[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02827198.X

[51] Int. Cl.
C07C 51/487 (2006.01)
C07C 63/00 (2006.01)
C07C 63/16 (2006.01)
C07C 63/26 (2006.01)
C07C 63/24 (2006.01)
C07C 63/38 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 2 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1301956C

[22] 申请日 2002.12.17 [21] 申请号 02827198.X

[30] 优先权

[32] 2001.12.20 [33] US [31] 60/342,602

[32] 2002.12.13 [33] US [31] 10/318,740

[86] 国际申请 PCT/US2002/040498 2002.12.17

[87] 国际公布 WO2003/053904 英 2003.7.3

[85] 进入国家阶段日期 2004.7.16

[73] 专利权人 BP 北美公司

地址 美国伊利诺斯州

[72] 发明人 布鲁斯·I·罗森

[56] 参考文献

WO0000457A 2000.1.6

WO9929652A 1999.6.17

审查员 王 影

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 樊卫民 杨 青

权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 3 页

[54] 发明名称

粗混合酸的纯化

[57] 摘要

本发明总地涉及一种纯化粗芳香酸混合物的方法，所述粗芳香酸包括至少一种苯羧酸和至少一种萘羧酸。 本发明的纯化方法提供了一种纯芳香酸混合物，其可用于生产耐紫外线聚酯。

1. 一种纯化混合物的方法，所述混合物是至少一种粗苯羧酸和至少一种粗萘羧酸的混合物，所述粗苯羧酸包括至少 94 重量%的苯羧酸，其苯环被至少两个羧基取代；所述粗萘羧酸包括至多 6 重量%的萘羧酸，其萘环被至少两个羧基取代，所述方法包括将所述混合物、其溶剂、和氢气加料到包含氢化催化剂的反应器中，保持反应器的温度为 274-287℃和压力为 6205-8963kPa，其中所述混合物通过溶剂被增溶，并且在氢气和氢化催化剂的存在下氢化所述混合物以生产纯芳香酸混合物。

2. 权利要求 1 的方法，其中纯芳香酸通过冷却到结晶温度结晶。

3. 权利要求 1 的方法，其中将纯芳香酸与溶剂分离。

4. 权利要求 1 的方法，其中苯羧酸选自邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、及其混合物。

5. 权利要求 1 的方法，其中萘羧酸选自 1,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、其异构体、及其混合物。

6. 权利要求 1 的方法，其中粗芳香酸混合物包括对苯二甲酸和 2,6-萘二甲酸。

7. 权利要求 1 的方法，其中粗芳香酸混合物包括至多 0.5 重量%的萘羧酸。

8. 权利要求 1 的方法，其中粗芳香酸混合物包括至少 99 重量%的苯羧酸和至多 1 重量%的萘羧酸。

9. 权利要求 1 的方法，其中溶剂选自水、含 2 到 6 个碳原子的烷基羧酸、及其混合物。

10. 权利要求 1 的方法，其中氢化催化剂包括支持在载体物质上的催化氢化组分，其中催化氢化组分选自钯、铂、铑、锇、钌、铱、及其混合物。

11. 权利要求 1 的方法，其中粗芳香酸混合物包括高于 3000 ppmw 的 4-羧基苯甲醛、高于 50 ppmw 的 2-甲酰基-6 萘甲酸、和高于 80 ppmw 的溴代-2,6-萘二甲酸 。

12. 权利要求 1 的方法，其中粗芳香酸混合物的三激色值 L*色值小于 97，和 b *色值大于 2。

13. 权利要求 1 的方法，其中纯芳香酸混合物包括低于 300 ppmw 的 4-羧基苯甲醛、低于 5 ppmw 的 2-甲酰基-6 萘甲酸、和低于 25 ppmw 的溴代-2,6-萘二甲酸 。

14. 权利要求 1 的方法，其中纯芳香酸混合物的三激色值 L*色值大于 97，和 b *色值小于 2。

15. 一种聚合方法，其包括：通过加热包括二醇和权利要求 1 所述方法得到的纯芳香酸混合物的混合物形成预聚物；和进一步加热所述预聚物生成聚酯，同时从反应释放水和除去反应产生的水。

粗混合酸的纯化

发明领域

本发明总地涉及一种纯化粗芳香酸混合物的方法，所述粗芳香酸包括至少一种苯羧酸和至少一种萘羧酸。本发明的纯化方法提供纯芳香酸混合物，可用于生产耐紫外线聚酯。

发明背景

本文的苯羧酸的定义为包含被至少两个羧酸基取代的苯环的化合物。苯羧酸的例子包括邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸。苯羧酸如对苯二甲酸为用于多种聚酯的单体和起始原料，所述聚酯可用于多种应用，包括膜、瓶子、和其它容器。

在某些应用中，耐紫外线(UV)辐射(波长为250nm到360nm)是由苯羧酸制成的聚酯需要的性质。对于用于保藏各种受紫外辐射有害影响的物质如粮食、果汁、软饮料、化妆品、和药物的这些聚酯，耐紫外线性是特别需要的。因为与单独由苯羧酸制成的聚酯相比，结合了萘羧酸单体的聚酯可提供优异的耐紫外线性，已经考虑通过使用萘二甲酸单体与苯羧酸单体一起生产耐紫外线的聚酯。

本文的萘羧酸的定义为包括被至少两个羧基取代的萘环的化合物。萘羧酸的例子包括萘二甲酸(NDA)如1,6-NDA、2,7-NDA、1,5-NDA、和2,6-NDA。

使用萘羧酸作为单体赋予耐紫外线性的重要问题是对生产聚酯的适当的纯净单体起始原料的需要。粗苯羧酸可通过溶解于溶剂中、氢化、然后结晶相对容易地纯化。粗萘羧酸由于它们在溶剂中的低溶解度，相对难以纯化。因此，由于涉及到溶解萘羧酸所必需的极高温度

和压力，以与纯化苯羧酸同样的方法纯化萘羧酸在商业上不可行。这个问题的解决方案是使粗萘羧酸(如2,6-萘二甲酸)经历酯化方法，使其与醇(如甲醇)反应生成相应的可通过蒸馏纯化的羧酸酯(如2,6-萘二甲酸酯)。然后纯羧酸酯可水解除去醇，得到纯萘二甲酸。

因为如此得到纯萘二甲酸即复杂又昂贵，通常不进行水解，代之以用纯羧酸酯(如2.6-萘二甲酸酯)作为生产聚酯的单体原料，例如英国专利申请(GB 2 222 940 A)公开了使用2,6-萘二甲酸酯作为单体以产生耐紫外线性。令人遗憾的是，在生产聚酯的过程中，羧酸酯单体的使用导致形成不希望的废产物醇，需要进一步的加工和/或处理。

因此希望使用萘羧酸(通过其萘环)赋予苯羧酸衍生聚酯以耐紫外线性，同时避免昂贵的萘二甲酸的纯化方法，或避免通过酯化制备相应的萘二甲酸酯。

附图简述

图1描述本发明的纯对苯二甲酸和纯芳香酸混合物的粒子大小分布。

图2描述本发明的纯对苯二甲酸和纯芳香酸混合物的粒子大小分布。

图3描述本发明的纯对苯二甲酸和两种纯芳香酸混合物的粒子大小分布。

发明概述

令人惊讶的是，已经发现用于纯化苯羧酸的典型条件可用于使粗苯羧酸和粗萘羧酸的混合物共同纯化。本发明的方法涉及使包括至少一种粗苯羧酸和至少一种粗萘羧酸的粗芳香酸混合物纯化，从而生产纯芳香酸混合物。通过本发明的方法生产的纯芳香酸混合物可用作生产具有耐紫外线性的聚合物的单体起始原料，所述耐紫外线性通过引入含萘环的单体单元获得。可使用本发明来获得耐紫外线性，同时有

利地避免了萘二甲酸的分离和昂贵的纯化。本发明还可用于获得耐紫外线性，同时有利地避免使用萘二甲酸酯，萘二甲酸酯在聚酯生产过程中生成不希望的醇。

本文的粗芳香酸混合物定义为包括至少一种粗苯羧酸和至少一种粗萘羧酸的混合物。粗苯羧酸可通过使被至少两个可氧化基团取代的苯环氧化形成，可氧化基团选自烷基、酰基、或其组合。粗萘羧酸可通过使被至少两个可氧化基团取代的萘环氧化形成，可氧化基团选自烷基、酰基、或其组合。优选地，粗苯羧酸和粗萘羧酸分别通过氧化方法产生，随后混合得到粗芳香酸混合物。

本发明的纯化粗芳香酸混合物的方法包括使粗芳香酸混合物及其溶剂加料到含有氢化催化剂的反应器中。该反应器维持在一定的温度和压力下，以使粗芳香酸混合物保持增溶。使氢气进料到反应器中以生产增溶纯芳香酸混合物。降低压力和温度使纯芳香酸混合物结晶，随后回收。

粗苯羧酸可选自如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、及其混合物。优选的粗苯羧酸为对苯二甲酸。粗萘羧酸可选自如1,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、其异构体、及其混合物。优选的粗萘羧酸为2,6-萘二甲酸。

粗芳香酸混合物应包括至少94重量%的粗苯羧酸和至多6重量%的粗萘羧酸。优选地，粗芳香酸混合物应包括至少99重量%的粗苯羧酸和至多1重量%的粗萘羧酸。最优选地，粗芳香酸混合物应包括至少99.5重量%的粗苯羧酸和至多0.5重量%的粗萘羧酸。为获得更好的耐紫外线性，粗芳香酸混合物优选应包括至少0.25重量%的粗萘羧酸。

可通过使纯芳香酸混合物与二醇反应从本发明的纯芳香酸混合物制成具有改进的耐紫外线性的聚酯。

优选实施方案详述

根据本发明，通过使至少一种粗苯羧酸和至少一种粗萘羧酸的混合物(粗芳香酸混合物)中的杂质减少而共同纯化。存在于粗芳香酸混合物中的杂质可能随着芳香酸混合物制备过程中的氧化反应条件、所选择的芳香族原料、氧化催化剂或催化剂、和所选择的催化剂的量的变化而变化。除期望的芳香族羧酸之外，在氧化反应中产生的反应混合物包含多种杂质和反应副产品。

例如，当从包括对二甲苯的芳香族原料氧化生产粗对苯二甲酸时，存在几种类型的杂质，包括4-对羧基苯甲醛(4-CBA)，其为对二甲苯氧化的中间产物。还典型地存在未识别的颜色形成前体和有色体，可能为芴酮或蒽醌结构。典型地，粗对苯二甲酸的4-CBA含量为至少约3000 ppmw。在聚酯生产的起始原料中4-CBA的可接受量典型地为低于300 ppmw。纯度也可通过如下详述的L*和b*三激色测量法测量。典型地，粗对苯二甲酸的色值为L*小于97和b*大于2。在聚酯生产的起始原料中可接受的色值典型地为L *大于97和b *小于2。

当通过使用包括钴、锰和溴组分的催化剂从包括2,6-二甲基萘的芳香族原料生产粗2,6-萘二甲酸时，存在几种类型的杂质。这些杂质典型地包括偏苯三酸(TMLA)、溴代-2,6-萘二甲酸(BrNDA)、2-甲酰基-6萘甲酸(2-FNA)、和2-萘甲酸(2-NA)。典型地，粗萘二甲酸的FNA含量最少为约50 ppmw，BrNDA含量最少为约80 ppmw。典型地，在聚酯生产的起始原料中这些杂质的可接受量为FNA含量低于5 ppmw，和BrNDA含量低于25 ppmw。纯度也可通过以下详述的L*和b*三激色测量法测量。典型地，粗萘二甲酸的色值为L*小于97和b*大于2。在聚酯生产的起始原料中可接受的色值为L*大于97和b*小于2。

根据本发明，使包括至少一种粗苯羧酸和至少一种粗萘羧酸的粗芳香酸混合物经历共同纯化工艺，所述纯化在压力反应容器中，在氢

气和包含固体载体(优选碳)的催化剂（具有一种或多种活性催化氢化组分）的存在下，在高温和高压下进行。把粗芳香酸混合物溶解于纯化溶剂(优选水或相似的极性溶剂)中以形成溶液，得到粗苯羧酸和粗萘羧酸的期望的重量百分数。然后，使粗芳香酸混合物氢化并冷却以使纯化的粗芳香酸混合物结晶。这样，本发明能够减少杂质和改善粗芳香酸混合物的颜色，达到典型的聚酯生产工艺可接受的水平，即，4-CBA含量小于300 ppmw、FNA含量小于5 ppmw、BrNDA含量小于25 ppmw、L*色值大于97和b*色值小于2。

因为苯羧酸相对易溶而萘羧酸相对难溶，粗芳香酸混合物应包括至少94重量%的粗苯羧酸和至多6重量%的粗萘羧酸，以使粗芳香酸混合物在525-550°F(274-287℃)的温度范围内具有适当的溶解度。使用多于6重量%的粗萘羧酸不利地影响粗芳香酸混合物在525-550°F(274-287℃)的温度范围内的溶解度。

当由包括约94重量%的粗苯羧酸(如对苯二甲酸)和约6重量%的粗萘羧酸(如2,6-萘二甲酸)的粗芳香酸混合物的纯化制成纯芳香酸混合物时，通过库尔特颗粒计数器(LS130型)测量，所得到的纯芳香酸混合物具有基本上为双峰的粒子大小分布，如图1中所示。相比之下，通过纯化单独的粗苯二甲酸得到的纯苯二甲酸(如对苯二甲酸)的粒子大小分布基本上是单峰，如图1中所示。

因为聚酯生产工艺通常需要使用纯苯二甲酸的基本上为单峰的粒子大小分布，因此希望在本发明的纯芳香酸混合物中具有基本上为单峰的粒子大小分布性质。已经发现，为获得该基本上为单峰的粒子大小，粗芳香酸混合物应优选包括至少99重量%的粗苯羧酸和至多1重量%的粗萘羧酸。最优选地，粗芳香酸混合物应包括至少99.5重量%的粗苯羧酸和至多0.5重量%的粗萘羧酸。

虽然水是优选的溶剂，其它适当的极性溶剂包括相对低分子量的

包含2到6个碳原子的烷基羧酸，典型地包括乙酸，其可单独使用或与水混合。

选择反应器的温度和压力以使粗芳香酸混合物保持溶解于溶液中。典型地，为在适当的溶剂(典型地为水)中溶解实践量的粗芳香酸混合物，温度必须基本上高于溶剂在常压下的沸点。典型的温度范围为520-550°F(274-287℃)。典型地需要使工艺压力显著地高于大气压。如果反应器是通过液压充满的，可通过进料泵速率来控制反应器压力。如果反应器具有顶部空间，可通过顶部空间中的单独的氢气或与惰性气体如水蒸汽和/或氮气来保持反应器的压力。通常，在氢化过程中反应器的表压可为900到1500磅/平方英寸(6205-10340 kPa)，通常为900到1,300磅/平方英寸(6205-8963 kPa)。

根据本发明，粗芳香族羧酸溶液优选在压力反应器中的包含氢化催化剂的第一反应区中用氢处理。氢化催化剂典型地包括支持于载体上的一种或多种活性氢化催化剂组分。虽然可使用小球或其它颗粒形式的载体，载体典型地为粒状。当载体为粒状时，颗粒的平均尺寸为-2 目到-12 目(U.S.筛系列)，更优选-4 目到-8 目。载体优选为活性炭，更优选得自椰子炭。这种活性炭典型地具有至少 600 平方米/克的表面积(N_2; BET 法)，优选 800 平方米/克到 1500 平方米/克。虽然优选得自椰子炭的粒状活性炭作为氢化催化剂组分的载体材料，也可使用其它多孔性碳载体或基材

用于本发明的共同纯化工艺的氢化催化剂包含至少一种活性催化氢化组分。特别适当的催化氢化组分为元素周期表(IUPAC 版本)第 VIII 族金属，包括钯、铂、铑、锇、钌、铱、及其混合物。可通过本领域已知的任何标准方法使催化氢化催化剂组分在碳载体材料上沉积或被加到碳载体材料中，如用一种或多种可溶的第 VIII 族金属化合物如氯化钯的溶液处理碳载体，然后干燥催化剂以除去过量的溶剂。

碳载体上的第 VIII 族金属的适当的载荷量基于最终催化剂的总重量为 0.01 重量%到 2 重量%，即，总重量为干燥的碳载体和活性氢化组分的重量。优选地，碳载体上的第 VIII 族金属的载荷量为 0.2 重量%到 0.8 重量%。

本发明中用于纯化粗芳香酸混合物的适当的催化剂和催化剂床在例如 US 4,394,299、4,629,715、4,728,630 和 4,892,972 中描述。适当的碳载钯催化剂可得自例如 Engelhard Corporation，Edison, N. J.的“Palladium on Activated Carbon Granules (碳编码为 CG-21)”。同时，适当的碳载铑催化剂可得自 Engelhard Corporation 的“Rhodium on Activated Carbon Granules (碳编码为 CG-21)”。

用于本发明方法的反应器为可经受使粗芳香酸混合物溶液氢化的温度和压力的任何反应容器。优选的反应器结构为纵向放置的圆筒形反应器并在其中的固定床中包含氢化催化剂。在优选的操作方式中，把粗芳香酸混合物溶液从反应容器的顶部或顶部附近的位置加到反应容器中，在氢气存在下使粗芳香酸混合物溶液向下流动通过反应容器中包含的氢化催化剂床，其中溶液中的杂质与氢气反应。在这个优选的方式中，粗芳香酸混合物被纯化，并且使纯化的产品(共同纯化的混合酸)在反应器底部或底部附近的位置从反应容器中除去。

在用于本发明的共同纯化工艺的适当的反应容器装置中，包含碳载体和活性氢化催化剂组分的氢化催化剂通过网屏或其它装置保持在反应容器内部，所述网屏或其它方法使催化剂粒子保持在反应器中，而可使得粗芳香酸混合物在纯化溶剂中的溶液相对地自由通过。用于保持催化剂粒子的装置可为通过紧密间隔的平行网线制成的扁平筛网或网屏。其它适当的催化剂阻挡装置包括如管状的 Johnson 筛网或多孔板。用于保持催化剂粒子的装置必须由适当耐腐蚀的材料制成，并且其还必须具有适当的强度以有效地保持催化剂床。最适当地，用于保持催化剂床的装置具有至多 1 mm 的开口，并由金属如不锈钢、钛

或购自 Haynes International, Inc，Kokomo, Indiana 的 Hastelloy C 制成。

用于本发明的共同纯化工艺的反应器可以以几种方式操作。例如，可在反应器中保持预定的液面和使氢气以对于任何给定的反应器压力以足够保持预定液面的速率进料。反应器实际压力与粗芳香酸混合物溶液的蒸气压之间存在的差是反应器蒸汽空间中的氢分压。做为选择，如果使氢气以与惰性气体如氮气的混合物进料，反应器实际压力与粗芳香酸混合物溶液的蒸气压之间存在的差是氢和与之混和的惰性气体相结合的分压。在这种情况下，可从已知的混合物中存在的氢气和惰性气体的相对量计算出氢分压。在另一个操作方式中，反应器可充满芳香酸的溶液，不提供反应器的蒸汽空间。也就是说，反应器可作为液压充满系统进行操作，通过流量控制使溶解的氢气进料到反应器中。在这样的情况中，可通过调整进入反应器的氢气流速调整溶液的氢气浓度。如果需要，可从溶液的氢气浓度计算出伪氢分压值，其反过来与进料到反应器的氢气流速有关。

在工艺控制通过调整氢分压来实现的操作方式中，反应器的氢分压的表压优选至少为 10-200 磅/平方英寸(69-1379 kPa)，取决于反应器的供给额定压力、上述粗芳香酸混合物的污染度、使用的特定催化剂的活性和老化、和类似的工艺考虑。在工艺控制通过直接调整料液中氢气浓度来实现的操作方式中，相对于氢气和反应器本身是液压充满的，氢气浓度通常小于饱和。因此，调节供应到反应器的氢气流速会产生溶液中的期望的氢气浓度的控制。通常，在反应条件下供给到纯化反应器的氢气量当然足够实现期望的氢化。

据报道，在纯化步骤中的空速典型地为 1 小时$^{-1}$ 到 25 小时$^{-1}$，优选 2 小时$^{-1}$ 到 15 小时$^{-1}$，空速为每小时每重量份催化剂的粗芳香酸混合物溶液的重量。溶液在催化剂床中的停留时间随空速不同而不同。

氢化后，得自反应器的粗芳香酸混合物溶液的处理溶液冷却到结

晶温度。结晶温度足够低(如最高 160℃)以使共同纯化的混合酸结晶，从而在母液内产生晶体。结晶温度足够高以使杂质及其还原产物保持溶解于母液中。其后，包含溶解有杂质及其还原产物的母液与结晶的共同纯化的混合酸分离，从而回收本发明的纯芳香酸混合物。

通过使纯芳香酸混合物与二醇反应可从本发明的纯芳香酸混合物制成具有改进的耐紫外线性的聚酯。通常，使用本发明的纯芳香酸混合物生产聚酯的方法包括：通过加热包含芳香酸混合物和二醇的混合物形成预聚物，和进一步加热预聚物形成聚酯，同时释放和除去反应产生的水。加热预聚物直到获得期望的分子量或聚合度。

适用于本发明的粗苯羧酸可通过本领域任何已知得到制得。典型地，粗苯羧酸通过芳香族原料的液相催化氧化制得，所述芳香族原料包括具有至少两个可氧化取代基的苯，取代基选自烷基、酰基、或其组合。适当的烷基和/或酰基具有 1 到 6 个碳原子。适用于本发明的粗苯羧酸的例子为由邻二甲苯、间二甲苯、和对二甲苯分别氧化制得的邻苯二甲酸、间苯二甲酸、和对苯二甲酸的粗酸。优选的粗苯羧酸为由对二甲苯氧化制得的粗对苯二甲酸。

适用于本发明的粗萘羧酸可通过本领域任何已知的方法制得。典型地，粗萘羧酸通过芳香族原料的液相催化氧化制得，所述芳香族原料包括具有至少两个可氧化取代基的萘，所述取代基选自烷基、酰基、或其组合。适当的烷基和/或酰基具有 1 到 6 个碳原子。适用于本发明的粗萘羧酸的例子为由 1,2-二甲基萘、2,6-二烷基萘或 2-酰基-6-烷基萘、2,6-二甲基萘、2,6-二乙基萘或 2,6-二异丙基萘、2-乙酰基-6-甲基萘和 2-甲基-6-乙基萘氧化制得。优选的粗萘羧酸为由 2,6 -二烷基萘氧化制得的粗 2,6-萘二甲酸。

适用于液相催化氧化以形成本发明的粗苯羧酸和/或粗萘羧酸的典型的溶剂包括水和任何脂族 C_2-C_6 单羧酸，如乙酸、丙酸、正丁酸、

异丁酸、正戊酸、叔戊酸、和己酸、及其混合物。优选地，该溶剂为乙酸和水的溶剂，更优选包含 1 到 20 重量%的被引入到氧化反应器中的水。因为由高度放热的液相氧化生成的热至少部分地被氧化反应器中的溶剂汽化所消耗，一些溶剂作为蒸气离开反应器，然后其通常被冷凝并回收到反应器中。另外，一些溶剂作为产品物流中的液体离开反应器。在从产品物流中分离粗酸产物之后，得到的产品物流中的至少部分母液(溶剂)通常被回收到反应器中。

氧气用于液相催化氧化，以形成适用于本发明的粗苯羧酸和/或粗萘羧酸。氧气源为分子氧，通常为空气和氧气，优选的氧气源为空气。为避免形成爆炸混合物，进料到反应器的含氧气体应形成废气-蒸气混合物，其包含 0.5 到 8 体积%的氧气(以无溶剂为基础测量)。例如，足够形成相对于待氧化的间或对二甲苯或二甲基萘的每个甲基取代基为 1.5 到 2.8 摩尔氧气量的含氧气体的进料速率可在冷凝器中的气体-蒸气混合物中提供 0.5 到 8 体积%的氧气(以无溶剂为基础计算)。

用于液相催化氧化以形成适用于本发明的粗苯羧酸和/或粗萘羧酸的催化剂包括重金属组分，和可另外包括本领域已知的促进剂或加速剂。适当的重金属氧化催化剂典型地包括那些原子序数为 21 到 82 的金属在内。可同时使用促进剂如适当的溴化物源、2 到 6 个碳原子的低分子量酮或 1 到 6 个碳原子的低分子量醛。催化剂优选包括含钴组分。更优选地，催化剂另外包括含锰组分。更优选地，催化剂另外包括含溴组分。

典型地，在催化剂组分中存在钴以使钴组分(基于元素钴)对原料的比例为每克分子芳香族原料为 0.2 到 30 毫克原子(mga)。典型地，在催化剂组分中存在锰以使锰组分(基于元素锰)对钴组分(基于元素钴)的比例为每 mga 的钴组分(基于元素钴)为 0.2 到 30 mga 锰组分。典型地，在催化剂组分中存在溴以使溴组分(基于元素溴)对钴组分(基于元素钴)和锰组分(基于元素锰)的比例为每 mga 的总钴组分和锰组分(基

于总元素钴和元素锰)为 0.2 到 1.5 mga 溴组分。

每个钴和锰组分可以以任何的它们已知的离子或化合状态提供，以在反应器中的溶剂中形成反应活性形式的钴、锰和溴。例如，当溶剂为乙酸介质时，可使用钴和/或锰的碳酸盐、乙酸盐四水合物、和/或溴化物。溴源包括元素溴(Br_2)、或离子溴化物(如 HBr、NaBr、KBr、NH_4Br 等)或已知在氧化操作温度下形成溴离子的有机溴化物(如溴苯、溴苄、单和二溴乙酸、溴乙酰溴、四溴甲烷、二溴化乙烯等)。可通过已知的分析方法容易地测定氧化操作条件下溴离子从有机溴化物的释放。例如，已经发现每克分子的四溴乙烷在 170 到 225℃的操作温度下产生有效的 3 克原子的溴。

在操作中，氧化反应器保持的通常的最小压力为使芳香族原料和至少 70%的溶剂基本上保持在液相中所需要的压力。由于汽化而不处于液相中的芳香族原料和溶剂作为蒸气-气体混合物从氧化反应器蒸除，并通常经过浓缩然后返回到氧化反应器中。当溶剂是乙酸-水混合物时，氧化反应器中适当的反应表压为 0 kg/cm^2 到 35 kg/cm^2，典型地为 10 kg/cm^2 到 30 kg/cm^2。氧化反应器内的温度范围典型地为 120，优选 150℃到 240℃，优选到 230℃。典型地，溶剂在氧化反应器中的停留时间为 20 到 150 分钟，优选 30 到 120 分钟。

氧化可以以分批、连续或半连续方式进行。在分批方式中，最初把待氧化的芳香族原料、溶剂和催化剂组分分批引入到反应器中，然后升高反应器内容物的温度和压力到期望的氧化反应开始的水平。连续地引入空气到反应器中。氧化反应开始之后，例如，所有待氧化的芳香族原料被完全引入反应器中后，升高反应器内容物的温度。在连续方式中，把每个待氧化的芳香族原料、空气、溶剂和催化剂组分连续地引入氧化反应器中，并使溶解于溶剂中的包含所得粗酸氧化产物和催化剂组分的产品物流离开反应器。在半连续方式中，最初把溶剂和催化剂引入反应器，随后把待氧化的芳香族原料和空气连续地引入

反应器中。

为了大规模的工业操作，优选使用连续氧化工艺。典型地，在这种工艺中，单羧酸溶剂与待氧化芳香族原料的重量比优选为 2:1 到 12:1。锰催化剂组分对钴催化剂组分的 mga 比例(基于元素钴和元素锰)典型地为 15:1 到 0.3:1。溴催化剂组分对总的钴催化剂组分和锰催化剂组分的 mga 比例典型地为 0.3:1 到 0.8:1(基于元素溴、元素钴和元素锰计算)。总的钴催化剂组分和锰催化剂组分(基于元素钴和元素锰计算)典型地为基于溶剂重量的至少 0.40 重量%。氧化反应温度典型地为 185℃到 250℃。乙酸为这种优选连续氧化工艺的最适合的溶剂。

用于本发明的共同纯化工艺的粗芳香酸混合物优选通过使至少一种粗苯羧酸和至少一种粗萘羧酸混合形成，所述至少一种粗苯羧酸和至少一种粗萘羧酸分别由各自的液相催化氧化工艺形成。做为选择，粗苯羧酸和粗萘羧酸可分别地在相同的液相催化氧化工艺中制得，即，共氧化工艺。

从以下具体实施例可更清楚地理解本发明。

实施例

以下所述为本发明的具体的非限制性实施例。该实施例表示包括粗苯羧酸和粗萘羧酸的粗酸混合物的共同纯化。本发明的共同纯化的结果是产生的产品的颜色特性改善和杂质水平降低，所述杂质如 4-CBA、FNA 和 BrNDA。实施例还表示通过本发明的共同纯化工艺可得到基本上为单峰的粒子大小分布。

颜色

在以下所有实施例中，通过三刺激颜色测量法评价颜色：L、a*和 b*。在 Hunter Color Scale 上固体的 b*值的测量在 Hunter 的 The Measurement Appearance，第 8 章，102-132 页，John Wiley & Sons，

N.Y.，N.Y.(1975)和 Wyszecki 等人的 Color Science Concepts and Methods. Quantitative Data and Formulae，第二版，166-168 页，John Wiley & Sons，N.Y.，N.Y.(1982)中描述。

更具体地说，使用 Diano Match 扫描分光光度计测定样品的 b* 值如下：通过把 0.5 克样品放入 13 mm 的模具中并施加 4000 psi 压力至少 90 秒，使样品压成小球。然后用滤除了紫外线的白光辐射小球。测定从样品反射的可见光的光谱，使用 CIE 标准观测函数计算三激值(X、Y 和 Z)。使用重量-纵坐标方法，从以下方程式得到三激值：

$$X = \sum_{400}^{700} R_1 x_\lambda$$

$$Y = \sum_{400}^{700} R_1 y_\lambda$$

$$Z = \sum_{400}^{700} R_1 z_\lambda$$

其中 R_1 为物体在波长 1 下的反射百分比，x_λ、y_λ和 z_λ为在波长为 1 下的 CIE Illuminant D65 的标准观测函数。三激值，X、Y 和 Z 表示根据视觉上与之匹配的基本光的混合的物体的颜色。然而，三激值用作色别标志是有限制的，因为它们与颜色外观的视觉上有意义的属性无关，并且与视觉差别相关的颜色间隔不是均匀的。结果是，已经采用“Uniform Color Scales”(UCS)，其使用一元方程近似表示视觉反应。Diano 仪器使用的 UCS 刻度为如下所示的把三激值转换为 L*、a*和 b*的 CIE 1976 L*a*b*方程式：

$L^*=25[(100Y/Y_0)^{1/3}-16$

$a^*=500[(X/X_0)^{1/3}-(Y/Y_0)^{1/3}]$

$b^*=200[(Y/Y_0)1/3-(Z/Z_0)^{1/3}]$

L*值为物体的亮度或白度的量度，其中 L* = 100 为纯白、L* = 0

为黑色、中间为灰色。L*值严格地为三激值 Y 值的函数。*a 值测量绿色到红色材料属性的绿色和红色，其中正的 a*值表示绿色外观，负的 a*值表示红色外观。b*值为黄色到蓝色属性的量度，其中正的 b*值表示黄色外观，负的 b*值表示蓝色外观。b*值同时为三激值 Y 和 Z 的函数。

粗对苯二甲酸

用于所有实施例的粗对苯二甲酸(TA)通过对二甲苯的液相催化氧化得到。根据液相色谱法测定，粗NDA的4-对羧基苯甲醛(4-CBA)含量为4,690 ppmw。粗TA的色值为L* = 97.37、a* = -1.75和b* = 6.02。

粗萘二甲酸

用于所有实施例的粗萘二甲酸(NDA)通过二甲基萘的液相催化氧化得到。根据液相色谱法测定，粗 NDA 的 2-甲酰基-6-萘甲酸(FNA)含量为 1,477 ppmw 和溴代-2,6-萘二甲酸(BrNDA)含量为 1,120 ppmw。

粗酸纯化工艺

在所有实施例中使用连续纯化工艺，并通过将粗酸或粗芳香酸混合物溶解在水中以获得具有 10 重量%固体的物料进行。然后使物料以每分钟 10 克的进料速率装入固定式反应床。在 1300psig 和 550 °F 下操作反应器。使氢气以每分钟 3-6 毫升的速率进料到反应器中。在反应床中使用的催化剂为在坚果壳炭上承载的 0.5 重量%的 Pd 和 0.1 重量%的 Sn，所述催化剂购自 Engelhard，Iselin. New Jersey。用 NaOH 洗催化剂以除去杂质使最终的 Pd 含量为 0.4 重量%。在 160 °F 过滤反应器流出物，从而回收固体。

粒子大小分布

在所有实施例中，使用库尔特颗粒计数器(LS 130 型)用于测定粒子大小分布。库尔特颗粒计数器为设计用于测量特定样品的粒子大小分布的正向光散射仪器。对于以下实施例测量了约 30-50 克样品。

比较实施例 1

使粗 TA 经历上述纯化工艺。在纯化之前，根据液相色谱法测定粗 TA 的 4-对羧基苯甲醛(4-CBA)含量为 4,690 ppmw，色值 L* = 97.37、a* = - 1.75、b* = 6.02。纯化之后，根据液相色谱法测定得到的纯 TA 的 4-羧基苯甲醛(4-CBA)含量减少到 349 ppmw，改进的色值 L* = 97.37、a* = - 0.82、b* = 3.47。纯 TA 的粒子大小分布在图 1-3 中描述，从图 1-3 可以看出，纯 TA 的粒子大小分布基本上是单峰的。

实施例 2

粗PTA和粗NDA进行物理混合以得到粗芳香酸混合物，其根据液相色谱法测定包括：94.22重量%的TA、5.36重量% NDA、3,980 ppmw的4-CBA、69 ppmw的FNA和85 ppmw的BrNDA。粗芳香酸混合物的色值为L* = 92.11、a* = 0.90、b* = 9.66。使这个粗芳香酸混合物经历上述的纯化工艺，得到的纯酸混合物杂质减少，为243 ppmw的4-CBA、3 ppmw的FNA和19 ppmw的BrNDA。得到的纯酸混合物的色值得到改善，为L * = 98.2，a * = - 0.49，b * = 2.13。纯酸混合物的粒子大小分布在图3中描述。如图1所示，与单独的纯TA的粒子大小分布比较，包含约95重量%的TA和约5重量%的NDA的纯酸混合物的粒子大小分布基本上为双峰的。

实施例 3

粗 PTA 和粗 NDA 进行物理混合以得到包括约 99.5 重量%的 PTA 和约 0.5 重量%的 NDA 的粗芳香酸混合物。使这个粗芳香酸混合物经历上述的纯化工艺。纯酸混合物的粒子大小分布在图 3 中描述。如图 3 所示，包含约 99.5 重量%的 TA 和约 0.5 重量%的 NDA 的纯酸混合物的粒子大小分布基本上为单峰的，与单独的纯 TA 的粒子大小分布相似。

实施例 4

粗 PTA 和粗 NDA 进行物理混合以得到包括约 99 重量%的 PTA 和约 1 重量%的 NDA 的粗芳香酸混合物。使这个粗芳香酸混合物经历上述的纯化工艺。纯酸混合物的粒子大小分布在图 3 中描述。如图 3 所示，包含约 99 重量%的 TA 和约 1 重量%的 NDA 的纯酸混合物的粒子大小分布基本上为单峰的，与单独的纯 TA 的粒子大小分布相似。

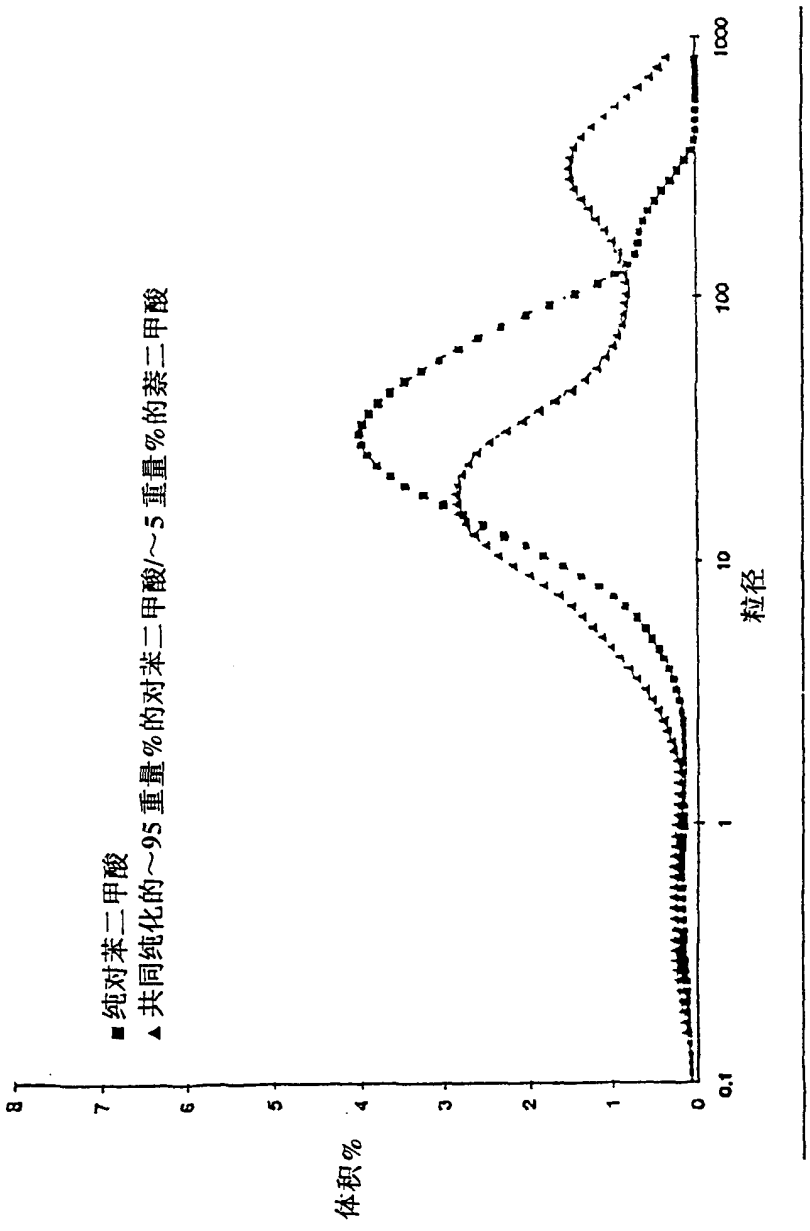

■纯对苯二甲酸
▲共同纯化的~95 重量%的对苯二甲酸/~5 重量%的萘二甲酸
体积%
粒径
0
1
2
3
4
5
6
7
8
0.1
1
10
100
1000

图 1

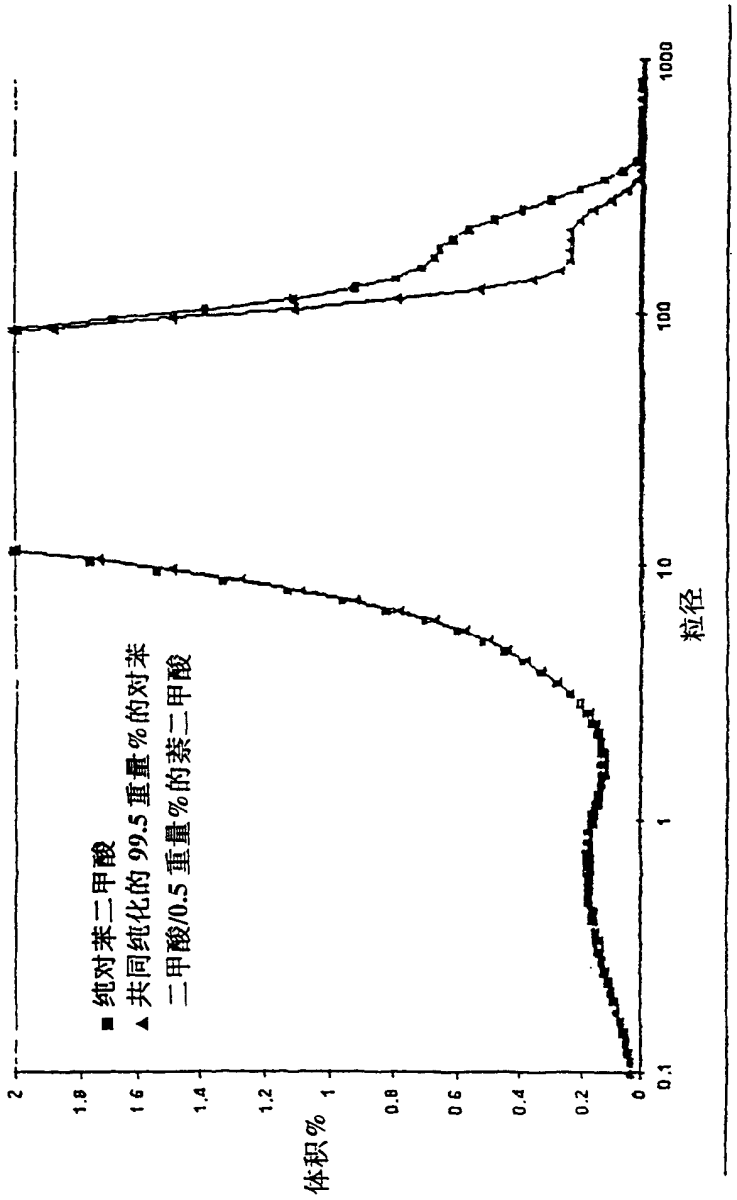

■ 纯对苯二甲酸
▲ 共同纯化的 99.5 重量%的对苯二甲酸/0.5 重量%的萘二甲酸
体积%
粒径
2
1.8
1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0.1
1
10
100
1000

图 2

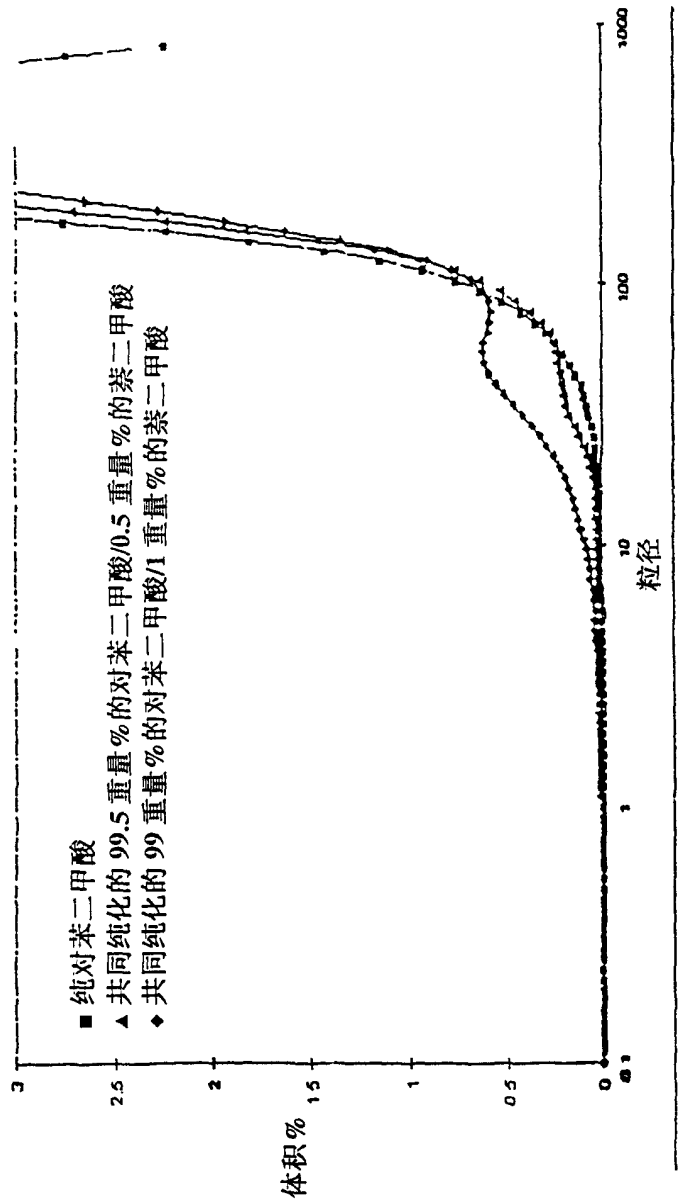

■ 纯对苯二甲酸
▲ 共同纯化的 99.5 重量%的对苯二甲酸/0.5 重量%的萘二甲酸
◆ 共同纯化的 99 重量%的对苯二甲酸/1 重量%的萘二甲酸
体积%
粒径
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0.1
1
10
100
1000

图 3