

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 51/265

C07C 63/26

C07C 63/24

C07C 63/16

C07C 63/14



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03815149.9

[43] 公开日 2005 年 9 月 7 日

[11] 公开号 CN 1665770A

[22] 申请日 2003.5.30 [21] 申请号 03815149.9

[30] 优先权

[32] 2002. 6. 27 [33] IT [31] 2002A001423

[86] 国际申请 PCT/EP2003/005786 2003. 5. 30

[87] 国际公布 WO2004/002933 英 2004. 1. 8

[85] 进入国家阶段日期 2004. 12. 27

[71] 申请人 欧洲技术承包与工程股份公司

地址 意大利米兰

[72] 发明人 S·诺埃

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

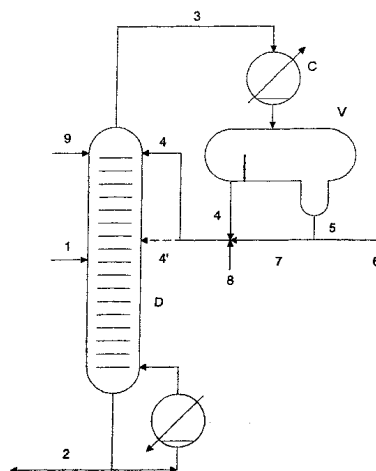
代理人 任宗华

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 3 页

[54] 发明名称 用于分离在芳族烃催化氧化生成芳族多羧酸中产生的水的方法

[57] 摘要

在芳族烃生产相应的芳族酸和酐的氧化过程中，例如生产间苯二甲酸和对苯二甲酸和它们的相应的产物，通过在作为反应介质的乙酸存在下催化氧化，氧化反应的副产物水通过共沸/萃取蒸馏与乙酸分离，再循环使用，例如用于改进溶剂的相对挥发度，相同的芳族烃被送到氧化反应。



ISSN 1008-4274

1. 一种芳族烃的氧化方法，所述芳族烃为诸如邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯、1,2,4-三甲基苯、1,3,5-三甲基苯和它们的同系物，所述方法用于生产相应的酸和酐，所述酸和酐分别为诸如邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸、1,2,4-苯三酸酐、1,3,5-苯三酸和它们的同系物，所述方法为用乙酸作为反应介质的催化氧化，其特征在于在反应生成的流出物中所含的氧化反应形成的副产物水通过共沸/萃取蒸馏与乙酸分离，与供给氧化反应相同的芳族烃作为萃取溶剂改进所述成分的相对挥发度，得到的作为蒸馏塔底物流的乙酸和该萃取溶剂一起再循环到反应。

2. 根据权利要求1的芳族烃的氧化方法，其特征在于供给将水和乙酸分离段的烃是供给氧化设备的所有烃的一部分。

3. 根据权利要求2的芳族烃的氧化方法，其特征在于供给水和乙酸分离段的烃构成供给氧化设备的所有烃的40-100%。

4. 根据权利要求1的芳族烃的氧化方法，其特征在于在塔(D)中反应水作为塔顶产物与乙酸分离，其中提供给氧化反应的烃在其上部经管线(9)引入作为共沸/萃取溶剂，水/烃共沸混合物在塔(D)的塔顶得到，通过管线(3)在冷凝器(C)中冷凝一次，然后在容器(V)中分层，经管线(4)将有机相完全回流到塔(D)，较重的水相经管线(5)排出，经管线(2)从塔(D)塔底排出的物流含有乙酸和共沸/萃取溶剂，其供给塔(D)的上部。

5. 根据权利要求4的芳族烃的氧化方法，其特征在于管线(5)的水相经管线(7)部分回流到塔(D)。

6. 根据权利要求4的芳族烃的氧化方法,其特征在于回流到塔(D)顶部的烃物流全部或部分地经管线(4')加入到在管线(9)加入新鲜烃的塔板更低的一些塔板。

7. 根据权利要求5的芳族烃的氧化方法,其特征在于回流到塔(D)的水流分配给各个高度。

8. 根据权利要求4的芳族烃的氧化方法,其特征在于构成共沸/萃取溶剂的烃和管线(4)的回流物流一起汇合经管线(8)供给塔(D)。

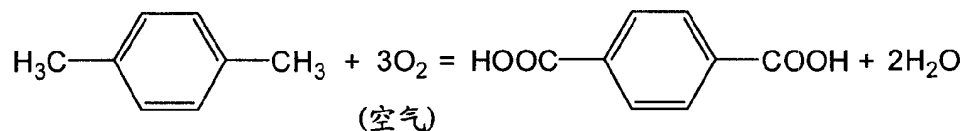
用于分离在芳族烃催化氧化生成芳族多羧酸 中产生的水的方法

本发明涉及生产芳族多羧酸的方法，特别是涉及反应介质中副产物水的分离步骤和回收反应溶剂再循环。

在石油化工中，芳族多羧酸构成了一类具有相当重要的意义的中间体化合物，用于生产具有高化学和力学特征的塑料材料和树脂、用于专门制品、配料和纺织品的高级合成纤维，以及用于生产添加剂和特性产品，例如，增塑剂、用于润滑剂的添加剂、染料、药剂和化妆品。

这类芳族多羧酸特别包括对苯二甲酸，在工业上通过氧化对二甲苯得到；间苯二甲酸，通过氧化间二甲苯得到；或邻苯二甲酸，通过氧化邻二甲苯得到；1,2,4-苯三酸酐，从氧化1,2,4-三甲基苯等相应的产物（例如1,3,5-三甲基苯和1,2,4,5-四甲基苯）得到。

根据最近的和商业上成功的技术，芳族烃的氧化反应通常用这些方法进行，即，通过空气氧在液相催化氧化，使用均相催化剂，用乙酸作为反应介质。例如，对于从对二甲苯生产对苯二甲酸而言，反应进行如下：



正如可以容易观察到的，对于每摩尔需要的产物对苯二甲酸，还得到了两摩尔作为副产物的水，并且，其必需被分离并适当地排放，而反应介质乙酸根据规格标准被回收并再循环到反应。因此本发明解决发工艺问题涉及副产物水的分离和排放。

为了更好地说明本发明方法面临的工艺问题，在下文描述中涉及到对二甲苯氧化反应生产对苯二甲酸，其代表了一种典型的、商业上重要

的情况；然而，应明确地指出，本方法用于处理反应产物，分离水和再循环乙酸，其可有利地用于其它用相同方法进行的芳族烃氧化反应，即，以液体乙酸作为反应介质进行的氧化反应。为了详细说明面临的技术问题和根据本发明的方法的益处，附图 1 举例说明了从对二甲苯生产对苯二甲酸的整个工艺流程，其包括反应段、产物回收和提纯段以及乙酸处理和回收段，分离和排放再反应中生成的水。

通常，如同已经提到的，芳族酸的生产是基于用气态氧化相应的烷基芳族烃化合物，用空气作为优选的氧源，在均相催化剂存在下进行。例如，专利申请 W098/29378 描述并要求保护这种类型的氧化方法，使用催化体系在液体均相中操作。

氧化反应从左到右进行，并且芳族多羧酸通常在乙酸中溶解度低的事实也有助于反应。芳族多羧酸因此可容易地通过常规的液体/固体分离方法（例如过滤和离心）与反应介质分离。反应产生的热量通过部分蒸发反应介质（具体地说是含水乙酸）排出。这是在最新近的工厂中使用最广泛的技术，这是由于其经济和设备建造上的益处。

非常明显，被分离和排放的副产物水比乙酸更具挥发性，因此更易进入蒸汽相。因此，由反应介质产生的蒸汽比反应在其中进行并通过蒸发释放出蒸汽的乙酸溶液更富含水。在工业生产中，氧化反应器在保持其处于稳定情况的温度和压力条件下操作，而反应水作为蒸汽与乙酸一起从反应器排出，与热力平衡相当。反应器产生的气相还含有由废气组成的不凝相。

图 1 的方框图举例说明了空气氧化烷基芳族烃的方法，为了方便起见，具体涉及了对苯二甲酸的情况。

对二甲苯、空气和所述氧化催化剂分别通过管线 a、管线 b 和管线 c 被加入到反应器 A 中。乙酸与反应产生的水分离，通过管线 d 还回到反应器 A 中，分离对苯二甲酸得到的母液通过管线 e 也回到反应器 A 中

反应条件根据所用的催化体系改变，一般而言，采用 115 - 220°C 的温度和 2 - 25 巴（0.2 - 2.5 兆帕）的相对压力。反应介质中的含水量保持在乙酸的 3 - 10 重量%范围内。

通常，反应产物、粗对苯二甲酸作为 15 - 25 重量%的悬浮液从反应器 A 经管线 f 送到分离单元 B 进行连续萃取，由此得到粗对苯二甲酸残余物，其通过管线 m 送到未在图中示出的后继步骤中进行最终提纯。母液从单元 B 回收，基本上由在乙酸中的催化剂溶液和中间体氧化产物(如对甲苯甲酸和 4-羧基苯甲醛)组成，其经管线 e 再循环到反应中。

排出的空气经管线 g 排出反应器，其被乙酸和水饱和，因此除去了反应热和对二甲苯到对苯二甲酸部分氧化期间形成的全部的水。该物流被送到冷凝器 B，从排出的空气中分离液相的含水乙酸，排放的空气通过管线 h 排放，并进行适当的治理操作(未在图中示出)，使其符合规章地被排入大气。

所述水/乙酸溶液经管线 i 送入分离设备 F，在其中反应生成的并且要被排出的水与必需再循环的脱水乙酸分离。送到脱水装置 F 的管线 i 的物流根据在反应器 A 中进行的氧化过程，含水量为 7 - 30 重量%。

分离设备 F 的功能是分离在单元 A 的反应中产生的水，将其和非常少量的乙酸(通常低于 2000ppm)一起排放以减少后继再整理的费用。净化的水通过管线 l 送到最后的净化处理，其未在图中示出。在通过管线 d 从单元 F 再循环到反应器 A 中的乙酸中允许的水量不能超过 2 - 4 重量%。

本发明特别涉及副产物水和再循环的乙酸的分离段 F，通过处理图 1 管线 i 的物流并经管线 d 将脱水达到 2 - 4%的乙酸返回。

因此相当大量的含水乙酸物流，每天数百立方米的流量，含水量 7 - 30 重量%，通常约 10%，到达 F 段用于回收乙酸和分离副产物水。基于下述理由，乙酸与反应水的分离被认为本质上是极端繁重的。

与其液体/蒸气平衡有关的水/乙酸二元体系的热力学特性需要很高的加热和冷却费用以通过蒸馏分离纯度可接受的两种物质。如考虑到该二元体系的液 - 汽平衡曲线，它们的相对挥发度值具有非常不利的走向。已知相对挥发度表明了通过蒸馏分离两种物质的难易：双化合物的相对挥发度 α_{12} 具有指数 1 和 2，表示为比例 y_1x_2/x_1y_2 ，其中：

- y_1 是 1 在蒸汽相中的浓度，

- x_2 是 2 在液相中的浓度,
- x_1 是 1 在液相中的浓度,
- y_2 是 2 在蒸汽相中的浓度。

水(下标 1)相对于乙酸(下标 2)的挥发度 α_{12} ,在通常采用近似大气压力的条件下,当水浓度低时数值约为 2,然后在 94-95 摩尔%水的范围内降低到 1.6-1.7,进而当水浓度接近 100%时趋于 1。按照这些相对挥发度的趋势,在蒸馏塔底部较易得到乙酸,其纯度对于再循环到对二甲苯的氧化步骤时可以接受的。相反,在蒸馏塔的顶部得到乙酸含量符合环境规范要求的水非常困难,在任何情况下,由于在生成的水中的损失,为了工艺的经济性,必须将乙酸的再处理的降至最低。此外,在生成的水中存在的乙酸离子要求需要在水排放至环境前进行昂贵的提纯。

出于这两个理由,通过乙酸/水溶液蒸馏得到的水的纯度必须非常高并接近 100%,因此需要许多分离步骤,或在塔中"等效的"塔板,以及在塔顶的高回流,这样,需要在塔底重沸器和塔顶冷凝器中消耗大量的蒸汽。为了限制能耗,该情况激励了对相对于常规蒸馏更完善的分离过程的研究。

在目前的工艺水平,建议的一种可替换处理技术是共沸蒸馏,使用例如乙酸异丁酯作为第三组分。液-液萃取是另一种建议的技术,采用低溶解度的溶剂和水。该技术可得到从乙酸纯化的水,但是在另一方面,得到水含量低、能直接再循环到反应中的乙酸却非常困难。同样在另一方面,如果要得到符合标准的乙酸,根据已知的技术,因此必需采用一种昂贵的方法并使用掺杂的溶剂,诸如氧化的磷的醇酸衍生物,用于从水中回收最后一部分乙酸。

这些用于处理水-乙酸混合物的可选择的技术实现了减少能量消耗的目的,但是由于它们的复杂性和不可忽视的费用,产生了其它问题。萃取溶剂是昂贵的,并且通常被污染,例如乙酸或甚至更多:因此必须从离开设备的所有液体和气体物流或被再循环到反应中物流中回收溶剂。因此设备就投资、运行费用、能量消耗和工作而言颇为不利。用于

溶剂损失或分解的再整合所必需的费用也很高。

本发明的目的是提供一种水-乙酸混合物的处理方法，其以高产率回收乙酸，乙酸的纯度适合将其再循环到氧化步骤，该方法高纯度地分离出副产物水，避免了已知技术体系的缺点。

根据本发明，该目的通过权利要求1最一般定义的方法和在从属权利要求中定义的优选实施方案或可能的变化方法实现。

根据本发明，从乙酸分离水的方法的特征和优点将通过下述说明性的但非限制性的描述更为明显，以下描述是关于该方法用于对二甲苯生产对苯二甲酸的氧化，其代表典型的、工业上很重要的一种情形。

图1表示整个方法的一般方框图。图2表示如上述附图1所示的根据本发明的工艺实施方案在从上游反应单元到达的、相当大的含水乙酸物流中回收乙酸和分离副产物水的工段。

在图2说明的实施方案中，从乙酸分离水在单一蒸馏塔D中进行，得到的水和乙酸在和工艺要求及环境规则相适合条件下回收。来自氧化步骤的含水乙酸经管线1引入塔中。管线1和图1的方框图的管线i一致。乙酸和送到塔D上部的萃取溶剂和管线2的塔底流出物一起得到。萃取溶剂一般由与加入氧化反应作为原料相同的烃组成，在目前情况下是对二甲苯。管线2的物流因此可直接送入氧化反应。管线2与图1方框流程图的管线d一致。

由蒸气组成的塔顶产物，具有多相共沸的水/烃混合物（在目前情况下是水/对二甲苯）相应的组成，其在冷凝器C中冷凝，在容器V中分层，分成两个液体相，其特征在于共沸混合物通过管线3从塔顶D收集。通过管线4收集的有机相全部再送回塔D，经管线5排出较重的水相，可以通过管线6完全送到水处理，或部分地通过管线7和管线4的物流一起再送回塔，用以更好地稀释乙酸。

待氧化（在所说明的情况下，是对二甲苯）和然后与塔底的乙酸一起送至反应的烃被送到塔顶，或者经独立的管线9送入、或者经管线8与一种或多种物流（管线4的有机物流和管线7的水流）一起送入，这些管线一起或分别汇入管线8逆流进入塔。

在塔 D 中对二甲苯的新鲜原料流适合氧化反应器的物料平衡, 即, 作为萃取溶剂用于分离水和乙酸的对二甲苯的量低于, 或至多等于相应于所述设备氧化能力的对二甲苯的量。在用于氧化反应前被送到分离段的新鲜对二甲苯可以是新鲜对二甲苯的全部量, 或仅是其一部分, 约 40 - 100%, 补足至 100% 的量可直接引入反应段。

在图 2 的图中, 烃流经管线 10 回流到塔 D 的塔顶: 根据本方法的一个实施方案的变化, 根据图 2 所示的图, 其可完全或部分地经虚线表示的管线 11 送至一些塔板, 这些塔板低于经管线 9 提供新鲜烃的塔板。

同样地, 通过管线 5、7 回流到塔中的水流可以分配在塔 D 的若干高度, 例如在管线 10 和 11 之间。

塔 D 中进行分离必需的冷凝和冷却操作 (在图 2 中) 通过位于塔外部的冷凝器 C 完成。作为一种可替换的方案, 该操作可通过在塔 D 内部引入额外的冷却段有利地结合。该效果可通过使用分馏器达到, 即, 位于塔 D 上部 (优选低于其顶端数个塔板) 内部的冷交换器。同样地, 该效果可以通过过冷管线 9、10、11 的回流液体物流实现。

实施例

用图 2 的流程, 将 1000 公斤/小时的含水乙酸, 含水量为 20 重量%, 连续送入塔 D, 塔 D 在大气压力下操作, 并装备了 60 个泡罩塔板。进料在从塔顶开始第 50 个塔板进行。将 507 公斤/小时的对二甲苯引入到塔顶塔板。塔顶蒸气通过用水冷却冷凝, 收集得到的两个液相, 在重力分离器中分离。

有机相和 40% 的水相全部再引入到塔顶段的第三个塔板。剩余 60% 水相作为塔顶产品从循环中引出, 含有 2060ppm 乙酸和 945ppm 对二甲苯。在如此分离的水相排入环境之前, 这些量需要净化处理, 例如生物型净化处理。塔底产物由含 1.52 重量%水和 32.83 重量%对二甲苯的乙酸的物流组成: 其被直接送到氧化反应器。塔顶温度保持在 92.5°C, 塔底温度保持在 130°C。

根据本发明的从乙酸分离水的方法, 相对于已知技术的方法的相当可观的益处在于设备的复杂性和投资及其能源成本。这些益处本质上源

于根据本发明的方法不在分离过程引入任何氧化过程本身没有的成分：由原料组成的萃取溶剂供应给氧化。

在从对二甲苯开始生产对苯二甲酸的氧化过程中，具体使用对二甲苯作为从乙酸分离水的过程中的萃取溶剂。同样，在关于间苯二酸的方法中，用间二甲苯作萃取溶剂，等等。

这提供了相当可观的益处。首先，烃的存在与乙酸比与水更类似，导致了水相对于乙酸的挥发度 α_{12} 相当可观的增加。

乙酸和所述的芳族烃优选是可按各种比例溶混的，而水和烃具有很窄的相互溶解范围。它们形成最低的多相共沸混合物，其中 α_{12} 值到达几十个单位。同样，在塔D的塔底采用的条件下，在烃（对二甲苯、邻二甲苯、间二甲苯等）的存在下，相对挥发度 α_{12} 增加到相对于乙酸/水纯体系的值的两倍多。因此再循环的乙酸在同样条件下具有少量的水。在另一方面，含有相同量残余水的乙酸离开塔D再循环到氧化反应器，节约了重沸器加热和冷凝器冷却的能量，同时降低了总体投资。

因而避免了在已知技术的方法中存在的所有问题，即，使用外来物质作为萃取剂、与用于循环作为萃取剂的物质有关的污染、回收、损失和再整合。

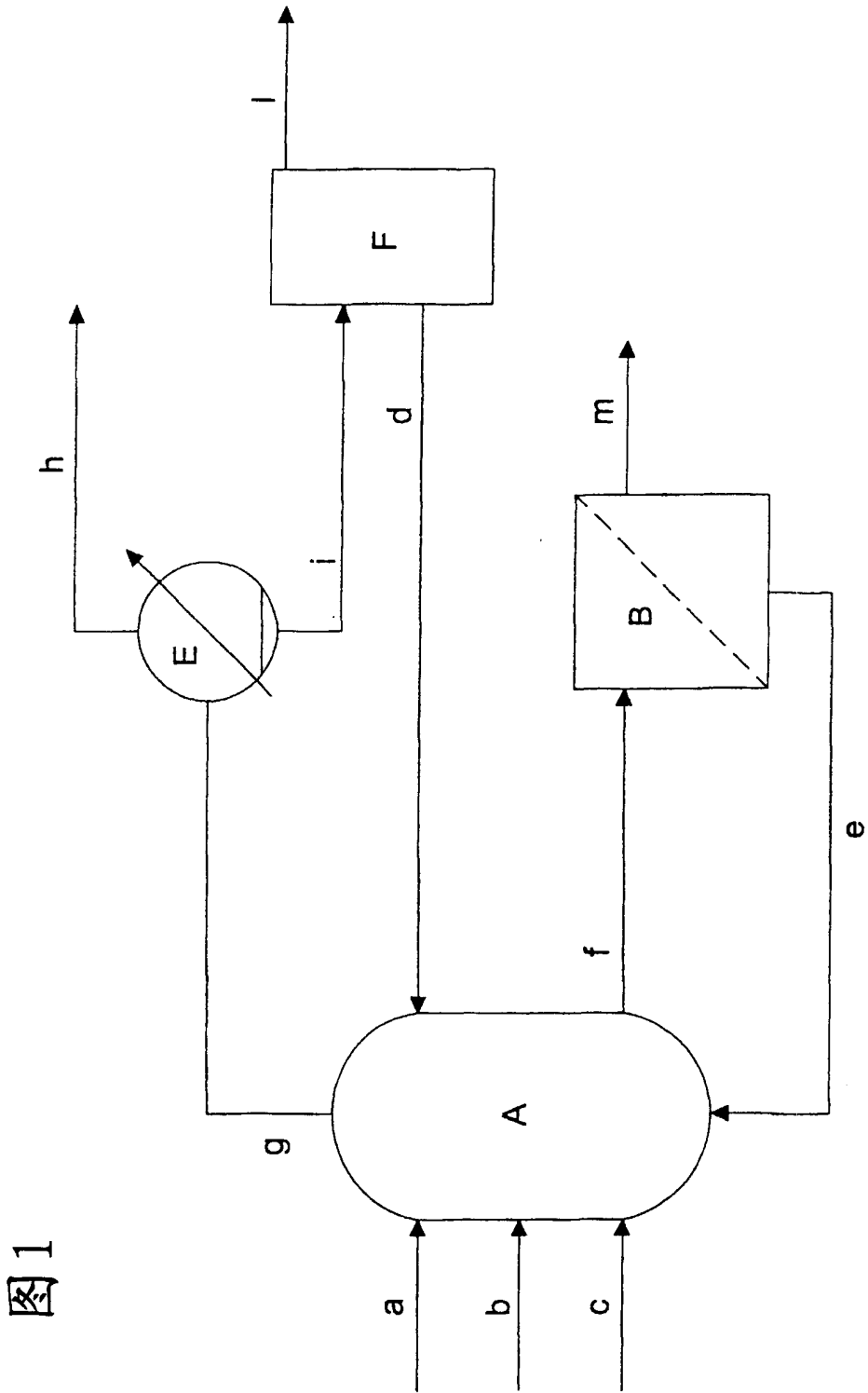


图1

图2

