[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1117714A

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94191200.0

[51]Int.Cl[6]

B01D 9/00

[43]公开日 1996 年 2 月 28 日

[22]申请日 94.2.9

[30]优先权

[32]93.2.17 [33]GB[31]9303191.2

[86]国际申请 PCT/GB94/00248 94.2.9

[87]国际公布 WO94/19082 英 94.9.1

[85]进入国家阶段日期 95.8.16

[71]申请人 帝国化学工业公司

地址 英国英格兰伦敦

[72]发明人 D·帕克 J·A·特纳

I·P·米尔恩

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

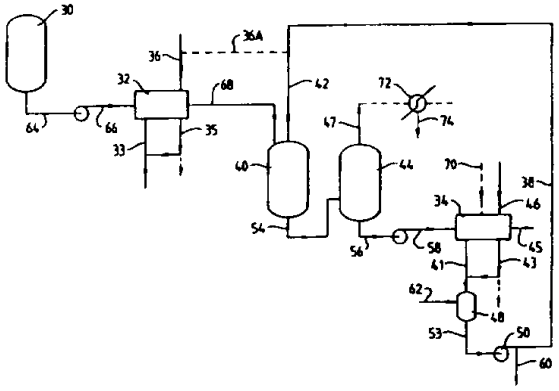
代理人 谭明胜 姜建成

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 分离方法

[57]摘要

含结晶和含杂质母液的浆料在加压升温条件下进行处理从母液中分离结晶。该方法包括在装置(32)中，在加压升温条件下高效的分离和洗涤结晶，以产生低杂质含量的结晶团块。洗涤过的结晶在含水介质(罐 40)中再制浆，并转移到在较低压力和温度条件下操作的第二级分离装置（34），转移是通过闪蒸(在闪蒸器 44 中）降低到一较低压力来实现。利用装置（34）的滤液（41）和装置（34）中所用的供选择的洗液建立循环物流，由此，在降压前，利用该含水介质使结晶再制浆重复使用。



权利要求书

1．一种从结晶和含杂质母液的浆料中分离结晶的方法，所述的方法包括：

（a）在加压升温区中，浆料进行第一级分离过程，产生含所述结晶和残留母液的团块；

（b）在所述的加压升温区中，用洗液洗涤所述的团块，降低其中的残留母液量；

（c）在所述的加压和升温条件下，在含水介质中浆化洗涤过的团块，并将浆料输送到一较低压力区；

（d）在上述的较低压力区中，步骤（c）的浆料进行第二级分离过程，回收结晶和步骤（c）中所采用的含水介质；

（e）在步骤（d）和（c）之间，建立所述回收的含水介质的循环物流，在步骤（c）中重复使用所述回收的含水介质。

2．按权利要求1的方法，其中步骤（c）中所使用的含水介质的温度低于所述加压升温区的占主要的温度。

3．按权利要求2的方法，其中步骤（c）中所使用的含水介质与建立了加压气体层的容器中的洗涤过的结晶合并。

4．按权利要求1－3中任一权项的方法，其中利用闪蒸器，在其中闪蒸出含水介质，实现从所述加压升温区输送到较低压力和温度区。

5．按权利要求4的方法，其中在所述输送中闪蒸出的含水介质再引入所述的再循环物流中。

6．按权利要求1－5中任一权项的方法，其中使用带式过滤器进行第一级分离和洗涤步骤。

7．按权利要求1－6中任一权项的方法，其中使用转鼓过滤器进行第一级分离和洗涤步骤。

8．按权利要求1－7中任一权项的方法，其中部分的所述回收的含水介质从上述的再循环物流转移到步骤（b），洗涤所述的结晶团块。

9．按权利要求1－8中任一权项的方法，其中部分的所述回收的含水介质从上述的再循环物流转移到步骤（a）的过程的上游，产生含结晶和母液的浆料。

10．按权利要求1－9中任一权项的方法，其中第二级分离是继之以洗涤步骤，在洗涤步骤中结晶用添加的此后进入所述循环物流的含水介质洗涤。

11．按前述权利要求中任一权项的方法，其中在进行第一级和／或第二级分离过程的同时，用蒸汽加压浆料的加料侧。

12．在对苯二酸净化的方法中，包括制备粗对苯二酸的水溶液，在还原条件下用氢气处理所述水溶液，处理过的水溶液进行受控结晶过程，和从含水母液中分离净化过的对苯二酸，其特征是分离过程是按前述权利要求的任一条权利要求的方法进行。

说　明　书

分离方法

本发明涉及一种分离方法，特别是涉及用于从含结晶的浆液中分离结晶的方法，而该浆液的母液主要包括含杂质的溶剂，在加压下进行的结晶过程中，结晶已从所述溶剂中沉淀出。

本发明的一个方面的应用是在还原的条件下，使粗的对苯二酸水溶液与一氢气源的氢气相接触，而使其纯化，然后将对苯二酸从含水母液中分离出。所述纯化方法可是本技术领域内众所周知的类型的方法；例如可参照EP－A－498591所述的详细内容。

在EP－A－498591中，公认在该纯化方法中所使用水量的守恒是所希望的，还指出如何实现所使用水量的守恒。本发明提出了更特别的方法，在该方法中，涉及在加压条件下，出现母液和结晶浆料的情况下的分离方法中，水（或其它的溶剂）的守恒可以实现。

本发明提供了用于从结晶和含杂质的母液的浆料中分离结晶的方法，所述的方法包括：

（a）在加压升温区内，进行浆料的第一级分离，产生含所述结晶和残留母液的团块；

（b）在所述的加压升温区内，用洗液洗涤所述的团块，降低所述团块中的残留母液量；

（c）在所述的加压升温条件下，使洗涤后的团块在含水介质中形成浆料，并将浆料输送到一较低压力区；

（ｄ）在所述较低压力区内，步骤（ｃ）的浆料进行第二级分离过程，回收结晶和在步骤（ｃ）中所使用的含水介质；

（ｅ）在步骤（ｄ）和（ｃ）之间，建立起所述回收的含水介质的再循环物流，其中所述回收的含水介质在步骤（ｃ）中重复使用。

在步骤（ｃ）中所使用的含水介质的温度优选低于所述加压升温区中占主要的温度。这就排除了必须将所述的含水介质再加热到所述加压升温区相应温度的温度。例如在转移到较低压力区之前，步骤（ｃ）中所使用的含水介质的温度可以是至少２０℃，优选至少50℃，低于加压区中占主要的温度。但是，我们并不排除将含水介质分别再加热到循环物流和加压区的主要温度的中间温度的可能性。

根据本发明一个特别优选的特征，利用一体化的分离和洗涤方法可以实现步骤（ａ）的第一级分离和步骤（ｂ）的洗涤，例如利用带式过滤设备或压力转鼓过滤设备就可以实现。由于利用这些设备可以高效地进行分离和洗涤，所以用于在从加压区转移到较低压力区再浆化结晶的含水介质的循环物流中可以保持低的杂质含量。

通过清洗循环物流和将新鲜的含水介质引入循环物流就可方便地保持循环物流中杂质含量在所要求所预定的限度内。

在步骤（ｃ）中，洗涤过的结晶利用较冷的含水介质再制浆，在一个建立了惰性气体例如氮气的加压层的容器内，含水介质与洗涤过的结晶方便的混合。

优选，利用闪蒸出含水介质的闪蒸器，实现从所述的加压升温区转移到较低压较低温区，以这种方式闪蒸出的含水介质在适宜位置有利地再引入所述的循环物流中。

第二级分离后是洗涤步骤，在该步骤中，结晶利用添加的此后进

入循环物流的含水介质洗涤。

在本发明的一个优选方案中，部分循环物流可以转移并在步骤（b）洗涤所述团块中使用，或在步骤（b）的上游过程中使用，制得的浆料用于步骤（a）。

本发明的方法通常是构成相对第二酸净化方法例如EP－A－498591和PCT－A－GB93／01019中所描述方法的一部分，上述两篇专利申请的全部内容本文都引入作为参考。

在制备待净化的粗对苯二酸的水溶液中，优选至少部分使用步骤（b）中所采用的洗液作为溶剂。

净化方法可以是常规方法，它包括在还原条件下，粗的对苯二酸水溶液与一氢气源的氢气接触。但是我们并不排除两级净化方法的可能性，它包括在氧化条件下初步处理粗对苯二酸的水溶液，以便至少使部分4－羧基苄醛（4－CBA）杂质转化成对苯二酸，随后在还原条件下，使该水溶液与一氢气源的氢气接触，使一些残留的4－CBA转化成对甲苯甲酸，同时将有色杂质转化成随后可除去的或是在最终产品中可允许的物质。

粗对苯二酸可来自利用EP－A－502628所述方法的对二甲苯的液相氧化反应产物，该篇专利申请的全部内部本文也引入作为参考。此外，粗对苯二酸也可从其它来源得到，例如利用我们前述的EP－A－550979描述的方法从聚四苯二甲酸乙酯的废料中回收的粗对苯二酸。

本发明的其它特征和各个方面从下面的描述和所附权利要求书中会更清楚。

下面，仅通过参考附图，以举例方式进一步描述本发明，其中：

图 1 描述的是用于实现纯化后的对苯二酸浆料固／液分离的常规装置；和

图 2 描述的是本发明的用于进行分离的装置。

本发明可以用于我们前述的ＥＰ－Ａ－498591所述的生产对苯二酸的方法中。但是在描述本发明的一些优选方案前，参考图 1，描述从对苯二酸浆料分离对苯二酸，随后洗涤和脱液的现有技术一般方法的有代表性的装置。浆料来自一纯化过程，在该纯化过程中，粗对苯二酸水溶液在Ⅷ族金属催化剂存在下，用氢气处理，以便减少杂质如Ａ－羧基苄醛和有色杂质的含量。然后，处理过的溶液进行结晶过程，包括在不同温度和压力下的一系列结晶步骤，最后的步骤通常分别在大约152℃的温度和 5 巴压力下进行。

含水母液和对苯二酸结晶生成的浆料从最后的结晶器１０通到常常与最后结晶步骤基本上有相同温度和压力的第一级分离装置１２。在该第一级分离装置中，进行简单的固液分离，例如利用离心机，以产生含水量大约为１０％（wt）的滤饼。这种含水量是由残留的母液构成，因此杂质浓度相当于输送到分离装置浆料中的母液所含杂质的浓度。

然后分离的对苯二酸产品通常用新鲜溶剂（水）再制浆进一步处理，这就稀释了存在的杂质，再制浆是在与第一级分离相同的温度的再制浆罐１４中进行的。再制浆过程在加压下进行，生成的浆料输送到闪蒸步骤１６，生成降低到大气压力的浆料。然后浆料输送到第二级分离装置１８，利用离心机或旋转过滤器将对苯二酸结晶与溶剂分离。在该步骤中回收的滤液可以回收和再利用，例如再制浆和进一步溶解进来的待净化的粗对苯二酸。

下面参看图 2，按照本发明的一个优选方案，净化过程生成的浆料从储罐 3 0（它可以是最后的结晶罐）输送到第一级分离装置 3 2，在此，浆料在加压升温（通常为 8 巴和170℃）下进行过滤和洗涤，在过滤和洗涤过程中优选使用的设备是成一体的单个装置。具有这种能力的各种各样的装置可以买到，例如用于完成上述任务的带式过滤器（如在“过滤和分离”3／4 1979．P176等 中描述的 Pannevis 过滤器、转鼓过滤器、增强的筛筒离心机(Screen bowl Centrifuges)或无孔离心机（例如特殊的洗涤分布通道）。洗液通过管 3 6 输送到第一级分离装置。例如在带式过滤器情况下，浆料加到用惰性气体或蒸气（例如水蒸汽——如我们前述的 PCT - A -GB 93 / 01019）加压的一封闭壳体内的过滤介质传动环形带的上行部分。沉积的浆料转移通过第一区，在此，利用位于传动环形带上行部分下面的吸盘产生的压力差，母液通过过滤介质排出，得到了包括对苯二酸结晶的滤饼。

生成的包含残留母液水分的滤饼输送通过第二区，在该区中洗液加到滤饼上。母液再次借助压力差通过滤饼和过滤介质被置换，以降低滤饼中的母液量。第二区可包括许多相连续的阶段，其中洗液以并联或串联方式加入；在后一种情况下，除了第一洗涤级外，洗液可以以逆流方式加入，在每级中加入的洗液，均来自在前的洗涤级。使用成一体的过滤和洗涤设备例如Pannevis过滤器，能极有效地实现可溶性杂质的减少，以原来母液中可溶性杂质的比率表示，除去率可达 9 9 %以上。

从第一级分离装置 3 2 回收的滤液包括母液（管 3 3 ）和洗液（管 3 5 ）。母液可以处理以进一步沉淀对苯二酸结晶，这是因为在第一级分离前，对甲苯甲酸之类的杂质的共沉淀使结晶的纯度降低。

这些低纯度的结晶可以再循环到如我们待审批的ＥＰ－Ａ－498591所描述的氧化反应器中。剩余的母液可以方便地使用，例如用或不用预处理步骤降低它的对甲苯甲酸含量，例如与来自别处的水合并（如ＥＰ－Ａ－498591所述）用于进来的待净化的对苯二酸的再制浆。来自各洗涤级的滤液可以与浆料初始过滤得到的母液合并，或者用于整个工艺过程的其它的一些步骤。

第一级分离装置３２得到的过滤和洗涤后的对苯二酸结晶与输送到装置３２的原料浆料相比，含有大大地减少了杂质量的水分。这时，仍然采用与第一级分离装置相关的升温和加压条件。现在，结晶转移到装置的低压侧。在图２所示的优选方案中，这是在再制浆罐４０中通过利用经管３８和４２来自低压侧的循环溶剂，将结晶再制浆实现的。与习用的方法相反，这种再制浆步骤是利用再循环的溶剂进行的（虽然我们并不排除再制浆步骤中使用小比率新鲜溶剂的可能性）。

用于此目的的再循环溶剂可以被加热，使得它与从第一级分离装置得到的对苯二酸产物的温度基本相同，由此就避免了高压系统内的冷凝和压力降。但是再循环溶剂加热到和对苯二酸结晶基本上相同的温度优选通过在再制浆罐４０内维持加压惰气层来避免，以便通过保持生成的浆料的蒸汽压力不低于系统的压力，即再制浆料罐４０上游的仍主要的压力来减少或基本排除这种冷凝。以这种方式，就能够利用较冷的水（与第一级分离装置３２内170℃以上占主要的温度相比，通常在约９０℃）使洗涤过的结晶再制浆。

在罐４０内生成的浆料在闪蒸器４４中闪蒸降到一低压，为回收方便，使用适宜于低压操作的第二级分离设备，闪蒸出的水经管４７作为水蒸汽排除。在闪蒸器４４中发生的闪蒸降压可以降到同分离装

置34的上游（浆料）侧相同的压力（例如对水来说为1巴／100℃）。但是为了避免加到分离装置34的过滤介质（例如过滤带）上的物料中的液体的闪蒸，该物料可以冷却到过滤介质下游（滤液）侧的压力（例如0.75巴）的沸点以下。为了实现骤冷，这可以通过将冷水喷入加入装置34的浆料中来实现。

另外，在闪蒸器44中，浆料可有效地闪蒸降到相应于或低于分离装置34下游侧的压力（例如0.75巴），以便消除或至少大大降低穿过分离装置34的过滤介质的闪蒸。结果使用经管70加到该装置的气态介质可以使分离装置34的上游侧加压，例如加压到1巴。用于此目的的加压介质便利地是结晶制浆的溶剂的蒸汽相，即水蒸汽。该水蒸汽可来自任何便利的来源，例如从闪蒸罐44排出的水蒸汽，或从分离装置34下游的干燥器排出的水蒸汽，并且希望这样来设置，使在过滤介质下游侧水蒸汽的分压，基本上是加到过滤介质上游侧的浆料中水分的蒸汽压或是高于此压力。如我们前述的PCT－A－GB 93／01019所述，如果在过滤期间完完全全以这种方式利用水蒸汽作为加压介质，使在分离装置34的过滤介质建立起基本上等压的条件，那么滤饼并不显著的冷却。

以这种方式加压分离装置，施加于罐44的闪蒸负荷增加了，但是生成的水蒸汽可以在冷凝系统72中冷凝，为在工艺过程中进一步使用，冷凝物经管74回收。例如可以再循环用于加氢过程的上游的粗对苯二酸的溶解。

第二级分离装置34可为前述的任何类型，即带式过滤器、转鼓过滤器等，具有过滤、洗涤和脱除对苯二酸结晶中液体的能力。第二级分离装置中，结晶的洗涤可以是一级或多级（可能是逆流方式），

足以减少存在于结晶表面上的杂质量。第二级分离装置回收的对苯二酸结晶经管45排出，并输送到适宜的干燥设备例如旋转干燥器或流化床干燥器干燥。

利用经管46供给的净水在第二级分离装置34中进行洗涤。净水可以是新鲜去离子水，或它可包括整个工艺过程（如EP－A－498591所述）中其它地方来的循环的净水。所得的滤液包括从罐40（管41）供给的浆料中回收的水和一个洗涤级或各个洗涤级（管43）中所使用的水。这些滤液中的至少一种或两种，上游循环，在罐40中作为再制浆液。这样，如图2所示，用一普通的滤液收集器48收集两种滤液，在通过泵50和管38、42再循环到罐40前，与补充的水混合。

如前述，能够看出图2所示的装置是以一循环回路方式操作，该回路包括管41和／或43、53、38、42、罐40、管54、闪蒸器44、管56和58及分离装置34。这个回路(“净”回路)的循环水主要用于输送到罐40的洗涤过的对苯二酸结晶的再制浆，而这个回路中的杂质含量通过经管60的提取清洗和通过经洗液管46和例如分离装置34下游的补充水管62供给的新鲜的补充水可以保持在可接受的限度内。新鲜的补充水可包括去离子水和／或在适宜处理后（如EP－A－498591所述）的来自工艺过程其它地方的循环水。补充水也供应补充损失的水，所述损失是由于闪蒸操作的结果，所述操作压力降低，抽出的水经管36A供给第一级分离装置32，在这里可以使用，如下文所述。

部分溶剂（主要是水）可以从净回路转移，并经管36A加入第一级分离装置32中使用，例如用作洗液。在引入第一级分离装置前，

至少加热到和原料浆料大体相同的温度，但是低于在分离温度下沸腾的温度。净回路的一部分溶剂以这样的方式转移，转移的水构成第二回路（“脏”回路）的一部分溶剂，第二回路包括罐30、管64、66、第一级分离装置32、管33和／或35，和由从第一级分离装置32供给滤液用于待纯化的粗对苯二酸再制浆和结晶在转移到储罐30前结束。第二回路循环的液体比第一回路循环的液体携带的杂质量高得多。两个回路之间的“界面”是通过管68构成的，经管68在第一级分离装置32中回收的对苯二酸通入构成第一回路的一部分的再制浆罐。但是，经这条路线进入第一回路的对苯二酸由于进行了有效地分离和洗涤过程，因此有较低的杂质含量。通常，供给第一级和第二级分离装置的洗液的速度当经管36A连接时和没有连接管36A时都基本相同。

由于利用能将从浆料中过滤对苯二酸和高效洗涤过程结合成一体的设备的有效洗涤，和由于采用了较干净的水的回路在罐40中进行再制浆操作，就可以使整个分离过程(包括第一级和第二级分离装置)在相当经济的水利用下进行操作。这又导致减少了排出物的负荷和随后的处理过程。

在图2的优选方案中，从再制浆溶剂中分离结晶后，进行洗涤。然而，由于对苯二酸产品在这级中可能有足够的纯度，因此洗涤不是必要的。在这种情况下，洗涤过程就可以省略，而必须补充的水量可在一适宜位置例如经管62引入“净”回路。使用洗涤过程时，补充的水仍然可以在一适宜位置如管62供给。经管47闪蒸出的水蒸汽也在一适宜的位置如管62方便地再引入净回路。

在图2优选方案的另一种改进中。除了将供给的液体从“净”回

路转移到第一级分离装置３２用作洗液或者代替洗液外，这种转移的液体的至少一部分可间接地输送到第一级分离装置。例如转移的液体（或它的一部分）在进入净化过程前，可以用于粗对苯二酸的制浆和溶解。然后转移的液体经罐３０和管６４及６６通入第一级分离装置３２。因此在这个实例中，转移的液体（或其一部分）可以与经管３３和／或３５从第一级分离装置排出的母液和／或洗液合并。

说　明　书　附　图

图 1

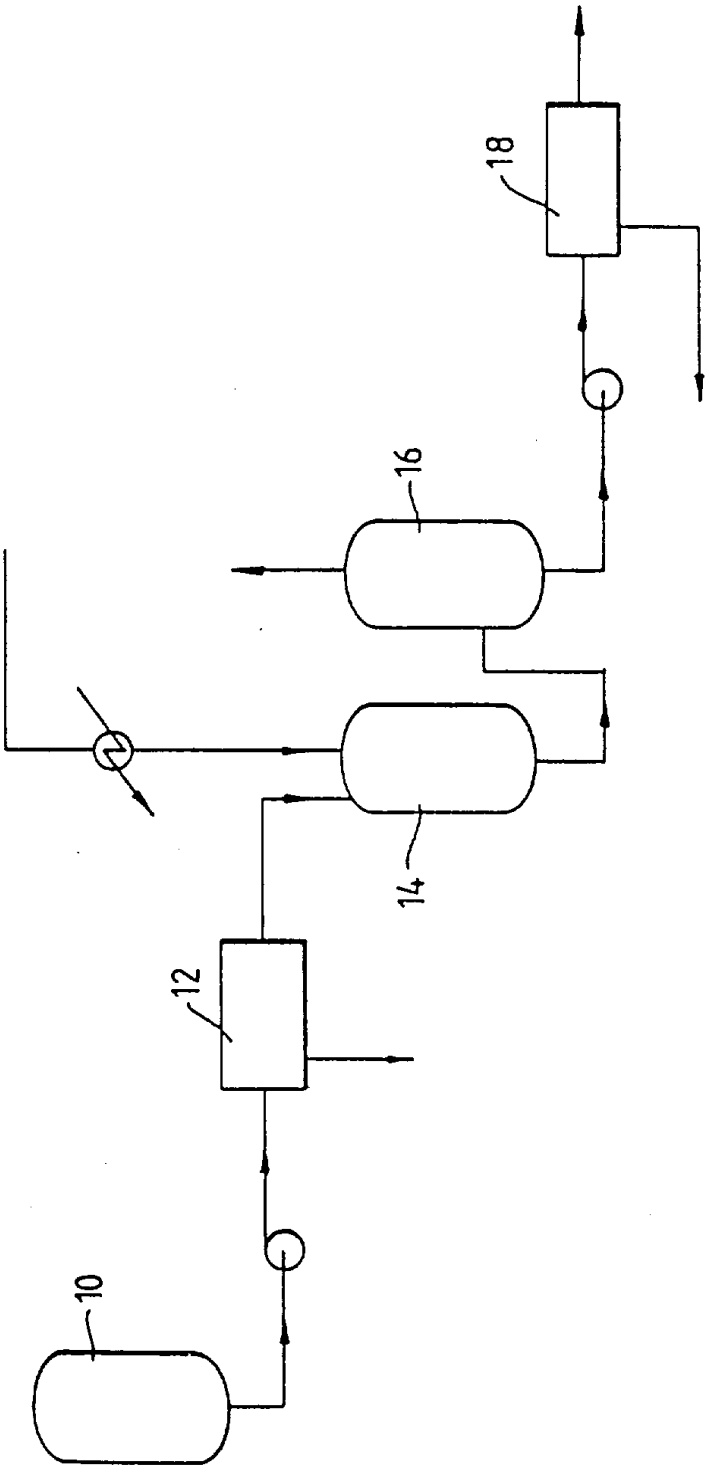
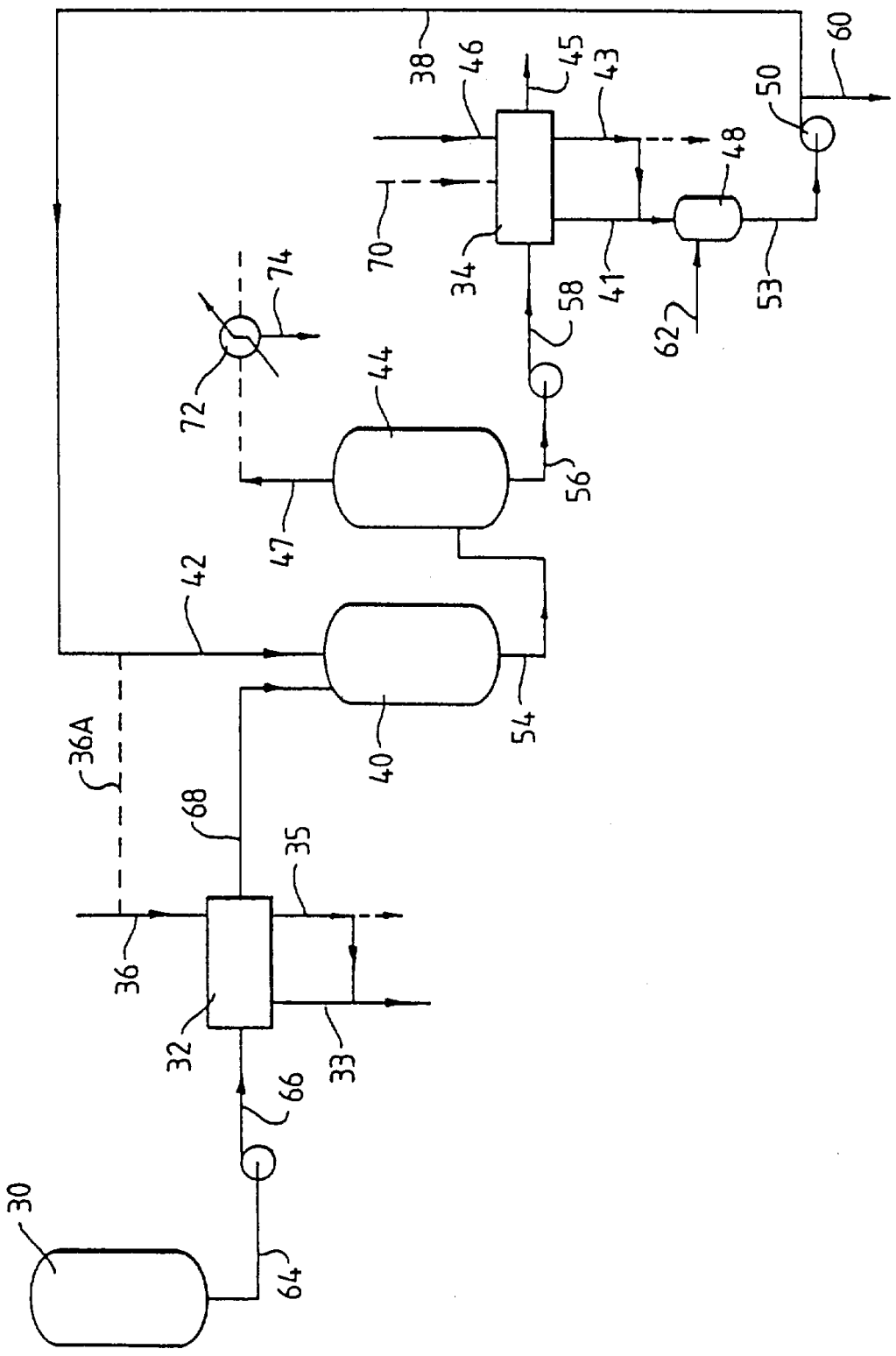


図2


30
64
66
32
33
36
36A
68
35
40
42
54
47
44
72
74
56
58
34
70
46
45
43
48
41
62
53
50
60
38