



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106237966 A

(43)申请公布日 2016.12.21

(21)申请号 201610710438.8

C07C 63/06(2006.01)

(22)申请日 2016.08.23

(71)申请人 南京大学

地址 210023 江苏省南京市栖霞区仙林大道163号

(72)发明人 张志炳 张锋 罗华勋 周政 孟为民

(74)专利代理机构 江苏致邦律师事务所 32230 代理人 徐蓓

(51) Int. Cl.

B01J 19/24(2006.01)

C07C 45/36(2006.01)

C07C 47/54(2006.01)

C07C 51/235(2006.01)

C07C 51/265(2006.01)

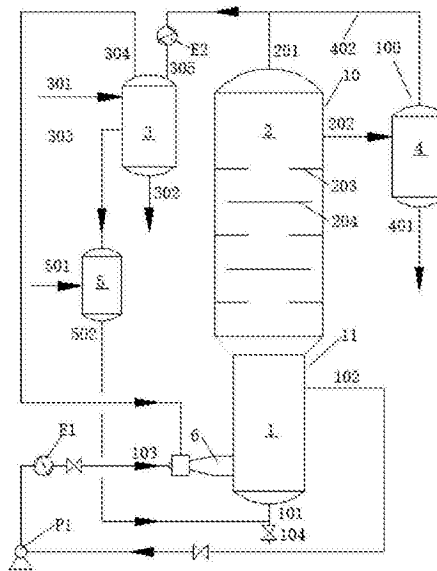
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器

(57)摘要

本发明公开了一种用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器。所述用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器包括：本体，本体内具有相连通的下反应腔和上反应腔，下反应腔的壁上设有进料口和循环液出口，上反应腔的壁上设有尾气排出口和出料口，本体还具有循环液进口和进气口，循环液进口与循环液出口连通；第一和第二折流板，第一折流板和第二折流板在上下方向上交替地设在上反应腔内，第一折流板为环形，第二折流板为圆形，第一折流板的内沿位于第二折流板的边沿的内侧。根据本发明实施例的用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器具有全混流反应和活塞流反应的综合特征，具有反应效率高、选择性好等优点，能够有效地抑制芳香醛产品的深度氧化。



1. 一种用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器,其特征在于,包括:本体,所述本体内具有相连通的下反应腔和上反应腔,所述下反应腔的壁上设有进料口和循环液出口,所述上反应腔的壁上设有尾气排出口和出料口,所述本体还具有与所述下反应腔连通的循环液进口和进气口,所述循环液进口与所述循环液出口连通;以及第一折流板和第二折流板,所述第一折流板和所述第二折流板在上下方向上交替地设在所述上反应腔内,所述第一折流板为环形,所述第一折流板的内沿位于所述第二折流板的边沿的内侧。

2. 根据权利要求1所述的用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器,其特征在于,所述第二折流板为圆形,所述第二折流板的中心轴线与所述上反应腔的中心轴线重合,优选地,所述第一折流板为圆环形,所述第一折流板的外沿密封地与所述上反应腔的壁相连,所述第一折流板的中心轴线与所述上反应腔的中心轴线重合。

3. 根据权利要求1所述的用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器,其特征在于,所述第一折流板为多个,所述第二折流板为多个,相邻两个所述第一折流板之间设有所述第二折流板,相邻两个所述第二折流板之间设有所述第一折流板。

4. 根据权利要求3所述的用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器,其特征在于,多个所述第一折流板和多个所述第二折流板中的位于最下方的一个为所述第一折流板,多个所述第一折流板和多个所述第二折流板中的位于最上方的一个为所述第一折流板。

5. 根据权利要求1所述的用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器,其特征在于,所述本体包括:壳体,所述壳体内具有所述下反应腔和所述上反应腔;和微气泡发生器,所述微气泡发生器具有所述循环液进口、所述进气口和出口,所述微气泡发生器设在所述壳体上,所述微气泡发生器的出口与所述下反应腔连通。

6. 根据权利要求1所述的用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器,其特征在于,进一步包括气液分离罐,所述气液分离罐具有进口、分离料口和出气口,所述气液分离罐的进口与所述本体的出料口连通。

7. 根据权利要求6所述的用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器,其特征在于,进一步包括分水器,所述分水器具有新鲜气体进口、出水口、油相出口、循环气出口和循环气进口,所述分水器的循环气进口与所述气液分离罐的出气口连通,所述分水器的循环气出口与所述本体的进气口连通。

8. 根据权利要求7所述的用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器,其特征在于,进一步包括:气相平衡管,所述气相平衡管的第一端与所述气液分离罐的出气口相连,所述气相平衡管的第二端与所述分水器的循环气进口相连,其中所述本体的尾气排出口与所述气相平衡管连通;和冷凝器,所述冷凝器设在所述气相平衡管上。

9. 根据权利要求7所述的用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器,其特征在于,进一步包括配料罐,所述配料罐具有新鲜料进口、混合料出口和油相进口,所述配料罐的油相进口与所述分水器的油相出口连通,所述配料罐的混合料出口与所述本体的进料口连通。

10. 根据权利要求1所述的用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器,其特征在于,进一步包括换热器,所述换热器具有进料口和出料口,所述换热器的进料口与所述本体的循环液出口连通,所述换热器的出料口与所述本体的循环液进口连通。

用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器

技术领域

[0001] 本发明涉及化学领域,具体而言,涉及用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器。

背景技术

[0002] 芳香醛一般指苯环上直接连有醛基的化合物,它们在医药、农药等领域广泛应用,是重要的中间体、合成香味剂原料和食品添加剂。苯甲醛是最简单和应用最广泛的芳香醛,而苯环上有取代基(如 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{NO}_2$ 等)的芳香醛价格通常较苯甲醛高1.5倍以上,生产经济效益颇高。目前国内由于环保要求提高,淘汰了许多工艺落后的芳香醛生产企业,故高品质芳香醛需求量逐年增长而供不应求。

[0003] 传统的芳香醛制备工艺为氯化水解法,甲苯类芳烃先氯化得到氯化苯混合物,而后水解或酸碱联合水解获得芳香醛和芳香酸。该法产生大量废盐酸,环境污染严重,同时所得产品含氯,不适用于食品、药品等领域,因此氯化水解法正在被淘汰,亟需开发绿色高效的芳香醛生产工艺,以满足国内市场需求。甲苯类芳烃的液相氧化受制于气液传质,由于氧气在反应物系中的溶解度不高,以空气为氧化剂时,须加压2~5atm以保证氧气在液相中的浓度。

发明内容

[0004] 本发明旨在至少解决现有技术中存在的技术问题之一。为此,本发明的一个目的在于提出一种能够有效地抑制芳香醛产品的深度氧化的用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器。

[0005] 根据本发明实施例的用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器包括:本体,所述本体内具有相连通的下反应腔和上反应腔,所述下反应腔的壁上设有进料口和循环液出口,所述上反应腔的壁上设有尾气排出口和出料口,所述本体还具有与所述下反应腔连通的循环液进口和进气口,所述循环液进口与所述循环液出口连通;以及第一折流板和第二折流板,所述第一折流板和所述第二折流板在上下方向上交替地设在所述上反应腔内,所述第一折流板为环形,所述第一折流板的内沿位于所述第二折流板的边沿的内侧。

[0006] 根据本发明实施例的用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器具有反应效率高、选择性好等优点,能够有效地抑制芳香醛产品的深度氧化。

[0007] 另外,根据本发明实施例的用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器还可以具有如下附加的技术特征:

根据本发明的一个实施例,所述第二折流板为圆形,所述第二折流板的中心轴线与所述上反应腔的中心轴线重合,优选地,所述第一折流板为圆环形,所述第一折流板的外沿密封地与所述上反应腔的壁相连,所述第一折流板的中心轴线与所述上反应腔的中心轴线重合。

[0008] 根据本发明的一个实施例,所述第一折流板为多个,所述第二折流板为多个,相邻两个所述第一折流板之间设有所述第二折流板,相邻两个所述第二折流板之间设有所述第

一折流板。

[0009] 根据本发明的一个实施例,多个所述第一折流板和多个所述第二折流板中的位于最下方的一个为所述第一折流板,多个所述第一折流板和多个所述第二折流板中的位于最上方的一个为所述第一折流板。

[0010] 根据本发明的一个实施例,所述本体包括:壳体,所述壳体内具有所述下反应腔和所述上反应腔;和微气泡发生器,所述微气泡发生器具有所述循环液进口、所述进气口和出口,所述微气泡发生器设在所述壳体上,所述微气泡发生器的出口与所述下反应腔连通。

[0011] 根据本发明的一个实施例,所述用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器进一步包括气液分离罐,所述气液分离罐具有进口、分离料口和出气口,所述气液分离罐的进口与所述本体的出料口连通。

[0012] 根据本发明的一个实施例,所述用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器进一步包括分水器,所述分水器具有新鲜气体进口、出水口、油相出口、循环气出口和循环气进口,所述分水器的循环气进口与所述气液分离罐的出气口连通,所述分水器的循环气出口与所述本体的进气口连通。

[0013] 根据本发明的一个实施例,所述用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器进一步包括:气相平衡管,所述气相平衡管的第一端与所述气液分离罐的出气口相连,所述气相平衡管的第二端与所述分水器的循环气进口相连,其中所述本体的尾气排出口与所述气相平衡管连通;和冷凝器,所述冷凝器设在所述气相平衡管上。

[0014] 根据本发明的一个实施例,所述用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器进一步包括配料罐,所述配料罐具有新鲜料进口、混合料出口和油相进口,所述配料罐的油相进口与所述分水器的油相出口连通,所述配料罐的混合料出口与所述本体的进料口连通。

[0015] 根据本发明的一个实施例,所述用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器进一步包括换热器,所述换热器具有进料口和出料口,所述换热器的进料口与所述本体的循环液出口连通,所述换热器的出料口与所述本体的循环液进口连通。

附图说明

[0016] 本发明的上述和/或附加的方面和优点从结合下面附图对实施例的描述中将变得明显和容易理解,其中:

图1是根据本发明实施例的用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器的结构示意图。

具体实施方式

[0017] 下面详细描述本发明的实施例,所述实施例的示例在附图中示出,其中自始至终相同或类似的标号表示相同或类似的元件或具有相同或类似功能的元件。下面通过参考附图描述的实施例是示例性的,仅用于解释本发明,而不能理解为对本发明的限制。

[0018] 在本发明的描述中,需要理解的是,术语“中心”、“纵向”、“横向”、“上”、“下”、“前”、“后”、“左”、“右”、“竖直”、“水平”、“顶”、“底”、“内”、“外”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系,仅是为了便于描述本发明和简化描述,而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作,因此不能理解为对本发明的限制。此外,术语“第一”、“第二”仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对

重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此,限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征。在本发明的描述中,除非另有说明,“多个”的含义是两个或两个以上。

[0019] 在本发明的描述中,需要说明的是,除非另有明确的规定和限定,术语“安装”、“相连”、“连接”应做广义理解,例如,可以是固定连接,也可以是可拆卸连接,或一体地连接;可以是机械连接,也可以是电连接;可以是直接相连,也可以通过中间媒介间接相连,可以是两个元件内部的连通。对于本领域的普通技术人员而言,可以根据具体情况理解上述术语在本发明中的具体含义。

[0020] 下面参考图1描述根据本发明实施例的用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器100。如图1所示,根据本发明实施例的用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器100包括本体10、第一折流板203和第二折流板204。

[0021] 本体10内具有相连通的下反应腔1和上反应腔2,下反应腔1的壁上设有进料口101和循环液出口102,上反应腔2的壁上设有尾气排出口201和出料口202,本体10还具有与下反应腔1连通的循环液进口103和进气口,循环液进口103与循环液出口102连通。第一折流板203和第二折流板204在上下方向上交替地设在上反应腔2内,第一折流板203为环形,第一折流板203的内沿位于第二折流板204的边沿的内侧。

[0022] 其中,第一折流板203和第二折流板204在上下方向上交替地设在上反应腔2内是指:在上反应腔2内,由下向上依次设置有第一折流板203、第二折流板204、第一折流板203、第二折流板204……,或者由下向上依次设置有第二折流板204、第一折流板203、第二折流板204、第一折流板203……。

[0023] 进入用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器100的下反应腔1内的反应物料(例如甲苯,醋酸和钴催化剂)在下反应腔1内实现全混流反应。

[0024] 根据本发明实施例的用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器100通过在上反应腔2内在上下方向上交替地设置第一折流板203和第二折流板204,从而可以使上反应腔2内的反应物料实现拟活塞流反应。

[0025] 活塞流反应由于其在流动方向上没有返混,因此流场均匀平稳,反应过程沿着流动方向不断进行,反应过程较容易调控,有限地抑制所得芳香醛产品的深度氧化。由此在保障高反应效率的同时,可以有效地抑制反应体系已生成的芳香醛产品被深度氧化为酸类,从而提高了芳香醛类产品的选择性和产品收率。

[0026] 根据本发明实施例的用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器100具有全混流反应和活塞流反应的综合特征,具有反应效率高、选择性好等优点,能够有效地抑制芳香醛产品的深度氧化。

[0027] 如图1所示,根据本发明的一些实施例的用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器100包括本体10、分水器3、气液分离罐4、配料罐5、换热器E1、冷凝器E2、循环泵P1和气相平衡管402。

[0028] 配料罐5具有新鲜料进口501、混合料出口502和油相进口,配料罐5的油相进口与分水器3的油相出口303连通,配料罐5的混合料出口502与本体10的进料口101连通。新鲜的物料与来自分水器3的油相在配料罐5内混合,以便得到反应初始物料,该反应初始物料依次通过配料罐5的混合料出口502和本体10的进料口101进入到下反应腔1内。

[0029] 如图1所示,本体10包括壳体11和微气泡发生器6。壳体11内具有相连通的下反应腔1和上反应腔2,下反应腔1的壁上设有进料口101和循环液出口102,上反应腔2的壁上设有尾气排出口201和出料口202。微气泡发生器6具有循环液进口103、进气口和出口,其中,微气泡发生器6设在壳体11上,微气泡发生器6的出口与下反应腔1连通。由此可以使本体10的结构更加合理。

[0030] 也就是说,微气泡发生器6为气泡破碎器。具体而言,外界的含氧气体以及来自下反应腔1的循环液体进入到微气泡发生器6内,在微气泡发生器6内,该循环液体切割该含氧气体以便将原本毫米-厘米级直径(在5mm-20mm之间)的气泡破碎成绝大多数具有微米级直径的气泡,从而大幅度提高气液相界面积,强化反应传质过程。该循环液体和具有微米级直径的气泡进入到下反应腔1内,以便在下反应腔1内进行全混流反应。

[0031] 现有的甲苯类芳烃液相氧化生成芳香醛的反应基本都是在加压及高温条件下的釜式间歇反应。甲苯类芳烃氧化反应机理为自由基链式反应,高压反应使得自由基之间结合更为迅速,但是这样会产生大量的副产物,副产物增多,不仅浪费了原料,而且给反应产物的分离增加了成本。而且,现有的甲苯类芳烃液相氧化生成芳香醛的反应在传统的间歇式搅拌釜或塔式鼓泡反应器中进行,间歇式搅拌釜和塔式鼓泡反应器的共性缺点是:气泡直径大、反应速度慢、氧气利用率低、能耗高。其中,当气泡的直径大于2mm后,气相传质速率将急剧降低,从而反应速率也受影响。此外,反应器顶部的尾气放空也会导致严重的物料和能量损失以及污染环境问题。

[0032] 根据本发明实施例的用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器100通过设置微气泡发生器6,从而可以利用气、液反复和高速的循环作用,在微气泡发生器6内将原本毫米-厘米级直径的气泡破碎成绝大多数处在微米级直径的气泡,从而大幅度地提高气液相界面积,提高气液传质速度,加快反应进程,提高氧利用率,进而可相对降低用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器100的操作压力和温度,其结果是减少了尾气排放量和造成的能量和物料损失,大幅降低环境污染。

[0033] 有利地,壳体11还具有排渣口104。

[0034] 上反应腔2内设有第一折流板203第二折流板204。在本发明的一个实施例中,第二折流板204为圆形,第二折流板204的中心轴线与上反应腔2的中心轴线重合,第一折流板203为圆环形,第一折流板203的外沿密封地与上反应腔2的壁相连,第一折流板203的中心轴线与上反应腔2的中心轴线重合。由此可以使上反应腔2内的反应物料更好地实现拟活塞流反应,从而在保障高反应效率的同时,进一步有效地抑制反应体系已生成的芳香醛产品被深度氧化为酸类,以便提高芳香醛类产品的选择性和产品收率。

[0035] 如图1所示,在本发明的一个具体示例中,第一折流板203为多个,第二折流板204为多个,相邻两个第一折流板203之间设有第二折流板204,相邻两个第二折流板204之间设有第一折流板203。由此可以使上反应腔2内的反应物料更好地实现拟活塞流反应,从而在保障高反应效率的同时,进一步有效地抑制反应体系已生成的芳香醛产品被深度氧化为酸类,以便提高芳香醛类产品的选择性和产品收率。

[0036] 有利地,如图1所示,多个第一折流板203和多个第二折流板204中的位于最下方的一个为第一折流板203,多个第一折流板203和多个第二折流板204中的位于最上方的一个为第一折流板203。由此可以使上反应腔2内的反应物料更好地实现拟活塞流反应,从而在

保障高反应效率的同时,进一步有效地抑制反应体系已生成的芳香醛产品被深度氧化为酸类,以便提高芳香醛类产品的选择性和产品收率。

[0037] 气液分离罐4具有进口、分离料口401和出气口。如图1所示,气液分离罐4的进口与本体10的出料口202连通。气液分离罐4的出气口通过气相平衡管402与分水器3的循环气进口305相连。换言之,气相平衡管402的第一端与气液分离罐4的出气口相连,气相平衡管402的第二端与分水器3的循环气进口305相连。其中,本体10的尾气排出口与气相平衡管402连通

反应后的料液依次通过本体10的出料口202和气液分离罐4的进口进入到气液分离罐4内,以便在气液分离罐4内进行气液分离,分离后的气体通过气相平衡管402进入到分水器3内。

[0038] 有利地,用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器100进一步包括冷凝器E2,冷凝器E2设在气相平衡管402上以便冷却通过气相平衡管402进入到其内的气体。

[0039] 如图1所示,分水器3具有新鲜气体进口301、出水口302、油相出口303、循环气出口304和循环气进口305,分水器3的循环气进口305与气液分离罐4的出气口连通,分水器3的循环气出口304与本体10的进气口连通。具体而言,分水器3的循环气出口304与微气泡发生器6的进气口连通。

[0040] 外界的含氧气体可以通过分水器3的新鲜气体进口301进入到用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器100。具体而言,初始的含氧气体可以通过分水器3的新鲜气体进口301进入到用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器100,随着反应的进行,还可以通过分水器3的新鲜气体进口301向用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器100内补充新鲜的含氧气体。

[0041] 如图1所示,在本发明的一个示例中,用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器100进一步包括换热器E1,换热器E1具有进料口和出料口,换热器E1的进料口与本体10的循环液出口102连通,换热器E1的出料口与本体10的循环液进口103连通。

[0042] 本领域技术人员可以理解的是,用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器100还可以包括循环泵P1,以便利用循环泵P1实现液体循环。如图1所示,循环液出口102与循环液进口103通过循环管路相连,换热器E1和循环泵P1设在该循环管路上。因此,根据本发明实施例的用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器100可以是连续反应器。

[0043] 下面参考图1描述根据本发明实施例的用于甲苯类物质氧化生产芳香醛的反应器100的工作过程。

[0044] 20kg/h含甲苯60wt%,醋酸39wt%和钴催化剂1wt%的新鲜料,从配料罐5的新鲜料进口501进入配料罐5,并与来自分水器3的油相混合,通过进料口101进入下反应腔1内进行反应,其中下反应腔1的反应温度为100℃,下反应腔1的体积为100L,下反应腔1的直径为400mm。

[0045] 下反应腔1内的液体经循环液出口102由循环泵P1输送至换热器E1,循环液体的流量为4m³/h,经过换热器E1后,循环液的温度降至90℃。该循环液体在微气泡发生器6内与来自分水器3的循环气体剧烈混合,形成微气泡群,并进入下反应腔1内。下反应腔1内未反应的气泡与液体一并上升至上反应腔2,分别通过圆形的第二折流板204和环形的第一折流板203。其中,上反应腔2的直径为600mm,上反应腔的高为1000mm,圆形的第二折流板204的直

径为500mm,环形的第一折流板203的内径为400mm,第一折流板203与第二折流板204的间距为200mm。整个反应过程的甲苯转化率为60%,苯甲醛选择性为50%,苯甲酸选择性为44%。

[0046] 在本说明书的描述中,参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示意性实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不一定指的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任何的一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。

[0047] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例,本领域的普通技术人员可以理解:在不脱离本发明的原理和宗旨的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型,本发明的范围由权利要求及其等同物限定。

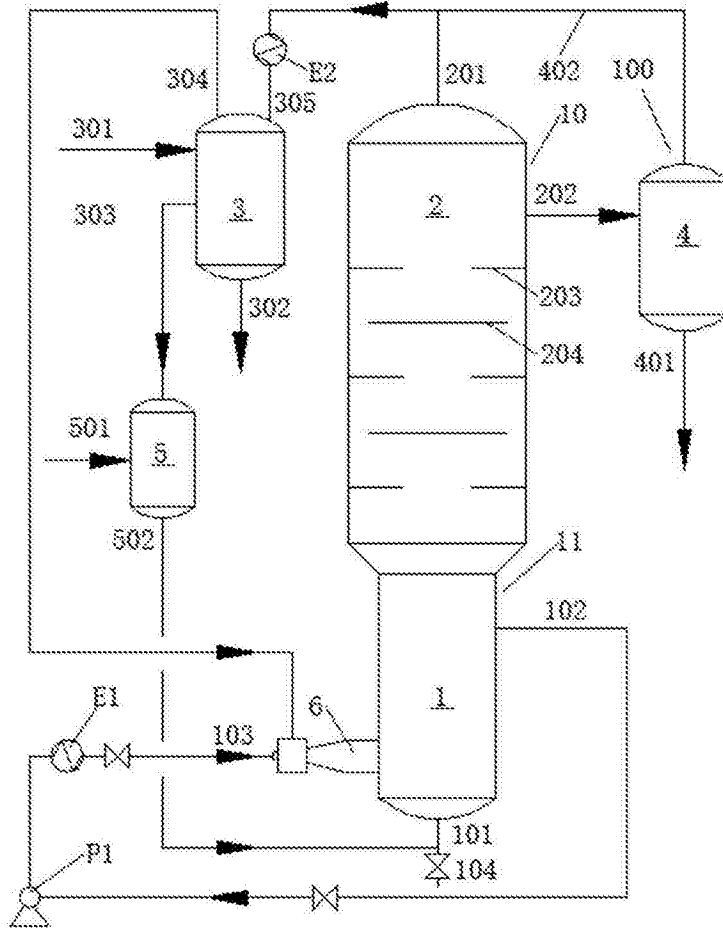


图1