

公告本

申請日期	88.3.1
案 號	88101P60
類 別	B01D 3/00

A4
C4

修正 補充

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 457112		
一、發明 新穎名稱	中 文	自烷基溴化物回收溴化氫之方法 (90年4月修正)
	英 文	Process for recovery of hydrogen bromide from alkyl bromide compounds
二、發明 人創作	姓 名	1. 傑佛瑞 L. 布羅克 (Jeffrey L. Broeker) 2. 法蘭克 G. 貝蒙特 (Frank G. Belmonte) 3. 湯瑪斯 M. 巴托斯 (Thomas M. Bartos) 4. 阿拉卡南達巴塔查亞 (Alakananda Bhattacharyya) 5. 安妮 M. 卡拉喬斯基 (Anne M. Karachewski) 6. 布魯斯 I. 羅森 (Bruce I. Rosen) 7. 肯尼斯 J. 亞伯拉斯 (Kenneth J. Abrams)
	國 籍	1.-7. 皆屬美國
三、申請人	住、居所	1. 美國伊利諾州 60410 查納亨黑鷹道 24338 號 2. 美國伊利諾州 60631 諾伍德公園北紅木道 5603 號 3. 美國伊利諾州 60503 納普維里德比道 1591 號 4. 美國伊利諾州 60137 葛蘭艾林秋什道 2S418 號 5. 美國伊利諾州 60174 聖查理瑞塔道 1703 號 6. 美國伊利諾州 60053 摩頓林歐薩南 9401 號 7. 美國伊利諾州 60540 納普維里荷巴生米道 1195 號
	姓 名 (名稱)	BP 安莫克股份有限公司 BP Amoco Corporation
三、申請人	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國伊利諾州 60601 芝加哥東南道爾夫路 200 號
三、申請人	代 表 人 姓 名	瓦雷斯 L. 奧利佛 Wallace L. Oliver

裝

訂

線

457112

(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

1998年2月11日 60/074, 371

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

-2a-

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS) A4規格 (210×297公釐)

五、發明說明(1)

相關申請案之參照

本申請案聲明1998年2月11日提出之美國臨時申請案序號60/074,371之益處與優先權，其在此全部併入作為參考。

發明之領域

本發明係關於一種處理烷基溴化物之改良方法，其如芳族進料化合物成為芳族羧酸之液相放熱，液相氧化時之共同產物而製造。更特別地，本發明係關於一種自烷基溴化物回收溴化氫之方法，其藉由水解或溴化氫及對應之醇，同時至少自脂族單羧酸溶劑成份分離水解之醇系產物。本發明亦關於一種製備芳族羧酸之方法，其藉由芳族進料化合物之放熱，液相氧化，其中有效地回收放熱氧化製造之能量，及水在芳族羧酸之製備時之使用有效地整合至方法中。

發明之背景

芳族羧酸為用於廣泛種類之製造物件之有用化學化合物及原料。例如，對酞酸在全世界以每年超過一百億磅之量製造。單一製造設備每年可製造100,000至超過750,000公噸之對酞酸。對酞酸用於，例如，製備聚對酞酸乙二酯，製造用於紡織應用之聚酯纖維及用於包裝與容器應用之聚酯膜之原料。對酞酸可藉適當之芳族進料化合物，如對-二甲苯，在使用空氣或其他二氧(分子氧)來源作為氧化劑，及以一或更多種重金屬化合物與一或更多種促進劑化合物催化之液相反應之高壓，放熱

五、發明說明(>)

氧化製造。

使用如液相氧化氧化對-二甲苯與其他芳族化合物之方法在此技藝為已知的。例如，Saffer之美國專利2,833,816揭示一種將芳族進料化合物氧化成其對應之芳族羧酸之方法。這些製備芳族羧酸之方法之重點為在包括低分子量單羧酸，如乙酸，作為反應溶劑之一部份之液相反應混合物中，使用包含重金屬成份與溴來源之氧化觸媒。特定量之水亦存在於氧化反應溶劑及水亦如氧化反應之結果而形成。雖然各種方法可用以控制高放熱氧化反應之溫度，通常最方便為藉由使溶劑在氧化反應時蒸發，即，沸騰，而去除熱。來自氧化反應之氣態溶析通常包含蒸氣，單羧酸，其酯，二氧化碲，一氧化碲及溴，其視使用之芳族進料化合物而定，主要為一或更多種烷基溴化物之形式，如甲基溴。甲基溴為毒性，如果排放至大氣中，據信造成大氣層臭氧化之消耗。因此避免甲基溴在大氣中之排放為重要的。此外，在使用壓縮空氣作為二氧化碲來源時，氣態溶析物含氮氣及未反應之氧。

蒸發之溶劑，其一般-羧酸P低分子量羧酸之混合物，迄今已在一或更多個塔頂冷凝裝置中冷凝及冷凝回到反應混合物。然而，由於水亦存在，至少部份之冷凝液通常導引至分離裝置，其一般為蒸餾管柱，以自低分子量脂族酸溶劑分離水，使得反應器中之水濃度維持在固定程度。未冷凝之氣態溶析物之組份一般通過蒸氣相氧化

五、發明說明()

單元以燃燒揮發性有機副產物及形成環境可接受之溶析物。

高壓廢氣含大量之能量。雖然先行技藝已藉由使廢氣通過，例如，膨脹器或渦輪，而在一定程度上利用一些含於廢氣中之能量，先行技藝方法並未完全利用此高壓廢氣中可得之能量。在先行方法中，反應混合物之熱去除藉由冷凝一部份之反應塔頂蒸氣以製造中壓蒸氣而完成。中壓蒸氣部份用於藉蒸氣渦輪回收能量，及部份用於藉蒸餾分離水與乙酸。

在 W096/39595，國際申請案號：PCT/GB96/01261 專利中，提議一種自源自對酞酸之製造之溶析氣體回收能量之方法，其藉由使溶析氣體催化燃燒以將甲基溴蒸氣轉化成溴及／或氣態溴化氫，及使生成之氣流在壓力與溫度之控制條件下通過能量轉化裝置，如氣體渦輪，使得在能量轉換裝置中防止溴化氫及／或溴之冷凝。溴化氫及溴為可能產生腐蝕試劑，特別是在與冷凝液之混合物中。此申請案陳述在催化氧化區之裝置下游防止任何溴化氫及／或溴冷凝之存在，其可由相當不昂貴之物質製造。然而，依照申請案通過能量回收系統後，氣體在洗滌單元接觸液體以降低排至環境中之氣體之溴化氫及溴含量。

在 Palmer 等人之美國專利 5,113,015 與 5,235,102，提供一種方法以自乙酸甲酯回收乙酸，其中乙酸甲酯在用以分離水解產物之相同塔或管柱中催化地水解成甲醇及

五、發明說明(4)

乙酸。有利地，在催化蒸餾中，使用包含堅硬，細胞狀石料或塗以催化活性物質之堅硬，細胞狀石料或塗以催化活性物質之堅硬，細胞狀石料之催化劑填充物質。較佳之堅硬，細胞狀石料為陶瓷蜂巢狀石料。

重要地，美國專利 5,113,015 與 5,235,102 及 W096/39595 專利並無藉由將烷基溴化物水解成溴化氫及對應之醇，而自烷基溴化物回收溴化氫之任何可能性之參考資料。

然而，已發現過去之各種天然及合成分子篩組成物可用於許多氫轉化反應。其為烷化，芳化，脫氫及異構化。已使用之篩為 A、X、Y 型及 MFI 結晶結構，如"沸石結構型式地圖"，第二更新版 1987 所示，代表國際沸石協會結構委員會出版及在此併入作為參考。最近之代表組為 ZSM-5 與 AMS 硼矽酸鹽分子篩。

先行技藝發展已生成許多合成結晶物質之形成。結晶鋁矽酸鹽為最流行，及如專利文獻與出版之期刊所述，以字母或其他方便之符號表示。這些物質之例示為沸石 A (Milton 之美國專利 2,882,243)，沸石 X (Milton 之美國專利 2,882,244)，沸石 Y (Breck 之美國專利 3,130,007)，沸石 ZSM-5 (Argauer 等人之美國專利 3,702,886)，沸石 ZSM-11 (Chu 之美國專利 3,709,979)，沸石 ZSM-12 (Rosinski 等人之美國專利 3,832,449) 等。

因此，此技藝需要一種處理烷基溴化物之改良方法，其在芳族進料化合物成為芳族羧酸之放熱，液相氧化

五、發明說明(5)

時，如副產物而製造。

希望此改良之方法應自烷基溴化物回收如溴化氫之溴，其為可用於液相氧化反應混合物之溴形式。

此外，因為溴化氫與溴為可能產生腐蝕試劑，特別是在與冷凝液之混合物中，特別需要一種回收之溴化氫直接再循環至液相氧化之改良方法。

有利地，此改良組合在以芳族進料化合物之放熱，液相氧化製備芳族羧酸之方法中，其中有效地回收放熱氧化製造製造之能量，及水在芳族羧酸之製備時之使用有效地整合至方法中。

本發明提供此改良方法。

發明之概要

本發明為一種自一或更多種烷基溴化物回收溴化氫之方法，其藉由將烷基溴化物水解或溴化氫及對應之醇，同時至少自脂族單羧酸溶劑成份分離水解之醇系產物。例如，將甲基溴水解成溴化氫與甲醇同時自乙酸分離水解之甲醇產物。

本發明之方法包含在高效率分離裝置中，在固態水解促進觸媒物質之存在下，以水性液相逆流地接觸包含二氧、一氧化碳、二氧化碳、蒸氣、2至約6個碳原子之脂族單羧酸、與1至約5個碳原子之一或更多種烷基溴化合物之氣流，以形成包含醇與溴化氫之水解產物，及在高效率分離裝置中藉揮發性自較揮發性醇分離水性溴化氫與較不揮發之脂族單羧酸，水性溴化氫與脂族單羧

五、發明說明 (b)

酸含於水性液相中，及醇在氣流中帶離分離裝置，水解及分離在分離裝置中共存地進行。

在本發明之另一個狀態中，高效率分離裝置為高效率蒸餾管柱，其較佳為具有至少約30個理論板數，及固態水解促進觸媒物質為蒸餾管柱填充物之形式。

在本發明之另一個狀態中，固態水解促進觸媒物質包括具有MFI結晶結構之本質上氫形式，結晶分子篩。通常，此固態水解促進觸媒物質亦包括一或更多種黏合劑物質。較佳為，依照本發明使用之固態水解促進觸媒物質包括黏合劑物質或基質物質，其包含至少一員選自包括氧化鈦，氧化鋯，矽石，矽石-氧化鋁， α -氧化鋁，假纖維狀氧化鋁，纖維狀氧化鋁， γ -氧化鋁，及／或選自包括氟烴、氯氟烴、氯氟碳、氟碳樹脂之氟聚合物樹脂及其混合物。較佳為，使用矽石，矽石-氧化鋁，或如四氟乙烯之氟碳樹脂作為黏合劑。

另一種狀態為依照本發明之方法，其中氣流為在製備芳族二羧酸之連續方法中來自氧化區之高壓塔頂流，其藉由，在高溫與壓力及在包含重金屬成份與溴來源之氧化觸媒之存在下，在包含脂族單羧酸之溶劑中，在非相鄰位置具有兩個可氧化烷基或醯基環取代基或可氧化烷基與醯基環取代基之對應苯化合物，或具有兩個可氧化烷基或醯基環取代基或可氧化烷基與醯基環取代基之對應苯使用含二氧氣體之液相氧化。有利地，依照本發明氧化之苯化合物為對-二甲苯及芳族二羧酸為對酞酸。

五、發明說明(7)

另一種狀態為依照本發明之方法，其中脂族單羧酸為乙酸，來自氧化區之塔頂流包含二氧、一氧化碳、二氧化碳、蒸氣、乙酸、乙酸甲酯及至少甲基溴，而且乙酸甲酯及甲基溴均藉由在固態水解促進觸媒物質之存在下，以水性液相接觸而水解成甲醇與乙酸或溴化氫。

本發明亦為由對應之甲基取代芳族化合物製備芳族酸之連續方法，其藉由在高溫與壓力及在包含重金屬成份與溴來源之氧化觸媒之存在下，在包含低碳脂族單羧酸之溶劑中使用含二氧氣體之甲基催化液相氧化，此方法包含：

(a) 在製造包含二氧、一氧化碳、二氧化碳、蒸氣、2至約6個碳原子之脂族單羧酸、與一或更多種揮發性有機溴化物之氣態高壓流之反應條件下，在包含水、2至約6個碳原子之脂族單羧酸、包含重金屬成份與溴來源及二氧來源之氧化觸媒之液相反應混合物中，將甲基取代芳族化合物氧化成芳族羧酸；(b) 在固態水解促進觸媒物質之存在下，其在用於分離裝置之條件下一個月內不分解，在高效率分離裝置中以水性液相逆流地接觸氣流，以形成包含醇與溴化氫之水解產物，及在高效率分離裝置中藉揮發性自較揮發性醇分離水性溴化氫與較不揮發性脂族單羧酸，水性溴化氫與脂族單羧酸含於自分離裝置之液態塔底流抽取之水性液相中，及醇在氣流中帶離分離裝置，水解與分離在分離裝置中共存地進行。

在另一種狀態中，本發明為一種製備二羧基芳族酸之

五、發明說明(8)

連續方法，其藉由在高溫及壓力及在包含重金屬成份與溴來源之氧化觸媒之存在下，在溶劑中，在不相鄰位置具有兩個可氧化烷基或醯基環取代基或可氧化烷基與醯基環取代基之對應苯，或具有兩個可氧化烷基或醯基環取代基或可氧化烷基與醯基環取代基之對應萘使用含二氧氣體之液相氧化，此方法包含：(a)在製造包含二氧、一氧化碳、二氧化碳、蒸氣、脂族單羧酸、與一或更多種1至約5個碳原子之烷基溴化物之氣態高壓流之反應條件下，在包含水、2至約6個碳原子之脂族單羧酸、包含重金屬成份與溴來源及二氧來源之氧化觸媒之液相反應混合物中，將經取代芳族進料化合物氧化成芳族羧酸；(b)在固態水解促進觸媒物質之存在下，其在用於分離裝置之條件下一個月內不分解，在高效率分離裝置中以水性液相逆流地接觸氣流，以形成包含醇與溴化氫之水解產物，及在高效率分離裝置中藉揮發性自較揮發性醇分離水性溴化氫與較不揮發性脂族單羧酸，水性溴化氫與脂族單羧酸含於自分離裝置抽取之水性液相中，及醇在氣流中帶離分離裝置，水解與分離在分離裝置中共存地進行；(c)自在液相氧化反應混合物時製造之反應母液分離步驟(a)中形成芳族二羧酸，以形成粗芳族羧酸；(d)在包含水之純化溶劑中，在高溫及壓力純化粗芳族羧酸，以形成純化芳族羧酸與包含水之純化母液之混合物；及(e)自步驟(e)中形成之純化母液分離純化之芳族羧酸及再循環至少一部份之純化母液至高效

五、發明說明(9)

率蒸餾管柱。

為了本發明之更完全了解，現在應參考在附圖中詳細描述及以本發明實例之方式敘述於下之具體實施例。

圖式之簡單說明

所附之申請專利範圍敘述將本發明特徵化之新穎特點。然而，本發明本身及其優點可參考以下較佳具體實施例之簡要說明結合附圖而最佳地了解，其中：

第1圖為以依照本發明配置以提供用於反應之足夠反應物及維持適當之反應溫度之連續模式操作本發明方法之較佳方法之簡化略示圖；及

第2圖為用以在固態水解促進觸媒物質之存在下，以水性液相逆流地接觸氣流之較佳高效率，連續分離裝置之簡化略示圖。

發明之簡要說明

在本發明之方法中，芳族進料化合物在放熱，液相氧化反應混合物中氧化成芳族羧酸，及有效地回收及使用此高放熱氧化產生之能量，例如，產生電力或其他形式之可用與可傳輸能量。

用於本發明方法之芳族進料化合物為具有可氧化成羧酸基之可氧化取代基之任何芳族化合物。例如，可氧化取代基可為烷基，如甲基、乙基、或異丙基。其亦可為部份氧化烷基，如醇基、醛基或酮基。芳族進料化合物之芳族部份可為苯核或其可為二或多環，例如，萘核。芳族進料化合物之芳族部份上可氧化取代基之數量可等

五、發明說明(10)

芳族進料化合物之芳族部份上可得位置之數量，但是通常較少，而且較佳為1至約4，更佳為2或3。因此，用於本發明之適當之芳族進料化合物之實例包括甲苯、乙基苯、間-二甲苯、對-二甲苯、1-甲醯基-4-甲基苯、1-羥甲基-4-甲基苯、1,2,4-三甲基苯、1-甲醯基-2,4-二甲基苯、1,2,4,5-四甲基苯、烷基、羥甲基、甲醯基，及醯基取代苯化合物，如2,6-與2,7-二甲基苯、2-醯基-6-甲基苯、2-甲醯基-6-甲基苯、2-甲基-6-乙基苯、2,6-二乙基苯等。

在氧化時，例如，對-二甲苯製造對酞酸，間-二甲苯製造異酞酸，及2,6-二甲基苯製造2,6-苯二羧酸。

如上所述，使用液相、重金屬催化氧化反應將芳族進料氧化成對應芳族羧酸之方法在此技藝為已知的。例如，Saffer等人之美國專利2,833,816揭示此方法。其他方法揭示於美國專利3,870,754；4,933,491；4,950,786；與5,292,934。將2,6-二甲基苯氧化成2,6-二羧酸之特佳方式揭示於美國專利5,183,933。然而，通常適當之重金屬氧化觸媒包括具有約21至約82(含)之原子數之金屬，較佳為鈷為錳之混合物。較佳之氧化溶劑為具有2至約6個碳原子(含)之低分子量脂族單羧酸，或其與水之混合物。較佳為，其為乙酸或乙酸與水之混合物。典型為約145°C至約235°C之反應溫度，及反應壓力為使得反應混合物在液相條件下。可使用如具有2至6個碳原子之低分子量酮或具有1至約6個碳原子之低分子量醛

五、發明說明(一)

之促進劑。亦可使用此技藝已知之溴促進劑化合物，如溴化氫、分子溴、溴化鈉等。亦需要分子氧之來源，及其一般為空氣。為了對-二甲苯成為對酞酸之轉化，分子氧來源之分子氧含量可由10%分子氧改變成氧氣。空氣為分子氧之較佳來源。為了避免爆炸性混合物之形成，進料至反應器之含氧氣體應提供含0.5至8體積%氧之廢氣-蒸氣混合物(以無溶劑基礎測量)。例如，足以對每個甲基提供1.5至2.8莫耳之氧之含氧氣體之進料速率S誰塔頂氣體-蒸氣混合物中提供此0.5至8體積%之氧(以無溶劑基礎測量)。

用於製造粗對酞酸之氧化步驟之觸媒較佳為包括鈷、錳、與溴成份，及可另外包含此技藝已知之加速劑。液相氧化中觸媒對-二甲苯之鈷成份鈷比例(如元素鈷而計算)適當地為每克莫耳之對-二甲苯約0.2至約10毫克原子(mga)之範圍。液相氧化中觸媒之鈷成份中觸媒對鈷比例(例如元素鈷而計算)之錳成份中錳比例(如元素錳而計算)適當地為每mga之鈷約0.2至約10mga之範圍。液相氧化中觸媒之鈷與錳成份中觸媒對總鈷與錳比例(如元素鈷與元素錳而計算)之溴成份中溴重量比例(如元素溴而計算)適當地為每mga之總鈷與錳約0.2至約1.5mga之範圍。

各鈷與錳成份可以在反應器之溶劑中提供鈷、錳、與溴形式之任何已知離子性或組合形式提供。例如，在溶劑為乙酸介質時，可使用碳酸鈷及/或錳、乙酸鹽四水

五、發明說明(一)

合物、及／或溴。0.2:1.0至1.5:1.0Sβ溴對總鈷與錳毫克原子比例由適當之溴來源提供。此溴來源包括元素溴(Br₂)，或離子溴(例如，HBr、NaBr、KBr、NH₄Br等)，或已知在氧化之操作溫度提供溴離子之有機溴化物(例如，苄基溴、單與二溴乙酸、溴乙醯溴、四溴甲烷、乙烯-二溴化物等)。分子溴與離子溴中之總溴用以決定0.2:1.0至1.5:1.0之元素溴對總鈷與錳毫克比例之滿足。在氧化操作溫度自有機溴化物釋放之溴易於由已知之分析方法決定。

為了對-二甲苯成為對酞酸之氧化，氧化反應器維持之最小壓力一般為維持大量液相之對-二甲苯與溶劑之壓力。難溶劑為乙酸-水混合物時，氧化反應器中適當之反應表計壓力為約0公斤／平方公分至約35公斤／平方公分之範圍，而且一般為約10公斤／平方公分至約20公斤／平方公分之範圍。氧化反應器內之溫度範圍通常為由約120℃，較佳為約150℃，至約240℃，較佳為至約230℃。氧化反應器中之溶劑停留時間通常為約20至約150分鐘而且較佳為約30至約120分鐘。

上述將對-二甲苯氧化成對酞酸之處理條件亦可用以將間-二甲苯氧化成異酞酸。

對於2,6-二甲基苯成為2,6-苯二羧酸之氧化，單羧酸溶劑對2,6-二甲基苯之重量比例較佳為約2:1至約12:1，錳對鈷之mg a比例為約5:1至約0.3:1，溴對總鈷與錳之mg a比例為約0.3:1至約0.8:1，及總鈷與錳，如

五、發明說明(13)

元素鈷與元素錳而計算，基於溶劑重量為至少約0.40重量%，及氧化反應溫度為約185°C至約220°C。乙酸為用於2,6-二甲基苯氧化之最適當溶劑。

用以進行芳族進料化合物成為芳族羧酸之液相氧化之反應容器為用於液相氧化反應之任何反應容器。這些反應器一般由如鈦之惰性物質構成，或以如玻璃或鈦之惰性物質襯墊。如果氧化反應在高壓進行。反應器必須以承受用於氧化反應之壓力而構成。反應器亦可裝有一或更多個攪拌器。通常，反應器具有圓筒形設計及以垂直方式安置。

如上所述，在液相氧化時產生之熱藉由使反應溶劑與存在於反應混合物中之水自反應混合物蒸發而散逸。由於液體沸騰之溫度與壓力有關；氧化反應之溫度可藉由控制反應壓力而控制。在約7至約21公斤/平方公分之反應壓力，使用乙酸作為溶劑之反應混合物，及由其製造之蒸氣之溫度為約170°C至約210°C。因此，液相氧化反應產生之高溫，高壓蒸氣為能量之主要來源，特別是在每年製造200,000至750,000公噸之芳族羧酸之大型商業設備考慮此蒸氣量時。

在本發明之方法中，蒸發之反應溶劑，其一般為低分子量脂族羧酸，由氧化反應時製造之水導引至可分離溶劑之裝置，如高效率蒸餾管柱。為了以下更詳細討論之原因，用於分離水與溶劑之裝置必須製造可使得蒸氣氧化反應流中至少約95%，更佳為約98%而且最佳為至少

五、發明說明(14)

約 99 重量 % 比之低分子量羧酸溶劑移除之分離。因此，離開分離裝置之氣流具有非常低之反應溶劑含量，且除了碳氧化物，氮與氧氣及任何副產物，其主要為高壓蒸氣。例如，在反應溶劑為如乙酸之低分子量羧酸時，進入分離裝置之蒸氣包含乙酸與水之混合物，其中乙酸對水之重量比例為約 20 : 1 至約 3 : 1，及離開分離裝置之蒸氣通常為低於約 0.5 重量 % 之乙酸，更佳為少於約 0.1 重量 % 之乙酸，而且最佳為少於約 0.05 重量 % 之乙酸。

雖然用以進行此分離之裝置可為可分離水與反應溶劑之任何裝置，進行此分離之較佳裝置或方法為蒸餾管柱，較佳為高效率蒸餾管柱。可使用任何高效率蒸餾管柱；然而，較佳之蒸餾管柱為含高效率填充物者，如 Koch Flexipac 等，或含篩閥或氣泡蓋開者。較佳為，蒸餾管柱具有至少約 30 個理論板數，更佳為至少約 50 個理論板數。蒸餾管柱必須可製造使得蒸氣塔頂氧化反應流中至少 95 %，更佳為約 98 % 而且最佳為至少約 99 重量 % 比之低分子量羧酸溶劑移除之分離。如上所述，在這些塔頂流中，如乙酸之低分子量單羧酸對水之重量比例一般為約 20 : 1 至約 2 : 1。

較佳為，分離裝置設計為在高溫製造反應溶劑與水之分離。分離裝置較佳為在等於或稍低於液相氧化反應之壓力之壓力操作。

任何方法可用以導引液相氧化反應製造之蒸氣至分離裝置。例如，可使用管路或其他適當之導管。此外，如

五、發明說明(15)

蒸裂管柱之分離裝置可直接連接用以進行液相氧化反應之反應器容器。

通常，名詞"分子篩"包括廣泛種類之天然與合成種類之含正碓子結晶物質。其通常特徵為結晶鋁矽酸鹽，雖然其他結晶物質包括於廣義定義中。結晶鋁矽酸鹽由 SiO_4 與 AlO_4 部份之四面體網路組成，其中矽與鋁原子藉由共享氧原子而交聯。鋁原子之電價以正離子之使用而平衡，例如，鹼金屬或鹼土金屬陽離子。

在此使用之天然與合成沸石物質已在過去證實為對許多烴處理具有催化能力。經常稱為分子篩之沸石物質為具有有限結構之有序多孔性結晶鋁矽酸鹽，其具有以通道交連之大及小孔。結晶物質全部之孔與通道通常為大小均勻的，以可選擇性分離烴。結果，這些物質在此技藝之許多情形分類成分子篩，及除了選擇性吸附處理，用於特定催化性質。這些物質之催化性質亦在一定程度受分子大小影響，其可選擇性地穿透結晶結構，預期與這些物質之有序結構內之活性催化位置接觸。

用於本發明之分子篩可藉由在控制之pH使陽離子來源，鋁之氧化物，矽之氧化物，及有機樣本化合物之水性混合物結晶而製備。

ZSM物質之製造使用混合之鹼系統，其中含鋁酸鹽與矽物質及氫氧化鈉與有機鹼，如四丙銨氫氧化物及四丙銨溴化物，在指定反應條件下混合在一起以形成結晶鋁矽酸鹽。

五、發明說明 (16)

一般而言，各種反應物之莫耳比例可改變以製造本發明之結晶鋁矽酸鹽。特別地，起初反應物濃度之莫耳比例表示於下：

反應物	明顯較佳		最佳
$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	5-400	10-150	40-120
$\text{R}_2\text{O}+[\text{R}_2\text{O}^+ + \text{M}_2/\text{nO}]$	0.1-1.0	0.2-0.97	0.2-0.9
$\text{OH}^- / \text{SiO}_2$	0.01-11	0.02-2	0.03-1
$\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$	10-4000	10-500	10-500

其中 R 為有機化合物及 M 為至少一種具有氧化狀態 n 之陽離子，如鹼或鹼土金屬陽離子或氫。藉鋁量（如反應混合物中之 Al_2O_3 而表示）之調節，可改變最終產物中之 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比例。

更特別地，用於本發明之飾物質可藉由在水中（較佳為蒸餾或去離子）混合鹼、氧化鋁來源、與有機樣本化合物而製備。加成之次序通常不嚴格，雖然典型步驟為將鹼與鋁酸鈉溶於水中然後加入樣本化合物。通常，氧化矽化合物後以強烈混合而加入，如在 Waring 摻合器實行，及生成之漿料轉移至封閉之結晶容器適當之時間。結晶後，生成之結晶產物可過濾，以水清洗，乾燥，及煅燒。

製備時，應避免酸性條件。在使用鹼金屬氫氧化物時，上示 $\text{OH}^- / \text{SiO}_2$ 比例之值應在概略地在約 9 至約 13.5 範圍內之系統 pH 供給。有利地，反應系統之 pH 在約 10 至約 11 之範圍內。

五、發明說明(17)

提供用於本發明之氧化矽之物質之實例包括矽酸、矽酸鈉、矽酸四烷酯與 Aerosil-380, Degussa AG公司之產物。一般而言，鋁來源之氧化物為鋁酸鈉。

用於結晶鋁矽酸鹽形成之陽離子包括鹼金屬與鹼土金屬陽離子，如鈉、鉀、鋰、鈣與鎂。較陽離子可單獨或組合此金屬陽離子使用。由於本發明分子篩之結晶需要鹼性條件，此陽離子之來源通常為如氫氧化鈉之氫氧化物。如果使用如乙二胺之鹼，可直接製造氫形式之篩。

用以製備結晶鋁矽酸之有機樣本包括烷基鋁陽離子或其先質，如四烷基鋁化合物，特別是四正丙鋁化合物。可用之有機樣本為四正丙鋁溴化物。可使用二胺，如己二胺。

在本發明典型製備之更佳說明中，適量之氫氧化鈉與矽石強烈混合溶於蒸餾或去離子水中，繼而為有機樣本之加成。鋁酸鈉然後緩慢地混合加入。pH使用如硫酸之相容酸或鹼調整至約 $10.5+/-0.05$ 。

或者而且更佳為，可藉由將矽之氧化物、鋁之氧化物、烷基鋁化合物與乙二胺之來源混合物結晶，使得水對矽之起初反應物莫耳比例範圍為約 1 至約 20，較佳為約 3 至約 10 而且最佳為約 4 至約 6，而製備結晶鋁矽酸鹽分子篩。此外，起初反應物矽石對鋁之氧化物之較佳莫耳比例範圍為約 4 至約 150，更佳為約 5 至約 120 而且最佳為約 5 至約 80。乙二胺對氧化矽之莫耳比例應高於約 0.01，一般為低於約 11，較佳為約 0.01 至約 2.0 而且最佳為

五、發明說明(18)

約 0.02 至 1。烷基鋁化合物，如四正丙銨溴化物，對氧化砷之莫耳比例範圍為 0 至約 1 或以上，一般為高於約 0.005，較佳為約 0.01 至約 0.1，更佳為約 0.01 至約 0.1 而且最佳為約 0.02 至約 0.08。

生成之漿料轉移至封閉之結晶容器及通常在範圍為約 100°C 至約 250°C，較佳為約 125°C 至約 200°C 之溫度，在至少水之蒸氣壓之壓力反應足以結晶之時間，其通常為約 0.25 至約 20 日，一般為約一至約十日而且較佳為約一至約七日。結晶物質可如在搖動梳中攪拌或攪動。較佳為，結晶溫度維持在低於有機樣本化合物之分解溫度。特佳條件為在約 150°C 結晶約二至五日。物質之樣品可在結晶時去除以檢查結晶程度及決定最適結晶時間。

形成之結晶物質可藉如過濾及水性清洗之已知方法分離及回收。此物質可在不同之溫度溫和地乾燥數小時至數日，一般為約 50° - 225°C，以形成乾燥塊，其然後可壓碎成粉末或小顆粒及擠製，粒化，或製成適用於其意圖用途之形式。一般而言，溫和乾燥後製備之物質含有有機樣本化合物及固體塊內之水合水，而且以後之活化或煅燒步驟為需要的。一般而言，溫和乾燥產物在範圍為約 260°C 至約 850°C 而且較佳為約 425°C 至約 600°C 之溫度煅燒。極端之乾燥溫度或延長之結晶時間證明對結晶結構為有害的，或可完全破壞之。通常，無需提高煅燒溫度至超過約 600°C 以自原始形成之結晶物質去除有機物質。一般而言，分子篩物質在 120°C 之強力通風烤箱乾

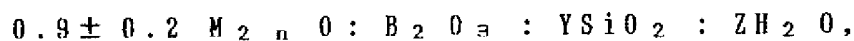
五、發明說明(19)

燥約16小時，然後在空氣中以使得溫度上升不超過每小時125°C之方式煅燒，直到達到約550°C之溫度。在此溫度之煅燒通常持續約4至16小時。

依照本發明之較佳種類之可用分子篩為在 Marvin R. Klotz之共同讓渡之美國專利4,268,420，美國專利4,269,813，美國專利4,292,457，與美國專利4,292,458中揭示之結晶硼矽酸鹽分子篩，其特徵在此全部併入作為參考。

或者，用於本發明之結晶硼矽酸鹽分子篩可藉由在控制之pH結晶，陽離子來源，硼之氧化物，矽之氧化物，及敘述於 Muin S. Haddad之美國專利5,053,211之有機樣本化合物，其特別在全部併入作為參考之水性混合物而製備。

廣義地，適合依照本發明使用之結晶硼矽酸鹽為包含具有以下關於氧化物之莫耳比例之組成物之分子篩物質：



其中M為至少一種具有n價之陽離子，Y為4至約600，及Z為0至約160。

這些硼矽酸鹽之具體實施例為藉由一種方法製備，其包含：(1)製備含矽之氧化物，硼之氧化物，鹼金屬或鹼土金屬之氫氧化物，烷基銨陽離子或烷基銨陽離子之先質，與水之混合物；及(2)將該混合物維持在適當之反應條件，以進行該硼矽酸鹽之形成，該反應條件包含約25°C至約300°C之範圍內之反應溫度，至少水在反應

五、發明說明(20)

溫度之蒸氣壓之壓力，及足以進行結晶之反應時間。

催化活性金屬藉離子交換，浸漬，其組合，或其他適當之接觸方法，置於結晶金屬矽酸鹽篩上。在將催化活性金屬置於鋁矽酸鹽或硼矽酸鹽篩上之前，希望金屬矽酸鹽篩為氫形式。如果使用金屬氫氧化物製備篩，如氫氧化鈉，氫形式一般藉由與銨鹽交換一或更多次而製造，其一般使用硝酸銨，繼而如上所述乾燥及煅燒。離子交換與浸漬技術為已知的，如熟悉此技藝者所了解。置於硼矽酸鹽篩上之催化活性金屬之量，如鉑，可個別地由約0.01重量%至約5重量%，一般為約0.1重量%至約1重量%，而且最佳為0.1重量%至0.5重量%。

有或無活性金屬負載，用於本發明之結晶分子篩可摻合或併入各種黏合劑或基質物質，視意圖之處理用途而定。結晶鋁矽酸鹽篩及／或結晶硼矽酸鹽篩可組合可用以黏合結晶分子篩之活性或非活性物質，合成或天然發生沸石，及無機或有機物質。適當之黏合劑或基質物質包括矽石、氧化鋁、氧化鎂、氧化鈦、氧化鋇、氧化鋇溶膠、水合氧化鋁、如硼土或高嶺土之黏土、如氟聚合物之聚合樹脂、或此技藝已知之其他黏合劑。

一般而言，金屬矽酸鹽藉由摻合基質物質之溶膠及膠化生成混合物而併入基質物質。金屬矽酸鹽與基質物質之固體顆粒亦可物理地摻和。一般而言，此金屬矽酸鹽組成物可粒化或擠製成可用之形狀。結晶金屬矽酸鹽含量可為總組成物之數至100重量%。催化組成物可含約

五、發明說明 (>1)

0.1重量%至約100重量%之結晶金屬矽酸鹽物質，而且較佳為含約10重量%至約95重量%之此物質，而且最佳為含約20重量%至約80重量%之此物質。

氟聚合物為基於有機氟化學物之已知聚合物族，其包括氟烴、氯氟烴、氣氟烴、氣氟烴、與氟碳樹脂。例如，參見D.C. Miles與J.H. Bristion之聚合物技術，化學出版公司，紐約，1979，第357至370頁，或C.A. Harper編著之塑膠與彈性體手冊，M. Graw-Hill公司，紐約，1975，第1-75至1-78頁。原始，基本之氟碳樹脂，及此族之代表，為四氟乙烯(TFE)。其他廣為已知之氟聚合物樹脂包括，例如，氟化乙烯丙烯(FEP)、乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)、全氟烷氧基(PFA)、氯三氟乙烯(CTFE)、乙烯-氯-三氟乙烯共聚物(E-CTFE)、氟亞乙烯(PVF₂)、與聚氟乙烯(PVF)。

在上述觸媒組成物之存在下之水解藉由氣態混合物在溫度與壓力之條件下，其適用於藉揮發性分離氧化反應時製造之水與氧化反應溶劑之低分子量脂族羧酸成份，於高效率分離裝置之接觸而進行。反應通常在高壓發生，但是壓力可在約1巴至約30巴，更佳為約10巴至約15巴之範圍。反應使用約1秒至約100秒，較佳為約2秒至約50秒，而且更佳為約2秒至約10秒之表面停留時間適當地完成。

如此，液相氧化反應製造之蒸氣，及氧化之結果形成之任何副產物氣體，在氧化時形成之任何碳氧化物，如

五、發明說明(22)

果使用空氣作為分子氧來源，及氮氣，通過分離裝置以去除大部份之反應溶劑。因此離開分離裝置之氣體通常包含水(蒸氣)，碳氧化物，氮氣，任何未反應分子氧，及如甲基溴之氧化反應副產物。重要地，離開分離裝置之氣體仍為高壓，因此，為有價值之能量來源。雖然此來自分離裝置之廢氣可送至回收能量之裝置，例如，膨脹器，較佳為首先在導引至膨脹器或其他回收能量之裝置之前，自高壓廢氣去除腐蝕性及／或燃燒性副產物物質。雖然自廢氣去除燃燒性物質之裝置為適合的，例如，熱氧化器，較佳之方法為使用催化氧化裝置，其中廢氣在空氣或其他分子氧來源之存在下，在高溫與高壓接觸適當之催化物質，及廢氣中之腐蝕性與燃燒性副產物物質催化地氧化成環境相容物質。此催化氧化單元可經氧化降低或排除廢氣中存在之任何殘餘氧化反應溶劑，及其可氧化如甲基溴之副產物。然而，在本發明之方法中，使用之分離裝置自反應廢氣去除大部份之反應溶劑。因此，進入廢氣催化氧化單元之廢氣具有低含量之反應溶劑，所以對催化氧化單元之負載小。否則，廢氣催化氧化單元上之高反應溶劑負載在催化氧化單元生成過大之溫度上升。此外，反應溶劑之燃燒為大的經濟損失，因為希望保存及再循環儘可能多之氧化反應溶劑。通常，來自催化氧化單元之溶析物導引至洗滌器以去除任何酸性，無機物質，如溴與溴化氫。溴與溴化氫由甲基溴之催化氧化形成。用於此廢氣氧化之氧化觸媒可得自

五、發明說明 (2)

，例如，Engelhard公司之Johnson Matthey，或應用信號公司。

氣態，來自催化氧化單元與洗滌器之高壓溶析物較佳為導引至預熱器以提高廢氣之溫度，因而將存在之任何冷凝水轉化成蒸氣。離開預熱器之乾燥，高壓氣流導引至膨脹器或其他裝置以自高壓氣流回收能量。

自高壓廢氣回收能量之裝置，例如，膨脹器，適當地連接至發電機或及／或需要機械作業之其他裝置，如壓縮機。發電機產生之電能可用以對用於製造芳族羧酸之設備的之裝置供電，例如，其可用以操作壓縮機以將空氣加入液相氧化反應，及任何過量電能可傳送至當地電力用途，為了對酞酸由對-二甲苯進料之製造，在本發明中回收之能量之量為每磅製造之對酞酸至少約0.3而且更佳為至少約0.35仟瓦小時。

離開膨脹器後，廢氣冷凝及生成之水用於製造設備內之其他處理。此水具有相當高之純度，其僅含少量之溶解氣體。例如，冷凝水可如用於使用之高效率分離裝置之蒸餾管柱之回流而使用。廢氣之冷凝製造之水亦可作為用於純化步驟之溶劑，其中將粗芳族羧酸處理成純化之芳族羧酸。因此，由反應廢氣之冷凝形成之水可作為再結晶溶劑或作為進行一或更多種粗芳族羧酸之化學及／或物理處理之溶劑。一種此種純化方法包含在氫化觸媒之存在下，在高溫及壓力以氫接觸粗芳族羧酸之水溶液或漿料。此方法揭示於Meyer之美國專利3,584,039。

五、發明說明(4)

以對酞酸之純化作為實例。此純化步驟在高溫與壓力在固定觸媒床中進行。下流與上流反應器均可使用。被純化之粗酞酸溶於水中或水與一些其他極性溶劑之混合物，如C₁-C₄脂族羧酸。

純化時之反應器，及因此對酞酸溶液溫度，可在約100°C至約350°C之範圍。較佳為，溫度在約275°C至約300°C之範圍。

反應器壓力條件主要視進行純化方法之溫度而定。因為可溶解實際量之不純對酞酸之溫度實質上高於溶劑之正常沸點，處理壓力需要大為高於大氣壓力以維持水溶液於液相。通常，氫化時之反應器壓力可在每平方英吋表計約200至約1500磅(psig)之範圍，而且通常在約900psig至約1,200psig之範圍。氫分壓一般在約30psig至約200psig之範圍。

用於此純化步驟之觸媒包含一或更多種活性氫化金屬，如鈐、鎳、鈮或鉑於適當之撐體上，如碳或氧化鈦。適當之撐體為活性碳，其通常衍生自具有600平方米／克至1500平方米／克之表面積之顆粒形式之椰子焦炭。金屬在載體上之負載適當地為約0.01重量%至約2重量%。由粗芳族羧酸製備純化芳族羧酸之適當物質揭示於Sikkenga等人之美國專利5,256,817，及Schroeder等人於1993年3月10日提出之美國專利申請案序號029,037。

通過反應器以純化芳族羧酸後，芳族酸於水性溶劑之溶液冷卻以沈澱以純化之芳族羧酸。溶液冷卻之溫度為

五、發明說明(ㄡ)

使得大部份之純化芳族羧酸結晶。結晶之純化芳族羧酸使用適當之固-液分離裝置自水性母液分離，如離心器或過濾器。純化芳族羧酸塊可以純水清洗，乾燥及送至儲存或包裝及運送。

離心器或過濾器分離之水性母液含許多雜質，反應中間產物且亦含懸浮與溶解之芳族羧酸。在先行方法中，此流送至廢料處理設施。然而，在本發明之方法中，大部份之此母液可輸送至用以自氧化反應時製造之水分離氧化反應溶劑之分離裝置。因此，雜質，反應中間產物與芳族羧酸產物回到氧化反應混合物。雜質進一步氧化，中間產物轉化成可用之產物，及芳族羧酸再循環以回收。此來自氫化反應之母液之再循環在用以自氧化反應溶劑分離水之分離裝置為蒸餾管柱時特別有用。回到蒸餾管柱之再循環之水性母液不僅作為管柱之回流。亦作為將來自純化方法之母液加入氧化反應混合物之有效方法。因此，本發明之方法提供主要廢物產物流之排除，其為或送至廢物處理設施之流。在將母液流再循環至蒸餾管柱之前，其可處理以去除如果存在之任何懸浮物質。例如，其可接受過濾或離心，或可通過水之旋流器以去除懸浮之物質。在此去除懸浮物質之處理前，例如，母液可藉冷卻處理以去除可能污染蒸餾管柱之溶解化合物。

第1圖以略示形成顯示操作本發明方法之較佳具體實施例11。在攪拌之氧化反應器10中，在乙酸之存在下及

五、發明說明 (5b)

水作為氧化溶劑，鈷與錳氧化金屬及一或更多種溴化物作為氧化促進劑，如溴化氫，以空氣接觸對-二甲苯。氧化反應在約170°C至約210°C之範圍之溫度，及在約7至約21公斤/平方公分之範圍之壓力進行。放熱氧化反應產生之熱造成反應器溶液沸騰。蒸發之溶劑及甲基溴、乙酸甲酯與其他揮發性有機化合物，碳氧化物，來自空氣之氮，裝至氧化反應，及未反應之二氧通過管路12及至具有約45個理論板數之高壓蒸餾管柱20中。

在蒸餾管中，乙酸溶劑自反應塔頂溶析物或廢氣分離。蒸餾管柱以使得至少99%之乙酸自塔頂氣體去除而構成及操作。來自蒸餾管柱20之液態塔底流中之乙酸溶劑，其可含一些水，經管路25回到反應器10。控制回去之溶劑量使得適量之反應溶劑維持在氧化反應器中。

依照本發明，至少一部份之蒸餾管柱20具有水解促進催化填充物質，其中乙酸甲酯與甲基溴水解成甲醇與乙酸或溴化氫。

經管路38離開高壓蒸餾管柱20頂部之塔頂溶析物含少於約0.1重量%之乙酸，及主要為蒸氣，但是亦含氮，碳氧化物，未反應之氧，與如甲醇之揮發性有機化合物。來自管路38之塔頂溶析物在催化氧化單元40中處理，在此催化地氧化塔頂溶析物中如甲醇之揮發性有機化合物與許多殘留乙酸。如果乙酸並未有效地自氧化反應塔頂物去除，其在催化氧化單元中氧化，生成經濟損失。離開催化氧化單元40之氣體導引至管路42。

五、發明說明(ㄅ)

依照本發明，適用於催化氧化單元之固態氧化觸媒包含配置在觸媒撐體上之燃燒促進金屬。適當之氧化觸媒撐體包括至少一員包括氧化鈦、氧化鋯、矽石、矽石-氧化鋁、 α -氧化鋁、假纖維狀氧化鋁、纖維狀氧化鋁、 γ -氧化鋁。燃燒促進金屬可為此技藝所使用或一般已知，在分子氧之存在下促進一氧化碳成為二氧化碳之氧化之型式。金屬可為組合形式，如氧化物，而非在元素狀態。燃燒促進金屬可包含二或更多種物理地或化學地組合之催化活性金屬。用於本發明方法之適當燃燒促進金屬為週期表(IUPAC)之過渡族元素，較佳為第VIII族金屬，較佳為貴重金屬，而且更佳為至少一員包括氧化鎢、氧化鉍、氧化錫、氧化釩、鉑、鈱與鈳。鉑因其維持對一氧化碳氧化之高活性之能力而較佳。

加入用於本發明之氧化觸媒之燃燒促進金屬百分比為觸媒成本與處理有效性之函數。促進劑金屬之較佳濃度為以最低觸媒成本得到處理目的者。通常，燃燒促進金屬為氧化觸媒之昂貴成份。較高之金屬濃度及較低之體積用途降低撐體與氧化觸媒成本。本發明燃燒促進觸媒上之適當金屬濃度重量比範圍為約0.1ppm至約15,000ppm，較佳為約0.5ppm至約10,000ppm，而且為了最佳之結果，更佳為約1ppm至約8,000ppm。

已敘述許多特別有用之廢氣氧化觸媒。例如，美國專利3,378,334，此揭示特別在此全部併入作為參考，敘述一種含達約5%之催化活性金屬之球形觸媒顆粒之固定

五、發明說明(58)

床。含鈦、鈦加鉑及鉑分散於非氧化接體上適當觸媒各敘述於美國專利 4,059,675、4,059,676與 4,059,683, 此揭示特別在此全部併入作為參考。

至少大部份來自管路 42 之氣體，其主要包含高壓之乙酸耗盡蒸氣，經管路 55 導引至預熱器 60。在預熱器 60 中，氣體進一步加熱至約 200°C 至約 235°C 之溫度及足以防止在膨脹器 70 冷凝。預熱氣體經管路 65 進入膨脹器 70。膨脹器 70 適於藉其膨脹自氣體去除機械能量及製造經導管 72 離開膨脹器 70 之廢氣流。例如，機械能量可用以驅動壓縮機 75，其經管路 76 輸送壓縮空氣至氧化反應器 10。較佳為，一部份膨脹器製造之機械能量用以驅動發電機 80，其供應用於 TA 製造設備內之電力及當地電力用途。

另一部份來自管路 42 之氣體可視情況地導引至管路 43 然後至冷凝器 45，水在此由氣體冷凝。冷卻之氣體經管路 46 導引至分離桶 50。水耗盡氣體經管路 51 離開處理。來自分離桶 50 之水導引至 PTA 漿料容器 110。如果並非全部亦大部份之來自管路 42 之氣體導引至膨脹器系統，可降低或避免伴隨冷凝器 45 系統之成本與費用。

低壓之膨脹氣體經管路 72 離開膨脹器 70 及進入冷凝器 90，在此膨脹器中氣體之蒸氣冷凝成液態水。來自冷凝器 90 之水經管路 92 導引至回流桶 100。來自桶 100 之水經管路 102 與 200 導引至高壓蒸餾管柱 20。回到管柱之水作為管柱之回流。來自桶 100 之水亦經管路 105 導引至 PTA 漿料容器 110。

五、發明說明(7)

包含粗對酞酸、水、乙酸、觸媒金屬、氧化反應中間產物與副產物之反應混合物經管路115離開氧化反應器10及導引至容器120，在此氧化反應混合物之溫度降低以結晶溶解之對酞酸。容器120視情況地裝有充氣器以持續氧化反應。來自容器120之氣體經管路125導引至具有約45個理論板數之高壓蒸餾管柱20。

來自容器120之漿料經管路128導引至容器130，其中發生另外之對酞酸冷卻及結晶。來自容器130之漿料經管路132進入分離裝置135。分離裝置135一般包含一或更多個離心器或過濾器。在分離裝置135中，粗對酞酸自氧化反應母液分離。氧化反應母液經管路138離開分離裝置135及進入母液桶140。大部份含觸媒與乙酸之母液經線路145再循環至氧化反應器10。另一部份之母液經管路148送至汽提裝置150，在此乙酸去除及經線路152導引至容器130。來自汽提器150之塔底流經管路154送至廢物處理。

自氧化反應母液分離之粗對酞酸藉輸送器136轉移至PTA漿料桶110，及至少以自離開高壓蒸餾管柱20頂部之塔頂氣體冷凝之水部份溶解。

來自漿料桶110之粗對酞酸與水之漿料經管路158導引至氫化反應器160。在氫化反應器160中，溶於水中之粗對酞酸在高溫，例如，約260°C至約290°C，及高壓以氫處理，以藉由，例如，降低4-羧基苯甲醛之含量而純化粗對酞酸。來自氫化反應器160之溶析物經管路165進入

五、發明說明(20)

結晶容器170。容器170中形成之純化對酞酸與水經管路175導引至分離裝置180。純化之對酞酸經導管190離開裝置180。分離裝置180通常包含離心器或轉動真空過濾器。來自分離裝置180之母液，其包含水、溶解與懸浮之純化對酞酸、及各種中間產物與副產物化合物，經管路200再循環至高壓蒸餾管柱20之頂部。母液自分離裝置180回到高壓蒸餾管柱20使母液中之中間產物與副產物再循環至氧化反應器，在此其氧化或轉化成對酞酸。其亦提供有價值對酞酸之再循環，其或送至廢物處理，或此回收需要昂貴之步驟，及其排除在廢物處理設施中處理大體積之廢水。

在第2圖中，稍微更詳細地敘述高壓蒸餾管柱20。管柱20中之觸媒區22含蒸餾管柱填充物形式之固態水解促進觸媒物質，其可存在於一或更多個床中。水解促進觸媒物質為催化通過觸媒區22之有機物質之水解之物質。管柱在高於觸媒區22具有上盤區21及低於觸媒區22為下盤區23。或者，適當之習知填充物，如Rushig環，Pall環，或鞍，及結構化填充物可在上區21或下區23取代盤使用。

在低於下區23之處，含蒸發溶劑及甲基溴、乙酸甲酯與其他揮發性有機化合物、碳氧化物、來自裝至氧化反應之空氣之氧、及來自氧化反應器10之未反應二氧之進料蒸氣，經管路12引入高壓蒸餾管柱20，在此其逆流地接觸來自線路200之冷凝液液體流。在管柱20中，乙酸

五、發明說明(2)

甲酯與甲基溴均水解成甲醇與乙酸或溴化氫。較不揮發性乙酸與溴化氫保持液相，其經下盤區23向下通過及經管路25自管柱20抽取。較揮發性甲醇經上盤區21以其他氣體與非冷凝液上載及經管路38離開管柱20。

發明之實例

以下實例用以描述在此揭示之本發明之特定具體實施例。然而，這些實例不應視為限制本新穎發明之範圍，因為對其可進行許多變化而不背離所揭示發明之精神，如熟悉此技藝者所了解。

通則

水解實驗在2.5英吋內徑與60英吋高度之不銹鋼管柱進行，其具有氣態進料製備系統，液態回流溶液之貯器，結合之泵，樣品點，蒸氣產生系統與維持適當條件所需之電熱單元。管柱如滴流床反應器而操作，在此氣體與液體在觸媒物質床中逆流地接觸。液態回流溶液在管柱頂部引入。加熱之氣態進料在管柱底部進入。管柱在約345°F之固定溫度及185psig之固定壓力操作。觸媒以1/16英吋之擠製物之形式試驗。

氣態進料組成物在乾燥基礎為約4體積%之氧，0.35體積%之一氧化碳，1.4體積%之二氧化碳，各約10ppmv至約1,000ppmv之甲烷、乙酸甲酯、甲基溴與甲醇，及其餘為氮。進入管柱之氣態進料混合物為約2/3之蒸氣。表面接觸時間以在標準條件，32°F與760毫米汞之觸媒床體積對氣態進料體積之比例而計算。

五、發明說明 (22)

比較例

上述之裝置用以進行一系列之水解實驗，除了使用
 惰性填充物質（不銹鋼）取代觸媒床。取代觸媒床。在約
 57秒之表面停留時間，使用水及兩種水性乙酸於至管柱
 之液態回流之濃度測定乙酸甲酯與甲基溴之轉化。在表
 I 中，提出乙酸甲酯與甲基溴對三種不同之回流液體之
 生成水解轉化。

表 I

回流乙酸	乙酸甲酯之轉化	甲基溴之轉化
%	%	%
0	13.7	24.0
0.8	14.3	22.3
5.0	20.4	24.3

實例 1

使用含具有 MFI 結晶結構之氫形式，結晶鋁矽酸鹽分
 子篩與矽石黏合劑之水解促進觸媒物質，如上所述進行
 一系列之水解實驗。選擇所使用 1/16 英吋擠製物之量
 以提供約 5 秒至約 57 秒之表面氣體停留時間。回流液體
 中之乙酸濃度為 0.8 重量 %。在表 II 中，提出乙酸甲酯
 與甲基溴對不同表面停留時間之生成水解轉化。

五、發明說明 (22)

表 II

停留時間	乙酸甲酯之轉化	甲基溴之轉化
秒	%	%
5	95	16
10	97	28
40	94	69
57	94	81

實例 2

使用含具有 MFI 結晶結構之氫形式，結晶鋁矽酸鹽分子篩與矽石黏合劑之水解促進觸媒物質，如上所述進行一系列之水解實驗。選擇所使用 1/16 英吋擠製物之量以提供約 40 秒至約 57 秒之表面氣體停留時間。回流液體中之乙酸濃度為 5 重量 %。在表 III 中，提出乙酸甲酯與甲基溴對不同表面停留時間之生成水解轉化。

表 III

停留時間	乙酸甲酯之轉化	甲基溴之轉化
%	%	%
40	84	68
57	78	80

實例 3

上述裝置裝以含具有 MFI 結晶結構之氫形式，結晶鋁矽酸鹽分子篩與矽石黏合劑之固態水解促進觸媒物質。所使用 1/16 英吋擠製物之量以提供約 5 秒之表面氣體停留時間。水為回流液體。生成之水解轉化為 89.2 重量 %

五、發明說明(24)

之乙酸甲酯與15.8%之甲基溴。

實例4

上述裝置裝以含具有MFI結晶結構之氫形式，結晶鋁矽酸鹽分子篩與氧化鋁黏合劑(AMS-18)之固態水解促進觸媒物質。選擇所使用1/16英吋擠製物之量以提供約10秒至約40秒之表面氣體停留時間。回流液體為水。在表IV中，提出乙酸甲酯與甲基溴對不同表面停留時間之生成水解轉化。

表IV

停留時間	乙酸甲酯之轉化	甲基溴之轉化
%	%	%
10	68	27
40	96	69

為了本發明之目的，"主要地"定義為超過約50%。
 "實質上"定義為以充份之頻率發生或以此比例存在，如結合化合物或系統之可測量效果巨觀性質。在此影響之頻率或比例實質上不明確之處，視為約25%或更高。名詞"本質上"定義為絕對地，除了不超過對巨觀品質為可忽略影響且最終結果許可之小變動，其一般達約1%。

已提出實例且在此提出假設以較佳地溝通本發明之特定面。本發明之範圍僅由所附申請專利範圍之範圍決定。

已敘述之本發明申請：

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 自烷基溴化物回收溴化氫之方法)

本發明係揭示自一或多種烷基溴化物回收溴化氫之方法，其係藉由將烷基溴化物水解成溴化氫及對應之醇，同時至少自脂族單羧酸溶劑成份分離水解之醇系產物。亦揭示一種藉由芳香族進料化合物之放熱，液相氧化來製備芳香族羧酸之方法，在其中放熱氧化所產出之能量係被有效地回收；而且在製備芳族羧酸期間所產生的水，係被有效地整合到該方法中使用。

英文發明摘要 (發明之名稱： Process for recovery of hydrogen bromide)
from alkyl bromide compounds

Processes are disclosed for recovery of hydrogen bromide from one or more alkyl bromide compounds by hydrolyzing the alkyl bromide compounds to hydrogen bromide and corresponding alcohols, and simultaneously separating at least the alcoholic products of hydrolysis from aliphatic monocarboxylic acid solvent component. Also disclosed is a process for preparing aromatic carboxylic acids by the exothermic, liquid-phase oxidation of an aromatic feedstock compound wherein the energy produced by the exothermic oxidation is efficiently recovered, and uses of water produced during the preparation of aromatic carboxylic acids are efficiently integrated into the process.

六、申請專利範圍

第 88101960 號「自烷基溴化物回收溴化氫之方法」專利案

(90 年 4 月修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種自一或更多種烷基溴化物回收溴化氫之方法，其藉由將烷基溴化物水解成溴化氫及對應之醇，同時至少自脂族單羧酸溶劑分離水解之醇系產物，此方法包含在高效率，連續分離裝置中，在固態水解促進觸媒物質之存在下，以水性液相逆流地接觸包含二氧、一氧化碳、二氧化碳、蒸氣、2 至 6 個碳原子之脂族單羧酸、與 1 至 5 個碳原子之一或更多種烷基溴化合物之氣流，以形成包含醇與溴化氫之水解產物，及在高效率分離裝置中藉揮發性自較揮發性醇分離水性溴化氫與較不揮發之脂族單羧酸，水性溴化氫與脂族單羧酸含於水性液相中，及醇在氣流中帶離分離裝置，水解及分離在連續分離裝置中共存地進行。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中高效率分離裝置為高效率蒸餾管柱，及固態水解促進觸媒物質為蒸餾管柱填充物之形式。
3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中固態水解促進觸媒物質包含具有 MFI 結晶結構之本質上氫形式，結晶分子篩與黏合劑物質。
4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中黏合劑物質包含至少一員選自包括氧化鈦，氧化鋅，矽石，矽石-氧

六、申請專利範圍

化鋁， α -氧化鋁，假纖維狀氧化鋁，纖維狀氧化鋁， γ -氧化鋁，及氟聚合物樹脂。

- 5.如申請專利範圍第3項之方法，其中黏合劑物質包含至少一員選自包括矽石，矽石-氧化鋁，氟烴樹脂，氯氟烴樹脂，氯氟碳樹脂，與氟碳樹脂。
- 6.如申請專利範圍第1項之方法，其中氣流為在製備芳族二羧酸之連續方法中來自氧化區之高壓塔頂流，其藉由，在高溫與壓力及在包含重金屬成份與溴來源之氧化觸媒之存在下，在包含脂族單羧酸之溶劑中，在非相鄰位置具有兩個可氧化烷基或醯基環取代基或可氧化烷基與醯基環取代基之對應苯化合物，或具有兩個可氧化烷基或醯基環取代基或可氧化烷基與醯基環取代基之對應蔡使用含二氧氣體之液相氧化。
- 7.如申請專利範圍第6項之方法，其中高效率分離裝置為高效率蒸餾管柱，及固態水解促進觸媒物質為蒸餾管柱填充物之形式。
- 8.如申請專利範圍第6項之方法，其中被氧化之苯化合物為對-二甲苯，芳族二羧酸為對酞酸，脂族單羧酸為乙酸，來自氧化區之塔頂流包含二氧、一氧化碳、二氧化碳、蒸氣、乙酸、甲基溴、與乙酸甲酯，其實質上在以水性液相逆流接觸時，在包含具有MFI結晶結構之本質上氫形式，結晶分子篩與黏合劑物質之固態水解促進觸媒物質之存在下，水解成甲醇與乙酸。

六、申請專利範圍

9. 如申請專利範圍第8項之方法，其中固態水解促進觸媒物質為蒸餾管柱填充物之形式，分子篩選自包括鋁矽酸鹽與硼矽酸鹽分子篩，及黏合劑物質包含至少一員選自包括矽石，矽石-氧化鋁，氟聚合物樹脂。
10. 如申請專利範圍第9項之方法，其中分子篩為具有至少12之Si/Al比例之鋁矽酸鹽分子篩。
11. 一種由對應之甲基取代芳族化合物連續製備芳族酸之方法，其藉由在高溫與壓力及在包含重金屬成份與溴來源之氧化觸媒之存在下，在包含低碳脂族單羧酸之溶劑中使用含二氧氣體之甲基催化液相氧化，此方法包含：

(11-a) 在製造包含二氧、一氧化碳、二氧化碳、蒸氣、脂族單羧酸、其甲酯、與一或更多種揮發性有機溴化物之氣態高壓流之反應條件下，在包含水、2至6個碳原子之脂族單羧酸、包含重金屬成份與溴來源及二氧來源之氧化觸媒之液相反應混合物中，將甲基取代芳族化合物氧化成芳族羧酸；

(11-b) 在固態水解促進觸媒物質之存在下，其在用於分離裝置之條件下一個月內不分解，在高效率分離裝置中以水性液相逆流地接觸氣流，以形成包含醇與溴化氫之水解產物，及在高效率分離裝置中藉揮發性自較揮發性醇分離水性溴化氫與較不揮發性脂族單羧酸，水性溴化氫與脂族單羧酸含於自分離裝置之

六、申請專利範圍

液態塔底流抽取之水性液相中，及醇在氣態高壓塔頂流中帶離分離裝置，水解與分離在分離裝置中共存地進行。

12. 如申請專利範圍第11項之方法，其中高效率分離裝置為高效率蒸餾管柱，其在高壓塔頂流中提供低於塔頂流1重量%之脂族單羧酸濃度，固態水解促進觸媒物質為蒸餾管柱填充物之形式，及觸媒物質包含具有MFI結晶結構之本質上氫形式，結晶分子篩與黏合劑物質。
13. 如申請專利範圍第12項之方法，其進一步包含導引高壓塔頂流至自高壓塔頂流回收能量之裝置。
14. 如申請專利範圍第13項之方法，其中自第二高壓塔頂混合物回收能量之裝置為膨脹器。
15. 如申請專利範圍第14項之方法，其中膨脹器驅動發電機。
16. 如申請專利範圍第12項之方法，其進一步包含導引高壓塔頂流至藉醇之氧化增加高壓塔頂流之能量含量之裝置。
17. 如申請專利範圍第16項之方法，其中氧化在固態氧化觸媒之存在下進行，其包含至少一員包括氧化鈦、氧化鋯、矽石、矽石-氧化鋁、 α -氧化鋁、假纖維狀氧化鋁、 γ -氧化鋁，及視情況至少一員包括氧化鎢、氧化鉍、氧化錫、氧化釩、及金屬鉑、鈀與鈱。

六、申請專利範圍

18. 如申請專利範圍第16項之方法，其中被氧化之甲基取代芳族化合物為對-二甲苯，芳族二羧酸為對酞酸，脂族單羧酸為乙酸，來自氧化區之塔頂流包含二氧、一氧化碳、二氧化碳、蒸氣、乙酸、甲基溴、與乙酸甲酯，其實質上在以水性液相逆流接觸時，在包含具有MFI結晶結構之本質上氫形式，結晶分子篩與黏合劑物質之固態水解促進觸媒物質之存在下，水解成甲醇與乙酸。
19. 如申請專利範圍第18項之方法，其中固態水解促進觸媒物質為蒸餾管柱填充物之形式，分子篩選自包括鋁矽酸鹽與硼矽酸鹽分子篩，及黏合劑物質包含至少一員選自包括矽石，矽石-氧化鋁，氟聚合物樹脂。
20. 如申請專利範圍第16項之方法，其中衍生自高壓塔頂流之冷凝物作為用於芳族羧酸純化之溶劑。
21. 一種連續製備二羧基芳族酸之方法，其藉由在高溫及壓力及在包含重金屬成份與溴來源之氧化觸媒之存在下，在溶劑中，在不相鄰位置具有兩個可氧化烷基或醯基環取代基或可氧化烷基與醯基環取代基之對應苯，或具有兩個可氧化烷基或醯基環取代基或可氧化烷基與醯基環取代基之對應萘使用含二氧氣體之液相氧化，此方法包含：
(21-a) 在製造包含二氧、一氧化碳、二氧化碳、蒸氣、脂族單羧酸、與一或更多種1至5個碳原子之

六、申請專利範圍

烷基溴化物之氣態高壓流之反應條件下，在包含水、2至6個碳原子之脂族單羧酸、包含重金屬成份與溴來源及二氧來源之氧化觸媒之液相反應混合物中，將經取代芳族進料化合物氧化成芳族二羧酸；

(21-b) 在固態水解促進觸媒物質之存在下，其在用於分離裝置之條件下一個月內不分解，在高效率分離裝置中以水性液相逆流地接觸氣流，以形成包含醇與溴化氫之水解產物，及在高效率分離裝置中藉揮發性自較揮發性醇分離水性溴化氫與較不揮發性脂族單羧酸，水性溴化氫與脂族單羧酸含於自分離裝置之液態塔底流抽取之水性液相中，及醇在氣流中帶離分離裝置，水解與分離在分離裝置中共存地進行；

(21-c) 自在液相氧化反應混合物時製造之反應母液分離步驟(21-a)中形成芳族二羧酸，以形成粗芳族羧酸；

(21-d) 在包含水之純化溶劑中，在高溫及壓力純化粗芳族羧酸，以形成純化芳族羧酸與包含水之純化母液之混合物；及

(e) 自步驟(21-e)中形成之純化母液分離純化之芳族羧酸及再循環至少一部份之純化母液至高效率蒸餾管柱。

22. 如申請專利範圍第21項之方法，其中被氧化之經取代芳族進料為對-二甲苯，芳族二羧酸為對酞酸，脂族

六、申請專利範圍

單羧酸為乙酸，來自氧化區之塔頂流包含二氧、一氧化碳、二氧化碳、蒸氣、乙酸、甲基溴、與乙酸甲酯，其實質上在以水性液相逆流接觸時，在包含具有MFI結晶結構之本質上氫形式，結晶分子篩與黏合劑物質之固態水解促進觸媒物質之存在下，水解成甲醇與乙酸。

23. 如申請專利範圍第22項之方法，其中固態水解促進觸媒物質為蒸餾管柱填充物之形式，分子篩選自包括鋁矽酸鹽與硼矽酸鹽分子篩，及黏合劑物質包含至少一員選自包括矽石，矽石-氧化鋁，氟聚合物樹脂。

24. 如申請專利範圍第23項之方法，其中分子篩為具有至少12之Si/Al比例之鋁矽酸鹽分子篩，及氟聚合物樹脂為至少一員選自包括氟烴、氯氟烴、氯氟碳、氟碳樹脂。

25. 如申請專利範圍第23項之方法，其中氟聚合物樹脂為聚四氟乙烯樹脂。

26. 如申請專利範圍第22項之方法，其中金屬矽酸鹽分子篩為氫形式之AMS-1B結晶硼矽酸鹽分子篩。

27. 如申請專利範圍第21項之方法，其中高效率分離裝置為高效率蒸餾管柱，其在高壓塔頂流中提供低於塔頂流1重量%之脂族單羧酸濃度，及固態水解促進觸媒物質為蒸餾管柱填充物之形式。

28. 如申請專利範圍第21項之方法，其中純化溶劑包括自

六、申請專利範圍

高壓塔頂流衍生之冷凝物。

29. 如申請專利範圍第21項之方法，其中粗芳族二羧酸之純化在二氫之存在下進行。

30. 如申請專利範圍第21項之方法，其中至少大部份之純化母液再循環至高效率蒸餾管柱。

31. 一種將一或更多種存在於氣流中之烷基溴化物水解成溴化氫與對應之醇，及在液態流中回收溴化氫之方法，其包含：

(a) 提供具有觸媒配置其中之分離裝置，此觸媒促進1至5個碳原子之烷基溴化物水解成溴化氫與對應之醇；

(b) 提供包含氧、一氧化碳、二氧化碳、氣流、2至6個碳原子之脂族單羧酸、與一或更多種1至5個碳原子之氣流；

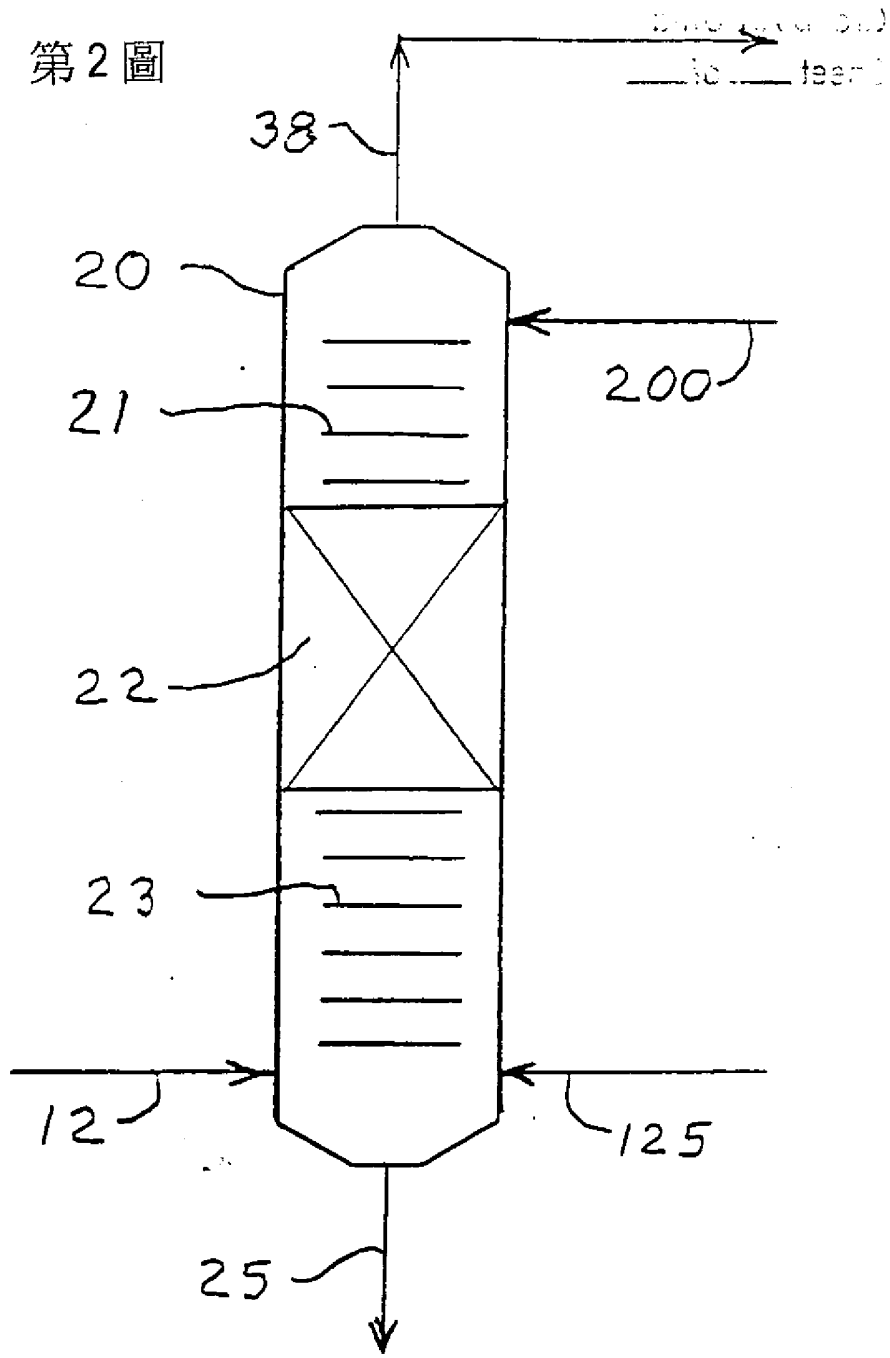
(c) 提供包含水之液態液；

(d) 使液態流與氣流以逆流之方式通過分離裝置；

(e) 以至少一部份之水解觸媒接觸氣流；

而共存於分離裝置內之烷基溴化物水解或溴化氫與烷醇，及溴化氫與脂族單羧酸分離至液態流中。

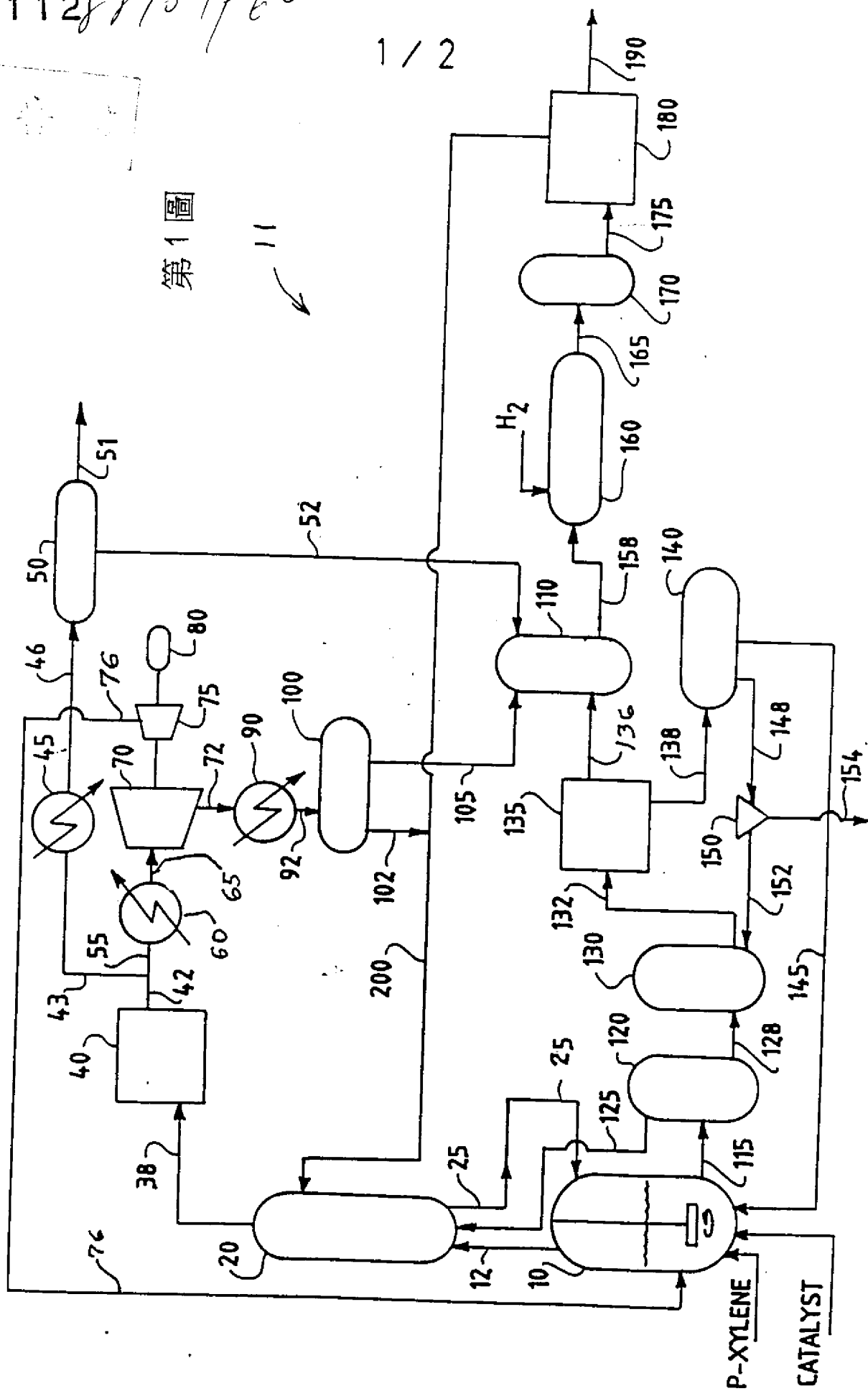
第2圖



45711288/0 1p60

1 / 2

第1圖



六、申請專利範圍

第 88101960 號「自烷基溴化物回收溴化氫之方法」專利案

(90 年 4 月修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種自一或更多種烷基溴化物回收溴化氫之方法，其藉由將烷基溴化物水解成溴化氫及對應之醇，同時至少自脂族單羧酸溶劑分離水解之醇系產物，此方法包含在高效率，連續分離裝置中，在固態水解促進觸媒物質之存在下，以水性液相逆流地接觸包含二氧、一氧化碳、二氧化碳、蒸氣、2 至 6 個碳原子之脂族單羧酸、與 1 至 5 個碳原子之一或更多種烷基溴化合物之氣流，以形成包含醇與溴化氫之水解產物，及在高效率分離裝置中藉揮發性自較揮發性醇分離水性溴化氫與較不揮發之脂族單羧酸，水性溴化氫與脂族單羧酸含於水性液相中，及醇在氣流中帶離分離裝置，水解及分離在連續分離裝置中共存地進行。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中高效率分離裝置為高效率蒸餾管柱，及固態水解促進觸媒物質為蒸餾管柱填充物之形式。
3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中固態水解促進觸媒物質包含具有 MFI 結晶結構之本質上氫形式，結晶分子篩與黏合劑物質。
4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中黏合劑物質包含至少一員選自包括氧化鈦，氧化鋅，矽石，矽石-氧