〔19〕中华人民共和国专利局

〔51〕Int.Cl.⁴
C07C 63/26
C07C 51/43

〔12〕发明专利申请公开说明书

〔11〕CN 86 1 06971 A

〔43〕公开日 1987年4月8日

〔21〕申请号 86 1 06971
〔22〕申请日 86.10.7
〔30〕优先权
〔32〕85.10.7 〔33〕美国 〔31〕785.322
〔32〕86.9.10 〔33〕美国 〔31〕905,766
〔71〕申请人 阿莫科公司
地址 美国伊利诺伊州芝加哥东伦道200号
〔72〕发明人 霍比·施罗德 戴维·尤金·詹姆斯
〔74〕专利代理机构 中国专利代理有限公司
代理人 罗才希

〔54〕发明名称 粗对苯二甲酸的纯化

〔57〕摘要

粗的对苯二甲酸水溶液在分层置放的多种贵金属催化剂存在时通过氢化作用进行纯化。最初，将要纯化的溶液通过一层钌－碳催化剂，铑－碳催化剂或铂－碳催化剂，然后再通过一层钯－碳催化剂。根据选择，可将上述纯化过的对苯二甲酸水溶液再经位于钯－碳催化剂层下游的铑－碳催化剂层进一步处理，以减少其中4－羧基苯甲醛的含量。

871A03816/20-399

北京市期刊登记证第1405号

CN 86 1 06971 A

权　利　要　求　书

1．一种纯化粗对苯二甲酸的方法，包括如下步骤：

使上述粗对苯二甲酸水溶液在大约１００℃到３５０℃温度下和足以维持溶液基本上处于液相的压力下，在有氢气存在时通过一个颗粒催化剂床，上述颗粒催化剂床是一层状床，其中第一催化剂层以活性碳为载体，含有基态时最外层轨道具有单个电子的、元素周期表中第Ⅷ族的一种金属，下面的催化剂层含钯，以活性碳为载体；上述溶液首先通过第一层催化剂，然后再通过第二层；并

接着，使氢化后的水溶液冷却，以便使产生的纯对苯二甲酸通过结晶从上述溶液中分离出来。

2．根据权利要求１所述的方法，其中溶液温度维持在大约245℃到300℃左右，且其中的氢气量大约是化学计量所需值的２倍。

3．根据权利要求１所述的方法，其中，对苯二甲酸水溶液通过催化剂床的空间速度大约是5小时$^{-1}$到２５小时$^{-1}$左右。

4．根据权利要求３所述的方法，其中，对苯二甲酸水溶液通过催化剂床的空间速度大约是１０小时$^{-1}$到１５小时$^{-1}$左右。

5．根据权利要求１所述的方法，其中，对苯二甲酸水溶液在上述第一催化剂层中的停留时间大约是该水溶液在颗粒催化剂床上总停留时间的1／2到１／１００左右。

6．根据权利要求１所述的方法，其中所说的第Ⅷ族金属是铑。

7．根据权利要求６的方法，其中铑在第一催化剂层上的浓度大约为０.０1%到２%（以第一催化剂层中催化剂的重量为基准，并且以元素铑计算）。

8．根据权利要求１的方法，其中粗对苯二甲酸中４－羧基苯甲

醛含量最高达约１０，０００ppm（重量），并且颗粒催化剂床中存在的氢气量至少等于使４－羧基苯甲醛的含量减少到预定标准时按化学计量法所要求的量。

９．纯化粗对苯二甲酸的一种方法，包括如下步骤：

在大约１００℃到３５０℃左右温度下，在足以维持溶液基本处于液体状态的压力下，在一颗粒催化剂床中，使上述粗对苯二甲酸水溶液发生氢化作用；上述颗粒催化剂床是一层状床，包括第一催化剂层和第二催化剂层，第一层以活性碳为载体，含有一种基态时最外层轨道有单个电子的元素周期表中第Ⅷ族的金属，第二层含有钯，以活性碳为载体；在进行上述氢化作用时，伴有一氧化碳生成，其间维持从颗粒催化剂床流出的液体中对甲苯甲酸与苯甲酸的重量比小于２.５左右，存在于颗粒催化剂床中的氢气量至少等于按化学计量计算使４－羧基苯甲醛的含量减少到预定标准，并将生成的至少一部分一氧化碳转变成碳氢化合物所要求的量；然后将氢化后的水溶液冷却，用结晶方法使较纯的对苯二甲酸从上述溶液中分离出来。

１０．根据权利要求１的方法，其中对甲苯甲酸与苯甲酸的重量比大约维持在１.５到０.５左右。

１１．一种适合于氢化含有４－羧基苯甲醛的较不纯的粗对苯二甲酸水溶液的层状催化剂床，包括：

第一催化剂层，由颗粒活性碳载体构成，其中含有一种基态时最外层轨道有单个电子的元素周期表中第Ⅷ族的金属；和

第二催化剂层，由含钯的颗粒活性碳载体构成。

１２．按照权利要求１１中所述的层状催化剂床，其中的第一催化剂层构成催化剂床的较少部分，而第二催化剂层构成催化剂床的大

部分。

１３．按照权利要求１１中所述的层状催化剂床，其中颗粒载体上的上述第Ⅷ族金属的含量大约为０.０１％到２％左右（重量）（以载体和金属的总重量为基准，并以元素金属计算）。

１４．按照权利要求１１中所述的层状催化剂床，其中所述第Ⅷ族金属是铑，含量大约为０.５％（重量）（以载体和金属的总重量为基准，并以元素金属计算）。

１５．按照权利要求１１中所述的层状催化剂床，其中所说的第Ⅷ族金属是钌。

１６．按照权利要求１１中所述的层状催化剂床，其中所说的第Ⅷ族金属是铑。

１７．按照权利要求１１中所述的层状催化剂床，其中所说的第Ⅷ族金属是铂。

１８．按照权利要求１１中所述的层状催化剂床，其中第一催化剂层厚度至少为２５毫米左右。

１９．按照权利要求１１中所述的层状催化剂床，其中第一催化剂层对第二催化剂层的体积比大约是０.００１到１左右。

２０．按照权利要求１１中所述的层状催化剂床，其中第一催化剂层对第二催化剂层的体积比大约为０.１。

２１．按照权利要求１１中所述的层状催化剂床，其中所说的第一催化剂层的第Ⅷ族金属与第二催化剂层钯的摩尔比大约是１到０.００１左右。

２２．按照权利要求１１中所述的层状催化剂床，其中所说的第

２３．按照权利要求１１中所述的层状催化剂床，其中第一催化剂层由铑-碳催化剂构成，而第二催化剂层由钯-碳催化剂构成。

２４．按照权利要求２３中所述的层状催化剂床，其中催化剂床中铑与钯的摩尔比大约是１到０.００１左右。

２５．按照权利要求２３中所述的层状催化剂床，其中催化剂床中铑与钯的摩尔比大约是０.１。

２６．按照权利要求２３中所述的层状催化剂床，其中第一催化剂层中铑的浓度是该层催化剂的大约０.０１％到２％左右（重量），而第二层中钯的浓度是该层催化剂的大约０.０１％到２％左右（重量）。

２７．按照权利要求２３中所述的层状催化剂床，其中第一催化剂层中铑的浓度大约是该层催化剂的０.５％（重量），而第二催化层中钯的浓度大约是该层催化剂的０.５％（重量）。

２８．按照权利要求１１中所述的层状催化剂床，其中还包括第三个催化剂层，该层位于上述第二催化剂层的下游并由含铑的颗粒活性碳载体构成。

２９．按照权利要求２８中所述的层状催化剂床，其中第三催化剂层厚度至少是５０毫米左右。

３０．一种纯化含４-羧基苯甲醛高达１０，０００ppm（重量）的较不纯的对苯二甲酸的方法，包括下列步骤：

在大约１００℃到３５０℃左右温度下和足以维持溶液处于液态的压力下，在氢气存在时，使上述不纯的对苯二甲酸的水溶液通过一个颗粒催化剂床；上述颗粒催化剂床是一种层状床，它包括上下两个催化剂层，第一层以活性碳为载体，含有一种基态时最外层轨道含有

单个电子的元素周期表中的第Ⅷ族金属，下面一层是以活性碳为载体的钯催化剂；上述溶液先通过第一层，然后通过第二层；颗粒催化剂床中存在的氢气量至少等于使4-羧基苯甲醛含量降到预定标准时化学计量计算所要求的氢气量，其中对苯二甲酸水溶液在上述第一催化剂层上的停留时间是该溶液在颗粒催化剂床中总停留时间的大约1／2到1／100左右；

然后冷却氢化过的水溶液，以便用结晶方法使较纯的对苯二甲酸从上述溶液中分离出来。

粗对苯二甲酸的纯化

本发明一般地说明了粗对苯二甲酸的催化纯化方法及其使用的催化剂体系，并且更着重地涉及一种层状催化剂床及其在此纯化过程中的应用。

聚合级或“纯净的”对苯二甲酸是聚对苯二甲酸乙酯的原料。而聚对苯二甲酸乙酯则是用来生产聚酯纤维、聚酯膜、制瓶及制造类似容器用的树脂的主要聚合物。

按照Meyer 在美国专利３５８４０３９号中或stech 等人在美国专利４４０５８０９号中所述，纯的对苯二甲酸是将纯度较低的工业级即“粗的”对苯二甲酸用氢气和贵金属催化剂纯化而得到的。纯化过程中，粗对苯二甲酸在较高温度下溶于水，将所得溶液进行加氢反应，如Pohlmann 在美国专利３７２６９１５号中所述，最好在贵金属加氢催化剂，特别是以碳为载体的钯催化剂存在下加氢，这一加氢步骤将存在于粗对苯二甲酸中的各种发色体转变为无色产物。

但是，即使纯化以后，纯净的对苯二甲酸产品仍然含有发色体。人们强烈希望减少这些保留在纯化过的对苯二甲酸中的发色体的浓度。纯化过的对苯二甲酸的色度一般是直接测定，其溶液的光密度，或者测量其固体本身的b^* －值。纯对苯二甲酸的光密度是在其碱性溶液中（所用溶液如氢氧化钠或氢氧化铵）测定它对３４０毫微米的光吸收。

在下面两篇文献中叙述了基于亨特(Hunter）色度标记法的固体b^*－值的测定方法：Hunter，“The Measurement of

Appearance"，第8章，102－132页，John Wiley 和 Sons，纽约市，纽约州（1975），以及Wyszecki 等，"Color Science，Concepts and Methods，Quantitative Data and Formulae"，第2版，166－168页，John Wiley 和 Sons，纽约市，纽约州（1982）。

更准确地说，提纯过的对苯二甲酸的 b^*－值，例如可以用一台 Diano 匹配扫描分光光度计 来测定。如下所述，将纯对苯二甲酸压成厚度约为0.25吋，直径约为1吋的小片。然后用滤除紫外光的白光照射小片。测定由样品反射的可见光谱，并用CIE标准观察函数（Standard observer functions）计算三色激励值（X，Y，和 Z）。用加权－纵坐标方法，由下列公式得出三色激励值：

$$X=\sum_{400}^{700} R_\lambda \bar{x}_\lambda \,,\quad Y=\sum_{400}^{700} R_\lambda \bar{y}_\lambda \,,\quad Z=\sum_{400}^{700} R_\lambda \bar{z}_\lambda \,,$$

其中 R_λ 是在波长为 λ 时物体的反射百分率，而 $\bar{x}_\lambda$，$\bar{y}_\lambda$ 和 $\bar{z}_\lambda$ 是在波长为 λ 时对CIE光源D65的标准观察函数。三色激励值 x，y 和 z，根据直观看来与该物体颜色相匹配的 λ 射光的混合色来识别物体的颜色。但是，三色激励值用以鉴定颜色是有限的，这是因为它与用肉眼看来有意义的颜色表观特征无关，而且在颜色的间隔方面也与目测的差异不均一。结果，采用了"统一颜色标度"（UCS），即把简单的公式用于近似直观的响应。Diano 仪器使用的UCS标度是CIE 1976 $L^*a^*b^*$ 公式，它将三色激励值转换为 L^*，a^*，和 b^* 值，表示如下：

$$L^*=25(100y/y_0)^{1/3}-16$$

$$a^*=500[(x/x_0)^{1/3}-(y/y_0)^{1/3}]$$

$$b^{*} = 200[(y/y_0)^{1/3} - (z/z_0)^{1/3}]$$

L^{*} 值用来量度物体的光度或白度，当 $L^{*} = 100$ 时表示纯白色，$L^{*} = 0$ 表示黑色，L^{*} 值在二者之间表示灰色。严格地说，L^{*} 值是三色激励值中 y 值的函数。b^{*} 一值是黄－蓝特性的量度，其正值代表黄色显现，负值表示蓝色显现。b^{*} 一值是三色激励值中 y 和 z 二者的函数。

另外，即使纯化以后，提纯过的对苯二甲酸也常含有杂质，这些杂质在受到波长为２６０－３２０毫微米光的激发时，发出波长为３９０－４００毫微米的荧光。人们强烈希望进一步减少纯化过的对苯二甲酸中的这类荧光。因为这类杂质的浓度变化显著，因此常对纯的对苯二甲酸产品规定这类荧光的允许量。通过纯化对苯二甲酸来控制这类荧光的问题是复杂的，这是因为某些荧光杂质是可溶的，并且可用通常纯化对苯二甲酸的方法将其去除，而其它一些荧光杂质是不溶的，也就不能用通常的方法将其去除。另外，由于粗对苯二甲酸纯化过程中的化学还原作用，某些受２６０－３２０毫微米波长光的激发在３９０－４００毫微米波长段并不发荧光的杂质，被转变成它们的还原形式，这种还原形式被２６０－３２０毫微米波长的光激发后可发出３９０－４００毫微米波长的荧光。

Puskas 等人，在４３９４２９９号和４４６７１１０号美国专利中，公布他们使用了联合贵金属催化剂，例如，用置于多孔性碳表面上的钯／铑催化剂，来纯化对苯二甲酸水溶液。这两份专利还说明了在还原条件下铑－碳催化剂的应用，并综述了以前制备适用于纯化对苯二甲酸，具有活性和选择性的第Ⅷ族金属催化剂的各种已知方法。其纯化方法是将其中主要杂质４－羧基苯甲醛氢化成为对甲苯甲

酸。

但是，对甲苯甲酸也是一种杂质，必须从氢化后的对苯二甲酸水溶液中除去。由于对甲苯甲酸的溶解度比对苯二甲酸大，因此可以将大部分的对甲苯甲酸除去，但是，当氢化后的对苯二甲酸溶液进行结晶以从水中回收纯的对苯二甲酸时，有相当大量的对甲苯甲酸被捕集在纯对苯二甲酸的晶体中。

为了避免在分离对甲苯甲酸时伴随出现的这些缺点，又因为苯甲酸比对甲苯甲酸更容易溶解于水，已经建议在钯一碳催化剂存在下在水溶液中，使4－羧基苯甲醛脱羰变成苯甲酸，而不使可能存在于粗对苯二甲酸水溶液中的其它杂质同时发生加氢反应。例子可参看Olsen 的美国专利3456001号。

但是，上述将4－羧基苯甲醛变成苯甲酸的脱羰作用产生出等摩尔数的一氧化碳，它对象钯这样的贵金属是一个毒物，这是众所周知的。（例子可见Kimura 等的美国专利4201872号）。为努力减少催化剂中毒，Kimura 等人在上述专利中建议，在较低的操作压力下进行脱羰，以便减少液体反应介质中溶解的一氧化碳浓度。操作压力也必须控制在严格规定的范围内。产生的一氧化碳以气态从反应器中排出。

现已发现，在前述粗对苯二甲酸的纯化过程中，使用下面的催化剂体系和溶液流程可以使粗对苯二甲酸纯化过程中产生的对甲苯甲酸的量减至最小。催化剂体系由两层组成，第一层，是基态时最外层轨道中有单个电子，元素周期表中的第Ⅷ族金属承载于碳载体上形成的催化剂颗粒；第二层是钯－碳催化剂颗粒。溶液流程是：将粗对苯二甲酸水溶液通过上述第一层铑－碳催化剂颗粒，然后再通过第二层

钯－碳催化剂颗粒。使用上述催化剂体系的方法并不促进4－羧基苯甲醛变成对甲苯甲酸的加氢反应，而是促进其脱羰反应而变成苯甲酸。苯甲酸在水中比对甲苯甲酸更易溶解，因此在对苯二甲酸结晶过程中，也就比对甲苯甲酸更容易从对苯二甲酸中分离出来。这就允许原始溶液中4－羧基苯甲醛的含量较高，处理费用便宜。此外，所产生的一氧化碳也没有引起催化剂体系的中毒。

我们还发现，使用上述催化剂体系的这种方法，与单独使用一般的钯－碳催化剂相比，能使得到的纯对苯二甲酸中的发色体和发荧光杂质的浓度进一步减小。

本发明打算在分层设置的多种贵金属催化剂存在下，通过加氢反应纯化粗的对苯二甲酸的水溶液。通过费－托（Fischer-Tropson）型反应，在把生成的一氧化碳转变为碳氢化合物，如甲烷，乙烷或类似物质的同一反应器中，同时也把大部分4－羧基苯甲醛转变成苯甲酸。用这种方法可以生产纯度较高的，发色体和发荧光物质的含量较低的对苯二甲酸。如果需要，生成的苯甲酸可以作为有商业价值的副产物加以回收。

按照本发明，是将比较不纯的对苯二甲酸水溶液，按重量计，以对苯二甲酸为基准，最好含有高达约10，000ppm的4－羧基苯甲醛）在含有多层不同氢化催化剂的，充满液体的，层状颗粒催化剂床中进行加氢反应。在催化剂床中，第一催化剂层是以活性碳为载体的金属催化剂层，该金属是在基态时其最外层轨道具有单个电子的，元素周期表中的第Ⅷ族金属，这些金属有钌，铑和铂，第二催化剂层，也在催化剂床中，处于第一催化剂层的下游，它是以活性碳为载体的钯催化剂。

加氢反应在大约100℃－350℃温度下和在足以维持溶液呈

液态的压力下（通常大约２００－１，５００磅／吋²表压）进行，并伴有一氧化碳生成。要纯化的对苯二甲酸水溶液先通过第一催化剂层，然后通过第二催化剂层，二者都处于还原条件下，即此时有氢气存在。

生成的一氧化碳在反应器中转变成碳氢化合物，如甲烷，乙烷及类似物质。一氧化碳的转变也需要氢气，这样，存在于充满液体的颗粒床中的氢气量最好至少等于按照化学计量所需要的氢气量，化学计量的依据是水溶液中４－羧基苯甲醛含量降到预定标准并且将至少一部分，最好是大部分生成的一氧化碳转变为碳氢化合物。

氢化后的水溶液，即流出催化剂床的液体，再经冷却，以便通过结晶使纯化过的对苯二甲酸从溶液中分离出来。

在附图中：

图１是实施本发明的装有层状颗粒催化剂床的反应器示意图；

图２表示了在层状催化剂床中，在各种氢气分压下，４－羧基苯甲醛转变为苯甲酸的情况，并且在同样条件下和一个未分层的钯／碳催化剂床的转化情况做了比较，该层状催化剂床中第一层是铑／碳催化剂，第二层是钯／碳催化剂，在该催化剂床中铑／钯摩尔比大约为１：１０；

图３表明了在铑／钯摩尔比大约为1：1的层状催化剂床中的转化情况，以及在同样条件下与在未分层的钯／碳催化剂床中转化情况的对照结果。

在发明的方法特别适用于纯化由对二甲苯在溶剂中通过连续催化的液相氧化作用制得的粗对苯二甲酸。适用于对二甲苯的催化液相氧化反应的溶剂包括任一 C_2－C_6 的脂肪族单羧酸，如乙酸，丙酸，正

丁酸，异丁酸，正戊酸，三甲基乙酸和已酸，和水以及它们的混合物。最好的溶剂是乙酸和水的混合物引入氧化反应器，其组成最好是含水1－20（重量）%。由于在液相氧化反应中放出的大量热，至少部分地被氧化反应器中溶剂的蒸发所消耗，部分溶剂作为蒸汽从反应器中排走，然后冷凝，再循环回到反应器中。另外，一些溶剂随产物从反应器中流出。将粗的对苯二甲酸产品从产品物流中分出以后，所得产品物流中的至少一部分母液（溶剂）一般要再循环回反应器。

在生产纯对苯二甲酸的方法中，氧化步骤所用的分子氧气源的氧浓度可以是多种多样的，从空气到纯氧气不等。空气是分子氧的最好来源。为了避免形成爆炸性混合物，送入反应器的含氧气体应当防止气体－蒸汽混合物中的氧含量为0.5-8（体积）%（基于无溶剂测定）。例如，通入含氧气体的速度足以为每个甲基基团提供1.5－2.8摩尔的氧气量时，这就在冷凝器的气体－蒸汽混合物中造成0.5-8（体积）%的氧气含量（基于无溶剂测量）。

在生产粗对苯二甲酸的方法中，氧化一步所用的催化剂包含钴，锰，和溴等组分，另外，还可以包括该领域已知的催化加速剂。在液相氧化中，催化剂中钴组分中的钴（以元素钴计算）与对二甲苯重量比的范围是：每克摩尔对二甲苯约0.2-10毫克原子（mga）钴。催化剂中锰组分中的锰（以元素锰计算）与钴组分中的钴（以元素钴计算）的重量比范围是每毫克原子钴约0.2－10毫克原子锰。催化剂中溴组分中的溴（以元素溴计算）与催化剂中钴、锰组分中的钴、锰总量（以元素钴、锰计算）的重量比范围是每克原子钴、锰总量约0.2－1.5毫克原子溴。

钴、锰组分能各自以任一已知的离子或化合物形式存在，在反应

器中的溶剂里钴，锰和溴。应是可溶的。例如，当溶剂为乙酸介质时，可以使用钴和／或锰的碳酸盐，四水乙酸盐，和／或溴。合适的溴源可以使溴对钴锰总量的毫克原子比在０．２：１．０到１．５：1.0的范围内。包括单质溴（Br_2），或离子溴（例如，HBr，NaBr，KBr，NH_4Br 等等），或者已知在氧化操作温度下能给出溴离子的有机溴化物（例如，溴苯，苄基溴，单－或二－溴乙酸，溴乙酰基溴化物，四溴乙烷，二溴化乙烯，等）。用分子溴和离子溴的总量来确定是否满足元素溴对钴锰总量的毫克原子比为0.2:1.0 到 1.5:1.0 。在氧化操作条件下，由有机溴化物释放的溴离子很容易通过已知的分析手段测定。例如已经发现，在１７０－２２５℃的操作温度下每克摩尔四溴乙烷产生大约３有效克原子的溴。

操作过程中，氧化反应器维持的最小压力为保持对二甲苯和至少７０%的溶剂基本上处于液态所需的压力。由于蒸发而离开液相的对二甲苯和溶剂作为蒸汽－气体混合物从氧化反应器中排走，冷凝后，再回到氧化反应器中。当溶剂为乙酸－水混合物时，氧化反应器中合适的反应表压大约在０－３５千克／厘米^{2}的范围内，一般大约从10千克／厘米^{2}到３０千克／厘米^2。通常，氧化反应器中的温度大约为１２０℃到２４０℃，最好是大约１５０℃到２３０℃。溶剂在氧化反应器中的停留时间一般约从２０分钟到大约１５０分钟，最好约从３０分钟到大约１２０分钟。

得到的产品是一较不纯的或称粗的对苯二甲酸水溶液，其中包括较大量的杂质，如４－羧基苯甲醛，它的含量可能高达10,000ppm（重量）（以对苯二甲酸为基准）这些杂质除使生成的聚对苯二甲酸乙酯聚合物有色以外，反过来，又影响由对苯二甲酸生成聚对苯二甲

酸乙酯的聚合反应。

实施本发明的过程是在较高的温度和压力下，在一固定的层状催化剂床中进行的。下流式和上流式两种反应器均可使用，待纯化的粗对苯二甲酸溶解于水或类似的极性溶剂中。水是较好的溶剂；但其它合适的极性溶剂是具有较低分子量的烷基羧酸，可单独使用或与水混合使用。纯化过程中，反应器以及对苯二甲酸溶液的温度范围大约为１００℃（２１２°Ｆ）到大约３５０℃（６６０°Ｆ）。最好的温度范围是大约２７５℃（５３０°Ｆ）到大约３００℃（５７２°Ｆ）。

反应器的压力基本上取决于纯化过程的温度。因为，可以溶解足够数量不纯的对苯二甲酸时的温度显著高于极性溶剂的正常沸点，所以，操作压力必须明显高于大气压力，以维持水溶液处于液态。如果反应器是被液体全充满的，则反应器压力可以通过给料泵速度来控制。如果反应器有一顶部空间，反应器可以单独用气态氢或氢与惰性气体，如水蒸汽和／或氮气的混合物来维持顶部空间的压力。惰性气体与氢气混合使用也为调节反应器中的氢气分压（尤其是在较低的氢气分压情况下）提供了有利的手段。为此目的，最好在引入反应器以前使惰性气体和氢气混合。一般说来，氢化期间反应器压力大约是２００到１５００磅／吋^{2}表压，通常的范围大约是９００到１２００磅／吋^{2}表压。

氢化反应器可以有几种操作方式。例如，在反应器中能够维持预定的液面高度，对于任何给定的反应器压力，可以按照足以维持预定液面的速度通入氢气。反应器实际压力与其中对苯二甲酸溶液的蒸汽压间的差就是反应器气相空间中的氢气分压。换句话说，如果氢气与惰性气体（如氮气）混合后送入，则反应器实际压力和其中的对苯二

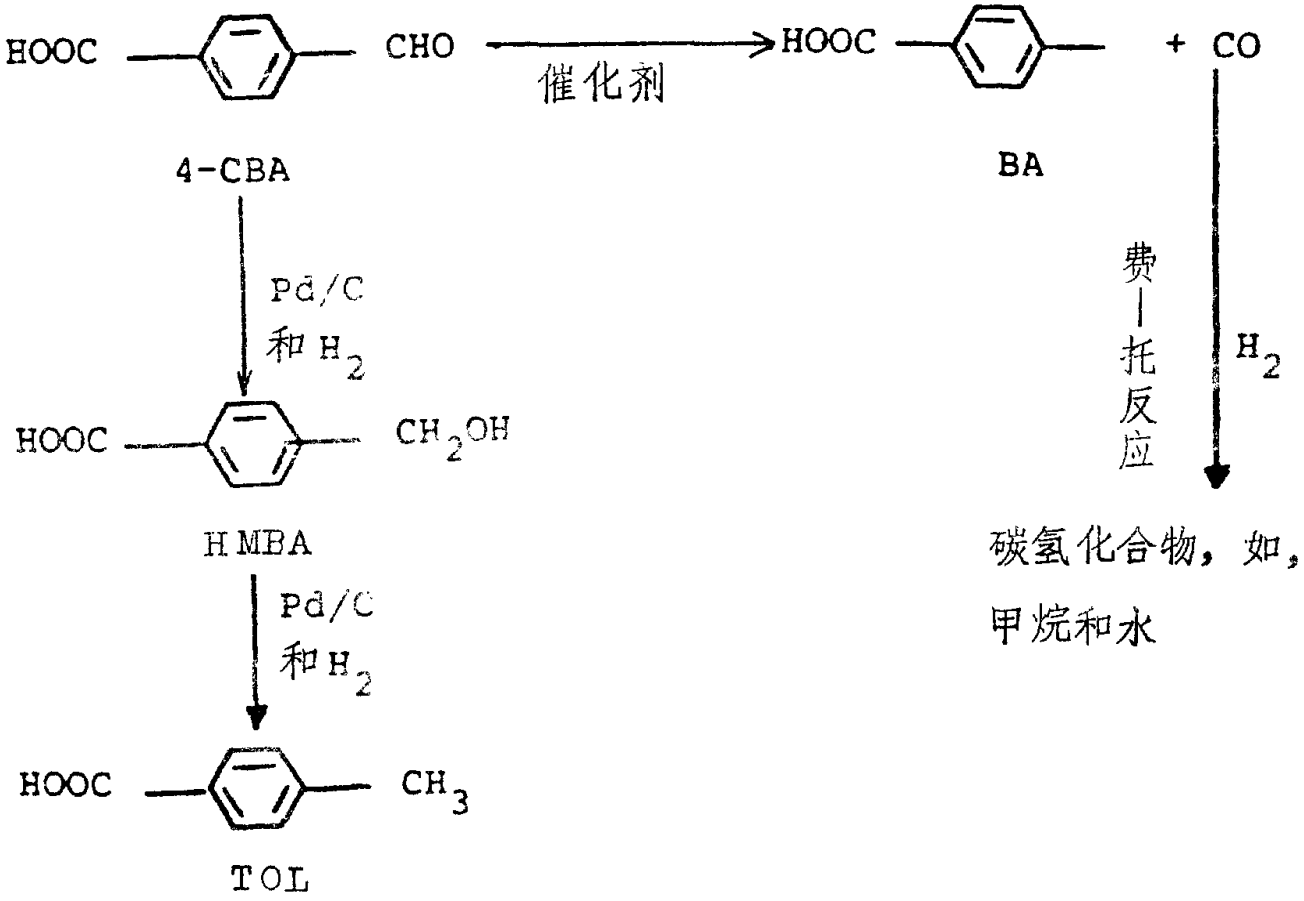
甲酸溶液蒸汽压间的差是氢气和混入的惰性气体的分压之和。在这种情况下，可以从混合气中氢气和惰性气体的相对含量计算出氢气的分压。

在另一种操作方式中，反应器可被对苯二甲酸溶液充满，因而，反应器没有气相空间，即反应器在充满液体的情况下运行，靠溶解的氢进行反应。在这个例子中，调节进入反应器的氢气流速能够调整溶液中的氢气浓度。如果需要，可以从溶液的氢气浓度计算出一个氢气的假分压值，而上述浓度本身又与通入反应器的氢气流速有关。

在通过调整氢气分压控制反应过程的操作方式中，反应器中的氢气分压最好在大约１０磅／吋^{2}到２００磅／吋^2，或者更高的范围内，这取决于反应器工作压力的额定值、不纯对苯二甲酸的沾污程度、所用各催化剂的活性和寿命，以及操作中要考虑的类似因素。

在用直接调整进料溶液的氢气浓度来控制反应过程的操作方式中，氢气通常是不饱和的，反应器本身是被液体充满的。这样，调整通入反应器的氢气流速，就可以根据需要控制溶液中氢气浓度。通常，提供给纯化反应器的氢气量，在所用反应条件下应足以进行所期望的加氢反应。

按照本发明，可以认为，在纯化含有4－羧基苯甲醛（4－CBA）的对苯二甲酸水溶液时，发生了以下的基本反应，其生成物是对羟甲基苯甲酸（ＨＭＢＡ），对甲苯甲酸（ＴＯＬ），和苯甲酸（ＢＡ）。



这样，粗对苯二甲酸中的大部分4－羧基苯甲醛脱去羰基变成苯甲酸，剩下的大都在同一反应器中变成对甲苯甲酸。对苯二甲酸分解生成苯甲酸和氢化生成4－羧基苯甲醛的现象也要发生，但这两个反应都是次要的。

在以前，在4－羧基苯甲醛的氢化反应器中存在一氧化碳被认为是一个难题，因为一氧化碳会抑制加氢催化剂的活性，现在的工艺过程解决了这一问题，它通过被认为是赞－托型的反应，使生成的一氧化碳中至少相当大一部分在反应器中转化成碳氢化合物，如甲烷。最好是大部分生成的一氧化碳转变为碳氢化合物。生成的碳氢化合物副产品对纯对苯二甲酸来说是惰性的，并且可以用吹扫或其它常用方式将其从生成的反应产物中分离掉。

脱羰作用和一氧化碳转变为碳氢化合物的过程被认为是基本上同

时发生在本发明的层状固定催化剂床的第一层中。脱羰和一氧化碳转化过程的催化剂是分布在载体上的元素周期表中第Ⅷ族金属，它在基态时最外层轨道有单个电子。有关的元素周期表可以在“Handbook of Chemistry and Physics，54版，Chemical Rubber Company，Cleveland，Ohio（1973）的前面封皮的内侧找到。铑是较好的催化剂；但是钌和铂也是合用的。这些催化剂有商品出售。

例如由Engelhard 公司（新泽西州，Newark）可以买到一种合用的钯－碳催化剂，编在“钯－活性碳颗粒（碳编码CG－5）”栏下。同样地，合用的铑－碳催化剂也可从Engelhard 公司购得，编在“铑－活性碳颗粒（碳编码CG－5）”和“铑－活性碳颗粒（碳编码CG－21）”栏下。这两种铑－碳催化剂都具有大约1，000米^2／克的低温氮吸附（N_2 BET）表面积，颗粒大小都是美国系列筛4×8目。具有类似大小和表面积的其它合用的铑－碳催化剂可从Johnson Matthey 公司购买（Seabrook，New Hampshire）编在“11766铑，1%置于蒸汽活化碳颗粒，无水”栏下。

催化剂的载体是活性碳，通常来自颗粒状的椰壳木炭，其表面积大约至少为600米^2／克（N_2；BET 法），最好是大约800米^2／克到大约1，500米^2／克。但是，只要能满足表面积要求，其它多孔的碳载体或基质也可使用。除椰壳木炭外，从其他可以利用的植物或动物也可以制得活性碳。

置于载体上的钌，铑或铂的重量百分数大约在0.01－2%的范围内。催化剂总重量，即金属加上活性碳载体的重量。金属重量是

以元素金属计算的。催化剂上的金属量最好是大约０．５%。

４－羧基苯甲醛氢化成为对甲苯甲酸是发生在层状固定催化剂床第二层中的主要反应。这第二层由常用的钯－活性碳（Pd／C）催化剂颗粒构成。一般的钯－碳催化剂含钯大约０．０１－２（重量）%（相对于催化剂总重量，并且以元素金属计算）。钯的载体是多孔和惰性的，而且，最好是具有大约６００米^2／克到１５００米^2／克表面积的活性碳。钯－碳加氢催化剂合适的载体是大家所熟知的，例如Meyer 在美国专利３５８４０３９号中对此有叙述。

氢化床中颗粒催化剂层的相对厚度是可变的；但是，第一催化剂层最好是固定床的较小部分，而第二催化剂层则应构成其较大部分。在整个时间里，当输入的粗对苯二甲酸水溶液流经第一催化剂层时，该催化剂层总是较厚的，其厚度足以避免在此形成明显的沟流。为此目的，不论催化剂床直径大小，第一催化剂层厚度大约至少要２５毫米（大约１吋）。就体积而言，第一催化剂层最好大约是第二层（钯－碳催化剂层）体积的十分之一；但是，第一与第二层催化剂体积比的范围大约可在０．００１到大约１之间。

第一和第二催化剂层中的催化剂金属的相对量可有不同。一般地，第一层中所需的第Ⅷ族金属（计算方法规定如上）与第二层中的钯的摩尔比大约是１：１到１：１０００，最好的摩尔比是１：１０。

在反应条件下，供应的氢气量当然应能满足生成的一氧化碳转变为碳氢化合物的需要，还要满足４－羧基苯甲醛氢化生成对甲苯甲酸的反应要求。对于４－羧基苯甲醛转变成对甲苯甲酸的反应，按化学计量法计，要求２摩尔的氢对１摩尔的４－羧基苯甲醛。对于４－羧基苯甲醛转变为苯甲酸的反应，按化学计量学所要求的氢气量取决于

生成的一氧化碳。如果生成的所有一氧化碳都转变成甲烷，就需要3摩尔的氢气对1摩尔的4－羧基苯甲醛。供给催化剂床的氢气量最好（对于催化剂床中发生的上述主要反应）大约是化学计量所要求的氢气量的二倍。

向反应器中催化剂床输入粗对苯二甲酸的速率最好是足以维持催化剂床的液体流出物中的对甲苯甲酸（ＴＯＬ）与苯甲酸（ＢＡ）的重量比约小于２．５。液体流出物中对甲苯甲酸与苯甲酸重量比维持在大约１．５到０．５左右更好。

通过催化剂床的粗对苯二甲酸水溶液的空间速度（磅对苯二甲酸溶液／－磅催化剂／小时）大约为５／小时到２５／小时，最好是大约１０／小时到１５／小时。对苯二甲酸溶液在催化剂床中的停留时间依照所用催化剂活性而改变。然而，对苯二甲酸溶液在第一催化剂层的停留时间一般是其在催化剂床中停留总时间的大约１／２到１／１００。

在催化剂床中影响4－羧基苯甲醛转化程度的四个主要因素是催化剂金属在催化剂床中的装载量，催化剂活性，总层数和床厚，以及料液通过速度。但是，实际上，即使在最佳操作条件下，从催化剂床流出的含水液体中4－羧基苯甲醛的含量，按重量计，以对苯二甲酸为基准仍大约为２５到５０ppm 。对于纯对苯二甲酸某些方面的应用，这样一个4－羧基苯甲醛含量是可以接受的，而在其它一些场合，则希望进一步减少液体流出物中4－羧基苯甲醛的含量。

为此目的，已经发现可以提供一种另加第三催化剂层的催化剂床。该催化剂层以颗粒状铑－碳为催化剂，位于上述第二催化剂层的下游一边。在共同未决的美国专利申请系列号７８５３２１中对此有更详

细地叙述，题为“使4－羧基苯甲醛相对含量更低的对苯二甲酸纯化方法”。上述同时提交的申请说明书也在此引入，其有关部分可以作为参考。

简言之，在这种情况下，颗粒状铑－碳催化剂层是输入溶液离开反应器前要通过的最后一层。固定催化剂床的第三催化剂层含有大约0.01%到大约2%（重量）的铑（相对于第三层颗粒催化剂总重量，并按元素金属计算）。

如果有含铑－碳催化剂的第三催化剂层，则该层至少厚50毫米。就是说，第三催化剂层的最小厚度大约是催化剂床中第一催化剂层最小厚度的2倍。第三催化剂层的最大厚度可随所用各铑－碳催化剂的活性，反应器的通过速度，第一催化剂层的厚度，进料溶液中4－羧基苯甲醛的含量，以及类似的因素而改变。但是，第三催化剂层厚度总是小于催化剂床厚度的一半，即它只是催化剂床总厚度的一小部分。

图1表示的层状催化剂床适用于氢化含有4－羧基苯甲醛的不太纯的对苯二甲酸水溶液。下流式反应器10充满了要纯化的粗对苯二甲酸水溶液12。料液经过导管14进入反应器10，纯化过的含有较少4－羧基苯甲醛的对苯二甲酸水溶液经导管16由底部流出反应器10。固定颗粒催化剂床18由第一催化剂层20，第二催化剂层22和第三催化剂层（任选的）24构成。

第一催化剂层20由颗粒状载体，如活性碳构成，其中含有元素周期表中第Ⅷ族金属，该金属在基态时最外层轨道有单个电子。为此目的，打算使用的金属有钌，铑和铂。较好的金属是铑。活性碳载体上的金属和本发明上面讨论过的有关内容相同。

第二催化剂层22也是由颗粒状的载体，如活性碳构成，含钯量

和本发明上述有关讨论中的量相同。

任选的第三催化剂层24由颗粒状载体（如活性碳）和铑构成。如上所述，后者的含量，以催化剂总重量为基准，并按元素金属计算大约是0.01－2%最好是约0.5%（重量）。

对于熟悉本领域的人来说，很明显，本发明在另一方面的应用是生产苯甲酸，一种有商业利用价值的化合物，例如，作为食品贮藏剂，棉布印花的腐蚀剂，以及制造苯甲酸盐（酯），苯甲酰基化合物，染料和类似产品的中间体。为此目的，使4－羧基苯甲醛水溶液在耐压容器中，在氢气存在时，和颗粒状催化剂（含有一种上述的最外层轨道有单个电子的第Ⅷ族金属）相接触。其反应条件，除了不必使水溶液通过钯－碳催化剂床或层以外，和上述纯化对苯二甲酸水溶液时的条件相同。

如上所述，在4－羧基苯甲醛脱羰变成苯甲酸的同时，生成一氧化碳。在这种特定情况下，将一氧化碳从产生的水溶液中分离掉，而用任一通常的方法将苯甲酸回收。

通过下述实例对本发明做进一步的说明。

例1： 在层状催化剂床中氢化粗对苯二甲酸水溶液

一个中间试验用的下流式反应器，装有一个直径1吋，长6.5吋的固定催化剂床。催化剂床仅由颗粒状商品钯-碳催化剂构成（40克；钯0.5%（重量），Engelhard公司出品），或者由两个催化剂层组成，上面是铑-碳颗粒催化剂层（4克；铑0.5%（重量）），下面是同样的商品钯-碳颗粒催化剂层（40克）。铑-碳催化剂是以硝酸铑为前体化合物，在pH＝2的水中，用北美活性碳G_{-201}作载体制备而成。所有催化剂都经热洗，并在高压釜中，在对苯二甲酸和氢气存在下老化72小时。反应器的操作温度大约是280℃（535°F），氢气的分压是50，100，和150磅／吋^2。总的反应器压力分别是大约975，1025和1075磅／吋^{2}表压。把含有大约12%（重量）的对苯二甲酸和大约2700 ppm的4-羧基苯甲醛的粗对苯二甲酸浆液以1.6千克溶液／小时的速率输进反应器中。观察到的结果汇编于下面表I中。

表 I

4-羧基苯甲醛的氢化作用

		氢气压力，磅／吋^2		
催化剂床	反应产物	50	100	150
钯／碳	对甲苯甲酸，ppm	3227	3696	3990
（40克）	苯甲酸，ppm	705	673	631
	对甲苯甲酸／苯甲酸	4.58	5.49	6.32
铑／碳（4克）	对甲苯甲酸，ppm	2433	2852	3371
钯／碳	苯甲酸，ppm	1595	1587	1581
（40克）	对甲苯甲酸／苯甲酸	1.53	1.80	2.13

上面的结果表明：上层为铑－碳催化剂，下层为钯－碳催化剂的层状催化剂床，和只含钯－碳催化剂的催化剂床相比，苯甲酸的产量增加，4－羧基苯甲醛转变成对甲苯甲酸的量减少。

例2：　钯／碳和铑／碳催化剂的选择性

在容积为1加仑的钛高压釜中，对商用钯－碳催化剂（4克；钯0.5%（重量）；Engelhard）和按照上面例1方法制备的铑－碳催化剂（4克；铑／碳比为0.5%（重量）的选择性做了比较。在大约277℃（约530°F）下将粗对苯二甲酸（大约290克）溶于水（大约1190克），置于高压釜中，通入氢气，使得在反应器温度下氢气分压大约为50磅／吋^2。然后，将钯－碳催化剂或铑－碳催化剂加入高压釜。在刚好加入催化剂之前取出对苯二甲酸溶液的最初样品，以后按预定的时间间隔取样。样品经液相色谱分析，测定了样品中4－羧基苯甲醛，对羟甲基苯甲酸（HMBA），对甲苯甲酸和苯甲酸的含量。

所得结果汇编于下面的表Ⅱ。

表　Ⅱ

高压釜试验

	商用0.5% Pd／C催化剂					0.5% Rh／C催化剂				
	反应产物，ppm					反应产物，ppm				
时间，小时	4-CBA	HMBA	TOL	BA	总量	4-CBA	HMBA	TOL	BA	总量
0	2610	99	582	379	3670	~2500	190	587	~400	3677
0.5	581	1295	1337	1047	4260	560	275	662	2256	3753
1	170	1410	1651	1106	4377	148	125	665	2616	3554
2	64	952	2167	1215	4398	31	133	796	3003	3963

小时	4-CBA	HMBA	TOL	BA	总量	4-CBA	HMBA	TOL	BA	总量
3	49	715	2548	1524	4836	11	91	785	2950	3837
4	34	437	2710	1509	4690	1	68	786	3048	3893

上述结果表明：和商用钯－碳催化剂相比，铑－碳催化剂在强烈的还原条件下具有使4－羧基苯甲醛脱羧的惊人能力，而4－羧基苯甲醛的还原速度并没有不利的变化。

例3：　钯／碳催化剂床和含有等量铑／碳和钯／碳的层状催化剂床的比较

在一下流式中间试验反应器中，用一个商用钯－碳催化剂床(10克；0.5%（重量）钯；Engelhard）和另一个上层为铑－碳催化剂（5克；0.5%（重量）铑），下层为钯－碳催化剂（5克；0.5%（重量）钯－碳；Engelhard）的催化剂床，分别氢化粗对苯二甲酸水溶液。

输入反应器的溶液含有大约12%（重量）的对苯二甲酸和大约2，700 ppm的4－羧基苯甲醛。反应器条件如下：

温度：　280℃（535°F）

压力：　975，1025和1075磅／吋²表压

氢气分压：　50，100和150磅／吋²

停留时间：　0.63分

检测反应器流出物中4－羧基苯甲醛，苯甲酸，对羟甲基苯甲酸和对甲苯甲酸的含量。观测到的量用图解法表示在图3中。计算出的对甲苯甲酸与苯甲酸的重量比（TOL／BA）列在下面表Ⅲ中。

表 Ⅱ

各种氢气分压下对甲苯甲酸与苯甲酸的重量比（TOL／BA）

	在下列氢气分压下（磅／吋²）的TOL／BA值		
催化剂床	50	100	150
只有钯／碳	2.61	4.75	5.2
铑／碳和钯／碳等重量分层	0.85	1.07	1.27

上表中的数据表明：当使用上面为铑－碳层和下面为钯－碳层的层状催化剂床时，反应器流出物中对甲苯甲酸与苯甲酸的重量比明显降低。

例4： 钯／碳催化剂床和层状催化剂床（铑／碳和钯／碳）效能比较。

与上面例3的方法相似，用一下流式试验反应器来比较只含55克商业钯／碳催化剂（0.5%（重量）钯；Engelhard）的催化剂床和另一个上层为5克铑／碳催化剂（0.5%（重量）铑），下层为50克商业钯／碳催化剂（0.5%（重量）钯；Engelhard）的双层催化剂床的效能。所有催化剂都在钛高压釜中，在对苯二甲酸和氢气存在下老化72小时。

输入反应器的溶液含有大约12%（重量）的对苯二甲酸，和大约2，700ppm的4－羧基苯甲醛。反应器条件如下：

温度： 280℃（530°F）

压力： 975，1025和1075磅／吋²表压

氢气分压： 50，100和150磅／吋²

停留时间： 3.5分

检测了反应器流出物中苯甲酸，对羟甲基苯甲酸和对甲苯甲酸的含量。观测到的结果汇编于图2。每隔半小时取一次样，每个样分析三次，图2中的每个条带代表四个样品的平均值。

计算出的对甲苯甲酸与苯甲酸的重量比值列于下面表Ⅳ中。

表　Ⅳ

不同处理条件下TOL/BA重量比值

催化剂床	在下列氢气分压下（磅/吋²）TOL/BA值 50	100	150
Pd/C(操作A)	2.96	3.28	3.77
Rh/C和Pd/C重量比1：10（操作B）	1.09	1.35	1.51
Rh/C和Pd/C重量比1：10（操作B）	1.04	1.34	1.57

图2中的数据表明：当使用层状的铑-碳和钯-碳催化剂床时，随着反应器流出物中对甲苯甲酸含量的减少，流出物中苯甲酸含量相应地增加。

例5：　在还原条件下使用铑/碳催化剂，CO转变为甲烷的情况

在一氧化碳转变为甲烷的过程中，将使用铑-碳催化剂（0.5%（重量）铑）和在纯化对苯二甲酸水溶液时通常使用的钯-碳催化剂（0.5%（重量）钯-碳）的效果作了对比。

两种催化剂都首先在1加仑的钛高压釜中，在对苯二甲酸和氢气存在下，老化72小时。然后，使等量的相应催化剂（4克）在维持大约277℃（大约530°F）的高压釜中和对苯二甲酸水溶液（290克粗对苯二甲酸；1160克水）接触4小时。在反应温度

下，高压釜中也存在氢气和一氧化碳混合物（１００磅／吋^{2}的氢气和２０磅／吋^{2}的一氧化碳）

在上述４小时时间以后，切断高压釜的加热系统，并使高压釜冷却到环境温度左右，从高压釜中取出气体样品，分析其中一氧化碳，二氧化碳和甲烷的含量。分析结果列在下面表Ⅴ中。

表　Ⅴ

气体样品中的烃含量

	摩尔%		
催化剂	CO	CO_2	CH_4
Pd／C	15.64	0.56	0.01
Rh／C	14.45	1.53	2.27

前面的分析表明：只有铑－碳催化剂才能将显著数量的一氧化碳转变成甲烷。

例６：　光学性质和荧光特征的改进

例6涉及在工业设备中连续纯化粗对苯二甲酸每天２４小时的操作过程，这些对苯二甲酸是在工业设备中，在高的温度和压力下，在有氧化催化剂存在时，由对二甲苯和含氧气体在溶剂中进行连续液相氧化作用而生成的。氧化过程中使用的具体的溶剂，含氧气体，催化剂，温度，压力和溶剂停留时间的种类和范围都在上文中描述过。而且，上面提到的气体，溶剂，催化剂，温度，压力和溶剂停留时间，对于每种操作基本上都相同。

例６也涉及到两组操作。在这两组操作中，纯化反应采用的含水溶剂，温度，压力和总空间速度（每小时每份催化剂总重量对应的粗对苯二甲酸重量）的种类和范围都在上文中描述过。　而且，上述溶

剂，温度，压力和总空间速度在每组操作中基本上都相同。在其中一组操作中（操作A），催化剂颗粒床仅含有钯-碳催化剂颗粒（以元素钯计算，含0.5%（重量）的钯，总表面约为1，000米^2/克，颗粒大小为4到8目）。在另一组操作中（操作B），使用同样的床，只是要从顶部除去床中钯-碳催化剂颗粒总量的10%（重量），代之以一层铑-碳催化剂颗粒（以元素铑计算，含0.5%（重量）的铑，总表面积约为1，000米^2/克，颗粒大小为4到8目）。

在A和B每组操作中，粗对苯二甲酸水溶液引入到纯化反应器的顶部，并从催化剂床的顶部下流到底部。此外，A和B两组操作至少各需连续4天，每天运行24小时。

数据表明：对操作A，得到的纯对苯二甲酸的平均光密度为0.09，平均b^*值为1.18，平均荧光指数为0.95。对操作B，得到的纯对苯二甲酸的平均光密度为0.08，平均b^*值为0.81，平均荧光指数为0.79，结果指出，和操作A相比，操作B得到的纯对苯二甲酸的光学和荧光性质有明显的改进。

前面的说明和附例只是为了举例阐明本发明而不是限制它。可能还有其他的操作条件和层状催化剂床结构，熟悉本技术的人们可以很容易地改变。

勘 误 表

87-10/1 优　　86106971

文件名称	页	行	补　正　前	补　正　后
说明书	2	1－2 5	和sons	父子公司
	5	12	son	sch
	7	11	%。基	%（基
	12	21	多乳	多孔

图　1

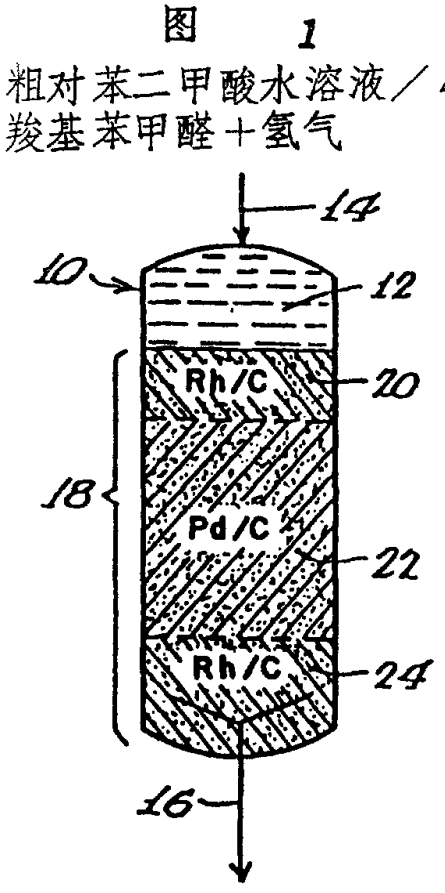

粗对苯二甲酸水溶液／4－羧基苯甲醛＋氢气
14
10
12
Rh/C
20
18
Pd/C
22
Rh/C
24
16
纯化过的对苯二甲酸＋苯甲酸＋对甲苯甲酸＋碳氢化合物

图　3

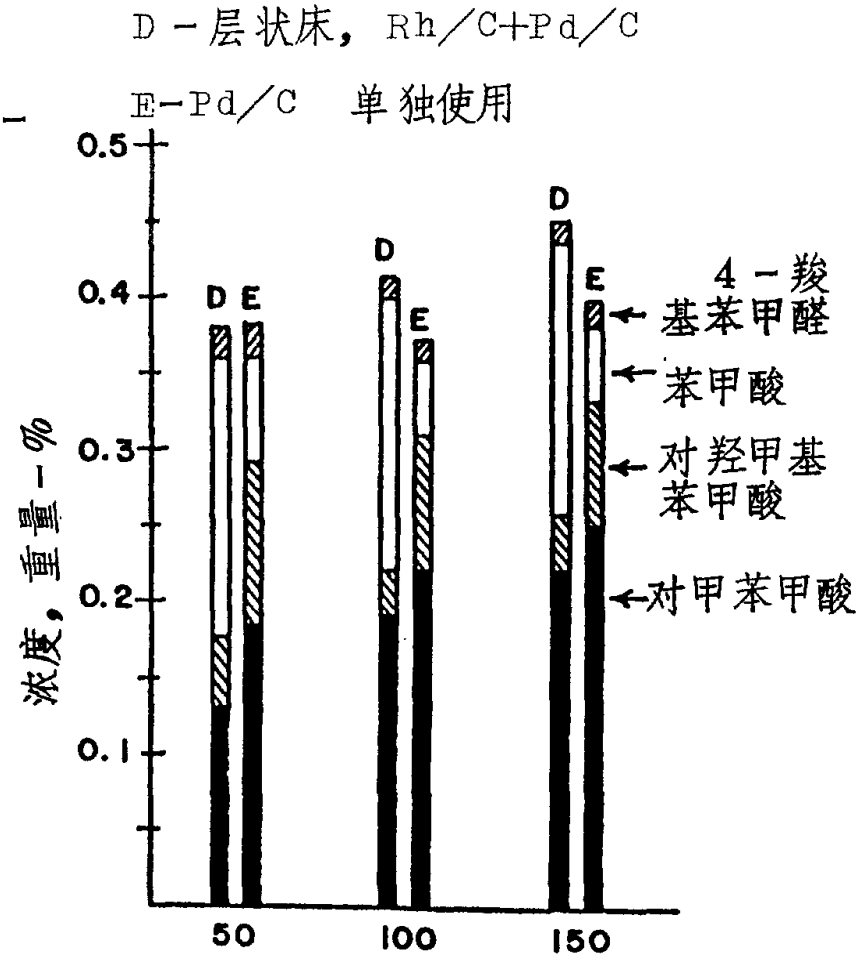
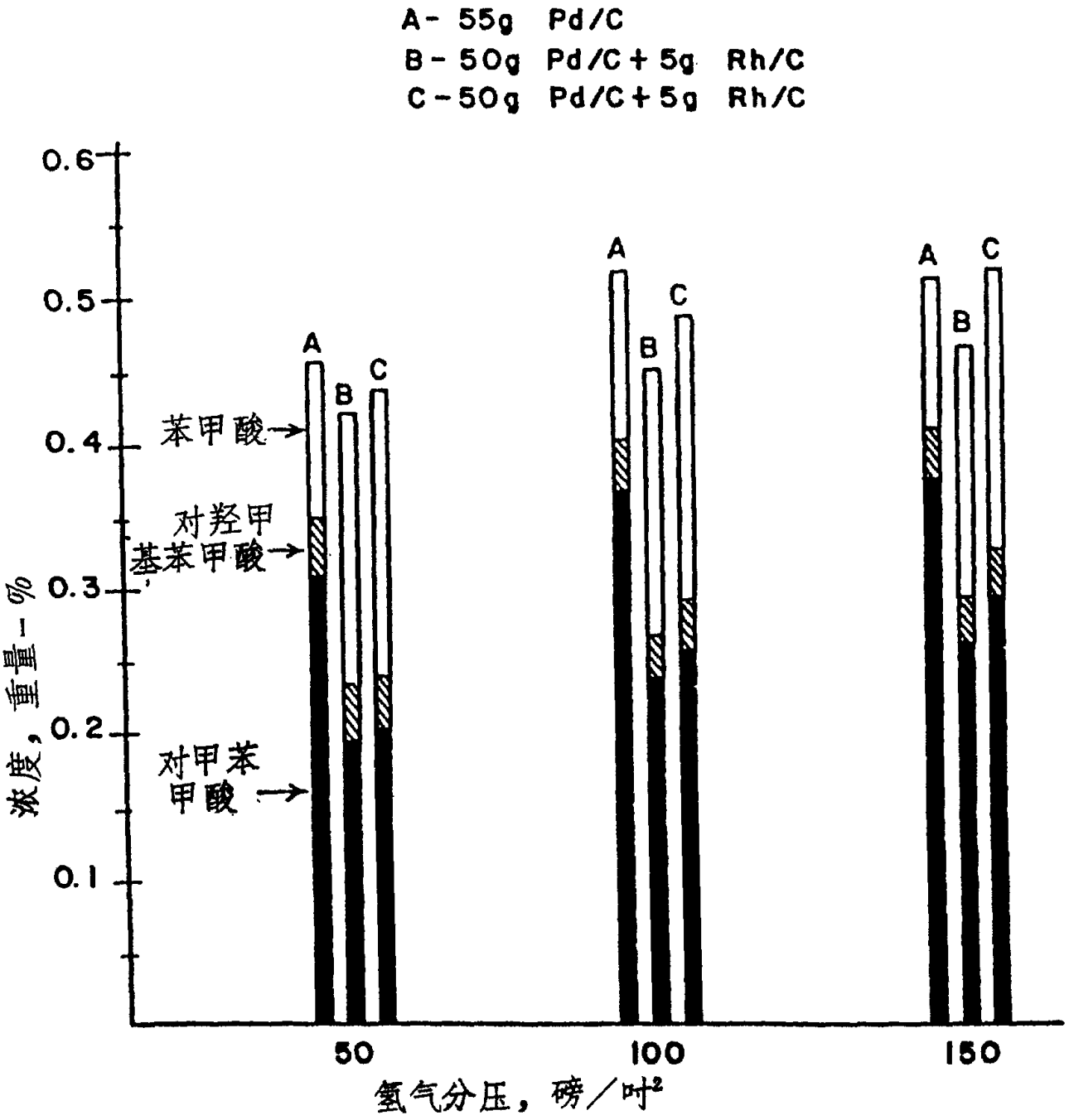

D－层状床，Rh／C+Pd／C
E－Pd／C　单独使用
浓度，重量－%
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
D
E
50
100
150
氢气分压，磅／吋²
4－羧基苯甲醛
苯甲酸
对羟甲基苯甲酸
对甲苯甲酸

图　2


A- 55g Pd/C
B- 50g Pd/C + 5g Rh/C
C- 50g Pd/C + 5g Rh/C
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
浓度，重量-%
苯甲酸
对羟甲基苯甲酸
对甲苯甲酸
A
B
C
50
100
150
氢气分压，磅／吋²