

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 53/08 C07C 51/46

C07C 63/26 C07C 51/265

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97192189. X

[45] 授权公告日 2002 年 11 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1094482C

[22] 申请日 1997. 1. 28 [21] 申请号 97192189. X

[30] 优先权

[32] 1996. 2. 9 [33] GB [31] 9602680. 2

[86] 国际申请 PCT/GB97/00235 1997. 1. 28

[87] 国际公布 WO97/29068 英 1997. 8. 14

[85] 进入国家阶段日期 1998. 8. 10

[73] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 W·D·帕滕

审查员 彭见旭

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

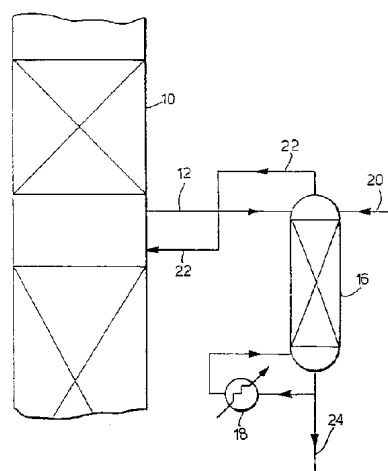
代理人 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 2 页

[54] 发明名称 共沸蒸馏方法

[57] 摘要

采用汽提塔处理由共沸蒸馏塔得到的并含有共沸剂、烃和脂族酸(例如分别是乙酸正丙酯、二甲苯和乙酸)的清除物流以分离共沸剂和烃,以便共沸剂可循环至共沸蒸馏塔。



ISSN 1008-4274

1. 一种从含有乙酸和对二甲苯的原料物流中共沸蒸馏水的方法，所述对二甲苯可被氧化以生成对苯二酸，其中使用选自乙酸异丁酯和乙酸正丙酯的乙酸烷基酯作为共沸剂以产生一种包含水含量低于原料物流的乙酸的塔底产物，其特征在于，将含有对二甲苯、乙酸、共沸剂和水的清除物流（12）从蒸馏塔（10）的共沸区取出，并任选地与附加水源（20）一起引入到汽提塔（16）中，操作汽提塔（16）以产生一种包含对二甲苯作为主要成分的塔底产物（24），和包含共沸剂作为主要成分的塔顶产物（22），共沸剂再回到蒸馏塔的共沸区。

2. 权利要求 1 所述的方法，其特征还在于，将包含乙酸、水、共沸剂和前体的原料物流引入到共沸塔（10）的共沸区下限以上的位置，并从引入所述原料物流的位置的区域中的共沸塔（10）取出清除物流（12）。

3. 权利要求 2 所述的方法，其中取出清除物流（12）的点位于原料物流引入点以上的位置。

4. 权利要求 2 或 3 所述的方法，其中进行共沸蒸馏的原料物流的水含量超过 20%。

5. 权利要求 1-3 中任一项所述的方法，其中由共沸蒸馏塔（10）获得的塔底产物（24）基本上不含有共沸剂，而含有基于塔底产物（24）中的脂族羧酸和水的总重量计 2-12 重量%的水。

6. 权利要求 1-3 中任一项所述的方法，其中进行共沸蒸馏的原料物流的水含量基于原料物流中乙酸和水的结合重量计为 20-40 重量%。

7. 权利要求 6 所述的方法，其中用含有所述乙酸烷基酯共沸剂的单一有机相回流液操作所述共沸蒸馏塔（10）。

8. 权利要求 1-3 中任一项所述的方法，其特征还在于，操作

汽提塔(16)以确定塔的纵向温度曲线,其在塔的较高位置具有一个第一较低温度平台,在塔的较低位置有一个第二较高温度平台,和从所述第二平台延伸到汽提塔的底部温度增加。

共沸蒸馏方法

5 本发明涉及蒸馏方法，尤其涉及用于共沸蒸馏方法中的共沸剂化合物的回收。

我们在先的国际专利申请 PCT/GB95/01933 描述了多相共沸蒸馏方法，其用于从乙酸中分离水从而在蒸馏塔的底部可回收较低水含量的乙酸。在该专利申请中提到了蒸馏方法在有关芳香酸(例如对苯二甲酸)的制备过程中的应用，其中由反应器提供，至少部分地提供乙酸和水原料物流，在反应器中，芳香酸的前体与乙酸的混合物在催化剂体系存在下进行液相氧化反应。在制备对苯二甲酸的情况下，前体是对二甲苯。在反应过程中生成水，通过排出在反应中生成的蒸汽和气体并且冷凝那些可冷凝的组分，主要是水和乙酸以及其它的包括某些前体的组分而除去反应的热量。冷凝液的相对贫水、富乙酸的馏分循环至氧化反应器，而相对富水、贫乙酸的馏分输送至共沸蒸馏塔，并且如国际专利申请 PCT/GB95/01933 中所

10 述，芳香酸的前体可通过从塔中将其作为清除液体排出而回收。

当前体以这种方式清除时，某些共沸剂也从蒸馏塔中排出。清除液体可循环至氧化反应器，在乙酸烷基酯共沸剂的情况下，至少部分清除的共沸剂随后将输入反应器的塔顶蒸汽/气体中，然后与水、乙酸和前体一起冷凝而返回蒸馏塔。尽管在氧化反应器中会发生清除的共沸剂转化为其它化合物的反应，但只要选择合适的共沸剂，例如乙酸正丙酯，这些化合物不会以任何明显的程度不利地影响所需芳香酸产物的质量。然而，由于发生某些共沸剂的转化，所以产生的共沸剂损失将需要向蒸馏塔中连续加入新鲜共沸剂。

20

本发明设法降低由于从蒸馏塔中清除所述前体而产生的共沸剂的损失。

根据本发明的一个方面，其提供了共沸蒸馏含有脂族羧酸、烃和水的原料物流以生成含有比原料物流具有较低水含量的脂族羧酸的塔底产物的方法，其中含有烃、所述脂族羧酸、共沸剂和水的清除物流从蒸馏塔内的共沸区域排出，回收的共沸剂循环至塔的共沸区域，回收在汽提塔中进行，汽提塔用于产生包括烃作为主要组成的塔底产物和含有共沸剂作为主要组成的塔顶产物。

25

烃通常是可氧化生成芳香多羧酸的化合物，例如对二甲苯，它可氧化生成对

30 苯二甲酸。

脂族羧酸通常是用于通过烃前体的液相氧化制备芳香多羧酸的化合物，例如乙酸，它可用于二甲苯的液相氧化以制备二羧酸，例如对苯二甲酸和间苯二甲酸。

共沸剂通常是乙酸酯，例如乙酸正丙酯。

5 烃是其液相活度系数在所述脂族羧酸存在下增加的化合物，从而烃和共沸剂的挥发性趋向于汇合，优选在汽提塔中加入水以抵消该汇合效果，从而有助于从烃中汽提共沸剂。

汽提塔优选以这样方式操作以确定塔的纵向温度曲线，即在塔在较高位置有第一较低温度平台，在塔的较低位置有第二较高温度平台和从所述第二平台到汽提塔的底部具有增加的温度。

10 该温度曲线可确定如下，即通过控制汽提塔的热输入得到具有在两个平台之间的控制温度点的第一平台，和通过加入水引起产生第二平台和在塔的底部产生进一步的温度升高。两个平台分别表示从烃中有效除去共沸剂和从共沸剂中有效除去烃。

15 根据本发明的第二方面，其提供了制备芳香多羧酸的方法，其包括在含有低级脂族羧酸的液相介质中和在重金属催化剂体系存在下氧化多羧酸的前体，氧化过程中产生含有脂族羧酸、所述前体和水的塔顶蒸汽物流，冷凝塔顶蒸汽物流以产生含有脂族羧酸、水和所述前体的液相原料物流，在塔中蒸馏原料物流产生含有脂族羧酸和降低数量的水的塔底产物，从塔中排出含有前体、共沸剂和水的清除物流，处理清除物流以从前体中分离共沸剂，和循环分离得到的共沸剂至蒸馏塔。

20 这样，由于流过氧化反应而导致的共沸剂的损失可明显降低或消除。

含有脂族羧酸、水和所述前体的原料物流优选在高于共沸区域的下限的位置输入塔中，在所述原料物流输入位置附近从塔中排出清除物流，排出的点通常在原料物流输入点上方的位置。

25 在本说明书中使用的“共沸区域”是指蒸馏塔的区域，其中在混合液相中的共沸剂的浓度为按重量计至少 0.1 %。

事实上，原料物流输入塔的位置将与把在塔的上端排出的塔顶产物中脂族酸的浓度降低至最低的要求相一致，相对于塔顶，所述位置将稍接近于共沸区域的下限。

30 进行共沸蒸馏的原料物流通常含有基于原料物流中脂族羧酸和水的总重量超

过 20 % (重量), 例如高达 60 % 的水含量, 得到的塔底产物基本上没有共沸剂, 通常含有基于塔底产物中的脂族羧酸和水的总重量 2-12 % (重量) 的水。

当进行共沸蒸馏的原料物流中的水含量相对较低时, 例如当基于原料物流中的脂族羧酸和水的总重量水含量为 20 %-40 % (重量) 时, 蒸馏塔优选以含有所述
5 共沸剂的单一有机相回流进行操作。如我们的在先国际专利申请 PCT/GB95/01933 (其公开的共沸剂在本文中引作参考) 中所述, 基于原料物流中脂族羧酸和水的总重量, 原料物流的水含量可以是 20 %-30 % (例如 23-27 %) (重量)。

在本发明的优选实施方案中, 从所述前体中分离共沸剂的过程在汽提塔中进行, 从而基本上所有的共沸剂被蒸发并作为塔顶产物回收, 而一些前体在汽提塔
10 的底部回收。

如果前体和共沸剂有类似的挥发性时 (尤其在脂族羧酸存在下时, 它趋向于在清除物流中从蒸馏塔中排出), 导致这两种组分难以彼此分离, 我们发现在汽提塔中加入水或含水物流, 例如加入清除物流, 明显地改善了分离。水/含水物流可作
15 为液相或作为气相 (例如蒸汽注入) 输入汽提塔。

汽提塔优选如此操作, 从而使一些前体与脂族羧酸和/或水一起在汽提塔的塔底回收。事实上, 汽提塔将如下操作, 从而使在汽提塔塔底回收的前体的量足以将共沸蒸馏塔中对二甲苯的含量维持在可允许的范围。

回收的共沸剂通常在与排出清除物流相同或基本相同的位置处优选作为蒸汽
20 再输入蒸馏塔。

共沸剂优选是乙酸酯化合物, 例如乙酸烷基酯, 特别是在脂族羧酸含有乙酸和所述前体含有对二甲苯或其异构体的情况下尤其优选乙酸正丙酯。

本发明将通过实施例进行描述, 实施例涉及在使用乙酸正丙酯作为共沸剂进行由对二甲苯制备对苯二甲酸的液相氧化过程得到的原料物流的共沸蒸馏过程中
25 用于回收对二甲苯的方法。

氧化方法在反应器中进行, 其中液相介质含有对二甲苯、乙酸溶剂、一些水和含有钴和锰化合物的溴化的催化剂体系。该氧化方法在我们在先的 EP-A-498501 和 EP-A-502628 中描述, 其公开内容列为本文参考文献。氧化过程产生反应器塔顶蒸汽, 其主要含有乙酸和反应生成的水和其它化合物, 例如乙酸甲酯和对二甲
30 苯。该塔顶蒸汽从反应器中排出, 在塔顶冷凝器体系中部分冷凝以产生液相含水

乙酸组分, 相对贫水、富乙酸的组分作为回流返回反应器, 而相对富水、贫乙酸的组分则输入蒸馏塔。后一组分含有基于物流的乙酸和水含量的总重量约 20-30 % (通常 25-28 %) (重量) 的水含量。

采用共沸蒸馏以产生含有乙酸和降低的水含量 (基于乙酸和水含量的总重量通常为 5 %) 的塔底产物, 从而可通过除去过量的水和与循环的乙酸一起返回残余量来调节氧化反应器中的水含量。通过使用高沸点的共沸剂, 例如乙酸正丁酯可采用较低的回流比, 从而合理地选择共沸剂用于共沸蒸馏, 尤其是在想要更有效地利用在氧化反应中产生的大量废热或想要在减压下操作氧化过程以降低能量输入需要的情况下。然而, 在塔顶含水乙酸物流中的水含量和在由共沸蒸馏得到的乙酸产物中的水含量使得高沸点的共沸剂需要采取特殊的步骤以避免共沸剂流入塔底产物中; 例如, 采用结合的有机相和水相回流进行操作和/或处理反应器塔顶物流以使原料中的水含量增加至足以在蒸馏塔的塔底产物排出位置上方汽提出基本上所有的共沸剂。

这种复杂状态可通过塔顶含水乙酸物流的限制性加工与用单一有机相回流进行蒸馏操作的结合来避免, 从而乙酸塔底产物基本上没有共沸剂并含有与循环至氧化反应器水量相一致的所需水含量。这可通过使用相对低沸点的共沸剂, 例如乙酸正丙酯、乙酸异丁酯或具有中等沸点的化合物实现, 这与所需的分离相适应并与水形成多相共沸。“反应器塔顶含水乙酸物流的限制性加工”是指对蒸汽相反应器塔顶物流进行冷凝加工, 而不通过附加的精制设备采取特殊的附加步骤以增加水含量。

输入蒸馏塔的原料物流含有一些对二甲苯。如在先的国际专利申请 PCT/GB95/01933 所述, 我们发现与乙酸正丁酯相比, 使用相对低沸点的乙酸烷基酯, 例如乙酸正丙酯具有导致对二甲苯遵循塔的纵向的浓度曲线的效果, 从而使对二甲苯的浓度在原料物流输入点附近明显增加, 这样对二甲苯可以在单一位置大量从塔中清除并循环至氧化反应器。这可以使对二甲苯在蒸馏过程中除去, 而不必采用其它设备, 例如在原料物料输入蒸馏塔之前除去。然而, 对二甲苯的清除必然伴随着共沸剂和乙酸的引出。引出乙酸不是问题, 因为它可与对二甲苯一起循环至反应器。同样, 引出共沸剂也并非就是问题, 因为它也可与清除物流中的对二甲苯和乙酸一起输入反应器。而相当大比例的共沸剂将返回蒸馏塔, 由于共沸剂被输入反应器中, 所以大量的共沸剂通过转化为其它化合物而被消耗, 因而

必须连续补充由此引起的共沸剂的损失。

为减少共沸剂的补充，蒸馏塔的清物流被输入汽提塔。具体涉及乙酸正丙酯(npa)作为共沸剂，由共沸蒸馏塔排出的对二甲苯清物流将主要含有 npa、对二甲苯、乙酸和水。在这些组分中，目的是将 npa 返回共沸蒸馏塔，清除一些对二甲苯返回氧化反应器，而与主要装置物流相比以少量存在的水和乙酸可返回蒸馏塔和/或氧化反应器和/或另外进行处理。如果检测体系的蒸汽液体性质：

- npa 在 102 °C 沸腾，与水在 82 °C 形成两个液相共沸物；
- 对二甲苯在 137 °C 沸腾，与乙酸在 115 °C 形成均相共沸物，与水在 92 °C 形成两个液相共沸物；和
- 10 乙酸在 118 °C 沸腾；和
- 水在 100 °C 沸腾。

共沸蒸馏塔的清物流的组成将取决于所使用的回流、原料组成和清除历史，但通常含有 npa 与过量的对二甲苯， npa 和对二甲苯的总含量达到物流重量的 75 %。清物流还趋向于含有低的水含量，物流的其余部分是乙酸。在汽提塔中，由于与 npa 和对二甲苯形成低沸点共沸物，水在塔顶几级将迅速除去。所需的分离过程在 npa 和对二甲苯之间，但一个组分相对于另一个组分的相对挥发性将取决于残余的乙酸量。在相对高的乙酸浓度下，由于存在乙酸导致对二甲苯的活度系数高，因而 npa 和对二甲苯的挥发性是相近的，。用实验方法我们发现一旦存在明显数量的乙酸，例如 25 % 或更多，对于不同的 npa 与对二甲苯的比率，在混合物的沸点中没有太大的差异。

在这些条件下，处理 npa 和对二甲苯的相似挥发性的一种方法是降低清物流中乙酸的含量。然而，另外的和优选的方法就是在处理中加入水。如此加入水或以含水物流的形式加入水的效果是同时提高了 npa 和对二甲苯的活度系数，但对 npa 的效果更大，这是因为对二甲苯的活度系数已经由于乙酸的存在而得到提高。结果， npa 对于对二甲苯的相对挥发性增加，从而可基本上完全除去 npa ，同时留下大量的对二甲苯从塔底除去。除去(与水、乙酸和一些对二甲苯一起从汽提塔塔顶排出)的 npa 返回，优选作为蒸汽返回共沸蒸馏塔，并且返回位置是在排出清物流的位置或其附近。

在汽提塔中加入额外的水可以在汽提塔的上部将 npa 与对二甲苯分离，而一些水可根据需要从塔底除去。在这种情况下，水从汽提塔的塔顶作为与 npa 和/

- 或对二甲苯的共沸物除去。而不加入水，将没有足够的水与 npa 形成共沸物以便能除去基本上所有 npa，这导致 npa 与对二甲苯的分离必须在乙酸的存在下进行而不是在水的存在下进行。通过加入水可确保基本上所有 npa 作为与水的共沸物从塔顶引出，而在塔中留下足够的水以提高 npa/对二甲苯的分离。该加入的水在塔底离开塔。在优选的实施方案中，进行如下操作。
- 1) 刚好从主原料物流输入并从共沸蒸馏塔的上方排出的液体清除物流输入汽提塔。
 - 2) 水或含水物流共同输入汽提塔。含水物流可以是例如由在操作对苯二甲酸生产装置过程中产生的稀水/乙酸物流得到，可以是例如使用水作为洗涤介质由洗涤废气中的乙酸蒸汽产生的物流。通常该水/乙酸物流将输入共沸蒸馏塔，但一种或多种上述物流可用作额外的水的来源输入汽提塔而不是使用新鲜的水。
 - 3) 在汽提塔的塔底加热，从而在最初的几级，例如约 5 个理论级，有一个相对稳定的温度，对于典型的清除物流组成和在常压或接近常压的压力下它将是 85-90 °C，但可以更高。这表示 npa 向塔下渗透。在下方几级允许通过适当调节再沸器的蒸汽速率来提高温度以达到在较高的温度下，例如高约 3-8 °C 的温度下运行的第二平台，表示基本上除去所有的 npa 和在塔中存在恒定组成的乙酸/对二甲苯/水混合物。
 - 4) 调节输入塔顶的水或含水物流以确保同时存在上述两种温度平台并在塔底得到固定的温度上升。从第二平台至塔底温度上升约 10 °C 通常是合适的。温度上升较大达到乙酸/对二甲苯共沸物的共沸温度将会导致更多的对二甲苯循环至共沸蒸馏塔，稳定上升较小则会导致返回氧化反应器的循环对二甲苯物流中水含量较高。通过适当地控制输入汽提塔的附加的水，能够将塔底温度保持在对二甲苯/水共沸温度和对二甲苯/乙酸共沸温度之间，从而在对二甲苯和 npa 循环至共沸蒸馏塔的循环量和在循环至氧化反应器的对二甲苯中存在的水量之间达到合适的平衡。

25 参考附图：

附图 1 示意说明通过汽提塔处理由共沸蒸馏塔排出的清除物流的方法；和附图 2 定量说明延汽提塔的温度曲线。

共沸蒸馏塔用标记 10 表示，可以在我们先的国际专利申请 PCT/GB95/01933 中所述的方法进行操作。含有对二甲苯、乙酸、乙酸正丙酯和水的清除物流经管线 12 引出，输入装有再沸器 18 的汽提塔 16 的塔顶。再沸器 18 可例如使用蒸汽

作为加热源。汽提塔 16 可以是板式塔或填料塔。经管线 20 在汽提塔 16 的塔顶输入附加的水，附加的水通常为由对苯二甲酸生产装置的其它部分产生的含水乙酸物流形式。含有乙酸正丙酯、一些对二甲苯和水的塔顶产物经管线 22 在经管线 12 排出清除物流的位置或其附近返回共沸蒸馏塔 10，优选仍以蒸汽形式返回。含有一些对二甲苯、一些水和乙酸的塔底产物经管线 24 排出并可循环至氧化反应器（未示出）。

参见附图 2，定量显示了汽提塔 16 内建立的温度曲线，曲线的横坐标表示温度 T，纵坐标表示从汽提塔塔底起的塔板数 N。可以看出，温度曲线具有第一平台 40，它的温度是基本恒定的，例如在约 87 °C，和第二平台 42，它的温度是基本恒定的，例如在约 92 °C。在塔的较低部分，温度逐渐地增加，例如从约 92 °C 至约 108 °C。提到的温度仅是说明性的，可以较高或较低。如下给出说明本发明的实施例。

实施例

在具有 40 级的 Oldershaw 塔的第 11 级（从塔顶计数）输入预热至 70 °C 的原料，原料含有混合的有机和水相原料，以模拟由共沸蒸馏输入有机相清除物流和在汽提塔中加入附加的水的纯效果。有机原料含有 npa 和对二甲苯，npa 馏分按重量计为 0.5。水相由上述含水添加物流组成并含有乙酸和水，乙酸馏分按重量计为 0.6。冷凝塔顶蒸汽，保持作为塔顶产物，而没有返回至塔的回流。没有回流，塔作为 30 级板式塔有效地操作。

操作塔以获得如附图 2 中所述的具有两个平台的曲线，上部的平台为约 93 °C，第二平台为约 96 °C。第二平台从第 10 级至约第 18 级，在塔的下部区域温度不断升高从而在再沸器区域达到约 118 °C 的温度。一旦实现稳定的塔操作，发现塔底产物含有按份数重量计约 0.25 的对二甲苯、约 0.01 的乙酸正丙酯和其余为乙酸。换句话说，几乎所有存在于输入塔中的有机原料中的 npa 被从塔底产物中除去，塔底产物几乎仅由乙酸和对二甲苯组成。

在上述实施例中，描述了在乙酸存在下由对二甲苯中回收 npa。在乙酸脱水过程中有时使用其它高沸点的共沸剂，例如乙酸异丁酯和正丁酯。尽管我们未排除使用这些共沸剂，但与乙酸正丙酯的情况相比，由对二甲苯中分离这些共沸剂将较难实现。这是因为它们较高的沸点使得由对二甲苯/乙酸共沸物中分离共沸剂更困难，要求由共沸蒸馏塔排出的清除物流基本上没有乙酸。然而，如果降低清

除物流中的乙酸含量，在汽提塔中由对二甲苯中分离高沸点共沸剂，例如乙酸正丁酯的过程可通过加入水以降低任何残余乙酸和对二甲苯之间对共沸剂与对二甲苯的相对挥发性相互作用的效果而进一步改善。

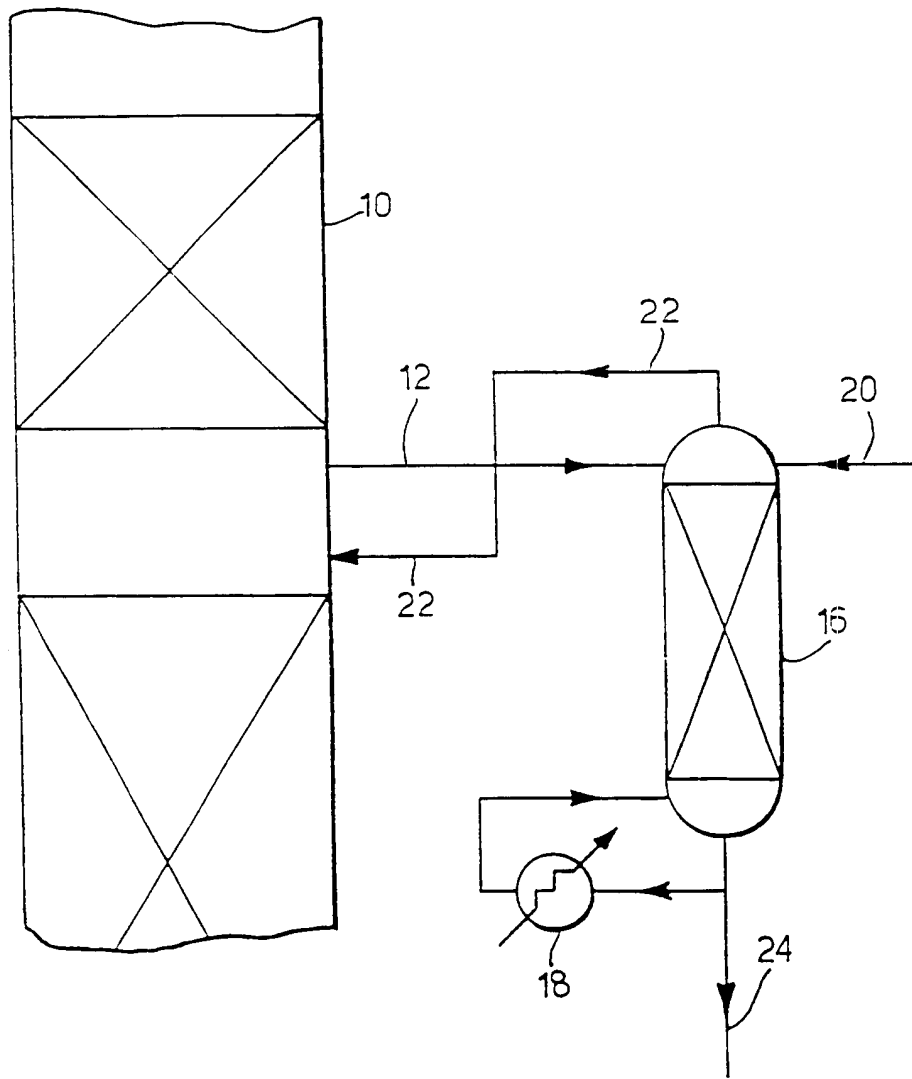


图 1

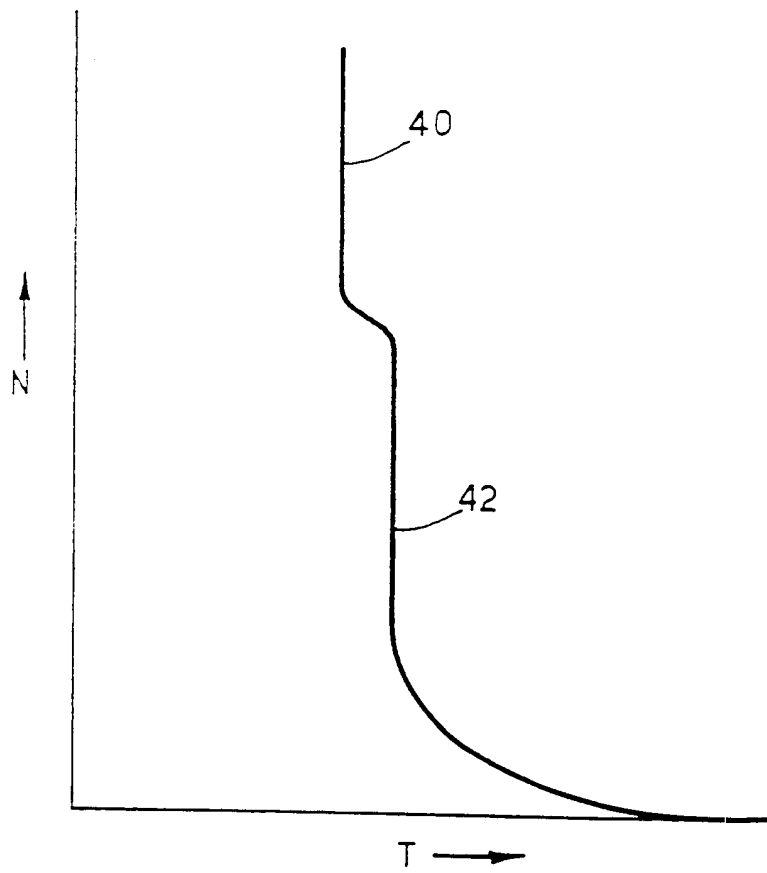


图 2