



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101146757 B

(45) 授权公告日 2013. 08. 21

(21) 申请号 200680009282. 5

B01D 3/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 03. 20

B01D 3/14 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07C 63/15 (2006. 01)

60/663, 792 2005. 03. 21 US

C07C 63/00 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2007. 09. 21

CN 1137266 A, 1996. 12. 04, 权利要求, 说明书 6 — 9 页、14 — 16 页, 图 1.

(86) PCT申请的申请数据

审查员 罗玲

PCT/US2006/009828 2006. 03. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02006/102137 EN 2006. 09. 28

(73) 专利权人 BP 北美公司

地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 托马斯·M·巴托斯

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 杨海荣 穆德骏

(51) Int. Cl.

C07C 51/265 (2006. 01)

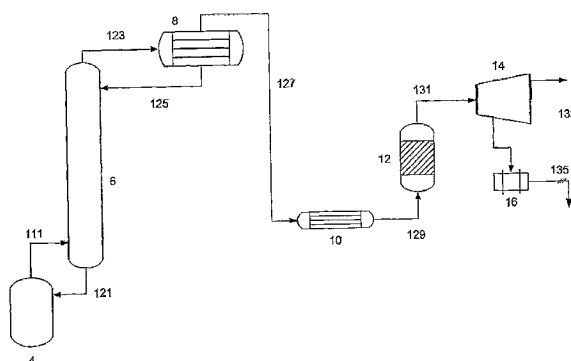
权利要求书2页 说明书20页 附图3页

(54) 发明名称

制造芳族羧酸时改进的能量回收

(57) 摘要

在对芳族烃液相氧化制造芳族羧酸过程中, 通过以下方法回收能量: 对反应器顶部蒸汽进行高效分离以形成包含水和有机杂质的高压气态顶部流; 通过与合适的吸热材料进行热交换, 从该高压气态顶部流回收热能, 使得形成包含存在于该高压气态顶部流中的约 20 重量% 至约 60 重量% 水的冷凝液和形成高压废气; 和从该高压废气以功形式回收能量。优选使用用于能量回收的等熵机构如膨胀机回收该功。也提供用于该方法的设备。



1. 一种在由芳族烃液相氧化制造芳族羧酸的过程中用于能量回收的方法,所述液相氧化形成包含反应溶剂和水的反应顶部蒸汽,所述方法包括如下步骤:

- a) 对反应顶部蒸汽进行高效分离,以至少形成包含水和有机杂质的高压气态顶部流;
- b) 通过与吸热材料进行热交换,从高压气态顶部流回收热能,使得形成包含存在于所述高压气态顶部流中的 20 重量%至 60 重量%水的冷凝液,包含存在于所述高压气态顶部流中的 40 ~ 80 重量%水的高压废气保持未冷凝,所述吸热材料的温度或压力增加;
- c) 使步骤 b) 的保持未冷凝的包含存在于所述高压气态顶部流中的 40 ~ 80 重量%水的高压废气膨胀,以从高压废气以功的形式回收能量,和
- d) 将步骤 b) 中的温度或压力增加的吸热材料引导至方法的另一步骤用于加热,或在方法以外使用。

2. 如权利要求 1 所述的方法,进一步包括如下步骤:在从高压废气以功的形式回收能量之前,使高压废气进行热氧化从而氧化至少一部分有机杂质。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其中在步骤 b) 中提取的热能在所述方法的其他部分用于加热。

4. 一种制造芳族羧酸的方法,所述方法包括如下步骤:

a) 在 120℃至 250℃范围的温度下、在液相条件下,在包含至少一种原子量在 23 至 178 范围的重金属的催化剂和卤素助催剂的存在下,在包含 C₁-C₈ 一元羧酸的反应溶剂中,于包含至少一个反应容器的反应区中用氧化剂气体氧化芳族烃而形成芳族羧酸,从而形成芳族羧酸产物以及包含水蒸汽与溶剂蒸汽的反应顶部蒸汽;

b) 对至少一部分反应顶部蒸汽进行高效分离,以形成包含来自反应顶部蒸汽的至少 95 重量%溶剂的液体底部流、和包含来自反应顶部蒸汽的移出部分的至少 50 重量%水的高压气态顶部流;

c) 通过使用吸热材料从高压气态顶部流交换热,从而以热的形式回收能量,使得形成包含来自高压气态顶部流中的 20 重量%至 60 重量%水的冷凝液,包含存在于所述高压气态顶部流中的 40 ~ 80 重量%水的高压废气保持未冷凝,所述吸热材料的温度或压力增加;

d) 使步骤 c) 的保持未冷凝的包含存在于所述高压气态顶部流中的 40 ~ 80 重量%水的高压废气膨胀,以从高压废气以功的形式回收能量;和

e) 将步骤 d) 中的温度或压力增加的吸热材料引导至方法的另一步骤用于加热,或在方法以外使用。

5. 如权利要求 4 所述的方法,进一步包括如下步骤:将至少一部分液体底部流返回至反应区。

6. 如权利要求 4 所述的方法,其中 C₁-C₈ 一元羧酸溶剂是乙酸。

7. 如权利要求 4 所述的方法,其中所述至少一种重金属包含钴和选自锰、铈、锆和钪的一种以上的第二种金属。

8. 如权利要求 7 所述的方法,其中所述至少一种重金属以 100ppmw 至 6000ppmw 范围的量存在。

9. 如权利要求 7 所述的方法,其中所述卤素助催剂是溴助催剂。

10. 如权利要求 9 所述的方法,其中所述溴助催剂包含选自 Br₂、HBr、NaBr、KBr、NH₄Br、

苜基溴、溴乙酸、二溴乙酸、四溴乙烷、二溴化乙烯、溴乙酰溴、溴蒽和二溴蒽的一种以上溴化合物。

11. 如权利要求 4 所述的方法,其中在 $5\text{kg}/\text{cm}^2$ 至 $40\text{kg}/\text{cm}^2$ 范围的表压下进行氧化。
12. 如权利要求 11 所述的方法,其中所述芳族羧酸是对苯二甲酸。
13. 如权利要求 12 所述的方法,其中所述芳族烃包含对二甲苯。
14. 如权利要求 4 所述的方法,其中在步骤 c) 中以热的形式回收的能量在所述方法的其他部分用于加热。

制造芳族羧酸时改进的能量回收

[0001] 发明背景

[0002] 芳族羧酸如苯甲酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、苯偏三酸、苯均四酸、苯均三酸和萘二甲酸对于许多化学品和聚合物产物是重要中间产物。芳族羧酸可以用合适的芳族烃原料的液相氧化而制造。例如，美国专利第 2,833,816 号，这里参考地引入，公开了使用具有钴和锰组分的催化剂、在溴的存在下、使二甲苯异构体液相氧化成相应的苯二甲酸。作为进一步的例子，美国专利第 5,103,933 号，这里参考地引入，公开了二甲基萘液相氧化成萘二甲酸也可以在溴和具有钴和锰组分的催化剂的存在下实现。通常地，例如在美国专利第 3,584,039 号、美国专利第 4,892,972 号和美国专利第 5,362,908 号中描述的，在随后的过程中提纯芳族羧酸，其涉及在还原环境中使粗芳族羧酸接触催化剂和氢气。

[0003] 使用包含芳族烃和溶剂的反应混合物进行芳族烃液相氧化成芳族羧酸。通常地，溶剂包含 C_{1-8} 一元羧酸，例如乙酸或苯甲酸或它们与水的混合物。如这里使用的，“芳族烃”是指由碳原子和氢原子构成、并具有一个以上芳环的分子，例如苯环或萘环。为了本申请的目的，“芳族烃”包括具有一个以上的杂原子如氧或氮原子的这样的分子。适合液相氧化制造芳族羧酸的芳族烃一般包含具有至少一个可氧化成羧酸基团的取代基的芳族烃，例如烷基芳族烃如二甲基苯和二甲基萘。如这里使用的，“芳族羧酸”是指具有至少一个羧酸基团的芳族烃。

[0004] 催化剂也存在于氧化反应混合物中。通常地，催化剂包含助催化剂如溴和至少一种合适的重金属组分。合适的重金属包括原子量在约 23 至约 178 范围中的重金属。例子包括钴、锰、钒、钼、铬、铁、镍、锆、铈或镧系金属如铈。这些金属的合适形式包括例如乙酸盐、氢氧化物和碳酸盐。

[0005] 分子氧的来源也引入到反应器中。通常地，使用氧气作分子氧的来源，起泡或以其他方式混合到液相反应混合物中。一般使用空气供应氧气。

[0006] 随后的提纯过程通常包括在还原条件下使氧化的粗芳族羧酸产物的溶液与氢气和催化剂接触。用于该提纯的催化剂通常包含合适载体如碳或二氧化钛上的一种以上的活性加氢金属如钌、铑、钯或铂。

[0007] 对该液相氧化过程已经进行了许多修改和改进，例如：授权给 Jhung 等的美国专利第 6,194,607 号公开了在二甲苯异构体氧化成苯二甲酸中将碱金属或碱土金属加到反应混合物中；授权给 Belmonte 等的美国专利第 5,112,992 号公开了将铈加到氧化催化剂中；授权给 Partenheimer 等的美国专利第 5,081,290 号公开了操作乙酸盐浓度以控制氧化的速率。

[0008] 芳族烃在液相氧化中的氧化反应是放热反应。反应热通常通过使液体反应混合物沸腾而移出。结果，在反应容器内在液体上方形成蒸汽相。这样的蒸汽相通常含有大量的反应溶剂。通常从反应容器移出顶部气体以控制反应放热，但是这样的移出带来显著的溶剂损失。显著的溶剂损失将是不理想的，从该蒸汽相回收溶剂是有利的。移出的顶部气体可以至少部分地冷凝并以冷凝液的形式循环到反应容器或用在该过程的其它地方、下游过程步骤或集成操作中。

[0009] 从氧化反应移出的顶部气体通常处于高压下,含有相当量的能量。从氧化反应顶部气体回收能量显著地减少了芳族羧酸生产过程的整体能量需求。随全球能量需求增长和随对特定芳族羧酸的需求增长,这样的能量回收的重要性继续增长。对许多产能方法的越来越多的环境和管理约束进一步提升回收该过程的能量的重要性。

[0010] 已经努力通过将上述流冷凝和对回收的热进行交换以产生中等压力蒸汽,从而由高压顶部气体回收能量。在这样的冷凝操作中,进入冷凝器的气态流中的所有或基本所有的水冷凝成液体形式。授权给 Abrams 的美国专利第 5,723,656 和 5,612,007 号,这里参考地引入,部分地公开了液相氧化过程,其中将氧化顶部气体引导至高压高效分离设备以从氧化顶部气体移出至少 95 重量%的溶剂和形成高压顶部气态流,将高压顶部气态流引导至用于能量回收的机构。

[0011] 授权给 Miller 等的美国专利第 6,504,051 号,这里参考地引入,部分地公开了如在 Abrams 中的具有从反应器废气回收能量的液相氧化过程,其中将氧化顶部气体引导至水去除塔,从其得到包含氧气消耗尽的废气、水和少量溶剂和反应副产物的顶部蒸汽流。Miller 等公开了将顶部蒸汽流分离成可以引导至能量回收装置的第一部分和引导至冷凝器的第二部分,可冷凝组分从冷凝器返回水去除塔,剩下的气体可以引导至能量回收装置。

[0012] 由 Abrams 和由 Miller 等公开的能量回收方案可以回收高压气态顶部流中可利用的相当部分的能量。但是,高压气态顶部流中可利用的相当量的能量仍然未得到利用。过去的冷凝所有或一部分高压气态顶部流以回收能量的尝试已经使用了完全冷凝。其它尝试依靠来自完全冷凝流的不可冷凝气体或未冷凝流的膨胀用于能量回收。随能量需求整体地增加,对一些芳族羧酸的需求增加和对产能方法的环境和管理约束增加,回收至少一部分这样未被利用的能量的重要性也增加。

[0013] 因此,需要一种从在芳族烃液相氧化制造芳族羧酸时产生的顶部气体回收能量的改进方法。

发明内容

[0014] 本发明人发现,通过使用部分冷凝回收热能,接着以功的形式回收能量,优选使用用于回收能量的等熵机构、更优选使用膨胀机,可以从芳族烃液相氧化制造芳族羧酸时由反应顶部蒸汽形成的高压气态顶部流回收令人吃惊量的能量。不像前面的通过基本完全冷凝提取热能的能量回收方法,部分冷凝高压气态顶部流使得可回收相当的热能,同时将大量的能量仍留在从冷凝器排出的高压废气中,其可以以功形式回收。用热提取和功提取的组合进行的能量回收在适当的点有利地采用每种能量回收方法。

[0015] 在一个实施方案中,本发明是由其中形成包含反应溶剂和水的反应顶部蒸汽的芳族烃液相氧化制造芳族羧酸时能量回收的方法。该方法包括步骤:对反应顶部蒸汽进行高效分离以形成包含水和有机杂质的高压气态顶部流;经与合适的吸热材料交换热从该高压气态顶部流回收热能,使得形成包含存在于该高压气态顶部流中的约 20 重量%至约 60 重量%水的冷凝液和形成高压废气;和从该高压废气以功形式回收能量。任选地,该方法可以进一步包括步骤:在从高压废气以功的形式回收能量之前,使高压废气进行热氧化,从而氧化至少一部分有机杂质。优选地,这样的热氧化是催化的。优选地,以功的形式回收能量的步骤包括将至少一部分高压废气引导至膨胀机。优选使用用于能量回收的等熵机构、优选

膨胀机,进行从高压废气以功的形式回收能量的步骤。

[0016] 在另一个实施方案中,本发明提供一种芳族羧酸的制造方法。该方法包括步骤:在约 120℃至约 250℃范围的温度下,在液相条件下,在包含至少一种原子量在约 23 至约 178 范围的重金属的催化剂和卤素助催化剂的存在下,在包含 C_1-C_8 一元羧酸的反应溶剂中,在包含至少一个反应容器的反应区中,用氧化剂气体氧化芳族烃而形成芳族羧酸,从而形成芳族羧酸产物和包含水蒸汽与溶剂蒸汽的反应顶部蒸汽;对反应顶部蒸汽进行高效分离,从而形成包含来自反应顶部蒸汽的至少 95 重量%溶剂的液体底部流、和包含来自反应顶部蒸汽的至少 50 重量%水的高压气态顶部流;通过使用合适的吸热材料从高压气态顶部流交换热,从而以热的形式回收能量使得形成包含高压气态顶部流中的约 20 重量%至约 60 重量%水的冷凝液和形成高压废气;和从高压废气以功的形式回收能量。

[0017] 任选地,该方法可以进一步包括步骤:将所有或一部分液体底部流返回反应区。优选地,以功的形式回收能量的步骤包括将至少一部分高压废气引导至膨胀机。优选地,使用用于能量回收的等熵机构、优选膨胀机,进行从高压废气以功的形式回收能量的步骤。

[0018] 在另一个实施方案中,本发明提供一种用于从芳族烃液相氧化制造芳族羧酸时形成的反应顶部蒸汽高效回收能量的设备。该设备包括:反应容器,具有用于移出反应顶部蒸汽的排放口;与反应容器保持流体连通的高效分离设备,具有至少一个用于接收来自反应容器的反应顶部蒸汽的蒸汽入口、至少一个用于接收液体以逆流接触反应顶部蒸汽的液体入口、至少一个用于移出液体的液体出口和至少一个用于移出高压气态顶部流的气体出口;与高效分离设备保持流体连通的冷凝器,该冷凝器适于通过部分冷凝至少一部分高压顶部气态流和与吸热材料交换热,从而从高压气态顶部流提取能量;和与冷凝器保持流体连通的膨胀机,具有至少一个用于接收包含水的废气的入口和至少一个用于以比废气更低的压力排出排放气的出口。高效分离设备可以是一个以上的高效蒸馏塔。优选地,该冷凝器适于冷凝存在于高压顶部气态流中的约 20 重量%至约 60 重量%的水。优选地,该设备进一步包含与冷凝器和膨胀机保持流体连通的热氧化单元。任选地,该冷凝器可以进一步适于将冷凝的流体从冷凝器返回到高效分离设备。

附图说明

[0019] 图 1 是表示本发明的实施方案的工艺流程图。图 2 表示在芳族烃液相氧化制造芳族羧酸中回收能量的现有方案。图 3 是表示根据与依据本发明的实施方案的能量回收比较的两个现有方案进行的能量回收的图。

具体实施方式

[0020] 本发明提供从芳族烃液相氧化制造芳族羧酸时形成的反应器顶部蒸汽回收能量的改进的方法和设备。从对反应器顶部蒸汽进行的高效分离产生的高压气态顶部流回收能量。以热的形式和以功的形式回收能量。这两种能量回收形式的组合导致回收的能量总量更大。

[0021] 存在于上述高压气态顶部流中的水代表着相当的能量来源。本发明人已经发现,以热的形式和以功的形式从该水中提取能量的组合使总能量回收比主要以热的形式或主要以功的形式提取能量显著地更大。

[0022] 当该高压气态顶部流处于其最高温度时,从该流提取热能最有效。随该流冷却,热能提取变得有效性比以功的形式提取能量低。由热提取和功提取的组合的能量回收在适合的点有利地利用了每种能量回收方法。令人吃惊地,使用这样的组合,可以回收显著更大量的能量。

[0023] 在一个实施方案中,通过冷凝仅一部分存在的水以热形式从所述高压气态顶部流回收能量,和通过对包含未冷凝部分水的流进行膨胀以功形式回收能量。

[0024] 如这里使用的“冷凝”是指物流中的水与在相似条件下冷凝的其它物质一起的冷凝。如这里使用的“完全冷凝”是指物流中大于约 90 重量%的水冷凝。

[0025] 由部分冷凝高压气态顶部流提取热能与由高压气态顶部流的未冷凝部分提取功的组合回收的总能量,比现有的在没有冷凝下使用膨胀从包含水的高压气态顶部流回收能量或现有的使用完全冷凝和膨胀的组合回收能量的商业实施方案回收的能量显著更大。

[0026] 下面更详细地描述由本发明的方法和设备提供的能量回收。

[0027] 可以以间歇过程、连续过程或半连续过程进行芳族烃液相氧化制造芳族羧酸。在通常包含一个以上反应器的反应区中进行氧化反应。将包含芳族烃原料、溶剂和催化剂与通常为溴的助催化剂的各组分合并,从而形成反应混合物。在连续或半连续过程中,优选在引入到反应区之前在混合容器中合并反应混合物组分,但是,可以在反应区中形成反应混合物。

[0028] 本发明适合的芳族羧酸包括具有一个以上芳环、且可以在液相体系中通过气态和液体反应物的反应而制造的一元或多元羧化的物质。本发明特别适合的芳族羧酸的例子包括对苯二甲酸、苯均三酸、苯偏三酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、苯甲酸和萘二甲酸。

[0029] 合适的芳族烃原料一般包含具有至少一个可氧化成羧酸基团的基团的芳族烃。可氧化的取代基可以是烷基如甲基、乙基或异丙基。也可以是已经含有氧的基团如羟基烷基、甲酰基或酮基。该取代基可以相同或不同。原料化合物的芳族部分可以是苯核或可以是双环或多环,如萘核。原料化合物的芳族部分上可氧化取代基的数目可以等于该芳族部分上可利用的位点数,但是一般小于所有这样的位点,优选 1 至约 4,更优选 1~3。有用的原料化合物的例子包括甲苯、乙苯、邻二甲苯、对二甲苯、间二甲苯、1-甲酰基-4-甲基苯、1-羟甲基-4-甲基苯、1,2,4-三甲基苯、1-甲酰基-2,4-二甲基苯、1,2,4,5-四甲基苯、烷基-、羟甲基-、甲酰基-和酰基-取代的萘化合物,如 2,6-和 2,7-二甲基萘、2-酰基-6-甲基萘、2-甲酰基-6-甲基萘、2-甲基-6-乙基萘和 2,6-二乙基萘、甲苯甲醛、烷基取代的苯、烷基取代的萘、甲苯甲酸、甲基苯乙酮、烷基苄醇、前述任意物质的部分氧化中间产物和它们的任意组合。

[0030] 为了由相应芳族烃前体的氧化而制造芳族羧酸,例如用对位二取代的苯制造对苯二甲酸或用二取代的萘制造萘二甲酸,优选使用相对纯的原料,更优选对应于所需酸的前体的含量为至少约 95 重量%、更优选至少 98 重量%或甚至更高的原料。用来制造对苯二甲酸的优选芳族烃包含对二甲苯。甲苯是用于制备苯甲酸的优选原料。

[0031] 包含水性羧酸的溶剂例如苯甲酸是优选的,尤其是低级烷基(如 C_1-C_8)一元羧酸如乙酸,这是因为它们在用于制造芳族羧酸的通常氧化反应条件下趋于很少地被氧化,可以提高氧化的催化效果。合适的羧酸溶剂的具体例子包括乙酸、丙酸、丁酸、苯甲酸和它们的混合物。在通常的氧化反应条件下氧化成一元羧酸的乙醇和其它助溶剂材料也可以原样

地使用,或与具有良好效果的羧酸组合使用。当然,为了整体工艺效率和和最小化分离的目的,当使用包含一元羧酸和所述助溶剂的混合物的溶剂时,助溶剂优选应可氧化成所使用的一元羧酸。

[0032] 根据本发明使用的催化剂包含有效地将芳族烃原料催化氧化成芳族羧酸的材料。优选地,该催化剂可溶在液体氧化反应混合物中以促使催化剂、氧气和液体原料之间的接触;但是,也可以使用多相催化剂或催化剂组分。通常地,催化剂包含溴助催化剂和至少一种合适的重金属组分如原子量在约 23 至约 178 范围的金属。合适的重金属的例子包括钴、锰、钒、钼、铬、铁、镍、锆、铈或镧系金属如铈。这些金属的合适形式包括如乙酸盐、氢氧化物和碳酸盐。催化剂优选包含单独的钴化合物或其与锰化合物、铈化合物、锆化合物或铈化合物中的一种以上化合物的组合。

[0033] 通常地,使用助催化剂以促进催化剂金属的氧化活性,优选不产生不期望类型或水平的副产物,优选以可溶在液体反应混合物中的形式使用。通常使用卤素化合物作为助催化剂,例如卤化氢、卤化钠、卤化钾、卤化铝、卤取代的烃、卤取代的羧酸和其它卤代化合物。优选地,使用溴化合物作为助催化剂。合适的溴助催化剂包括溴苄、二溴苄、 Br_2 、 HBr 、 NaBr 、 KBr 、 NH_4Br 、苄基溴、溴乙酸、二溴乙酸、四溴乙烷、二溴化乙烯、溴乙酰溴或它们的混合物。

[0034] 在通常包含一个以上反应容器的反应区中进行氧化反应。合适的氧化反应容器是建造成承受所采用并存在于反应区中的高压高温条件和腐蚀性液体和蒸汽相内容物的那些容器,允许加入和混合催化剂、液态和气态反应物和溶剂,移出芳族羧酸产物或包含该产物的液体用于回收和移出液相氧化反应产生的高压蒸汽用于控制反应热。使用的反应器类型包括但不限于,连续搅拌罐反应器和活塞流反应器。通常地,氧化反应器包含圆筒形容器,当将容器布置用于工艺使用时中心轴通常竖直地延伸,具有一个以上的混合零件用于将氧气分布在液相沸腾反应混合物内。通常地,混合零件包含一个以上安装在可旋转或可以其他方式移动的轴上的叶轮。例如,叶轮可以从可旋转的中心竖直轴延伸。反应器可以由用于承受所用特定温度、压力和反应化合物的材料建造。一般地,合适的氧化反应器使用惰性抗腐蚀性材料如钛建造或可以用如钛或玻璃等材料衬里,以改进对腐蚀和其它有害影响的抵抗性。例如,由于酸溶剂和一些反应产物如溴代甲烷的腐蚀性,所以使用钛和玻璃或其它合适的抗腐蚀性材料用于在通常的反应条件下使用包含乙酸的溶剂和包括溴助催化剂的催化剂体系由对二甲苯制造对苯二甲酸的反应器和一些其它工艺设备。

[0035] 分子氧的源也引入到反应区中。通常地,使用氧化剂气体作为分子氧的气态来源。通常使用空气作为分子氧的来源。富集氧的空气、纯氧气和包含通常至少约 10 体积%的分子氧的其它气态混合物也是有用的。下文将认识到,随所述来源的分子氧含量增加,压缩机需求和对反应器废气中惰性气体的处理减少。可以在一个以上的位置将分子氧的来源引入到反应区中,通常以促进分子氧和其它反应化合物之间接触的方式引入。通常地,在氧化反应容器的下部引入氧化剂气体,用混合零件如一个以上安装在旋转轴上的叶轮进行分布。氧化剂气体的分子氧含量变化,但是通常在约 5 体积%至约 100 体积%分子氧的范围中。为避免形成潜在爆炸性混合物,一般加入氧化剂气体使得反应区中液体反应混合物上方的蒸汽相中未反应氧气在可燃极限下。将该蒸汽相的氧气含量保持在可燃极限下取决于氧气引入的方式和速率、反应速率(受反应条件影响)和废气抽出。通常,与上述操作参数相关的量供应氧化剂气体,使得反应混合物上方的蒸汽相含有约 0.5 体积%至约 8 体积%的

氧气（以无溶剂基础测定）。

[0036] 原料、催化剂、氧气和溶剂的比例对本发明不是关键，不仅随原料的选择和预期的产物而且随工艺设备的选择和操作因素变化。溶剂与原料的重量比合适地在约 1 : 1 至约 30 : 1 范围中。通常以基于原料至少化学计量的量使用氧化剂气体，但是不要大得使液体反应上方的蒸汽相中的未反应氧气超过可燃极限。基于芳族烃原料和溶剂的重量，以大于约 100ppmw，优选大于约 500ppmw 和小于约 10,000ppmw，优选小于约 6,000ppmw，更优选小于约 3000ppmw 的催化剂金属浓度合适地使用催化剂。优选卤素助催化剂，更优选溴以使卤素与催化剂金属的原子比合适地大于约 0.1 : 1，优选大于约 0.2 : 1 和合适地小于约 4 : 1，优选小于约 3 : 1 的量存在。卤素与催化剂金属的原子比最优选在约 0.25 : 1 至约 2 : 1 范围中。

[0037] 在氧化反应条件下将芳族烃原料氧化成包含芳族羧酸的产物。在足以驱动氧化反应和提供理想纯度同时限制溶剂燃烧的温度下操作该反应。将氧化产生的热驱散以维持反应条件。通常地，通过使反应混合物沸腾和从反应区移出沸腾产生的蒸汽来驱散反应热。一般地，合适的温度超过约 120℃，优选超过 140℃和小于约 250℃，优选小于约 230℃。在几种芳族羧酸如对苯二甲酸、苯甲酸和萘二甲酸的制造中，约 145℃至约 230℃之间的反应温度是典型的。在低于约 120℃的温度下，氧化反应可能进行缓慢，导致产物纯度不够和不理想的低转化。例如，在小于约 120℃的温度下对二甲苯氧化生成对苯二甲酸可以花费大于 24 小时以进行到基本完成。由于它的高水平杂质，所得对苯二甲酸产物可能需要相当大的额外处理。在 250℃以上的温度下，由于溶剂燃烧，可发生相当的溶剂损失。

[0038] 在至少足够高以维持容器中包含原料和溶剂的基本液相的压力下进行氧化反应。一般地，约 5kg/cm² 至约 40kg/cm² 的压力是合适的，特定过程的优选压力随原料和溶剂组成、温度和其它因素变化，但是通常在约 10kg/cm² 至约 30kg/cm² 之间。对于给定的生产量和条件，在反应区中的停留时间可以合适地变化，约 20 分钟至约 150 分钟一般适合一系列的过程。对于芳族酸产物基本可溶在反应溶剂中的过程、如通过假枯烯在乙酸溶剂中的氧化而制造苯偏三酸中，液体中固体浓度可忽略。在其它过程如使用乙酸和水作为反应混合物的溶剂进行二甲苯氧化成对苯二甲酸或间苯二甲酸中，固体含量可以高至液体反应体的约 50 重量%，约 10 重量%至约 35 重量%的水平更典型。芳族酸制造中的技术人员将认识到，优选的条件和操作参数随不同产物和过程而变化，可以在上面指定的范围内或甚至在该范围外变化。

[0039] 在来自液相氧化的一部分液体反应混合物中成浆或溶解的芳族羧酸反应产物可以使用常规技术处理以回收其中含有的芳族羧酸反应产物。通常地，将成浆、溶解或成浆和溶解在液相反应混合物中的所述原料芳族羧酸产物和副产物从反应区移出，并用合适的技术回收。因此，所述液相氧化除氧化反应步骤外还可包括如下步骤：从液相氧化反应混合物回收包含芳族羧酸和包括反应副产物的杂质的产物。优选以固体产物回收该产物。

[0040] 可以用结晶回收溶解在液体中的可溶性产物，通常通过冷却和释放来自氧化反应区的液体浆体或溶液上的压力来实现结晶。通常用离心、过滤或它们的组合从该液体分离出在该液体中成浆的固体产物、和从反应液体或从结晶溶剂结晶的固体。用上述技术从反应液体回收的固体产物包含芳族羧酸和包括芳族原料副产物的杂质。从液体反应混合物回收固体产物之后剩下的液体也称为氧化母液，其包含溶剂一元羧酸、水、催化剂和助催化剂、

液相氧化的可溶性副产物和可存在的杂质如来自循环流的杂质。氧化母液通常也含有从该液体仍未回收的少量芳族羧酸和芳族原料的部分或中间氧化产物。优选将母液至少部分返回到至少一个液相氧化的反应区,从而重复使用其在液相反应中有用的组分如催化剂、助催化剂、溶剂和可转化成所需芳族羧酸的副产物。

[0041] 在本发明的优选实施方案中,通过例如在一系列结晶容器中进行分段结晶,其中从前段到后段温度和压力依次降低,从该液体中回收包含芳族羧酸和液相氧化反应副产物的来自氧化的液相反应产物混合物,以增加产物回收。以 2~4 段结晶,例如从约 140℃ 至约 250℃ 范围的氧化反应温度和约 5kg/cm² 至约 40kg/cm² 范围的表压,至约 110℃ 至约 150℃ 的最终结晶温度和环境压力至约 3kg/cm² 的压力,提供固体芳族羧酸产物的基本结晶。经结晶从固体产物分离的氧化母液可以返回到上述反应区。通过将由于反应产物混合物的闪蒸或其它压力降低而形成的气相移出,从而从用于结晶的容器移出热,优选将从一个以上的段移出的蒸汽相冷凝、并如下文讨论那样通过一个以上的附加回收段直接或间接地至少部分地返回到用于液相反应的反应区。

[0042] 从液相氧化回收的固体产物,通常包含芳族羧酸和包括氧化副产物如芳族原料中间氧化产物的杂质,可以用任何合适的技术从回收固体产物产生的液体氧化母液中分离出来。例子包括离心、真空过滤、加压过滤和使用带式过滤器的过滤。优选在分离之后,用包含水如纯水的液体、或包含可有利地返回氧化反应的少量溶剂一元羧酸、催化剂、芳族原料、氧化副产物或其组合的洗涤液,对得到的固体产物进行洗涤,所述洗涤液可以直接洗涤或与其它液体如氧化母液循环液或返回反应区的其它液体组合。从氧化母液回收的固体不纯芳族羧酸的分离和固体产物的洗涤可以通过使用加压过滤器在压力下经溶剂交换过滤而实现,如 US5,679,846 和 US5,200,557 中所公开。用于该分离的优选过滤装置为 BHS Fest 过滤器,如 US5,200,557 中更完全地描述的。

[0043] 可以将从滤饼移出的洗涤液和氧化母液直接或间接转移到液相氧化中。在多个段中,使用越来越纯的洗涤液、例如从下游段的滤饼移出的液体作为前面段的洗涤液,对固体产物过滤和洗涤,可以通过浓缩从过滤的固体置换出的溶剂一元羧酸用于返回氧化来提供另外的益处。在更具体的实施方案中,由该正置换过滤产生的被洗涤液润湿的滤饼从最后的洗涤段引导至干燥段,在干燥段中任选地通常在轻至中等压力下接触惰性气体,用于从该饼基本除去残液。在洗涤和从包含芳族羧酸和副产物的固体产物基本去除洗涤液之后,可以对得到的固体进行干燥,引导至储存或其它步骤,所述其他步骤可以包括制备用于提纯固体产物的反应溶液。优选地,送往提纯的固体产物中残留溶剂一元羧酸的水平为约 5000ppmw 或更少。固体产物可以用氮气或其它惰性气体的流动流干燥以减少残留的溶剂水平。

[0044] 在反应区中液体反应混合物上方的蒸汽相(也称为反应顶部蒸汽或反应蒸汽相)包含溶剂和水。顶部蒸汽也可以含有未反应的氧化剂气体、气态反应副产物如碳氧化物、汽化的反应副产物如溴甲烷、催化剂或它们的组合。如果使用空气作氧化剂气体,那么反应顶部蒸汽通常包含溶剂、水、过量氧气(如果有)、碳氧化物、氮气和反应副产物。

[0045] 将一部分反应蒸汽相从反应区转移到分离区,在分离区中进行从反应顶部蒸汽中的水高效分离出溶剂。如这里使用的,“高效分离”是指从反应顶部蒸汽分离主要包含反应溶剂的组分,使得存在于反应器顶部蒸汽中的至少约 95 重量%的反应溶剂被移出。优

选地,进行高效分离使得由高效分离形成的高压气态顶部流的反应溶剂含量不大于存在于反应顶部蒸汽中的约 5 重量%反应溶剂,更优选不大于约 2 重量%,最优选不大于约 1 重量%。高效分离帮助减少溶剂损失和帮助减少反应使用的补充溶剂的量。高效分离也使水基本保留在对能量回收有用的气相中。该高效分离产生液体底部流和高压气态顶部流,通常将全部或部分液体底部流返回到反应区以提供补充溶剂。液体底部流主要由溶剂组成,液体底部流也可以含有一些重杂质、副产物、催化剂、水或它们的组合。优选地,液体底部流含有小于 35 重量%的水,更优选小于 25 重量%的水。在使高压气态顶部流具有反应压力的至少约 80%,优选至少约 90%,更优选至少约 95%的压力下进行该高效分离。本领域的技术人员将认识到,可以在大于反应压力的压力下进行高效分离,但是作为实际情况,优选在使高压气态顶部流具有反应压力的至多约 100%的压力下进行该高效分离。分离区的设备的压力等级优选为蒸汽相从其送往分离的氧化步骤的氧化反应容器或区的压力等级的至少约 80%,更优选约 90%至约 110%。

[0046] 可以将反应蒸汽相从液相氧化的反应区转移到分离区,当直接安装或紧密结合氧化反应容器或其它反应区安装有分离装置时则直接转移,或例如用实现转移的合适管道、阀、泵等间接转移。来自液相氧化的少部分高压高温反应蒸汽相可以送往其它应用,例如产生高压蒸汽或热交换流体。优选地,转移到分离装置的蒸汽相仍然处于足够高的温度和压力,使得进入分离区的反应蒸汽相的能量含量至少基本保留,反应蒸汽相提供了与供应给分离区的回流液接触的、用于分离的足够的热。最优选地,通过从反应区直接通过或通过合适的压力等级管道使得进入分离区的蒸汽相比液相氧化的反应温度冷仅仅约 10℃和进入分离区的反应蒸汽相的压力比液相氧化的压力小仅仅约 3kg/cm²,达到反应蒸汽相转移到分离区。

[0047] 用于根据本发明的反应蒸汽相处理的分离区可以包含任何装置,该装置适合如上述从液相氧化移出并以高温高压存在于该装置中的高温高压反应蒸汽相中的水基本分离出溶剂一元羧酸,以得到富溶剂一元羧酸的液体底部流和包含水的高压气态顶部流。优选的分离装置是各种塔,常常称为蒸馏塔、脱水塔、精馏塔、水去除塔和高效分离装置,所述塔设计成用于流过其中的气相和液相之间的接触,用于在多个有时也称为“理论板”的理论平衡级中所述相之间的传质,使得该气相分离或按比例分配成具有各种沸腾范围的馏份,从而富含至少一种较高沸点组分如本发明方法中的溶剂一元羧酸的液相从该蒸汽相冷凝出,留下气体,该气体基本没有该较高沸点组分且包含一种以上的较低沸点物质如本发明方法中的氧化反应蒸汽相的水。从氧化移出的高压蒸汽相的温度通常足够高以致在液相氧化反应所提供的之外不需要再沸能力。为了促进分离装置中气相和液相之间的接触,优选气相和液相的逆流流动,如在该装置的下部引入气相和在上部引入回流液。通过为汽液接触提供表面的内部结构也促进了接触。例如,在优选实施方案中,分离区包括含有高效填料的蒸馏塔或使用筛板、浮阀塔板或泡罩塔板。在高效蒸馏塔中可以使用的商业上可利用的高效填料的例子为 Koch FLEXIPAC,可从 KGCP LLC 得到。优选该蒸馏塔具有至少约 30 个理论级,更优选至少约 50 个理论级。该蒸馏塔的回流液可以包括来自其它相容过程的母液,例如来自芳族羧酸提纯过程的母液。

[0048] 供应包含水的回流液,使其接触分离区中的高压反应蒸汽相。可以利用包含水且基本没有对分离有害的杂质的液体的任何合适来源。回流液的优选来源包括从根据本发明

方法的分离和 / 或冷凝区移出的高压气体冷凝出的液体。在更优选的本文更完全描述的实施方案中,在从提纯液体反应混合物回收提纯的芳族羧酸产物中得到的提纯母液引导至分离区,使得供应给分离区的回流液包含提纯母液。优选以有效地将来自氧化的反应蒸汽相中转移到分离区的液相氧化反应热骤冷的速率和温度供应回流液。当分离区连接到液相氧化的反应容器,用于将反应蒸汽相从氧化基本直接转移到分离时,反应容器起再沸器的功能。在这样的实施方案中,供应给分离区的回流液速率通常以提供给该区的液体重量相比于引入到液相氧化的芳族烃原料重量表示。优选地,提供给根据本发明方法的分离区的回流液处于约 120℃ 至约 170℃ 范围的温度下,更优选约 130℃ 至约 160℃。在这样的温度下,液体优选以约 4 至约 5 重量该液体 / 引入到液相氧化的芳族烃前体重量的速率供应给分离。

[0049] 根据本发明的分离区可以包含单个装置或多个串联的装置,例如塔或其它结构。当使用两个以上的串联装置时,将它们进行配置并连通它们各自的入口和出口,使得从氧化反应容器移出的高压反应蒸汽相流进并通过该串联,在其中将水从高压反应蒸汽相中的 C1-8 一元羧酸分开,而包括从高压反应蒸汽相分离的富含溶剂一元羧酸的液体和回流液的液体,则在装置内或装置之间逆流,使得优选从串联的第一个装置可以抽出富含溶剂一元羧酸但贫水的液体,而优选从串联的最后装置,可以移出包含水蒸汽且基本没有低分子量一元羧酸溶剂的来自分离的高压气态顶部流。

[0050] 从分离区抽出高压气态顶部流。任选地,可以从分离区或从高压气态顶部流抽出其它流。该其它流可以用在该工艺的其它地方,例如它们可以引导至下游或上游设备,或可以用在其它工艺中,例如用以提供高压蒸汽或提取热。通常,高压气态顶部流以大于约 100℃,优选大于约 120℃ 和小于约 250℃,优选小于约 230℃ 的温度和约 4kg/cm² 至约 40kg/cm² 范围的表压排出分离区。一般地,高压气态顶部流排出分离区的温度比氧化反应器的温度低约 0℃ 至约 20℃,优选比氧化反应器的温度低约 5℃ 至约 15℃。一般地,高压气态顶部流排出分离区的压力比氧化反应器的压力低约 0kg/cm² 至约 1kg/cm² 表压。

[0051] 高压气态顶部流包含大部分水,通常大于存在于反应顶部蒸汽中的约 35 重量%,优选至少 50 重量%,更优选至少 70 重量%的水。优选地,高压气态顶部流包含至少约 60 体积%水,优选至少约 65 体积%水。通常地,高压气态顶部流也可以含有碳氧化物、氮气、未消耗的分子氧和氧化反应副产物如烷基溴。

[0052] 将从分离区得到的高压气态顶部流引导至冷凝区,在这里从高压气态顶部流提取热能。冷凝区可以包含对从引入到冷凝区的高压气体冷凝出基本没有有机杂质的水有效的任意机构,该机构还能提取热能,优选基本不减少压力以便减少能量损失。优选地,冷凝区包括对提供高压气态顶部流和合适吸热材料之间的间接热转移有效的一个以上冷凝器或热交换机构,吸热材料优选为热交换流体。可以使用单个装置或多个串联的装置。壳管热交换器和釜型冷凝器是优选装置的例子。优选地,将所有或基本所有的来自分离的高压气态顶部流引导至冷凝区以能够从其基本回收能量和材料。优选在使冷凝之后冷凝区废气剩余压力相比引入到冷凝区的高压气体的压力基本不降低、并从冷凝区抽出的条件下进行冷却。冷凝区废气包含水、来自分离区的高压气体的不可冷凝组分、气态反应副产物和少量芳族原料,最优选处于约 50℃ 至约 150℃ 的温度和比冷凝区入口气体的压力小仅仅约 3kg/cm² 的压力下。更优选地,从分离装置移出的气体和冷凝之后的冷凝区废气之间的压力差为约

2kg/cm² 或更小,最优选约 0.5kg/cm² 至约 1kg/cm²。

[0053] 通过与吸热材料的热交换在冷凝区中从高压气态顶部流提取热能,所述热交换起加热吸热材料的作用。吸热材料优选为吸热流体,最优选水。当使用水作热交换流体时,与来自分离的高压气体的热交换优选将水转化成蒸汽,该蒸汽可以被引导至本发明方法的其它部分用于加热或在该工艺外使用。类似地,通过与来自其它工艺步骤液体的热交换从高压气态顶部流提取热。在本发明方法的优选实施方案中,通过与包含水的热交换流体的热交换从高压气态顶部流提取热能,该热交换在于依次较冷的温度下操作的一连串热交换器中进行,使得从热交换水产生不同压力的蒸汽。优选将不同压力的蒸汽引导至一个以上的工艺步骤,在其中,可将相应压力下的蒸汽用于加热,同时在该一连串热交换器中产生依次较低温度的包含水的冷凝液。

[0054] 可以在单个步骤中进行冷凝区中的热能提取。也可以在多个步骤中进行,其中将包含从分离区移出的高压气态顶部流的气体流在第一段中冷却至第一温度以生成第一段冷凝液和该气体的未冷凝部分,未冷凝部分随后在第二段中在更低温度下冷凝以提供第二段冷凝液和引入到第二段的气体的未冷凝部分,任选地还有一个以上的其他段,来自前段气体的未冷凝部分在比前段更低的温度下冷凝以形成液体冷凝液和仍然未冷凝的气态部分。在分段冷凝器中通过加压气体和未冷凝部分之间的热交换而从高压气态顶部流提取的热能提供了不同温度或压力的热交换流体,例如中压和低压蒸汽,其可以用于其它工艺步骤中或在该工艺外的加热。在本发明的优选实施方案中,产生两种以上水平的蒸汽用于能量回收,这通常使用冷凝或其它低压蒸汽涡轮实现。在这样的实施方案中,可以将以不同温度移出的冷凝液引导至具有相应温度的其它工艺应用,从而避免冷凝液部分的另外加热或冷却。

[0055] 以较高温度回收的冷凝液,例如在约 130℃ 至约 160℃ 范围中,也适用于原样或与来自其它工艺步骤的水性液体组合而回流至分离区,所述水性液体如提纯步骤中回收和/分离提纯芳族羧酸后留下的母液。较低温度冷凝液例如约 60℃ 至约 90℃ 范围的那些,也适于热冷凝液的应用,如用于产物分离的洗涤液和液相氧化中的密封冲洗液,而更冷的冷凝液如约 40℃ 至约 50℃ 范围的那些,则用于冷冷凝液的应用如洗涤器洗涤。用于冷凝液的一些应用可以涉及该物流的处理以去除杂质,或以其他方式改变冷凝液的组成或状况。

[0056] 在冷凝区中提取热能使得在冷凝区中仅冷凝高压气态顶部流中的一部分水。对这样的部分冷凝进行操作,使得在冷凝区中从高压气态顶部流形成冷凝液,该冷凝液的水为高压气态顶部流中水的小于约 60 重量%,优选所述水的小于约 50 重量%,和高压气态顶部流中水的大于约 20 重量%,优选大于约 30 重量%。随冷凝的重量%水的每一增加,作为能量回收方法的热交换的有效性降低。这些范围的部分冷凝通过避免相当地降低热交换效率的范围,从而能增加总能量回收。部分冷凝使得能从高压气态顶部流回收能量,同时留下足够的未冷凝水用于以功的形式进一步回收能量。即使通过部分冷凝步骤本身提取较少的能量,高压气态顶部流的未冷凝部分还保持相当的能量,该部分能量可以以功形式回收,使得这两种回收的总能量大于从完全冷凝过程或从仅使用以功形式回收能量的过程回收的能量。提取的热可以用在该工艺的其它地方或相关的工艺中。

[0057] 高压气态顶部流在冷凝区中未冷凝的部分,这里称为高压废气,保留来自高压气态顶部流的约 40 重量%至约 80 重量%的水。将高压废气直接或间接引导至膨胀区,在膨胀

区以功的形式从该高压废气回收能量。膨胀区包括一个以上的以功形式回收能量的装置,优选等熵装置,更优选一个以上的膨胀机或类似的设备。本领域的技术人员将认识到,等熵装置不是真正的等熵,作为实际情况,熵是会变化的。但是,优选地,所采用的等熵能量回收具有小于约 30% 的熵变,更优选小于约 25% 的熵变,最优选小于约 20% 的熵变。在该提取区中从高压废气提取功,形成压力比高压废气低的排放气体流。

[0058] 可以使用在膨胀区中从高压废气提取的功例如以发电机产生电,或用于操作需要机械功的设备如压缩机。这样提取的能量可以用在该工艺的其它地方或其它工艺中,可以储存或输送到电网用于传输到其它位置。

[0059] 在一些实施方案中,根据本发明该方面的设备包含:额定为第一压力的反应容器,其适合在有效地维持液相反应混合物和产生高压蒸汽相的条件下、在包含一元羧酸溶剂和水的液相反应混合物中、用气态氧液相氧化芳族烃原料,并包含至少一个用于从容器移出高压顶部蒸汽的排放口;额定为基本不小于第一压力的第二压力的高效分离设备,其包含至少一个与反应容器连通的用于接收从反应容器的至少一个排放口移出的高压顶部蒸汽的气体入口、至少一个用于将回流液引入到高效分离设备的液体入口、至少一个用于从该装置移出高压气态顶部流的气体出口、至少一个用于从高效分离设备移出液体底部流的液体出口、和分馏区,该分馏区布置在至少一个气体入口和至少一个气体出口中间的位置,能进行从该装置接收的反应器顶部蒸汽中的水高效分离出溶剂一元羧酸,使得形成包含小于 35 重量%水、优选小于 25 重量%水的液体底部流、以及包含水和存在于反应器顶部蒸汽中的仅 5 重量%溶剂一元羧酸,优选不大于 2 重量%,更优选不大于 1 重量%的高压气态顶部流;冷凝机构,其包含至少一个用于接收从分离装置的至少一个气体出口移出的高压气态顶部流的气体入口;热交换机构,用于将热从冷凝机构中的高压气态顶部流转移到合适吸热材料,使得从高压气态顶部流冷凝出包含高压气态顶部流中的约 20 重量%至约 60 重量%水的液体冷凝液,形成包含高压气态顶部流中的约 40 重量%至约 80 重量%水的高压废气、和形成升高温度或压力的合适吸热材料;和膨胀机构,用于以功的形式提取能量,其包含至少一个用于从冷凝机构直接或间接接收高压废气的气体入口和至少一个用于以比入口压力低的压力排出排放气体流的气体出口。

[0060] 在以功的形式提取能量之前可以处理该高压废气。将认识到,处理可以影响可从高压废气回收的能量的量。优选地,如果使用处理,那么处理或处理组合是使在功形式的能量回收之前高压废气中的水在提取区处于充分气态,使得功形式的能量回收不产生水的大量冷凝。可以使用处理的组合。例如,可以处理高压废气用于去除腐蚀性或可燃性材料。尽管可以使用从高压废气去除腐蚀性或可燃性材料的任意处理,但是优选不将液体水大量冷凝,优选对高压废气进行热氧化处理,更优选进行催化热氧化处理。这样的处理一般包含在压力下加热未冷凝气体,所述未冷凝气体包含从冷凝移出的或洗涤或其它处理之后的带压废气,和在基本不小于加压气体的压力和将有机可燃性和腐蚀性组分有效地氧化成较低腐蚀性或更环境相容性气体(包括二氧化碳和水)的升高温度下的燃烧区中的气态氧气。优选在布置在燃烧区内的合适氧化催化剂存在下进行用氧气的带压加热,从而不中断加压气体流过。在氧化之前,加压气体可以任选地进行预热。可以用任意合适的方式例如用热交换、直接蒸汽注射或其它合适方式实现预热。任选地,燃烧处理也可以包括洗涤从燃烧区移出的加压气体,以去除酸性无机材料,例如当溴源用于如上述液相氧化时存在于冷凝器废

气中的烷基溴氧化产生的溴和溴化氢。

[0061] 用于催化氧化的催化剂一般包含周期表 (IUPAC) 中的至少一种过渡族元素。优选第 VIII 族金属, 尤其优选铂、钯和其组合和一种以上的另外的或辅助金属。这样的催化剂金属可以以复合物形式如氧化物使用。通常地, 催化剂金属布置在具有较低或没有催化活性但具有充分的强度和稳定性以承受燃烧区的高温高压氧化环境的载体或负载材料上。合适的催化剂载体材料包括包含一种以上金属的金属氧化物, 例子包括莫来石、尖晶石、砂子、二氧化硅、硅铝矾土硅石、氧化铝、二氧化钛、氧化锆。可以使用这些材料的各种晶体形式, 例如 α 、 γ 、 δ 和 η 氧化铝、金红石和锐钛矿二氧化钛。载体组合物上的催化剂金属负载量合适地为一部分至几个重量%, 当处理具有相当的水蒸汽含量如约 20 体积%或更高时, 优选使用较高负载量。可以以任何常规的构造、形状或尺寸使用催化剂。例如, 催化剂可以是粒状、颗粒、环、球状等形式, 优选可以形成或布置在刚性细胞、蜂窝、穿孔或多孔结构构造上, 从而在不阻碍气体流过该区的情况下促进接触存在于燃烧区中的气体。用于从根据本发明的废气处理中由冷凝区移出的废气的燃烧处理的催化氧化催化剂的具体例子包括负载在氧化铝单块载体上的约 0.5 重量%至约 1 重量%的钯。

[0062] 也可以任选地加热高压废气或其一部分以保证在以功形式回收能量之前存在于高压废气中的水完全转化成蒸汽和避免在提取区中水的冷凝, 所述提取区中水的冷凝可对使用的设备有害。这样的加热可以在使用任何其它处理如热催化氧化之前、之后或与它们组合地发生。在这样的实施方案中, 该废气的加热可以用任意合适的方式如热交换器、直接蒸汽注射或本领域知道的其它方式实现。加热到约 200°C 或更高温度一般对避免在膨胀区中冷凝出水有效, 优选加热到约 250°C 至约 350°C 的温度。

[0063] 从高压废气提取功能时形成的、从膨胀区得到的排放气优选进行另外的处理, 例如碱洗涤, 以去除任何化合物如不期望对大气释放的溴和其它卤化合物。排放气中的水可以提取并可以循环、用在其它工艺、废弃、进行进一步的处理或本领域知道的其它应用。

[0064] 过去对在芳族羧酸的制造中从芳族烃液相氧化时形成的高压气态顶部流回收能量的尝试还没有使用冷凝器或仅使用完全冷凝。甚至在过去的使用冷凝接着膨胀的能量回收方案中, 仅使用完全冷凝。

[0065] 本发明人吃惊地发现, 将高压气态顶部流进行部分冷凝回收能量, 其中通过与适当吸热材料的热交换提取能量和从得到的高压废气回收功形式的能量导致回收能量的量, 比冷凝高压流中的所有或基本所有水的方法或主要以功形式回收能量的方法显著地更大。通过仅部分冷凝高压气态顶部流中的水, 足够的水留在从冷凝器排出的高压废气中以允许以功的形式有利地回收能量。

[0066] 商业上从用芳族烃制造芳族羧酸时形成的反应器顶部蒸汽提取能量的努力包括, 通过基本完全冷凝接着对没有水的废气进行膨胀而回收能量, 用单独的功形式进行能量提取, 或使高压气态顶部的部分进行上述方法的每一种。尽管这些方法中的一些可以提供显著的优点, 但是前述各方法中的一些商业上有利的实施方案在总能量回收上没有产生显著差别。这些结果暗示, 使用部分冷凝接着以功提取能量, 在能量上没有显著收益。这些结果暗示, 通过冷凝高压气态顶部流没有回收的能量大约等于从随后功形式的能量提取回收的能量。本发明人吃惊地发现, 通过从部分冷凝所述高压气态顶部流而回收能量和从随后的功形式能量提取回收另外的能量, 其能量回收显著增加。

[0067] 在特定的实施方案中,本发明用于将包含对二甲苯的芳族烃原料沸腾液相氧化成对苯二甲酸。将包含芳族烃原料和溶剂的液体组分连续地引入到反应容器中。将各自最优选也溶解在溶剂中的催化剂和助催化剂引入到反应容器中。乙酸或水性乙酸是优选的溶剂,溶剂与原料比优选为约 2 : 1 至约 5 : 1。催化剂优选包含钴与锰、铈、锆、钪或其任意组合的组合,和溴源。催化剂合适地以基于芳族烃和溶剂的重量提供约 600ppmw 至约 2500ppmw 催化剂金属的量存在。助催化剂最优选以使溴与催化剂金属的原子比为约 0.4 : 1 至约 1.5 : 1 的量存在。将氧化剂气体,最优选空气,以有效地提供至少约 3 摩尔至约 5.6 摩尔分子氧 / 摩尔芳族烃原料的速率供应给反应容器,从而使反应器顶部蒸汽含有约 0.5 体积%至约 8 体积%氧气(在无溶剂基础上测定)。

[0068] 在该特定实施方案中,优选将该反应容器维持在约 150℃至约 225℃和约 5kg/cm²至约 40kg/cm²的表压下。在这样的条件下,液体中氧气和原料的接触导致形成固体对苯二甲酸晶体,通常是微细的形式。基于溶剂重量,沸腾液体浆体的固体含量通常在至多约 40 重量%范围中,优选约 20 重量%至约 35 重量%,水含量通常为约 5 重量%至约 20 重量%。用于控制反应放热的液体的沸腾使液体的挥发性组分,包括反应的溶剂和水,在液体内部蒸发。未反应的氧气和汽化的液体组分从液体溢到液体上方的反应器空间中。其它物质,例如如果使用空气作氧化剂气体而存在的氮气和其它惰性气体、碳氧化物和汽化的副产物如乙酸甲酯和甲基溴,也可以存在在反应器顶部蒸汽中。

[0069] 从该容器移出成浆或溶解在一部分液体中的芳族羧酸反应产物。可以使用常规技术,通常用结晶、固-液分离和干燥,处理产物流以分离出它的组分和回收其中含有的芳族羧酸。通常地,在一个以上的段中离心、过滤或离心且过滤固体产物在液体中的浆体。可以用结晶回收溶解在液体中的可溶性产物。可以将包含水、溶剂、未反应的原料,常常也含有一种以上液体催化剂、助催化剂和反应中间产物的液体返回到反应容器。

[0070] 从该液体回收的芳族羧酸可以原样地使用或储存,或可以进行提纯或其它处理。提纯对于去除可能伴随回收的芳族羧酸而存在的副产物和杂质是有益的。对于芳族羧酸例如对苯二甲酸和间苯二甲酸,提纯优选涉及在包含具有催化活性的金属如钨、铈、铂或钯的催化剂存在下,在升高的温度和压力下,通常溶解在水或其它水性溶剂中的氧化产物的加氢,所述金属通常负载在用于催化剂金属的碳、二氧化钛或其它合适的抗化学性载体上。例如从 US3,584,039、US4,782,181、US4,626,598 和 US4,892,972 可获知提纯过程。如果使用水作溶剂进行提纯,作为干燥的备选,可以进行用水洗涤以从固体芳族羧酸去除残留的氧化溶剂。如 US5,679,846 和 US5,175,355 公开的,可以使用合适的溶剂交换装置如过滤器实现这样的洗涤。任选地,可以将来自提纯过程的所有或一部分母液直接或间接引导至高效分离设备。例如,如果使用一个以上的高效蒸馏塔进行高效分离,可以使用所有或一部分提纯母液作为一个以上的该高效蒸馏塔的回流液。

[0071] 通常地,通过本领域公知的分离技术例如过滤、离心或已知技术的组合从未提纯的芳族羧酸产物分离氧化母液。优选循环至少一部分母液,商业操作通常循环相当部分的母液。例如,可以将该母液直接或间接循环到氧化反应器或高效分离设备。可以通过类似的技术从提纯的芳族羧酸产物分离母液,可以循环该母液用于在该工艺的其它段或其它工艺中。

[0072] 更详细地,根据本发明的优选提纯步骤包括:将包含芳族羧酸和杂质的固体产物

溶解在包含水的液体中以形成提纯反应溶液,在加氢催化剂的存在下使升高温度和压力的提纯溶液接触氢气以形成提纯液体反应混合物,从该提纯液体反应混合物回收包含具有减少水平的杂质的芳族羧酸固体提纯产物,并从回收的固体提纯产物分离出包含氧化副产物、其加氢产物和其组合的水性液体提纯母液。使用水溶液中的不纯酸进行不纯芳族羧酸的加氢以减少杂质水平。

[0073] 待在提纯步骤中处理的不纯芳族羧酸在提纯溶剂中的浓度一般足够低使得不纯酸基本溶解,并且对于实际工艺操作和高效使用、以及用作溶剂和在从提纯反应混合物回收具有减少杂质的纯形式芳族羧酸之后作为提纯母液留下的液体处理而言,所述浓度要足够高。合适地,包含约 5 至约 50 重量份不纯芳族羧酸 /100 重量份溶液的溶液在工艺温度下给实际操作提供足够的溶解度。在用于以催化加氢提纯的温度下,优选的提纯反应溶剂含有约 10 重量%至约 40 重量%,更优选约 20 重量%至约 35 重量%的不纯芳族羧酸。

[0074] 适合用在提纯加氢反应中的催化剂包含对不纯芳族羧酸产物中杂质如氧化中间产物和副产物和 / 或芳族羰基物质的加氢具有催化活性的一种以上金属。催化剂金属优选负载或携带在载体材料上,该载体材料要在提纯工艺条件下不溶于水且与芳族羧酸不反应。合适的催化剂金属是元素周期表(IUPAC 版)的第 VIII 族金属,包括钯、铂、铑、钌、铱和它们的组合。最优选钯或包括钯的这些金属的组合。具有几百或几千 m^2/g 表面积和对操作条件下长期使用具有充分强度和抗磨性的碳和木炭是优选的载体。金属负载量不是关键,但是基于载体和催化剂金属的总重量,实际上优选的负载量为约 0.1 重量%至约 5 重量%。用于由包含对二甲苯的原料液相氧化得到的包含粗对苯二甲酸的不纯芳族羧酸产物中所存在杂质的转化的优选催化剂,含有约 0.1 重量%至约 3 重量%,更优选约 0.2 重量%至约 1 重量%的加氢金属。对于这样的应用,所述金属最优选包含钯。

[0075] 尽管其它固体形式也是合适的,但是对于实际应用,最优选以粒子形式如颗粒、挤出物、球形或粒状使用催化剂。选择催化剂的粒度使得催化剂粒子的床容易地保持在合适的提纯反应器中,但是允许提纯反应混合物流过该床且没有不理想的压力降。优选的平均粒度是使催化剂粒子通过 2 目筛网但保留在 24 目筛网(美国网筛系列)上,更优选通过 4 目筛网但保留在 12 目、最优选 8 目筛网上。

[0076] 在升高的温度和压力下,在提纯用催化剂的存在下使水性提纯反应溶液接触氢气。温度在约 200°C 至约 370°C 范围中,优选约 225°C 至约 325°C ,最优选约 240°C 至约 300°C 。压力处于足以维持包含水性反应溶液的液相的水平。总压力至少等于和优选超过引入到该过程的氢气和在操作温度下从水性反应溶液沸腾出的水蒸汽的分压的总和。优选的压力为约 $35\text{kg}/\text{cm}^2$,更优选约 $70\text{kg}/\text{cm}^2$ 至约 $105\text{kg}/\text{cm}^2$ 。

[0077] 在能够承受反应温度和压力以及液体内容物的酸性性质的合适反应容器中,在上述的加氢条件下使水性提纯反应溶液接触氢气。优选的反应器构造是圆筒形反应器,并将反应器设置用于工艺应用时中心轴基本竖直地布置。可以使用上流和下流反应器。催化剂通常存在于反应器中的一个以上粒子固定床内,粒子固定床用机械支撑维持用于支持床中的催化剂粒子,同时使反应溶液相对自由地通过。尽管也可以使用相同或不同催化剂的多个床或以不同催化剂分层的单个床,它们可以提供一些益处,但是通常优选单个催化剂床,所述将单个床分层的不同催化剂例如就粒度、加氢催化剂金属或金属负载量而言的不同催化剂,或以催化剂和保护催化剂的其它材料如磨料将单个床分层。通常使用平网筛形

式的机械支撑或由合适地平行间隔的丝线形成的网格。其它合适的催化剂保持机构包括例如管式 Johnson 筛网或穿孔板。反应器的内部机构和表面及用于催化剂床的机械支撑用合适地抵抗接触酸性反应溶液和反应产物混合物的腐蚀的材料建造。最合适地,用于催化剂床的支撑具有约 1mm 或更低的开口并用金属如不锈钢、钛或 Hastelloy C 建造。

[0078] 在本发明的优选实施方案中,在反应器容器的顶部或接近顶部的位置将待提纯的不纯芳族羧酸的水溶液加到升高温度和压力下的反应器容器中,在氢气的存在下,溶液向下流过反应器容器含有的催化剂床,其中用氢气还原杂质,在许多情况中还原成在反应混合物中的溶解度比所需芳族羧酸更大、或具有较低颜色或成色趋势的加氢产物。以这样的优选方式,在反应器下部或底部或附近的位置从反应器容器移出包含芳族羧酸和加氢杂质的液体提纯反应混合物。

[0079] 可以以几种方式操作用于提纯的反应器。在一种方式中,在反应器中维持预定的液体水平,对于给定反应器压力,以足以维持预定液体水平的速率供应氢气。实际反应器压力与存在于反应器顶部空间中的汽化提纯溶液的蒸汽压之间的差是顶部空间的氢气分压。备选地,可以与惰性气体如氮气或水蒸汽混合地供应氢气,在这种情况下,实际反应器压力与存在的汽化反应溶液的蒸汽压之间的差是氢气和与其混合的惰性气体的合并分压。在这样的情况中,可以用存在于混合物中的氢气和惰性气体的已知相对量计算氢气分压。

[0080] 在另一种操作方式中,可以用水性液体反应溶液填充该反应器,从而基本上没有反应器蒸汽空间,但是反应器顶端或顶部具有氢气气泡,其在尺寸上膨大或缩小以在反应器顶部提供容积,从而加到反应器的氢气溶解到进入的提纯反应溶液中。在这样的实施方案中,以全液压系统操作反应器,用流量控制将溶解的氢气供应给反应器。可以通过调节反应器的氢气流速而调整氢气在溶液中的浓度。如果需要,可以用溶液氢气浓度计算假氢气分压值,溶液氢气浓度又可以与反应器的氢气流速相关联。

[0081] 当操作使得通过调节氢气分压实现过程控制时,根据反应器的压力等级、不纯芳族羧酸的杂质水平、催化剂的活性和寿命和本领域技术人员知道的其它考虑因素,反应器中的氢气分压优选在约 $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$ 至约 $15\text{kg}/\text{cm}^2$ 或更高的范围中。在涉及直接调节原料溶液中氢气浓度的操作方式中,该溶液常常对于氢气而言是低于饱和的,反应器本身是全液压的。因此,对反应器的氢气流速的调节将导致溶液中氢气浓度的理想控制。

[0082] 在加氢时,以提纯反应溶液中不纯芳族酸的重量 / 催化剂的重量 / 小时表示的空速通常为约 1h^{-1} 至约 25h^{-1} ,优选约 2h^{-1} 至约 15h^{-1} 。提纯液体流在催化剂床中的停留时间根据空速变化。

[0083] 从提纯溶液混合物中回收相对于用于制备提纯溶液的粗或其它不纯芳族羧酸产物具有减少水平的杂质的纯形式芳族羧酸产物。将包含水性反应溶剂并具有溶解其中的芳族羧酸和在水性反应液体中溶解度比其未加氢前体更大的加氢芳族杂质的提纯反应混合物冷却,以从反应混合物分离出具有减少的杂质的纯形式固体芳族羧酸,留下具有溶解其中的加氢杂质的液体提纯母液。通常通过冷却到对于芳族羧酸发生结晶充分低的结晶温度,从而在液相内产生晶体从而实现分离。结晶温度充分高从而使溶解的杂质和加氢产生的其还原产物仍溶解在液相中。结晶温度一般在至多 160°C 范围中,优选至多约 150°C 。在连续操作中,所述分离常常包括从提纯反应器移出液体提纯反应混合物,和在一个以上的结晶容器中结晶芳族羧酸。当在一连串的段或单独的结晶容器中进行时,不同段或容器的

温度可以相同或不同,优选从每个段或容器到下一个降低。结晶通常也导致液体从提纯液体反应混合物中闪蒸,其可以回收并循环到一个以上的提纯、一个以上的上游结晶段,或者在本发明的优选实施方案中,循环到来自液相氧化的高压蒸汽相的溶剂一元羧酸和水蒸汽的分离。

[0084] 此后,从包括溶解其中的加氢杂质的提纯母液,分离出结晶的提纯的芳族羧酸产物。结晶产物的分离通常用离心或过滤进行。优选的分离包括对纯形式芳族羧酸的水性浆体进行压滤,和用包含水的液体对过滤产生的滤饼进行洗涤,如 US5, 175, 355 中描述的,这里参考地引入。

[0085] 从提纯反应混合物回收提纯的固体芳族羧酸之后,剩下的提纯母液包含水和存在于不纯芳族羧酸原料中的副产物或杂质的加氢衍生物。该母液也通常包括留在溶液中的少量芳族羧酸。这样的加氢衍生物包括适合经液相氧化转化成芳族羧酸的化合物,因此,在本发明的优选实施方案中,将至少一部分这样的加氢衍生物直接或间接转移到液相氧化。在将存在于母液中的残留芳族羧酸从加氢衍生物分离之后,或更优选与加氢衍生物一起分离之后,也可以将所述残留芳族羧酸直接或间接转移到液相氧化。通过将分离出纯形式的固体芳族羧酸之后剩余提纯母液的至少一部分引导至液相氧化步骤,从而方便地实现将所述衍生物和芳族羧酸转移到氧化区。如果引导至氧化步骤的提纯母液中的水不能在可返回至氧化区的其它流中抵消,那么提纯母液的水含量可以干扰氧化中的水平衡。优选在不干扰氧化中的水平衡情形下,实现将提纯母液中的加氢杂质单独地或优选与存在于母液中的芳族羧酸组合地转移到液相氧化。更优选地,从液体提纯反应混合物分离出提纯的固体芳族羧酸之后,将至少一部分、最优选基本所有的剩余液体母液直接或间接转移到从根据本发明的氧化区移出的高压蒸汽相的废气处理的分离区,作为回流液。例如,如果使用一个以上蒸馏塔用于芳族原料液相氧化产生的高压蒸汽相中溶剂一元羧酸和水的分离,可以整体地或部分地使用提纯母液作为一个以上塔的回流液。作为回流液加入的母液中存在的水基本汽化,进入塔中的蒸汽相,保留在从塔出去的蒸汽相中的水变成来自分离的加压气体的一部分。母液的较高沸点组分,包括加氢杂质如用于氧化的芳族原料液相氧化副产物和如果存在的芳族羧酸,基本留在液相中,可以直接或间接返回到液相氧化反应混合物,例如作为分离产生的富含溶剂一元羧酸的液相的一部分、或处于单独地从分离区移出的物流中。

[0086] 在根据本发明的方法中,有用的提纯反应器和催化剂床构造和操作细节和结晶及产物回收技术和设备进一步详细地描述在 US3, 584, 039、US4, 626, 598、US4, 629, 715、US4, 782, 181、US4, 892, 972、US5, 175, 355、US5, 354, 898、US5, 362, 908 和 US5, 616, 792 中,这里参考地引入。

[0087] 图 1 表示本发明的优选实施方案。设备的优选形式,也表示在该图中,包括:压力等级反应容器,其限定适于容纳液体反应混合物和顶部蒸汽的基本密闭的内部体积,且包括至少一个用于将液体引入内部体积的入口、至少一个用于将包含氧气的带压气体引入内部体积的入口、至少一个用于从内部体积移出包含液体或固体在液体中的浆体的产物的液体产物出口、和至少一个用于从内部体积移出高压反应顶部蒸汽的排放口;与反应容器连通的分离装置,用于将从反应容器的至少一个排放口移出的高压反应顶部蒸汽接收到该装置中,并包括至少一个塔,该塔包含适于接收高压反应顶部蒸汽用于流过塔中的至少一个蒸汽入口,至少一个适于接收回流液从而与高压反应顶部蒸汽流逆流地流过该塔的液体

入口,塔内机构,该塔内机构位于蒸汽和液体 入口中间并为塔内的蒸汽和液相接触提供表面,使得将接收到塔中的包含气态 C_{1-8} 一元羧酸和水蒸汽的高压蒸汽相分离成富 C_{1-8} 一元羧酸但贫水的液相和包含水和不大于约 10% C_{1-8} 一元羧酸的高压气体,至少一个用于从其移出液体的液体出口,和至少一个位于液体入口上方、用于从该塔移出包含水的高压气体的排放口;至少一个用于接收包含水的高压气态顶部流、与分离装置保持流体连通的冷凝机构,其包括至少一个适于接收包含水的高压气态顶部流的气体入口、至少一个适于从热交换机构移出高压废气的排放口、用于引入到热交换机构的高压气态顶部流和热转移介质之间交换热并从该气体部分冷凝出包含水的液体的热转移机构;和膨胀机构,用于以功形式提取能量,包括至少一个用于接收来自冷凝机构的高压废气的气体入口、和至少一个以低于入口压力的压力排出排放气体流的气体出口。

[0088] 如图 1 所示,氧化反应容器 4 包括限定基本密闭的内部体积的基本圆筒形外壳。在使用中,内部体积的下部含有液体反应体,同时反应顶部蒸汽包含在内部体积的液体水平上方的部分中。内部体积通过多个入口与反应容器的外部连通,从液体进料容器(未显示出)通过这些入口引入液体芳族原料、溶剂和可溶形式的催化剂,从压缩机或其它合适的装置(未显示出)引入压缩空气或其它氧气源。优选布置入口使液体和气态组分引入到容器内部的液体水平以下。

[0089] 反应容器 4 也包括至少一个出口,用于从内部移出包括含芳族羧酸和氧化副产物的粗产物的液相反应混合物,所述粗产物通常以液体存在于该溶液中,或以悬浮或成浆在该液体中的固体粒子而存在,或以溶解和悬浮在该液体中的固体粒子而存在。反应容器 4 也包括至少一个排放口或出口,用于从容器内部通过管线 111 移出从液相反应体蒸发的高压反应蒸汽相。当该容器处于工艺使用的位置时,优选将该排放口定位成对应于容器上部。

[0090] 优选的反应容器设计是当定位容器用于工艺应用时,中心轴基本 竖直地延伸的基本圆筒形容器。该容器适于使用搅拌机构的应用,具有其上安装一个以上叶轮且能在反应容器内部旋转以在工艺应用期间搅拌存在于该容器中的液体反应混合物的轴。在本发明的优选实施方案中,至少两个叶轮或混合零件安装在轴上,用于在液体反应体内混合气态和液体组分,同时没有固体不利地沉降在容器的下部。轴流式叶轮一般构造成螺旋桨,幅向流动混合器,例如平叶片盘式涡轮和分散器盘、螺旋形带状混合元件、叶片向上或向下流动地倾斜的倾斜叶片涡轮、提供主流地切向流动的锚型混合器和其它构造,适合于混合液相氧化反应体系,优选以各种组合地使用以解决在液体反应混合物的较低区域中的较大固体内容物、在较上区域中的较大气体内容物和可以在液体中变化的液相反应混合物的其它特点。其它设计公开在 US5,198,156 中,描述了混合元件,其具有安装在平转子上且具有中空叶片构造的幅向延伸的旋转叶片,具有间断的导向边和连续的后缘,没有外部的凹表面和敞开的外端,优选结合用于气体分布的竖直通或穿孔气体分布器使用;还公开在 US5,904,423 中,它描述了一种混合器,其中搅拌元件以向下角度安装在中心旋转轴上,在液体的移动方向上成楔形,叶片后缘的幅向内端以叶片运动方向向外成角度,使用从搅拌元件下将气体引入到由轴端的圆锥形盘形成的中心空腔中的零件。

[0091] 在工艺应用中接触液体反应混合物和反应顶部蒸汽的反应容器的至少这些部分,搅拌器轴和混合元件用基本抗腐蚀性材料建造。例子包括钛金属和合金和双联不锈钢。优选钛金属。

[0092] 在图 1 中,来自反应容器 4 的反应顶部蒸汽通过管线 111 引导至高效蒸馏塔 6,该高效蒸馏塔 6 具有高效填料如可从 KGGP LLC 得到的结构填料 Koch FLEXIPAC,并具有至少 20,优选至少 30 个理论级。

[0093] 优选地,该蒸馏塔是压力等级塔或串联塔,配备:至少一个用于接收高压反应顶部蒸汽的入口、至少一个用于引入回流液的入口、至少一个用于从分离区移出高压气态顶部流的出口、和包含内部结构的分馏区,内部结构提供足以对蒸汽相中溶剂一元羧酸和水的分离提供合适的理论平衡级的表面以促使逆流的气相和液相之间传质。优选地,将该塔设计成用于将入口气体引入塔的下部和在相对于气体入口的一个以上较上位置引入回流液以及中间地布置分馏区,从而由蒸汽相向上通过与作为回流供应的和由上升蒸汽相冷凝的液体在重力向下流动产生的逆流流过。所述塔的其他零件可以包含一个以上的出口或入口点,用于移出或加入一种以上的气体或液体流,例如移出从蒸汽相分离的富含一元羧酸的液体。

[0094] 当来自液相氧化反应容器的高压反应蒸汽相基本直接地引入到该装置或没有明显的冷却时,通常不需要再沸器,这是因为由于氧化反应的放热性质的原因,氧化反应器有效地起再沸器的作用,但是上述分离装置也可以配备再沸器或补充热输入的其它合适机构。在优选的实施方案中,用直接连接或合适的压力等级管道、或氧化反应容器的一个以上排放口和分离装置的一个以上气体入口之间的其它管道,实现氧化反应器和分离装置之间的关联或紧密偶联,使得液相反应条件下的反应蒸汽相从反应容器中移出并以与反应区相同或基本相同的温度和压力引入到分离装置中。

[0095] 优选地,分离装置能够分离引入到该装置中的高压反应顶部蒸汽中的水和溶剂一元羧酸蒸汽,使得形成具有至少约 60 ~ 85 重量份溶剂一元羧酸 /100 重量份液体的液相、和含有约 45 ~ 65 重量份水 /100 重量份气体的高压气体。为达到这样的分离,分离装置的分馏区被构造成具有多个理论平衡级,如可以由内部塔板、结构填料、或在装置内部对存在于该装置中的气相和液相之间传质提供表面的其他结构所提供。对于这样的分离,优选至少约 20 理论平衡级。在其它条件相同的情况下,分离效率随理论平衡级增加而增加,因此可以包含在根据本发明使用的分离装置中的平衡级数目没有理论上限。但是,为了实际目的,使来自分离装置的出口气体含有 10 重量%或更少的该装置入口蒸汽相的溶剂一元羧酸含量的分离,可以使用至少约 20 理论平衡级来实现,超出由约 70 个该塔板提供的分离程度使另外塔板不实际或经济效率差。

[0096] 优选的具有结构填料的分离装置具有至少约 3 个填料床或区,更优选约 4 至约 6 个这样的床,从而对分离提供足够的表面和理论平衡级。合适的填料的例子是以十字形关系布置以创造流动通道、波纹金属的薄片形式的、可从 KGGP LLC 得到的 Flexipac 结构填料,它们的交叉给液体和蒸汽相创造混合点。对于具有塔板的优选分离装置,优选筛板或泡罩板形式的塔板,优选具有约 40%至约 60%的分离效率。对于给定数目的理论平衡级,塔板的数目可以用理论平衡级的数目除以塔板的效率来计算。

[0097] 在工艺应用中,引入到分离装置中并存在于其中的气相和液相处于升高的温度,包括水、一元羧酸和其它腐蚀性组分如溴化合物和其解离产物,如当用于氧化的催化剂包括溴源时存在于氧化反应顶部气体中的溴化氢。因此,在本发明的优选实施方案中,在工艺操作期间使气体和液体接触的分离装置的内部结构和其它零件用合适的金属构造,以抵抗

由于该接触导致的腐蚀和其它损坏。钛金属是用于所述表面构造的优选材料,所述表面包括分馏区的塔板、填料或其它结构。所述结构的钛表面可能会受到固体沉积物的不期望累积,所述固体沉积物来自循环通过该设备的各种工艺液体中的杂质,包括铁氧化物。控制铁氧化物沉积物的累积或控制可溶性铁杂质在工艺液体中的含量的方法,描述在共同授权的US6,852,879和US2002/374719中,这里参考地引入。

[0098] 如图1所示,高效蒸馏塔6进行反应顶部蒸汽的高效分离。将高效分离产生的主要包含乙酸溶剂的液体底部流121返回到反应容器4。

[0099] 根据本发明该方面的所述设备的分离装置与冷凝机构保持流体连通。该冷凝机构适于接收包含从分离装置移出的高压气态顶部流的气体流,并从该高压气态顶部流部分冷凝出包含水且基本没有有机杂质的液体冷凝液,还剩下高压冷凝器废气,该高压冷凝器废气包含引入到分离装置的气体的不可冷凝组分和存在于高压气态顶部流中的约40重量%至约80重量%的水蒸汽。冷凝机构也包括至少一个用于将从引入其中的气体冷凝出的冷凝液移出的出口,和间接热交换机构,用于在入口气体与较低温度或压力下引入该装置并以较高温度或压力移出的热交换流体之间转移热。冷凝机构任选地也包括用于将冷凝液引导至提纯设备的机构,该机构优选与提纯工艺设备中的至少一个容器或液体接收机构保持流体连通,使得可以将通过移出冷凝液的出口移出的冷凝液直接转移到提纯设备。冷凝机构可以包括单个或一连串热交换装置如壳和管热交换器、板和框架热交换器或其它合适的热交换装置,在其中将入口气体的热转移到热交换介质如水、蒸汽或其它热转移流体,以增加热交换流体的温度或压力。为了具有不同蒸汽压力和液体温度要求或优先的使用,使用串联的多个热交换装置对产生不同压力或温度的蒸汽或其它热交换流体和不同温度的冷凝液可以是有利的。

[0100] 冷凝器通常由金属或合金建造,所述金属或合金的特征在于,其具有适合工艺使用时循环或存在于其中的高温气体流和冷却液体的性质的抗腐蚀性。尽管其它金属和合金也是合适的,但是优选不锈钢内表面。

[0101] 再参照图1,将高效分离产生的主要包含水、也含有未反应的氧化剂气体的高压气态顶部流123引导至冷凝器8,在此处部分冷凝使得高压气态顶部流123中的水,优选高压气态顶部流中的约30重量%至约50重量%的水转化成液相形式,通过管线125转移到高效蒸馏塔6的顶部用作塔的回流。在部分冷凝时用合适的吸热材料如水从冷凝器8交换热而提取能量。高压废气127从冷凝器8引导至预热器10,在此处进行加热。加热的高压废气129被引导至氧化处理单元12,此处将加热的高压废气129中的有机组分和副产物氧化成更适于有益的环境控制的化合物。将氧化的高压废气131引导至连接到发电机16的膨胀机14。在膨胀机14中来自氧化的高压废气131的能量转化成功,该功被发电机16转化成电能135。在释放到大气中之前优选对排出膨胀机14的排放气133进行处理。该处理可以包括碱洗涤,以在大气释放之前去除任何剩下的杂质如溴。该处理也可以包括去除水,去除的水可以用在该工艺的其它地方,用在相关的工艺中,用在其它工艺中或废弃。

[0102] 在现有的能量回收方案中,是以完全冷凝高压气态顶部流123来代替使用冷凝器8部分冷凝高压气态顶部流123,在完全冷凝时使用合适的吸热材料交换热提取能量。完全冷凝产生的高压废气大部分由氮气和其它不可冷凝组分组成,还有很少的水(如有的话)。完全冷凝产生的该高压废气可以使用膨胀机进行进一步的能量回收。但是,该完全冷凝方

案导致比依据本发明使用部分冷凝回收热能和以功的形式回收能量的组合具有显著更低的能量回收。尽管部分冷凝从该能量提取过程得到较低的能量回收,但是由功提取的能量回收的增加大于从该热提取过程没有回收的能量。本发明的未预料到的有益效果可以参照图 2 和图 3 说明,图 2 是从芳族烃液相氧化制造芳族羧酸回收的对比例子。

[0103] 在图 2 中,将来自反应器 4 的反应器顶部蒸汽 111 引导至高效蒸馏塔 6,在此处进行反应器顶部蒸汽 111 的高效分离。来自高效蒸馏塔 6 的液体底部流 121 返回反应器 4。

[0104] 在图 2 中,将高压气态顶部流 223 引导至预热器 20,此处其被加热,从而为氧化处理用于破坏废气中的有机杂质作准备。将加热的高压流 229 引导至用于催化氧化的处理单元 22,此处加热的高压流 223 中的有机组分和副产物氧化成更适合有利于环境控制的化合物。将氧化的高压流 231 引导至膨胀机 24 用于能量回收,能量消耗尽的排放气 233 排出膨胀机 24。在膨胀机 24 中将来自氧化的高压流 231 的能量转化成功,该功被发电机 26 转化成电能 235。

[0105] 图 3 表示与在类似工艺条件下一些其它方法的可比较实施方案相比,本发明的实施方案得到的令人惊讶的有益能量回收。例子 A、B 和 C 表示从将芳族烃转化成芳族羧酸的液相氧化过程回收的能量,每制造 1 摩尔芳族烃消耗 2 摩尔化学计量的氧气,其中反应器在约 197℃和约 16kg/cm² 下操作,使用乙酸作反应溶剂,液相维持在约 14 重量%的水下,反应器顶部蒸汽包含约 5 重量%的氧气。在这样的过程中,对反应器顶部蒸汽进行高效分离,使得移出存在于反应器顶部蒸汽中的大于 98 重量%的乙酸以形成高压气态顶部流。

[0106] 如果使用高压气态顶部流完全冷凝以热提取能量、和使来自该完全冷凝(主要含有氮气和其它不可冷凝组分)的高压废气使用膨胀机以功的形式进一步回收能量从而以功提取另外的能量,条 A 表示在该过程中回收的能量。该条的填充区表示从膨胀以功的形式回收的能量,该条的空白区表示使用冷凝器以热的形式回收的能量。

[0107] 如果如图 2 所示进行能量回收,条 B 表示在使用与条 A 所用相同的氧化条件和高效分离的过程中回收的能量。图 2 的过程不涉及从冷凝进行热能回收,仅依赖于将高压气态顶部流引导至膨胀机以功的形式回收能量。如果依据本发明的实施方案进行能量回收,条 C 表示使用与条 A 所用相同的氧化条件和高效分离的过程中回收的能量。

[0108] 条 A 和 B 之间的对比表明,根据图 2 进行该过程或使用利用完全冷凝接着膨胀不可冷凝气体的能量回收方案回收,其之间的能量差小于 2%。基于从来自芳族烃液相氧化以形成芳族羧酸的氧化反应器顶部蒸汽回收能量的现有技术中回收的能量,并不能预料到依据本发明进行的过程达到所回收能量的显著增加。但是,如条 C 所示,本发明人吃惊地发现,本发明相比于条 A 使能量回收增加大于 16%。即使作为部分冷凝的结果从冷凝器回收较小的能量,但从膨胀机回收的能量令人惊讶地增加更多,导致整体能量回收更大。

[0109] 本发明实现的显著更高的能量回收使得在用芳族烃制备芳族羧酸中能更有效地利用能量资源和显著地减少净能量消耗。并且,显著更高的能量回收显著地减少了制造由芳族羧酸衍生的许多化学品和聚合化合物时所需要的净能量。

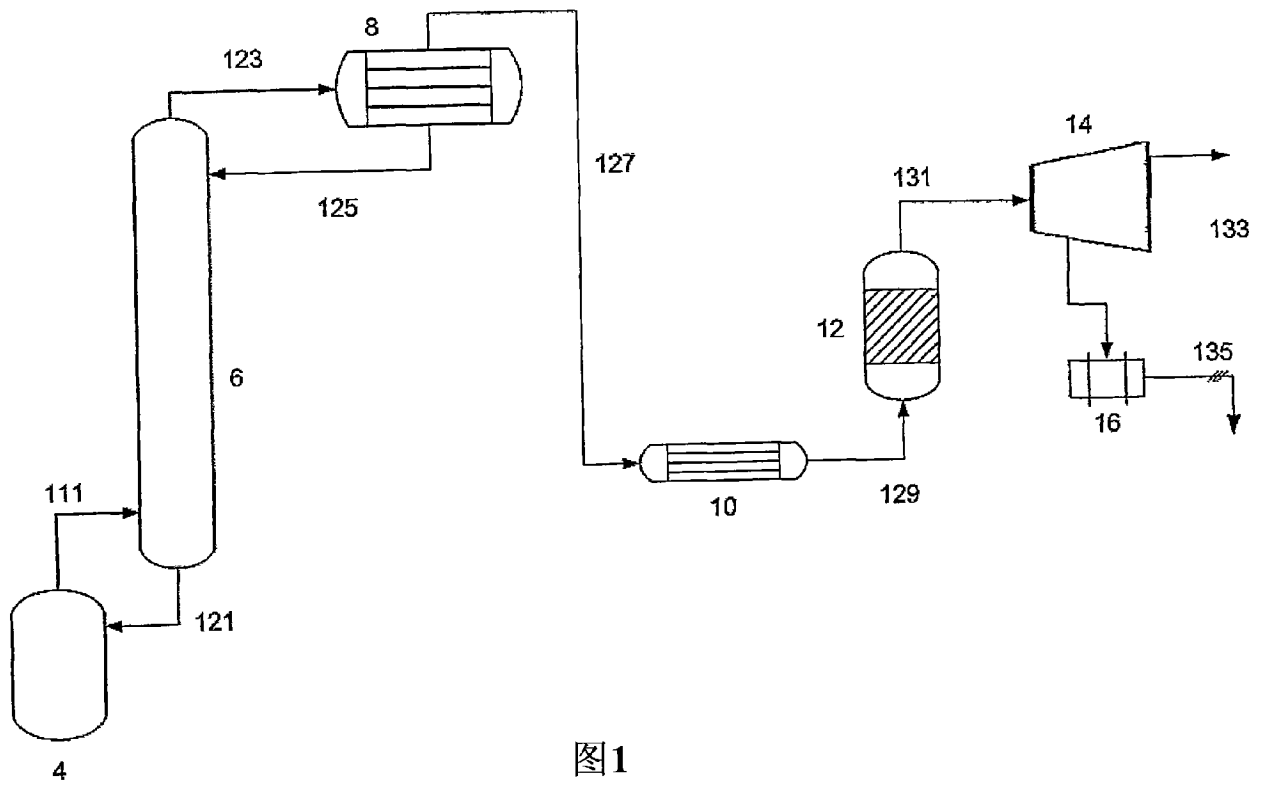


图1

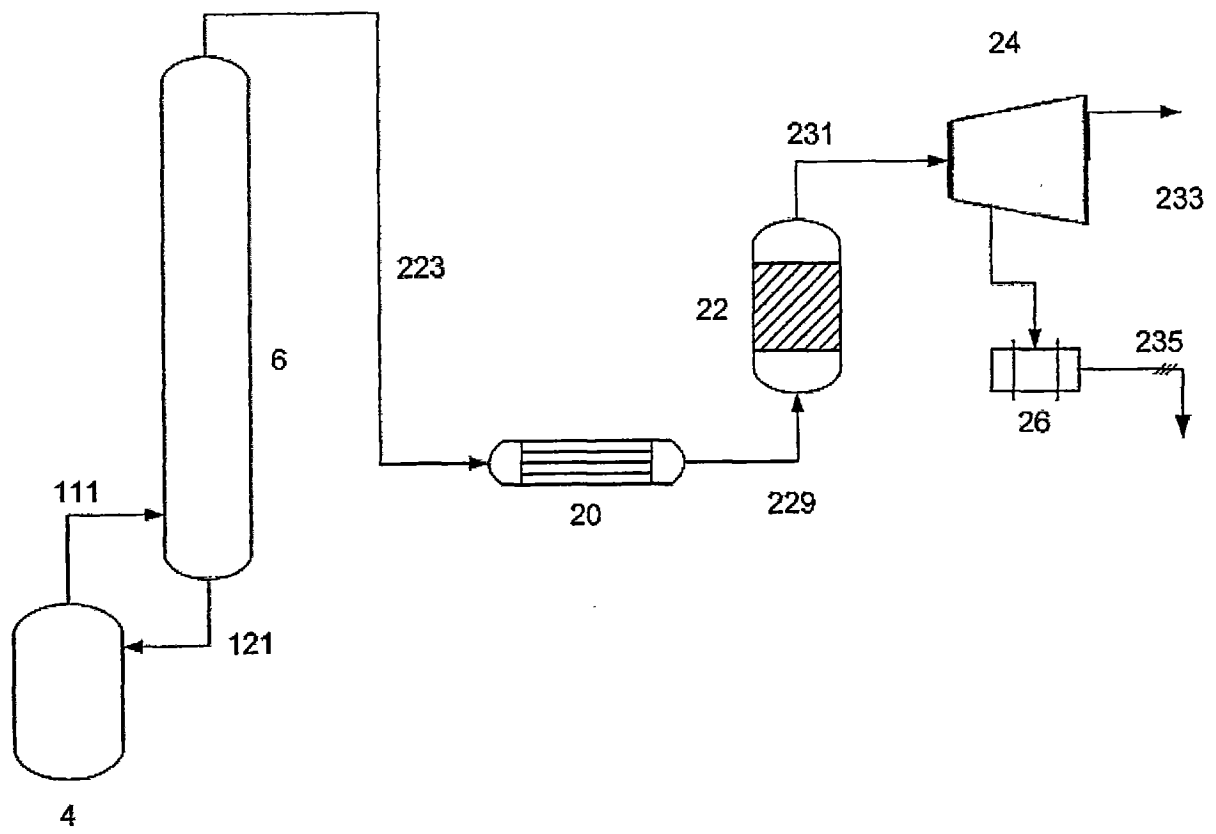


图2

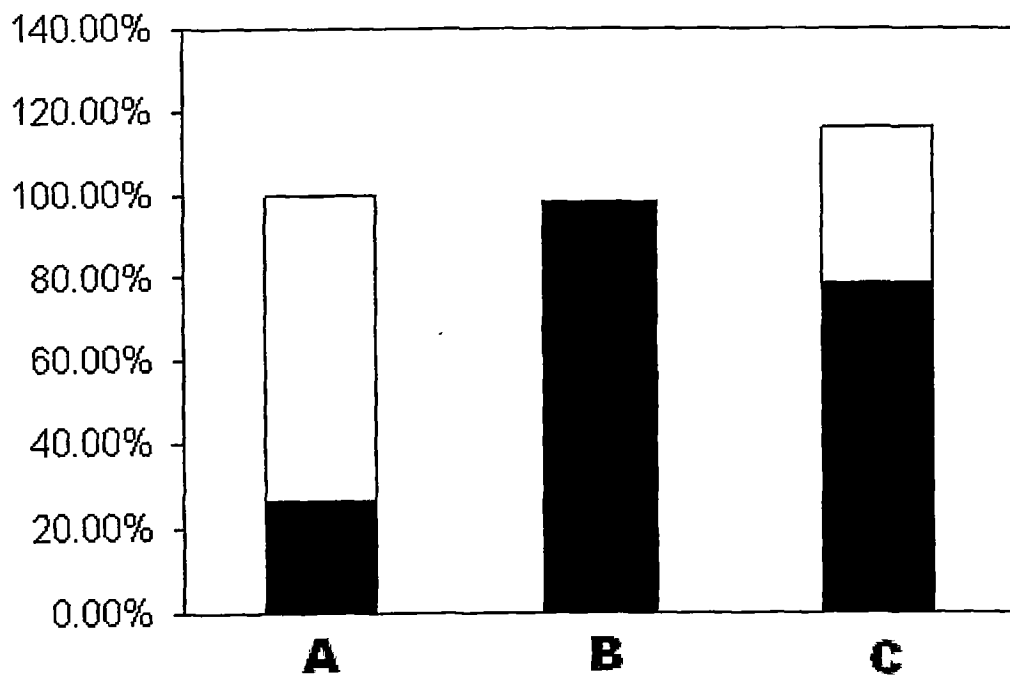


图3