



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96195921.5

[43]公开日 1998年9月2日

[11] 公开号 CN 1192198A

[22]申请日 96.6.6

[30]优先权

[32]95.6.7 [33]US[31]08 / 477,898

[86]国际申请 PCT / US96 / 09015 96.6.6

[87]国际公布 WO96 / 40612 英 96.12.19

[85]进入国家阶段日期 98.1.26

[71]申请人 HFM国际公司

地址 美国得克萨斯州

[72]发明人 李福民 尚卫德

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺 谭明胜

权利要求书 6 页 说明书 14 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 纯对苯二甲酸的制备方法和设备

[57]摘要

本发明提供从粗对苯二甲酸的液体分散体中纯化粗对苯二甲酸的方法和设备,该粗对苯二甲酸的液体分散体还含有选自未反应原料、溶剂、副反应产物和/或其他不希望物质的杂质。该方法包括过滤上述分散体,形成粗对苯二甲酸滤饼(F-1),高温下将该滤饼溶入选择性结晶溶剂,形成溶液(T-3, T-4),通过降低结晶溶剂溶液的温度从该溶液中结晶纯对苯二甲酸(S-1),和从溶液中分离出结晶的纯对苯二甲酸(F-2)等步骤。根据本发明,上述选择性结晶溶剂无水,无腐蚀性,基本上不与对苯二甲酸反应。优选该选择性结晶溶剂为N-甲基吡咯烷酮。该方法和设备以经济上具有吸引力的速度和只需较低基本投资及简易工艺的不苛刻的实施条件来制备用于生产聚酯树脂和其他产品所需纯度的纯对苯二甲酸。

权 利 要 求 书

- 1.一种从粗对苯二甲酸的液体分散体中纯化粗对苯二甲酸的方法,该粗对苯二甲酸的液体分散体还含有选自未反应原料、溶剂、副反应产物和
5 /或其他不希望物质的杂质,该方法包括:
 过滤所述分散体,形成粗对苯二甲酸滤饼;
 在约 140 °C - 约 190 °C 的高温下将滤饼溶入选择性结晶溶剂,形成
 溶液;
 通过降低结晶溶剂溶液的温度从该溶液中结晶纯对苯二甲酸; 和
10 从溶液中分离出结晶的纯对苯二甲酸。
- 2.权利要求 1 的方法,其中所述分散体含有 4-羧基苯甲醛(4-CBA)。
- 3.权利要求 1 的方法,其中将所述溶液的温度降低到约 5 °C - 约 50
 °C。
- 4.权利要求 3 的方法,其中将所述溶液的温度降低到约 10 °C - 约 20
15 °C。
- 5.权利要求 1 的方法,其中通过在高温下将结晶的纯对苯二甲酸再溶
入选择性结晶溶剂以形成再溶解溶液,来重复从选择性结晶溶剂的溶液中
结晶纯对苯二甲酸, 和
20 通过降低选择性结晶溶剂的再溶解溶液的温度从该溶液中结晶纯
对苯二甲酸。
- 6.权利要求 1 的方法,其中所述选择性结晶溶剂为 N-甲基吡咯烷酮。
- 7.权利要求 1 的方法,其中所述选择性结晶溶剂选自 N-烷基-2-吡咯烷
酮、 N-乙基吡咯烷酮、 N-巯基烷基-2-吡咯烷酮、 N-巯基乙基-2-吡咯烷
酮、 N-烷基-2-硫代吡咯烷酮、 N-甲基-2-硫代吡咯烷酮、 N-羟烷基-2-吡
25 咯烷酮和 N-羟乙基-2-吡咯烷酮。
- 8.权利要求 1 的方法,其中所述选择性结晶溶剂选自环丁砜、甲基环
丁砜、砜类、吗啉、 N-甲酰吗啉、卡必醇类、 C¹-C¹² 醇类、乙腈、己二
腈、丁腈、醚类、胺类、酰胺类、和酯类。
- 9.权利要求 1 的方法,该方法还包括用选自 P-二甲苯、丙酮、甲基乙
30 基酮和甲醇的洗涤溶剂洗涤滤饼的工序。
- 10.权利要求 9 的方法,其中所述洗涤溶剂为 P-二甲苯。

11.权利要求 1 的方法,该方法还包括在结晶工序之后用选自甲醇、甲基乙基酮和丙酮的置换溶剂置换选择性结晶溶剂的工序。

12.权利要求 1 的方法,其中所述置换溶剂为甲醇。

13.一种从粗对苯二甲酸生产纯对苯二甲酸的方法,该方法包括:

5 在约 140 °C - 约 190 °C 的高温下将粗对苯二甲酸溶入选择性结晶溶剂以形成溶液; 和

在低温下从该溶液中结晶纯对苯二甲酸。

14.权利要求 13 的方法,其中所述选择性结晶溶剂为 N-甲基吡咯烷酮。

10 15.权利要求 13 的方法,该方法还包括从所述溶液中分离纯对苯二甲酸的工序。

16.权利要求 15 的方法,其中分离工序的实施包括从溶液中过滤或离心纯对苯二甲酸,该纯对苯二甲酸用选择性结晶溶剂洗涤,再用置换溶剂洗涤,然后干燥。

15 17.权利要求 13 的方法,其中所述选择性结晶溶剂选自 N-烷基-2-吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、N-巯基烷基-2-吡咯烷酮、N-巯基乙基-2-吡咯烷酮、N-烷基-2-硫代吡咯烷酮、N-甲基-2-硫代吡咯烷酮、N-羟烷基-2-吡咯烷酮和 N-羟乙基-2-吡咯烷酮。

20 18.权利要求 13 的方法,其中所述选择性结晶溶剂选自环丁砜、甲基环丁砜、砜类、吗啉、N-甲酰吗啉、卡必醇类、C¹-C¹²醇类、乙腈、己二腈、丁腈、醚类、胺类、酰胺类、和酯类。

19.权利要求 13 的方法,其中粗对苯二甲酸用选自 P-二甲苯、甲醇、丙酮和甲基乙基酮的洗涤溶剂洗涤。

20.权利要求 19 的方法,其中所述洗涤溶剂为 P-二甲苯。

25 21.权利要求 13 的方法,该方法包括在结晶工序之后用选自甲醇、甲基乙基酮和丙酮的置换溶剂置换选择性结晶溶剂的工序。

22.权利要求 21 的方法,其中所述置换溶剂为甲醇。

23.一种从粗对苯二甲酸生产纯对苯二甲酸的方法,该方法包括:

30 在约 140 °C - 约 190 °C 的高温下将粗对苯二甲酸溶入选择性结晶溶剂以形成第一种溶液;

在低温下从第一种溶液中结晶第一级纯化对苯二甲酸;

从上述溶液中分离出结晶的第一级纯化对苯二甲酸;

在高温下将分离出的第一级纯化对苯二甲酸再溶入选择性结晶溶剂以形成第二种溶液;

在低温下从第二种溶液中结晶第二级纯化对苯二甲酸; 和

5 从第二种溶液中分离出结晶的第二级纯化对苯二甲酸。

24. 权利要求 23 的方法, 其中分离工序的实施包括从溶液中过滤或离心纯对苯二甲酸, 该纯对苯二甲酸用选择性结晶溶剂洗涤, 再用置换溶剂洗涤, 然后干燥。

25. 权利要求 23 的方法, 其中所述结晶溶剂为 N-甲基吡咯烷酮。

10 26. 权利要求 23 的方法, 其中所述选择性结晶溶剂选自 N-烷基-2-吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、N-巯基烷基-2-吡咯烷酮、N-巯基乙基-2-吡咯烷酮、N-烷基-2-硫代吡咯烷酮、N-甲基-2-硫代吡咯烷酮、N-羟烷基-2-吡咯烷酮和 N-羟乙基-2-吡咯烷酮。

15 27. 权利要求 23 的方法, 其中所述选择性结晶溶剂选自环丁砜、甲基环丁砜、砜类、吗啉、N-甲酰吗啉、卡必醇类、C¹-C¹² 醇类、乙腈、己二腈、丁腈、醚类、胺类、酰胺类、和酯类。

28. 权利要求 23 的方法, 其中粗对苯二甲酸用选自 P-二甲苯、甲醇、丙酮和甲基乙基酮的洗涤溶剂洗涤。

29. 权利要求 28 的方法, 其中所述洗涤溶剂为 P-二甲苯。

20 30. 权利要求 23 的方法, 该方法包括在第二级结晶工序之后用选自甲醇、甲基乙基酮和丙酮的置换溶剂置换选择性结晶溶剂的工序。

31. 权利要求 30 的方法, 其中所述置换溶剂为甲醇。

25 32. 一种从粗对苯二甲酸的液体分散体中纯化粗对苯二甲酸的方法, 该粗对苯二甲酸的液体分散体还含有选自未反应原料、溶剂、副反应产物和/或其他不希望物质的杂质, 该方法包括工序:

在约 140 °C - 约 190 °C 下将粗对苯二甲酸溶入 N-甲基吡咯烷酮以形成第一种溶液;

在约 5 °C - 约 50 °C 下从第一种溶液中结晶溶解的粗对苯二甲酸以形成第一级纯化对苯二甲酸;

30 通过过滤从第一种溶液中分离出第一级纯化对苯二甲酸以形成第一级纯化对苯二甲酸滤饼;

用 N-甲基吡咯烷酮洗涤分离出的第一级纯化对苯二甲酸滤饼；

在约 140 °C - 约 190 °C 下将第一级纯化对苯二甲酸滤饼再溶入 NMP 以形成第二种溶液；

5 在约 5 °C - 约 50 °C 下从第二种溶液中结晶再溶解的第一级纯化对苯二甲酸以形成第二级纯化对苯二甲酸；

通过过滤从第二种溶液中分离出第二级纯化对苯二甲酸以形成第二级纯化对苯二甲酸滤饼；

用 N-甲基吡咯烷酮洗涤第二级纯化对苯二甲酸滤饼；

用甲醇洗涤经 N-甲基吡咯烷酮洗涤的滤饼； 和

10 干燥第二级纯化对苯二甲酸滤饼，得到第二级纯化对苯二甲酸。

33. 一种制备纯对苯二甲酸的方法，该方法包括工序：

P-二甲苯与氧接触，形成粗对苯二甲酸分散体形式的粗对苯二甲酸，该分散体还含有选自未反应原料、溶剂、副反应产物和/或其他不希望物质的杂质；

15 在约 140 °C - 约 190 °C 下将粗对苯二甲酸溶入 N-甲基吡咯烷酮，形成第一种溶液；

在约 5 °C - 约 50 °C 下从第一种溶液中结晶溶解的粗对苯二甲酸，形成第一级纯化对苯二甲酸；

20 通过过滤从第一种溶液中分离出第一级纯化对苯二甲酸，形成第一级纯化对苯二甲酸滤饼；

用 N-甲基吡咯烷酮洗涤分离出的第一级纯化对苯二甲酸滤饼；

在约 140 °C - 约 190 °C 下将第一级纯化对苯二甲酸滤饼再溶入 N-甲基吡咯烷酮，形成第二种溶液；

25 在约 5 °C - 约 50 °C 下从第二种溶液中结晶再溶解的第一级纯化对苯二甲酸，形成第二级纯化对苯二甲酸；

通过过滤从第二种溶液中分离出第二级纯化对苯二甲酸，形成第二级纯化对苯二甲酸滤饼；

用 N-甲基吡咯烷酮洗涤第二级纯化对苯二甲酸滤饼；

用甲醇洗涤经 N-甲基吡咯烷酮洗涤的滤饼； 和

30 干燥第二级纯化对苯二甲酸滤饼，得到第二级纯化对苯二甲酸。

34. 一种从粗对苯二甲酸的液体分散体中纯化粗对苯二甲酸的装置，该

粗对苯二甲酸的液体分散体还含有选自未反应原料、溶剂、副反应产物和/或其他不希望物质的杂质，该设备包括：

过滤所述分散体，形成粗对苯二甲酸滤饼的装置；

5 在约 140 °C - 约 190 °C 的高温下将滤饼溶入选择性结晶溶剂，形成溶液的装置；

通过降低结晶溶剂溶液的温度从该溶液中结晶纯对苯二甲酸的装置；和

从溶液中分离出结晶的纯对苯二甲酸的装置。

35. 一种从粗对苯二甲酸生产纯对苯二甲酸的设备，该设备包括：

10 在约 140 °C - 约 190 °C 的高温下将粗对苯二甲酸溶入选择性结晶溶剂形成第一种溶液的装置；

在低温下从第一种溶液中结晶第一级纯化对苯二甲酸的装置；

从上述溶液中分离出结晶的第一级纯化对苯二甲酸的装置；

15 在高温下将分离出的第一级纯化对苯二甲酸再溶入选择性结晶溶剂形成第二种溶液的装置；

在低温下从第二种溶液中结晶第二级纯化对苯二甲酸的装置；和

从第二种溶液中分离出结晶的第二级纯化对苯二甲酸的装置。

36. 一种从粗对苯二甲酸的液体分散体中纯化粗对苯二甲酸的设备，该粗对苯二甲酸的液体分散体还含有选自未反应原料、溶剂、副反应产物和/或其他不希望物质的杂质，该设备包括：

20 在约 140 °C - 约 190 °C 下将粗对苯二甲酸溶入 NMP 形成第一种溶液的装置；

在约 5 °C - 约 50 °C 下从第一种溶液中结晶溶解的粗对苯二甲酸形成第一级纯化对苯二甲酸的装置；

25 通过过滤从第一种溶液中分离出第一级纯化对苯二甲酸形成第一级纯化对苯二甲酸滤饼的装置；

用 N-甲基吡咯烷酮洗涤分离出的第一级纯化对苯二甲酸滤饼的装置；

30 在约 140 °C - 约 190 °C 下将第一级纯化对苯二甲酸滤饼再溶入 NMP 形成第二种溶液的装置；

在约 5 °C - 约 50 °C 下从第二种溶液中结晶再溶解的第一级纯化对

苯二甲酸形成第二级纯化对苯二甲酸的装置;

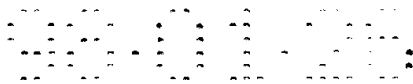
通过过滤从第二种溶液中分离出第二级纯化对苯二甲酸形成第二级纯化对苯二甲酸滤饼的装置;

用 N-甲基吡咯烷酮洗涤第二级纯化对苯二甲酸滤饼的装置;

5

用甲醇洗涤经 N-甲基吡咯烷酮洗涤的滤饼的装置; 和

干燥第二级纯化对苯二甲酸滤饼得到第二级纯化对苯二甲酸的装置。



说明书

纯对苯二甲酸的制备方法和设备

5 本发明涉及制备纯对苯二甲酸的方法和设备。本发明还涉及纯化粗对苯二甲酸，以制备可用作聚酯树脂生产原料的纯对苯二甲酸产品的方法和设备，聚酯树脂本身可用于生产纤维、薄膜和塑料瓶，并经常由诸如玻璃纤维之类的其他材料强化，用于生产聚酯树脂装备。

发明背景

10 纯对苯二甲酸(PTA)是生产聚酯树脂的原料，聚酯树脂本身可用来制造具有各种用途的许多商品的材料。纯对苯二甲酸通常由若干纯化方法从“粗”对苯二甲酸制成，并经常借助于催化剂。无论从工艺技术的观点还是从经济的观点看，以前通用的纯化粗对苯二甲酸的方法都不能完全令人满意，而纯对苯二甲酸的纯度又是聚酯树脂生产工艺达标的重要决定因素。

15 已知一些反应体系用于从各种原料生产粗对苯二甲酸。本发明的纯化部分可与基本上任何这类反应体系一起使用，但根据本发明，优选采用包括对二甲苯(p-二甲苯)氧化的反应体系，这种合成体系的应用构成本发明的一部分。

20 现存和原有的生产纯对苯二甲酸的体系的问题集中在，很难控制反应体系，以经济地生产高产率的粗对苯二甲酸，加之很难精制粗对苯二甲酸，以除去杂质和不希望的组分，生产质量适合于作聚酯生产原料的纯对苯二甲酸。原有体系中伴随的问题包括，为生产和纯化粗对苯二甲酸，PTA 工厂需要较高的基本投资，原有工艺的操作条件苛刻，而且需要以环境问题可减至最小，且材料损失又可控制的方式处理催化剂体系、反应溶

25 剂以及反应副产物。

发明概述

本发明提供生产纯对苯二甲酸的方法和设备。一方面，该方法包括由 p-二甲苯氧化生产粗对苯二甲酸。该氧化工序不仅产生对苯二甲酸，而且

30 由副反应产生 p-甲苯甲酸和 4-羧基苯甲醛(4-CBA)。氧化工序中产生的产物为含有未反应原料、溶剂(如果使用)、副反应产物，特别是刚刚提到的

副反应产物、以及试图获得的纯对苯二甲酸中所不希望的其他物质的液体分散体。实施本发明的氧化工序，使每通过一次 p-二甲苯，应当至少有约 30 % (重量) 转化为粗对苯二甲酸。

另根据本发明，氧化器排出的粗对苯二甲酸先与氧化器排出的其他物质基本上分离，然后再溶入下文将讨论的本发明的选择性结晶溶剂和任选一种或一种以上助溶剂中。然后，再溶解的粗对苯二甲酸在一级，或优选两级结晶过程中从本发明的选择性结晶溶剂和助溶剂中结晶出来。采取措施，从本发明溶剂中分离出结晶和逐渐纯化的对苯二甲酸，最后得到的纯对苯二甲酸滤饼用本发明的其他溶剂洗涤，最后干燥，以供贮存或用于其他工艺。

本发明还试图包括在每级结晶和洗涤中回收和重复利用本发明溶剂的步骤，包括将一些回收物质重复用于氧化器中。同时设法严密控制向环境排放任何有害物质。

在一个重要方面，本发明的基础是与溶剂相关的几个发现，这些溶剂对由结晶和分离步骤完成粗对苯二甲酸的纯化有效。这些发现可以几种方式概括如下。

可用于实施本发明的选择性结晶溶剂包括(a)在处理含有对苯二甲酸的溶剂所希望的基本上所有的温度下，为纯化而需要从对苯二甲酸中分离出去的杂质比对苯二甲酸更能在其中溶解的溶剂，和(b)对苯二甲酸在高温下较能溶解，而在低温或降低的温度下较不能溶解的溶剂。如上所述、如下文更为详述、以及如图 2 所示，可以理解，术语“选择性结晶溶剂”意指可用于选择性结晶对苯二甲酸的溶剂。

在这方面应当提到的是，美国专利 No.3,465,035 提到某些有机溶剂(吡啶、二甲亚砷和二甲基甲酰胺等)已用于纯化对苯二甲酸，但这些溶剂具有在空气中不稳定，且易于和对苯二甲酸形成副产物的缺点。该专利和其他几篇专利还提出采用乙酸和水作为对苯二甲酸的纯化溶剂。相反，本发明的选择性结晶溶剂(a)无水，(b)无腐蚀性，和(c)基本上不与对苯二甲酸反应，也不包括刚才介绍的那些原有做法。特别把水、乙酸(和其他烷基酸)和上述有机溶剂排除在本发明考虑的选择性结晶溶剂之外。

根据本发明，最优选的选择性结晶溶剂为 N-甲基吡咯烷酮(NMP)，这是由于下述几种原因以及该溶剂的优秀特性。

N-甲基吡咯烷酮(NMP)为实施本发明的最优选的选择性结晶溶剂。该溶剂无水、热稳定、无毒(对环境安全)、无腐蚀性、且可在市场上购得到。NMP 为实施本发明的优选的选择性结晶溶剂, 因为对苯二甲酸在该溶剂中的溶解度与温度的关系曲线向右上方倾斜, 这表示对苯二甲酸可在高温下溶入其中, 而在低温下从其中沉淀或结晶出来。

虽然 NMP 为最优选的选择性结晶溶剂, 但应当理解, 根据本发明, 用于纯化粗对苯二甲酸的其他优选的选择性结晶溶剂可选自各种极性有机溶剂, 包括(但并非用来限制)N-烷基-2-吡咯烷酮(例如 N-乙基吡咯烷酮)、N-巯基烷基-2-吡咯烷酮(例如 N-巯基乙基-2-吡咯烷酮)、N-烷基-2-硫代吡咯烷酮(例如 N-甲基-2-硫代吡咯烷酮)、和 N-羟烷基-2-吡咯烷酮(例如 N-羟乙基-2-吡咯烷酮)等、以及它们的混合物。本发明考虑的再其他的选择性结晶溶剂包括(但并非用来限制)环丁砜、甲基环丁砜、砜类、吗啉类(例如吗啉和 N-甲酰吗啉)、卡必醇类、C¹-C¹²醇类、醚类、胺类、酰胺类、和酯类等、以及它们的混合物。

特别在粗对苯二甲酸的纯度低于约 98 % 时, 优选理想的选择性结晶溶剂与一种或一种以上助溶剂, 优选与两种这种助溶剂配合用于多级结晶工艺。优选洗涤溶剂, 例如(但并非用来限制)p-二甲苯、丙酮、甲基乙基酮(MEK)或甲醇等, 用于洗涤由氧化器排出的粗对苯二甲酸与其他物质第一次分离得到的初始滤饼。此外, 可采用低沸点置换溶剂, 例如(但并非用来限制)甲醇、丙酮、MEK 等。在优选方法中, 优选甲醇与第二级结晶后产生的第三次滤液结合用作置换溶剂。理想的置换溶剂从所得滤饼中置换选择性结晶溶剂, 因此在干燥过程中基本上仅存在置换溶剂。可以理解, 低沸点置换溶剂有助于滤饼的干燥。

如上所述, NMP 为实施本发明的最优选的选择性结晶溶剂。该溶剂无水、热稳定、无毒(对环境安全)、无腐蚀性、且可在市场上购得到。NMP 为实施本发明的优选的选择性结晶溶剂, 因为对苯二甲酸在该溶剂连同其他溶剂中的溶解度与温度的关系曲线向右上方倾斜, 这表示对苯二甲酸可在高温下溶入其中, 而在低温下从其中沉淀或结晶出来。但是, 对苯二甲酸的溶解度与温度的关系曲线的斜率比试图从粗对苯二甲酸中分离出的其他物质, 例如苯甲酸、4-羧基苯甲醛(4-CBA)和 p-甲苯甲酸, 在 NMP 中的溶解度曲线缓和得多。因此, 当含有或伴随有未反应原料、溶剂(若

有的话)和如上所述副反应产物、或其他不希望物质的粗对苯二甲酸在高温下溶入 NMP 中时,基本上所有物质均被溶解或至少被高度分散。所以,当上述溶解有各种物质的 NMP 溶液散热并冷却之后,纯净的对苯二甲酸优先结晶出来,而可被认为是本场合杂质的其他更能溶解的物质则保留在 NMP 溶液中。因此,纯对苯二甲酸与伴随它的杂质之间的分离是有效的。NMP 可在回收塔中除杂,然后重复用于本工艺,而杂质可重复用于氧化工序或作其他处理。

由上述可见,根据本发明的一个方面,提供由粗对苯二甲酸生产纯对苯二甲酸的方法,其中在高温下将粗对苯二甲酸溶入理想的结晶溶剂中,形成溶液,然后在低温下使纯对苯二甲酸从该溶液中结晶出来。

根据本发明的另一方面,提供从粗对苯二甲酸的液体分散体中纯化粗对苯二甲酸的方法和设备,该粗对苯二甲酸的液体分散体还含有未反应原料、溶剂、副反应产物和/或其他不希望的物质,其中经过滤从上述分散体中过滤出粗对苯二甲酸,使它与其中所含的其他物质部分分离,制成粗对苯二甲酸滤饼,然后在高温下将该滤饼溶入理想的选择性结晶溶剂中,形成溶液。通过降低该溶液的温度使纯对苯二甲酸从其中结晶出来,并在结晶之后与溶剂分离。

根据本发明的又一方面,提供从粗对苯二甲酸生产纯对苯二甲酸的方法和设备,该方法包括在高温下将粗对苯二甲酸溶入理想的选择性结晶溶剂中,形成第一种溶液。在低温下使第一级纯化对苯二甲酸从第一种溶液中结晶出来。第一级纯化对苯二甲酸与含其他杂质的溶液分离,然后在高温下再溶入理想的选择性结晶溶剂中,形成第二种溶液。第二种溶液在低温下结晶,产生第二级纯化对苯二甲酸,然后将第二级纯化对苯二甲酸与第二种溶液分离。

根据本发明的再一方面,粗对苯二甲酸由对二甲苯与氧在氧化反应器中接触合成。粗对苯二甲酸从氧化器中排出,并与反应副产物以及未反应原料大体上分离。然后,在高温下将分离出的粗对苯二甲酸溶入理想的选择性结晶溶剂中,再于低温下作为纯对苯二甲酸从其中结晶出来。可进行一级以上的高温下在理想的选择性结晶溶剂中溶解和随后于低温下结晶,并伴随分离和洗涤结晶的纯对苯二甲酸。

由上述可见,本发明的目的是,提供以经济上具有吸引力的速度和只

需较低基本投资及简易工艺的不苛刻的实施条件来制备用于生产聚酯树脂和其他产品所需纯度的纯对苯二甲酸的改进的方法和设备。实现本发明种种目的的方法可通过研究下列本发明详述和附图来了解。

附图简述

5 通过参考以下详述，同时结合本发明附图，可以更完全地理解本发明的方法和设备。

图 1A 和图 1B 为可实施本发明方法的设备的流程简图，其中图 1A 为进行第一级结晶工序的设备部分，图 1B 为进行第二级结晶工序的设备部分；和

10 图 2 为对苯二甲酸和通常伴随粗对苯二甲酸的杂质或副反应产物的溶解度与温度的关系曲线。

实施方案详述

I. 方法描述

15 本发明涉及开发新型 PTA 生产技术。与目前广泛采用的 PTA 技术相比，本技术提供相当低的新 PTA 厂建厂基本投资，以及较低的工厂运转费用。本技术还为副产 PTA 的通用 DMT 工厂提供措施，以强化这类工厂对新型 PTA 厂的竞争性。

方法概述

20 本方法的成功基于开发低压、低温、无水和高选择性的结晶技术。该结晶技术可纯化纯度低至从约 70 % (氧化器排出) 的粗对苯二甲酸(TA)至第一级结晶器中的纯度约 98+ %，和二级结晶器中的纯度为约 99.99+ %。该方法允许 TA 氧化器运转的严格程度比广泛采用的原有技术大为降低。无论乙酸(作为溶剂/稀释剂)还是溴-催化引发剂，在本发明氧化器中均不需要。用于结晶工序的选择性结晶溶剂无水、热稳定、无毒(对环境安全)、无腐蚀性、且可在市场上购得到。

25 当采用 NMP 作为选择性结晶溶剂，用图 1A 和图 1B 所示设备实施本发明的方法时，本发明表明，第一次结晶工序后 TPA 纯度高达 99.9+ % (重量)，第二次结晶工序后 TPA 纯度高达 99.99+ % (重量)。表 1 特别说明从粗 TPA [89.98 % (重量) TPA] 经第一次结晶工序后回收纯度为 99.95 % (重量) 的 TPA，第二次结晶工序后回收度纯度为 99.997 % (重量) 的 TPA。

表 1

	第一次结晶	第二次结晶
(a)TPA 重量:	56.34 克	31.81 克
(b)结晶溶剂重量:	400.02 克	248.38 克
(c)饱和温度:	60 ℃	
(d)结晶温度:	15 ℃(一小时)	

(1)粗 TPA 产物组成:

苯甲酸	p-甲苯甲酸	4-CBA	TPA	其余部分
0.39%(重量)	4.49%(重量)	2.49%(重量)	89.89%(重量)	2.74%(重量)

(2)第一次结晶产物

35ppm	143ppm	359ppm	99.95%(重量)	未检测出
-------	--------	--------	------------	------

(3)第二次结晶产物

< 20ppm	< 20ppm	< 10ppm	99.997+%(重量)	
---------	---------	---------	--------------	--

5

10

15

5 表2说明通过提高饱和温度和结晶温度,从粗TPA[89.98%(重量)TPA]经第一次结晶工序后回收纯度为99.90%(重量)的TPA,第二次结晶工序后回收度纯度为99.9933%(重量)的TPA。

表 2

	第一次结晶	第二次结晶
(a)TPA 重量:	138.08 克	70.15 克
(b)结晶溶剂重量:	685.30 克	247.46 克
(c)饱和温度:	110 ℃	105 ℃
(d)结晶温度:	40 ℃	40 ℃

(1)粗 TPA 产物组成:

苯甲酸	p-甲苯甲酸	4-CBA	TPA	其余部分
0.39%(重量)	4.49%(重量)	2.49%(重量)	89.89%(重量)	2.74%(重量)

(2)第一次结晶产物[回收:56.5%(重量)]

苯甲酸	p-甲苯甲酸	4-CBA	TPA	其余部分
28ppm	367ppm	390ppm	99.90%(重量)	229ppm

(3)第二次结晶产物[回收:47.5%(重量)]

< 10ppm	< 19ppm	25ppm	99.9933%(重量)	13ppm

5 表 3 说明从粗 TPA[98.99 % (重量)TPA]回收纯度为 99.9960 % (重量)的 TPA(单级结晶工序)。此外, 苯甲酸、 p-甲苯甲酸、 4-CBA、 MMT、 以及其他杂质各低于 10ppm。

表 3

(a)TPA 重量:	152.67 克
(b)结晶溶剂重量:	786.19 克
(c)饱和温度:	100 ℃
(d)结晶温度:	40 ℃

(1)粗 TPA 产物组组成:

苯甲酸	p-甲苯甲酸	4-CBA	TPA	MMT	其余部分
< 10ppm	< 10ppm	18ppm	98.99%(重量)	303ppm	0.98%(重量)

(2)结晶产物[回收:50.2%(重量)]

< 10ppm	< 10ppm	< 10ppm	> 99.9960%(重量)	< 10ppm	< 10ppm
---------	---------	---------	----------------	---------	---------

表 4 说明在大规模基础上从粗 TPA[83.91 % (重量)TPA]回收纯度为 99.63 % (重量)的 TPA(单级结晶工序)。

表 4

(a)TPA 重量:	1760 克
(b)结晶溶剂重量:	6162 克
(c)饱和温度:	160 ℃
(d)结晶温度:	50 ℃

(1)粗 TPA 输入产物组成:

苯甲酸	p-甲苯甲酸	4-CBA	TPA	其余部分
-----	--------	-------	-----	------

1.03%(重量) 4.79%(重量) 5.03%(重量) 83.91%(重量) 5.24%(重量)

(2)结晶产物[回收:24.3%(重量)]

38ppm 852ppm 0.23%(重量) 99.63%(重量) 500ppm

表 5 说明在大规模基础上从粗 TPA[79.79 % (重量)TPA]回收纯度为 99.92 % (重量) 的 TPA(单级结晶工序).

表 5

(a)TPA 重量: 1700 克
(b)结晶溶剂重量: 5928 克
(c)饱和温度: 160 ℃
(d)结晶温度: 45 ℃

(1)粗 TPA 输入产物组成:

苯甲酸	p-甲苯甲酸	4-CBA	TPA	其余部分
1.59%(重量)	5.19%(重量)	7.61%(重量)	79.79%(重量)	5.81%(重量)

(2)结晶产物[回收:31.5%(重量)]

10ppm 203ppm 446ppm 99.92%(重量) 184ppm

5 表 6 说明在 190 ℃ 的较高饱和温度下,在大规模基础上从粗 TPA[83.90 % (重量)TPA]回收纯度为 99.15 % (重量) 的 TPA(单级结晶工序).

表 6

(a)TPA 重量: 1965 克
(b)结晶溶剂重量: 5684 克
(c)饱和温度: 190 ℃
(d)结晶温度: 40 ℃

(1)粗 TPA 输入产物组成:

苯甲酸	p-甲苯甲酸	4-CBA	TPA	其余部分
-----	--------	-------	-----	------

1.23%(重量) 5.25%(重量) 6.34%(重量) 83.90%(重量) 3.28%(重量)

(2)结晶产物[回收:48.9%(重量)]

----- 0.14%(重量) 0.61%(重量) 99.15%(重量) 0.1%(重量)

表 7 说明在大规模基础上从粗 TPA[98.50 %(重量)TPA]回收纯度为 99.9915 %(重量) 的 TPA。过饱和结晶混合物导致形成的 TPA 结晶明显大于由上文简述方法所得 TPA 结晶。正如本领域技术人员将能理解, TPA 结晶的粒径对于该结晶与溶剂及杂质的分离是重要的因素。

5

表 7

(a)TPA 重量:	2333 克
(b)结晶溶剂重量:	5698 克
(c)饱和温度:	160 °C
(d)结晶温度:	45 °C

(1)粗 TPA 输入产物组成:

苯甲酸	p-甲苯甲酸	4-CBA	TPA	其余部分
198ppm	0.15%(重量)	1.23%(重量)	98.50%(重量)	989ppm

(2)结晶产物[回收:69.7%(重量)]

< 10ppm 26ppm 38ppm 99.9915%(重量) 11ppm

根据本发明, 如在图 1A 和图 2B 工艺流程图中可见, 本方法的优选实施方案分为五部分:

(1)氧化部分

10 在该部分, p-二甲苯按以下主要反应氧化:

(a)p-二甲苯 + 氧-----> 对苯二甲酸

(b)p-二甲苯 + 氧-----> p-甲苯甲酸

(c)p-二甲苯 + 氧-----> 4-羧基苯甲醛(4-CBA)

15 在氧化器中的保留时间为约五小时。由于氧化器排出物将含有高达约 30 % 的 TA, 为保持产率和选择性, 以及为防止堵塞和淤塞, 在氧化器中的

混合非常重要。原料流的初始混合可在固定混合器(在氧化器外)中完成。进一步的混合可通过空气分布器和外部循环来提供。取决于过滤器(下面讨论)中 p-二甲苯洗涤工序的彻底性, 固体中对苯二甲酸(TA)的含量可在约 55 % - 约 90+ % 之间变化。

5 (2) 结晶部分:

(A) 第一级结晶

10 过滤后, 氧化器排出物中的固体与来自第二级结晶器的母液和溶剂洗涤液以及添加的结晶溶剂混合。混合浆液在浆液罐中在预定温度, 优选在约 140 °C - 约 190 °C 下溶解。将饱和溶液输入接受罐, 蒸除 p-二甲苯。然后将饱和溶液输入第一级间歇式结晶器, 回收纯化的 TA。结晶工序之后, 将结晶器中的混合物注入产品接受罐, 并连续泵入过滤器(或离心机) 中, 以收集准备在第二级结晶器中重结晶的固体, 供进一步纯化。

(B) 第二级结晶

15 从第一级结晶器和过滤器产生的固体在物料溶解罐中在预定温度, 例如在约 140 °C - 约 190 °C 下用结晶溶剂再溶解, 供输入第二级结晶器。将饱和溶液泵入第二级结晶器, 供结晶生长和回收。然后, 将结晶器中的混合物注入接收罐, 供进行最后的过滤工序和干燥工序。在过滤工序中, 先用结晶溶剂洗涤固体(滤饼), 置换出残存于滤饼中的母液。然后用低沸点溶剂洗涤固体, 置换出滤饼中的结晶溶剂。将湿滤饼送入干燥器中, 从
20 PTA 产物中除去最后的液体。

(3) 母液/溶剂回收部分

25 将第一级结晶器和过滤器产生的母液输入溶剂回收塔, 从塔顶回收结晶溶剂。杂质, 例如(但并非用来限制) p-甲苯甲酸、苯甲酸和 4-羧基苯甲醛(4-CBA)等, 从塔底回收。为确保塔底浆液可返回氧化器, 优选在再沸腾器中加入高沸点稀释剂。

II. 方法详述和实施例

30 在苯二甲酸二甲酯(DMT)或苯甲酸-水溶剂体系中的催化剂组分溶液的存在下, 由空气氧化 p-二甲苯生产和回收 65 公斤/小时对苯二甲酸(TA), 将就此说明图 1A 和图 1B 工艺流程图。氧化器温度优选为约 150 °C - 约 250 °C, 压力为约 5-约 10kg/cm²。由于氧化器排出物将含有高达 30 % 的 TA, 为保持产率和选择性, 以及为防止堵塞和淤塞, 在氧化器中的

混合非常重要。原料流的初始混合可在固定混合器(在氧化器外)中完成。进一步的混合可通过空气分布器和外部循环来提供。在优选型方法中,将约 0.001-0.05 公斤/小时乙酸锰和约 0.003-0.010 公斤/小时乙酸钴以水溶液的形式加入氧化器中,以催化氧化反应。

5 氧化器流出物(483.7 公斤/小时)在约 160 °C 下经管道 1 输入过滤器 F-1, 分离固体和母液(滤液)。在过滤器 F-1 中,用加热器 E-1 从 30 加热到 100-150 °C 的 p-二甲苯(250.0 公斤/小时)洗涤固体滤饼。从过滤器 F-1 流出的母液(281.4 公斤/小时)经管道 3 输入罐 T-1。从过滤器 F-1 流出的滤饼洗涤液(306.9 公斤/小时)从该过滤器经管道 4 单独移入罐 T-2。

10 洗涤后的滤饼从过滤器 F-1 经管道 8 注入浆液罐 T-3, 与下列液流混合:

液流 19: 来自过滤器 F-3 的 67.9 公斤/小时 NMP(选择性结晶溶剂)洗涤液
(由加热器 E-5 从 45 加热至 100-150 °C)

15 液流 9: 来自罐 T-17 的 329.3 公斤/小时母液(由加热器 E-2 从 50 加热至 100-150 °C)

液流 37: 来自罐 T-19 的 43.5 公斤/小时 NMP (由加热器 E-4 从 45 加热至 100-150 °C)

20 然后,上述罐 T-3 的混合物(586.1 公斤/小时)从罐底经管道 10 输入溶解罐 T-4。罐 T-4 中的混合物由罐内的热油加热盘管从 100-150 °C 间接加热至 140-190 °C。该混合物中约 75 % 的 p-二甲苯(32.8 公斤/小时)和 100 % 的喷雾氮(10 公斤/小时)从溶解罐中蒸发,经管道 11 排出。喷雾氮经管道 47 通入罐 T-4 中,以加速去除 p-二甲苯。气流 11 和 13 混合成气流 5(51.6 公斤/小时),经冷却器 E-3 冷凝,送入 PX 储罐 T-5。溶解罐 T-4 底部流出物分批输入粗结晶器 S-1。

25 粗结晶器 S-1 中分批输入的混合物通过外冷却器 E-6 从 140-190 °C 冷却至 10-20 °C, 形成 TA 结晶生长所需过饱和溶液。晶种可能对提高结晶的粒径分布和固体的回收有帮助。在分批结晶循环结束时,浆液注入罐 T-6, 并以 544.6 公斤/小时的速度经管道 15 连续输入过滤器 F-2。

30 在过滤器 F-2 中,采用 42.7 公斤/小时 NMP(从管道 38)洗涤滤饼。母液和 NMP 洗涤液混合成即将进入 NMP 回收塔 D-1 的液流 16(432.6 公斤/小时)。洗涤后的滤饼(154.7 公斤/小时)注入溶解罐 T-8, 在其中与 241.3

公斤/小时 NMP 混合，形成纯化结晶器 S-2 的过饱和进料。NMP 由加热器 E-7 从 45 ℃ 加热至 140-190 ℃，然后经管道 18 输入罐 T-8。

罐 T-8 中的混合物分批输入纯化结晶器 S-2，其中温度由 140-190 ℃ 降至 30-60 ℃，以促使 TA 结晶生长。结晶器中的混合物通过外冷却器 E-8 循环提供制冷。此外，晶种可能对提高结晶的粒径分布和结晶的回收有帮助。在分批结晶循环结束时，浆液从结晶器 S-2 注入罐 T-10(过滤器 F-3 的进料罐)。

浆液以 395.9 公斤/小时的速度经管道 22 连续输入过滤器 F-3。过滤器排出的母液(301.8 公斤/小时)经管道 23 输入罐 T-17。滤饼最初在 45 ℃ 下用 NMP 洗涤，从其中置换出残存母液，然后用低沸点置换溶剂，例如用甲醇洗涤滤饼，从其中置换出 NMP。NMP 洗涤液从 T-19 经管道 24 加入 F-3，而置换溶剂从 T-18 经管道 25 加入 F-3(二者流速均为 64 公斤/小时)。NMP 洗涤液(67.9 公斤/小时)经管道 19 送入罐 T-3(F-1 的浆液罐)，而置换溶剂(64.1 公斤/小时)经管道 26 输入罐 T-13。

洗涤后的滤饼(90.2 公斤/小时)从过滤器 F-3 经管道 27 注入产品干燥器 DR-1，其中通过加热和用逆流热氮气流清洗除去滤饼中的置换溶剂。干燥后的 PTA 产品(65.2 公斤/小时)经管道 28 从干燥器中排出，储存在产品库中。

置换溶剂被产品干燥器 DR-1 中的氮(76.4 公斤/小时)饱和，从干燥器经管道 29 流入冷凝器 T-15，其中气体混合物经冷却器 E-12 循环冷却至 25-45 ℃。冷凝的置换溶剂(21.2 公斤/小时)输入置换溶剂罐 T-18，而未冷凝的气体(55.2 公斤/小时)从 T-15 经管道 30 排入排放罐 T-16。约 2.4 公斤/小时 NMP 经管道 39 进入排放罐 T-16，将置换溶剂凝聚在液流 30(3.8 公斤/小时)中。凝聚的置换溶剂加上 NMP(6.1 公斤/小时)经管道 33 输入罐 T-13。用鼓风机将 T-16 排出的氮(51.4 公斤/小时)经管道 32 和加热器 E-11(将气流从 25 ℃ 加热至 80-120 ℃)送回干燥器。

罐 T-13 底部流出物(70.2 公斤/小时 - NMP 与置换溶剂的混合物)经管道 34 和加热器 E-9(将液流从 25 ℃ 加热至 80-120 ℃)输入置换溶剂蒸发器 T-14。从 T-14 顶部排出的置换溶剂蒸气(42.7 公斤/小时)经冷凝器 E-10 冷凝，然后经管道 35 送入置换溶剂罐 T-18。T-14 底部流出物(27.5 公斤/小时)一分为二：液流 39(2.4 公斤/小时)进入排放罐 T-16；液流 40(25.1 公

斤/小时)进入过滤器 F-3 的母液罐 T-17。

从过滤器 F-2 排出的母液和 NMP 洗涤液经管道 16 输入罐 T-7，然后进入 NMP 回收塔 D-1。该液流(432.6 公斤/小时)在进入塔 D-1 之前由加热器 E-13 从 15-25 °C 加热至 130-170 °C。顶部馏出蒸气(433.3 公斤/小时)经
5 冷凝器 E-15 冷凝，然后经管道 41 送入冷凝物储罐 T-20。在 160-220 °C 下，一部分冷凝物(39.4 公斤/小时)作为回流液经管道 42 返回塔中。塔 D-1 顶部馏出产物的其余部分(393.9 公斤/小时)经管道 43 送入 NMP 检验罐 T-21。回收的 NMP 从罐 T-21 泵入 NMP 储罐 T-19。

为保证塔 D-1 再沸器中的浆液可返回氧化器，将 20-60 公斤/小时的高沸点稀释剂，例如苯甲酸或 DMT，经管道 45 加入再沸器中。浆液和高沸点稀释剂(78.8 公斤/小时)从塔 D-1 底部排出，经管道 49 返回氧化器。
10

虽然已在附图中说明，并在以上详述中描述了本发明方法和设备的优选实施方案，但是可以理解，本发明并不局限于已公开的实施方案，在不违背如上所述以及由下面权利要求所述的本发明精神的情况下，本发明能
15 够进行多次调整、改进和变更。

说明书附图

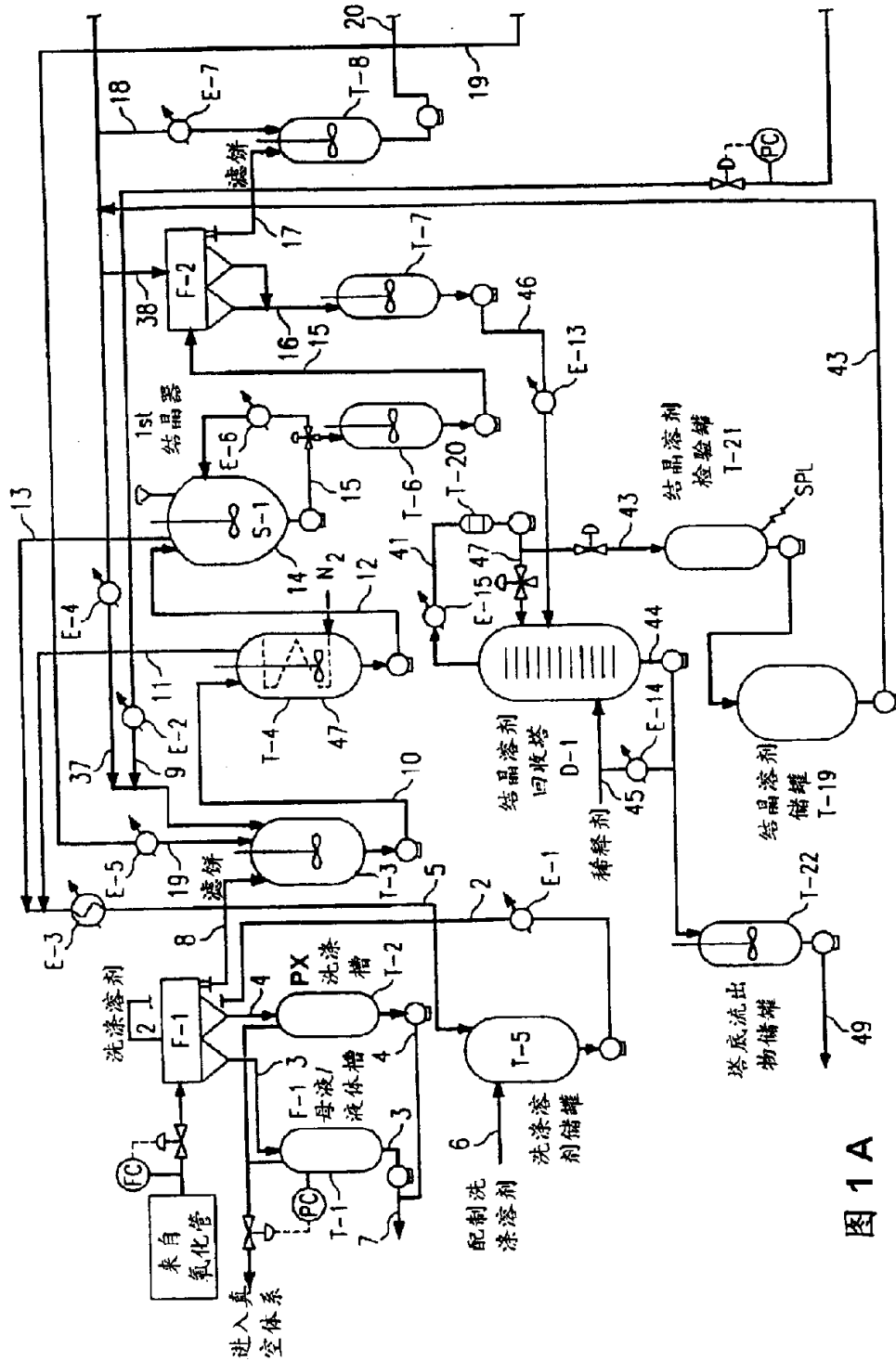


图 1 A

.....

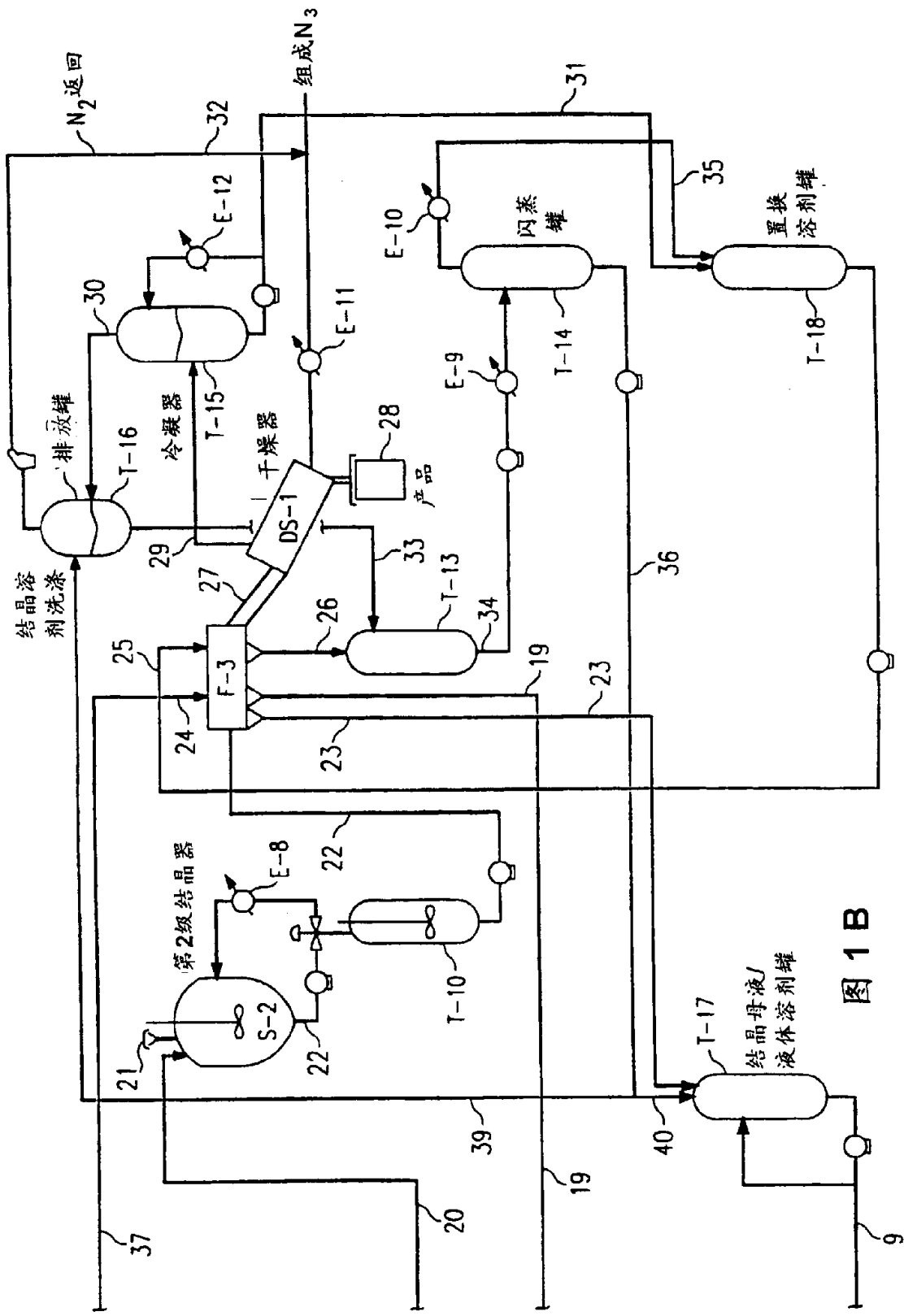


图 1B

