



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112441914 B

(45) 授权公告日 2022. 11. 04

(21) 申请号 201910829936.8

(22) 申请日 2019.09.04

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112441914 A

(43) 申请公布日 2021.03.05

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司上海
石油化工研究院

(72) 发明人 陈燕鑫 干丰丰

(51) Int. Cl.

C07C 51/43 (2006.01)

C07C 55/12 (2006.01)

C07C 55/14 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 105130790 A, 2015.12.09

US 5756837 A, 1998.05.26

CN 101045682 A, 2007.10.03

审查员 云益鸣

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

环烷烃一步氧化制二元酸工艺氧化液的分离提纯方法

(57) 摘要

本发明涉及环烷烃一步氧化制二元酸工艺氧化液的分离提纯方法,主要解决现有技术中环烷烃氧化法制二元酸氧化液中催化剂和中间产物回收以及二元酸与副产物杂质分离并精制的难题,本发明采用环烷烃一步氧化制二元酸工艺氧化液的分离提纯方法,包括以下几个步骤:(1)氧化液闪蒸处理,得到冷凝液1和釜液2;(2)釜液2真空冷冻干燥处理,得到冷凝液3和固体4;(3)固体4在溶剂中溶解,过滤得到固体残渣5和滤液6;(4)滤液6结晶得到二元酸晶体和母液7的技术方案,较好地解决了上述问题,可用于环烷烃氧化法制二元酸氧化液分离的工业生产中。

1. 环烷烃一步氧化制二元酸工艺氧化液的分离提纯方法,包括以下几个步骤:

- (1) 氧化液闪蒸处理,得到冷凝液1和釜液2;
- (2) 釜液2真空冷冻干燥处理,得到冷凝液3和固体4;
- (3) 固体4在溶剂中溶解,过滤得到固体残渣5和滤液6;
- (4) 滤液6结晶得到二元酸晶体和母液7;

所述氧化液包括:

环烷烃,大于0且25以下份;

水,大于0且10以下份;

二元酸,5~20份;

醋酸,30~60份;

其它成分,2~20份;

其中所述其它成分主要为酮、醇、聚合物、酯、催化剂;

步骤(2)中,冷冻干燥的冷阱温度为 $-50^{\circ}\text{C}\sim-80^{\circ}\text{C}$,冷冻干燥的绝对压力为 $0.1\text{Pa}\sim 20\text{Pa}$;

步骤(1)氧化液闪蒸气冷凝液1主要成分为环烷烃和水;

步骤(1)闪蒸温度为 $60\sim 120^{\circ}\text{C}$,闪蒸压力为 $0.05\sim 0.2\text{MPa}$;

步骤(2)冷凝液3主要为溶剂醋酸、醇和酮,固体4主要为二元酸和催化剂。

2. 根据权利要求1所述的分离提纯方法,其特征是所述环烷烃为C5~C7的环烷烃。

3. 根据权利要求1所述的分离提纯方法,其特征在于步骤(2)采用真空冷冻干燥机处理。

4. 根据权利要求1所述的分离提纯方法,其特征在于步骤(3)所用溶剂包括选自由环己烷、环己酮、环己醇、环戊烷、环戊酮和环戊醇所组成的物质组中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述分离提纯方法,其特征在于步骤(4)结晶温度为 $0\sim 30^{\circ}\text{C}$ 。

6. 根据权利要求1所述分离提纯方法,其特征在于步骤(4)结晶时间至少为10分钟。

环烷烃一步氧化制二元酸工艺氧化液的分离提纯方法

技术领域

[0001] 本发明涉及环烷烃一步氧化制二元酸工艺氧化液的分离提纯方法,属于化工领域,尤其涉及由环己烷或环戊烷空气氧化法得到的己二酸或戊二酸氧化液分离制备己二酸或戊二酸产品的方法。

背景技术

[0002] 戊二酸是极其重要的化工原料,在化学、医药、建筑、农业等方面具有广泛的应用。在塑料工业中,戊二酸及其戊二酸烷基酯类,用作聚氯乙烯、聚酰胺、聚酯等增塑剂的中间体,也可作为聚氯乙烯的聚酯增塑剂的重要组成成份。聚戊二酸酯作为增塑剂,具有耐久性增塑作用,用于聚氯乙烯。在医药方面,由于其具有广谱杀菌能力,用于配制各种杀菌消毒洗液和药品。戊二酸不但对寄生于动物身体组织上的细菌有杀灭作用,对植物病虫害也是较好的杀灭剂,如以戊二酸为原料配制成的杀病毒洗液和杀菌泡沫及杀虫剂,可杀灭寄生于动物、植物上的细菌、昆虫等,也可防虫。戊二酸也可合成液态聚酯,用于改良PET纤维的分子结构,从而改进PET纤维的染色性,提高上染率。利用戊二酸配制粘合剂可广泛粘接纺织品、金属等。此外,戊二酸或其酯也可用于聚酯多醇的合成、去垢剂的配制、含硫等烟道气的洗涤。

[0003] 戊二酸主要来源于己二酸工业生产中的副产物,现在直接生产戊二酸的研究也有报导。例如戊二酸可以 WO_3/ZrO_2 环戊烷催化氧化,环戊烷先被催化氧化为环戊酮、环戊醇,继续氧化为戊二酸。但该反应副反应多,产物中戊二酸、丁二酸、环戊酮、环戊醇同存。从环戊烷氧化液中提取高纯度戊二酸的工艺未见报道。

[0004] 己二酸(Adipic acid)也是一种重要的基本有机化工原料,其最大的用途是生产尼龙66盐,还可用于生产聚氨酯、增塑剂、聚酰胺以及合成革、润滑剂等。通常己二酸来自于环己烷的催化氧化反应,环己烷先被催化氧化为环己酮、环己醇,分离精制后继续用硝酸氧化为己二酸;或者环己烷直接空气氧化得到己二酸。氧化产物中己二酸、戊二酸、丁二酸、环己酮、环己醇等中间产物和副产物同存。现有技术通常是将环己烷氧化液加热蒸馏,除掉挥发性组分之后结晶或者萃取己二酸,但我们发现在加热的过程中氧化液中的杂质之间、杂质与目标产物会发生复杂的副反应,导致目标产物己二酸收率和纯度降低。

[0005] CN1071734C公布了采用蒸馏方式处理环己烷氧化制己二酸合成液,然后采用水处理蒸馏剩余物并从该水溶液中结晶制备己二酸的方法;该方法尽可能地蒸馏除掉全部溶剂,然后加水溶解蒸馏剩余物,然后加热水解再利用共沸蒸馏除掉水解产物,甚至对该水溶液进行液液萃取后结晶制备己二酸,该方法操作复杂,能耗较大,萃取剂毒性较大成本较高,且深度蒸馏会有副反应发生,不适宜大规模工业生产。

[0006] CN1173920C公布了一种环己烷氧化生成己二酸反应混合物处理的方法,该方法采用蒸馏处理氧化反应液下层相,并用有机溶剂萃取蒸馏底物,之后再用水重结晶蒸馏底物。甚至通过对水溶液中的己二酸进行还原/氧化纯化处理,该方法蒸馏能耗较大,需要额外的氧化/还原反应步骤。引入了副反应并消耗有机萃取溶剂,环保性和经济性较低。

[0007] CN107522614公布了一种采用低碳卤代烃分离提纯混合二元酸中的戊二酸的方法,即利用低碳多卤代烃与混合二元酸混合,加热搅拌过滤,滤液冷却结晶得到戊二酸粗品,戊二酸粗品用新鲜的低碳多卤代烃溶剂溶解后重结晶得到纯净的戊二酸,该方法操作复杂,能耗较大,低碳多卤代烃毒性较大成本较高,原料来源受限,不适用环戊烷制戊二酸氧化液的分离。

[0008] CN101696162公布了一种由戊二酸二甲酯制备戊二酸的方法,以强酸性苯乙烯阳离子交换树脂为催化剂,以戊二酸二甲酯和水为原料经水解催化反应,水解液分馏得到甲醇,并得到粗戊二酸,经乙醇精制得到纯净的戊二酸。该方法设备复杂,树脂处理步骤繁琐,原料来源受限,不适用环戊烷制戊二酸氧化液的分离。

[0009] CN207375973公布了一种戊二酸生产系统,同样是水解反应和精制得到戊二酸,原料来源受限,不适用环戊烷制戊二酸氧化液的分离。

[0010] CN105130790公布了一种硝酸氧化环己酮制备己二酸残留液中分离提纯丁二酸和己二酸的方法,将硝酸氧化环己酮制备己二酸的残液进行蒸发浓缩,冷却结晶析出丁二酸、己二酸晶体,滤液中加入氧化镁,滤饼溶解到硫酸溶液中,油相蒸发干燥得到戊二酸晶体。该方法步骤复杂,消耗大量的氧化镁和硫酸,原料来源受限,不适用环戊烷制戊二酸氧化液的分离。

[0011] CN103755545公布了一种戊二酸制备方法,即以谷氨酸为反应原料在一定条件下反应将谷氨酸转化为戊二酸,反应液浓缩后采用有机溶剂萃取得到戊二酸溶液。该方法步骤繁琐,消耗大量的有机溶剂,原料来源受限,不适用环戊烷制戊二酸氧化液的分离。

[0012] CN171037公布了一种催化氧化环戊烯合成戊二酸的方法,以钨酸为催化剂羧酸类有机配体为助催化剂,双氧水为氧化剂催化氧化环戊烯合成戊二酸,反应液冷却静置结晶析出戊二酸,洗涤干燥得到戊二酸产品。该方法消耗大量的催化剂和氧化剂,原料来源受限,不适用环戊烷制戊二酸氧化液的分离。

[0013] 本发明的目的正是为了克服上述已有技术的缺点与不足,而提供一种简单高效绿色环保的分离方法,从而为环烷烃氧化制二元酸分离提供简便的方法。

发明内容

[0014] 本发明所要解决现有技术中环烷烃氧化法制二元酸合成液中催化剂和中间产物回收以及二元酸分离精制的难题,提供一种新的二元酸合成液中二元酸分离提纯方法,该方法具有分离效率高、设备简单的优点。

[0015] 为了解决上述技术问题,本发明采用以下技术方案如下:

[0016] 环烷烃一步氧化制二元酸工艺氧化液的分离提纯方法,包括以下几个步骤:

[0017] (1) 氧化液闪蒸处理,得到冷凝液1和釜液2;

[0018] (2) 釜液2真空冷冻干燥处理,得到冷凝液3和固体4;

[0019] (3) 固体4在溶剂中溶解,过滤得到固体残渣5和滤液6;

[0020] (4) 滤液6结晶得到二元酸晶体和母液7。

[0021] 本发明的技术关键是上述步骤(2)。现有技术是加热和/或减压蒸馏除去反应溶剂然后萃取和/或结晶得到固体粗产品,而本发明采用冷冻干燥,与现有技术同比,避免了加热过程氧化液发生副反应,经过后续纯化,二元羧酸晶体回收率高,二元羧酸晶体纯度高,

而且能够回收反应中间产物和催化剂。

[0022] 上述技术方案中,所述环烷烃优选为 $C_5 \sim C_7$ 的环烷烃。例如但不限于 C_5 的环烷烃、 C_5 的环烷烃、 C_6 的环烷烃、 C_7 的环烷烃。更优选 C_5 的环烷烃和/或 C_6 的环烷烃。 C_5 的环烷烃优选环戊烷, C_6 的环烷烃优选环己烷。

[0023] 上述技术方案中,以重量份计,所述氧化液包括:

[0024] 环烷烃,大于0且25以下份;

[0025] 水,大于0且10以下份;

[0026] 二元酸,5~20份;

[0027] 醋酸,30~60份;

[0028] 其它成分,2~20份;

[0029] 其中所述其它成分主要为酮、醇、聚合物、酯、催化剂。

[0030] 作为非限制性举例,所述氧化液包括环己烷的重量份可以是0.5份、1份、1.5份、2份、2.5份、3份、4份、5份、6份、7份、8份、9份、10份、11份、12份、13份、14份、15份、16份、17份、18份、19份、20份、21份、22份、23份、24份等等。

[0031] 作为非限制性举例,所述氧化液包括水的重量份可以是0.5份、1份、1.5份、2份、2.5份、3份、4份、5份、6份、7份、8份、9份等等。

[0032] 作为非限制性举例,所述氧化液包括二元酸的重量份可以是6份、7份、8份、9份、10份、11份、12份、13份、14份、15份、16份、17份、18份、19份等等。

[0033] 作为非限制性举例,所述氧化液包括醋酸的重量份可以是35份、40份、45份、50份、55份、等等。

[0034] 作为非限制性举例,所述氧化液包括其它成分的重量份可以是2.5份、3份、3.5份、4份、4.5份、5份、5.5份、6份、6.5份、7份、7.5份、8份、8.5份、9份、9.5份、10份、11份、12份、13份、14份、15份、16份、17份、18份、19份、20份等等。

[0035] 上述技术方案中,步骤(1)氧化液闪蒸气冷凝液1主要成分为环烷烃和水。油水分离得到环烷烃和水,环烷烃可以重复利用。

[0036] 上述技术方案中,步骤(1)闪蒸温度 $60 \sim 120^\circ\text{C}$;和/或步骤(1)闪蒸压力为 $0.05 \sim 0.2\text{MPa}$ 。例如但不限于闪蒸压力可以是 0.06MPa 、 0.07MPa 、 0.08MPa 、 0.09MPa 、 0.1MPa 、 0.11MPa 、 0.12MPa 、 0.13MPa 、 0.14MPa 、 0.15MPa 、 0.16MPa 、 0.17MPa 、 0.18MPa 、 0.19MPa 等等。本发明中,若非特别指明,压力均指表压。

[0037] 上述技术方案中,步骤(2)采用真空冷冻干燥机处理。优选冷冻干燥机冷阱温度为 $-50^\circ\text{C} \sim -80^\circ\text{C}$,例如但不限于冷阱温度可以是 -55°C 、 -60°C 、 -65°C 、 -70°C 、 -75°C 等等;和/或优选冷冻干燥绝对压力为 $0.1\text{Pa} - 20\text{Pa}$,例如但不限于冷冻干燥绝对压力可以为 0.5Pa 、 1.0Pa 、 1.5Pa 、 2Pa 、 2.5Pa 、 3Pa 、 3.5Pa 、 4Pa 、 4.5Pa 、 5Pa 、 5.5Pa 、 6Pa 、 6.5Pa 、 7Pa 、 7.5Pa 、 8Pa 、 8.5Pa 、 9Pa 、 9.5Pa 、 10Pa 、 11Pa 、 12Pa 、 13Pa 、 14Pa 、 15Pa 、 16Pa 、 17Pa 、 18Pa 、 19Pa 等等。

[0038] 上述技术方案中,步骤(2)冷凝液3主要为溶剂醋酸、醇和酮,固体4主要为二元酸(当环烷烃为环己烷时二元酸主要为己二酸,当环烷烃为环戊烷时二元酸主要为戊二酸)和催化剂。

[0039] 上述技术方案中,步骤(2)回收的醋酸和酮(当环烷烃为环己烷时酮主要为环己

酮,当环烷烃为环戊烷时酮主要为环戊酮)、醇(当环烷烃为环己烷时醇主要为环己醇,当环烷烃为环戊烷时醇主要为环戊醇)等可以返回氧化反应釜重复利用。

[0040] 上述技术方案中,步骤(3)所用溶剂包括选自由环己烷、环己酮、环己醇、环戊烷、环戊酮和环戊醇所组成的物质组中的至少一种。

[0041] 上述技术方案中,步骤(3)中溶解过程优选采用热溶剂或溶解过程采用加热。

[0042] 上述技术方案中,步骤(4)结晶温度为0~30℃。例如但不限于结晶温度为1℃、2℃、3℃、4℃、5℃、6℃、7℃、8℃、9℃、10℃、11℃、12℃、13℃、14℃、15℃、16℃、17℃、18℃、19℃、20℃、21℃、22℃、23℃、24℃、25℃、26℃、27℃、28℃、29℃等等。

[0043] 上述技术方案中,步骤(4)结晶时间至少为10分钟。结晶时间延长有利于获得更多的结晶产品,但从时间效率角度看,结晶时间以10分钟~60分钟为宜,例如但不限于15分钟、20分钟、25分钟、30分钟、35分钟、40分钟、45分钟、50分钟、55分钟等等。

[0044] 上述技术方案中,环烷烃一步氧化制二元酸工艺采用的催化剂没有特别限制,可以采用本领域常用的那些,且均能取得可比的技术效果。例如但不限于本领域那些催化剂可以是金属卟啉催化剂、过渡金属盐催化剂等等,为同比,本发明氧化液均来源于相同组成的过渡金属盐为主的催化剂。

[0045] 我们发现如果步骤(1)和步骤(2)(尤其步骤(2)),采用常规的蒸馏或减压蒸馏处理二元酸氧化液会带来两个问题:加热的过程会发生副反应,导致二元酸回收率较低,而且由于杂质富集,增大浓缩液的粘度,影响产物二元酸的分离造成二元酸纯度较低;另一个问题则是易挥发组分环烷烃-水-醋酸的分离较为困难,需要消耗大量的能量。而采用闪蒸处理该氧化液可以很好的分离出环烷烃和水,通过控制闪蒸条件可以从闪蒸凝液中得到几乎全部的环烷烃和水,恰好环烷烃和水是分层的两相,可以简单的油水分离得到环烷烃返回氧化釜回用。而剩下的醋酸相则通过冷冻干燥分离易挥发组分,得到干净的固体,而不是蒸馏剩下的高粘度残渣。冷冻干燥的冷凝液主要成分为醋酸、酮、醇,可以返回氧化釜继续氧化,提高了原子经济性。由于该过程没有持续加热,很好的抑制了副反应,减少了产品二元酸的分离难度。冷冻干燥得到的固体主要为二元酸和催化剂等杂质,采用溶剂加热使其部分溶解,分离混合物中的二元酸和杂质,过滤可以得到较高纯度的二元酸溶液和滤饼,滤饼的主要成分为催化剂,可以返回氧化釜利用。二元酸溶液冷却结晶得到高纯度二元酸晶体。整套流程遵循着高压到低压,高温到低温的顺序流动,极大的减少了能耗。

[0046] 本发明二元酸纯度的测试方法和定义是:采用高效液相色谱反相色谱体系测定样品中己二酸、戊二酸和丁二酸的重量含量,所述样品包括氧化液和固体。

[0047] 本发明二元酸回收率的定义是:

[0048] $\text{结晶回收率} = \text{结晶二元酸纯品中目标二元酸重量含量} / \text{粗品中目标二元酸的重量含量} * 100\%$

[0049] 由于采用了上述技术方案,与现有技术相比,极大地提高了二元酸回收率,凝液和母液的回收利用减少了物耗提高了回收率,最终可以得到纯度高于99.5%的二元酸、二元酸冻干回收率大于99%,取得了较好的技术效果。

[0050] 下面通过具体实施例对本发明作进的说明,本发明的范围并不只限于实施例所覆盖的范围。

具体实施方式

[0051] 【实施例1】

[0052] 取100g戊二酸氧化液,以重量份计,所述氧化液的典型组成为环戊烷(15w%)、醋酸(55w%)、戊二酸(16w%)、水(4.08w%)、其它杂质(4.92w%),其它杂质主要为酯类、聚合物、催化剂等反应副产物等杂质。闪蒸温度90℃,闪蒸压力0.2Mpa,蒸汽冷凝液20.00g,80g闪蒸釜液进入真空冷冻干燥机。

[0053] 上述闪蒸釜液80g进入真空冷冻干燥机,型号FD-1C-80(下同),系统绝对压力5Pa,冷阱温度-50℃,得到51g凝液,和19g固体。

[0054] 上述19g固体加入30g环戊酮,加热溶解,趁热过滤,滤液冷却结晶温度15℃,结晶20分钟,固液分离得到10.3g戊二酸晶体。干燥后的产品戊二酸纯度99.71%,结晶回收率64.18%。

[0055] 为便于比较,将主要实验条件和实验结果列于表1。

[0056] 【实施例2】

[0057] 取100g己二酸氧化液,以重量份计,所述氧化液的典型组成为环己烷(21w%)、醋酸(48w%)、己二酸(17.55w%)、水(7.40w%)、其它杂质(6.05w%),其它杂质主要为酯类、聚合物、催化剂等反应副产物杂质。闪蒸温度110℃,闪蒸压力0.05Mpa,蒸汽冷凝液29g,71g闪蒸釜液进入真空冷冻干燥机。

[0058] 上述闪蒸釜液71g进入真空冷冻干燥机,压力0.1Pa,冷阱温度-50℃,得到48g凝液,和23g固体。

[0059] 上述23g固体加入30g环己烷,加热溶解,趁热过滤,滤液冷却结晶温度10℃,结晶50分钟,固液分离得到13.3g己二酸晶体。干燥后的产品己二酸纯度99.78%,结晶回收率75.62%。

[0060] 为便于比较,将主要实验条件和实验结果列于表1。

[0061] 【实施例3】

[0062] 取100g戊二酸氧化液,以重量份计,所述氧化液的典型组成为环戊烷(15w%)、醋酸(55w%)、戊二酸(16w%)、水(4.08w%)、其它杂质(4.92w%),其它杂质主要为酯类、聚合物、催化剂等反应副产物等杂质。闪蒸温度100℃,闪蒸压力0.1Mpa,蒸汽冷凝液20.5g,79.5g闪蒸釜液进入真空冷冻干燥机。

[0063] 上述闪蒸釜液79.5g进入真空冷冻干燥机,压力1Pa,冷阱温度-60℃,得到55.5g凝液,和19g固体。

[0064] 上述24g固体加入30g环己醇,加热溶解,趁热过滤,滤液冷却结晶温度5℃,结晶30分钟,固液分离得到11.1g戊二酸晶体。干燥后的产品戊二酸纯度99.60%,结晶回收率69.10%。

[0065] 为便于比较,将主要实验条件和实验结果列于表1。

[0066] 【对比例1】

[0067] 同实施例3对比。

[0068] 取100g戊二酸氧化液,以重量份计,所述氧化液的典型组成为环戊烷(15w%)、醋酸(55w%)、戊二酸(16w%)、水(4.08w%)、其它杂质(4.92w%),其它杂质主要为酯类、聚合物、催化剂等反应副产物等杂质。闪蒸温度100℃,闪蒸压力0.1Mpa,蒸汽冷凝液20.5g,

79.5g闪蒸釜液。

[0069] 上述闪蒸釜液79.5g加热100℃减压蒸干,得到53.2g凝液,和26.3g固体。

[0070] 上述26.3g固体加入30g环己醇,加热溶解,趁热过滤,滤液冷却结晶温度5℃,结晶30分钟,固液分离得到9.0g戊二酸晶体。干燥后的产品戊二酸组成85.12%,结晶回收率47.88%。回收效果和纯度均低于本发明。

[0071] 为便于比较,将主要实验条件和实验结果列于表1。

[0072] **【实施例4】**

[0073] 取100g己二酸氧化液,以重量份计,所述氧化液的典型组成为环己烷(21w%)、醋酸(48w%)、己二酸(17.55w%)、水(7.40w%)、其它杂质(6.05w%),其它杂质主要为酯类、聚合物、催化剂等反应副产物杂质。闪蒸温度80℃,闪蒸压力0.1Mpa,蒸汽冷凝得到环己烷和水28g,72g闪蒸釜液进入真空冷冻干燥机。

[0074] 上述闪蒸釜液72g进入真空冷冻干燥机,压力10Pa,冷阱温度-60℃,得到48g凝液,和24g固体。

[0075] 上述24g固体加入30g环己酮,加热溶解,趁热过滤,滤液冷却结晶温度0℃,结晶10分钟,固液分离得到13.3g己二酸晶体。干燥后的产品己二酸纯度99.52%,结晶回收率75.42%。

[0076] 为便于比较,将主要实验条件和实验结果列于表1。

[0077] **【对比例2】**

[0078] 同实施例4对比。

[0079] 取100g己二酸氧化液,以重量份计,所述氧化液的典型组成为环己烷(21w%)、醋酸(48w%)、己二酸(17.55w%)、水(7.40w%)、其它杂质(6.05w%),其它杂质主要为酯类、聚合物、催化剂等反应副产物杂质。闪蒸温度80℃,闪蒸压力0.1Mpa,蒸汽冷凝得到环己烷和水28g,72g闪蒸釜液。

[0080] 上述闪蒸釜液72g加热100℃减压蒸干,得到45.5g凝液,和26.5g固体。

[0081] 上述26.5g固体加入30g环己酮,加热溶解,趁热过滤,滤液冷却结晶温度0℃,结晶10分钟,固液分离得到10.73g己二酸晶体。干燥后的产品己二酸组成84.37%,51.58%。回收效果和纯度均低于本发明。

[0082] 为便于比较,将主要实验条件和实验结果列于表1。

[0083] **【实施例5】**

[0084] 取100g戊二酸氧化液,以重量份计,所述氧化液的典型组成为环戊烷(15w%)、醋酸(55w%)、戊二酸(16w%)、水(4.08w%)、其它杂质(4.92w%),其它杂质主要为酯类、聚合物、催化剂等反应副产物等杂质。闪蒸温度60℃,闪蒸压力0.05Mpa,蒸汽冷凝液19g,81g闪蒸釜液进入真空冷冻干燥机。

[0085] 上述闪蒸釜液81g进入真空冷冻干燥机,压力15Pa,冷阱温度-70℃,得到57g凝液,和24g固体。

[0086] 上述24g固体加入30g环戊烷,加热溶解,趁热过滤滤液冷却结晶温度20℃,结晶50分钟,固液分离得到9.9g戊二酸晶体。干燥后的产品戊二酸纯度99.83%,结晶回收率61.77%。

[0087] 为便于比较,将主要实验条件和实验结果列于表1。

[0088] 【实施例6】

[0089] 取100g己二酸氧化液,以重量份计,所述氧化液的典型组成为环己烷(21w%)、醋酸(48w%)、己二酸(17.55w%)、水(7.40w%)、其它杂质(6.05w%),其它杂质主要为酯类、聚合物、催化剂等反应副产物杂质。闪蒸温度120℃,闪蒸压力0.2Mpa,蒸汽冷凝液30g,70g闪蒸釜液进入真空冷冻干燥机。

[0090] 上述闪蒸釜液70g进入真空冷冻干燥机,压力20Pa,冷阱温度-70℃,得到47g凝液,和23g固体。

[0091] 上述20g固体加入30g环戊酮,加热溶解,趁热过滤,滤液冷却结晶温度25℃,结晶40分钟,固液分离得到13.3g己二酸晶体。干燥后的产品己二酸纯度99.85%,结晶回收率75.21%。

[0092] 为便于比较,将主要实验条件和实验结果列于表1。

[0093] 【实施例7】

[0094] 取100g戊二酸氧化液,以重量份计,所述氧化液的典型组成为环戊烷(15w%)、醋酸(55w%)、戊二酸(16w%)、水(4.08w%)、其它杂质(4.92w%),其它杂质主要为酯类、聚合物、催化剂等反应副产物等杂质。闪蒸温度60℃,闪蒸压力0.1Mpa,蒸汽冷凝液20.00g,80g闪蒸釜液进入真空冷冻干燥机。

[0095] 上述闪蒸釜液75g进入真空冷冻干燥机,压力10Pa,冷阱温度-80℃,得到57g凝液,和18g固体。

[0096] 上述18g固体加入30g环戊醇,加热溶解,趁热过滤,滤液冷却结晶温度20℃,结晶50分钟,固液分离得到10.3g戊二酸晶体。干燥后的产品戊二酸纯度99.87%,结晶回收率64.29%。

[0097] 为便于比较,将主要实验条件和实验结果列于表1。

[0098] 本发明提出的具体的环烷烃氧化法制二元酸氧化液中羧酸二酸分离提纯的方法,已通过较佳实施例子进行了描述,相关技术人员明显能在不脱离本发明内容、精神和范围内对本文所述的结构和制备方法进行改动或适当变更与组合,来实现本发明技术。特别需要指出的是,所有相类似的替换和改动对本领域技术人员来说是显而易见的,他们都被视为包括在本发明精神、范围和内容中。

[0099] 表1

[0100]

	闪蒸温度/℃	二元酸	闪蒸压力/MPa	真空冷冻干燥压力/Pa	冷阱温度/℃	溶剂	结晶时间/分钟	结晶温度/℃	二元酸纯度/%	结晶回收率/%
实施例 1	90	戊二酸	0.2	5	-50	环戊酮	20	15	99.71	64.18
实施例 2	110	己二酸	0.05	0.1	-50	环己烷	50	10	99.78	75.62
实施例 3	100	戊二酸	0.1	1	-60	环己醇	30	5	99.60	69.10
比较例 1	100	戊二酸	0.1	--	--	环己醇	30	5	85.12	47.88
实施例 4	80	己二酸	0.1	10	-60	环己酮	10	0	99.52	75.42
比较例 2	80	己二酸	0.1	--	--	环己酮	10	0	84.37	51.58
实施例 5	60	戊二酸	0.05	15	-70	环戊烷	50	20	99.83	61.77
实施例 6	120	己二酸	0.2	20	-70	环戊酮	40	25	99.85	75.21
实施例 7	60	戊二酸	0.1	10	-80	环戊醇	50	20	99.87	64.29