

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 51/21

C07C 51/265

C07C 63/26



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 98814233.3

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1213982C

[22] 申请日 1998.8.6 [21] 申请号 98814233.3

[30] 优先权

[32] 1998.8.3 [33] US [31] 09/127751

[86] 国际申请 PCT/US1998/016268 1998.8.6

[87] 国际公布 WO2000/007970 英 2000.2.17

[85] 进入国家阶段日期 2000.12.21

[71] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 J·A·特纳 D·C·伍德科克

审查员 罗 玲

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 罗才希

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 生产纯羧酸的改进方法

[57] 摘要

一种在溶剂中通过催化液相空气氧化合适的前体生产纯羧酸的方法，其中在高溶剂：前体比以及足以保持纯酸在形成时处于溶液中的反应条件下，在活塞流反应区中进行氧化反应，以及由该方法制得的产物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种生产纯羧酸的方法，它是通过选自脂族羧酸或非脂族有机酸和任选包括水的溶剂中催化液相氧化相应的前体，该方法包括：
- 5 (a) 在 2000 - 10000KPa 的压力下形成包括溶剂和氧化催化剂的原料流；
- (b) 将气态氧溶解在原料流中使得氧气浓度达到 0.5% - 3.0%w/w，以及任选将原料流预加热至 120℃ - 180℃；
- (c) 连续并同时原料流和所述前体送入活塞流反应区中形成反应介质，其中溶剂:前体比至少 30:1 而且使得生成的羧酸在形成时保持
10 在溶液中；
- (d) 系统地降低步骤 (c) 中反应介质的压力，同时将其冷却至 120℃ - 180℃，因此沉淀出羧酸晶体，形成淤浆；
- (e) 任选浓缩淤浆；和
- (f) 从淤浆中回收羧酸晶体。
- 15 2. 根据权利要求 1 的方法，其中系统地降低步骤 (c) 中反应介质的压力通过如下步骤完成：(i) 首先降低反应介质的压力至 1000 - 3000KPa，由此使得未反应的氧、水、前体和挥发性的副产物蒸发并将蒸汽从反应介质中放空，其后 (ii) 在一个或多个另外步骤中将反应介质的压力降低至 300KPa，同时将反应介质冷却至 150℃。
- 20 3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中包括将步骤 (f) 中残留的反应介质作为原料流组份循环到反应器的另外步骤。
4. 一种生产纯对苯二甲酸的方法，即通过选自脂族羧酸和任选包括水的溶剂中催化液相氧化对二甲苯，该方法包括：
- 25 (a) 在 2000 - 10000KPa 的压力下形成包括溶剂和氧化催化剂的原料流；
- (b) 将气态氧溶解在原料流中使得氧气浓度达到 0.5% - 3.0%w/w，以及任选将原料流预加热至 120℃ - 180℃；
- (c) 连续并同时原料流和所述的对二甲苯送入活塞流反应区，在反应介质中形成对苯二甲酸，其中溶剂:对二甲苯比至少 30:1，并
30 使得对苯二甲酸在形成时保持在溶液中；
- (d) 系统地降低步骤 (c) 中反应介质的压力，同时将其冷却至

120℃ - 180℃, 由此沉淀出对苯二甲酸晶体, 形成淤浆;

(e) 任选浓缩淤浆; 和

(f) 从淤浆中回收对苯二甲酸晶体。

- 5 5. 根据权利要求 4 的方法, 其中系统地降低步骤 (c) 中反应介质的压力通过如下步骤完成: (i) 首先降低反应介质的压力至 1000 - 3000KPa, 由此使得未反应的氧、水、对二甲苯和挥发性的副产物蒸发并将蒸汽从反应介质中放空, 然后 (ii) 在一个或多个另外步骤中将反应介质的压力降低至 300KPa, 同时将反应介质冷却至 150℃, 该方法还包括将步骤 (f) 残留的反应介质作为原料流组份循环到反应器的
- 10 另外步骤。

生产纯羧酸的改进方法

发明背景

5 本发明涉及一种在溶剂中通过催化液相氧化合适的前体生产纯羧酸的改进方法，更具体地讲涉及一种生产高纯对苯二甲酸的方法，根据该方法，通过在足以保持形成的对苯二甲酸处于溶液中所需的温度和压力以及高溶剂:前体比下、在活塞流反应区中进行该氧化反应。其后从形成的反应介质中系统地结晶出纯对苯二甲酸，无
10 需单独纯化回收纯晶体。

纯对苯二甲酸，一种用于生产可转化为纤维、薄膜和容器的聚对苯二甲酸亚乙酯（即 PET）的重要原料，通过纯化粗品或工业级对苯二甲酸进行工业生产。实际上所有工业级的对苯二甲酸均是通过催化液相空气氧化对二甲苯来生产。工业生产方法使用乙酸作为
15 溶剂、多价重金属或金属作为催化剂。钴和锰是最广泛使用的重金属催化剂，溴用作该方法中可再生的自由基源。

将乙酸、空气（分子氧）、对二甲苯和催化剂连续地送入保持在 175℃ - 225℃ 和 1500 - 3000KPa（即 15 - 30atm）的氧化反应器中。原料乙酸:对二甲苯比通常小于 5:1。加入的空气量超过所需的
20 化学计量量，使得副产物形成降至最小。氧化反应是放热反应，热量通常通过使乙酸溶剂沸腾来除去。冷凝相应的蒸汽并将大部分冷凝液回流至反应器。每摩尔对二甲苯反应生成两摩尔水，停留时间取决于该方法，通常为 30 分钟 - 2 小时。

来自反应器的流出物为粗对苯二甲酸晶体的淤浆，通过过滤回收、洗涤、干燥并储存。其后将它们送入单独的纯化步骤。主要的
25 杂质是由于不完全氧化对二甲苯而形成的 4-羧基苯甲醛（4-CBA）。尽管粗品级对苯二甲酸的纯度通常大于 99%，但是对于由其制得的 PET 而言要达到所需的聚合程度仍不够纯。

发明概述

30 本发明是一种连续生产纯羧酸的改进方法，即通过在含有脂肪羧酸和任选水的溶剂中催化液相氧化合适的相应前体，该方法明显

地降低反应器的停留时间并使得纯酸晶体以系统的即定义好的结晶顺序直接从形成的反应介质中沉淀出来，该结晶顺序与氧化反应是分开的。例如对于对苯二甲酸，本发明的方法不必要单独纯化粗 TA 晶体。该方法包括：

5 (a) 在 2000 - 10000KPa 的压力下形成包括溶剂和氧化反应催化剂的原料流；

(b) 将气态氧溶解在原料流中使得氧气浓度达到 0.5% - 3.0%w/w，以及任选将原料流预加热至 120℃ - 180℃；

10 (c) 连续并同时原料流和前体送入活塞流反应区中形成反应介质，其中溶剂：前体比至少约 30:1 而且使得生成的羧酸在形成时保持在溶液中；

(d) 系统地降低步骤 (c) 中反应介质的压力，同时将其冷却至 120℃ - 180℃，由此沉淀出纯酸晶体，在反应介质中形成纯晶体的淤浆；

15 (e) 任选浓缩淤浆；和

(f) 从淤浆中回收纯酸晶体。

纯酸晶体可以从反应介质（这里也称为“母液”）中通过过滤和洗涤以湿饼形式回收，然后直接传送到下一反应步骤例如酯化，或者将晶体干燥并储存。

20 根据本发明的另一方面，在规定的步骤中完成纯酸晶体从反应介质中的沉淀即结晶，即通过 (i) 首先降低反应介质的压力至 1000 - 3000KPa，由此使得未反应的氧、水、乙酸和挥发性的副产物如二氧化碳蒸发并将蒸汽从反应介质中放空，其后 (ii) 在一个或多个另外的步骤中将反应介质的压力降低至约 300KPa，同时将反应介质

25 冷却至约 150℃。

根据另一方面，本发明涉及主要由分散长菱形晶体形式的基本上纯的对苯二甲酸组成的物质的新组合物，该晶体通过如下方法生产：

30 (a) 在 2000 - 10000KPa 的压力下形成包括乙酸和氧化反应催化剂的原料流；

(b) 将气态氧溶解在原料流中使得氧气浓度达到 0.5% -

3.0%w/w, 以及任选将原料流预加热至 120°C - 180°C;

(c) 连续并同时将对二甲苯送入活塞流反应区以便在反应介质中形成对苯二甲酸, 其中乙酸:对二甲苯比至少约 30:1, 由此形成的对苯二甲酸保持在溶液中;

5 (d) 系统地降低步骤 (c) 中反应介质的压力, 同时将其冷却至 120°C - 180°C, 由此沉淀出基本上纯的对苯二甲酸晶体, 形成淤浆;

(e) 任选浓缩淤浆; 和

10 (f) 从淤浆中回收基本上纯的对苯二甲酸晶体。根据本发明生产的纯对苯二甲酸晶体的结构明显地有角, 例如长菱形, 由此不同于根据现有技术生产的 TA 晶体, 该晶体容易变为许多较小晶体的圆形聚集。

本发明的方法由单级活塞流氧化反应步骤生产高纯羧酸晶体, 包括结晶和产物回收, 而无需单独另外的纯化步骤。

15

发明详述

本发明是一种在脂肪羧酸溶剂、特别是乙酸存在下, 催化液相氧化合适的前体如对二甲苯生产高纯羧酸的改进的连续方法。对于对苯二甲酸, 纯晶体为分散的明显有角的长菱形结构形式的晶体, 不同于根据已知的氧化/纯化方法生产的 TA 酸晶体。用于描述根据
20 本发明方法生产的羧酸晶体中的术语“纯”、“高纯”和“基本上纯”可互换使用, 是指该酸晶体的纯度至少 99.5% (重量), 尽管纯度可以高达 99.9% (重量), 甚至更高如 99.95% (重量)。

这里所描述的方法涉及生产高纯对苯二甲酸, 尽管该方法适用于生产许多纯的苯多元羧酸, 例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸等及其
25 混合物。通过首先在 2000 - 10000KPa 的高压下形成包括溶剂即脂族羧酸、典型地为乙酸或非脂族有机溶剂如苯甲酸和氧化反应催化剂的原料流实施该方法。实际上, 原料流中通常含有一些水。因此, 用于描述本发明方法的术语“溶剂”是指总量的 (i) 水, 如果有, 其浓度为 3% (重量) - 高达 30% (重量), 以及 (ii) 脂族羧酸,
30 或非脂族有机酸。

将分子氧溶解于原料流中使得溶解氧的浓度达到 0.5% - 3.0% w/w, 然

后在将原料流导入反应区之前，将其加热至 120℃ - 高达 180℃。氧源可以是纯氧、空气或任何方便使用的含氧气体。

实际上，将原料流与对二甲苯和催化剂同时并连续送入活塞流反应器中，由此形成反应介质，其中形成的溶剂：对二甲苯比至少约 5 30:1，尽管当该方法达到令人满意的结果时溶剂：对二甲苯比可以高达 200:1。在一优选的实施方案中，溶剂：对二甲苯比为 65:1。

本方法是在氧化催化剂存在下进行的，其中催化剂可以是均相或多相并选自一种或多种重金属化合物如钴和/或锰化合物。此外，催化剂也可以包括氧化促进剂如溴或乙醛。本发明方法中催化剂和 10 氧化促进剂的选择及其使用和处理属于常规操作。在将原料流导入反应区之前将催化剂/氧化促进剂组份以液体形式作为溶液加入到原料流中，在整个方法过程中它们基本上保留在溶液中。

这里使用的术语“活塞流反应器”通常定义为管式反应区，其中当反应物流过管子或导管时发生径向混合。然而，本发明可以包 15 括任何类似于活塞流反应区的反应器构型，只要该类型反应器适合进行本发明方法中的氧化反应，即在无沸腾的液相中进行氧化反应。反应区中反应介质的停留时间相对较短，即 5 分钟或更少，这考虑到反应是选择性的且在本发明的反应条件下进行得非常快。实际上，现已观察到活塞流下的氧化反应在 0.5 - 2.5 分钟后即可达到 20 理想的转化率。

氧化反应是放热反应，热量为每公斤反应的对二甲苯 12.6×10^6 J。通常该热量通过使得乙酸溶剂沸腾来除去，其中冷凝形成的蒸汽并将变化量的冷凝物回流至反应器中。然而，根据本发明，溶 25 剂的选择、溶剂：前体比、温度和压力应调整好以使得当反应介质流过活塞流反应区时，保持反应介质尤其是氧和 TA 在非沸腾的液相中。此外，在操作中反应放出的热量没有必要必须从反应区中除去。

在与活塞流氧化反应分开的结晶步骤中，从反应介质中回收纯 TA。结晶包括系统地降低反应介质的压力和温度，因此 TA 作为基本 30 上纯的晶体从反应介质中沉淀出来，同时杂质和其他反应副产物保留在溶液中。在 180℃ - 高达 250℃ 的温度和 2000KPa - 10000KPa 的压力下，反应介质离开活塞流反应区并送入单独的结晶步骤中。

结晶可以通过在单个步骤或几个分级步骤中将反应介质的压力降低至约 300KPa 同时将温度降低至约 150℃ 来完成。

在本发明的一优选实施方案中，纯 TA 晶体的结晶在两个基本级中完成。在第一级中，将反应介质的压力降低至 1000 - 3000KPa，
5 例如 2000KPa，由此使得未反应的氧、水、乙酸和挥发性的副产物如碳氧化物蒸发并将蒸汽从反应介质中放空。其后在第二级中，在一个或多个其他步骤中降低反应介质的压力，同时将反应介质冷却至约 150℃。降压可以通过任何合适的方法完成，例如将反应介质通过减压阀或液体涡轮机。

10 纯 TA 晶体从反应介质中沉淀出来并形成 1% - 6% w/w 浓度的稀淤浆。现已发现，通过降低本发明方法中反应介质的温度至 150℃ 结晶，主要杂质如 4 - CBA 和不希望的发色体将保留在溶液中，否则将与 TA 一起沉淀出来。这样，根据本发明通过催化液相氧化对二甲苯可以生产纯的 TA 晶体，而无需单独的纯化步骤。

15 为了操作经济，可以通过任何合适的方法将稀淤浆增稠，即浓缩至酸晶体的浓度较高，高达约 60% w/w。其后纯 TA 晶体可以通过过滤从淤浆中回收、洗涤以及任选干燥并储存。回收纯 TA 晶体后的反应介质，即母液可以循环并作为原料流组份送入氧化反应中。

实际上，用于在连续基础上运行该方法的原料流将包括循环的
20 母液，考虑到起始原料流的化学和物理方面的损失，在母液中将补充新鲜的脂族羧酸（例如乙酸）和新鲜的液体催化剂。原料流将被加压并氧化，然后在约 120℃ - 150℃ 的入口温度和升高的压力下与液体对二甲苯同时送入活塞流反应区，使得形成的反应介质中溶剂：对二甲苯比约为 65:1，结果反应快速进行（即反应器的停留时间为
25 0.5 - 2.5 分钟）而不会沸腾，所形成的 TA 保留在溶液中。尽管反应可以是绝热的，但是可以使用冷却的方法回收并再使用直接来自反应的热量。

现将参照如下实施例描述本发明。

实施例

30 实施例 1 活塞流反应器氧化反应

使用包括两个原料容器、一个反应旋管和两个产物收集器的活

塞流反应器体系进行实验。通过不同的气压和适当的阀操作形成同时来自原料容器且经过反应旋管进入任一个产物收集器的物流。

第一容器中装有已知的在乙酸/水溶剂中的对二甲苯的组份。第二原料容器中装有已知的在乙酸/水溶剂中的催化剂组份。将空气在
5 确保所需量的氧气（超过化学计量量的对二甲苯）进入溶液中的压力下，通过浸渍管导入两个原料容器中。将原料容器和反应旋管浸渍在油浴中使得原料预加热至所需的反应温度。然后在第一产物收集器中形成同时来自原料容器且经过反应旋管的物流，该收集器标记为“off spec”。经过预定时间后，将来自反应旋管的产物流转
10 换到第二产物收集器中。再经过一段预定时间后，将产物流再转换回“off-spec”收集器中。实验结束后，将所有容器冷却、放空、洗净并排放。将样品收集器的固体和液体组份回收、称重并分析，计算离开反应旋管的反应溶液的组成。

表 1 中，记录了不同反应停留时间的实验中 TA 前体对甲苯甲醛
15 (ptolald)、甲苯甲酸(ptol)和 4-羧基苯甲醛(4-CBA)的浓度。在此规模下，整个过程中反应在几乎等温的条件即接近 210℃的油浴温度下进行，。

实施例证明了停留时间对前体浓度的影响。停留时间为 4.86 分钟时，对二甲苯至 TA 的单程转化率大于 99.5%（前体小于 0.5%的原料对二甲苯）。停留时间为 1.28 分钟时，对二甲苯至 TA 的单程
20 转化率降至约 84%。然而，显著的是，整个过程中对二甲苯至 4-CBA 的转化率（在传统方法中该中间体容易与 TA 共沉淀）为大约 1% 或更低。对二甲苯至 TA 的高单程转化率对于本方法并不重要，只要离开反应器的反应流中 4-CBA 的浓度较低。在结晶步骤过程中，前体
25 基本上保留在反应介质的溶液中，即溶解在母液中，因此它们可以循环至活塞流氧化反应器中。

表 1: 活塞流反应器氧化的结果

在所有实验中，如下参数是固定的（所有组份均为 w/w）：

溶剂：水 5%，乙酸 95%

30 对二甲苯：0.5% w/w（溶剂：对二甲苯比为 200:1）

催化剂：Co 632ppm, Mn 632ppm, Br 1264ppm + Zr 96ppm

油浴温度:210℃

实施例	反应时间 (min)	反应器溶液 (ppm w/w)		
		ptolald	ptol	4CBA
1	1.28	228	687	76
2	1.78	55	411	51
3	2.28	132	312	42
4	2.31	99	192	38
5	3.29	15	82	6
6	4.86	1.7	27	<0.1

实施例 2 结晶

5 在升高的温度(210℃)和足够高以保持液相的压力下在5% w/w水和95% w/w乙酸溶剂中制备含有2% w/w对苯二甲酸(TA)、125ppm 4-CBA、175ppm ptol和其他氧化中间体的溶液。将该溶液通过减压阀连续送入结晶器中,控制结晶器中的压力和温度使得TA从溶液中沉淀出来。将结晶器中生成的淤浆向前送入另外的结晶器中,其中压力和温度被系统地降低至周围环境值,使得TA进一步沉淀。

10 在实验过程中,回收第一结晶器中的晶体(热过滤的TA)并分析4-CBA和对甲苯甲酸(ptol)的含量和中值粒度(使用Coulter LS230激光衍射psd分析器)。也回收下游物流容器中的晶体(冷过滤的TA)并分析用作参考。

15 在表2中,记录了第一结晶器温度、停留时间和搅拌速度不同的实验中的热过滤的TA、4-CBA和ptol的含量以及中值粒度。为了参考,也包括冷过滤的TA的一次分析。实施例7、8和9表明,在热过滤的TA中,当过滤温度从196℃降低至148℃时,4-CBA和ptol的含量也降低。数据还表明中值粒度随着温度的降低而增加。

20 在一单独的实验中,实施例10和11表明在热过滤的TA中,过滤温度从151℃降低至126℃引起4-CBA浓度的增加,而ptol浓度和中值粒度降低。

总之，当综合考虑关于中间体结合和中值粒度时，实施例 7-11 指出了最佳结晶器的温度，为 140-160℃，尤其约 150℃。

实施例 12 和 13 表明将第一结晶器的停留时间从 9 分钟增加至 18 分钟，对于中间体结合和中值粒度均有益。实施例 14 和 15，当与实施例 9 一起考虑时表明将第一结晶器的搅拌速度从 270rpm 增加至 1000rpm，对于中值粒度没有很大影响，但是容易降低中间体的结合。

表 2 结晶实验结果

在所有实验中，如下参数是固定的（所有组份均为 w/w）：

10 溶剂：水 5%，乙酸 95%

原料溶液中芳香族化合物：TA 2%，4CBA 125ppm，ptol 175ppm

原料溶液的温度：210℃

实施例	第一结晶器停留时间(min)	第一结晶器搅拌速度(rpm)	第一结晶器温度(℃)	4CBA 含量(ppm)	ptol 含量(ppm)	中值粒度(micro)
7	12	1,000	196	2,360	345	59
8	12	1,000	176	1,040	218	114
9	12	1,000	148	670	89	134
10	18	1,500	151	710	138	96
11	18	1,500	126	1,060	117	86
12	18	1,000	173	980	150	106
13	9	1,000	179	1,140	217	96
14	12	270	152	930	123	139
15	12	500	150	790	106	135
参考	12	1,000	148	2,340	281	102
				(冷过滤)	(冷过滤)	(冷过滤)