



权利要求书

1. 一种纯度至少是 97% 的二酸取代芳族化合物的生产方法，这种方法包括以下步骤：

提供含有二烷基取代的芳族化合物和有机酸溶剂的原料物流：

在氧分压为至少 1 磅/英寸²，在温度约 80 - 130℃ 下，在含有铈和钴的催化剂体系存在下，让原料物流与含有至少 50% (体积) 氧的蒸汽流接触，其中这种接触是在搅拌槽反应器中进行的；

从搅拌槽反应器除去含有有机酸和水的蒸汽流；

冷凝至少一部分来自蒸汽流的有机酸和水；

将至少一部分水与已从蒸汽流分离出来的有机酸分离；

将至少一部分冷凝有机酸返回到搅拌槽反应器；

连续地从搅拌槽反应器回收含有二酸取代的芳族化合物的反应器产物；

将二酸取代的芳族化合物的固体晶体与反应器产物分离；以及

从二酸取代的芳族化合物的固体晶体回收纯度至少为 97% (重量) 的二酸取代的芳族化合物。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中钴与铈的质量比大于约 10。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中搅拌槽反应器的温度是 110-120℃。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法，其中二酸芳族化合物是二甲苯。

5. 根据权利要求 4 的方法，其中二甲苯是对二甲苯。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项方法，其中有机酸是乙酸。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法，其中二烷基取代的芳族化合物在有机酸中的浓度以原料总量为基准计是 5-25% (重量)。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项的方法，其中原料物流还含有 3-15% (重量) 水。

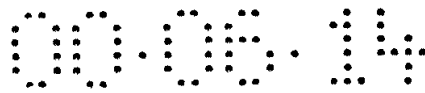
9. 根据权利要求 1-8 中任一项的方法，其中铈以选自有机酸盐、碱



式盐、配合物和醇化物的形式存在。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项的方法，其中钴以选自有机酸盐、碱式盐、配合物和醇化物的形式存在。

11. 根据权利要求 1-10 中任一项的方法，其中原料物流还包括循环的部分氧化芳族化合物。



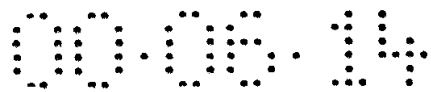
说明书

芳族羧酸的生产方法

本发明涉及一种芳族二羧酸的生产方法。

美国专利 No. 3, 299, 125 提出一种用于生产芳族二酸的催化剂体系，该体系利用了两种金属的组合，一种是钴，第二种选自包括锆的组。在 80 - 130℃ 优选温度范围内，在对二甲苯氧化成对苯二甲酸的反应中该催化剂体系显得很有效。这个温度范围比使用其他催化剂体系时所必需的温度范围低很多。该氧化作用在例如乙酸和水之类的溶剂中进行，氧或空气鼓泡通过反应介质。在 120℃，为了使对二甲苯转化为对苯二甲酸的转化率达到 60%-80%，反应时间必需是 8 小时。由于钴和锆的组合作为催化剂，对苯二甲酸的最高产率是 88%。该专利描述了该催化剂体系的优点，即能够从催化剂体系中除去卤化物助催化剂，从而大大降低了反应器系统中的冶金要求。

美国专利 No. 3, 700, 731 提出了钴-催化的对二甲苯氧化反应，其中该反应在连续搅拌槽反应器中进行，停留时间约 240 分钟，不断取出产品，未反应的原料和部分氧化的中间产物再循环。该反应体系的压力使得所有的反应物都留在液相中，空气或富含氧至多 50% 的空气优选作为氧化剂。从反应器中排出的产物纯度很低，其中对苯二甲酸晶体纯度是约 85%，大量的部分氧化中间产物溶于液相中。通过从冷却的反应器产物中过滤晶体，然后将该液体再循环返回到反应器，可以从反应器产物中除去对苯二甲酸。过滤得到的晶体通过与例如乙酸之类的溶剂在温度 200 - 300℃ 下接触约十分钟或更长时间进行消化，然后消化的晶体在约 100℃ 过滤，用热水或乙酸洗涤。这些过程操作导致了相当大量的部分氧化中间产物再循环物流流到氧化反应器。最终的对苯二甲酸产物纯度据说是 98 - 99%，以原料对二甲苯为基准计的产率为 95% (摩尔)。当对二甲苯氧化成对苯二甲酸是高放热过程时，该专利没有就如何冷却该氧化反应作出说明。虽然在实验室环境中可以实现充分冷却搅拌槽反应器，但



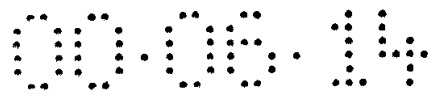
是在设计工业化反应体系时如何实现充分冷却仍是一个重要因素，因为产生的对苯二甲酸在反应溶液中不易溶解。如果热交换表面的温度大大低于反应混合物的温度，因此晶体可能沉淀在热交换表面上，从而导致无法有效地除去热量。

大多数市售对苯二甲酸是采用美国专利 No. 2, 833, 816 的改进版本生产的，该专利提出了钴和锰盐的催化剂组合以及卤化物助催化剂（例如溴）。在该系统中，在乙酸介质中，在温度 170 - 210℃ 下，对二甲苯与空气接触，于是生产出了所谓的“粗制”对苯二甲酸。随着时间流逝，这些体系已被改进达到这样一种程度：与氧化剂接触时间 45-90 分钟，可以以对二甲苯原料为基准计大约 95 - 96%（摩尔）的产率生产出纯度为 98-99.5% 的典型的粗对苯二甲酸。然而，该体系每生产 100 磅对苯二甲酸则有 5-10 磅乙酸发生了严重分解。另外，乙酸和卤化物助催化剂具有高腐蚀性，这就迫使人们使用符合更高冶金学标准的金属，即钛。乙酸的损失和使用钛于是增加了生产成本。

美国专利 No. 5, 523, 474 提出用于在乙酸介质中对二甲苯氧化反应的有溴助催化作用的催化体系。该反应器设计是所谓的液态氧反应器 (LOR)，它利用了氧纯度 50-100% (体积) 的富氧空气。声称的优点包括降低乙酸分解和减少反应器过早停止运转。当该专利描述需要使用钛的溴助催化体系时，它没有针对与富氧空气和钛不相容性相关的严重可燃性问题进行说明，而这一问题在工业中是熟知的，并在全国防火协会 53 号关于富氧大气中的火灾危险物质指南 1994 年版中指明。

对于上述每一种氧化技术，在分离之后所得到的对苯二甲酸固体通常称作“粗制”对苯二甲酸。该粗对苯二甲酸纯度能够达到 99.5%，其中主要杂质是 4-羧基苯甲醛（以后称作 4-CBA）、对甲苯甲酸（以后称作 pTA）和载色物质。这种产物如果不进行另外纯化，典型地采用氢化反应和重晶体，就不具备足够的纯度以便直接用于聚酯纤维或外壳树脂。这种纯化技术的一个实例是美国专利 3, 584, 039。

通过氧化间二甲苯生产间苯二甲酸也有重要的商业利益。典型地，借助类似于用于生产对苯二甲酸的方法生产间苯二甲酸。



人们希望有一种生产这些二羧酸芳香化合物的方法，其中能达到高的对二甲苯产率和转化率，不要求钛设备，并且溶剂氧化作用减少。因此，本发明的一个目的是提供一种改进的芳族二酸生产方法，该方法具有高产率和转化率，能够达到高的晶体纯度和较低的溶剂分解损失，在低温氧化反应体系中还能够利用回流冷却。

本发明的一个优选实施方案的目的是提供一种改进的对苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸与间苯二甲酸混合物的生产方法。

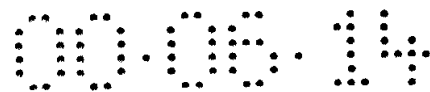
通过生产纯度至少为 97% 的二酸取代的芳族化合物的方法可以达到该目的与其他目的，该方法包括以下步骤：提供含有二烷基取代的芳族化合物和有机酸溶剂的原料物流；在氧分压为至少 1 磅/英寸²（绝压）、温度为 80 - 130℃，在含有锆和钴的催化剂体系存在下，让原料物流与含有 50% 以上（体积）氧的蒸汽流接触，其中在搅拌槽反应器中进行这种接触；从搅拌槽反应器除去含有有机酸和水的蒸汽流；让至少一部分来自蒸汽流的有机酸和水冷凝；让至少一部分水与从蒸汽流分离出来的有机酸溶剂分离；将至少一部分分离的有机酸返回到搅拌槽反应器；从搅拌槽反应器连续回收含有二酸取代的芳族化合物的反应器产物；从反应器产物分离出二酸取代的芳族化合物的固体晶体；从与新溶剂接触的晶体中回收二酸取代的其纯度为至少 97% 的芳族化合物晶体。在实施本发明时，使用氧或高度富氧的空气以及通过除去溶剂蒸汽进行回流冷却，还返回一部分冷凝的溶剂，可为该氧化反应提供有效的氧分压，并避免在反应器中存在热交换表面。从回流液除去水还提供了一种清除通过氧化反应产生的水的有效方法。

该方法还优选地包括一个让分离的二酸取代的芳族化合物固体晶体与新溶剂在温度 150-250℃ 下接触约 10 - 60 分钟的步骤。新溶剂优选地是水或有机酸，在溶剂中该有机酸氧化副产品浓度不很高。

在一个优选实施方案中，烷基取代的芳族化合物是被氧化成对苯二甲酸的对二甲苯，和/或被氧化成间苯二甲酸的间二甲苯。

图 1 是本发明的芳族羧酸生产方法的工艺流程图。

图 2 是说明与实施例 9 相关的所计算的操作压力图表。



本发明方法利用了氧化催化剂，业已发现该氧化催化剂对于把芳族烷基氧化成羧基是特别有效的。该催化剂体系是钴和锆物质的组合。钴和锆可以呈在反应介质中可溶解的任何形式。这种可溶解形式实例包括：有机酸盐、碱式盐、配合物和醇化物。在反应溶液中，钴量通常是 0.01-1 摩尔。钴与锆的比率优选地不大于 15:1，更优选地是 10:1-5:1 摩尔。催化剂能够与反应物一起或分开地加入反应混合物中。优选地，例如在采用沉淀法和/或过滤法除去所要求的产物之后通过循环反应物溶液可使其中的催化剂循环。

在本发明的催化剂体系中可能有其他金属和助催化剂存在，但是业已发现两种金属体系是有效的。例如，可能包括卤化物助催化剂，但已发现活性增加可能被更高的冶金要求所抵销。因此优选不存在卤化物助催化剂。

现在参看图 1，采用本发明氧化的物质是供给反应器(1)的二烷基取代的芳族化合物。二烷基取代的芳族化合物可能与催化剂物质结合在一起，或可以分别地将催化剂物质加入到这个反应器中。对二甲苯和间二甲苯是特别优选的二烷基取代的芳族化合物，因为生产出的产品在工业上是有价值的。对二甲苯和间二甲苯的混合物在工业上也有用。在未纯化的二甲苯物流中还可以含有乙苯和甲苯。上述取代的芳族化合物的各种氧化中间产物也可以用作起始原料物质，例如当所要求的产物是对苯二甲酸时，可以是对甲苯甲酸、对甲苯甲醛或 4-羧基苯甲醛。本发明的原料以溶液形式供给，该溶液含有处在物流(a)中的有机酸溶剂。优选的有机酸包括具有 2-4 个碳原子和一个羧基的有机酸。由于乙酸在优选反应器温度下的蒸汽压力和溶剂能力而成为最优选的溶剂。这些有机酸是原料组分、催化剂体系组分和中间产物达到合理浓度的溶剂。原料优选地以 5-25%(重量)溶液的形式被提供。

二烷基取代的芳族化合物被蒸汽(b)氧化，加到反应器(1)的蒸汽(b)最初含有至少 50%(体积)的氧，在蒸汽(b)中氧分压为 1-20 磅/英寸² (绝压)，优选地为 3-15 磅/英寸² (绝压)。要求 50%(体积)以上氧，以使该反应体系的总压力能够低得足以让该反应体系在温度 80-130℃，更

优选地是 110-120℃ 下回流冷却。回流冷却是液相组分由于沸腾和气体汽提，产生排气流(c)而蒸发的结果。回流冷却导致均匀的反应温度，反应器中的温差仅仅归因于静压头和一些局部的溶液组成差异。此外，回流冷却除去了反应容器内部的冷却表面。除去反应容器内部的冷却表面是很重要的，因为本发明的氧化产物易于在冷却表面上沉淀并弄脏该表面。此外，本发明的均匀温度是需要的，因为均匀的反应温度减少了不希望的副反应。蒸汽物流(b)可能喷射在反应器中的液面上，来自反应器的物流(c)中的非冷凝蒸汽或者循环或者排出，但排出流(c)中可冷凝溶剂和水蒸汽在热交换器(2)中冷凝以便回收。一部分冷凝液体可能返回到反应器，而一部分也可能送到溶剂回收体系(3)，以便从溶剂/水混合物中除去水。

本发明的反应在基本上连续加入反应物和连续排出产物的搅拌槽反应器(1)中进行。与间断反应器或栓塞流反应器相比，当使用基本上连续搅拌槽反应器时，产物纯度明显提高。使用的反应器可能具有折流板，以改善反应器中喷射蒸汽与液体的接触，因此该反应器不是理想的搅拌槽反应器。但是很大一部分体积优选地例如被叶轮或喷射进行有效的逆向混合和搅拌。因为卤化物助催化剂不是必要的，并且该反应是在相对低的温度下进行，所以反应介质的腐蚀性并不特别高。这样可以使使用不锈钢作为主要的接触材料。用不锈钢比用钛更有利，因为使用不锈钢费用低，而且在高氧浓度环境中更安全。由于经济上的原因，不锈钢可以制成内包层作为接触材料，价格比较低廉的碳钢被用作外层。反应器设计还必须有效地达到几乎完全消耗液/气界面下的氧。氮可以注入液/气界面附近，其量可使蒸汽相气体混合物变得不可燃。如果需要，用氮稀释之后，未消耗的氧(f)可以在任选的预反应器(10)中与原料物流接触，使氧几乎或完全被充分利用。

用氧流氧化烷基芳香烃产生了反应水。这种反应水可能在体系中累积达到浓度 15% (重量) 以下，优选地是 3-10% (重量)。已经发现，本发明的催化剂体系令人惊讶地对较大量水的存在敏感。原料流中可能还含有一些水，用于补充反应水，以控制反应物的溶解度，或控制反应器的



温度与冷却。

反应器内容物的未蒸发部分含有液体和固体，它实质上连续地作为物流(d)被排出，并被送到适当的固/液分离器(4)中，它生产出含有芳香羧酸晶体并且带有一些溶剂和母液(h)的固体(g)。固/液分离装置有效地使固体晶体与液体分离，并且有时候还可以配备用适当溶剂洗涤晶体的设备。固/液分离的温度优选地是30-130℃，更优选地是50-80℃。可接受的洗液实例包括低级羧酸及其水溶液和水。乙酸是最优选的，其含水量低于15%。合适的固/液分离装置实例包括离心机和压滤器。在高温高压下，当主要目的是清洗晶体时，Merco Disc Nozzle离心机(Dorr-Oliver, Milford, 美国康涅狄格州)是特别优选的低成本固/液分离装置。充分洗涤芳族二酸固体晶体之后，可以在连续搅拌槽(5)中进一步进行另外的晶体浸渍操作。如果要求，可加入另外的新溶剂(i)。新溶剂可以是热水、有机酸或其混合物，但优选地不含有大量部分氧化的烷基芳香化合物。更优选地是95/5-90/10(重量/重量)的乙酸/水混合物。晶体浸渍操作温度优选地是150-250℃，更优选地是180-220℃。晶体浸渍步骤的接触时间优选地是5-120分钟，更优选地是10-60分钟。芳族化合物原料与溶剂的比率优选地是1:1-1:10(重量/重量)，更优选地是1:2-1:5。得到的晶体作为浆液(j)排出。如果晶体浸渍操作是在乙酸存在下进行，优选地使用氮提供惰性环境，因此防止了乙酸氧化降解和芳族酸晶体变色。

当芳族化合物原料是间二甲苯时，晶体浸渍操作也可以在连续搅拌槽中在更温和的条件下进行。在本发明的具体实施方案中，晶体浸渍操作的温度优选地是120-220℃，更优选地是140-200℃。

在芳香羧酸晶体上完成最初的晶体浸渍之后，可以在分离器(6)中进行另外的固/液分离操作(6)，得到溶剂(1)和晶体物流(k)。晶体物流(k)可以在一个晶体浸渍/后氧化作用容器(7)和/或干燥器(9)中进一步处理，或者如果需要，不经进一步加工便可使用。

在晶体浸渍/后氧化作用容器(7)中进行进一步加工时，在固/液分离装置(6)中使用的任何清洗液体优选地是水，固/液分离装置应装有益于



制成块的设备。在这种情况下，晶体可以完全免于溶剂污染，随后再分散在含水介质中。这样的操作在间苯二甲酸的情况下是特别优选的。固/液分离的温度优选地是 50-180℃，更优选地是 80-130℃。这些温度范围的具体优点是防止氧化中间产物如间甲苯甲酸和 3-CBA，再沉积在间苯二甲酸晶体上。

当使用连续搅拌容器作为晶体浸渍/后氧化作用容器(7)时，作为浸渍晶体和进一步氧化已氧化中间产物杂质的一种方式，芳族二酸晶体可以与空气(n)接触，就间苯二甲酸而言，所述杂质为 3-CBA 和间甲苯甲酸。后氧化/晶体浸渍操作的温度优选地是 120-220℃，更优选地是 150-200℃ 温度。后氧化/晶体浸渍步骤的接触时间优选地是 5-120 分钟，更优选地是 10-60 分钟。芳族化合物原料与水的比率优选地是 1:1-1:10(重量/重量)，更优选地是 1:2-1:5，这一比率可通过加水(o)进行调整。在后氧化操作完成时，通过在分离器(8)中进行最终固/液分离和清洗，可分离湿的芳族二酸晶体(m)，得到湿的芳族二酸(p)、回收的溶剂(q)，并在干燥器(9)中干燥得到芳族二酸(r)，在实施本发明时它的纯度将达到 97%(重量)以上。固/液分离温度优选地是 50-180℃，更优选地是 80-130℃。由于每一种间位异构体在水中具有相对高的溶解度，所以在生产间苯二甲酸时发现后氧化步骤是特别有效的。这种高溶解度降低了要求的操作/浸渍温度，防止发色体的形成。后氧化步骤不需要加入任何催化剂，得到的间苯二甲酸产物可以直接用于聚酯的应用，不需进一步纯化。

还应注意到，这样的后氧化操作还可以用于对苯二甲酸与对苯二甲酸和间苯二甲酸掺合物进行进一步减少杂质的处理。这样的操作可提供适用于一些要求氧化中间产物和发色体的规格并不严格的聚酯应用的产品。

部分有机酸物流(e)、(h)、(l)和(q)可以回到反应器(1)或被送到溶剂回收和脱水体系(3)中。溶剂脱水体系(3)产生物流(s)(主要是水)，物流(t)(主要是纯化乙酸)，和物流(u)(主要是重组分残余物和用于回收的催化剂)。

实施例 1



用 316 不锈钢反应器进行操作, 连续进料和除去产物, 温度约 110-130 °C, 停留时间 1-2 小时, 原料流是 5-20% (重量) 对二甲苯乙酸溶液, 催化剂体系是乙酸锆 [$ZrO_2 \cdot (AcO)_2$] 和乙酸钴, 其中钴浓度是 0.05-0.15 摩尔, 钴与锆的摩尔比是 7:1。反应器用冷却盘管冷却, 空气通过液面下的浸入管喷入反应器中。含有催化剂和对二甲苯原料的乙酸溶液经由一个正位移计量泵传送, 产物经由脉冲流通过处在反应器底部的控制阀连续排出。用质量流量控制器监测气体进料速率。压力保持在约 240 磅/英寸² (绝压)。在某些试验中, 向原料中加入水, 其浓度至多 5% (重量)。反应器装有气动气体分散叶轮。

当温度经由冷却盘管受到适当控制时, 在对该反应器内部构件检查时, 可以观察到在冷却盘管上产生严重结垢现象。人们推断这种结垢现象会使工业化系统无法操作, 为了延长操作必须采用蒸发冷却。

来自连续式反应器的产物冷却到约 50 °C, 在过滤器上收集沉淀物。通过将沉淀物与 95:5 (重量/重量) 乙酸/水在 110 °C 混合 30 分钟, 制备用于分析的沉淀物。分析生成的晶体, 得到对苯二甲酸的纯度至多 97% (重量), 最主要的杂质是对甲苯甲酸与 4-CBA。采用气相色谱法定期分析排出气体样品中的氧 (O_2)、一氧化碳 (CO) 和二氧化碳 (CO_2)。用 HPLC 方法分析液体和固体产物, 该方法使用 25 厘米 x 4.6 毫米 C18 柱, 采用水/乙腈/甲醇梯度洗脱程序。

表 1 报告了实验结果。甲基转化率定义如下:

消耗的甲基摩尔数/加入的甲基摩尔数

以及, 由排出气体分析计算的结果如下 (LPM=每摩尔升):

(从空气获得的 O_2 -在 CO_2 中使用的 O_2) LPM

$\frac{22.4 \text{ 升/摩尔} \cdot 1.5 \text{ 摩尔 } O_2/\text{甲基}}$

$\frac{\text{原料中的二甲苯克/分钟}}$

$106.1 \text{ 克/摩尔} \cdot 2 \text{ 甲基/二甲苯}$

式中基于 GC 完成的排出气体分析用于确定排出气体中的氧、一氧化碳和二氧化碳浓度。燃烧速率定义如下:



(排气中的 CO+ CO₂) 摩尔

8 摩尔 Co_x/二甲苯摩尔

原料中转化的 PX 摩尔

式中排出气体分析再一次用于计算碳氧化物生产速率，并由上述转化率计算出二甲苯转化率。全部燃烧产物分配给原料中的二甲苯。如果作出乙酸燃烧这样另一种假设的话，结果会是一个不同的数，其差别仅在于分子的碳含量。排出气体的碳氧化物(CO+CO₂)总浓度约是 0.8%。

在一个特定实施例中，反应器在 120℃ 和 240 磅/英寸² (绝压) 下操作，催化剂浓度是 0.137 摩尔钴，Co/Zr 比率为 7:1。原料中对二甲苯的比例是 9% (重量)。液相在反应器中滞留时间 (停留时间) 是 120 分钟。结果列于表 1。对于该实施例来说，甲基转化率是 88%，在排出气体中损失约 1.7% 对二甲苯分子。假定忽略乙酸的分解，以对二甲苯为基准计，这相当于反应选择性为 98.3%。如果在反应中分解了一些乙酸，那么实际上选择性应该更高。来自该实施例的清洗过的晶体纯度是 96.6%，含有 2.2% 对甲苯甲酸和 1.1% 4-CBA。晶体是一种亮白色细粉末。

实施例 2 (对比)

在实施例 1 所述的装置中，在 120℃ 和 290 磅/英寸² (绝压) 下通过往高压釜装入 13% 对二甲苯在乙酸中的混合物进行间断氧化。往乙酸中加入乙酸钴，其浓度为 0.1 摩尔，钴与锆比率是 7:1 (摩尔)。通过启动混合的氮/空气流，然后当催化剂变得活化时除去氮，进行氧化。氧化反应进行约 1.5 小时后终止加入空气。在 120℃ 时，母液通过容器底部的多孔烧结玻璃排出。然后用热的乙酸再制浆晶体，在 120℃ 洗涤约 5 分钟。干燥后，得到的对苯二甲酸晶体纯度约 84.6%，其中含有 5.7% 4-CBA 和 9.7% pTA。由于实验的不稳定性，不能获得准确的气相分析结果。

实施例 3

在实施例 1 所用的装置中进行氧化反应。反应压力降低到 55 磅/英寸² (绝压)，在 120℃ 操作该容器，停留时间 120 分钟。冰醋酸中钴催化剂浓度是 0.1 摩尔，Co/Zr 比率为 7:1。由于排气氧浓度是 4% (体积/体积)，得到干排出气体中氧分压仅为 2.2 磅/英寸² (绝压)。如表 1 所示，转化

率是 32.4%，芳族化合物的燃烧速率是 4.6%。在这些氧供应不足的情况下，芳族化合物的燃烧率非常高，反应产物中有极少量的固体，这表明仅有小部分产物转化成对苯二甲酸。

实施例 4

如实施例 1 一样进行氧化反应，使用 13% 95:5(重量/重量)对二甲苯/间二甲苯在冰醋酸中的混合物。催化剂是 0.1 摩尔钴，Co/Zr 比率是 7:1。温度和压力还是 120℃与 240 磅/英寸²(绝压)，停留时间为 108 分钟。该反应产物是对苯二甲酸与间苯二甲酸混合物的晶体，二酸纯度为 93.3%。晶体的余下成分主要包含 6.7%pTA 和 2.0%4-CBA 和少量 mTA 与 3-CBA。如同表 1 所示，转化率是 95.1%，芳族化合物燃烧率是 1.2%，这表明二甲苯的选择性为 98.8%，因此可假定没有任何乙酸分解。晶体是一种亮白色细粉末。

实施例 5

使用 100%间二甲苯如实施例 4 一样进行氧化反应。在 120℃与 240 磅/英寸²(绝压)下操作该设备，停留时间为 115 分钟。该催化剂是 0.1 摩尔乙酸钴，钴与锆的摩尔比率是 7:1。如表 1 所示，达到了较高的甲基转化率，这表明该催化剂体系对于间二甲苯能够产生比对二甲苯略微更高的活性。燃烧率是 1.5%，表明以间二甲苯为基准计，选择性为 98.5%。产物间苯二甲酸晶体纯度为 98.8%，表明与对苯二甲酸的情况相比纯度高得多。晶体是一种亮白色细粉末。

实施例 6(对比)

进行卤化物助催化氧化，以便比较两类催化剂体系的相对燃烧损失。与实施例 1 所述的不锈钢设备相似地制造一个 Hastalloy C 反应器，以半间断方式进行操作，最初装入乙酸和催化剂(Co/Mn/Br)。为了避免高的反应物起始浓度的，连续地以 70 克/小时速度将对二甲苯加入反应器。催化剂组成是 0.52 克乙酸锰四水合物，0.18 克乙酸钴四水合物和 0.29 克溶于 280 克乙酸的 48% HBr 溶液，含有 17.5 克水。在 205℃和 420 磅/英寸²(绝压)下进行氧化，催化剂和溶剂在开始时刻被加入反应器中。在加完对二甲苯后，温度降低到 185℃，用另外 15 分钟后氧化作用完成

氧化反应，以清除母液中任何剩余的部分氧化物质，并部分地使晶体老化。表 1 中的结果证明，对二甲苯基本上转化完全，燃烧损失为 3.6%。在这种情况下，人们知道燃烧损失可能归因于对二甲苯和乙酸。与实施例 1 和 3-5 比较，其损失是本发明损失量两倍以上。

实施例 7

实施例 1、4 和 5 所述氧化作用方式生成适合于通过与较高温度的洗液物流接触足以使晶体部分溶解和再沉淀的时间从而能够得到进一步纯化的晶体。

实施例 1 的氧化产物样品与乙酸混合在一起，乙酸与对苯二甲酸的比率为 9:1，在用 N_2 保护的连续搅拌反应器中加热到 $200^\circ C$ ，滞留时间为 30 分钟。得到的浆液冷却到约 $100^\circ C$ 并过滤。原料纯度为 91.7% 的对苯二甲酸，还含有 5.8% *p*TA 和 2.9% 4-CBA。晶体浸渍步骤之后，晶体纯度是 98.4% 对苯二甲酸，还含有 0.88% *p*TA 和 0.72% 4-CBA。晶体是一种亮白色细粉末，与原料相比有明显的重大变化。

实施例 8

实施例 5 的氧化产物样品与乙酸混合在一起，乙酸与间苯二甲酸的比率是 9:1，在用 N_2 保护的连续搅拌反应器中加热到 $200^\circ C$ ，滞留时间为 30 分钟。得到的浆液冷却到大约 $100^\circ C$ 并过滤。原料纯度为 98.8% 间苯二甲酸，还含有 0.92% *m*TA 和 0.24% 3-CBA。在晶体浸渍步骤之后，晶体纯度是 99.98% 间苯二甲酸，没有检测出 *m*TA，含有 0.02% 3-CBA。晶体是一种亮白色细粉末，与原料相比没有重大变化。

实施例 9

需要在低压下操作主要氧化剂，以便可以使用回流冷却，这很容易用计算机模拟演示。一种使用 RSTOIC 块绝热操作的 Aspen9.3 模拟用于建立主要氧化剂模型。RSTOIC 块的流出物然后绝热地闪蒸以产生蒸汽和液流。为了避免冷凝塔顶产物与乙酸脱水塔结合复杂化，含有 20% 以上水的回流只是回到反应器中。来自闪蒸器的液体部分作为产物排出。离开闪蒸器的蒸汽部分被冷却，冷凝液返回到反应器。氧化剂模型在对二甲苯转化率为 99.9%，燃烧成二氧化碳的损失为 3% 的条件下操作。加入空

气以便使排出气体含有 3.5%以干燥气体为基准计的氧，原料在乙酸中含有 15%对二甲苯和 5%水。在一组压力下进行该模拟得到的结果列于图 2 中。结果证明，为在低于 130℃ 的温度下保持可操作的氧分压(氧分压>1 磅/英寸²(绝压)，优选地大于>10 磅/英寸²(绝压))，需要一种富氧原料以通过沸腾冷却反应器。用空气提供需要的氧分压从而得到所要求的较高压力会防止反应器内容物沸腾。

表 1: 实施例的结果

实施例	目标产物 ¹	转化率	燃烧率	%二酸	%甲苯甲酸	%CBA
1	TPA	96.6	1.7	96.6	2.2	1.1
2	TPA	NA	NA	84.6	9.7	5.7
3	TPA	32.4	4.6	NA	NA	NA
4	TPA/IPA 混合物	95.1	1.2	93.3	6.7	2.0
5	IPA	99.2	1.5	98.8	0.92	0.24
6	TPA	101.5	3.6	99.5	0.45	0.06
7	TPA	NA	NA	98.4	0.88	0.72
8	IPA	NA	NA	99.98	nd	0.02

¹ TPA 表示对苯二甲酸，IPA 代表间苯二甲酸，nd 表示未检测到。对于 TPA，列出的杂质是 4-CBA 和 pTA。对于 IPA，列出的杂质是 3-CBA 和 mTA。

NA=未分析。

说明书附图

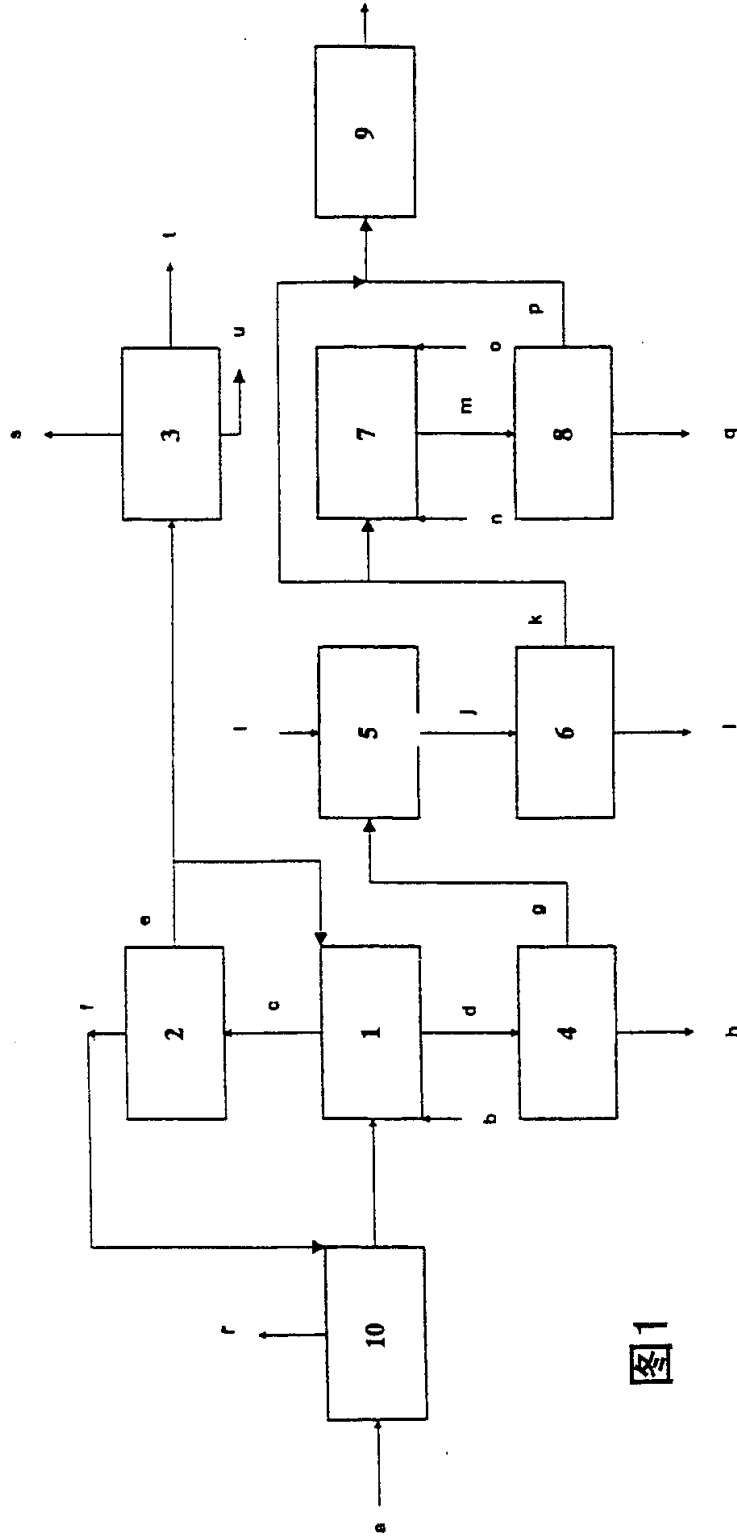


图 1

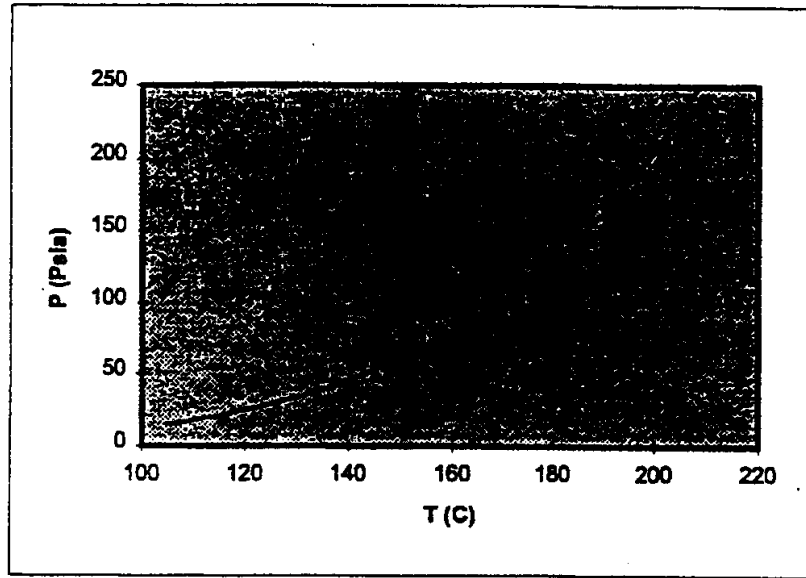


图2