



(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 I492926 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：100119534

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 03 日

(51)Int. Cl. : C07C51/46 (2006.01)

C07C51/48 (2006.01)

C07C63/26 (2006.01)

(30)優先權：2010/06/07 美國

12/801,385

(71)申請人：AMT 國際公司 (美國) AMT INTERNATIONAL, INC. (US)

美國

(72)發明人：張智榮 JANG, JI-YOUNG (KR)；吳匡堯 WU, KUANG-YEU (US)；楊明茂 YANG, MING MOU (TW)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

EP 0764627A1

US 4278810

US 6143926

US 6150553

US 20070068792A1

審查人員：蔡榮哲

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：5 共 51 頁

(54)名稱

用於減少純對酞酸製造中之水消耗之系統及方法

SYSTEM AND METHOD FOR REDUCTION OF WATER CONSUMPTION IN PURIFIED TEREPHTHALIC ACID PRODUCTION

(57)摘要

本發明揭示一種自對酞酸製造製程期間所產生之水流中回收乙酸、共沸劑、萃取劑、可再用水及其他反應產物(諸如對甲苯甲酸)之具有較高能量效率及減少之水消耗的裝置及方法。本發明之裝置包括：自乙酸移除水之共沸蒸餾塔、初次回收萃取溶劑及其他有機物之以串聯方式依次連接的一對母液萃取塔、回收共沸劑之共沸劑汽提塔，及將來自該等萃取塔之塔底水流進一步分離成主要包含有機物與極少量水之揮發物流及包含含有極少量有機物之水之液流的分離後溶劑汽提蒸餾塔，各流足夠純以使其可再循環再利用於粗對酞酸之純化。

The invention disclosed is an apparatus and method for the recovery of acetic acid, azeotropic agent, extraction agent, re-usable water and other reaction products such as p-toluic acid, from an aqueous stream generated during a terephthalic acid production process, having superior energy efficiency and reduced water consumption. The apparatus of the invention includes: an azeotropic distillation column to remove water from acetic acid, a pair of mother liquor extraction columns sequentially connected in series for primary recovery of extraction solvent and other organics, an azeotropic agent stripper for recovery of azeotropic agent and a post-separation solvent stripper distillation column for further separation of the aqueous bottoms stream from said extraction columns into a volatiles stream comprising mainly organics with a very low amount of water and a liquid stream comprising water containing very low amounts of organics, each stream being sufficiently pure that it can be recycled for reuse in the purification of crude terephthalic acid.

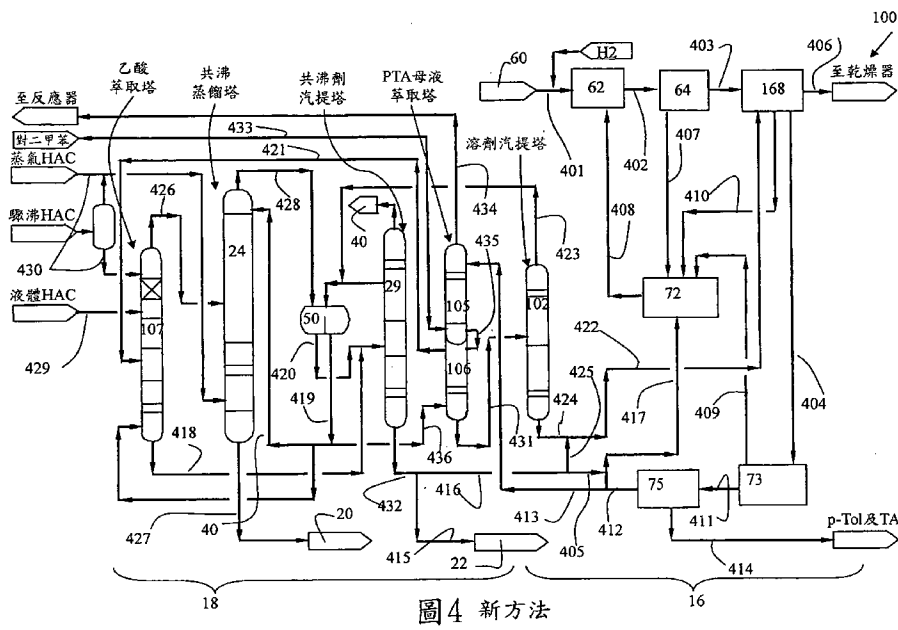


圖4 新方法

- 16 . . . 粗對酞酸氫化區段
- 18 . . . 脫水區段
- 20 . . . 乙醃
- 22 . . . 廢水
- 24 . . . 共沸蒸餾塔
- 29 . . . 共沸劑汽提塔
- 40 . . . 乙醃甲酯
- 50 . . . 傾析器
- 60 . . . 粗對酞酸
- 62 . . . 氫化反應器
- 64 . . . 結晶單元
- 72 . . . 母液槽
- 73 . . . 真空驟沸桶
- 75 . . . 過濾器
- 100 . . . 裝置
- 102 . . . 溶劑汽提蒸餾塔
- 105 . . . 母液萃取塔
- 106 . . . 母液萃取塔
- 107 . . . 液-液萃取塔
- 168 . . . 旋轉過濾器
- 401 . . . TA : 120 T/h ; 4-CBA : 2500 ppm
- 402 . . . TA : 120 T/h ; H₂O : 280 T/h ; p-Tol : 1370 ppm
- 403 . . . 漿料 , TA : 120 T/h ; H₂O : 175 T/h ; p-Tol : 2180 ppm
- 404 . . . TA : 147 T/h ; p-Tol : 2180 ppm
- 405 . . . H₂O : 12 T/h

406 . . . TA : 120 T/h ; H₂ O : 10 T/h ; p-Tol : <150 ppm

407 . . . 冷凝物 , H₂ O : 105 T/h ; p-Tol : 30 ppm

408 . . . 回收之母液 , H₂ O : 280 T/h ; p-Tol : 370 ppm

409 . . . 冷凝物 , H₂ O : 15 T/h ; p-Tol : 30 ppm

410 . . . 經洗滌之母液 , TA : 78 T/h ; p-Tol : 700 ppm

411 . . . H₂ O : 132 T/h ; p-Tol : 2420 ppm

412 . . . 濾液 , H₂ O : 130 T/h ; p-Tol : 650 ppm

413 . . . H₂ O : 60 T/h ; p-Tol : 650 ppm

414 . . . H₂ O : 2 T/h ; p-Tol : 12%

415 . . . H₂ O : 18 T/h

416 . . . 水 , H₂ O : 14 T/h

417 . . . H₂ O : 82 T/h ; p-Tol : 650 ppm

418 . . . 萃餘物(水)

419 . . . 共沸劑

420 . . . 水相

421 . . . 萃取物(溶劑、p-Tol 及 TA)

422 . . . 回收之水

- 423 . . . 汽提之有機物， H_2O ：2 T/h
- 424 . . . H_2O ：58 T/h；p-Tol 20 ppm
- 425 . . . H_2O ：2 T/h
- 426 . . . 來自乙酸塔之萃取物
- 427 . . . 來自共沸塔之產物流，乙酸
- 428 . . . 來自共沸塔之揮發物
- 429 . . . 含有乙酸之液體水性饋料流
- 430 . . . 含有乙酸之蒸氣饋料流
- 431 . . . 來自母液萃取塔之塔底料， H_2O 及有機物
- 432 . . . 來自共沸劑汽提塔之水， H_2O ：30 T/h
- 433 . . . 至第 2 萃取塔之對二甲苯饋料
- 434 . . . 來自第 2 萃取塔之萃取物
- 435 . . . 自第 2 萃取塔至第 3 萃取塔之萃取餘物
- 436 . . . 至第 3 萃取塔之共沸劑

公告

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：100119534

※申請日：100.6.3

※IPC 分類：

C07C51/46 (2006.01)
51/48 (2006.01)
63/46 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於減少純對酞酸製造中之水消耗之系統及方法

SYSTEM AND METHOD FOR REDUCTION OF WATER
CONSUMPTION IN PURIFIED TEREPHTHALIC ACID
PRODUCTION

二、中文發明摘要：

本發明揭示一種自對酞酸製造製程期間所產生之水流中回收乙酸、共沸劑、萃取劑、可再用水及其他反應產物（諸如對甲苯甲酸）之具有較高能量效率及減少之水消耗的裝置及方法。本發明之裝置包括：自乙酸移除水之共沸蒸餾塔、初次回收萃取溶劑及其他有機物之以串聯方式依次連接的一對母液萃取塔、回收共沸劑之共沸劑汽提塔，及將來自該等萃取塔之塔底水流進一步分離成主要含有有機物與極少量水之揮發物流及包含含有極少量有機物之水之液流的分離後溶劑汽提蒸餾塔，各流足夠純以使其可再循環再利用於粗對酞酸之純化。

三、英文發明摘要：

The invention disclosed is an apparatus and method for the recovery of acetic acid, azeotropic agent, extraction agent, re-usable water and other reaction products such as p-toluic acid, from an aqueous stream generated during a terephthalic acid production process, having superior energy efficiency and reduced water consumption. The apparatus of the invention includes: an azeotropic distillation column to remove water from acetic acid, a pair of mother liquor extraction columns sequentially connected in series for primary recovery of extraction solvent and other organics, an azeotropic agent stripper for recovery of azeotropic agent and a post-separation solvent stripper distillation column for further separation of the aqueous bottoms stream from said extraction columns into a volatiles stream comprising mainly organics with a very low amount of water and a liquid stream comprising water containing very low amounts of organics, each stream being sufficiently pure that it can be recycled for reuse in the purification of crude terephthalic acid.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 4。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

16：粗對酞酸氫化區段

18：脫水區段

20：乙酸

22：廢水

24：共沸蒸餾塔

29：共沸劑汽提塔

40：乙酸甲酯

50：傾析器

60：粗對酞酸

62：氫化反應器

64：結晶單元

72：母液槽

73：真空驟沸桶

75：過濾器

100：裝置

102：溶劑汽提蒸餾塔

105：母液萃取塔

106：母液萃取塔

107：液-液萃取塔

168：旋轉過濾器

401：TA：120 T/h；4-CBA：2500 ppm。

- 402 : TA : 120 T/h ; H₂O : 280 T/h ; p-Tol : 1370 ppm 。
- 403 : 漿料 , TA : 120 T/h ; H₂O : 175 T/h ; p-Tol : 2180 ppm 。
- 404 : TA : 147 T/h ; p-Tol : 2180 ppm 。
- 405 : H₂O : 12 T/h 。
- 406 : TA : 120 T/h ; H₂O : 10 T/h ; p-Tol : <150 ppm 。
- 407 : 冷凝物 , H₂O : 105 T/h ; p-Tol : 30 ppm
- 408 : 回收之母液 , H₂O : 280 T/h ; p-Tol : 370 ppm 。
- 409 : 冷凝物 , H₂O : 15 T/h ; p-Tol : 30 ppm 。
- 410 : 經洗滌之母液 , TA : 78 T/h ; p-Tol : 700 ppm 。
- 411 : H₂O : 132 T/h ; p-Tol : 2420 ppm 。
- 412 : 濾液 , H₂O : 130 T/h ; p-Tol : 650 ppm 。
- 413 : H₂O : 60 T/h ; p-Tol : 650 ppm 。
- 414 : H₂O : 2 T/h ; p-Tol : 12% 。
- 415 : H₂O : 18 T/h 。
- 416 : 水 , H₂O : 14 T/h 。
- 417 : H₂O : 82 T/h ; p-Tol : 650 ppm 。
- 418 : 萃餘物 (水) 。
- 419 : 共沸劑 。
- 420 : 水相 。
- 421 : 萃取物 (溶劑、p-Tol 及 TA)
- 422 : 回收之水 。
- 423 : 汽提之有機物 , H₂O : 2 T/h 。
- 424 : H₂O : 58 T/h ; p-Tol 20 ppm 。
- 425 : H₂O : 2 T/h 。

- 426：來自乙酸塔之萃取物。
- 427：來自共沸塔之產物流，乙酸。
- 428：來自共沸塔之揮發物。
- 429：含有乙酸之液體水性饋料流。
- 430：含有乙酸之蒸氣饋料流。
- 431：來自母液萃取塔之塔底料， H_2O 及有機物。
- 432：來自共沸劑汽提塔之水， H_2O ：30 T/h。
- 433：至第 2 萃取塔之對二甲苯饋料。
- 434：來自第 2 萃取塔之萃取物。
- 435：自第 2 萃取塔至第 3 萃取塔之萃餘物。
- 436：至第 3 萃取塔之共沸劑。

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】

本發明大體係關於在用於蒸餾工業級化學品之化學製程中減少水消耗及提高能量效率，且尤其適於減少純對酞酸製造中之水消耗。

【先前技術】

對酞酸適用於不同種類之工業應用及化學製程中。舉例而言，對酞酸為製造紡織品及容器製造中所用之聚酯（包括塑膠及 Dacron™ 聚酯）的起始材料。聚對酞酸乙二酯（PET）為一種形式之聚酯或 Mylar™，其為極具韌性之樹脂且適用於許多工業及消費應用。除用於消費品運輸及食品配送之塑膠瓶及蛤殼式包裝（clamshell package）外，清涼飲料瓶及水瓶亦用此樹脂製得。純對酞酸為用於較精細工業應用之較高等級對酞酸。

對酞酸典型地由對二甲苯與分子氧在催化劑存在下反應而製得。在製造製程期間，乙酸係用作對酞酸之溶劑。在生產週期中，在對酞酸製造廠之反應器區段中，乙酸在氧化期間於水中變稀。接著將含有乙酸及水之流的一部分送至脫水單元以回收乙酸再循環回至反應器中且移除反應器中所產生之水用於壓濾器或廢料處理。

對酞酸製造廠已使用各種不同方法分離乙酸與水。典型地，在先前技術系統中，補給水與反應所產生之水最終均送至廢水處理機構以便安全處置。

一種分離水與乙酸之方法係利用基於組分沸點差異的

習知蒸餾法。蒸餾已廣泛用作自水回收乙酸之主要單元操作。在此等方法中，利用一或多個塔處理許多不同濃度乙酸流。然而，由於乙酸/水系統之沸點接近特徵，因此乙酸與水之蒸餾效率極低（亦即能量密集）。

已努力尋找將與分離乙酸與水之習知蒸餾相關之高操作成本減到最小的替代性方法。化學處理者及公司已採取共沸蒸餾，其包括向共沸脫水塔中選擇性添加乙酸烷酯（諸如乙酸異丁酯、乙酸正丁酯、乙酸正丙酯等）作為溶劑。

另一方法為共沸蒸餾，其中萃取溶劑（亦稱為共沸添加劑（entrainer））用以與乙酸及水形成共沸物，從而提供處理所需能量的變化。

更特定言之，溶劑與水形成低沸點共沸物且因此改良用於含有乙酸之流與乙酸烷酯/水共沸物之間分離的相對揮發度。由此降低相同分離所需之能量及理論級。與習知蒸餾相比，在乙酸/水脫水塔中，共沸蒸餾法典型地將能量（亦即蒸汽）消耗降低 20-40%，同時得到濃度相對較低（300-800 ppm）之含於蒸餾水中的乙酸。對酞酸製造廠之所有先前技術系統中一般均使用共沸蒸餾塔。然而，流出物水流對於在對酞酸純化單元中使用而言不夠清潔，因此將水送去處置其中所含之有機物。

液-液萃取與共沸蒸餾之組合為乙酸與水分離之又一方法。特定言之，一種用於對酞酸製造之方法包括使用液-液萃取，其中乙酸萃取於萃取溶劑中，從而大幅降低水流中之乙酸濃度。典型地，萃取溶劑係選自乙酸異丁酯、乙酸

正丁酯、乙酸異丙酯及乙酸正丁酯之群。所得萃取物主要包含溶劑及乙酸，且亦含有較少量水，因此此流於共沸蒸餾塔中較易分離。包含水及酯（亦為萃取溶劑）之共沸混合物自共沸蒸餾塔頂部餾出，且富含乙酸之液流自該共沸蒸餾塔之底部回收。

用於自水流回收乙酸之此等萃取及共沸蒸餾方法描述於例如 Othmer 之美國專利 2,395,010 (1946) 及 Sasaki 等人之美國專利 5,662,780 (1997) 中，且已應用於自對酞酸製造中回收乙酸，例如 Ohkoshi 等人之日本專利申請案 JP 244196/95 (1995) 及歐洲專利申請案 EP 0 764 627 (1995) 所述。

更特定言之，Ohkoshi 等人之歐洲專利申請案 EP 0 764 627 A1（亦為日本專利申請案 JP 244196/95）描述在對酞酸製造製程中自水流回收乙酸之又一系統。在此製程中，存在另一液-液萃取塔以使用自共沸蒸餾塔所回收之萃取溶劑處理對酞酸母液。接著將有機萃取物直接送至共沸蒸餾塔且將水性萃餘物（aqueous raffinate）送至廢水處理廠。

然而，用此等[三種]方法中每一者之製程仍需要大量能量。

為進一步降低自此等流回收乙酸之能量消耗，Jang 等人之與本發明同在申請中的美國專利申請案 12/382,801 (2009) 描述用於乙酸脫水之系統及方法，其中存在饋有富水饋料流的液-液萃取塔，其具有位於萃取塔內頂部附近之護床以便將混合物內之醇藉由與乙酸反應轉化為相應酯；及

自乙酸移除殘餘水之共沸蒸餾塔，其中含少量水（water-poor）之饋料流係在其中混合物具有類似水濃度之共沸蒸餾塔高度直接饋入該共沸蒸餾塔內。液-液萃取塔產生包含萃取溶劑及乙酸之萃取物，將其送至共沸蒸餾塔以移除殘餘水。來自共沸蒸餾塔底部之乙酸純度足以再用於氧化反應器中且汽提溶劑後的水送至廢水處理。

然而，即使有此等最新改良，製造 1 公噸純對酞酸仍需要大量的新鮮製程水、約 2.1 公噸補給水。結果，排放大量廢水。

因此，需要進一步改良上述方法，從而減少能量及水消耗、減少有機物損耗及減少水流出物，本發明可解決此等問題。

【發明內容】

本發明包含在例如對酞酸製造（藉由氧化對二甲苯）中用於回收乙酸及反應副產物（諸如對甲苯甲酸）及用於減少或純化氫化反應區段中純水補給之改良製程的裝置及方法。

與先前技術系統相反，本發明回收反應中間有機物且不需要補給水。

本發明之裝置的新穎特徵包括納入溶劑汽提塔及以串聯方式依次連接之一對母液萃取塔。

溶劑汽提塔接收來自母液萃取塔的水性萃餘物流。其主要功能在於藉由蒸餾自水中回收萃取溶劑及其他有機物。此另一汽提塔存在兩個輸出流：揮發物流，其除包含

來自分離塔之流外，亦包含可供再循環之溶劑及有機物；及水流，其包含純度足夠供再循環及再利用於氫化區段中之水，例如對酞酸純化及回收製程之過濾器中的水流。

本發明亦可用以調適若干先前技術裝置以便自水流中回收乙酸。特定言之，其非常適用於 Jang 等人之與本發明同在申請中之美國專利申請案 12/382,801 (2009)所述之裝置的組件，該案之揭示內容係以引用之方式併入本文中。

根據本發明之一個態樣，提供一種自對酞酸製造期間所產生之水流中回收乙酸、共沸劑、可再用水及其他反應產物（諸如對甲苯甲酸）之方法，其中該方法不需要補給水且將廢水排放量減到最小。

該方法包含：

(a)提供一種裝置，其包含共沸蒸餾塔；

傾析器；

共沸劑汽提塔；

以串聯方式依次連接之一對母液萃取塔；及

溶劑汽提塔；

(b)向共沸蒸餾塔中饋入含有液體乙酸、含有有機物及水之輸入流且視情況饋入含乙酸蒸汽流；

(c)自共沸蒸餾塔回收作為塔底流之乙酸；

(d)來自共沸蒸餾塔之塔頂揮發物流在傾析器中冷凝且分離為水相及富含共沸劑之有機物流；

(e)將來自傾析器之有機物流分成返回共沸蒸餾塔中之流及饋至該對母液萃取塔之第二塔中之流；

(f)將傾析器之水相送至共沸劑汽提塔中以便進一步回收共沸劑；

(g)將含有對甲苯甲酸之母液流及溶劑流（例如實質上純對二甲苯溶劑流）饋至該對母液萃取塔之第一塔中以形成主要含有溶劑（例如對二甲苯）與經萃取之對甲苯甲酸之有機萃取物流，及將回收之有機物流送至氧化反應器中以便再用於對酞酸純化製程中；

(h)將來自該對母液萃取塔之第一塔的水流及富含共沸物之有機物流饋至該對母液萃取塔之第二塔中；

(i)使該對母液萃取塔之第二塔所回收的有機物流返回共沸蒸餾塔中；

(j)將該對母液萃取塔之第二塔所回收的水流送至溶劑汽提塔中以便回收呈塔頂流形式的共沸劑且送至傾析器中，而將來自溶劑汽提塔底部之實質上純水流再循環至對酞酸製造製程中以便再使用；及

(k)回收來自共沸劑汽提塔的水流以便再用於對酞酸純化製程中。

根據本發明之此態樣的另一具體實例，提供一種自對酞酸製造期間所產生之水流中回收乙酸、萃取劑、共沸劑、可再用水及其他反應產物（諸如對甲苯甲酸）之方法，其中該方法不需要補給水且將廢水排放量減到最小。

該方法包含：

(a)提供一種裝置，其包含共沸蒸餾塔；

傾析器；

共沸劑汽提塔；

液/液萃取塔；

以串聯方式依次連接之一對母液萃取塔；及

溶劑汽提塔；

(b)將含有液體乙酸、含有有機物及水之輸入流饋至液-液萃取塔中，及將來自第一液-液萃取塔之揮發性塔頂流饋至共沸蒸餾塔中；

(c)自共沸蒸餾塔回收作為塔底流之乙酸；

(d)來自共沸蒸餾塔之塔頂揮發物流在傾析器中冷凝且分離為水相及富含共沸劑之有機物流，及將有機物流分成送至共沸蒸餾塔之流、送至該對母液萃取塔之第二塔之流及送至液-液萃取塔之流；

(e)使來自傾析器之有機物流返回共沸蒸餾塔中；

(f)將傾析器之水相送至共沸劑汽提塔中以便進一步回收共沸劑；

(g)回收第一液-液萃取塔之塔底水流中之萃取劑及將其送至共沸劑汽提塔中；

(h)將含有對甲苯甲酸之母液流及溶劑流（例如實質上純對二甲苯溶劑流）饋至該對母液萃取塔之第一塔中以形成主要含有溶劑（例如對二甲苯）與經萃取之對甲苯甲酸之有機萃取物流，及將回收之有機物流送至氧化反應器中以便再用於對酞酸純化製程中；

(i)將來自該對母液萃取塔之第一塔的水流及富含共沸物之有機物流饋至該對母液萃取塔之第二塔中；

(j)使第二母液萃取塔所回收的有機物流返回液-液萃取塔中；

(k)將該對母液萃取塔之第二塔所回收的水流送至溶劑汽提塔中以便回收呈塔頂流形式的共沸劑且送至傾析器中，而將來自溶劑汽提塔底部之實質上純水流再循環至對酞酸製造製程中以便再使用；及

(l)回收來自共沸劑汽提塔的水流以便再用於對酞酸純化製程中。

根據本發明之另一態樣，提供一種自對酞酸製造期間所產生之水流中回收乙酸、共沸劑、可再用水及其他反應產物（諸如對甲苯甲酸）之裝置，其中該方法不需要補給水且將廢水排放量減到最小，其包含：

共沸蒸餾塔，其藉由將水以與共沸劑之共沸物形式移除來分離乙酸；

傾析器，其用於冷凝來自共沸蒸餾塔之揮發物後分離水相與富含共沸劑之有機相；

蒸餾塔，其為藉由蒸餾傾析器之水相回收共沸劑之共沸劑汽提塔；

以串聯方式依次連接之一對母液萃取塔，其用於自水性對酞酸母液中回收有機物；及

溶劑汽提塔，其移除該對母液萃取塔之第二塔之塔底水流中的共沸劑，從而產生實質上清潔之水流以便再使用。

根據本發明之此態樣的一個具體實例，提供一種回收乙酸、萃取劑、共沸劑、可再用水及其他反應產物（諸如

對 甲 苯 甲 酸) 之 裝 置 , 其 包 含 :

共 沸 蒸 餾 塔 , 其 藉 由 將 水 以 與 共 沸 劑 之 共 沸 物 形 式 移 除 來 分 離 乙 酸 ;

傾 析 器 , 其 用 於 冷 凝 來 自 共 沸 蒸 餾 塔 之 揮 發 物 後 分 離 水 相 與 富 含 共 沸 劑 之 有 機 相 ;

蒸 餾 塔 , 其 為 藉 由 蒸 餾 傾 析 器 之 水 相 回 收 共 沸 劑 之 共 沸 劑 汽 提 塔 ;

液 - 液 萃 取 塔 , 其 使 用 共 沸 劑 作 為 萃 取 劑 來 自 各 種 乙 酸 濃 度 之 輸 入 性 水 流 中 分 離 乙 酸 ;

一 對 母 液 萃 取 塔 , 其 用 於 自 水 性 對 酞 酸 母 液 中 回 收 有 機 物 ; 及

溶 劑 汽 提 塔 , 其 移 除 該 對 母 液 萃 取 塔 之 第 二 塔 之 塔 底 水 流 中 的 共 沸 劑 , 從 而 產 生 實 質 上 清 潔 之 水 流 以 便 再 使 用 。

此 外 , 本 文 所 述 之 蒸 餾 系 統 及 方 法 亦 與 其 他 現 有 對 酞 酸 製 造 系 統 相 容 , 因 此 本 發 明 可 輕 易 安 裝 以 在 無 大 的 資 本 支 出 之 情 況 下 增 強 現 有 工 廠 。

當 結 合 以 下 實 施 方 式 及 隨 附 圖 式 考 慮 時 , 將 更 好 地 瞭 解 及 理 解 本 發 明 之 此 等 及 其 他 目 標 及 具 體 實 例 。 然 而 應 理 解 , 以 下 實 施 方 式 儘 管 指 出 本 發 明 之 特 定 具 體 實 例 及 其 大 量 特 定 細 節 , 但 係 為 了 說 明 而 非 為 了 限 制 而 提 供 。 可 在 本 發 明 之 範 疇 內 產 生 許 多 變 更 及 潤 飾 而 不 悖 離 其 精 神 , 且 本 發 明 包 括 所 有 此 等 潤 飾 。

【 實 施 方 式 】

對 酞 酸 典 型 地 由 對 二 甲 苯 與 分 子 氧 在 催 化 劑 存 在 下 反

應而製成，此製備係使用脫水系統（為說明起見，諸如 Jang 等人之美國專利 7,048,835 B2 (2006)之圖 2 中所述之脫水系統）及 Ohkoshi 等人之日本專利申請案 JP 244196/95 (1995) 及歐洲專利申請案 EP 0 764 627 (1996)中所述之方法。此等脫水方法存在若干其他不同實例，其中必需組分可為不同製造廠所通用。在製造對酞酸之製造製程期間，乙酸係用作對酞酸之溶劑。在對酞酸製造廠之反應器中，乙酸於氧化期間所產生之水中變稀。接著將所得水性乙酸流之一部分送至脫水單元以移除水。脫水乙酸經再循環可再使用且水送去廢水處理。

參看圖 1，具有氧化裝置 12 之製造廠 10 製造諸如對酞酸之工業級化學品，且在多個冷凝階段中回收乙酸，其中在裝置 14 中分離含各種組成之乙酸水溶液。

參看圖 2 及圖 3 中分別所示之兩個先前技術實施例，另一裝置 15 用於在區段 16 中氫化及純化對酞酸，且用於脫水以回收乙酸供在另一區段 18 中再循環。區段 16 為製造廠用於粗對酞酸氫化、結晶及過濾以製得純對苯二酸（PTA）之一系列組件。在區段 18 中，乙酸 20 經回收可再循環至圖 1 中之氧化裝置 12 中，且水經分離可作為廢水 22 排放。

總體製造及分離製程之效率視最小化之材料成本及能量消耗而定。為此目的，必須自氧化區段 12 回收乙酸以便再用於製造粗對酞酸。亦需要將製程（特定言之，氫化區段 16 中）所需之補給水 70 之量減到最小且減少處理廢水

22 之支出。

將粗對酞酸 60 依次送至圖 2 中所示之氫化反應器 62 及結晶單元 64。接著將對酞酸漿料 203 送至離心機 66 及真空過濾器 68。洗滌真空過濾器 68 處之對酞酸需要補給水 70。將經洗滌（經純化）之對酞酸經由 206 送至乾燥器且將來自真空過濾器 68 的母液送至真空驟沸桶（vacuum flash drum）73 中，接著在過濾器 75 中過濾以將漿料 213 中之對甲苯甲酸與其他有機物與母液水 212 分離。

參看圖 2，自含有乙酸水溶液之饋料流 220 及含有蒸氣乙酸之饋料流 221 中回收乙酸 20 的典型先前技術方法包括共沸蒸餾塔 24 及共沸劑汽提塔 29。自共沸蒸餾塔 24 回收作為塔底流 219 之乙酸 20。蒸氣流 218 在傾析器 50 中冷凝及分離為水相流 216 及富含共沸劑之有機物流 217。來自傾析器 50 之共沸劑之一部分以回流形式返回共沸蒸餾塔 24 中。其餘共沸劑 222 及水相 217 送至共沸劑汽提塔 29 中以便回收反應副產物乙酸甲酯 40 及進一步回收共沸劑 223。Jang 等人之美國專利 7,048,835 B2 (2006) 描述製造對酞酸之例示性方法。參考圖 3，經修改之先前技術方法除圖 2 中所示之特徵外亦包括純對酞酸母液液-液萃取塔 32。自塔 32 回收有機物流 321 且送至共沸蒸餾塔 24 中。水性萃餘物流 318 係作為廢水 22 排放至廢水處理廠（圖中未示）。

大量補給水 70 於圖 2 及圖 3 所示之氫化區段中供應（亦參看表 1）。大量廢水 22 最終排放至處理廠以便銷毀或移除雜質，隨後將水釋放至環境中。因此，除需要補給水 70

外，亦存在較大能量需求。

儘管可單獨使用共沸蒸餾塔 24 以部分分離水與乙酸，例如藉由使用乙酸甲酯形成酯-水共沸物，但此方法之有效性不如人願。需要一種自水流 324、325 回收乙酸 20 之方法，其亦包括回收水以便用於對酞酸製造廠 10 之別處，尤其對酞酸氫化區段 16，與先前技術系統相比，從而減少補給水 70 需求且產生的廢料及不需要副產物更少。系統及方法較佳應與現有對酞酸製造系統相容，從而可輕易安裝以在無大的資本支出之情況下增強或調適現有工廠。

為此等目的，本發明已開發一種新穎裝置及方法（圖 4），已發現其比先前技術系統更節約用水（圖 2 及圖 3）。該新穎裝置亦適用於改良製造對酞酸之若干其他類型裝置及方法的操作及來自其之乙酸與水的回收及再循環。特定言之，其最適用於改良 Jang 等人之與本發明同在申請中之美國專利申請案 12/382,801 (2009) 中所述之裝置及方法，因此包括（以引用的方式併入）選擇納入三個創新特徵於其中，其可個別使用或最宜以組合形式與本發明一起使用。亦即，（1）在饋至液-液萃取塔及共沸脫水塔之前預濃縮乙酸水溶液流，從而提高分離效率之能力；（2）將具有不同水濃度之多個流饋至液-液萃取塔與共沸蒸餾塔之不同饋料點，從而減少總能量消耗；及（3）在萃取塔內納入酯化催化劑護床以便將醇轉化為酯及水，從而減少系統內有害循環之醇之量。與先前技術系統相反，在本發明中藉由酯化反應產生之水可再使用。

現參看圖 3 中所示之實施例，用於自對酞酸製造廠之水溶液中回收乙酸之[先前技術]萃取-共沸蒸餾系統包括母液萃取塔 32 及共沸蒸餾塔 24。來自氫化區段之主要含有水與少量溶解反應副產物有機物（諸如對甲苯甲酸及苯甲酸（分別為 882 ppm 及 125 ppm，Ohkoshi 等人所述））之水性母液 312 在靠近萃取塔 32 頂部之位置饋入該塔 32 中。至少一個流 326 在萃取塔 32 底部附近饋入萃取溶劑，使得萃取溶劑 326 與至少一個饋料水流 317 以對流方式移動通過該塔 32 時密切接觸。Ohkoshi 等人之日本專利申請案 JP 244196/95 (1995) 中已主張乙酸正丁酯在其萃取製程中有效用作萃取對甲苯甲酸及苯甲酸之萃取溶劑。在進一步處理期間，可回收萃取溶劑 326 以便再用於萃取塔 32 中。

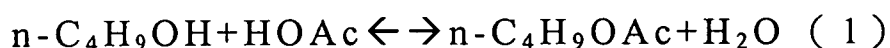
對甲苯甲酸及其他有機物自饋料流 317 萃入萃取溶劑 326 中，從而使萃取塔 32 底部混合物之水性組分中之有機物（特定言之對甲苯甲酸）濃度大大降低。在 Ohkoshi 設計中，有機物消耗之水流 318 離開萃取塔 32 底部，進一步處理後再處置，而非再循環。含有萃取溶劑 326 及對甲苯甲酸及其他有機副產物之所得混合物流 321 離開萃取塔 32 頂部且流向共沸蒸餾塔 24。

溶液流 321 饋入共沸蒸餾塔 24 中，其中其經蒸餾以自經萃取之有機物中分離大部分殘餘水。萃取溶劑 326 與水形成共沸混合物，從而該共沸混合物作為揮發物 323 自該塔 24 頂部蒸餾。根據 Ohkoshi，選擇乙酸正丁酯作為萃取溶劑 326，其亦用以在共沸蒸餾塔 24 中與水形成共沸物。

自共沸蒸餾塔 24 底部回收富含乙酸且含有少量水、含有所回收對甲苯甲酸及其他反應副產物之液流 322 且再循環至氧化區段 10。自反應回收對甲苯甲酸及其他有機物副產物可提高對酞酸產率。

共沸混合物 323 冷凝且形成兩個液相，其可在傾析器 50 中分離成富水相 320（其可進一步處理後處置），及主要包含萃取溶劑之含少量水之有機相 319（其可在萃取塔 32 及共沸蒸餾塔 24 中再循環及再使用）。

如以上所討論，先前技術乙酸回收方法之固有不足已經由將創新併入 Jang 等人之美國專利申請案 12/382,801 (2009) 中所描述及說明之方法裝置中來解決。其中，護床位於萃取塔內頂部附近，其含有酯化催化劑，乙酸與反應混合物中存在之醇在該酯化催化劑上反應形成相應酯及水，如方程式 1 中針對乙酸正丁酯之情況所說明。該護床可減少系統中循環之醇之量。反應 1 係使用酸性催化劑（諸如氧化鋁 - HZSM5）或離子交換樹脂之酸性形式（例如 Amberlyst 36®）來加速。



參考本發明，如圖 4 所說明，現已發現使用本發明之裝置 100 可減少自水流中分離乙酸所需之消耗能量及粗對酞酸氫化區段中所需之水。儘管新穎裝置及方法包括執行功能與先前技術中所合併之組件/特徵類似的一些組件/特徵，但熟習此項技術者將清楚認識到，此等組件/特徵與未發現

於先前技術中之若干新穎組件/特徵的組合（諸如溶劑汽提塔 102 及以串聯方式依次連接以達成節水與節能之該對母液萃取塔 105、106）具有新穎性與創新性。應注意，該對母液萃取塔 105、106 在結構與功能方面均與先前技術圖 3 中之母液萃取塔 32 大不相同。

如圖 4 中所示，新穎裝置包含共沸蒸餾塔 24 及用於萃取乙酸之液-液萃取塔 107，其包括於裝置 100 之脫水區段 18 中。亦包括回收共沸劑 423 之溶劑汽提蒸餾塔 102、呈一對以串聯方式依次連接之母液萃取塔 105 與 106 形式的純對酞酸母液萃取塔，及自水流 418 及 420 中分離殘餘共沸劑之共沸劑汽提塔 29。亦提供傾析器 50。

來自過濾器 75（其為對酞酸製造裝置之一部分）之主要含有水及少量（典型地為 500-1000 ppm）對甲苯甲酸及其他有機反應副產物之母液流 413 在塔頂附近饋入母液萃取塔 105 中。在圖 1 中通常作為氧化原料饋至氧化反應器 12 中之純對二甲苯流 433 在塔底附近饋入塔 105 中。此兩個流以逆流方式流動且自流 413 萃取包括對甲苯甲酸及對二甲苯之有機物以形成有機萃取物流 434。主要含有對二甲苯與所萃取之對甲苯甲酸之萃取物流 434 接著饋至氧化反應器 12（對酞酸製造裝置之氧化反應器 12）中。來自萃取塔 105 底部之水流 435 在塔頂附近饋入萃取塔 106 中。

亦預期若所涉及之製造方法用於製造 IPA，則所用溶劑為間二甲苯。

富含共沸劑之有機物流 436（來自傾析器 50 之流 419

之一部分)在塔底附近饋入塔 106 中。此兩個流 435 與 436 以逆流方式流動且在萃取塔 105 中未萃取而殘留於水流 435 中之包括對甲苯甲酸的有機物被有機物流 436 萃取而形成有機萃取物流 421。來自萃取塔 106 底部之水流 431 饋至溶劑汽提塔 102 中以回收來自汽提塔 102 頂部的所溶解有機物作為流 423。來自溶劑汽提塔 102 底部之水流 424 除去有機物後可再循環至旋轉過濾器 168 (在對酞酸製造裝置中)且再使用,如圖 4 中針對本發明所說明。

再次參看圖 4,有機萃取物流 421 自萃取塔 106 送至共沸蒸餾塔 24 上游之乙酸萃取塔 107。來自共沸劑汽提塔 29 之水流 432 之一部分作為流 425 (2 T/h) 再循環至旋轉過濾器 168 中,另一部分作為流 405 (12 T/h) 再循環至母液槽 72 中,且其餘部分為作為廢水 22 排放之流 415 (18 T/h)。來自溶劑汽提塔 29 之含有經回收溶劑之上部輸出流送至傾析器 50 中。

蒸餾塔 102 係用於分離來自母液萃取塔 106 底部的富水塔底流 431。揮發物流 423 自塔 102 頂部離開。揮發物流 423 主要包含有機物及約 3%最初存於饋料流 431 中之水。包含最初存於饋料流 431 中之水之大部分之流 424 離開塔 102 底部。揮發物流 423 以冷凝物形式返回傾析器 50,其中其分離成水相流 420 及富含萃取溶劑之有機相流 419。液流 424 為足夠清潔之水,從而其可與水流 425 一起作為經回收之水流 422 在未經進一步處理之情況下再循環用於裝置 100 之粗對酞酸氫化區段 16 中。自揮發物流 423 回收之

萃取溶劑再循環用於共沸蒸餾塔 24 中。

亦在圖 5 中說明之本發明之另一配置，該新穎裝置包含共沸蒸餾塔 24，但不包含裝置 100 之脫水區段 18 中所包括的用於萃取乙酸之液-液萃取塔 107。亦包括回收共沸劑 523 之溶劑汽提蒸餾塔 102、呈一對以串聯方式依次連接之母液萃取塔 105 與 106 形式的純對酞酸母液萃取塔，及自水流 520 中分離殘餘共沸劑之共沸劑汽提塔 29。亦提供傾析器 50。

來自過濾器 75（其為對酞酸製造裝置之一部分）之主要含有水及少量（典型地為 500-1000 ppm）對甲苯甲酸及其他有機反應副產物之母液流 513 在塔頂附近饋入母液萃取塔 105 中。圖 1 中通常作為氧化原料饋至氧化反應器 12 中之純對二甲苯流 533 在塔底附近饋入塔 105 中。此兩個流以逆流方式流動且自流 513 萃取包括對甲苯甲酸及對二甲苯之有機物以形成有機萃物流 534。主要含有對二甲苯與所萃取對甲苯甲酸之萃物流 534 接著饋至氧化反應器 12（對酞酸製造裝置之氧化反應器 12）中。來自萃取塔 105 底部之水流 535 在塔頂附近饋入萃取塔 106 中。

亦預期若所涉及之製造方法用於製造 IPA，則所用溶劑為間二甲苯。

富含共沸劑之有機物流 536（來自傾析器 50 之流 519 之一部分）在塔底附近饋入塔 106 中。此兩個流 535 與 536 以逆流方式流動且在萃取塔 105 中未萃取而殘留於水流 535 中之包括對甲苯甲酸的有機物被有機物流 536 萃取而形成

有機萃取物流 521。來自萃取塔 106 底部之水流 531 饋至溶劑汽提塔 102 中以回收來自汽提塔 102 頂部的所溶解有機物作為流 523。來自溶劑汽提塔 102 底部之水流 524 除去有機物後可再循環至旋轉過濾器 168（在對酞酸製造裝置中）且再使用，如圖 5 中針對本發明所說明。

再次參看圖 5，有機萃取物流 521 自萃取塔 106 送至共沸蒸餾塔 24 中。來自共沸劑汽提塔 29 之水流 532 之一部分作為流 525（2 T/h）再循環至旋轉過濾器 168 中，另一部分作為流 505（12 T/h）再循環至母液槽 72 中，且其餘部分為作為廢水 22 排放之流 515（18 T/h）。來自溶劑汽提塔 29 之含有經回收溶劑之上部輸出流送至傾析器 50 中。

蒸餾塔 102 係用於分離來自母液萃取塔 106 底部的富水塔底流 531。揮發物流 523 自塔 102 頂部離開。揮發物流 523 主要包含有機物及約 3%最初存於饋料流 531 中之水。包含最初存於饋料流 531 中之水之大部分之流 524 離開塔 102 底部。揮發物流 523 以冷凝物形式返回傾析器 50，其中其分離成水相流 520 及富含萃取溶劑之有機相流 519。液流 524 為足夠清潔之水，從而其可與水流 525 一起作為經回收水流 522 在未經進一步處理之情況下再循環用於裝置 100 之粗對酞酸氫化區段 16 中。自揮發物流 523 回收之萃取溶劑再循環用於共沸蒸餾塔 24 中。

下表 1 列出每小時製造 120 公噸對酞酸、同時回收乙酸之方法的水輸入及輸出。為達成舉例及詳細比較本發明與先前技術之目的，下文以實施例形式呈現不同方法中各

種流之性質及含量。

共沸蒸餾塔 24 之輸出包括含有揮發物之塔頂流 428，其饋至傾析器 50 中，及含有實質上純乙酸之塔底流 427，其經回收用於再循環。

表 1. 先前技術乙酸回收系統與本發明之水供應及水排放的比較。

方法	典型先前技術 (圖 2)	經修改之先前技術 (Ohkishi 等人;圖 3)	本發明 (圖 4 及圖 5)
水輸入及輸出：			
補給水	260 噸/小時	230 噸/小時	無
至廢水	278 噸/小時	248 噸/小時	18 噸/小時
至對酞酸乾燥器	10 噸/小時	10 噸/小時	10 噸/小時

藉由比較圖 2 及圖 3 與圖 4 之資料，可見裝置 100 顯著不同於先前技術之裝置 15，且表 1 展示所得益處。結果減少用於處置或銷毀之有機物質之量。又，水可回收及再循環用於區段 16 中，其中有利結果在於製造製程不需補給水，且捨棄之廢水量大大降低（製造 120 公噸/小時對酞酸，產生 18 公噸/小時廢水（與 260-290 公噸/小時廢水相比）），如表 1 所示。已發現此等特徵亦使總體製程的成本淨降低，包括能量消耗減少，總體製程包含製造對酞酸、處理粗產物及回收純對酞酸及其有機副產物、回收及再循環乙酸、及處置廢水。因此可見本文所述之本發明為製造對酞酸提供經濟及環境效益。

本發明之以上描述係為說明及描述之目的而呈現。不

希望其詳盡無遺或將本發明限於所揭示之明確形式。顯然，許多修改及變化對於熟習此項技術者而言為顯而易知的。希望本發明之範疇係由以下申請專利範圍及其等效物限定。

實施例

以下實施例能夠對先前技術與本發明作出比較。在各種情況下，各流中各組分之量係針對每小時製造 120 公噸對酞酸且回收乙酸之製造廠而言。具有相同輸出之不同製造廠的各流之含量詳細列於表 2(關於圖 2 中說明之典型先前技術工廠)、表 3(關於圖 3 中說明之經修改先前技術工廠)及表 4(關於圖 4 中說明之本發明)中。在各表中，「TA」意謂對酞酸。

實施例 1。

表 2. 圖 2 中所說明之典型先前技術乙酸回收系統中之各種流的含量。

流	性質、組成
201.	TA : 120 T/h ; 4-CBA : 2500 ppm。
202.	TA : 120 T/h ; H ₂ O : 280 T/h ; p-Tol : 970 ppm。
203.	漿料，TA : 120 T/h ; H ₂ O : 175 T/h ; p-Tol : 1540 ppm。
204.	H ₂ O : 100 T/h。
205.	H ₂ O : 160 T/h。
206.	TA : 120 T/h ; H ₂ O : 10 T/h ; p-Tol : <150 ppm。
207.	冷凝物，H ₂ O : 105 T/h ; p-Tol : 30 ppm

208. 母液， H_2O ：280 T/h；p-Tol：10 ppm。
209. 冷凝物， H_2O ：15 T/h；p-Tol：30 ppm。
210. 經洗滌之母液，TA：265 T/h；p-Tol：980 ppm。
211. H_2O ：250 T/h；p-Tol：1040 ppm。
212. 濾液（水及 p-Tol）， H_2O ：248 T/h；p-Tol：650 ppm。
213. H_2O ：2 T/h；p-Tol：49400 ppm。
214. H_2O ：278 T/h；p-Tol：580 ppm。
215. 水， H_2O ：30 T/h。
216. 有機相，主要為共沸劑。
217. 水相。
218. 來自共沸蒸餾塔之揮發物， H_2O 及共沸劑。
219. 來自共沸塔之產物流，乙酸。
220. 液體乙酸水溶液饋料流。
221. 含有蒸氣乙酸之饋料流。

實施例 2。

表 3. 圖 3 中所說明之根據 Ohkoshi 等人之經修改之先前技術乙酸回收系統中各種流的含量。

- | 流 | 性質、組成 |
|------|--|
| 301. | TA：120 T/h；4-CBA：2500 ppm。 |
| 302. | TA：120 T/h； H_2O ：280 T/h；p-Tol：970 ppm。 |
| 303. | 漿料，TA：120 T/h； H_2O ：175 T/h；p-Tol：1540 ppm。 |
| 304. | H_2O ：100 T/h。 |

- 305. H_2O : 130 T/h。
- 306. A : 120 T/h ; H_2O : 10 T/h ; p-Tol : <150 ppm。
- 307. 冷凝物 , H_2O : 105 T/h ; p-Tol : 30 ppm。
- 308. 母液 , H_2O : 280 T/h ; p-Tol : 10 ppm。
- 309. 冷凝物 , H_2O : 15 T/h ; p-Tol : 30 ppm。
- 310. 經洗滌之母液 , TA : 265 T/h ; p-Tol : 980 ppm。
- 311. H_2O : 250 T/h ; p-Tol : 1040 ppm。
- 312. 濾液 (水及 p-Tol) , H_2O : 248 T/h ; p-Tol : 650 ppm。
- 313. H_2O : 148 T/h ; p-Tol : 650 ppm。
- 314. H_2O : 2 T/h ; p-Tol : 49400 ppm。
- 315. H_2O : 248 T/h ; p-Tol : 400 ppm。
- 316. 來自共沸劑汽提塔之水 , H_2O : 30 T/h。
- 317. H_2O : 100 T/h ; p-Tol : 650 ppm。
- 318. 萃餘物 (水) , H_2O : 100 T/h ; p-Tol : <50 ppm。
- 319. 有機相 , 主要為共沸劑。
- 320. 水相。
- 321. 萃取物 (溶劑、p-Tol 及 TA)
- 322. 來自共沸塔之產物流 , 乙酸。
- 323. 來自共沸蒸餾塔之揮發物 , H_2O 及共沸劑。
- 324. 液體乙酸水溶液饋料流。
- 325. 含有蒸氣乙酸之饋料流。
- 326. 至萃取塔之含乙酸饋料。

實施例 3。

表 4. 圖 4 中所說明之自水流回收乙酸及水之本發明方法中的各種流之含量。

流	性質、組成
401.	TA : 120 T/h ; 4-CBA : 2500 ppm。
402.	TA : 120 T/h ; H ₂ O : 280 T/h ; p-Tol : 1370 ppm。
403.	漿料 , TA : 120 T/h ; H ₂ O : 175 T/h ; p-Tol : 2180 ppm。
404.	TA : 147 T/h ; p-Tol : 2180 ppm。
405.	H ₂ O : 12 T/h。
406.	TA : 120 T/h ; H ₂ O : 10 T/h ; p-Tol : <150 ppm。
407.	冷凝物 , H ₂ O : 105 T/h ; p-Tol : 30 ppm。
408.	回收之母液 , H ₂ O : 280 T/h ; p-Tol : 370 ppm。
409.	冷凝物 , H ₂ O : 15 T/h ; p-Tol : 30 ppm。
410.	經洗滌之母液 , TA : 78 T/h ; p-Tol : 700 ppm。
411.	H ₂ O : 132 T/h ; p-Tol : 2420 ppm。
412.	濾液 , H ₂ O : 130 T/h ; p-Tol : 650 ppm。
413.	H ₂ O : 60 T/h ; p-Tol : 650 ppm。
414.	H ₂ O : 2 T/h ; p-Tol : 12%。
415.	H ₂ O : 18 T/h。
416.	水 , H ₂ O : 14 T/h。
417.	H ₂ O : 82 T/h ; p-Tol : 650 ppm。
418.	萃餘物 (水) 。
419.	共沸劑。
420.	水相。

- 421. 萃取物 (溶劑、p-Tol 及 TA)
- 422. 回收之水。
- 423. 汽提之有機物， H_2O ：2 T/h。
- 424. H_2O ：58 T/h；p-Tol 20 ppm。
- 425. H_2O ：2 T/h。
- 426. 來自乙酸塔之萃取物。
- 427. 來自共沸塔之產物流，乙酸。
- 428. 來自共沸塔之揮發物。
- 429. 含有乙酸之液體水性饋料流。
- 430. 含有乙酸之蒸氣饋料流。
- 431. 來自母液萃取塔之塔底料， H_2O 及有機物。
- 432. 來自共沸劑汽提塔之水， H_2O ：30 T/h。
- 433. 至第 2 萃取塔之對二甲苯饋料。
- 434. 來自第 2 萃取塔之萃取物。
- 435. 自第 2 萃取塔至第 3 萃取塔之萃餘物。
- 436. 至第 3 萃取塔之共沸劑。

此等結果概述於表 1 中。

實施例 4。

現已發現可藉由自裝置移除液-液萃取塔 107 達成與實施例 3 中實質上相同之結果。圖 5 說明本發明之此新穎具體實例。注意，新穎方法之製程流係與圖 4 中相同，但其以 500 系列而非 400 系列編號。更特定言之，方法差異在於包括分別將含有乙酸之液體流 529 及氣體流 530 直接輸入共沸蒸餾塔 24 中。另外，來自該對母液萃取塔之第二塔

106 之製程流 521 直接饋至共沸蒸餾塔 24 中。又，來自傾析器 50 之有機物流 519 之一部分亦饋至共沸蒸餾塔 24 中。

表 5. 圖 5 中所說明之自水流回收乙酸及水之本發明方法中的各種流之含量。

流 性質、組成

- 501. TA : 120 T/h ; 4-CBA : 2500 ppm。
- 502. TA : 120 T/h ; H₂O : 280 T/h ; p-Tol : 1370 ppm。
- 503. 漿料，TA : 120 T/h ; H₂O : 175 T/h ; p-Tol :
2180 ppm。
- 504. TA : 147 T/h ; p-Tol : 2180 ppm。
- 505. H₂O : 12 T/h。
- 506. TA : 120 T/h ; H₂O : 10 T/h ; p-Tol : <150 ppm。
- 507. 冷凝物，H₂O : 105 T/h ; p-Tol : 30 ppm。
- 508. 回收之母液，H₂O : 280 T/h ; p-Tol : 370 ppm。
- 509. 冷凝物，H₂O : 15 T/h ; p-Tol : 30 ppm。
- 510. 經洗滌之母液，TA : 78 T/h ; p-Tol : 700 ppm。
- 511. H₂O : 132 T/h ; p-Tol : 2420 ppm。
- 512. 濾液，H₂O : 130 T/h ; p-Tol : 650 ppm。
- 513. H₂O : 60 T/h ; p-Tol : 650 ppm。
- 514. H₂O : 2 T/h ; p-Tol : 12%。
- 515. H₂O : 18 T/h。
- 516. 水，H₂O : 14 T/h。
- 517. H₂O : 82 T/h ; p-Tol : 650 ppm。
- 519. 共沸劑。

- 520. 水相。
- 521. 萃取物（溶劑、p-Tol 及 TA）
- 522. 回收之水。
- 523. 汽提之有機物，H₂O：2 T/h。
- 524. H₂O：58 T/h；p-Tol 20 ppm。
- 525. H₂O：2 T/h。
- 527. 來自共沸塔之產物流，乙酸。
- 528. 來自共沸塔之揮發物。
- 529. 含有乙酸之液體水性饋料流。
- 530. 含有乙酸之蒸氣饋料流。
- 531. 來自母液萃取塔之塔底料，H₂O 及有機物。
- 532. 來自共沸劑汽提塔之水，H₂O：30 T/h。
- 533. 至第 2 萃取塔之對二甲苯饋料。
- 534. 來自第 2 萃取塔之萃取物。
- 535. 自第 2 萃取塔至第 3 萃取塔之萃餘物。
- 536. 至第 3 萃取塔之共沸劑。

所引用之參考文獻

美國專利文件

7,048,835 B2	2006 年 5 月	Jang 等人	203/16
5,662,780	1997 年 9 月	Sasaki 等人	203/81
2,395,010	1946 年 2 月	Othmer	260-541

美國專利申請案

PCT/US2006/036963	2005 年 9 月	Jang 及 Wu	
12/382,801	2009 年 3 月	Jang 等人	

國外專利及申請案

EP 0 764 627 A1 1997 年 3 月 Ohkoshi 等人

(JP 244196/95 (1995))

【圖式簡單說明】

圖 1 為說明藉由對二甲苯氧化製造對酞酸之先前技術裝置的方法流程圖。

圖 2 為說明自用於藉由對二甲苯氧化製造及純化對酞酸之水流中回收乙酸之典型先前技術裝置的方法流程圖。

圖 3 (經標記之先前技術) 為根據 Ohkoshi 等人之自製造對酞酸之氫化反應器之母液中回收對甲苯甲酸的第二方法之方法流程圖。

圖 4 為說明本發明之方法配置的方法流程圖，其係用於回收乙酸與對甲苯甲酸及用於減少或純化藉由對二甲苯氧化製造對酞酸之氫化區段中之純水補給。

圖 5 為說明本發明之方法流程的另一方法流程配置，其係用於回收乙酸與對甲苯甲酸及用於減少或純化藉由對二甲苯氧化製造對酞酸之氫化區段中之純水補給。

【主要元件符號說明】

10：製造廠

12：氧化裝置

14：裝置

15：另一裝置

16：粗對酞酸氫化區段

18：脫水區段

- 20 : 乙 酸
- 22 : 廢 水
- 24 : 共 沸 蒸 餾 塔
- 29 : 共 沸 劑 汽 提 塔
- 32 : 萃 取 塔
- 40 : 乙 酸 甲 酯
- 50 : 傾 析 器
- 60 : 粗 對 酞 酸
- 62 : 氫 化 反 應 器
- 64 : 結 晶 單 元
- 66 : 離 心 機
- 68 : 真 空 過 濾 器
- 70 : 補 給 水
- 72 : 母 液 槽
- 73 : 真 空 驟 沸 桶
- 75 : 過 濾 器
- 80 : 水 濃 縮 器
- 82 : 第 1 冷 凝 器
- 84 : 第 2 冷 凝 器
- 88 : 第 3 冷 凝 器
- 90 : 第 4 冷 凝 器
- 92 : 流
- 94 : 流
- 96 : 流

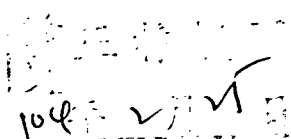
- 100 : 裝置
- 102 : 溶劑汽提蒸餾塔
- 105 : 母液萃取塔
- 106 : 母液萃取塔
- 107 : 液-液萃取塔
- 168 : 旋轉過濾器
- 201 : TA : 120 T/h ; 4-CBA : 2500 ppm。
- 202 : TA : 120 T/h ; H₂O : 280 T/h ; p-Tol : 970 ppm。
- 203 : 漿料 , TA : 120 T/h ; H₂O : 175 T/h ; p-Tol : 1540 ppm。
- 204 : H₂O : 100 T/h。
- 205 : H₂O : 160 T/h。
- 206 : TA : 120 T/h ; H₂O : 10 T/h ; p-Tol : <150 ppm。
- 207 : 冷凝物 , H₂O : 105 T/h ; p-Tol : 30 ppm
- 208 : 母液 , H₂O : 280 T/h ; p-Tol : 10 ppm。
- 209 : 冷凝物 , H₂O : 15 T/h ; p-Tol : 30 ppm。
- 210 : 經洗滌之母液 , TA : 265 T/h ; p-Tol : 980 ppm。
- 211 : H₂O : 250 T/h ; p-Tol : 1040 ppm。
- 212 : 濾液 (水及 p-Tol) , H₂O : 248 T/h ; p-Tol : 650 ppm。
- 213 : H₂O : 2 T/h ; p-Tol : 49400 ppm。
- 214 : H₂O : 278 T/h ; p-Tol : 580 ppm。
- 215 : 水 , H₂O : 30 T/h。
- 216 : 有機相 , 主要為共沸劑。
- 217 : 水相。
- 218 : 來自共沸蒸餾塔之揮發物 , H₂O 及共沸劑。

- 219：來自共沸塔之產物流，乙酸。
- 220：液體乙酸水溶液饋料流。
- 221：含有蒸氣乙酸之饋料流
- 222：共沸劑
- 223：共沸劑
- 301：TA：120 T/h；4-CBA：2500 ppm。
- 302：TA：120 T/h；H₂O：280 T/h；p-Tol：970 ppm。
- 303：漿料，TA：120 T/h；H₂O：175 T/h；p-Tol：1540 ppm。
- 304：H₂O：100 T/h。
- 305：H₂O：130 T/h。
- 306：A：120 T/h；H₂O：10 T/h；p-Tol：<150 ppm。
- 307：冷凝物，H₂O：105 T/h；p-Tol：30 ppm
- 308：母液，H₂O：280 T/h；p-Tol：10 ppm。
- 309：冷凝物，H₂O：15 T/h；p-Tol：30 ppm。
- 310：經洗滌之母液，TA：265 T/h；p-Tol：980 ppm。
- 311：H₂O：250 T/h；p-Tol：1040 ppm。
- 312：濾液（水及 p-Tol），H₂O：248 T/h；p-Tol：650 ppm。
- 313：H₂O：148 T/h；p-Tol：650 ppm。
- 314：H₂O：2 T/h；p-Tol：49400 ppm。
- 315：H₂O：248 T/h；p-Tol：400 ppm。
- 316：來自共沸劑汽提塔之水，H₂O：30 T/h。
- 317：H₂O：100 T/h；p-Tol：650 ppm。
- 318：萃餘物（水），H₂O：100 T/h；p-Tol：<50 ppm。
- 319：有機相，主要為共沸劑。

- 320：水相。
- 321：萃取物（溶劑、p-Tol 及 TA）
- 322：來自共沸塔之產物流，乙酸。
- 323：來自共沸蒸餾塔之揮發物，H₂O 及共沸劑。
- 324：液體乙酸水溶液饋料流。
- 325：含有蒸氣乙酸之饋料流。
- 326：至萃取塔之含乙酸饋料。
- 401：TA：120 T/h；4-CBA：2500 ppm。
- 402：TA：120 T/h；H₂O：280 T/h；p-Tol：1370 ppm。
- 403：漿料，TA：120 T/h；H₂O：175 T/h；p-Tol：2180 ppm。
- 404：TA：147 T/h；p-Tol：2180 ppm。
- 405：H₂O：12 T/h。
- 406：TA：120 T/h；H₂O：10 T/h；p-Tol：<150 ppm。
- 407：冷凝物，H₂O：105 T/h；p-Tol：30 ppm。
- 408：回收之母液，H₂O：280 T/h；p-Tol：370 ppm。
- 409：冷凝物，H₂O：15 T/h；p-Tol：30 ppm。
- 410：經洗滌之母液，TA：78 T/h；p-Tol：700 ppm。
- 411：H₂O：132 T/h；p-Tol：2420 ppm。
- 412：濾液，H₂O：130 T/h；p-Tol：650 ppm。
- 413：H₂O：60 T/h；p-Tol：650 ppm。
- 414：H₂O：2 T/h；p-Tol：12%。
- 415：H₂O：18 T/h。
- 416：水，H₂O：14 T/h。
- 417：H₂O：82 T/h；p-Tol：650 ppm。

- 418：萃餘物（水）。
- 419：共沸劑。
- 420：水相。
- 421：萃取物（溶劑、p-Tol 及 TA）
- 422：回收之水。
- 423：汽提之有機物， H_2O ：2 T/h。
- 424： H_2O ：58 T/h；p-Tol 20 ppm。
- 425： H_2O ：2 T/h。
- 426：來自乙酸塔之萃取物。
- 427：來自共沸塔之產物流，乙酸。
- 428：來自共沸塔之揮發物。
- 429：含有乙酸之液體水性饋料流。
- 430：含有乙酸之蒸氣饋料流。
- 431：來自母液萃取塔之塔底料， H_2O 及有機物。
- 432：來自共沸劑汽提塔之水， H_2O ：30 T/h。
- 433：至第 2 萃取塔之對二甲苯饋料。
- 434：來自第 2 萃取塔之萃取物。
- 435：自第 2 萃取塔至第 3 萃取塔之萃餘物。
- 436：至第 3 萃取塔之共沸劑。
- 501：TA：120 T/h；4-CBA：2500 ppm。
- 502：TA：120 T/h； H_2O ：280 T/h；p-Tol：1370 ppm。
- 503：漿料，TA：120 T/h； H_2O ：175 T/h；p-Tol：2180 ppm。
- 504：TA：147 T/h；p-Tol：2180 ppm。
- 505： H_2O ：12 T/h。

- 506 : TA : 120 T/h ; H₂O : 10 T/h ; p-Tol : <150 ppm 。
- 507 : 冷凝物 , H₂O : 105 T/h ; p-Tol : 30 ppm
- 508 : 回收之母液 , H₂O : 280 T/h ; p-Tol : 370 ppm 。
- 509 : 冷凝物 , H₂O : 15 T/h ; p-Tol : 30 ppm 。
- 510 : 經洗滌之母液 , TA : 78 T/h ; p-Tol : 700 ppm 。
- 511 : H₂O : 132 T/h ; p-Tol : 2420 ppm 。
- 512 : 濾液 , H₂O : 130 T/h ; p-Tol : 650 ppm 。
- 513 : H₂O : 60 T/h ; p-Tol : 650 ppm 。
- 514 : H₂O : 2 T/h ; p-Tol : 12% 。
- 515 : H₂O : 18 T/h 。
- 516 : 水 , H₂O : 14 T/h 。
- 517 : H₂O : 82 T/h ; p-Tol : 650 ppm 。
- 519 : 共沸劑 。
- 520 : 水相 。
- 521 : 萃取物 (溶劑、p-Tol 及 TA)
- 522 : 回收之水 。
- 523 : 汽提之有機物 , H₂O : 2 T/h 。
- 524 : H₂O : 58 T/h ; p-Tol 20 ppm 。
- 525 : H₂O : 2 T/h 。
- 527 : 來自共沸塔之產物流 , 乙酸 。
- 528 : 來自共沸塔之揮發物 。
- 529 : 含有乙酸之液體水性饋料流 。
- 530 : 含有乙酸之蒸氣饋料流 。
- 531 : 來自母液萃取塔之塔底料 , H₂O 及有機物 。



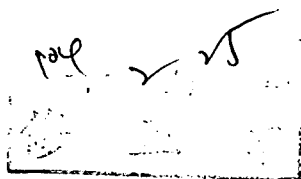
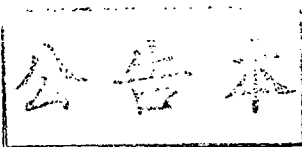
532：來自共沸劑汽提塔之水， H_2O ：30 T/h。

533：至第 2 萃取塔之對二甲苯饋料。

534：來自第 2 萃取塔之萃取物。

535：自第 2 萃取塔至第 3 萃取塔之萃餘物。

536：至第 3 萃取塔之共沸劑。



七、申請專利範圍：

1. 一種自對酞酸製造期間所產生之水流中回收乙酸、共沸劑、可再用水及包含對甲苯甲酸之其他反應產物的方法，其中該方法不需要補給水且將廢水排放量減到最小；

該方法包含：

- (a) 提供裝置，其包含共沸蒸餾塔；

傾析器；

共沸劑汽提塔；

以串聯方式依次連接之一對母液萃取塔；及

溶劑汽提塔；

- (b) 向該共沸蒸餾塔中饋入含有乙酸、其它有機物及水之液體輸入流；

- (c) 自該共沸蒸餾塔回收呈塔底流形式之乙酸；

- (d) 來自該共沸蒸餾塔之塔頂揮發物流在該傾析器中冷凝且自流中分離為水相及富含共沸劑之有機物流；

- (e) 將來自該傾析器之該有機物流分成返回該共沸蒸餾塔中之流及饋至該對母液萃取塔之第二塔中之流；

- (f) 將來自該傾析器之該水相送至該共沸劑汽提塔中以便進一步回收該共沸劑；

- (g) 將含有對甲苯甲酸之母液流及實質上純對二甲苯之溶劑流饋至該對母液萃取塔之第一塔中以形成

主要含有該溶劑對二甲苯與所萃取對甲苯甲酸之有機萃取物流，及將該回收之有機物流送至氧化反應器中以便再用於對酞酸純化製程中；

(h)將來自該對母液萃取塔之第一塔之該水流及該富含共沸物之有機物流饋至該對母液萃取塔之第二塔中；

(i)使來自該對母液萃取塔之第二塔之該所回收有機物流返回該共沸蒸餾塔中；

(j)將來自該對母液萃取塔之第二塔之該所回收水流送至該溶劑汽提塔中以便回收呈塔頂流形式的共沸劑且送至該傾析器中，而將來自該溶劑汽提塔底部之實質上純水流再循環至該對酞酸製造製程中以便再使用；及

(k)回收來自該共沸劑汽提塔的水流以便再用於該對酞酸純化製程中。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中來自該共沸劑汽提塔之水流之一部分再循環用於該對酞酸製造製程中，另一部分再循環至母液來源槽中用於該對酞酸製造製程中且其餘部分作為廢水排放。

3.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中含有乙酸之蒸汽流係輸入該共沸蒸餾塔中。

4.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中含有不同濃度的水、乙酸及其它有機物之多個液輸入流係饋入該共沸蒸餾塔中。

- 5.如申請專利範圍第 4 項之方法，其中在步驟(g)中，該對母液萃取塔之第一塔內之該等製程流在該塔內係逆流流動，且其中在步驟(h)中，該對母液萃取塔之第二塔內之該等製程流在該塔內係逆流流動。
- 6.一種自對酞酸製造期間所產生之水流中回收乙酸、萃取劑、共沸劑、可再用水及包含對甲苯甲酸之其他反應產物的方法，其中該方法不需要補給水且將廢水排放量減到最小；
- 該方法包含：
- (a)提供裝置，其包含共沸蒸餾塔；
傾析器；
共沸劑汽提塔；
液/液萃取塔；
以串聯方式依次連接之一對母液萃取塔；及
溶劑汽提塔；
 - (b)將一萃取劑、含有有機物及水之液輸入流饋至該液-液萃取塔中，及將來自該液-液萃取塔之塔頂揮發物流饋至該共沸蒸餾塔中；
 - (c)自該共沸蒸餾塔回收呈塔底流形式之乙酸；
 - (d)來自該共沸蒸餾塔之塔頂揮發物流在該傾析器中冷凝且分離為水相及富含共沸劑之有機物流，及將該有機物流分成送至該共沸蒸餾塔中之流、送至該對母液萃取塔之第二塔中之流及送至該液-液萃取塔中之流；

- (e)使來自該傾析器之該有機物流返回該共沸蒸餾塔中；
- (f)將來自該傾析器之水相送至該共沸劑汽提塔中以便進一步回收該共沸劑；
- (g)回收來自該液-液萃取塔之塔底水流中之萃取劑及將其送至該共沸劑汽提塔中；
- (h)將含有對甲苯甲酸之母液流及實質上純對二甲苯之溶劑流饋至該對母液萃取塔之第一塔中以形成主要含有該溶劑對二甲苯與所萃取對甲苯甲酸之有機萃取物流，及將該回收之有機物流送至氧化反應器中以便再用於該對酞酸純化製程中；
- (i)將來自該對母液萃取塔之第一塔之該水流及該富含共沸物之有機物流饋至該對母液萃取塔之第二塔中；
- (j)使來自該第二母液萃取塔之該所回收有機物流返回該液-液萃取塔中；
- (k)將來自該對母液萃取塔之第二塔之該所回收水流送至該溶劑汽提塔中以便回收呈塔頂流形式的共沸劑且送至該傾析器中，而將來自該溶劑汽提塔底部之實質上純水流再循環至該對酞酸製造製程中以便再使用；及
- (l)回收來自該共沸劑汽提塔的水流以便再用於該對酞酸純化製程中。

7.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中含有不同濃度的

水、乙酸及其它有機物之多個液流係饋入該共沸蒸餾塔中。

- 8.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該多個液流係饋至該液-液萃取塔與該共沸蒸餾塔之不同饋入點。
- 9.如申請專利範圍第 8 項之方法，其包含在饋至該液-液萃取塔及共沸蒸餾塔之前預濃縮該等液流。
- 10.如申請專利範圍第 9 項之方法，其中在該液-液萃取塔內及塔頂附近設置護床，該護床含有酯化催化劑以將醇轉化為酯及水，且其中該水再循環以便再使用。
- 11.如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該酯化催化劑為選自由酸形式之鋁矽酸鹽及酸形式之離子交換樹脂組成之群的酸性催化劑。
- 12.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中選自由乙酸異丁酯、乙酸正丁酯、乙酸異丙酯及乙酸正丙酯組成之群之低碳烷酯在該液-液萃取塔中係作為萃取劑使用，且其中對二甲苯在該對母液萃取塔之第二塔中作為共沸蒸餾劑使用。
- 13.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中選自由乙酸異丁酯、乙酸正丁酯、乙酸異丙酯及乙酸正丙酯組成之群之低碳烷酯在該液-液萃取塔中係作為萃取劑使用，且其中間二甲苯在該對母液萃取塔之第二塔中作為萃取劑使用。
- 14.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中來自該共沸劑汽提塔之水流之一部分再循環用於該對酞酸製造製程

中，另一部分再循環至母液來源槽中用於該對酞酸製造製程中且其餘部分作為廢水排放。

15. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中含有乙酸之蒸汽係輸入該共沸蒸餾塔中。

16. 一種自對酞酸製造期間所產生之水流中回收乙酸、共沸劑、可再用水及包含對甲苯甲酸之其他反應產物的裝置，其包含：

共沸蒸餾塔，其藉由將水以與共沸劑之共沸物形式移除來分離乙酸；

傾析器，其用於冷凝來自該共沸蒸餾塔之揮發物後分離水相與富含共沸劑之有機相；

蒸餾塔，其為用於藉由蒸餾來自該傾析器之該水相來回收共沸劑之共沸劑汽提塔；

以串聯方式依次連接之一對母液萃取塔，其用於自水性對酞酸母液中回收有機物；及

溶劑汽提塔，其移除來自該對母液萃取塔之第二塔之塔底水流中的共沸劑，從而產生實質上清潔水流以便再使用。

17. 一種自對酞酸製造期間所產生之水流中回收乙酸、共沸劑、可再用水及包含對甲苯甲酸之其他反應產物的裝置，其包含：

共沸蒸餾塔，其藉由將水以與共沸劑之共沸物形式移除來分離乙酸；

傾析器，其用於冷凝來自該共沸蒸餾塔之揮發物

後分離水相與富含共沸劑之有機相；

蒸餾塔，其為用於藉由蒸餾來自該傾析器之該水相來回收共沸劑之共沸劑汽提塔；

液-液萃取塔，其係使用該共沸劑作為萃取劑自各種乙酸濃度之輸入水流中分離乙酸；

一對母液萃取塔，其用於自水性對酞酸母液中回收有機物；及

溶劑汽提塔，其移除來自該對母液萃取塔之第二塔之塔底水流中的共沸劑，從而產生實質上清潔水之流以便再使用。

- 18.如申請專利範圍第 17 項之裝置，其包含護床在該液-液萃取塔內及塔頂附近，該護床含有酯化催化劑以將醇轉化為酯及水，且其中該水再循環以便再使用。
- 19.如申請專利範圍第 18 項之裝置，其中該酯化催化劑為選自由酸形式之鋁矽酸鹽及酸形式之離子交換樹脂組成之群的酸性催化劑。

八、圖式：

(如次頁)

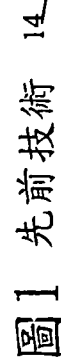
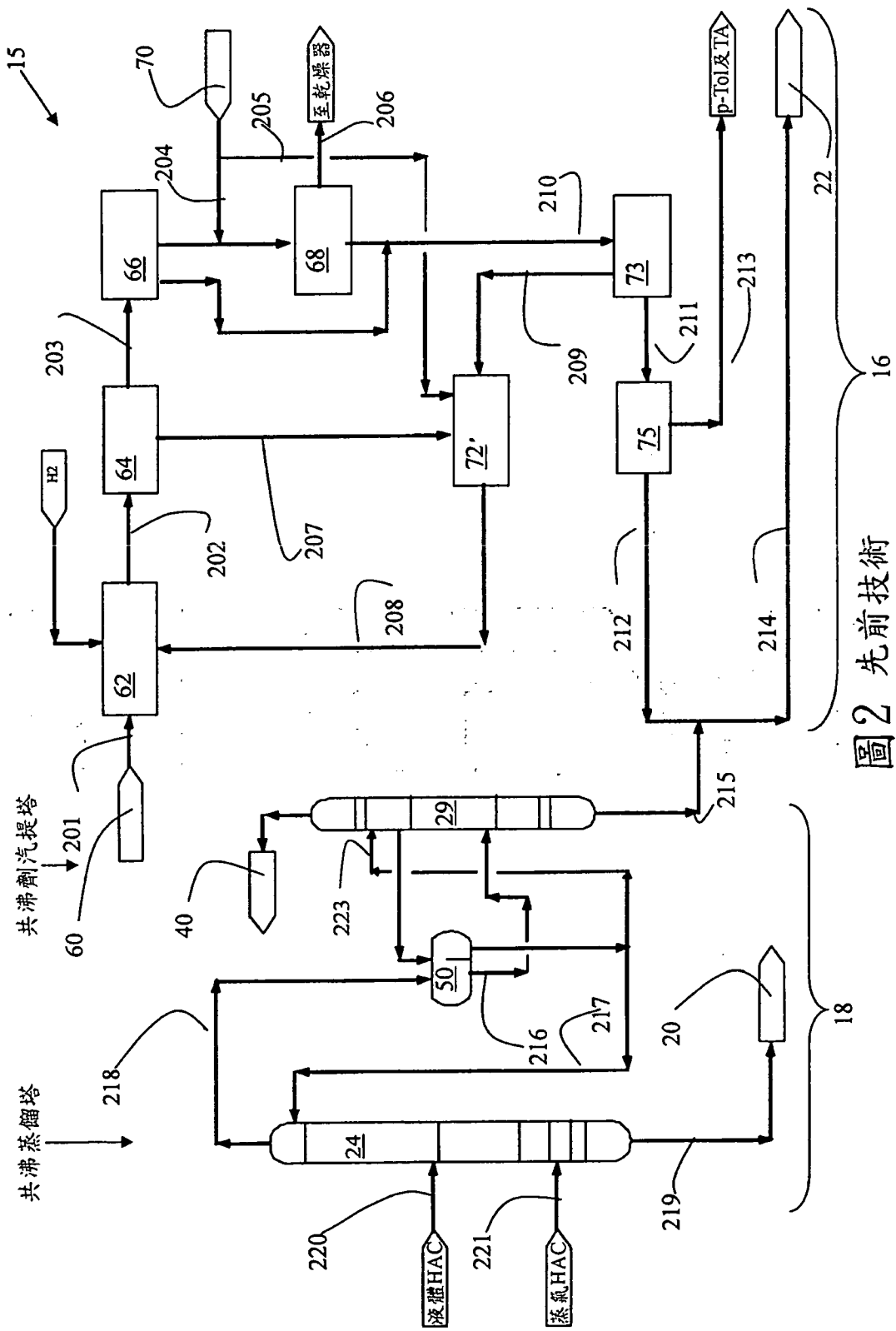


圖 1 先前技術



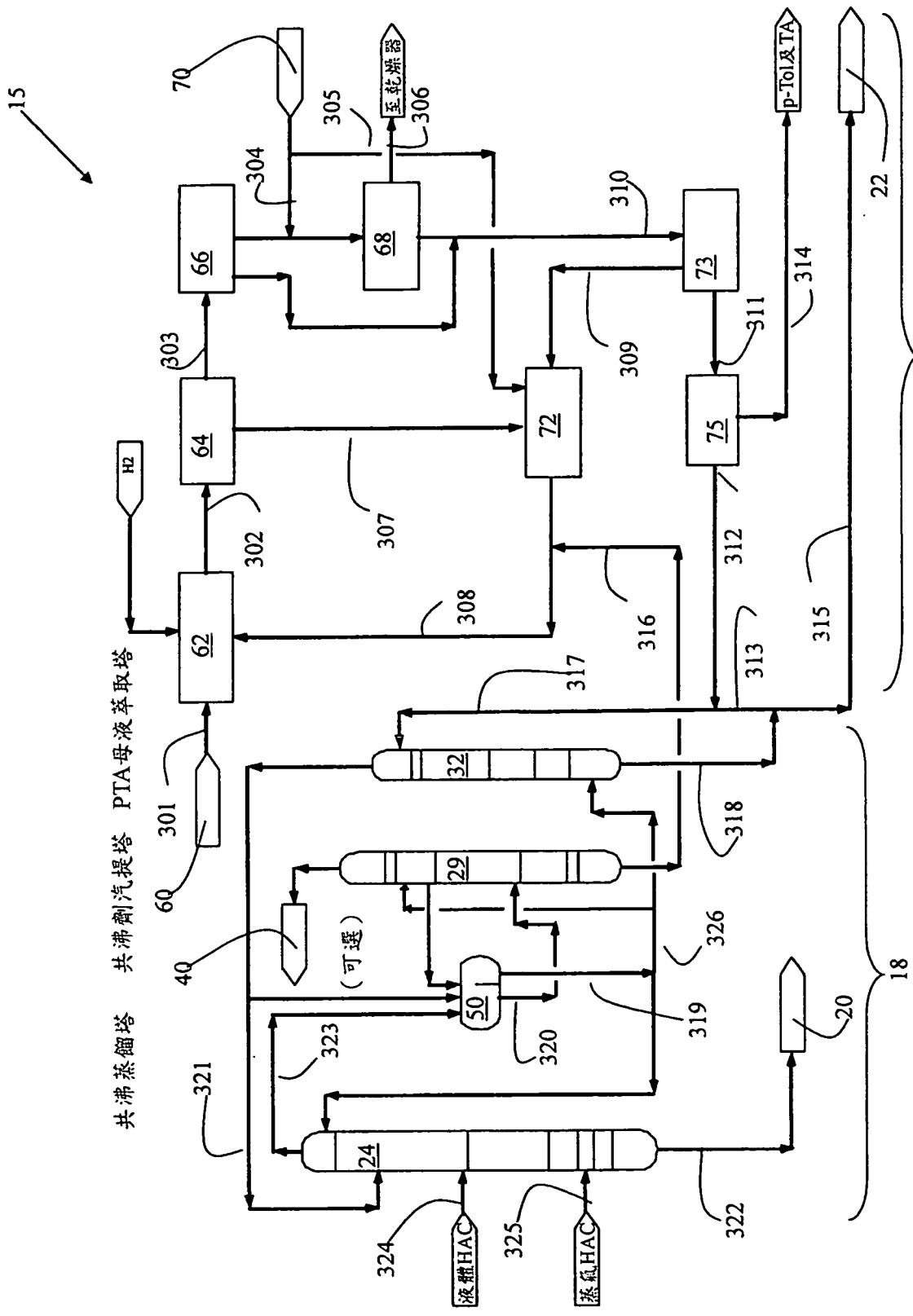


圖3 先前技術

