

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 51/43 (2006.01)

C07C 63/26 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02811309.8

[45] 授权公告日 2006 年 6 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1258511C

[22] 申请日 2002.6.4 [21] 申请号 02811309.8

[30] 优先权

[32] 2001.6.4 [33] US [31] 60/295,669

[32] 2002.5.30 [33] US [31] 10/159,394

[86] 国际申请 PCT/US2002/017219 2002.6.4

[87] 国际公布 WO2002/098835 英 2002.12.12

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.4

[71] 专利权人 伊斯曼化学公司

地址 美国田纳西州

[72] 发明人 R·S·奥梅德拉 R·林

S·K·柯克 B·D·麦克默里

审查员 常晓屿

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邹雪梅 段晓玲

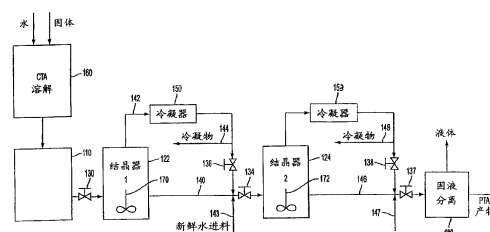
权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 1 页

[54] 发明名称

生产精制的芳族二羧酸的结晶方法

[57] 摘要

公开了通过如下方式回收结晶对苯二甲酸的方法，该对苯二甲酸包含小于 150ppmw 对甲苯甲酸：在包括多个串联结晶器的结晶区中，将包含少量对甲苯甲酸的对苯二甲酸溶液进行结晶，其中通过压力和温度的顺序降低，速控蒸发冷却溶液以使对苯二甲酸结晶，其中在结晶区末端的溶液压力为环境压力或更低。将从结晶器蒸发的溶剂进行收集和冷凝并在从其获得溶剂的结晶器之后的点，将冷凝器的溶剂返回到结晶区。



1. 一种结晶对苯二甲酸的回收方法，基于对苯二甲酸的重量计，该对苯二甲酸包含低于每一百万重量份之 150 份对甲苯甲酸，所述方法包括如下步骤：

5 (1) 在足以使溶剂保持在液相的压力下，提供包含 10-35wt%溶解的对苯二甲酸的溶液，基于存在的对苯二甲酸重量计，该对苯二甲酸含有溶于其中的每一百万重量份之 150-1100 份对甲苯甲酸，该溶液的温度为 260-320℃；

10 (2) 将步骤(1)的溶液加入到包括多个串联结晶器的结晶区中，其中通过顺次降低压力和温度，速控蒸发冷却溶液以使对苯二甲酸结晶，其中在结晶区末端的溶液压力为环境压力或更低；

(3) 将从结晶器蒸发的溶剂冷凝，在从其获得溶剂的结晶器之后的点，将被冷凝的溶剂返回到结晶区；以及

15 (4) 在环境压力下，通过液体固体分离回收基于对苯二甲酸的重量计包含小于每一百万重量份之 150 份对甲苯甲酸的固体结晶对苯二甲酸。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中步骤(1)的溶液包含 25-35wt%溶解的对苯二甲酸，基于存在的对苯二甲酸重量计，该对苯二甲酸含有溶于其中的每一百万重量份之 150-900 份对甲苯甲酸，多个串联结晶器由 2-8 个结晶器组成。

20 3. 根据权利要求 2 的方法，其中第一结晶器的温度为 200-260℃，最后结晶器的温度为 80-100℃，多个串联结晶器由 3-6 个结晶器组成。

生产精制的芳族二羧酸的结晶方法

发明背景

5 对苯二甲酸 (TPA) 是一种制备用于制造聚酯薄膜、包装材料和瓶子的线型聚酯树脂的基本构件。用于制造这种聚酯树脂的 TPA 必须满足一定的最低纯度要求。对苯二甲酸的精制状况主要是指没有高浓度的 4-对羧基苯甲醛 (4-CBA) 和对甲苯甲酸, 所述这两种酸在粗制的市售等级的对苯二甲酸中大量存在。CBA 和甲苯甲酸都是在催化氧化对二甲苯以制造 TPA 的过程中形成的部分氧化产物。被精制的形式也是指不存在使粗料呈现特有的黄色调的发色体。所述发色体是具有苯偶酰、茛酮和/或蒽醌结构的芳族化合物。4-CBA 和对甲苯甲酸对聚合过程特别不利, 因为它们在对苯二甲酸和乙二醇进行缩合反应以制备聚(对苯二甲酸乙二醇酯) (PET) 的过程中起链终止剂的作用。

10 为从粗制 TPA 获得精制的对苯二甲酸 (PTA), 通过氢化 4-CBA 和发色体, 将 4-CBA 变成对甲苯甲酸, 将发色体变成为其为无色固体的化合物。一般在固定化或固定床催化剂存在下, 将溶于溶剂如水中的粗制对苯二甲酸进行杂质的液相氢化。以高收率将 4-CBA 转化成对甲苯甲酸。

20 氢化工艺采用 0.5-20 巴绝压-bara (0.05-2.0Mpa) 的氢气分压, 在 250℃-280℃ 的高温下进行。在加入到氢化反应器中 TPA 水溶液中的 TPA 浓度一般为 15-30wt%。通常地将氢化的产物流通入一系列结晶单元, 其中将精制的对苯二甲酸 (PTA) 以易于过滤和干燥的结晶形式从溶液结晶出来。

25 美国专利 3,452,088 描述了分段平衡结晶技术, 该文献公开了在多段中由背压调节的溶剂受控蒸发或闪蒸, 以控制结晶氢化产物流的速率。US3542088 公开了应当避免将氢化后物流的温度降至低于 165℃ 的骤冷, 这是由于骤冷或突然冷却会促使其它杂质, 特别是对甲苯甲酸的共沉淀, 而该杂质污染精制的 TPA 产物。在美国专利 3,931,305
30 中, 以更笼统的术语重复了此注意事项, 该文献陈述的是“尽管保持了多于足够多的溶剂水以防止对甲苯甲酸的饱和或过饱和, 然而对甲苯甲酸还是从溶液中析出, 因此这样的污染现象在一定程度上是反常

的”。美国专利 3,452,088 提出污染现象以某种方式取决于结晶速率以及结晶的最终温度和产物分离,并且不仅仅取决于溶液中对甲苯甲酸的浓度。美国专利 3,931,305 推断,决定最终 TPA 产物中对甲苯甲酸浓度的主要因素是对氢化后溶液进行闪蒸的最低温度。它与冷却到此温度下的速率关系不大。该专利测定,当粗制原料的浓度为 500ppm-6,000ppm 时,为在最终 TPA 产物中获得低于 150ppm 的对甲苯甲酸浓度,121 至 149℃之间的最终过滤温度是理想的。

美国专利 3,931,305 公开了在一串串联的结晶器中结晶 TPA 的系统中,在低于 160 至 182℃的温度下,TPA 的温度关联沉淀成为关键。因此,'305 专利推荐在达到阈值前使大部分 TPA 结晶出来,以使对甲苯甲酸的污染最小化。更具体地,'305 专利公开了在前两个结晶区中,在 160-182℃的温度下,75-95%原始溶解的 TPA 以基本相等的份量结晶,然后,其余 5-25%原始溶解的 TPA 以降低增量的份量结晶。

对于回收基本不含对甲苯甲酸的 TPA 所设的另一个限制是,从结晶母液分离 TPA 固体的最低操作温度。根据以上所引用的专利文献,此温度在水溶剂的正常沸腾温度以上。因此,任何从结晶母液分离 TPA 固体的方法都必须在超过大气压的压力下进行。这样的操作限制,要求分离设备具有比其在大气压下或接近大气压的相似设备更为坚固的构造。因此,从资金投资成本的观点来看,使用大气压或接近大气压的分离设备是理想的。

发明概述

本发明提供了使用串联结晶器序列,从氢化产物回收精制的 TPA 产物的方法,由粗制 TPA 溶液的氢化获得该氢化产物。本发明提供了一种对苯二甲酸结晶的回收方法,基于对苯二甲酸的重量计,该对苯二甲酸包含低于每一百万重量份之 150 份(ppmw)的对甲苯甲酸,所述方法包括如下步骤:

(1)在足以使溶剂保持在液相的压力下,提供包含 10-35wt%溶解的对苯二甲酸的溶液,基于存在的对苯二甲酸重量计,该对苯二甲酸含有溶于其中的 150-1100ppmw 对甲苯甲酸,该溶液的温度为 260-320℃;

(2)将步骤(1)的溶液加入到包括多个串联结晶器的结晶区中,其中通过顺次降低压力和温度,速控蒸发冷却溶液以使对苯二甲酸结

晶，其中在结晶区末端的溶液压力为环境压力或更低；

(3) 将从结晶器蒸发的溶剂冷凝，在从其获得溶剂的结晶器之后的点，将被冷凝的溶剂返回到结晶区；以及

(4) 通过在环境压力下液体固体分离来回收固体结晶对苯二甲酸，基于对苯二甲酸的重量计，其包含小于 150 份 ppmw 的对甲苯甲酸。

根据本发明，将从构成结晶区的至少一个结晶器蒸发的溶剂冷凝和循环到一个后续的结晶器段。由我们的新颖方法提供的优点包括以具有较少“细粒”（即 TPA 小晶体或粒子）的改进结晶形式回收对苯二甲酸，该细粒可在 TPA 的处理和输送中引起问题。另一个优点是在环境或近似为环境压力下回收产物。

为获得与美国专利 3,931,305 所示的各段 TPA 的相同回收率，在本发明的方法中可以将温度彼此更接近地分段，由此使得氢化后物流的骤冷在绝大部分 TPA 从溶液中结晶出来的温度下最小化。此叙述的必然结果也是真实的：在美国专利 3,931,305 中所示的温度下，当系统如本发明中所述操作时，更多 TPA 会在所述单元温度下从溶液中结晶。对于给定的停留时间和生产率，由于溶液中的初始 TPA 浓度远为更高，同时仍要求最终产物流中相同的悬浮固体含量，由在此所述方法要求的结晶器容积远小于由已知方法要求的容积。所需的更小体积的结晶器导致成本大幅度节约。根据报导，在更高的温度下结晶 TPA 导致与 TPA 共结晶的对甲苯甲酸更少。从在美国专利 3,931,305 中描述的方法和临界温度范围来看，这进一步和本发明方法形成对比。

冷凝溶剂直接回到它从其蒸发的结晶器段的循环，通常已知为总回流，并不满足本发明的要求，这是由于这样的回流物流的作用是作为稀释充满 TPA 进料物流的另外进料物流。这一总进料材料的增加要求容器体积的变大，以维持可能不是需要的给定停留时间。

附图简述

附图是说明采用本发明原理的结晶对苯二甲酸回收方法的工艺流程图。在图中显示和以下更详细地描述本发明的优选实施方案，尽管本发明易受各种形式实施方案的影响，然而，应认为本公开内容作为本发明的例示而不是对说明的具体实施方案的限制。

详细描述

粗制芳族二羧酸如 TPA 可以由各种已知氧化方法制备。例如，可

以在氧化催化剂和脂族羧酸溶剂存在下，在第一反应器中将对二甲苯与氧气或含氧气体接触。在第一反应器中，在第一温度下发生对二甲苯的催化氧化，以生产中间体产物。将中间体产物加入到第二反应器中，其中将第一反应器产物与氧气接触，在等于 3%或小于第一反应器体积流量的第二体积流量下，将氧气加入到第二反应器中。在第二反应器中蒸煮中间体产物以生产精制产物。或者，可以在循环流反应器中生产 TPA，其中在溶剂和氧化催化剂存在下，使对二甲苯与氧气接触。根据这一另外的方法，将包含至少 50%氧气的气体引入循环流反应器。将反应器保持在 100-200℃ 的温度和 6.9-13.8 巴表压 - barg (100-200 磅每平方英寸-psig) 的压力下。将内容物在反应器中保持 30-90 分钟的停留时间。粗制 TPA 的另一种制备方法包括在连续平推流反应区中氧化 30:1 溶剂-对二甲苯混合物，该平推流反应区由多个平推流反应器、多个连续搅拌罐反应器或两者的组合形成。连续平推流反应区的入口温度小于其出口温度。

例如，采用常规固体-液体分离技术，从氧化过程回收通过氧化对二甲苯生产的粗制对苯二甲酸 (CTA) 固体。CTA 一般包含杂质如 4-CBA、茚酮和对甲苯甲酸。例如，CTA 固体中 4-CBA 和对甲苯甲酸的合并总浓度典型地为 150-1,100ppmw，更典型地 150-900ppmw，和仍然更典型地 150-500ppmw。

CTA 的精制包括氢化 CTA 以将 CBA 转化成对甲苯甲酸，将发色体或发色体的前体转化成无色化合物。在溶剂如乙酸或者优选水中提供 10-35 wt%CTA 固体，优选 25-35 wt%CTA 的 CTA 溶液。通过加热溶剂或 CTA 的淤浆到足以在所需浓度下溶解 CTA 的温度，如 260-320℃ 的温度而形成 CTA 溶液。使用溶剂（如水）的 260-320℃ 溶液温度要求将该溶液保持在高压下，所述高压是，例如 46.9-113 巴绝压 - bara (680-1640 磅每平方英寸绝压 (psia))。

在氢化催化剂，如在催化剂载体材料上的 VIII 族贵金属存在下，通过液体溶液与氢气接触，而将 CTA 溶液进行液相氢化，以引起某些杂质氢化成其它化合物。对于粗制 TPA，将茚酮和 4-CBA 分别转化成茚和对甲苯甲酸。假定将 4-CBA 基本完全转化为对甲苯甲酸，并假定加入到氢化反应器的 CTA 溶液的 4-CBA 和对甲苯甲酸的合并总浓度为 150-1,100ppmw，基于存在的 TPA 计，则在来自氢化反应器 110 的产

物流中对甲苯甲酸的单独浓度为 150-1,100ppmw。相似地, 如果加入到氢化反应器的溶液中 4-CBA 和对甲苯甲酸的合并总浓度为 150-900ppmw 或 150-500ppmw, 并假定基本完全的 4-CBA 转化, 在来自氢化反应器的产物流中对甲苯甲酸的浓度分别为 150-900ppmw 或 150-500ppmw。

氢化产物流的温度一般为 260-320℃。将氢化产物流加入到包括多个串联的结晶器段或结晶器序列的结晶区中, 该结晶器段一同操作以将氢化之后物流的温度降低到更低的温度, 典型地 75-150℃, 更典型地为 90-110℃。温度的降低伴随着 TPA 以白色结晶固体的形式从溶液的并流沉淀。使用常规固液分离设备如离心或旋转真空过滤器, 将在最后结晶段中的结晶 TPA 从溶剂分离。结晶区可包括 2-8 个, 优选 3-6 个, 最优选 4 或 5 个结晶器或结晶段。用于工艺的结晶器段的数目可影响最终产物的质量。串联结晶器段序列的温度的正确分段会增加相对于对甲苯甲酸的最终产物纯度。

多个结晶器段包括第一和最后结晶器段。在第一结晶器段中的温度通常为 200-260℃, 在最后结晶器段中的温度通常为 80-100℃。从第一到最后结晶器段, 结晶器段的操作温度可连续更低。最后结晶器段产生产物淤浆, 该淤浆包含以固体为基础计小于 25ppm 的 4-CBA 和小于 150ppmw 的对甲苯甲酸。根据本发明, 通过降低第一结晶器或结晶器段中的压力(如与进料物流压力相比), 通过控速蒸发冷却(或闪蒸)来冷却氢化进料物流, 使芳族二羧酸如 TPA 在第一结晶器段中结晶。将从结晶器作为蒸气除去的溶剂冷凝, 在从其除去溶剂蒸气的结晶器下游的点, 将一些或所有冷凝的溶剂返回到结晶区。在第二结晶器段中, 在低于第一温度的第二温度下结晶另外的芳族二羧酸, 同时使得溶剂蒸发。可以将从在前述结晶器中产生的溶剂蒸气冷凝的溶剂和/或新鲜溶剂加入到第二结晶器段。

多个结晶器段的每一个具有进入和离开结晶器段的材料的质量流量。进入第一结晶器段的材料的质量流量可等于离开最后结晶器段的材料质量流量的 0.7-1.3 倍。优选, 进入第一结晶器段的材料的质量流量基本等于离开最后结晶器段的材料的质量流量。

本发明方法的每个结晶器段具有多个操作相似性, 其包括以下主要元件:

1. 装配有搅拌装置如一个或多个桨叶的结晶单元或容器(结晶器);

2. 到结晶器的进料管线;

3. 从结晶器除去产物的管线;

5 4. 从结晶器除去溶剂馏出物或蒸气的管线, 其通向冷凝一些或所有溶剂蒸气的冷凝器; 以及

5. 用于将在冷凝器中冷凝的液体加入到结晶区下游点或部分的溶剂进料管线。

结晶单元是包含 TPA 结晶淤浆的充分混合的恒定体积容器。溶剂
10 一般是在结晶器操作温度下被 TPA 饱和的水。也可以使用其它溶剂, 如乙酸。每个结晶单元的操作温度与进料物流温度和浓度共同决定了每个段中会结晶多少 TPA。为结晶更多的 TPA, 必须将温度降低至这种程度: TPA 在溶剂(如水)中的溶解度被降低以使得更多的 TPA 结晶。单独的压力控制决定了结晶单元的操作温度。可以使用例如, 但不限于,
15 于, 馏出物管线中的阀门, 通过调节结晶单元的背压来实现压力控制。

由于压力的降低(相对于对结晶单元的进料物流的压力), 溶剂蒸发并将溶剂从结晶单元作为蒸气除去, 由此浓缩溶液。一部分 TPA 沉淀物在容器中已经存在的晶体上结晶, 一部分 TPA 则作为单独的新晶体成核。从液相向固相转移的 TPA 数量是结晶器操作温度(由压力降低
20 控制)和在该温度下 TPA 的平衡浓度的函数。

一般在包含在其中的淤浆表面以下, 向容器的基部加入对第一结晶器的进料, 其中静压头更高。在结晶单元中此点处增大的压力和围绕的液体防止了过度闪蒸。在结晶单元中提供搅拌设备如桨叶。当将氢化反应器产物流在充分混合的区域引入第一结晶单元时, 可以使促
25 使形成小(或细)晶体的局部高度过饱和最小化。

从每个结晶单元连续抽出产物流。将产物流优选从结晶单元的充分混合区除去, 以使产物流的内容物代表每个结晶单元中总体内容物的平均状况。将产物流加入到在更低温度下操作的接续或后续的结晶器段中, 优选加入到下一结晶单元的充分混合区中。由于每个接续结
30 晶单元在更低温度下操作, 一部分残留在溶液中的 TPA 结晶, 结晶多少由在第二结晶单元 124 操作温度下平衡的 TPA 浓度确定。

如上所述, 将溶剂馏出物或蒸气从第一和后续的结晶器段连续除

去并输送到冷凝器以冷却和冷凝蒸气。可以在此点冷凝一部分或所有的馏出物。此外，也可以在冷凝器中完成到基本低于沸点的温度的蒸气的过冷却。在从其将其将溶剂作为蒸气除去的结晶器下游的点，将一些或所有冷凝的溶剂返回到结晶区。优选，通过将冷凝的溶剂加入

5 到从其将溶剂作为蒸气除去的结晶器的除去产物管线，将冷凝的溶剂循环到结晶区。没有返回或者循环到结晶区的任何冷凝溶剂可用于 TPA 精制系统中的其他地方，如用于制备至氢化反应器的 CTA 溶液进料。最终结晶单元的作用是用作淤浆的储存器，在固液分离步骤之前储存淤浆。第二和后续的结晶器以相似于第一结晶器段的方式操作。

10 可以将从上游结晶器段冷凝的溶剂循环到紧接的下游结晶器段，或循环到不同于紧接的下游结晶器段的结晶器段。可以将冷凝溶剂和新鲜溶剂都提供到一个后续的结晶器段。

可以在与除去产物流的结晶器段的操作温度相同，或基本相同的温度下，使用稀释液体（如水）来稀释来自任何一个或所有结晶器段的产物流。向产物流中加入稀释液体具有降低 TPA 和产物流中存在的任何杂质的总体浓度的效果。如果不将稀释液体加入到来自每个结晶器的产物流中，则在每个产物流中的 TPA 总浓度会持续升高。在没有循环稀释液体的结晶过程中，来自氢化反应器的产物流在这样的浓度下，使得过程会在最终结晶器段之后得到预先确定的固体 TPA 浓度保持值(hold up)。即，通过已知加入和除去的液体数量和通过已知结晶

15 20 TPA 数量，可以确定固体 TPA 浓度保持值。通过向来自每个结晶器段的产物流中加入稀释液体(也许是水)，则在初始进料物流中要求的稀释度就低得多。

加入到产物流中的稀释液体可以来自多种来源。首先，可以将来自结晶器段的冷凝物（从该结晶器段抽出产物）冷凝，并部分或完全循环到来自该段的产物流中。其次，可以以大于、小于或等于以馏出物形式除去的液体数量的数量来使用新鲜溶剂（如水）供给。第三，如果使用多于一个结晶器段，可以将来自不同于紧接的先前段的一段的冷凝物循环到所需的结晶器段。通常将此冷凝物加热到与先前结晶器段操作温度相同的温度。

25 30

在每种情况下，将一部分或所有的冷凝溶剂循环到供应结晶器段的产物进料，或将另外的溶剂提供到结晶器段或可以使用两者的组

合。如果提供多于两个结晶器段，则提供到每个结晶器段的溶剂百分比可以变化。例如，可以向一些结晶器段提供数量等于在先前段中蒸发的数量的溶剂，和可以不向一些结晶器段提供溶剂。

5 稀释液体返回到系统中的加入点可以是在结晶器之间传输管线中的某一点。此管线通常包含阀门以控制从一个结晶器段到下一个的产物流量。由结晶器段的体积除以来自结晶器段的产物淤浆体积流量，得到结晶器段的停留时间。作为对传输管线/进料管线加入的替代方案，可以将稀释液体直接加入到结晶单元中。在此情况下，优选在液体表面下，最优选在结晶单元的基部，在充分混合的区域中加入稀释液体。

当将来自每个结晶单元的所有馏出物循环到来自结晶单元的产物流时，进入结晶器段的 TPA 浓度彼此相等而不管 TPA 在液相或固相中。因此，原始进料物流液体 TPA 浓度大约等于最终产物固体保持值浓度，条件是少部分 TPA 保留在溶液中并且不结晶。

15 与没有冷凝溶剂的下游循环的顺序 TPA 结晶过程相比，从氢化反应器到第一结晶单元的物流可以更加浓缩和具有降低的流量。同样，从一个结晶器段到下一个的进料流量的降低导致产物流量的降低。为采用降低的进料流量保持预定的停留时间，必须降低结晶单元的体积。例如，采用基本恒定的流量，上游，更高温度和下游，更低温度

20 结晶单元可具有基本相等的体积，而仍然具有相同的停留时间。

一般情况下，选择多个结晶器段温度分布的策略是选择这样的温度，该温度在每个段中比之前的一段结晶更少量的 TPA。已经证实，此技术不仅仅在每个下游段中结晶更少量的 TPA，而且使由对甲苯甲酸造成的污染最小化。最大程度利用这一机理的理想情况是在一系列无限

25 多的结晶器段中，采用接近间歇方式的条件。在本发明中，由于更高的 TPA 浓度会引起更多的 TPA 在更高温度下(在上游段中)结晶，原始进料物流中更高的 TPA 浓度加强了一机理。

来自最终结晶器的除去产物管线向常规固液分离设备进料，用于回收包含小于 150ppmw 对甲苯甲酸的结晶 TPA 产物。由于最后结晶器

30 段的温度可低于溶剂的正常沸点，可以使用真空过滤器(代替压滤器)。可以在排出到干燥器之前，将湿结晶 TPA 洗涤。收集过滤的母液和用于洗涤的流体用于循环到氢化步骤。可以清除一部分滤液液体以

降低系统中杂质的积累。

参考附图 1, 将溶剂如水和固体粗制对苯二甲酸 (CTA) 加入到 CTA 溶解容器 160 中。在溶解容器 160 中, 采用溶剂比如水稀释 CTA 固体至 10-35wt%CTA 固体的浓度, 更典型地 25-35wt%CTA 固体的浓度。使
5 稀释的 CTA 固体达, 如 260℃-320℃ 的温度, 该温度足以溶解所有的 CTA 固体。在升高的温度和压力下, 使 CTA 固体进入溶液。将 CTA 的溶液与氢气一起加入到氢化反应器 110 中, 其中在液相中氢化存在的杂质。氢化反应器 110 包含一个或多个常规催化剂的床 (如在催化剂载体材料上的 VIII 族贵金属)。将氢化产物从氢化反应器 110 除去,
10 通过阀门 130, 在包含在于容器 122 中淤浆的表面以下, 靠近容器 122 的基部的点, 其中静压头更高, 送到第一结晶单元 122。在第一结晶单元 122 中以及其它结晶单元中提供搅拌设备如桨叶 170。

通过导管 140 从第一结晶单元 122 连续除去产物流。将产物流从结晶单元 122 的充分混合区除去, 使得产物流的内容物代表结晶单元
15 122 中总体内容物的平均状况。将产物流通过阀门 134 送到第二、接续结晶器容器 124, 该结晶器容器 124 在比结晶器 122 中压力和温度更低的压力和温度下操作。将产物流加入到结晶单元 124 的充分混合区中。由于接续结晶单元 124 在更低的温度下操作, 一部分残留在溶液中的 TPA 结晶, 结晶多少由在第二结晶单元 124 操作温度下平衡的
20 TPA 浓度确定。

将溶剂从第一结晶器段 122 通过导管 142 连续除去并送到冷凝器换热器 150 以冷却, 其中冷凝所有或一部分溶剂。也可以采用换热器将蒸气过冷却到明显低于沸点的温度。将一部分或所有的冷凝溶剂通过阀门
25 136 加入到产物流 140 中。可以通过导管 144 除去不循环到产物流的任何冷凝溶剂。第二结晶器段容器 124 以与第一结晶器段 110 相似的方式操作, 并包括结晶单元 124, 在结晶单元 124 中有桨叶 172。将产物从结晶单元 124 通过导管 146 除去。将溶剂蒸气从第二结晶单元 124 除去, 送到冷凝溶剂蒸气的冷凝器 153, 将冷凝的溶剂通过阀门 138 循环和/或通过导管 148 除去。可以通过管线 143 和/或管线 147 将新
30 鲜的、另外的溶剂 (如水) 加入到图 1 所示的顺序结晶系统中。

将结晶产物从结晶器 124 通过导管 146 除去, 通过阀门 137 传输到固液分离区 180。在最后结晶段的温度可低于溶剂的正常沸点, 它使

固液分离成为真空过滤器。固液分离 180 在第一区中从结晶滤饼除去母液。然后在第二区中洗涤结晶滤饼。

实施例

由如下实施例进一步说明本发明的新颖结晶方法。

5 对比例

表 1 中报导的这一对比例的数据取自美国专利 3,931,305 的实施例 8。在六个结晶器段中的每一个进行顺序的蒸发性冷却,而没有从每个结晶器段蒸发的溶剂的任何循环。在表 1 中,样品位置表示在顺序结晶系统中的点,在其中测量温度和采集样品以测量存在的重量百分比固体 TPA,段表示在 6 个结晶器段序列中的结晶器段,段 1-段 2 表示从在第一和第二结晶器之间的产物流取样,Temp 表示以℃计的温度,TPA 固体表示总重量百分比,基于加入到结晶器段 1 中的总 TPA 计的 TPA 固体。

在美国专利 3,931,305 的实施例 8 中,第一结晶器段的进料包含 15 18wt%的溶解 TPA。采用溶剂蒸发(蒸发性冷却)并且没有循环,当它通过结晶器段进行时,TPA 变得更为浓缩。在最后结晶器段之后,TPA 的总浓度(液体和固体浓度的总和)大约等于产物流中的固体保持值。即,作为液体加入到第一段的基本上所有的 TPA,转化成固体,而固体基本没有其它组分。利用 TPA 和水溶解度曲线,进行模拟以确定产物流中的固体保持值。已知每个结晶器段的温度并已知结晶的 TPA 数量,进行模拟。模拟显示在来自最后结晶器的产物流中固体保持值为 20 31.40%。

表 1

样品位置	对比例		实施例1		实施例2	
	Temp	TPA 固体	Temp	TPA 固体	Temp	TPA 固体
阶段1进料	276.67	0	276.67	0	276.67	0
阶段1-阶段2	251.67	42.08	251.67	71.76	265.20	42.08
阶段2-阶段3	204.44	93.28	204.44	95.98	218.25	93.32
阶段3-阶段4	165.56	98.69	165.56	99.02	175.07	98.62
阶段4-阶段5	135.00	99.63	135.00	99.68	139.44	99.63
阶段5-阶段6	121.11	99.79	121.11	99.80	123.33	99.79
阶段6产物	100.00	99.91	100.00	99.91	100.00	99.91

实施例 1

5 对于每个结晶器假定相同的操作温度，但将 100%冷凝物在对下一个结晶器的进料点循环到系统，在表 1 中实施例 1 下列出的 Temp 和 TPA 固体列显示获得的 TPA 固体。通过在第一结晶器的进料物流中增加固体浓度到 30%和通过降低上游结晶器的尺寸，达到在每个结晶器中相同的固体保持时间。通过降低到第一结晶器段的总体流量获得相同的生产速率。在此实施例中，71.76%的 TPA 在第一段结晶，相对于在对比例中的 42.08%。经第二段，95.98%的已经结晶，相对于对比例中的 93.28%。实施例 1 表明，在给定的温度下，使用 100%溶剂循环可以结晶更多的 TPA。

实施例 2

15 在表 1 中实施例 2 下列出的 Temp 和 TPA 固体列报导工艺数据，调节该工艺以得到与对比例中所获得的相同数量的结晶 TPA (每个结晶段)。如同实施例 1，循环 100%的冷凝溶剂。结果显示即使将第一段中的温度保持更高，264.1℃，相对于对比例中的 251.7℃，在第一结晶器中可以结晶 42.08%的 TPA。在更高的温度下，混合物进一步偏离对甲苯甲酸溶解度曲线。因此，在更高的温度下，有更少的对甲苯甲酸共结晶。预期在 264.1℃下生产的晶体会比在 251.67℃下生产的晶体更纯。实施例 2 显示可以增加纯度，而不降低产物的数量。

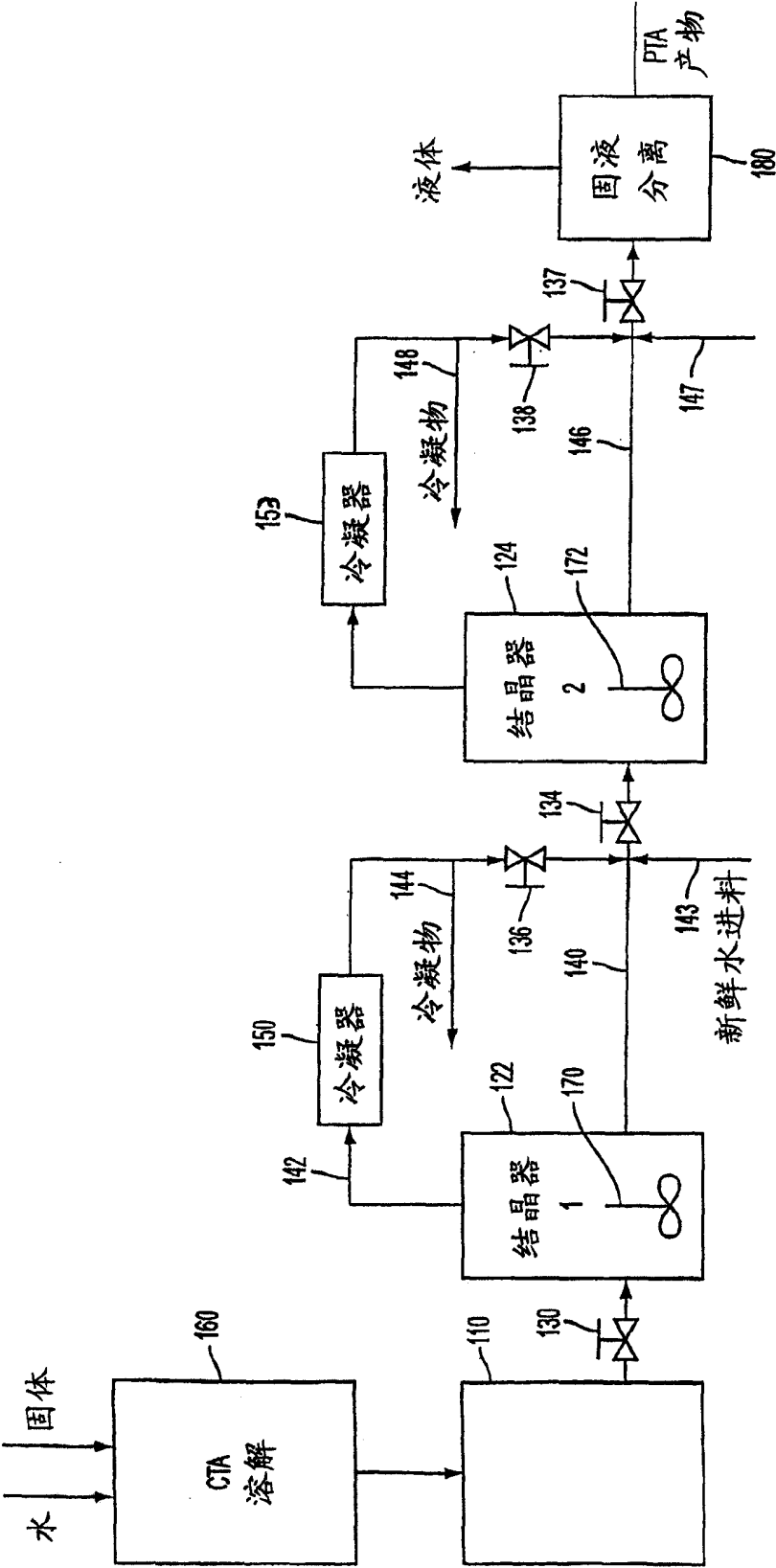


图 1