[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C07C 63/26
C07C 51/43

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97192466.X

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1153754C

[22] 申请日 1997.2.18 [21] 申请号 97192466.X
[30] 优先权
[32] 1996. 2.22 [33] GB [31] 9603740.3
[32] 1996. 8.29 [33] GB [31] 9617994.0
[32] 1996.12. 9 [33] US [31] 60/033,276
[86] 国际申请 PCT/GB1997/000439 1997.2.18
[87] 国际公布 WO1997/030963 英 1997.8.28
[85] 进入国家阶段日期 1998.8.21
[71] 专利权人 纳幕尔杜邦公司
地址 英国英格兰伦敦
[72] 发明人 D·R·比卡姆 I·C·杰弗里
K·惠斯顿 B·R·沃森
审查员 李 越

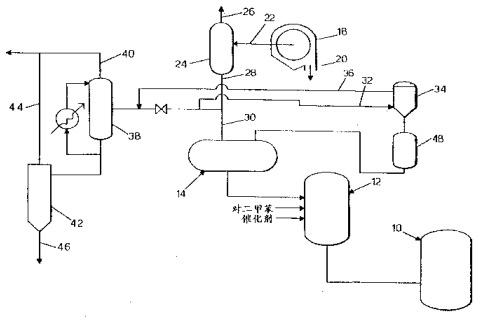
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 卢新华 钟守期

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 2 页

[54] 发明名称 芳族多羧酸的生产方法

[57] 摘要

从用于分离芳族羧酸结晶与其母液中的浆液的主固液分离过程(18)得到的母液被分成再循环的部分(30)和清洗部分(32)。 再循环部分(30)返回反应器(10)中，在该反应器中芳族羧酸通过其前体的液相氧化形成。 清洗部分(32)在蒸发器(42)中浓缩，以回收溶剂并产生弃置或进一步处理的残余物。 在浓缩清洗部分(32)之前，将其在过滤单元(34)中进行固液分离，以除去细微固体，从而减少对蒸发器(42)的负荷，并便于随回收芳族羧酸细微粒一起回收大量的溶剂，如用于再循环至反应器(10)中。



ISSN1008-4274

1、一种生产芳族多羧酸的方法，包括：

在包含低级脂族羧酸的含水液体相介质中及在重金属催化剂体系存在下氧化芳族多羧酸的前体，

从反应混合物中排出芳族多羧酸在母液中的浆液，其主要包含脂族羧酸，

使浆液进行固液分离以回收芳族多羧酸的结晶，

将形成的母液第一部分循环至氧化反应中，

将分离的母液第二部分进行浓缩以除去脂族酸，和

将浓缩后的残余物弃置或进行处理，

其特征在于，母液的第二部分在浓缩之前进行固液分离。

2、根据权利要求 1 的方法，其中，固液分离回收至少 50 重量%的存在于所述母液的第二部分中的固体。

3、根据权利要求 1 或 2 的方法，其中，至少将部分从母液的第二部分回收的芳族多羧酸循环至氧化反应中。

4、根据权利要求 3 的方法，其中通过将多羧酸再与溶剂形成浆液，并将浆液送至反应器中而将其循环。

5、根据权利要求 4 的方法，其中用于使所述多羧酸再形成浆液的溶剂包含由氧化反应得到的母液。

6、根据权利要求 4 的方法，其中用于使所述多羧酸再形成浆液的溶剂包含由母液的第二部分浓缩过程中回收的溶剂.

7、根据权利要求 1 或 2 的方法，其中至少部分从所述母液的第二部分回收的芳族多羧酸与在氧化反应和主固液分离后得到的浆液中所回收的芳族多羧酸合并。

8、根据权利要求 1 或 2 的方法，其中至少部分从所述母液的第二部分回收的芳族多羧酸被引入氧化反应之后及主固液分离过程之前的结晶过程中。

9、根据权利要求 1 或 2 的方法，其中将回收的芳族多羧酸与从该方法其它过程回收的芳族多羧酸一起循环至氧化反应中。

10、根据权利要求 1 或 2 的方法，其中将从母液第二部分的浓缩过程回收的溶剂再循环至氧化反应中.

11、根据权利要求 1 或 2 的方法，其中所述母液第二部分的固液

分离过程采用过滤来完成。

12、根据权利要求 11 的方法，其中过滤器为一种在其过滤介质上积累滤饼的过滤器，滤饼自身就是对含固体的液体进行过滤的手段。

13、根据权利要求 12 的方法，其中过滤过程采用一个或多个烛式过滤器完成。

14、根据权利要求 1 或 2 的方法，其中包含绝大部分有机物的浓缩后的残余物溶解于含水介质中，并且金属催化剂成分从溶液中沉淀出来。

15、根据权利要求 14 的方法，其中通过在溶液中加入可形成金属盐的阴离子而使金属催化剂成分从所述溶液中沉淀出来。

16、根据权利要求 14 的方法，其中芳族多羧酸为 25℃时的溶解度小于 1 重量%的芳族多羧酸。

17、根据权利要求 14 的方法，其中将所有的残余物溶于所述含水介质中。

18、根据权利要求 14 的方法，其中通过向介质中加入碳酸根和/或碳酸氢根离子使催化剂金属从含水介质中沉淀出来。

19、根据权利要求 18 的方法，其中通过向含水介质中加入在金属或铵的氢氧化物与含二氧化碳的废气接触后得到的碳酸盐和/或碳酸氢盐反应产物使催化剂金属沉淀出来，所述废气来自产生所述多元羧酸的氧化反应。

20、根据权利要求 14 的方法，其中含水介质包含作为至少一种主成分的含有机物的母液，该母液从芳族多羧酸的水溶液的氢化过程得到。

21、根据权利要求 14 的方法，其中将所有含水介质中的残余物溶解的过程是通过在残余物与含水介质合并之前和/或合并过程中向含水介质中加入碱性试剂来完成。

22、根据权利要求 18 的方法，其中残余物的溶解及随后的金属催化剂成分的沉淀过程是通过加入氢氧化物以增加 pH 值至某一值而完成的，此 pH 值应使得随后加入碳酸盐和/或碳酸氢盐的过程不会导致任何大量二氧化碳的释放。

23、根据权利要求 1 或 2 任一项的方法，其中芳族多羧酸包含对苯二酸。

芳族多羧酸的生产方法

本发明涉及芳族多羧酸的生产方法，特别是涉及芳族二元羧酸如对苯二酸的生产方法。

对苯二酸的工业化生产是在液相中用氧气氧化对二甲苯，该液相包含溶解的重金属催化剂体系(通常为钴和锰，溴为助催化剂)，以及低级脂族羧酸溶剂，如乙酸。将溶剂中的对苯二酸浆液从反应器中排出，使之进行固液分离，形成对苯二酸结晶粗产物和母液滤液，所述粗产物可进一步进行加工处理，而所述滤液除包含用于氧化反应的催化剂和助催化剂外，还包含溶解的对苯二酸及各种副产物与杂质。这些副产物与杂质产生于各种来源，如加入反应中对二甲苯原料中的少量杂质，对二甲苯的不完全氧化产生的部分氧化产物，而副产物则产生于在将对二甲苯氧化成对苯二酸中的竞争副反应。

通常，是将大部分回收的母液循环至氧化反应中，以使催化剂与助催化剂返回氧化反应中，而使一小部分进入溶剂回收系统清洗，以保持反应中的杂质与副产物的含量在可以容许的程度。在溶剂回收系统中，将母液清洗液进行蒸发，以除去绝大部分的脂族酸溶剂以及存在的水(其可返回氧化反应中)，得到一种浓缩物，其包含对苯二酸和杂质/副产物及一些存在于原始母液滤液中的重金属催化剂。然后，该浓缩物(残余物)可被处置，或者如经济上合理，可进行处理，以回收有价值的成分如催化剂金属以循环使用。下游的残余物处理过程通常包括催化剂回收、煅烧及厌氧/需氧生物处理以降低化学需氧量(COD)。

本发明涉及一种芳族羧酸的生产方法，该方法包括在含低级脂族羧酸的水液相介质中及重金属催化剂体系存在下将芳族羧酸的前体进行氧化，从反应混合物中排出主要包含脂族酸母液的芳族羧酸在母液中的浆液，使所述浆液进行固液分离以回收芳族羧酸的结晶，将形成的母液中的第一部分返回氧化反应中，将分离过的母液中的第二部分浓缩，以除去脂族酸，将经浓缩的残余物处置或进行加工处理。本文中，这样一种方法称之为“特种方法”(“of the kind specified”)。

在本发明方法的一种优选实施方案中，芳族羧酸为芳族多羧酸，并且所采用的芳族羧酸的前体为芳族多羧酸的前体。

按照本发明，提供了一种特种方法，其中母液的第二部分在浓缩之前进行固液分离。

与常规过程相同，第一部分母液通常显著多于第二部分母液。

通过在浓缩之前对第二母液部分进行固液分离，发现可从母液中回收少量但是有用量的芳族羧酸，这是因为细微粒形式的芳族羧酸会与母液一起通过固液分离。通常进行固液分离处理以除去至少大部分存在于第二母液部分中的细微粒。

除去的颗粒的尺寸通常为 10-100 微米。在母液中芳族羧酸的浓度通常为 0.5-1.5%（重量），可回收这些固体的 50-80%.

虽然优选将母液分成第一和第二部分，但并不排除将母液分为多于两部分的可能性，只要至少一部分返回氧化反应中，而至少一部分进行处理以除去所述细微粒。

通过以这种方式除去芳族羧酸，第二母液部分中的有机物含量可显著降低，从而减少了下游用于浓缩第二母液部分和处理或处置形成的残余物的设备负担。

具体地说，减少在加至浓缩设备如蒸发器中的有机物可改善这种设备的性能，从而可使用较小的设备或使现有设备的效能得以改善。在第二母液部分浓缩过程中，将脂族酸成分(如乙酸)排出。由于蒸发器必须处理不同组成特性的少量固体，当采用本发明的方法时，就可以回收更多的脂族酸成分，这是因为降低了必须保持蒸发器底部流化状态的液体量。通常，在重新形成浆液的蒸发器底部的乙酸量从 10-15% 降至 3-7%. 应当理解，在本文中，最重要的是保持蒸发器底部的流化状态，否则流动性能较差的物料将会导致以后难于进行处理。当浓缩后的残余物进行煅烧时，这种设备的负荷会由于第二母液部分的有机物含量降低而减小，从而有可能减少煅烧器的大小。类似地，当浓缩后的残余物进行进一步处理如催化剂回收或生物处理时，所采用设备的负荷也可减少。当浓缩后的残余物被直接送至掩埋坑时，弃置量也得以减少。

进而，本发明可回收可能会从废物流中流失的芳族羧酸。

从第二部分母液中回收的芳族羧酸可循环至氧化反应中，例如通过将其在溶剂中重新形成浆液，并将形成的浆液送至氧化过程中。因此，芳族羧酸可与第一部分母液和/或第二部分母液浓缩过程中回收的溶剂一起重新形成浆液。另外，从第二部分母液回收的芳族羧酸可与固液分离过程中从浆液中回收的对苯二酸一起转移至加工过程的下一

步骤中。该加工步骤可包括将芳族羧酸粗产物的水溶液进行氢化而得以纯化，如下述文献所述：EP-A-498591 和 502628，或 WO-A-93/24440 及 WO-A-94/17892(这些文献均引入本文作参考)。

在另一种实施方式中，至少部分从第二部分母液回收的芳族羧酸可引入氧化反应之后的及主固液分离过程（分离粗对苯二酸和母液）之前的结晶步骤中，以确保细颗粒长大。通过降低一个或多个结晶装置中的压力和温度，结晶过程可用于使芳族羧酸进一步从母液中的溶液中沉淀出来。

当回收的芳族羧酸被循环至氧化反应中时，其可与从该方法的其它过程中回收的芳族羧酸合并，合并后的芳族羧酸可用母液和/或回收的溶剂重新形成浆液，并以浆液循环至反应中。例如，在我们以前的 EP-A-498591 中，公开了纯化芳族羧酸粗产物的方法，其中在纯化和对纯化后的芳族羧酸结晶从含水母液中分离出来之后，将母液进一步处理以沉淀出不太纯的芳族羧酸，使其循环至氧化过程中。因此，在本发明中，在对对苯二酸或其它适宜的芳族羧酸的纯化过程得到的不太纯的芳族羧酸可与从氧化母液的第二部分中回收的芳族羧酸合并，再返回氧化反应中。

第二母液部分浓缩过程中回收的溶剂如乙酸可转移至用于贮存、弃置和/或进一步加工的设备中，或者可将其循环至氧化反应中。浓缩后的残余物可通过例如煅烧或掩埋等手段进行处置，或者将其进一步处理以回收其中包含的有价值的成分。

主固液分离过程通常是通过结晶过程完成的，即从氧化反应中得到的浆液通常将通过一步或多步结晶以进一步促进芳族羧酸从溶液中沉淀出来，从而增加从固液分离过程得到的芳族羧酸结晶的收率。

主固液分离过程可采用常规技术进行，优选在加压整体式过滤和洗涤设备中进行，如 EP-A-502628 或 WO-A-94/17892 所述设备，优选用水作为洗涤液进行逆流洗涤，从而经过滤及洗涤的芳族羧酸的液体中包含水，即所采用处理过程的纯化步骤中所使用的溶剂。优选整体式过滤和洗涤设备包含在高压条件下操作的带式过滤器。另一种形式的整体式过滤和洗涤设备包含旋转式过滤器，如在浆液与筒形过滤介质的滤器侧之间建立压差的旋转式过滤器，以达到通过滤饼的母液与洗涤水的置换，还包含压力鼓式过滤器，其中母液在水压下通过水从滤

饼中置换(如 BHS-Fest 压力鼓式过滤器)。

选择用于进行第二母液部分固液分离的技术以确保对芳族羧酸细微粒进行充分回收。优选采用的技术为过滤，常规采用一种过滤器，其中滤饼在过滤介质上积累，从而滤饼自身可对含固体的液体进行过滤。各种形式的过滤方法均是适宜的，例如具有烛式过滤器的压力容器。

在第二母液部分浓缩后，形成的残余物可采用常规技术进行处理，如煅烧和/或生物处理(厌氧和/或需氧处理)。

但是，在本发明的优选方式中，将浓缩后包含绝大部分有机物的残余物溶于含水介质中，使金属催化剂成分从溶液中沉淀出来。

金属催化剂成分可通过在溶液中加入可形成金属盐的阴离子而从所述溶液中沉淀出来。

通常，芳族羧酸为水中溶解度非常低的酸，即 25℃下溶解度小于1%(重量)，如对苯二酸。

优选将基本上所有的残余物溶于所述含水介质中。通常，通过加入碳酸根和/或碳酸氢根离子至介质中使催化剂金属从含水介质中沉淀出来。通过将基本上所有的残余物溶解，催化剂金属的收率会增加，这是因为通过化学或其它方式随有机物夹附的催化剂金属会包含在溶液中，然后可被碳酸盐和/或碳酸氢盐沉淀出来。

由于芳族羧酸在浓缩之前从第二母液部分中除去，不仅可将第二母液部分中的有机物大为降低，从而降低下游用于浓缩第二母液部分的设备的负荷，而且形成的经浓缩的残余物中有机物也大为降低，从而除去了在水中具有低溶解度的芳族羧酸，从而易于进行残余物处理，包括将基本上所有的残余物溶解在所述含水介质中。

在催化剂金属沉淀后，可采用常规技术如生物处理(厌氧和/或需氧处理)对残余物的液体进行处理。

催化剂金属的沉淀过程可便利地通过向含水介质中加入在后面的金属或铵的氢氧化物与含二氧化碳的废气接触得到的碳酸盐和/或碳酸氢盐反应产物而完成，所述废气来自生产所述多元羧酸的氧化反应。

优选含水介质包含作为至少一种主要成分的含有机物的母液，所述母液是从多元羧酸的水溶液的氢化过程得到的，与用于从残余物中提取所需金属的现有催化剂回收流程相反，本发明的方法包括在催化剂金属沉淀之前，将基本上所有的残余物溶解，因而，使得可使用含

有机物的含水介质溶解残余物中的金属和有机物。

将基本上所有含水介质中的残余物溶解的过程可通过在残余物与含水介质合并之前和/或合并过程中向含水介质中加入碱性试剂来完成。所述试剂包含氢氧化铵或金属氢氧化物，如氢氧化钠。另外，也可在含水介质中加入碳酸根和/或碳酸氢根离子来初始增加 pH 值，其或者单独用作碱性试剂，或者与另一种碱性试剂如氢氧化铵或金属氢氧化物组合。在含水介质中加入碳酸根和/或碳酸氢根(在含水介质与残余物接触之前或接触之后加入到含水介质)被认为是有益的，这是因为，以碳酸盐和/或碳酸氢盐形式回收的金属质量优良，很显然，与在初始溶解残余物时仅使用氢氧化物相比，氧化物污染物形成较少。为此，在进行残余物的初始溶解过程中，本发明的方法优选采用碳酸根和/或碳酸氢根离子作为主要或唯一的碱性试剂。

通常，将碱性试剂引入以充分提高 pH 值，优选至少至 5.5，从而部分中和残余物中的酸性物(和含水介质，其中含水介质也包含酸性成分，由于其是通过从所述氢化反应中得到的母液构成的)并将其溶解。以后加入碳酸根和/或碳酸氢根离子以进一步增加 pH 值，使催化剂金属沉淀，确保 pH 值与下游接着要进行固体分离的液体处理相容。例如，通过加入所述碳酸盐和/或碳酸氢盐反应产物，pH 值通常可增至约 6.5-约 9，优选约 7-8。当下游处理过程包括对液体进行厌氧处理时，从金属沉淀过程得到的液体的 pH 值可通过再加入来自氢化反应的母液调节至 6.5-8，优选约 7。

优选残余物的溶解及随后的金属催化剂成分的沉淀过程是通过加入氢氧化物以增加 pH 值至某一值而完成的，此 pH 值应使得随后加入碳酸盐和/或碳酸氢盐的过程不会导致任何大量二氧化碳的释放。抑制二氧化碳的释放是有益的，可避免挥发性成分如乙酸从含水介质中汽提出来，因为释放的气体/蒸汽需要在弃置前进行处理。同样，抑制二氧化碳的释放还可避免操作和/或设计问题，如与这种释放相关的在加入碳酸根/碳酸氢根离子的过程中的泡沫和液位控制问题。

在沉淀和分离了催化剂金属碳酸盐和/或碳酸氢盐之后，液体通常进行厌氧处理或湿氧化，还可接着进行需氧处理。

以下，通过实施例并参考附图对本发明进行描述，其中：

图 1 为说明在对苯二酸的生产方法中母液循环处理的流程图。

图 2 为说明用于图 1 所示方法的催化剂回收系统的流程图。

在图 1 所示的实施方式中，在反应器 10 中，在含有水并溶解有催化剂体系的乙酸溶剂中，通过使对二甲苯与氧气(如空气或富氧空气)反应生产对苯二酸，所述催化剂体系包含重金属，通常为钴和锰，溴为助催化剂。对二甲苯、乙酸和催化剂可经进料混合筒 12 加入反应器中，在混合筒中，这些成分与来自母液筒 14 的循环母液混合。氧气/空气分别经进料管线(未示出)加入反应器 10 中。反应更详细的内容可参看我们以前的 EP-A-498591 和 502628。通常，反应是在温度为 170-230℃，压力为几 kg/cm^3 至 $100kg/cm^3$ 如 $8-30kg/cm^3$ 下进行的。

对苯二酸是以对苯二酸在母液中的结晶形式从反应器 10 中排出，所述母液包含乙酸及水。然后，将浆液在一个或多个结晶器(未示出)中通过减少压力和温度进行结晶以沉淀出对苯二酸。结晶后，通常浆液的温度为 70-200℃。再使浆液进行整体式固液分离，其中结晶通过过滤与母液分离，并用水或乙酸作为洗涤介质进行洗涤。固液分离过程在单元 18 中加压下进行，使用一种过滤介质，在所述过滤介质两边产生压差，以实现通过含对苯二酸结晶的滤饼的母液和洗液的置换，该滤饼是在过滤介质上生成的。也可以通过用气体或蒸汽对过滤介质的上游侧加压而产生压差，或者通过对浆液和洗涤液体施以水压而产物压差。整体过滤和洗涤方法可采用例如 EP-A-502628 所述带式过滤装置在所述条件下完成，或者使用旋转抽滤器或压力鼓式过滤器如 BHS-Fset 鼓式过滤器或离心器完成。在说明性实施方式中，显示的过滤和洗涤方法是在一个旋转过滤单元中进行的，如果需要的话，用水对滤饼进行逆流洗涤。包含对苯二酸结晶的滤饼从单元 18 中经排出管 20 排出以作进一步处理，如用于聚酯生产而无需进一步纯化或对其纯化以减少杂质的含量，从而用于以后生产聚酯，如我们以前的 WO-A-93/24440 所述。

从固液分离单元 18 经管线 22 排出的母液滤液主要是由乙酸(通常 85-95%(重量))和水(通常 5-15%(重量))组成。母液也包含可溶性的有机副产物和反应中产生的中间体、反应催化剂和残余的对苯二酸。同样采用这种类型的过滤器，洗涤母液常常与母液物流混合。将回收的母液加至分离器 24 中，在此，液体与为向过滤与洗涤单元 18 提供压差的气体(如氮气)分离。经管线 26 回收气体，经管线 28 回收母液。

将母液分成两部分，一部分经管线 30 和母液筒 14 进行循环，返回反应器中，而第二部分经管线 32 排出清洗，以保持系统中杂质的含量在可接受的范围之内。母液循环部分通常为 0.7-0.99(如 0.7-0.95)，清洗部分相应为 0.3-0.01(如 0.3-0.05)。

与常规过程相反，以进行浓缩之前，将清洗物流 32 加至过滤单元 34 中，所述过滤单元 34 可包含一个或多个具有烛式过滤器的压力容器。这些烛式过滤器单元 34 设计为可分离对苯二酸细微粒。特别适宜的用于此目的的过滤单元为 Cricketfilter(1200W-25/1500-100 型)，它是常规的叶片式过滤器与烛式过滤器的组合，是由 Amafilter b.v., PO Box396, 1800 AJ Alkmaar, Kwakelkade 28, 1823 CL. Alkmaar, Holland 生产的。通过在 Cricketfilter 中使用聚四氟乙烯（PTFE）滤布材料可保证进行有效过滤。

经过滤后的母液清洗液经管线 36 加至汽提蒸馏釜 38 中，在此绝大部分的溶剂(乙酸)被蒸出，并经管线 40 加至乙酸回收过程中(蒸馏塔)。将残余的母液加至蒸发器 42 中进行浓缩。在蒸发器 42 中，进一步将乙酸经管线 44 排出加至乙酸回收过程中，要使蒸发器底部呈流化状态，以将形成的残余物经管线 46 排至废物处理系统中。与未采用对母液清洗部分进行过滤的方法所能回收的程度相比，本发明的方法可回收更多量的乙酸。例如，在无过滤的回收过程中可回收 99.515%的乙酸，而采用对母液清洗部分进行过滤的方法可使上述数字增至 99.758%。如前所述，从蒸发器得到的残余物可弃置或可用煅烧或其它处理方法如催化剂回收或生物处理法进行处理。通过用母液、新鲜的乙酸溶剂或惰性气体反洗，将包含对苯二酸细微粒及一些固相催化剂的滤饼周期性地从单元 34 中排出，并送至母液筒 14 中，或者循环至反应器 10 中。如果需要的话，并且如所示的那样，滤饼首先用母液或新鲜的乙酸溶剂在再浆液化筒 48 中使之重新成为浆液。

在过滤单元 34 的反洗过程中，经管线 32 供应的母液暂时转向母液筒 14 或旁路通过过滤器并直接通入汽提蒸馏釜 38 中。

以 55-56te/hr 的速率及 85%的母液循环率进行操作的工业化生产对苯二酸的工厂装备有上述的 Cricketfilter，对采用 Cricketfilter 单元与未采用 Cricketfilter 单元的工厂操作过程进行了比较。在未采用 Cricketfilter 单元时，经母液清洗损失的乙酸为 34kg/hr，每

生产 1 吨对苯二酸，产生有机残余物 5.04kg. 而当采用 Cricketfilter 单元时，经母液清洗损失的乙酸减至 23kg/hr，而工厂每生产 1 吨对苯二酸，产生的有机残余物也减至 4.13kg. 同样，采用 Cricketfilter，从母液清洗液中回收的对苯二酸量约为 70kg/hr，这样当于减少了对二甲苯的进料量的约 0.13%，这表明年成本节约显著。

参看图 2，由蒸发器 42 得到的残余物经管线 46 加至搅拌槽 50 中，同时还经管线 52 向槽中加入 5% 的苛性苏打溶液，经管线 54、56 加入含水介质。虽然在图 2 中这些成分是分别加入槽 50 中的，但是，残余物也可在槽 50 的上游浆液接收器中在一部分含水介质中调成浆液。至少大部分含水介质优选是由从纯化对苯二酸粗产物的设备中得到的母液构成，所述的纯化过程是在贵金属催化剂如负载于惰性载体如炭上的铂和/或钯存在下对酸的粗产物进行氢化。适宜的用于纯化对苯二酸粗产物的设备如下述文献所述：EP-A-498591、EP-A-502628 和 WO-A-93/24440，这些文献均引入本文作为参考。如这些现有专利文献所述，在氢化后，将溶液通入结晶系统中，形成在含水母液中纯化的对苯二酸结晶浆液，对浆液进行过滤和洗涤。得到的母液滤液(主母液)可用作供给槽 50 的含水介质。另外，可将主母液冷却或蒸发以进一步沉淀出不太纯的对苯二酸结晶，随后，将其从次母液中分离出来，可将其在乙酸中再形成浆液用于循环至氧化反应器中。然后，将所得到的次母液用作催化剂回收系统的含水介质。如果需要的话，含水介质也可即包含主母液也包含次母液。使用次母液的优点在于，与采用主母液相比，可减少有机物含量。通常，向槽供给的母液将主要包含水，但也将包含少量的水、乙酸、苯甲酸、对甲苯甲酸、对苯二酸和醋酸锰和醋酸钴。

在约 60℃ 的槽 50 中，加入 5% 的苛性苏打以提高 pH 值至如约 5.5，并将金属和有机物溶解。得到的液体经挡板式出口溢流进入沉淀槽 58 中，以防止夹带槽 50 仍在进行溶解中的固体。从如下所述洗涤器得到的碳酸钠和/或碳酸氢钠也经管线 104 供给槽 58，供料速率应使 pH 值增至约 6.5-9，以使催化剂金属沉淀，所述沉淀主要是碳酸盐和/或碳酸氢盐。如前所述，也可能会产生某些金属以氧化物形式的沉淀(特别是氧化锰和/或氢氧化锰)，在槽 50 中使用苛性苏打时更是如此。氧化物被认为是污染物，因而，优选用经管线 104 供给并由相同来源得到

的碳酸钠和/或碳酸氢钠来代替槽 50 中至少部分苛性苏打。

沉淀槽 58 中的内容物通入固液分离单元 62，该单元可包含澄清器，以产生含固体的底流和液体溢流。将该底流泵送至淤泥缓冲槽(未示出)，以后，将中其通入压滤机中产生相对干的滤饼，其包含催化剂金属的碳酸盐和/或碳酸氢盐。以这种方式回收的催化剂金属可经管线 64 再循环至氧化反应器 10 中，它可以其碳酸盐和/或碳酸氢盐的形式加入，或在循环前将其与乙酸反应而转化成乙酸盐。单元 62 也可包含离心分离器。

来自澄清器的溢流 66 与经管线 54、68 供给的附加母液混合，并进入最后的中和槽 70 中，经管线 72 向其中加入苛性苏打以调节液体的 pH 值，以后经管线 74 将其送入下游的处理设备。经管线 54 供应的母液通常相应于来自净化设备的清洗的量，以保持杂量含量在可接受的范围之内，特别是当母液按照 EP-A-498591、EP-A-502628 和 WO-A-93/24440 所述方式再循环时。清洗后的母液因其 COD 值还需要在弃置前进行处理，这种处理通常需要调节其 pH 值。

可以看出，参照图 2 所述的方法允许采用清洗作为回收催化剂金属的一种工具，而不管其母液清洗液的有机物含量。并非将所有的母液清洗液加至残余物溶解槽 50 中，优选其将分成两部分，如管线 56 和 58 所示，从而在这些步骤中的设备大小与成本均可降低。控制用于溶解阶段(槽 50)的母液数量的另一个因素是发生在溶解阶段增加 pH 值的过程中的二氧化碳释放。对于给定量的液体而言，与在高 pH 值时加入相比，如果碳酸钠和/或碳酸氢钠(或其它碱金属)在低 pH 值时加入，则存留于溶液中(因而在沉淀阶段以碳酸根离子可得到)的二氧化碳量会减少。

因而，为避免在引入碳酸钠和/或碳酸氢钠时从溶液中失去二氧化碳，最好确保能抑制二氧化碳从溶液出释放的条件。这可以通过控制溶解过程中的 pH 值(如 pH 值约 5.5 是适宜的)和/或稀释程度来完成。同时，设备大小与成本也是意味降低用于溶解阶段的母液数量，通常，希望采用与抑制二氧化碳的释放相符的足够的母液。

在槽 70 中进行的中和过程通常涉及调节 pH 值在 6.5-8，优选为 7，以与下游的液体处理相容。这种下游处理可采用各种形式，如厌氧处理(如使用 UASE 法-即上流厌氧淤泥覆盖法)，再用需氧处理(如活化淤

泥处理法)，或湿氧化法，采用公知的 AIMPRO 法或 LOPROX 法。

用于处理残余物的碳酸盐可来自生产对苯二酸的工厂中通过高温燃烧处理废气后，用于洗涤废气的洗涤器，所述的高温燃烧处理过程优选在催化剂存在下及高压下进行，以将流出物中的甲基溴转化成溴和/或溴化氢。包含洗涤过程的处理废气的方法如 WO-A-96/39595 所述，该文献引入本文作参考。洗涤液体优选为苛性苏打，它可在洗涤容器中转化成碳酸钠和碳酸氢钠，这是由于包含于废气中的二氧化碳吸收到氢氧化物中造成的。然后，将来自洗涤过程的碳酸(氢)钠用于如前所述的催化剂金属回收过程中，从而有效地利用了洗涤液体。

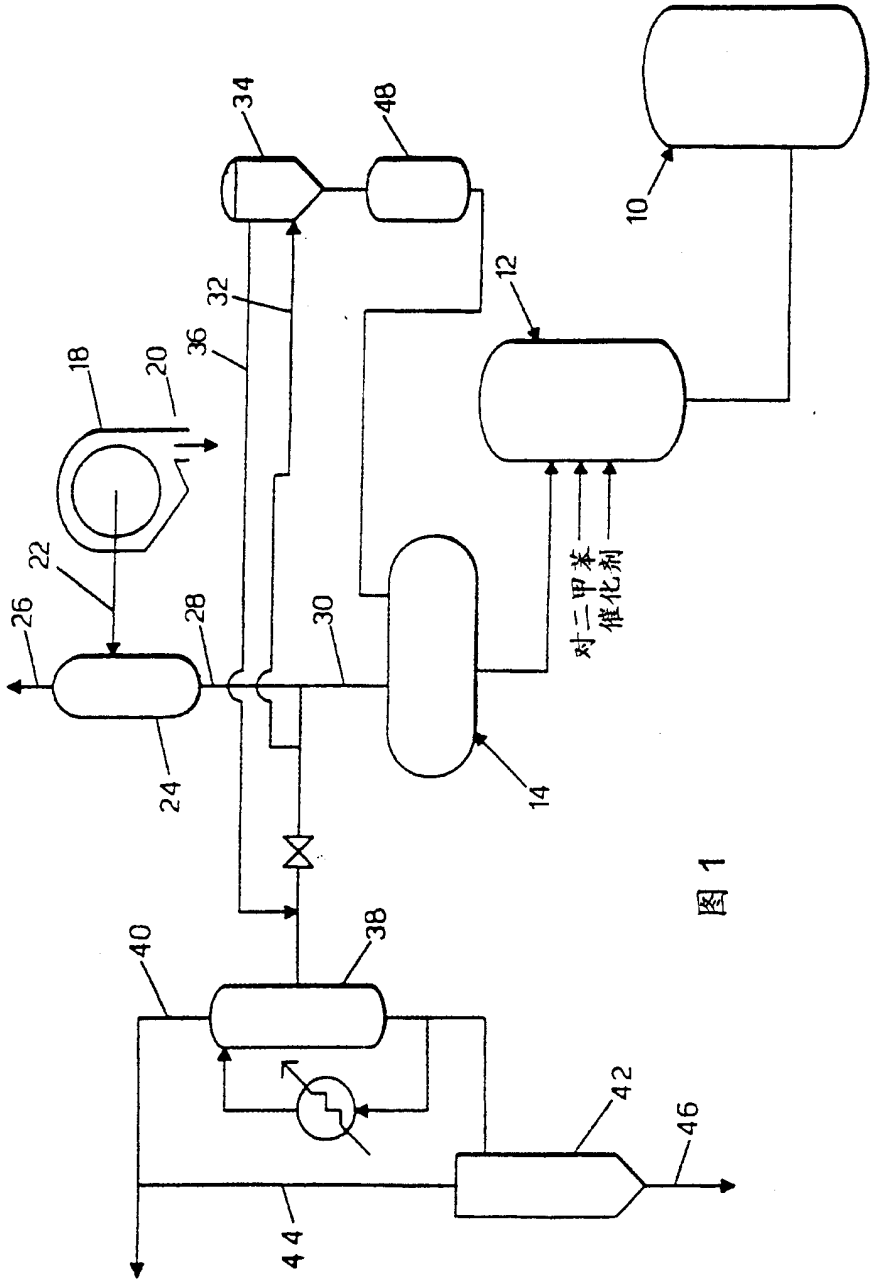


图 1

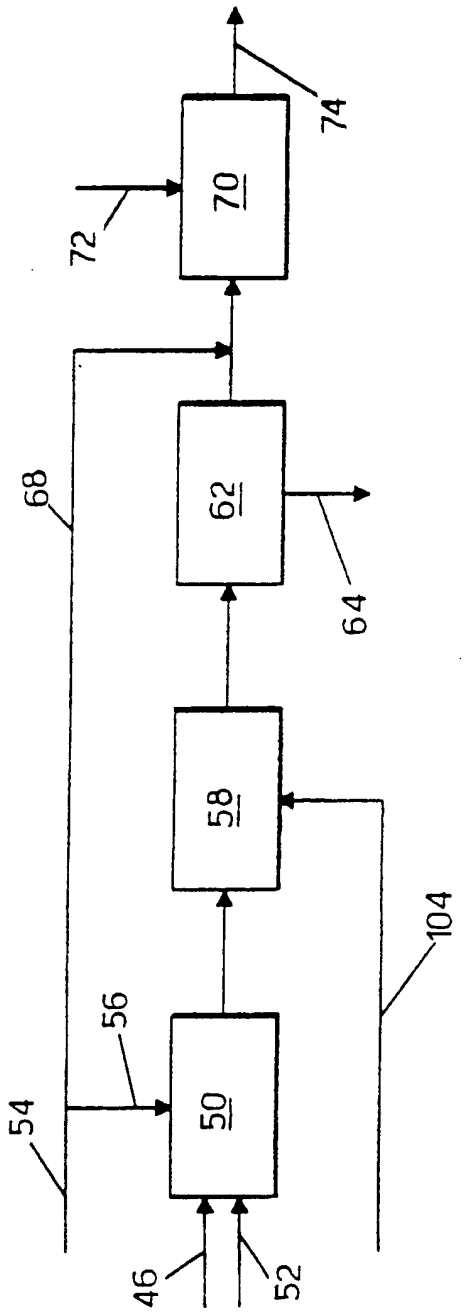


图 2