苯三甲酸。
9. 藉由蒸發水，使獲自步驟3之水性萃取液濃縮至體積為約40%至60%，並進行熱過濾。過濾器截留的固體包含對苯二甲酸及間苯二甲酸，且使該物質進入對苯二甲酸/間苯二甲酸回收步驟(步驟6)。冷卻濾液至約30至40℃，且分離固體沈澱物。固體濾餅包含粗

製偏苯三甲酸。進一步蒸發母液，使其體積減少50%，然後冷卻至約30至40°C，且再次分離出固體沈澱物。隨後，將獲自兩個分離階段的包含約70至75%偏苯三甲酸的粗製偏苯三甲酸合併，將其饋送至偏苯三甲酸純化步驟(步驟10)。

10. 在約90至100°C的溫度下，利用熱醋酸溶劑(包含約90至95%醋酸及約5至10%水)洗滌粗製偏苯三甲酸。然後將經洗滌的濾餅自醋酸中濾出，且隨後利用水洗滌濾餅，以替換任何醋酸。然後，乾燥經洗滌的固體，其可用以出售或轉化為偏苯三甲酸酐。
11. 冷卻獲自步驟10之醋酸溶劑濾液，使得鄰苯二甲酸沈澱。然後過濾且自製程移除該等固體。可使經過濾的醋酸溶劑再循環進入TA氧化裝置。

及

12. 使經合併之獲自步驟9之母液與獲自步驟10之水性沖洗液與碳酸鈉反應，從而沈澱出碳酸鈷及碳酸錳。過濾漿液，且使回收所得之碳酸鈷與碳酸錳再循環進入TA氧化裝置。可使經過濾的母液進入流出物處理步驟。

本發明之又另一實施例為一種方法，該方法包括：

1. 自對苯二甲酸的製備過程獲得一殘餘物流。
2. 在真空或大氣壓力下，蒸發去除該殘餘物流中之醋酸及痕量水，以回收醋酸，且使其再循環進入TA氧化裝置。真空為5 mmHg至200 mmHg。

3. 在溫度約35°C至100°C下，包含約60°C至90°C、及約75°C至80°C，將殘餘物流與含有機溶劑及水之混合物混合。該有機溶劑宜包含苯、甲苯、環己烷、甲醇、石油醚或其等混合物。殘餘物對有機溶劑對水之比宜為0.5至1:0.7至2:1至5。過濾漿液，得到包含未經萃取的不可溶性物質的濾餅，且使濾液分為兩個液相。經過濾的有機萃取液富含單羧酸，且使其進入步驟5及6：濃縮及進一步分離粗製苯甲酸及對甲基苯甲酸。

且可利用一裝置進行過濾製程，該裝置諸如，但不限於常用濾袋式或筒式過濾器、膜過濾器、攪拌式上下真空濾器、旋轉真空過濾器、旋轉壓力過濾器、或任何其它固液分離裝置。

4. 使獲自步驟3之富含三羧酸及觸媒組分之經過濾水萃取液進入步驟9：回收觸媒及偏苯三甲酸。獲自步驟3之含不溶性且不可萃取物質之濾餅富含二羧酸，使其進入步驟7及8：回收對苯二甲酸及間苯二甲酸。
5. 將獲自步驟3之有機萃取液轉移至溶劑蒸發系統。於此處蒸發移除有機溶劑，並於真空下移除殘餘的痕量溶劑。將所得的熔融態粗製苯甲酸送至苯甲酸蒸餾塔。
6. 於苯甲酸蒸餾塔中分餾獲自步驟5之粗製苯甲酸，形成塔頂產物，且將經純化的熔融苯甲酸送至刨片機裝置。經刨片的純苯甲酸可用以出售。將苯甲酸蒸

餾塔塔底產物送至對甲基苯甲酸蒸餾塔，以分離出對甲基苯甲酸與殘餘有機物。回收作為蒸餾塔塔頂產物的經純化對甲基苯甲酸，且可使其再循環進入TA氧化裝置或可用以出售。

苯甲酸分餾塔可在壓力約2 mmHg至約760 mmHg，包括約5至60 mmHg及約5至10 mmHg的真空下操作。

對甲基苯甲酸分餾塔可在壓力約2 mmHg至約760 mmHg，包括約5至60 mmHg及約5至10 mmHg的真空下操作。

對甲基苯甲酸塔塔底產物包含多種不易回收或分離的芳族化合物。此物流可藉由任意適宜方式進行處理，包括生物消化、填埋、及焚化、或與用於熔爐或鍋爐的燃料混合。

7. 在溫度約30°C至80°C，例如約50°C至60°C下，利用第二種溶劑對獲自步驟3之濾餅進行萃取，該第二種溶劑包括甲醇、二甲基甲醯胺及水或其等混合物。利用過濾器或離心機使萃取所得的漿液分離，得到富含對苯二甲酸的固體，其包含約90至99.9%對苯二甲酸、及約0.1至10%間苯二甲酸，該固體適於再循環進入TA氧化裝置，或可在乾燥後用以對外出售。上述萃取所用溶劑的組成可為濃度約10%至約90%之甲醇或二甲基甲醯胺，或其等混合物，其餘為水。且可利用一裝置進行過濾，該裝置諸如，但不限於

離心機、常用濾袋式或筒式過濾器、膜過濾器、攪拌式上下真空濾器、旋轉真空過濾器、旋轉壓力過濾器、或任何其它固液分離裝置。

同樣，可利用一裝置進行乾燥製程，該裝置諸如，但不限於噴霧乾燥器、回轉蒸氣管乾燥器、針乾燥器、旋轉錐盤乾燥器 (rotacone dryer) 或任何其他溶劑移除裝置。

一替代性實施例係藉由改變溫度及萃取溶劑之組成獲得，且可得到一混合產物，其包含約50至90%對苯二甲酸及約10至50%間苯二甲酸。可使該混合產物過濾或離心，然後乾燥，此混合物特別適用於製備聚酯聚合物。

8. 蒸發濃縮獲自步驟7之分離步驟之母液，並冷卻。此操作使得間苯二甲酸沈澱。然後，利用步驟7中所提及的任一裝置使所得漿液過濾或離心，並利用步驟7中所提及的任一裝置進行乾燥。在過濾間苯二甲酸時，可用溶劑洗滌濾餅以使間苯二甲酸進一步純化。

所得間苯二甲酸固體包含約90至99%間苯二甲酸及約1至10%對苯二甲酸，且其可用於出售，及可用於製備某些等級的聚酯聚合物。

於步驟7及8中所蒸發的溶劑可藉由任何已知方法純化，但較佳係藉由分餾，且其可再循環。

9. 在溫度約50°C至100°C，包括約85°C至95°C下，藉由

蒸發約20%至60%水性溶劑以使獲自步驟3之經過濾的水性萃取液濃縮，並過濾。過濾器截留的固體主要包含對苯二甲酸及間苯二甲酸，並將此物質轉移進入對苯二甲酸/間苯二甲酸回收步驟(步驟7及8)。冷卻濾液至約20°C至45°C之溫度，結果結晶析出偏苯三甲酸。使粗製偏苯三甲酸漿液過濾或離心，得到包含粗製偏苯三甲酸的濾餅。然後，藉由將其再溶於熱水中，冷卻以使偏苯三甲酸再結晶而使其純化，隨後藉由過濾或離心而自水中分離出結晶，乾燥所得餅體。經純化的偏苯三甲酸可經封裝後用以出售。或可藉由應用高溫蒸餾法將偏苯三甲酸轉化為酸酐，所得酸酐可在經刨片後用以對外出售。可使自此步驟的任意部分所蒸發的水性溶劑冷凝，並再用於該製程的步驟3或其他步驟中。

及

10. 令獲自步驟9之濃縮母液與碳酸鈉、草酸或酒石酸或任一其他沈澱劑反應，以使觸媒金屬轉化為不可溶形式，諸如碳酸鹽或草酸鹽或酒石酸鹽。例如，若添加碳酸鈉，則沉澱出碳酸鈷及碳酸錳，此操作係於pH為約7.5至10下進行。過濾所得之含不可溶性觸媒之漿液，可洗滌回收所得之不溶性觸媒金屬鹽，以去除殘餘的有機酸，且隨後可使其再循環進入上游之TA氧化裝置。或者可在利用任一種乾燥裝置乾燥觸媒金屬後用於商業出售。

可使經過濾的母液接受生物流出物處理。或者可藉由利用硫酸或其他濃無機酸進行酸化，對經過濾的母液進行處理，以回收溴化鈉或氫溴酸。

在回收不可溶性觸媒金屬鹽時，可使用任一種固液分離裝置，包含離心機、常用濾袋式或筒式過濾器、膜過濾器、攪拌式上下真空濾器、旋轉真空過濾器、旋轉壓力過濾器或任何其它分離裝置。

本發明之另一實施例的特徵在於：一種自芳族多羧酸的製備過程(即TA氧化裝置)之殘餘物流中回收組分的方法，該方法包括以下步驟：

(i)將殘餘物收集於處於真空下之容器中，以去除痕量醋酸並使該等醋酸再循環進入氧化製程。真空為約5 mmHg至200 mmHg。

(ii)依已知比例，藉由溶劑對殘餘物進行溶劑萃取，溶劑為諸如苯、甲苯、環己烷、甲醇、石油醚及水。殘餘物對有機溶劑對水之比例為約0.5至1:0.7至2:1至5，且萃取係在約40°C至100°C的溫度下進行。

(iii)利用過濾器過濾該內含物，得到富含對苯二甲酸及間苯二甲酸的濾餅及富含苯甲酸、對甲基苯甲酸、鈷、錳、溴化物及偏苯三甲酸的濾液。可利用一裝置進行過濾，該裝置為諸如，但不限於常用濾袋式或筒式過濾器、膜過濾器、攪拌式上下真空濾器、旋轉真空過濾器、旋轉壓力過濾器或任何其它固液分離裝置。

(iv)利用溶劑洗滌獲自步驟(iii)之濾餅，該溶劑為諸如

甲醇、二甲基甲醯胺、水、或其等混合物、或醋酸，得到富含對苯二甲酸的濾餅及富含間苯二甲酸的濾液。可於一裝置中進行過濾，該裝置為諸如，但非限於離心機、常用濾袋式或筒式過濾器、膜過濾器、攪拌式上下真空濾器、旋轉真空過濾器、旋轉壓力過濾器、或任何其它固液分離裝置。洗滌及過濾係在約50°C至90°C的溫度下進行。

(v)乾燥獲自步驟(iv)的濾餅，得到經純化的對苯二甲酸。可利用一裝置進行乾燥加工，該裝置為諸如，但非限於噴霧乾燥器、回轉蒸氣乾燥器、旋轉錐盤乾燥器或任何其他溶劑移除裝置。

(vi)使獲自步驟(iv)的濾液濃縮，且回收溶劑用以再循環。濃縮器可為任一種蒸發裝置或蒸餾裝置或任何其他固體濃縮裝置。

(vii)利用諸如甲醇、二甲基甲醯胺、水或其等混合物、或醋酸之溶劑再次洗滌獲自步驟(vi)的濃縮塊。溶劑強度可為濃度為約10%至約90%，其餘為水。

(viii)濃縮、過濾及乾燥獲自步驟(vii)之塊體，以回收純間苯二甲酸。濃縮器可為任一種蒸發或蒸餾裝置。較佳地利用一裝置進行過濾，該裝置為諸如，但不限於常用濾袋式或筒式過濾器、膜過濾器、攪拌式上下真空濾器、旋轉真空過濾器、旋轉壓力過濾器、離心機或任何其它固液分離裝置。乾燥器宜為諸如但非限於噴霧乾燥器、回轉蒸氣乾燥器、旋轉錐盤乾燥器或任何其他溶劑移除裝置之裝置。

(ix)使獲自步驟(viii)之濾液作為再循環溶劑循環使用。

(x)將獲自步驟(iii)之濾液收集於收集容器中，且給予足夠時間使得有機相與水相分離。

(xi)收集獲自步驟(x)的有機層，且進行蒸發濃縮，以回收溶劑並再利用。於任一種蒸發裝置或蒸餾裝置或任何其他固體濃縮裝置中進行溶劑回收。

(xii)藉由蒸餾使獲自步驟(xi)的底端產物分餾，且回收作為頂端產物的純苯甲酸。分餾係在約100°C至150°C的溫度下進行。

(xiii)蒸餾獲自步驟(xii)之底端產物，以回收對甲基苯甲酸。蒸餾係在約120°C至180°C的溫度下進行。

(xiv)藉由生物消化、填埋、焚化或與熔爐或鍋爐的燃料混合或任何其他適宜方式對獲自步驟(xiii)之殘餘物進行處理。

(xv)收集獲自步驟(x)之水層且進行濃縮，以回收溶劑並再利用溶劑。溶劑回收係在任一種蒸發裝置或蒸餾裝置或任何其他固體濃縮裝置中進行。

(xvi)冷卻濃縮物、沈澱出固體且隨後過濾出固體，得到富含偏苯三甲酸的濾餅及富含鈷、錳及溴化物的濾液。可利用一裝置進行過濾，該裝置為諸如，但非限於常用濾袋式或筒式過濾器、膜過濾器、攪拌式上下真空濾器、旋轉真空過濾器、旋轉壓力過濾器、或任何其它固液分離裝置。

(xvii)處理獲自步驟(xvi)的濾餅，且藉由再漿化或再結

晶及固液分離使其進一步純化。所用裝置可為任一種固液分離裝置。分離所得之產物為偏苯三甲酸，使其於乾燥器中乾燥。乾燥器類型可為諸如，但不限於噴霧乾燥器、回轉蒸氣乾燥器、旋轉錐盤乾燥器或任何其他溶劑移除裝置之裝置。

(xviii)藉由使獲自步驟(xvi)之富含鈷及錳的濾液與碳酸鈉、草酸、酒石酸或任何其他試劑反應，以產生沈澱，從而將重金屬轉化為不可溶形式，諸如醋酸鹽、碳酸鹽、草酸鹽、酒石酸鹽或其他沈澱物。

及

(xix)過濾獲自步驟(xviii)之沈澱物，以分離出鈷及錳鹽濾餅，可使其再循環進入TA氧化裝置或可進一步處理以將金屬鹽轉化為另一形式(例如自碳酸鹽轉化為醋酸鹽)且隨後送至TA氧化裝置或在乾燥後出售。可使用噴霧乾燥器、回轉蒸氣乾燥器、旋轉錐盤乾燥器或任何其他乾燥裝置進行乾燥。

可將獲自濾液的溴化物送去進行流出物處理或使其進入溴回收裝置。但是，若在步驟(xviii)中使用醋酸，可使全部內含物再循環進入TA氧化裝置，使溴連同鈷及錳一起再循環。

可施用本發明之芳族羧酸製備製程為彼等以商業規模製備對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸及偏苯三甲酸所採用的製程，其中脂族羧酸溶劑可為醋酸。

可參照圖1更好地理解本發明，該圖代表用以自對苯二

甲酸的製備過程中回收化學物及觸媒的本發明之一實施例。

參照圖1，管線1為殘餘物之進口。殘餘物進入收集容器「A」，在其中視需要使醋酸經由管線2移除。管線3及4係分別用以運送有機溶劑及水性溶劑。管線5將容器「A」中之內含物饋送至過濾裝置「B」。

「B」中之濾液經由管線7進入分離容器「C」，以使有機層與水層分離。管線8將有機層送至溶劑回收區段「D」，且管線9將水層送至濃縮器「E」。

將有機溶劑回收於「D」中並經由管線10回送至製程。將自「D」之底部產物經由管線11饋送至分餾裝置「F」。經由管線12回收分餾裝置「F」中之頂部產物，此為苯甲酸。將分餾裝置「F」中之底部產物經由管線13饋送至另一蒸餾塔「G」，以純化及回收對甲基苯甲酸。經物流14回收經純化的對甲基苯甲酸，且經由管線15輸送底部產物(殘餘物)進入處理步驟。

經由管線16使獲自濃縮器「E」之水性溶劑作為回收所得之溶劑循環進入進料管線4。使「E」中之經濃縮的底部產物經由進料管線17進入過濾器「H」中進行過濾。過濾器「H」中的濾餅富含對苯二甲酸及間苯二甲酸，且使其經由管線41返回至「Q」，以回收對苯二甲酸及間苯二甲酸。

使濾液經由進料管線18饋送至冷卻器「I」。冷卻器出口物經由進料管線19進入過濾器「J」進行過濾。經由管線26將出自出口物過濾器「J」的濾餅饋送至結晶器「K」。

中。獲自「K」之晶體經由管線27進入過濾器「L」進行過濾，以分離出偏苯三甲酸，使其經由管線28轉移至乾燥器「M」以回收偏苯三甲酸乾燥產物。

經由管線20使獲自過濾器「J」的濾液收集於容器「N」中。經由進料管線21添加草酸或碳酸鈉以使該濾液產生沉澱物。經由管線22將所沈澱的鈷及錳混合物饋送至過濾器「O」。經由管線23使獲自過濾器「O」之濾餅再循環進入TA氧化裝置。經由管線24將獲自「O」之濾液送至流出物處理裝置進行處理。

經由管線6將獲自過濾器「B」之濾餅收集於萃取容器「Q」中，且經由管線41將獲自過濾器「H」之濾餅收集於萃取容器「Q」中。管線29將另一溶劑饋送至萃取容器「Q」中，以萃取出對苯二甲酸及間苯二甲酸。

使萃取後之物質經由管線30饋送至過濾器「R」中。經管線33排放出濾餅且於乾燥器「S」中乾燥，經由管線42得到對苯二甲酸產物，其可再循環進入TA氧化裝置或作為產品出售。

獲自「R」之濾液經由管線31到達溶劑蒸發器「T」。蒸發出之溶劑經由管線44進入溶劑處理裝置「Y」，經由管線32使其再循環進入「Q」。自管線34排放出之濾餅係於容器「U」中經來自管線35的另一溶劑清洗。然後，經由管線36將此塊體饋送至冷卻器「V」，於其中形成間苯二甲酸漿液。

經由管線38將出自「V」之間苯二甲酸漿液饋送至過濾

器「W」。經由管線37使「W」中之溶劑再循環進入溶劑回收裝置「Y」，且經由管線40將間苯二甲酸濾餅饋送至乾燥器「X」。

自「X」排放出之乾燥器產物為間苯二甲酸，且可經由管線43排出，其可作為產物出售。

一般而言，在上述所有實施例中，當所製備的芳族多羧酸包含對苯二甲酸時，殘餘物流包含約2至25重量%醋酸、約10至50重量%水、約50至60重量%有機組分(主要為約20至40重量%之苯甲酸、約5至20重量%之間苯二甲酸，及約4至5重量%之鄰苯二甲酸)、及包含約0.2至1.5重量%之鈷、約0.2至2重量%之錳、及約2至5重量%之氫溴酸或其鈉鹽的觸媒組分。應瞭解特定殘留物將隨進料及製程條件而變化，且本發明方法不以任何形式受限於反應器流出物之特定組成。

雖然本發明已結合其特定實施例進行闡述，但顯而易見地，擅長該技術者根據上述描述將了解許多替代、修改及變化。因此，本發明意欲包含屬於專利申請範圍主旨及範圍內的所有此等替代、修改及變化。

【圖式簡單說明】

圖1為本發明方法之一實施例的圖示，該方法係藉由溶劑萃取法、隨後之濃縮、蒸發及乾燥，而自對苯二甲酸製備裝置中之反應器出口溶劑回收區段的經濃縮清洗流中回收化學品與觸媒。

【主要元件符號說明】

1 至 44	管 線
A	收 集 容 器
B	過 濾 裝 置
C	分 離 容 器
D	溶 劑 回 收 區 段
E	濃 縮 器
F	分 餾 裝 置
G	蒸 餾 塔
H	過 濾 器
I	冷 卻 器
J	過 濾 器
K	結 晶 器
L	過 濾 器
M	乾 燥 器
N	容 器
O	過 濾 器
Q	萃 取 容 器
R	過 濾 器
S	乾 燥 器
T	蒸 發 器
U	容 器
V	冷 卻 器
W	過 濾 器
X	乾 燥 器
Y	溶 劑 處 理 裝 置

七、申請專利範圍：

1. 一種方法，其包括：

(a)由芳族多羧酸的製備過程得到一殘餘物流；

(b)將該殘餘物流分離為富含二羧酸的物流、富含觸媒與三羧酸的物流、及富含單羧酸的物流；及

(c)自該富含二羧酸的物流分離出至少一種芳族多羧酸。

2. 如請求項1之方法，其中該芳族多羧酸包括選自由以下組成之群的至少一者：對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、偏苯三甲酸、萘二羧酸類及其等混合物。

3. 如請求項2之方法，其中存在於富含觸媒與三羧酸的該物流中之該觸媒組分包括選自由以下組成之群的至少一者：鈷鹽、錳鹽、及其等混合物。

4. 如請求項2之方法，其進一步包括步驟(a_i)：於步驟(a)之後，藉由蒸發移除殘餘物流中之醋酸。

5. 如請求項1之方法，其中該步驟(b)之分離製程包括利用兩種液相同時萃取殘餘物流，然後過濾。

6. 如請求項5之方法，其中該同時萃取殘餘物包括使用水與有機溶劑，該有機溶劑包括選自由以下組成之群的至少一者：甲苯、苯、環己烷、石油醚、甲醇及其等混合物。

7. 一種方法，其包括：

(a)由芳族多羧酸的製備過程得到一殘餘物流；

(b)將該殘餘物流分離為富含二羧酸的物流、富含觸媒

與三羧酸的物流、及富含單羧酸的物流；

(c)自該富含單羧酸的物流分離出至少一種芳族單羧酸；

(d)自該富含二羧酸的物流分離出至少一種芳族二羧酸；及

(e)自該富含觸媒及三羧酸的物流分離出至少一種觸媒。

8. 如請求項7之方法，其中該芳族多羧酸包括選自由以下組成之群的至少一者：對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、偏苯三甲酸、萘二羧酸及其等混合物。
9. 如請求項8之方法，其中該芳族單羧酸包括選自由以下組成之群的至少一者：苯甲酸、對甲基苯甲酸及其異構體、及其等混合物。
10. 如請求項8之方法，其中該觸媒包括選自由以下組成之群的至少一者：鈷鹽、錳鹽、及其等混合物。
11. 如請求項8之方法，其進一步包括步驟(d_i)：於步驟(d)之後，自該富含觸媒及三羧酸的物流分離出偏苯三甲酸或其異構體。
12. 如請求項7之方法，其進一步包括步驟(a_i)：於步驟(a)之後藉由蒸發移除殘餘物流中之醋酸。
13. 如請求項7之方法，其中該步驟(b)之分離製程包括利用兩種液相同時萃取殘餘物流，然後過濾。
14. 如請求項13之方法，其中該同時萃取殘餘物包括使用水與有機溶劑，該有機溶劑包括選自由以下組成之群的至

少一者：甲苯、苯、環己烷、石油醚、甲醇及其等混合物。

15. 一種方法，其包括：

(a)由對苯二甲酸的製備過程得到一殘餘物流；

(b)將該殘餘物流分離為富含二羧酸的物流、富含觸媒與三羧酸的物流、及富含單羧酸的物流；

(c)自該富含單羧酸的物流分離出苯甲酸及對甲苯甲酸；

(d)自該富含二羧酸的物流分離出對苯二甲酸及間苯二甲酸；

(e)自該富含觸媒與三羧酸的物流分離出偏苯三甲酸；及

(f)自該富含觸媒與三羧酸的物流分離出鈷鹽與錳鹽。

16. 如請求項15之方法，其進一步包括步驟(a_i)：於步驟(a)之後移除殘餘物流中之醋酸。

17. 如請求項15之方法，其中該步驟(b)之分離製程包括利用兩種液相同時萃取殘餘物流，然後過濾。

18. 如請求項17之方法，其中該同時兩相萃取殘餘物包括使用水與有機溶劑，該有機溶劑包括選自由以下組成之群的至少一者：甲苯、苯、環己烷、石油醚、甲醇及其等混合物。

19. 如請求項15之方法，其中自觸媒回收步驟(f)所得到的流出物係經進一步處理，以回收氫溴酸，其係藉由利用濃無機酸(諸如硫酸)使該流出物酸化。

20. 如請求項15之方法，其中該步驟(d)之分離包括使用選自由以下組成之群的鹼：氨水、氫氧化鈉、及氫氧化鉀。
21. 如請求項15之方法，其中該步驟(d)之分離包括使用溶劑，其中間苯二甲酸可溶於該溶劑，而對苯二甲酸不可溶於該溶劑。
22. 如請求項15之方法，其中至少一個分離步驟包括i)視需要添加水性溶液，ii)蒸發至少一部分水，iii)冷卻，iv)過濾出沈澱物，及v)重複步驟ii)至iv)，以得到一純化流。
23. 如請求項22之方法，其中該步驟iv)中之沈澱物包含粗製三羧酸，且粗製三羧酸係藉由如下方法進一步純化：添加水，蒸發至少一些水，及冷卻，產生經進一步純化的三羧酸晶體。
24. 如請求項22之方法，其中步驟iv)中之該沈澱物包含粗製三羧酸，且粗製三羧酸係藉由如下方法進一步純化：利用醋酸及水的混合物進行洗滌，隨後利用水洗滌，產生經進一步純化的三羧酸。
25. 一種方法，其包括：
- (a)由間苯二甲酸的製備過程得到一殘餘物流；
 - (b)將該殘餘物流分離為富含二羧酸的物流、富含觸媒與三羧酸的物流、及富含單羧酸的物流；
 - (c)自該富含單羧酸的物流分離出苯甲酸及間甲苯甲酸；
 - (d)自該富含二羧酸的物流分離出對苯二甲酸及間苯二

甲酸；

(e)自該富含觸媒與三羧酸的物流分離出偏苯三甲酸；及

(f)自該富含觸媒與三羧酸的物流分離出鈷鹽與錳鹽。

26. 如請求項25之方法，其進一步包括步驟(a_i)：於步驟(a)之後移除殘餘物流中之醋酸；
27. 如請求項25之方法，其中該步驟(b)之分離製程包括利用兩種液相同時萃取殘餘物流，然後過濾。
28. 如請求項27之方法，其中該同時兩相萃取殘餘物包括使用有機溶劑及水，該有機溶劑係選自下列：甲苯、苯、環己烷、石油醚、甲醇及其等混合物。
29. 如請求項25之方法，其中由觸媒回收步驟(f)得到的流出物係藉由如下方法進一步處理以回收氫溴酸：利用濃無機酸(諸如硫酸)使該流出物酸化。
30. 如請求項25之方法，其中該步驟(d)之分離包括使用選自由以下組成之群的鹼：氨水、氫氧化鈉、及氫氧化鉀。
31. 如請求項25之方法，其中該步驟(d)之分離包括使用溶劑，其中間苯二甲酸可溶於該溶劑，而對苯二甲酸不可溶於該溶劑。
32. 如請求項31之方法，其中該溶劑係選自由以下組成之群：甲醇、甲醇與水之混合物、及二甲基甲醯胺。
33. 如請求項25之方法，其中至少一個分離步驟包括 i)視需要添加水性溶液，ii)蒸發至少一部分水，iii)冷卻，iv)過濾出沈澱物，及v)重複步驟ii)至iv)以得到一純化流。

34. 如請求項33之方法，其中該步驟iv)之沈澱物包含粗製三羧酸，且粗製三羧酸係經如下方法進一步純化：添加水，蒸發至少一部份水，及冷卻，產生經進一步純化的三羧酸晶體。
35. 如請求項33之方法，其中該步驟iv)中之沈澱物包含粗製三羧酸，且粗製三羧酸係經如下方法進一步純化：利用醋酸及水的混合物洗滌，及隨後用水洗滌，產生經進一步純化的三羧酸。

八、圖式：

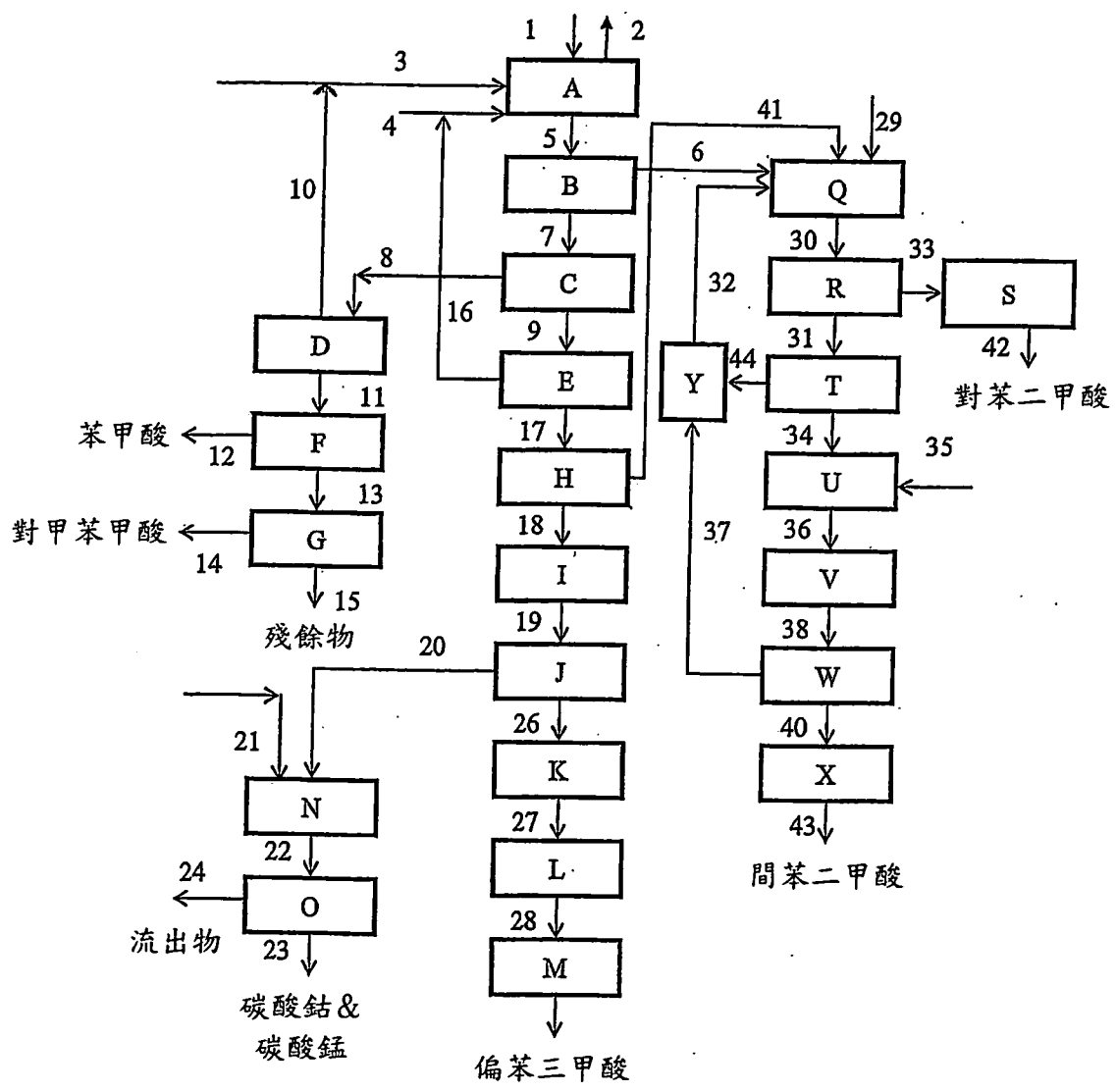


圖 1