

[12] 发明专利说明书

CN 1022182C

[21] 专利号 ZL 87107051

[51]Int.Cl⁵

C07C 63/26

[45]授权公告日 1993年9月22日

[24]颁证日 93.7.10

[21]申请号 87107051.0

[22]申请日 87.10.20

[30]优先权

[32]86.10.20 [33]JP [31]247500 / 1986

[73]专利权人 三井石油化学工业株式会社

地 址 日本东京都

[72]发明人 白木茂美 水野健一

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨丽琴

C07C 51/487 C07C 51/215

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 高纯度对苯二甲酸的生产方法

[57]摘要

一种制备高纯度对苯二甲酸的方法,它可将由对二烷基苯氧化制得的,其中4-羧基苯甲醛和其它杂质含量相对较高的粗对苯二甲酸产物进行有效的纯化,并可获得高产率的对苯二甲酸。此方法包括,将粗对苯二甲酸高温水溶液(A)在含氧气体存在下进行氧化处理,对于粗对苯二甲酸中所含每一摩尔的4-羧基甲醛,氧气的喂入量为0.4—10摩尔,(B)然后用氢气处理。

权利要求书

1. 一种高纯对苯二甲酸的生产方法，它包括以下的步骤：

将由对二烷基苯氧化而得到的粗对苯二甲酸溶解在一种主要由水组成的溶剂中，以形成粗对苯二甲酸的水溶液，所述粗对苯二甲酸中 4-羧基苯甲醛的含量至少为 1000ppm，

使上述含 4-羧基苯甲醛至少 1000ppm 的粗对苯二甲酸水溶液，在 230-300℃、30-100kg/cm² 压力的条件下，以及固定床催化剂的存在下，用含氧的气体进行氧化反应，结果得到一种溶液，所述含氧气体的供气率是相对于粗对苯二甲酸中所含每一摩尔的 4-羧基苯甲醛，供 0.4-10 摩尔的氧，所述粗对苯二甲酸的水溶液的浓度是每 1 升水溶液中含 100-700 克对苯二甲酸，

将氧化处理所得的溶液在 270-300℃ 的温度下、5-15kg/cm² 的氢气分压下、以及催化剂的存在下，用 H₂ 进行氢化反应，以获得高纯的对苯二甲酸。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中，所述氧化处理是在所述粗对苯二甲酸水溶液在氧化釜内停留 2-50 分钟的条件下去进行的。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其中，所述氢化处理是在氢化处理持续时间为 2-50 分钟的条件下去进行的。

本发明涉及高纯度对苯二甲酸的生产方法，特别是提纯含有相当大量，诸如 4-羧基苯甲醛（下文用 4-CBA 代表）等杂质的粗对苯二甲酸，获得高产率高纯度对苯二甲酸的方法。

由对位二烷基苯液相氧化得到的粗对苯二甲酸，通常含有大量的杂质，尤其是 4-CBA 等杂质。由于不允许着色等原因，粗对苯二甲酸不适合直接与乙二醇反应，生产聚合级聚酯。在粗对苯二甲酸生产中，为了减少象乙酸或其它溶剂的燃烧损失，实际上通常采用缓和的氧化条件，从而导致杂质含量进一步增加。

已经提出了一些经过提纯这些含有杂质的粗对苯二甲酸来制备高纯度对苯二甲酸的方法。在这些方法中，专利公布号为 20820/1966，

23447/1968 和 23448/1968 的日本专利公布了，在水或水/乙酸溶剂的悬浮液中，对粗对苯二甲酸进行氧化或氢化处理的方法。专利公布号为 21819/1967，18880/1966，46212/1977，10051/1978，32319/1981，35174/1981，35653/1981，51373/1982，51374/1982 和 51818/1982，以及专利申请公开号为 1369/1973，79635/1981 和 103136/1981 的日本专利阐述了，对粗对苯二甲酸水溶液或水/乙酸溶液进行氧化或还原处理的其它方法。后者比上述提到的在悬浮液中处理对苯二甲酸有更高的催化效率。

在早先的工艺中还可以发现其它一些已提出的方法，其中包括那些基于将所得的反应混合物在反应结束后，直接加热进行后氧化的方法。如专利公布号为 12695/1965 的日本专利所阐述的方法；专利公布号为 29131/1971，3607/1972，44213/1972，13780/1974 和 33189/1974 的日本专利所提出的，用催化剂钨或钨处理粗对苯二甲酸水溶液的方法，及专利申请公开号为 113738/1981 所提出的，用氧气处理粗对苯二甲酸碱性水溶液的方法。

在杂质含量相对较低的情况下，所有上述用于纯化粗对苯二甲酸的方法在某种程度上都是有效的。然而，如果杂质的含量较多，这些提纯方法常常是不能令人满意的。虽然作为主要杂质的 4-CBA 含量可以减少，但是，在许多情况下，粗对苯二甲酸的色度却得不到改善。在以前的工艺方法中，4-CBA 杂质几乎不能转变为对苯二甲酸，其大部份将浪费掉。因此，不能期望提高对苯二甲酸的产率，并且来自纯化过程的残渣量将会增加。

例如，根据专利公布号为 46212/1977 的日本专利所提出的方法，在一定的催化剂存在下，用含氧的混合气体处理粗对苯二甲酸的高温水溶液，然后使对苯二甲酸结晶，可以使初始含量为 2300PPM 的 4-CBA 降低到 OPPM。然后使对苯二甲酸结晶。用此法，大部分 4-CBA 不能转变成对苯二甲酸加以回收，而是，由于脱羧基，以苯甲酸的形式作为废料从体系中排掉了。因此，当 4-CBA 含量增加时，尽管纯化可以实现，但对苯二甲酸的产率不会增加。此外，这样纯化的对苯二甲酸的色度也不能令人十分满意。导致产品色度恶

化的物质不可能通过氧化处理充分地除去，相反在某些情况下其量甚至会增加。

同样，专利公布号为 16880/1966 的日本专利所提出的，基于用氢气还原粗对苯二甲酸水溶液的纯化方法，由于在这种情况下，4-CBA 转变成对甲基苯甲酸，因此，对苯二甲酸的产率仍没有增加。

本发明的目的之一是提供生产高纯度对苯二甲酸的方法，在该方法中，上述提到的问题得到了解决。

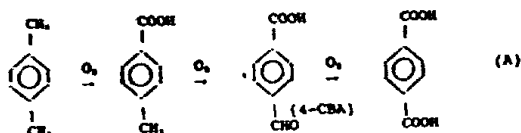
本发明的另一个目的是提供生产高纯度对苯二甲酸的方法，用此法，即使粗对苯二甲酸含有大量的杂质，诸如 4-CBA 等，仍可以降低杂质含量。首先，制备粗对苯二甲酸的水溶液，在确定的条件下经氧化处理，然后用氢气处理。

本发明进一步的目的是提供生产具有优良色度的高纯度对苯二甲酸的方法。

本发明还有一个目的是提供可增加对苯二甲酸产率的生产高纯度对苯二甲酸的方法。

制备高纯对苯二甲酸的基本原理如下：

采用重金属催化剂，在乙酸溶剂中，用分子氧对起始原料对二烷基苯，大多数情况下是对二甲苯进行氧化，其反应阶段如下：



<.....在乙酸中，金属催化剂存在下.....>

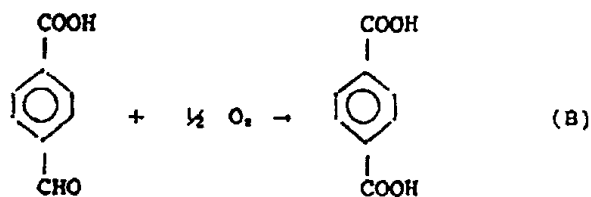
在上述反应的混合物中，反应生成的对苯二甲酸将沉淀作为粗对苯二甲酸的结晶，同时其中混有 4-羧基苯甲醛等中间产品（见说明书第 4 页第二段）。按照本发明方法得到的粗对苯二甲酸结晶中，一般含有 4-羧基苯甲醛在 1000 至 10,000ppm 范围，上述反应程序可以以单一的氧化步骤或以两步氧化步骤在实践操作中完成。

本发明生产高纯对苯二甲酸方法的主要特征在于，本发明涉及对由上述特定氧化步骤得到的粗对苯二甲酸进行纯化的新方法，以及本发明的这种新

颖的纯化方法能够以较高的产率获得较高纯度和无色度的较高质量产品对苯二甲酸。这种新颖的纯化作用是通过将其主要杂质成分，即将 4-羧基苯甲醛转化为最终的目标产品对苯二甲酸而得以实现的。

因此，按照本发明的方法，首先是将对苯二甲酸，例如，由对甲苯甲酸氧化生成的、含 1000—10,000ppm 数量级 4-羧基苯甲醛的粗对苯二甲酸结晶溶于水中，而且使其浓度为在 1 升所得水溶液中含 100—700 克粗对苯二甲酸。

然后，在只足以让 4-羧基苯甲醛按照以下的反应程序 (B) 氧化为对苯二甲酸的条件下，对上述水溶液进行氧化处理。



4-羧基苯甲醛 对苯二甲酸

此时，已溶解的对苯二甲酸仍然保持不发生作用的原有状态。同时，其中所含的能引致粗产物产生颜色的其它杂质也原封不动地保持原样，或者，有时甚至会被富集。

但是，本发明人发现，按照本发明方法，在特定条件下结合以氢气处理，就可使上述溶液中着色的杂质被有效地还原。

因此，本发明的要点在于一种用于生产高纯度对苯二甲酸的方法。其特点是，由对二烷基苯氧化制得的粗对苯二甲酸的高温水溶液，(A) 在含氧气体存在条件下，经氧化处理，氧气喂入速率范围设置为，对于粗对苯二甲酸中每 1 摩尔的 4-羧基苯甲醛，氧气喂入量为 0.4 到 10 摩尔，(B) 然后用氢气处理。

唯一的一张附图是用于实施本发明方法的典型生产设备流程图。

下面将详细阐述本发明。

[粗对苯二甲酸]

按照本发明的方法纯化的粗对苯二甲酸是将对二烷基苯、如对二甲苯，用熟知的方法氧化而得到的。

氧化反应通常是在溶剂中，例如，乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、正戊酸、三甲基乙酸、己酸，以及它们与水的混合物，在由重金属化合物和(或)含溴的化合物组成的催化剂存在下，使用含氧气体，例如空气，在高温、高压液相条件下完成的。

例如，以对二甲苯为初始原料进行氧化反应，经由对苯甲酸和 4-CBA 制成粗对苯二甲酸。在反应混合物中，所生成的对苯二甲酸在溶剂中，例如，在乙酸或其它溶剂中沉淀为粗对苯二甲酸晶体，同时其中含有诸如 4-CBA 中间产物等杂质，因此，这样获得的粗对苯二甲酸除了 4-CBA 外，通常还含有许多其它杂质。

一般讲要用本发明方法纯化的粗对苯二甲酸，其 4-CBA 的含量最好至少为 1,000PPM，4-CBA 的含量高于 2000PPM 则更理想。这是因为，如果粗对苯二甲酸的 4-CBA 含量较高，其氧化条件可以缓和，因而，伴随着氧化反应，诸如乙酸等反应介质的燃烧损失可以减少到最低限度。在此意义上，根据本发明，所要纯化的粗对苯二甲酸最好具有高含量的 4-CBA。正向上面所解释的。

[氧化处理]

根据本发明的方法，粗对苯二甲酸产物的水溶液，在确定的条件下，经高温氧化处理，作为杂质的 4-CBA 不经脱羧基化而被氧化成对苯二甲酸，从而获得高产率的对苯二甲酸。

首先，粗对苯二甲酸产物溶解在水里，制成高温水溶液。这样，通常在加压、加热条件下，将粗对苯二甲酸与水混合，制备氧化处理温度的水溶液，而最好使用纯水。少量来自粗对苯二甲酸生产过程中的反应介质，例如乙酸，是允许的。

氧化处理使用含氧气体，如空气，如需要，可与惰性气体，如氮气等混合使用。此外，对于粗对苯二甲酸中所含每一摩尔的 4-CBA，进入氧化系统的氧气摄入量必须介于 0.4 到 10 摩尔范围内，最好为 0.5 到 5 摩尔的氧气。如果，在氧气喂入率低于所说的低限进行氧气处理，4-CBA 易脱羧基而转变成苯甲酸，从而大大降低了对苯二甲酸的产率。在上面提到的本发明氧气喂入率范围内，几乎

所有的 4-CBA 都会转变成对苯二甲酸。如果氧气喂入率超出上面提及的范围上限，对苯二甲酸会发生氧化而导致产率降低，并且生成着色杂质的副产物，甚至经后继的氢处理仍不能除去这些副产物。

因此，为了有利于进行随后的还原处理，应选择氧气喂入比率，即能足够氧化 4-CBA，又要尽可能低。

在氧化处理中，象活性碳、含铜、含钴、含钼等载体催化剂，虽不重要，但为了促进反应也可采用。对于后三者，载在象三氧化二铝等载体上的铜、钴、钼的氧化物也可作为催化剂。也可使用双金属氧化物催化剂，如铜/锌、钴/钼等。当使用催化剂时，最好采用固定床反应器。关于氧化处理条件，虽然与粗对苯二甲酸的纯度有关，通常最好选择：100—700g/l 的粗对苯二甲酸水溶液浓度；200—300℃ 的温度；30—100kg/cm² 的压力；2 到 50 分钟的停留时间。

在上述条件下，经氧化处理，粗对苯二甲酸所含的 4-CBA 将会氧化成对苯二甲酸，从而对苯二甲酸的产率会增加。然而，基于其它杂质的粗产品色度，经氧化处理后是不会改善的。而在某些情况下，色度甚至更加恶化。产品的色度可据本发明，用随后的氢处理加以改善。

[氢处理]

经氧化处理的粗对苯二甲酸高温水溶液，然后用氢处理。最好是通过除氧容器或氧气吸附层，除去氧气后进行。

可使用普通纯化对苯二甲酸的方法进行氢处理。就较好的条件而言，可采用温度 270 到 300℃，氢气分压 5 到 15kg/cm²，处理时间 2 到 50 分钟。关于氢处理的催化剂，可采用专利公布号为 16860/1966 的日本专利所给出的催化剂，即以活性碳为载体的钨、钨、钨、钨、钨或铂黑、钨、铁钴镍等催化剂。

在上述条件下，通过氢处理，由氧化处理溶液中所含杂质引起的产品色度也可以改进。氢处理后，其水溶液经对苯二甲酸的沉淀、过滤、离心分离等处理，可得到优良色度的高纯度对苯二甲酸。这里，可以把活性碳、水洗等处理任意结合到上述工序加以使用。

根据本发明，即使作为初始原料的粗对苯二甲

酸含有较高的 4—CBA，仍可以得到低 4—CBA 的含量、优良色度、高纯度的对苯二甲酸，此外，由于 4—CBA 能再生为对苯二甲酸，还具有增加对苯二甲酸产率的优点。

本发明的优选实施例

下面将运用举例的方法具体解释本发明。

实施例中，粗对苯二甲酸中的 4—羧基苯甲醛（即，4—CBA）的含量由极谱分析确定。每一种对苯二甲酸产品的透光率，用 T400—值（%）给出。T400—值是当 400mμ 波长的光通过一层含有 15%重量浓度对苯二甲酸的 2N 氢氧化钾水溶液时的百分透光率。（也称为碱性透光率）。

实施例 1

采用图 1 所示的设备，其中溶液温度用电加热器（没标出）精确控制。为了防止管道散热，加热器装有绝热层。图中没有画出各种阀门和压力控制阀。

实验前，用氮气完全置换图 1 系统中的全部气体，然后，4—CBA 含量为 5000PPM，碱性透光率（T400）为 52% 的 100g 粗对苯二甲酸，由原料供应管道 3，加入配有加热器 2 的 2 升浆料溶解器内，整个系统加压至 80kg/cm² 表压，由热水管道加 400 毫升热水，搅拌下，用加热器 2 使混合物的温度升至 285℃，继续用搅拌器 5 搅拌 30 分钟。为了维持体系压力恒定在 80kg/cm² 表压，可通过冷凝器 7，经排气管道 6，把气体释放到反应体系外，以此控制浆料溶解器 1 的内压。

浆料溶解器 1 内的物料，经泵 10 和双向阀 11、12 循环通过有效体积为 80 毫升、充填活性碳层 8 的氧化器 9。与此同时，用喷射泵 13，经空气/氧气输送管道 14，连续输入空气，以 5l/hr 恒定的循环速度，使溶液循环通过氧化器 9，持续 60 分钟，完成氧化处理。整个过程中空气进入总量为 0.29Nl。

而后，经管道 15 通入氮气，通氮时间为 10 多分钟，清除溶解在溶液中的空气。

然后，开启双向阀 11 和 12，同样温度下，使系统内溶液循环通过氢处理器 16，用氢气处理溶液。用喷射泵 13，由空气/氢气输入管道 14，向有效体积为 80 毫升、充填碳为载体的钨催化层 17 的氢处理器 16，输入总量为 0.40Nl 的氢气，氢气循环 30 分钟。

随后，系统冷至 130℃，释放内压。物料经过滤器 18，加压过滤，然后用热水洗涤。

由过滤器 18 得到对苯二甲酸的特性为，4—CBA 含量为 5PPM，碱性透光率 T400 为 98%。经测定，滤液中 4—CBA 和对甲基苯甲酸的总量为 0.02g。

实施例 2

不更换氢处理器 16 和氧化器 9 中的催化剂，重复 7 次实施例 1 的过程，所得产品的特性几乎不变。

对比例 1

重复与实施例 1 相同的过程，唯一的例外是氧化处理后，反应混合物直接冷却到 130℃，省掉氢处理，进行加压过滤。这里，氧化器 9 和氢处理器 16 中的催化剂分别用新的催化剂所代替。

发现所获得的对苯二甲酸的 4—CBA 含量为 100PPM，而 T400—值减至 30%。

对比例 2

不经氧化处理，重复实例 1 的氢处理过程，发现所得到的对苯二甲酸产品中的 4—CBA 含量为 15PPM，T400—值达到 98%。其 4—CBA 和对甲基苯甲酸的总量为 0.47g。

对比例 3

重复 5 次对比例 2 的过程，第 5 次时，其 T400—值急剧降至 81%。

对比例 4

按照与实施例 1 相同的顺序重复进行，不同的是，加入含 0.2 克乙酸钴、0.1 克乙酸锰和 20 克水的乙酸溶液 400 克，代替实施例 1 中的热水。由此制得的对苯二甲酸产品的碱性透光率 T400 值相当低，即 20%。在反应之后测定载带在碳上的钨催化剂，结果显示该催化剂已中毒且已被减活（钝化）。

图 1

