



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410045266.4

[43] 公开日 2005 年 2 月 2 日

[11] 公开号 CN 1572767A

[22] 申请日 2004.6.4

[21] 申请号 200410045266.4

[30] 优先权

[32] 2003.6.5 [33] US [31] 10/455018

[71] 申请人 伊斯曼化学公司

地址 美国田纳西州

[72] 发明人 林 鑫 M·德弗里德

[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 4 页 说明书 11 页 附图 1 页

[54] 发明名称 从羧酸合成的母液中除去杂质的提取方法

[57] 摘要

本发明公开了从含有羧酸、金属催化剂和杂质的母液中除去杂质的方法，所述方法包括下列步骤：(a)在第一蒸发区中蒸发含有羧酸、金属催化剂、杂质和溶剂的母液，以制备蒸汽流和浓缩的母液流；(b)在第二蒸发区蒸发所述浓缩的母液流，以形成富溶剂流和超浓缩的母液流；(c)在混合区将水-溶剂溶液和任选的提取溶剂与所述超浓缩的母液流混合，以形成一种含水混合物；(d)任选在固-液分离区从含水混合物中分离有机杂质，以形成纯化的含水混合物；和(e)在提取区，用提取溶剂提取含水混合物或纯化的含水混合物，以形成提取流和残液流。

1. 从母液中回收金属催化剂的方法，所述方法包括下列步骤：
 - (a) 在第一蒸发区中蒸发含有羧酸、所述金属催化剂、杂质、水和溶剂的所述母液，以制备蒸汽流和浓缩的母液流；
 - 5 (b) 在第二蒸发区蒸发所述浓缩的母液流，以形成富溶剂流和超浓缩的母液流；
 - (c) 在混合区将水-溶剂溶液与所述超浓缩的母液流混合，以形成含水混合物；
 - (d) 任选在固-液分离区从所述含水混合物中分离有机杂质，以形
 - 10 成纯化的含水混合物；
 - (e) 在提取区，向所述含水混合物或所述纯化的含水混合物中加入提取溶剂，以形成提取流和残液流；和
 - (f) 任选在分离区分离所述提取流和所述富溶剂流，以形成高沸点有机杂质流和回收的提取溶剂流。
- 15 2. 权利要求 1 所述的方法，其中在步骤 (a) 中，从所述母液中除去约 50 重量%至约 80 重量%的所述溶剂。
3. 权利要求 1 所述的方法，其中步骤 (a) 和步骤 (b) 组合，从所述母液中除去约 95 重量%至约 99 重量%的所述溶剂和水。
4. 权利要求 1 所述的方法，其中加入所述水-溶剂溶液将所述含
- 20 水混合物冷却至约 60℃至约 95℃的温度范围。
5. 权利要求 1 所述的方法，其中加入所述水-溶剂溶液将所述含水混合物冷却至 80℃至约 90℃的温度范围。
6. 权利要求 1 所述的方法，其中所述提取区包括逆流提取器。
7. 权利要求 1 所述的方法，其中所述提取区包括单级提取器。
- 25 8. 权利要求 1 所述的方法，其中所述富溶剂流含有选自乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸异丁酯、乙酸仲丁酯、乙酸乙酯和乙酸正丁酯的溶剂。
9. 权利要求 1 所述的方法，其中所述第二蒸发区包括在约 150℃至约 200℃的温度操作的蒸发器。
- 30 10. 权利要求 9 所述的方法，其中所述蒸发器在高于 14.6 psia 的压力下操作。
11. 由权利要求 1 的方法制备的超浓缩母液流。

12. 由权利要求 1 的方法制备的高沸点有机杂质流。
13. 由权利要求 1 的方法制备的富溶剂流。
14. 一种超浓缩的母液流的制备方法，所述方法包括下列步骤：
- 5 (a) 在第一蒸发区蒸发含有羧酸、金属催化剂、杂质、水和溶剂的母液，以制备蒸汽流和浓缩的母液流；
- (b) 在第二蒸发区蒸发所述浓缩的母液流，以获得富溶剂流和超浓缩的母液流，其中步骤 (a) 和步骤 (b) 组合的所述蒸发中，从所述母液中除去约 95 重量%至约 99 重量%的溶剂。
15. 权利要求 14 的方法，其中第二蒸发区包括在约 150℃至约 200℃
10 的温度操作的蒸发器。
16. 权利要求 15 所述的方法，其中第二蒸发区包括在高于 14.6 psia 的压力下操作的蒸发器。
17. 一种从母液中回收金属催化剂的方法，所述方法包括下列步骤：
- 15 (a) 在第一蒸发区蒸发含有羧酸、所述金属催化剂、杂质、水和溶剂的母液，以制备蒸汽流和浓缩的母液流；
- (b) 在第二蒸发区蒸发所述浓缩的母液流，以形成富溶剂流和超浓缩的母液流；
- (c) 在混合区将水-溶剂溶液和任选的提取溶剂与所述超浓缩的母液流混合，以形成含水混合物；
- 20 (d) 在提取区，向所述含水混合物中加入提取溶剂，以形成提取流和所述残液流；和
- (e) 任选在分离区分离所述提取流和所述富溶剂流，以形成高沸点有机杂质流和回收的提取溶剂流。
- 25 18. 权利要求 17 所述的方法，其中在步骤 (a) 中，从所述母液中除去约 50 重量%至约 80 重量%的所述溶剂。
19. 权利要求 17 所述的方法，其中步骤 (a) 和步骤 (b) 组合，从所述母液中除去约 95 重量%至约 99 重量%的所述溶剂和水。
20. 权利要求 17 所述的方法，其中在步骤 (c) 中任选加入的提取
30 溶剂的量是约 1 至约 10 重量%。
21. 权利要求 17 所述的方法，其中加入所述水-溶剂溶液将所述含水混合物冷却至约 60℃至约 95℃的温度范围。

22. 权利要求 17 所述的方法, 其中加入所述水-溶剂溶液将所述含水混合物冷却至 80℃ 至约 90℃ 的温度范围。

23. 权利要求 17 所述的方法, 其中所述提取区包括逆流提取器。

24. 权利要求 17 所述的方法, 其中所述提取区包括单级提取器。

5 25. 权利要求 17 所述的方法, 其中所述富溶剂流含有选自乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸异丁酯、乙酸仲丁酯、乙酸乙酯和乙酸正丁酯的溶剂。

26. 权利要求 17 所述的方法, 其中所述第二蒸发区包括在约 150℃ 至约 200℃ 的温度操作的蒸发器。

10 27. 权利要求 17 所述的方法, 其中所述蒸发器在高于 14.6 psia 的压力下操作。

28. 一种从母液中回收金属催化剂的方法, 所述方法包括下列步骤:

15 (a) 在第一蒸发区蒸发所述母液, 以获得蒸汽流和浓缩的母液流, 其中从所述母液中除去约 50 重量%至约 80 重量%的溶剂和水;

(b) 在第二蒸发区蒸发所述浓缩的母液流, 以形成富溶剂流和超浓缩的母液流, 其中步骤 (a) 和步骤 (b) 组合, 从所述母液中除去约 95 重量%至约 99 重量%的溶剂和水;

20 (c) 在混合区, 将水-溶剂溶液与所述超浓缩的母液流混合, 以形成含水混合物; 其中加入所述水-溶剂溶液将所述含水混合物的温度降至约 60℃ 至约 95℃ 的范围;

(d) 任选在固-液分离区从所述含水混合物中分离有机杂质, 以形成纯化的含水混合物;

25 (e) 在提取区, 用提取溶剂提取所述含水混合物或所述纯化的含水混合物, 以形成提取流和残液流, 其中所述提取区包括单级提取器; 和

(f) 在分离区分离所述溶剂有机杂质流和所述富溶剂流, 以形成高沸点有机杂质流和回收的提取溶剂流。

30 29. 一种从母液中回收金属催化剂的方法。所述方法包括下列步骤:

(a) 在第一蒸发区蒸发所述母液, 以获得蒸汽流和浓缩的母液流, 其中从所述母液中除去约 50 重量%至约 80 重量%的溶剂和水;

(b) 在第二蒸发区蒸发所述浓缩的母液流，以形成富溶剂流和超浓缩的母液流，其中步骤(a)和步骤(b)组合，从所述母液中除去约 95 重量%至约 99 重量%的溶剂和水；

5 (c) 在混合区将水-溶剂溶液和任选的提取溶剂与所述超浓缩的母液流混合，形成含水混合物；其中加入所述水-溶剂溶液将所述含水混合物的温度降至约 60℃至约 95℃的范围；

(d) 在提取区，用提取溶剂提取所述含水混合物或所述纯化的含水混合物，以形成提取流和残液流，其中所述提取区包括单级提取器；和

10 (e) 在分离区分离所述溶剂有机杂质流和所述富溶剂流，以形成高沸点有机杂质流和回收的提取溶剂流。

30. 一种组合物，该组合物含有乙酸、水、间苯二甲酸、苯甲酸、4-羧基苯甲醛、对苯二甲酸和钴；其中，间苯二甲酸、苯甲酸、4-羧基苯甲醛和对苯二甲酸的总量在约 5 重量%至约 80 重量%之间。

15

www.patviewer.com

从羧酸合成的母液中除去杂质的提取方法

技术领域

- 5 本发明涉及从羧酸，通常是对苯二甲酸合成的母液中回收金属催化剂的方法。更具体地，所述方法包括向超浓缩的母液流中加入水，以回收金属催化剂，然后将如此形成的含水混合物或纯化的含水混合物进行单级提取，以除去有机杂质，获得提取流和含有金属催化剂的残液流。

10

背景技术

- 在工业上，通过在催化剂，例如 Co, Mn, Br 和溶剂的存在下氧化对二甲苯制备对苯二甲酸。必须对用于制造聚酯纤维、膜和树脂的对苯二甲酸进行进一步的处理，以除去由于对二甲苯氧化所存在的杂质。

15

- 对苯二甲酸 (TPA) 是用于塑料和纤维应用领域的聚酯生产过程的中间体。用于制造 TPA 的工业方法基于对二甲苯的重金属催化氧化，通常是在乙酸溶剂中使用溴化物助催化剂。由于在实际的氧化条件下 TPA 在乙酸中的溶解度有限，在氧化反应釜中形成 TPA 晶体淤浆。通常，从反应釜中放出 TPA 晶体并使用常规的固-液分离技术与反应母液分离。含有工艺中所使用的大部分催化剂和助催化剂的母液被循环到氧化反应釜中。除了催化剂和助催化剂以外，母液还含有溶解的 TPA 和多种副产物和杂质。这些副产物和杂质部分来源于对二甲苯进料流中所存在的少量杂质。其他杂质来源于对二甲苯的不完全氧化所产生的部分氧化的产物。另外的副产物来自对二甲苯氧化为对苯二甲酸过程中的竞争性副反应。通常用新鲜的溶剂洗涤通过固-液分离所获得的固体 TPA 晶体，以排出大部分母液，然后干燥除去大部分乙酸溶剂。干燥的粗 TPA 晶体被母液中存在的杂质污染，因为这些杂质与 TPA 晶体共沉淀。也由于 TPA 晶体结构的包藏性以及通过新鲜溶剂冲洗不能完全除去母液而存在杂质。

25
30

循环的母液中的很多杂质对进一步的氧化是相对惰性的。此类杂质包括，例如间苯二甲酸、邻苯二甲酸和偏苯三酸。也存在能够进一

步氧化的杂质，例如，4-羧基苯甲醛、对甲苯甲酸和对甲苯甲醛。对氧化惰性的杂质的浓度倾向于在母液中累积。这些惰性杂质的浓度会在母液中升高直至达到平衡，在该平衡点，干 TPA 产品中所含有的每种杂质的量与其在氧化处理中的形成或增加的速率达到平衡。粗 TPA 中的杂质水平使得它不适合直接用于多数聚合物应用领域。

传统上，通过转化为相应的二甲酯或通过溶解在水中然后在标准加氢催化剂上加氢，来纯化粗 TPA。最近，二次氧化处理已经被用于制备聚合物级 TPA。不论使用何种方法纯化 TPA 以使其适合用于聚酯的生产，都希望母液中的杂质浓度最小并因此便于接下来纯化 TPA。在许多情况下，除非采用了一些从母液中除去杂质的方法，否则不可能生产出纯的、聚合物级 TPA。

化学加工工业中普遍应用的从循环流中除去杂质的一项技术是抽取或“净化”部分循环流。通常，对净化流进行简单处理，或者如果经济上合理，进行多种处理，以除去不需要的成分，同时回收有价值的成分。一个例子是在此通过引用并入的美国专利 No. 4, 939, 297。用于控制杂质所要求的净化的量取决于处理的方法，但是，等于母液总量的 10-40% 的净化量通常足以满足 TPA 的生产。在 TPA 的生产中，维持可接受的杂质浓度所必要的母液净化水平，以及母液中的金属催化剂和溶剂组分的高经济价值使得简单处理净化流在经济上是不利的。因此，需要一种方法，该方法能够基本上回收母液中含有的所有贵金属催化剂以及乙酸，同时能够除去净化流中的大部分杂质。应当以活性形式回收金属催化剂，所述活性形式适合通过循环到对二甲苯的氧化步骤再利用。

本发明相对典型的净化处理具有显著的改进。部分优点是：

- 1) 由于减少了阻塞的可能而提高了可操作性和可靠性；和
- 2) 减少了总的能量使用。

与现有的处理方法相比，本发明提高了该方法的杂质去除效率以及处理的可操作性。

发明内容

本发明涉及从羧酸，通常是对苯二甲酸合成的母液中除去杂质和回收金属催化剂的方法。更具体地，所述方法包括向浓缩的母液中加入

入水，以回收金属催化剂，然后将如此形成的含水混合物进行单级（single stage）提取，以除去有机杂质，获得提取流和残液流。

本发明的目的是提供制备超浓缩母液流的方法。

本发明的另一目的是提供从母液流中回收金属催化剂的方法。

- 5 本发明的另一目的是提供从羧酸合成所产生的母液中除去杂质并回收金属催化剂的方法。

在本发明的第一个实施方案中，提供了一种从母液中回收金属催化剂的方法。所述方法包括下列步骤：

- 10 (a) 在第一蒸发区蒸发含有羧酸、金属催化剂、杂质、水和溶剂的母液，以获得蒸汽流和浓缩的母液流；

(b) 在第二蒸发区蒸发浓缩的母液流，以形成富溶剂流和超浓缩的母液流；

(c) 在混合区将水-溶剂溶液和超浓缩的母液流混合，以形成含水混合物；

- 15 (d) 任选在固-液分离区从含水混合物中分离有机杂质，以形成纯化的含水混合物；

(e) 在提取区，向含水混合物或纯化的含水混合物中加入提取溶剂，以形成提取流和残液流；和

- 20 (f) 任选在分离区分离提取流和富溶剂流，以形成高沸点有机杂质流和回收的提取溶剂流。

在本发明的另一个实施方案中，提供了超浓缩母液流的制备方法。所述方法包括下列步骤：

(a) 在第一蒸发区蒸发含有羧酸、金属催化剂、杂质、水和溶剂的母液，以获得蒸汽流和浓缩的母液流；

- 25 (b) 在第二蒸发区蒸发浓缩的母液流，以获得富溶剂流和超浓缩的母液流，其中步骤(a)和步骤(b)组合蒸发，从母液中除去约95重量%至约99重量%的水和溶剂。

在本发明的另一个实施方案中，提供了从母液中回收金属催化剂的方法。所述方法包括下列步骤：

- 30 (a) 在第一蒸发区蒸发含有羧酸、金属催化剂、杂质、水和溶剂的母液，以获得蒸汽流和浓缩的母液流；

(b) 在第二蒸发区蒸发浓缩的母液流，以形成富溶剂流和超浓缩

的母液流;

(c) 在混合区将水-溶剂溶液和任选的提取溶剂与超浓缩的母液流混合, 以形成含水混合物;

(d) 在提取区, 向含水混合物中加入提取溶剂, 以形成提取流和
5 残液流; 和

(e) 任选在分离区分离提取流和富溶剂流, 以形成高沸点有机杂质流和回收的提取溶剂流。

在本发明的另一个实施方案中, 提供了从母液中回收金属催化剂的方法。所述方法包括下列步骤:

10 (a) 在第一蒸发区蒸发母液, 以获得蒸汽流和浓缩的母液流, 其中从母液中除去约 50 重量%至约 80 重量%的溶剂和水;

(b) 在第二蒸发区蒸发浓缩的母液流, 以形成富溶剂流和超浓缩的母液流, 其中步骤(a)和步骤(b)结合, 从母液中除去约 95 重量%至约 99 重量%的溶剂和水;

15 (c) 将水-溶剂溶液与超浓缩的母液流混合, 以形成含水混合物; 其中加入水-溶剂溶液将含水混合物温度降至约 60℃至约 95℃的温度范围;

(d) 任选在固-液分离区从含水混合物中分离有机杂质, 以形成纯化的含水混合物;

20 (e) 在提取区, 用提取溶剂提取含水混合物或纯化的含水混合物, 以形成提取流和残液流, 其中的提取区包括单级提取器; 和

(f) 在分离区分离提取流和富溶剂流, 以形成高沸点有机杂质流和回收的提取溶剂流。

在本发明的另一个实施方案中, 提供了从母液中回收金属催化剂
25 的方法。所述方法包括下列步骤:

(a) 在第一蒸发区蒸发母液, 以获得蒸汽流和浓缩的母液流, 其中从母液中除去约 50 重量%至约 80 重量%的溶剂和水;

30 (b) 在第二蒸发区蒸发浓缩的母液流, 以形成富溶剂流和超浓缩的母液流, 其中步骤(a)和步骤(b)结合, 从母液中除去约 95 重量%至约 99 重量%的溶剂和水;

(c) 在混合区将水-溶剂溶液和任选的提取溶剂与超浓缩的母液流混合, 以形成含水混合物; 其中加入水-溶剂溶液将含水混合物温度降

至约 60℃至约 95℃的温度范围；

(d) 在提取区，用提取溶剂提取含水混合物或纯化的含水混合物，以形成提取流和残液流，其中的提取区包括单级提取器；和

(e) 在分离区分离溶剂有机杂质流和富溶剂流，以形成高沸点有机杂质流和回收的提取溶剂流。

在本发明的另一个实施方案中，提供了一种组合物。所述组合物含有乙酸、水、间苯二甲酸、苯甲酸、4-羧基苯甲醛、对苯二甲酸和钴；其中间苯二甲酸、苯甲酸、4-羧基苯甲醛和对苯二甲酸的总量占浓缩母液的约 5 重量%至约 80%。在阅读了本说明书的公开内容后，上述目的和其他目的对本领域的其他普通技术人员会更明确。

附图说明

图 1 示出了本发明的不同的实施方案，其中提供了从母液中回收金属催化剂的方法和制备超浓缩的母液流的方法。

具体实施方式

在本发明的一个实施方案中，如图 1 所示，提供了从母液 301 中回收金属催化剂的方法。所述方法包括下列步骤。

步骤(a)包括在第一蒸发区 321 蒸发含有羧酸、金属催化剂、杂质、水和溶剂的母液 301，以制备蒸汽流 304 和浓缩的母液流 305。

母液 301 是从羧酸氧化合成工艺中排出的。母液 301 在本发明的方法中作为进料流。所述母液含有羧酸、水、溶剂、金属催化剂和杂质。所述杂质含有有机溴化物和腐蚀金属。有机溴化物作为氧化反应的助催化剂使用。腐蚀金属的例子是铁和铬化合物，这些化合物抑制、降低或完全破坏金属催化剂的活性。

适当的羧酸选自对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二羧酸及其混合物。

适当的溶剂包括脂族一元羧酸，其优选含有 2-6 个碳原子，或苯甲酸及其混合物以及与水的混合物。优选的溶剂是乙酸与水以约 5: 1 至约 25: 1，优选在约 10: 1 至 15: 1 之间的混合比例混合。在本说明书的全文中，乙酸将被称作溶剂。但是，应当理解的是，也可以使用其他适当的溶剂，例如在此所公开的溶剂。

在本发明方法的第一个步骤中，通过常规的方法在包括蒸发器的

第一蒸发区 321 浓缩母液，以制备蒸汽流 304 和浓缩的母液流 305。在大气压或略高于大气压的条件下，通常在约 1 大气压至约 10 大气压下操作所述蒸发器。蒸汽流 304 包含大部分水和溶剂，浓缩的母液流 305 包含没有从母液 301 中除去的剩余的水以及溶剂。蒸发除去了在母液中所存在的约 50 重量%至约 80 重量%的溶剂和水，通常是乙酸和水。

步骤(b)包括在第二蒸发区 350 中蒸发浓缩的母液流 305，以制备富溶剂流 344 和超浓缩的母液流 345。

然后将浓缩的母液流 305 引入包括至少一个蒸发器的第二蒸发区 350。在超大气压或加压的条件，通常从约 1 个大气压至约 10 个大气压下操作蒸发器。在约 150℃至约 220℃的温度下进行蒸发；另一范围是约 180℃至约 200℃。通过蒸发器 321 和 350 的组合操作，液流 301 所代表的母液 301 被浓缩至除去其中 95-99 重量%溶剂的状态，所述溶剂通常是乙酸和水。

在本发明的方法中，超浓缩的母液流 345 的状态是残余的溶剂刚好可提供可泵送性能的高温熔融分散体。在一个实施方案中，超浓缩母液 345 的典型组成示于表 1 中。通常，除乙酸和水以外表 1 所示出的所有化合物在超浓缩母液 345 中的总量的质量组成可以在超浓缩母液 345 总重量的约 5 重量%至约 80 重量%之间变化。除乙酸和水以外表 1 所示出的所有化合物的总量在超浓缩母液 345 中的另一范围可以是下述上限和下限的所有组合，其中的下限范围是超浓缩母液 345 总重量的 5 重量%、10 重量%、15 重量%、20 重量%、25 重量%、30 重量%、35 重量%、40 重量%，上限范围是超浓缩母液 345 总重量的 80 重量%、75 重量%、70 重量%、65 重量%、60 重量%、55 重量%、50 重量%、45 重量%。此外，在本说明书以及所附权利要求书中所说明的范围应被理解为公开了具体的全部范围而不仅仅是端点。例如，0 至 10 范围的公开应被理解为具体公开了 2，2.5，3.17 以及包含的所有其他数字，而不仅仅是 0 和 10。

步骤(c)包括在混合区 348 将水-溶剂溶液 306 与超浓缩的母液流 345 混合形成含水混合物 307。

然后在混合区 348，通过引入水-溶剂溶液 306 形成含水混合物流 307 提取超浓缩的母液流 345 中的金属催化剂，所述溶液 306 可含有水或水-乙酸或水-溶剂的溶液，其中在含水混合物 307 的含水相中至

少 80%的金属催化剂被回收。通常，在含水混合物 307 的含水相中至少 90%的金属催化剂被回收。所述水-溶剂溶液含有水和任选的另一种溶剂。所述溶剂可以是能够溶解金属催化剂形成分子或离子尺寸级均匀分散的溶液的任何物质。通常，所述溶剂包括乙酸，但也可以使用在上文步骤(a)中所描述的溶剂。

混合区 348 包括一种容器和/或装置，或者多种容器或装置，其中有充分的停留时间使金属催化剂和/或卤素化合物（例如，溴）溶解在溶液中。此类容器和装置的例子包括但不限于储罐和搅拌或摇动的储罐。在该步骤中，没有必要完全溶解混合物。一种方法是仅利用必要量的水，以获得需要的金属催化剂回收水平。而且，水溶剂溶液 306 的加入也起到使混合物冷却至约 60℃至约 95℃范围的温度的作用，另一范围是约 80℃至约 90℃。在约 0.5 至约 4 小时，另一范围是约 1 至约 2 小时完成冷却。通过此种处理，有机溴化物发生反应生成无机溴化物，所述无机溴化物例如优先保留在从提取器排出的含水馏分中。因此从系统中与不需要的杂质一起清除的含溴化合物的量最小。加热处理保存了溴化物并简化了有机杂质的处理。

在混合区 348 中加入水不但回收了超浓缩母液 345 中的金属催化剂，而且有助于含水混合物 307 的泵送。需要使含水混合物 307 在外部循环回路中循环。

在一个实施方案中，含水混合物的典型组成示于表 1 中。通常，在本实施方案中，含水混合物 307 的质量组成可以是可变的，其中的水和乙酸的质量比在约 1: 1 至 99: 1 的范围，并且其中的间苯二甲酸、苯甲酸、4-羧基苯甲醛和对苯二甲酸的总量是含水混合物 307 总重量的约 1000ppm 至约 65 重量%之间。另一范围可以是下述上限和下限范围的所有组合，其中间苯二甲酸、苯甲酸、4-羧基苯甲醛和对苯二甲酸的总量的下限是含水混合物 307 总重量的约 5 重量%、10 重量%、15 重量%、20 重量%、25 重量%、30 重量%、35 重量%、40 重量%，上限范围是含水混合物 307 总重量的 65 重量%、60 重量%、55 重量%、50 重量%、45 重量%。

当在固液分离区 351 进行分离时，可以向混合区 348 中加入导管中的少量提取溶剂 311，通常是约 1 至约 10 重量%，优选约 5 重量%，以通过降低固体对例如淤浆进料罐壁的粘附改善淤浆的处理。这由图 1

中起始于液流 311 的虚线箭头表示。

步骤(d)任选包括在固-液分离区 351 中从含水混合物 307 中分离有机杂质 312, 以形成纯化的含水混合物 308。

可以任选将含水混合物流 307 进料到包括固-液分离装置的固-液分离区 351, 在所述设备中可以从含水混合物 307 中除去有机杂质 312, 形成纯化的含水混合物 308 和有机杂质 312。对固-液分离装置的类型没有限制, 只要其足以从含水混合物 307 中除去有机杂质 312 即可。此类装置的例子包括但不限于过滤器、离心机、旋风分离机、水力旋流器等。

所述有机杂质可以包括通常与 TPA 的生产相关的各种化合物。典型的有机杂质的例子包括但不限于间苯二甲酸、偏苯三酸、苯甲酸、邻苯二甲酸、茚酮化合物、对甲苯甲酸和 4-羧基苯甲醛。在一个实施方案中, 纯化含水混合物 308 的典型组成示于表 1。在该实施方案中, 纯化的含水混合物 308 的质量组成包括乙酸、水、间苯二甲酸、苯甲酸、4-羧基苯甲醛、对苯二甲酸和钴; 其中间苯二甲酸、苯甲酸、4-羧基苯甲醛和对苯二甲酸的总量是纯化含水混合物 308 总重量的约 1 重量%至 70%; 其中, 间苯二甲酸和对苯二甲酸的总量不超过纯化含水混合物 308 的 10 重量%。另一范围可以是下述上限和下限的所有组合, 其中间苯二甲酸、苯甲酸、4-羧基苯甲醛和对苯二甲酸的总量的下限是纯化含水混合物 308 总重量的约 5 重量%、10 重量%、15 重量%、20 重量%、25 重量%、30 重量%、35 重量%、40 重量%, 上限范围是纯化含水混合物 308 总重量的 65 重量%、60 重量%、55 重量%、50 重量%、45 重量%; 并且其中间苯二甲酸和对苯二甲酸的总量不超过纯化含水混合物 308 总重量的 10 重量%。

如上文所述, 当使用固-液分离区 351 时, 可以向混合区 348 中加入导管中的少量提取溶剂 311, 通常是约 1 至约 10 重量%, 优选约 5 重量%, 以通过减少固体对例如淤浆进料罐壁的粘附改进对淤浆的处理。这由图 1 中起始于液流 311 的虚线箭头表示。

步骤(e)包括在提取区 323 中向含水混合物 307 和纯化的含水混合物 308 中加入提取溶剂 311, 以形成提取流 309 和残液流 310。

含水混合物 307 和纯化的含水混合物 308 进料至提取区 323, 其中含水混合物 307 或纯化的含水混合物 308 与提取溶剂 311 在提取区

323 接触。含水混合物 307 或纯化的含水混合物 308 与提取溶剂 311 混合，形成含有溶剂、水、有机杂质和有机溶剂的轻相 (lighter phase) 的提取流 309 和含有金属催化剂、腐蚀金属和水的残液流 310。提取流 309 作为塔顶物流排出，残液流 310 在提取区 323 从提取器的底部排出。在本发明中，提取区 323 的一个实施方案是单级提取器。

用于提取器的提取溶剂 311 应是基本上水不溶性的，以使含水馏分中溶解的有机溶剂的量最少。此外，优选提取溶剂 311 是有助于从有机提取液中回收溶剂的共沸试剂。已经证明特别有用的溶剂是乙酸 C1-C6 烷基酯，特别是乙酸正丙酯 (n-PA)、乙酸异丙酯、乙酸异丁酯、乙酸仲丁酯、乙酸乙酯和乙酸正丁酯，但也可以使用其他具有适当的密度和足够低沸点的水不溶性有机溶剂，例如，对二甲苯。特别优选乙酸正丙酯和乙酸异丙酯，因为它们具有比较低的水溶性、优良的共沸性能以及从含水混合物中除去残余乙酸和高沸点有机杂质的能力。

根据提取器的进料组成，使用的提取溶剂比是每份提取器进料使用约 1 至约 4 重量份的提取溶剂时可以有效地进行提取。提取器组合进料的空速通常在约 1 至约 3hr^{-1} 之间。虽然可以在环境温度和压力下进行提取，但可以将提取溶剂 311 和提取器加热至约 30°C 至 70°C 。可以使用的另一范围是约 40°C 至约 60°C 。虽然提取流 309 含有少量的金属催化剂和腐蚀金属，但基本上所有金属催化剂和大部分腐蚀金属都包含在重相 (heavier phase) 残液流 310 中。

步骤 (f) 任选包括在分离区 324 中分离提取流 309 和富溶剂流 344，以形成高沸点的有机杂质流 315 和回收的提取溶剂流 317。

提取流 309 含有有机溶剂和有机杂质。提取流 309 通常还含有少量的乙酸和水。可以在包括常规的蒸馏设备的分离区蒸馏提取流 309。操作蒸馏设备的工艺条件是足以从提取流 309 中回收大部分提取溶剂，通常是乙酸正丙酯，使其进入回收的提取溶剂流 317 中。常规的蒸馏设备例如包括蒸馏塔。本发明的一个关键特征是将富溶剂流 344 再次引入分离区 324。

多数有机杂质由有机溶剂在提取区 323 中提取。这是由于有机杂质在有机溶剂中具有高溶解度，而在乙酸中的溶解度较低。通过蒸馏来自提取器的轻相，蒸发了有机溶剂，使得有机杂质在塔底流中浓缩。

这导致发生阻塞和固体沉淀的高度可能性。通过使用富溶剂流 344，可以有效地稀释塔底流中的有机杂质，并因此由乙酸在塔底流中增溶。

5 使用来自前述蒸发步骤的富溶剂流 344 可以发挥二个作用。第一，由于富溶剂流 344 在塔底流中有效地替代了有机溶剂，因此使有机溶剂的损失减到最小。第二，富乙酸蒸汽的使用提供了推动蒸馏/分离工艺所需要的大量的焓。

10 由于母液的浓度更高，分离区 324 需要处理比典型的清洗工艺更低的液压负荷。回收的提取溶剂和乙酸可以分别循环到提取器和氧化反应器。高沸点的有机杂质作为淤渣从蒸馏柱的底部除去而以进一步处理。

15 虽然根据工艺条件不同，该工艺中各物流的组成会有变化，物流的典型组成示于表 1 中。在表 1 中，组分示于左侧的栏目中，这些组分在图 1 中的每种物流中的量示于与图 1 中的物流编号对应数字的栏目下。示于表 1 中各组分的量可以是任何重量的度量单位，只要其在所有组分和所有物流中保持一致即可。例如，母液 301 中乙酸的量是 915 磅，915 克等。

表1 物质平衡表

	工艺中的物质平衡											
	图1中的物流											
	301	304	305	344	345	306	307	308	309	310	311	312
乙酸	915.0	534.1	380.9	335.2	45.8	-	45.8	45.3	44.1	1.2	-	0.4
水	55.0	39.3	15.7	14.7	1.0	80.0	81.0	80.2	35.6	44.5	-	0.7
乙酸正丙酯	-	-	-	-	-	-	-	-	399.0	1.0	400.0	-
对苯二甲酸	0.71	-	0.71	-	0.71	-	0.71	0.70	0.70	-	-	-
间苯二甲酸	5.83	-	5.83	-	5.83	-	5.83	5.78	5.71	0.07	-	0.05
邻苯二甲酸	3.81	-	3.81	-	3.69	-	3.69	3.66	3.36	0.29	-	0.03
苯甲酸	8.12	0.06	8.06	2.27	5.79	-	5.79	5.73	5.73	-	-	0.05
4-羧基苯甲醛	1.56	-	1.56	-	1.56	-	1.56	1.54	1.52	0.02	-	0.01
偏苯三酸	1.17	-	1.17	-	1.17	-	1.17	1.16	1.01	0.14	-	0.01
对甲苯甲酸	2.96	0.01	2.95	0.50	2.44	-	2.44	2.42	2.39	0.03	-	0.02
对甲苯醛	0.51	0.05	0.46	0.26	0.20	-	0.20	0.20	0.20	-	-	-
其他	2.50	-	2.50	-	2.50	-	2.50	2.38	2.14	0.24	-	0.13
有机溴化物	1.30	-	1.30	-	1.30	-	0.90	0.86	-	0.85	-	0.05
离子溴化物	0.34	-	0.34	-	0.34	-	0.74	0.70	-	0.70	-	0.04
钴	1.44	-	1.44	-	1.44	-	1.44	1.37	0.01	1.35	-	0.07
锰	0.10	-	0.10	-	0.10	-	0.10	0.10	-	0.09	-	-
腐蚀金属	0.08	-	0.08	-	0.08	-	0.08	0.08	-	0.08	-	-
总量	1000	573	427	353	74	80	154	152	502	51	400	2

* 示于表1中的组分的量可以是任何重量度量单位，只要其在所有组分和所有物流中保持一致即可。

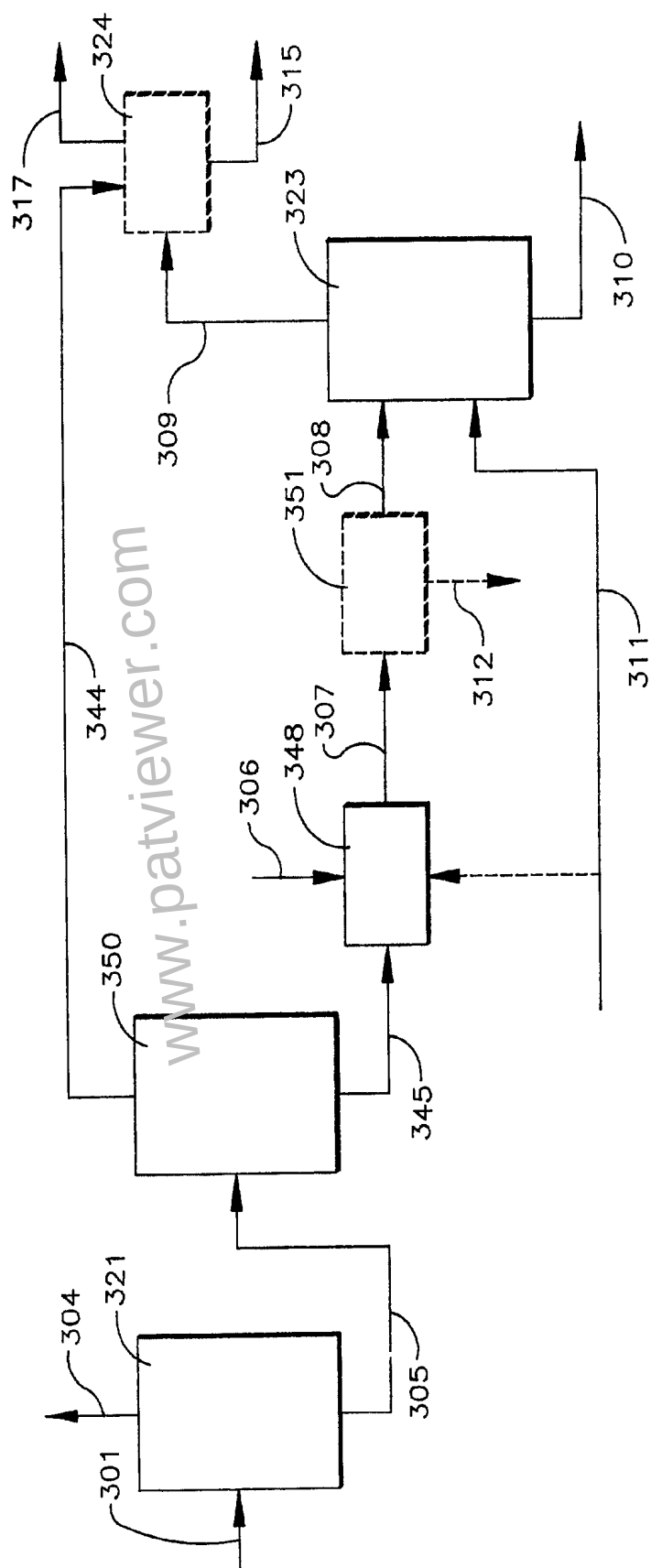


图 1