

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：97120219

※ 申請日期：97.5.30

※IPC 分類：

C07C 51/142 (2006.01)

C07C 63/15 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於回收對苯二甲酸之經改良的方法

IMPROVED PROCESS FOR THE RECOVERY OF TEREPHTHALIC ACID

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

陶氏義大利公司 / DOW ITALIA S.R.L.

代表人：(中文/英文)

格倫 麥克 L. / GLENN, MICHAEL L.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

義大利米蘭·帕特羅克洛 21 號

Via Patroclo 21, 20151- Milan, ITALY

國 籍：(中文/英文)

義大利 / ITALY

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 貝爾戴里 亞利森洛 / BALDELLI, ALESSANDRO

2. 卡譚歐 卡洛 / CATTANEO, CARLO

3. 寇克 吉歐凡尼 / COCCO, GIOVANNI

4. 格納奈堤 安德列 / GNAGNETTI, ANDREA

5. 莫納吉杜 馬利歐 / MONAGHEDDU, MARZIO

6. 皮拉斯 路西安諾 / PIRAS, LUCIANO

國 籍：(中文/英文)

1. ~6. 義大利 / ITALY

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為：。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國、 2007/05/31、 60/932,447

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明揭示一種回收羧酸之方法。該方法包含有將一包含有水、例如對苯二甲酸、異苯二甲酸、偏苯三甲酸之結晶羧酸以及雜質的液態淤漿，導入一高壓旋轉過濾器中；將該淤漿過濾並收集至少一些的該固體部分；將該所收集之固體部分通過至一包含有溫度控制系統之旋轉閥；經過該溫度控制系統來控制在該旋轉閥中之該溫度；並且將該固體部分自該旋轉閥移除。該旋轉閥包含有一閥件殼體以及一轉子，並且該溫度控制系統可以控制該閥件殼體與轉子之間的溫度差。

六、英文發明摘要：

A method for the recovery of carboxylic acid is disclosed. The method comprises the steps of introducing a liquid slurry comprising water, crystallized carboxylic acid such as terephthalic acid, isophthalic acid, trimellitic acid, and impurities into a high pressure rotary filter; filtering said slurry and collecting at least some of the solid portion; passing the collected solid portion to a rotary valve comprising a temperature control system; controlling the temperature in the rotary valve through the temperature control system; and removing the solid portion from the rotary valve. The rotary valve comprises a valve case and a rotor, and the temperature control system controls the temperature difference between the valve case and the rotor.

七、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：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係與一種用於例如經純化的對苯二甲酸 ("PTA")、經純化的異苯二甲酸以及偏苯三甲酸之聚羧酸的回收之新方法有關。更明確地說，本申請案係與使用旋轉加壓過濾器來回收結晶對苯二甲酸、異苯二甲酸以及偏苯三甲酸的新穎用途，以及一種用來回收所產生之結晶的方法有關。

【先前技術】

10 發明背景

為了簡化說明，該發明背景將著重於對苯二甲酸。對苯二甲酸係被用於許多不同的聚合物之生產中，其等包括有聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)。PET的典型製程係直接將對苯二甲酸與多元醇進行縮合。此一直接酯化作用反應需要經純化之對苯二甲酸，以使得該反應產物係為可接受的。

對苯二甲酸係藉著將p-二甲苯直接氧化，並接著自母澄清液結晶而回收粗萃的對苯二甲酸(CTA)來加以生產。此一CTA仍然含有大約為重量的0.2-0.4%之4-羧基苯甲醛(4-CBA)的主要雜質。為了減少內含之4-CBA的含量，該CTA係典型地被溶解在水中，然後所產生的溶液係在一氫化作用反應器中加以處理，而將4-CBA轉換為p-甲苯甲酸。來自該氫化作用反應器的溶液然後係典型地藉著在一套結晶器中加以沖洗而冷卻，以將該經純化的對苯二甲酸(PTA)以結晶加以沈澱。來自該結晶器之淤漿仍然包含有需要自PTA

分離的顯著含量之 p-甲 苯 甲 酸，以符合常用之不超過 150ppm 的常用商業規格。

目前係運用二階段固相分離來純化該 PTA。自母澄清液分離 PTA 的傳統方法，包括有在 100°C 至 170°C 的溫度下以及 5 以及在 1 至 7bar 的壓力下將該淤漿加以離心。在這些條件下大多數的 p-甲 苯 甲 酸將會留在溶液中而被加以分離。

來自該離心管之 PTA 結晶僅含有少量的 p-甲 苯 甲 酸，但是其確實包含有殘留的母澄清液(典型地為 10-15%)。為了要去除這些雜質，該結晶通常係與額外添加之水混合(典型地 10 型地在 1.1 至 1.5 m³ 水/噸 PTA 的比例內)來沖洗其所仍然包含之母澄清液。其會產生一具有 45(±5)百分比之固體淤漿。此一淤漿然後被沖洗至常壓下並進給至一第二階段離心分離作用或是一旋轉真空過濾器 (RVF)。該包含殘留 10-15% 之水的 PTA 然後係典型地在一旋轉乾燥器中加以乾燥 15 並儲存。該 PTA 結晶仍然包含有較小量的 p-甲 苯 甲 酸(通常少於 150ppm) 而同時 4-CBA 的含量係典型地低於 25ppm。

美國專利第 5,175,355 號教示一種包含有加壓過濾作用之純化對苯二甲酸的方法。此一參考資料教示將一水性淤漿(其包含有以結晶存在之經純化的對苯二甲酸以及存 20 在於水溶液中以及係為共結晶形式之 p-甲 苯 甲 酸) 導入一或更多的濾槽中。該淤漿係在一由常壓至 16atm 的系統壓力下進行過濾。該具有所得之濾餅的濾槽，然後係被轉移至一沖洗區域內，其中一被加熱至 38°C 至 205°C 的水流係被導入至該濾槽，以在該濾餅上形成一儲水區。置換洗滌作

用然後係在一壓力梯度下藉著強迫水分通過該濾餅而同時維持該儲水區來達成，該梯度係至少為高於系統壓力 0.5atm。該置換洗滌作用係被允許持續一充份的時間來移除所需之雜質量。該濾槽然後被轉移至一壓力釋放區域，

5 其中該系統壓力係被快速地釋放以將殘留在該濾餅中的水分加以閃蒸(flash evaporate)並回收該產物。壓力釋放區域然後被增壓回該系統壓力，以準備好接受另外的產物。此一方法係被報導可以得到含有少於重量的 200ppm 之 p-甲

苯甲酸的對苯二甲酸。

- 10 美國專利第 6,639,104 號描述一種改良方法，其包含有將該經沖洗的濾餅轉移至一處於低於該洗滌區域的壓力之壓力下的降壓區域(或是壓力釋放區域)。此一參考資料描述一種可以被用來作為降壓系統之特定具體例的圓頂閥。

- 其他描述用於自包含有結晶的淤漿來純化或回收物質之方法的參考資料包括有 WO 0155075、US 6,655,531、
- 15 US 5,470,473、US 5,093,001、EP 0 406 424、WO 9519335 以及 JP 11179115。

- 提供一種用於自經純化的對苯二甲酸結晶來回收苯二甲酸與移除雜質之經改良的方法，將會改善對生產經純
- 20 化的對苯二甲酸之技藝。

【發明內容】

發明摘要

本發明係為一種用於例如經純化的對苯二甲酸("PTA")、經純化的異苯二甲酸以及偏苯三甲酸之聚羧酸的

回收之改良方法，其包含有 a) 將一包含有水分，結晶對苯二甲酸以及雜質之液態淤漿導入一高壓旋轉過濾器；b) 過濾該淤漿並至少收集部分的固體部分；c) 將該所收集的固體部分通至一包含有一溫度控制系統的旋轉閥；d) 通過該溫度控制系統來控制在該旋轉閥中之溫度；並且 e) 將該固體部分自該旋轉閥移除。該旋轉閥包含有一閥件殼體與轉子，而該溫度控制系統可以控制該閥件殼體與轉子之間的溫度差異。

本發明提供一種用於聚羧酸之回收的改良系統，其運用一種可以在不影響該過濾器壓力控制系統或物質通量下，將該固體物質減壓之降壓系統。

【實施方式】

發明詳述

在本發明中，該包含有了含有雜質的例如對苯二甲酸、異苯二甲酸、偏苯三甲酸之羧酸的液態淤漿，可以來自於任何的對苯二甲酸、異苯二甲酸、偏苯三甲酸生產流程中。其等係為在該技藝已知的並在一方面對本發明而言係為最不重要的。該用於過濾淤漿之特殊高壓旋轉過濾器係同樣地對於本發明而言並不重要的。其可以運用任何可以在大於常壓之壓力下操作的過濾系統。較佳地，在標準操作情況下，該過濾器可以處理該設備之整個苯二甲酸通量，並且係可以在從 1.0 至 10.0 bar 的壓力下操作。適當的過濾器係為由 Andritz 公司所販售並被描述於美國專利第 5,470,473 和 6,655,531 號(其等係在此被併入以供參考)中之

Bird Young Rotary Filter 旋轉過濾器。

該過濾器係典型地由在加工壓力下進行增壓之殼體，以及一由例如布料或其之等效過濾裝置之過濾裝置所覆蓋之圓筒來組成，該圓筒係以適當之低於該殼體的壓力來進行增壓。

該圓筒係理想地被區分為三個區域：

- 移除該母澄清液之第一區域。
- 清洗該固體之第二區域。
- 該過量之清洗澄清液係被移除而該固體係被移

出之第三區域。

該殼體的壓力係較佳地介於 1.5 至 6.5 的範圍內，而最佳地係為大約 4.5bar。該過濾器的殼體係以可以用於將該過濾器殼體增壓之熱惰性氣體、蒸氣或是該等二者之混合物來加以增壓。使用熱氣體，蒸氣或是該等二者之混合物來進行增壓，可以允許在該過濾裝置內產生一致的溫度，而避免將會導致雜質的局部性結晶現象然後降低產物品質之冷點。該過濾作用係最佳地在 110 至 160 °C 下進行，而最佳地係在 147 °C 下進行。

該具有 110 至 160°C 之溫度(更佳地為 135 至 150°C，而又更佳地為 147°C)的淤漿，係以該進給淤漿之 20% 至 100% 的數量會溢流至一液體密封的方式，而自該結晶單元的最後一個結晶器進給至一位在該過濾器殼體內之進給淤漿盆，該淤漿盆包含一具有液面控制系統的壓力導管，該壓力係通過其本身之管線而與該過濾器殼體平衡。此一具體例允

許對該過濾器維持穩定的進給作用、淹沒該過濾圓筒的作用，以及穩定該過濾裝置的壓力，並接著回歸至該淤漿進給導管。

在殼體與圓筒之間的壓力差係介於0.1至2.0bar的範圍
5 內，較佳地係介於0.3至0.7bar的範圍內，最佳地係為0.5bar。

自該旋轉壓力過濾器所移除之母澄清液可以如在該技藝中已知的被分別地回收，並在生產製程中被重複使用或是輸送至廢液處理設備，。

其餘的固體部分然後係以額外數量的水來加以清
10 洗。目前已經發現本發明之方法需要較少的洗滌水達到與傳統類似之純度。因此雖然在本發明的洗滌階段可以使用任何數量的水，其係較佳地使用少於每噸PTA1立方公尺之水，以節約用水並減低與將水加熱至加工溫度有關之能量。該水量係較佳地為介於0.2至0.7m³/MT的PTA之範圍
15 內，而最佳地大約為0.5 m³/ MT的PTA。該洗滌作用係較佳地在與該過濾作用相同之溫度下進行，雖然這僅是較為便利而並非是必要的。清洗該固體物質之該水溫係介於50°C至161°C，較佳地係介於130°C至150°C，最佳地係為147°C。該清洗澄清液然後可以被分別地自該母澄清液收集，並如
20 同在該技藝中已知的於該生產製程中重複使用或是被回收至該生產製程中。

如在此技藝中已知的，在經過清洗之後該固體物質可以由該濾餅移除系統來分離，將熱氣、蒸氣或是該等二者之混合物，自該旋轉圓筒的內側吹入該過濾殼體內，而該

吹送液體的溫度係介於 110 至 160°C 的範圍內，更佳地為 135 至 150°C，且又更佳地為 147°C。對該濾餅移除系統饋送熱氣，可以允許將該排出產物之溫度維持在適當的高溫下，因而使得該最終之接下來的乾燥作業更容易並且更便宜。

- 5 該經分離的固體係較佳地通過一包括有旋轉閥之降壓系統而進入一常壓濾餅漏斗，其係處於一比該過濾器殼體更低之壓力下。

本發明的降壓系統系為一種在該風扇與該殼體之間具有適切的間隙之旋轉閥，以使得風扇不會與該旋轉閥殼體之內部表面密封地接合。可以被用於本發明之旋轉閥的一具體例係被描述於 US 2006/0045729 中。基於本發明之目的，該旋轉閥包含有至少一閥件殼體與一轉子。該旋轉閥也裝設有一溫度控制系統以依據一選定的設定點而維持在旋轉閥的殼體與轉子之間的溫度差，來控制在該旋轉閥的風扇和殼體之間的間隙。在此一方法中，該旋轉閥允許存在於該固體產物中的水分可以在該閥件本身的風扇中以蒸汽來順暢地釋放，並接著在該閥件的排氣端避免閃蒸現象 (sudden flash)。因此，該溫度控制系統係在被用來進行在該轉子與閥件殼體之間的間隙之間接控制，而間接地會導致一受到調控之壓力下降模式。

該被用來控制閥件殼體與轉子之間的溫度差之溫度控制系統，包含有至少一加熱媒介、至少一溫度測量裝置以及至少一邏輯控制裝置。該所使用之加熱媒介並不重要，並且可以是例如熱蒸汽、熱氮氣、自該氧化作用反應

器排出之氣體、任何其他的適當熱惰性氣體、一電加熱儀器或是一或更多的這些物質之組合。

此一新穎系統的應用允許釋放在該固體產物中之水氣，卻不防止反而是控制氣體之漏洩量。其需要使用熱氣來將該過濾器增壓，以維持一通過該旋轉閥之連續的氣體漏洩現象；事實上較冷的氣體會在該系統的溫度控制上導致氣體漏洩量增加或是致使閥件失效的問題。此一新穎的系統以及所使用之熱增壓液體，可以共同允許限制與控制經過該閥件之氣體漏洩現象並避免失效現象。

該會接受來自該降壓系統的固體產物之濾餅漏斗，可以選擇性地設有二個出口以釋放氣體物質，並且自一端連接至一真空系統以避免非所欲之壓力增加，同時自另一端連接至一常壓緩衝部份，來避免非所欲之完全真空情況。

該固體物質然後可以藉由一例如螺絲之適當的裝置而通至一乾燥器，以如在此技藝中已知的來進一步進行處理。

具體例

下列的方法係被運用於具體例1和2中：

測定水氣含量之方法

有蓋培養皿係在大約105°C下之烤箱中乾燥直到得到其之恆重。大約10克的樣本係被稱量至最接近0.1毫克而置於該乾燥的有蓋培養皿內。包含有該樣本之有蓋培養皿係被置入處於大約105°C之空氣烘箱內2小時，並且在一乾燥器中於室溫下加以冷卻。該有蓋培養皿然後被秤重以作為

第一重量讀數。包含有該樣本之有蓋培養皿係在該烤箱中多乾燥 30 分鐘，並在一乾燥器中於室溫下冷卻。該有蓋培養皿然後被秤重以作為第二重量讀數。該等第一與第二重量讀數係被加以比較。少於 0.5 毫克之差異係被視為是恆定。或者，該乾燥作用係直到該重量差異係為恆定才算完成。

p-甲 苯 甲 酸 濃 度 係 使 用 HPLC(日 立 公 司，型 號 L-7100 或 等 效 裝 置) 來 測 定。

具體例 1 和 2

10 具體例 1 和 2 證實改變閥件條件與該增壓氣體對於在該產物中的水氣與 p-甲 苯 甲 酸 含 量 之 影 響。具體例 1 和 2 的結果係被概述於下列的表 1 中。

表 1

範 例	1	2
過濾器為條件：		
殼體壓力 (bar)	3	3
殼體-圓筒壓力差 (bar)	0.3	0.3
增壓氣流 (公斤/hr)	790	530
經過濾的固體饋料(公斤/hr)	1200	1200
淤漿溫度 (°C)	125.3	128.3
洗滌水 (公斤/hr)	510	510
洗滌水溫度 (°C)	125	126
旋轉閥殼體溫度 (°C)	56	85
旋轉閥轉子溫度 (°C)	71	124

旋轉閥氣體洩漏 (公斤/hr)	430	265
產品品質：		
水分含量 (%)	11.8	8.1
在濕濾餅中之 p-甲苯甲酸 (ppm)	183	153

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

十、申請專利範圍：

1. 一種用於製備經純化之羧酸的方法，其包含有：
 - a. 將一包含有水、結晶羧酸以及雜質之液態淤漿導入一高壓旋轉過濾器中；
 - 5 b. 將該淤漿過濾並收集至少一些固體部分；
 - c. 將該所收集之固體部分通過至一包含有溫度控制系統之旋轉閥、一閥件殼體與一轉子；
 - d. 透過該溫度控制系統來控制在該旋轉閥中之溫度，其中該溫度控制系統可以控制在該閥件殼體與該轉子之間的溫度差；並且
 - 10 e. 將該固體部分自該旋轉閥移除。
2. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該羧酸係為對苯二甲酸、異苯二甲酸或是偏苯三甲酸。
3. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中用於步驟 a 中之高壓
15 旋轉過濾器係以一熱流體來加以增壓。
4. 如申請專利範圍第 3 項的方法，其中該熱流體係處於 110°C 至 160°C 的溫度下。
5. 如申請專利範圍第 3 或 4 項的方法，其中該熱流體包含有蒸氣、熱氮氣、來自一氧化作用反應器之熱排出氣體，或是其等之組合。
20
6. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中之任何一項的方法，其中該溫度控制系統包含有至少一加熱媒介、至少一溫度測量裝置，以及至少一適合於控制在該閥件殼體與該轉子之間的溫度差之邏輯控制裝置。

7. 如申請專利範圍第 6 項的方法，其中該加熱媒介係選自於
由熱蒸氣、熱氮氣、來自一羧酸氧化作用反應器之排出氣
體、任何其他適當的熱惰性氣體、一電氣加熱裝置以及其
等之組合。