

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C07C 51/265

C07C 63/26

C07C 51/487



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92101420.1

[45]授权公告日 1998 年 6 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1038580C

[22]申请日 92.2.3 [24]颁证日 98.3.12

[21]申请号 92101420.1

[30]优先权

[32]91.2.5 [33]GB[31]9102393.7

[73]专利权人 帝国化学工业公司

地址 英国英格兰伦敦

[72]发明人 E·欣德马什 J·A·特纳

D·帕克

[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

审查员 42 14

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 对苯二酸的制备方法

[57]摘要

对苯二酸是通过如下方法制得,即氧化对二甲苯,在水相中提纯并通过在水相中沉淀提纯产物而回收,然后冷却或蒸发水相母液以得到另外的低纯度沉淀物和第二母液,低纯度沉淀物返回到反应介质中和/或第二母液的水用于溶解粗固体产物和/或处理第二母液以回收水,该水用于洗涤从水溶液中回收的沉淀物。本方法制备出了更高产率的对苯二酸,减少了水的用量并减少了污染废水的处理问题。

## 权 利 要 求 书

1. 一种制备对苯二酸的方法，其中对苯二酸是在含乙酸的液体反应介质中通过将二甲苯氧化成对苯二酸而制得，其中，对苯二酸以粗固体产物的形式从液体反应介质中分离出，将其溶于含水液体中制成一溶液，然后通过还原条件下将该溶液与氢气和多相催化剂接触的方法来提纯，以减少至少某些杂质，还原后冷却该溶液沉淀出固体纯化对苯二酸，从沉淀物分离含水母液，其特征在于处理该含水母液以产生含有对苯二酸的低纯度沉淀物和第二母液，并且使用下列步骤：

a) 低纯度沉淀物直接或间接地返回到将对二甲苯被氧化成对苯二酸的反应介质中；和

b) 至少部分所说的第二母液本身直接或处理后间接地用于溶解粗固体产物；和 / 或

c) 至少部分所说的第二母液进行分馏以从中回收水和回收的水用于洗涤由还原步骤后的溶液中回收的沉淀物。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中使用步骤 a)，其中通过进一步冷却含水母液以制备低纯度沉淀物。

3. 根据权利要求 2 所述的方法，其中含水母液冷却到  $15 \sim 100^{\circ}\text{C}$  的温度。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其中使用步骤 (c)，其中分馏是在回流比为 2—10 下进行。

5. 根据权利要求 4 所述的方法，其中使用 25—125 块理论塔板。

6. 根据权利要求 4 或 5 所述的方法，其中返回分馏塔的母液是

在塔顶部的 0 ~ 30 % 的理论塔板处进入。

7. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中制备纯对苯二酸的沉淀步骤在至少  $3 \times 10^5 \text{Pa}$  的压力下进行。

8. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中至少部分含水母液是直接或处理后间接地用于溶解粗固体产物和/或进入分馏塔, 从分馏塔回收处理过的水, 并用于洗涤从还原步骤后的溶液中回收的沉淀物。

9. 根据权利要求 1 的方法, 其中:

对二甲苯氧化成对苯二酸的氧化反应伴随含有乙酸和水的混合物的蒸汽的放出;

在一分馏塔中分离来自对二甲苯氧化中的乙酸和水;

将至少部分所述的第二母液供入所述的使乙酸与水分离的分馏塔中; 和

操作所述的分馏塔, 在塔底产生来自所述混合物的乙酸以及存在于第二母液中的对甲基苯甲酸和其它高沸点污染物, 将它们再循环到对二甲苯的氧化中; 和在塔顶产生由所述混合物和所述第二母液衍生的水, 将其用于步骤(b)和/或(c)中。

10. 根据权利要求 7 或 9 的方法, 其中产生纯的对苯二酸的沉淀步骤在  $6 \times 10^5 - 1.5 \times 10^6 \text{Pa}$  压力下操作。

# 说明书

---

## 对苯二酸的制备方法

本发明涉及一种对苯二酸的制备方法。

在通过对二甲苯氧化成对苯二酸来制备对苯二酸的制备过程中，可以使用大量的软化水，尤其在产物的纯化过程中用作溶剂或洗液。这样水被污染并存在着污染水的处理问题，如果排放掉，则存在有用物质的潜在损失，尤其是对苯二酸和/或其母体的损失。

这种水的处理是昂贵的并且从其中回收少量的杂质也是不现实的。

本发明提供了这样的方法，在制备过程中水可以反复使用并可从中回收有用物质，例如以增加对苯二酸产率的形式体现，并且纯对苯二酸产物的质量没有显著的下降。

按照本发明的方法，对二甲苯氧化成粗对苯二酸产物，并将粗产物溶于含水的液体中，氢化并冷却沉淀出纯化产物，从液体中分离出纯化产物，分离步骤后将所说的液体冷却和/或蒸发以制备另一部分的沉淀物，其纯度比纯化产物稍差，然后将所说的液体循环至氧化步骤。将至少适当部分的从第二个沉淀步骤回收的液体循环并直接或间接地用于溶解粗产物。

本发明还包括一种方法，其中对苯二酸是在包含乙酸的液体反应介质中通过氧化对二甲苯成对苯二酸来制备的，其中从液体反应介质中分离出对苯二酸作为粗固体，将其溶于含有水的液体中制成溶液，然后用一种方法提纯，该方法包括在还原条件下用氢气和多相催化剂接触溶液以减少至少某些杂质，还原之后将溶液冷却沉淀出固态纯化的对苯二酸，从沉淀物中分离出含水母液，沉淀物最好用含水的液体

洗涤，其特征在于母液被处理，例如进一步冷却和／或浓缩，以制备包含对苯二酸的低纯度沉淀物和第二种母液，并且使用至少一种下列步骤：

- a) 低纯度沉淀物最好直接或间接返回到反应介质中；
- b) 所说第二种母液的水可直接或处理后间接地用于溶解粗固体产物；和
- c) 所说的第二种母液最好作为回流进入分馏段并从所说的分馏段回收处理的水，以用于洗涤还原步骤后的从溶液中回收的沉淀物。

从纯对苯二酸的沉淀步骤获得的母液至少部分可以直接或处理后间接地用于溶解粗产物固体和／或进入分馏段，并且，从该分馏段回收处理水，并在还原步骤之后用于洗涤从溶液中回收的沉淀物。

为了控制温度和／或反应介质的水含量，乙酸和水的混合物适当地用蒸发法从反应介质中除去，从混合物中分馏出水，且乙酸被直接或间接循环到反应介质中。

该方法需要清除某些物质例如污染水，以防止反应物流中不需要的污染物增加，尽管如此本发明方法还是带来许多益处。

循环低纯度沉淀物到反应介质中以回收额外的对苯二酸，某些杂质例如 4-羧基苯甲酸和对甲苯甲酸被氧化成对苯二酸，对本方法中纯对苯二酸产量的提高是有益的。

返回的第二种母液作为回流进入分馏段也是有益处的，因为它的污染物一般是高沸点并与返回到反应的乙酸一起进入反应介质，其中它们还至少在某种情况下转化成对苯二酸。正如在任何情况下都非常希望使用回流一样，大量的水在低成本下就可处理。

这种处理的水用于溶解粗固态产物和／或用于洗涤还原步骤后从

溶液中回收的沉淀物的应用以及第二种母液溶解粗产物的应用使得在本方法中所需用的新鲜水的量大大减少，此外还可将本方法中除去的污水用作一次清洗。减少清洗本身是有益处的，因为有价值的污染物质例如对苯二甲酸母体化合物和催化剂残余物未被处理掉，另外也减少了要处理的废流出物。

本发明还可以再优化还原步骤之后的第一沉淀步骤，以便对沉淀步骤使用更高的温度和压力。适宜的沉淀步骤在大于1巴（例如至少3巴）的压力下进行，最好不大于20巴，优选在6—15巴范围内，尤其在7—12巴范围内，例如8巴。

在较高的温度和压力下沉淀减少了杂质结晶量并降低了杂质与对苯二甲酸产物的共结晶度。这样在本发明的方法中对苯二甲酸产物可以以更高的纯度沉淀并且剩余在溶液中的对苯二甲酸可大部分回收。

本发明还可以再优化氧化反应步骤，从而使低纯度粗对苯二甲酸（主要以4-羧基苯甲醛量为特征）进入加氢反应步骤，作为从4-羧基苯甲醛形成的对甲苯甲酸基本上被回收并返回到反应介质中，在这里被氧化成对苯二甲酸，这样可接受纯度的对苯二甲酸可从含高杂质含量的工艺物流中获得。

因此，本发明使优化的制备对苯二甲酸的方法提供了更高纯度的产物或在所需的工艺物流中含较高的杂质量的条件下操作。

本方法的各个步骤可常规进行，液体反应介质通常包括催化剂，例如可溶于反应介质中的钴/钨/溴催化剂体系。适宜的氧化反应在氧源（例如空气）的存在下，并在压力5~30巴，优选氧浓度是离开反应器的气体中含0~8%和150至250℃温度下进行。适合用连续方法并优选在搅拌反应器中进行。反应是放热的并且反应热—

般可以通过从反应介质用蒸发水和乙酸的方式除去。

用于提纯粗对苯二酸产物的多相催化剂可以是载贵金属催化剂，例如铂和/或优选钨载在惰性载体如碳上。提纯过程适合通过将含有对苯二酸和杂质例如4-羧基苯甲醛的水溶液在 $250\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下在有氢气存在下通过多相催化剂的溢流床来进行。该溶液适合含有 $20\sim 50\%$ （重）的对苯二酸。

还原后的溶液适合地冷却到 $100\sim 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，优选 $100\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度并从溶液中适合地分离出纯对苯二酸，该溶液接着进一步冷却至例如 $15\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，和/或蒸发以制备低纯度沉淀物。低纯度沉淀物适宜地从母液中分离出，由该分离过程得到的母液，即第二母液可以直接或间接地循环到分馏塔和/或粗对苯二酸的浆料中。

分馏可以在回流比为 $2\sim 10$ 并使用 $25\sim 125$ 块理论塔板进行。返回的母液可从塔顶部约为 $0\sim 30\%$ 的理论塔板处进入。

如果采用蒸发来生产低纯度沉淀物，则该蒸发可以是适合地带有足够回流的单效蒸发或多效蒸发，以减少随蒸发水一起的高沸点污染物的通过。

现在参考附图1（该图显示了本发明的一种工艺流程图）叙述本发明的一种形式。

含有包括钴、锰和溴离子的溶解催化剂的对二甲苯和乙酸经管线1送入反应器B，空气经管线27送入反应器B，反应器的产物经管线6通到结晶器D中。反应器内的温度通过将来自反应器的乙酸和水的混合物经管线2蒸发到冷凝系统C来控制。全部或多数冷凝物经管线4返回到反应器，未冷凝物经管线3排出。为了控制反应器B中的水含量，部分冷凝物经管线5从冷凝系统中除去并送入蒸馏塔G中。

在结晶区 D 温度降到大约  $75^{\circ}\text{C}$  至  $120^{\circ}\text{C}$ ，从而产生的在母液中含有对苯二酸的浆料被送入分离器和干燥段 E，该分离器和干燥段 E 是离心机或过滤器和旋转或流化床干燥器。

从这一步回收的母液一部分经管线 10 返回至反应器 B，通常与包含在物流 I 中的新鲜催化剂、对二甲苯和乙酸进行第一次混合。剩余的母液适当地送入蒸发段 F，其中经物流 11 回收的乙酸进入蒸发塔 G 和/或经管线 11 和管线 26 返回反应器 B。清除的付产物和其它物质经物流 12 排出。

从分离器和干燥段 E 得到的固体对苯二酸晶体经物流线 8 进入再浆化器 H。在 H 中使晶体与从分馏塔经物流线 25 回收的水和其它水，即经物流线 18 循环的母液，经物流线 30 循环的母液和经物流线 28 来的软化水进行再浆化。

在这步制备的浆料在 J 段加热至例如  $250^{\circ}\text{C}$  ~  $350^{\circ}\text{C}$  的温度以形成溶液，然后通过物流线 14 进入反应器 K，在这里在固定床钨催化剂上与氢气反应以减少溶液中的杂质，然后在结晶器 L 中再结晶，得到的纯产物在 M 段分离和干燥，M 也是适合的离心机或过滤器和旋转干燥器或流化床干燥器。

调节结晶器中冷却溶液的温度和冷却的速度以制备适当纯度的所需对苯二酸产物。纯对苯二酸产物从 M 段回收，分离得到的母液进入回收段 A，在这里液体蒸发或最好进一步冷却，以使可能回收到的额外固体由物流线 22 返回反应器 B 中。从 A 中回收的母液至少一部分返回到蒸馏塔 G 中并按后述方法处理，也可以部分经物流线 30 返回到再浆化区 H，也可部分以经物流线 21 清除。优选如果使用蒸发，则将蒸发水返回到再浆化段 H。

蒸馏塔 G 如图 2 所示。塔分馏了从反应介质中蒸发的水和乙酸的混合物，并改善了对从沉淀的母液分离出的母液的处理。

塔 G 包括三个区：上部区 1 包括 5 块理论塔板，中部区 2 包括 40 块理论塔板并且下部区 3 包括 10 块理论塔板。

由氧化对二甲苯成对苯二酸的反应段蒸发的乙酸和水的混合物、物流 5 和 11 经过管线 31 进入塔的中区和下区之间。由对苯二酸沉淀得到的母液经过物流 20 进入塔的上区和中区之间。乙酸和重物料从塔的底部经物流线 26 进入反应器 B。水在冷凝器中冷凝并按前述方法经物流线 23 重新使用。

当乙酸和水的进料进入塔的中部和下部之间时，保持塔中部和下部的回流比约为 4。我们发现，当上部区的回流比为零时，经物流 24 从塔流出的水中的对甲苯甲酸和某些其他杂质与经物流线 20 进入塔上部区和中部区之间的母液中的存在量相比，其比例为约 50%，当回流比为 1 时下降至小于 10%。

现在参照下面非限制性实施例说明本发明。

### 实施例 1（对照）

这个实施例并不是根据本发明的实施例。将对二甲苯（1 份 W/W）和乙酸溶剂（4.5 份 W/W）（含水（4%）），钴和锰（400 ppm W/W），和溴化物（600 ppm W/W）的混合物以每小时 5.5 份 W/W 速度加到具有约 215℃和 20 巴的半工业化连续氧化反应器中，用足够的空气氧化，并保持反应器出口气中含有约 3.5% V/V 的氧浓度（用无挥发物方法测量），同时以每小时 1.5 份 W/W 速度除去冷凝液以便控制反应器母液水浓

度并保持其量在约 10 % W / W 范围内。离开该反应器的对苯二酸浆料加到保持在约 190 °C 和 17 巴的第二反应器中进一步氧化，并使第二反应器出口气的氧浓度为约 3.5 % V / V（用无挥发物方法测量）。离开第二反应器的浆料在大气压下连续排出，间歇过滤，用乙酸然后用水洗涤，并干燥。

反应器性能通过联机气相色谱法测量其一氧化碳、乙酸甲酯、对二甲苯和其它痕量组分。在数小时稳态之后，反应结束，干燥的对苯二酸试样分析其粉末颜色程度并通过用 HPLC 测量其 4-羧基苯甲醛（4CBA）含量分析其纯度。

进行一系列这样的试验，从而提供一个主要性能参数试验变化的范围，并将其结果列在表 1 中。

## 实施例 2

除了一种附加进料被加到氧化反应器的进料混合物中外重复实施例 1 的方法。这附加进料类似于存在于母液（通过从纯对苯二酸装置中沉淀出纯对苯二酸得到）中杂质的循环，即通过下述处理例如通过进一步冷却由沉淀纯对苯二酸所得到的母液而得到的低纯度沉淀物以及从沉淀低纯度沉淀物（第二母液）而得到的母液中得到的杂质。

这一附加的进料具有这样的组成以便提供“最坏条件”的循环物流（低纯度沉淀物和母液杂质完全返回）。这一附加进料的组成如下（以反应进料中每 1000 克对二甲苯加入到氧化反应中的附加进料中组分的克数表示）：

|         |     |
|---------|-----|
| 对苯二酸    | 6.0 |
| 对甲苯甲酸   | 1.6 |
| 副产物和中间物 | 2.8 |

|            |          |
|------------|----------|
| 有色化合物或反应母体 | 0. 0 2 9 |
| 氧化催化剂      | 0. 2 1   |

本实施例的结果列于表 1 中。

### 实施例 3

重复实施例 2 的方法，但添加的附加进料具有如下组成（以反应进料中每 1 0 0 0 克对二甲苯加入到氧化反应中的附加进料中组分的克数表示）：

|            |          |
|------------|----------|
| 对苯二酸       | 8. 5     |
| 对甲苯甲酸      | 1. 8     |
| 副产物和中间物    | 0. 7     |
| 有色化合物或反应母体 | 0. 0 1 3 |
| 氧化催化剂      | 0. 0 0 2 |

本实施例的结果列于表 1 中。

表 1

|                     | <u>实施例 1</u><br><u>(对照)</u> | <u>实施例 2</u> | <u>实施例 3</u> |
|---------------------|-----------------------------|--------------|--------------|
| 乙酸的降解<br>(te/te 乙酸) | 0. 04±0. 002                | 0. 0397      | 0. 0403      |
| 4 C B A 含量          | 0. 18 ± 0. 02%              | 0. 186%      | 0. 180%      |
| 颜色 (b*)             | 5. 6 ± 1. 0                 | 6. 6         | 6. 2         |

实施例 2 和 3 的结果落在所观察到的根据实施例 1（对照）的试验性能范围内。

实施例 2 和 3 表明存在于低纯度沉淀物（从沉淀纯对苯二酸的滤液得到）中的物质可循环到氧化步骤，不但不影响粗对苯二酸的质量

(而纯对苯二酸由其得到)而且也不影响氧化性能。因此,对苯二酸的产率得到改善,因为至少某些循环的对苯二酸母体化合物被氧化成对苯二酸。

结果表明了通过循环低纯度沉淀物和从第二沉淀步骤得到的母液中所含的杂质,所带来的好处是改善了对苯二酸的产率,降低了水用量和减少废物流,但对纯对苯二酸产物的质量没有任何明显的影响。



