



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101384332 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 23

(21) 申请号 200780005942. 7

(22) 申请日 2007. 02. 15

(30) 优先权数据

10-2006-0016331 2006. 02. 20 KR

10-2007-0005367 2007. 01. 17 KR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 08. 19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2007/000812 2007. 02. 15

(87) PCT申请的公布数据

W02007/097543 EN 2007. 08. 30

(73) 专利权人 AMT 太平有限公司

地址 韩国首尔

专利权人 姜淇俊

(72) 发明人 姜淇俊

(74) 专利代理机构 北京中海智圣知识产权代理

有限公司 11282

代理人 曾永珠

(51) Int. Cl.

B01D 53/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1100409 A, 1995. 03. 22, 说明书第 7 页第 2 段至第 9 页第 2 段及附图 1-2.

JP 特开 2003-137833 A, 2003. 05. 14, 说明书第 0014-0051 段.

CN 1137266 A, 1996. 12. 04, 说明书第 14 页第 2 段至第 17 页第 1 段及附图 1.

US 6153790 A, 2000. 11. 28, 实施例 1-7.

FR 1599864 A, 1970. 07. 20, 第 16 页第 6 行至第 18 页第 18 行.

审查员 王义刚

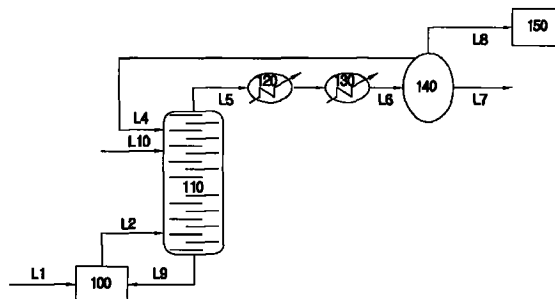
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

减少芳香化合物氧化过程中反应器出口气体中水分的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种在芳香化合物氧化过程中, 例如, 在乙酸溶液中氧化二甲苯制备对苯二甲酸, 减少反应器出口气体中水分的方法。第一吸收塔除去反应器出口气体中的水分, 流入脱水塔中的水量就会减少, 这样, 脱水塔中用来分离水和乙酸的蒸汽的量就会减少, 脱水塔的负荷也会减小。而且, 谨慎控制进入第一吸收塔的反应器出口气体的流量, 就没有必要进行脱水塔的操作。



1. 一种减少芳香化合物氧化过程中反应器出口气体中水分的方法,包括:
反应器出口气体流进装有增加气-液接触表面装置的第一吸收塔底部入口;
从第一吸收塔顶部入口加入芳香化合物以收集选自乙酸,丙酸和丙烯酸构成的组中至少一种的羧酸,这些羧酸包含在第一吸收塔底部的反应器出口气体中;
将反应器出口气体中的芳香化合物和部分水一起通过第一吸收塔顶部出口排出,用冷凝器冷凝所述水,用有机物-水分离器把所述水从芳香化合物中分离出来,水作为废水排出;
第一吸收塔底部出口排出的羧酸、芳香化合物和水的混合物被回收到所述反应器中制备对苯二甲酸。
2. 如权利要求1所述的减少芳香化合物氧化过程中反应器出口气体中水分的方法,其中,芳香化合物,或者芳香化合物和有机物-水分离器分离出来的水,被一起回收到第一吸收塔,有机物-水分离器排出的气体被送到第二吸收塔。
3. 如权利要求1所述的减少芳香化合物氧化过程中反应器出口气体中水分的方法,其中,流入第一吸收塔的反应器出口气体是120℃至190℃的热气,该气体直接流入或经过几个热交换器流入。
4. 如权利要求1中所述的减少芳香化合物氧化过程中反应器出口气体中水分的方法,其中,增加气-液接触表面的装置以塔盘或填料的形式构成。
5. 如权利要求1至4中任一项所述的减少芳香化合物氧化过程中反应器出口气体中水分的方法,其中,芳香化合物选自o-二甲苯,m-二甲苯,p-二甲苯,苯和甲苯构成的组中至少一种。

减少芳香化合物氧化过程中反应器出口气体中水分的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在芳香化合物氧化过程中将出口气体通过第一吸收塔和冷凝器减少出口气体中水分的方法。当流入脱水塔中的水量减少,脱水塔中用来分离水和乙酸的蒸汽的量就会减少,脱水塔的负荷也会减小。

背景技术

[0002] 一般,对苯二甲酸 (terephthalic acid) 的制备方法包括一个在催化剂如钴、锰和溴化物的存在下于空气中氧化 p-二甲苯的氧化步骤和一个从反应器中回收乙酸溶剂和除去水分的蒸馏步骤。

[0003] 通常,用普通蒸馏、共沸蒸馏等方法从水中分离和收集乙酸。

[0004] 图 1 描述了加入共沸剂的共沸蒸馏法收集乙酸的常用方法。

[0005] 如图所示,用加入共沸剂的共沸蒸馏法收集乙酸的常用设备包括:用共沸蒸馏法从水中分离乙酸的脱水塔 1,冷凝从脱水塔 1 顶部出来的出口气体的冷凝器 2,通过冷凝器 2 从水中分离液体有机物质有机物-水分离槽 3,给脱水塔 1 提供蒸汽的加热器 4,和冷却脱水塔底部排出的乙酸的热交换器 5。

[0006] 该常用技术的有益之处是在水和乙酸的混合物中加入了共沸剂,由于得到的共沸混合物在低于水的沸点的温度下沸腾,脱水塔 1 的能量消耗就可以减少。

[0007] 然而,因为提供的蒸汽用来收集乙酸,所以就需要额外的能量来除去水分。

[0008] 在制备对苯二甲酸过程中形成的反应器出口气体是热的,180℃或更高,包括不可压缩的气体,例如,氮气,乙酸, p-二甲苯和水。

[0009] 为了逐渐降低反应器出口气体的温度,将反应器出口气体通过几个热交换器,热交换器中有用于热交换的冷却水。浓缩的乙酸和部分水被回收到反应器,剩下的水被送到脱水塔排出。

[0010] 通过最后一个热交换器的气体含有少量的乙酸和 p-二甲苯。再把气体送到一个高压吸收塔,在高压吸收塔中收集带有乙酸的 p-二甲苯,收集带有水的乙酸以及将含有氮气的没有被冷凝的气体被送到气体排出单元并将其处理。

[0011] 将已通过最后一个热交换器并浓缩了的乙酸和水的液体混合物送到脱水塔,乙酸在脱水塔底部被排出,水在脱水塔顶部排出。

发明内容

技术问题

[0012] 虽然蒸汽可以从热的反应器出口气体产生,通过用几个热交换器逐渐降低反应器出口气体温度将乙酸从水中分离出来的方法是有益的,但是能量消耗是不可避免的,因为在脱水塔中必须用蒸汽将水从乙酸中除去。

技术方案

[0013] 本发明解决了该问题。本发明的目的是提供一种减少芳香化合物氧化过程中反应器出口气体中水分的方法并且没有进一步的能量消耗。

[0014] 为了达到这个目的,本发明提供了一种减少芳香化合物氧化过程中反应器出口气体中水分的方法,包括:反应器出口气体流进装有增加气-液接触表面装置的第一吸收塔底部入口;从第一吸收塔顶部入口加入芳香化合物以收集选自乙酸、丙酸和丙烯酸构成的组中至少一种的羧酸,这些羧酸包含在第一吸收塔底部的反应器出口气体中,并且通过第一吸收塔的底部出口回收它;将反应器出口气体中的水和芳香化合物一起通过第一吸收塔顶部出口排出,用冷凝器冷凝水和芳香化合物,用有机物-水分离器把水从芳香化合物中分离出来,水作为废水排出。

[0015] 芳香化合物或者芳香化合物和有机物-水分离器分离出来的水一起被回收到第一吸收塔,有机物-水分离器排出的气体被送到第二吸收塔。

[0016] 芳香化合物选自 o-二甲苯、m-二甲苯、p-二甲苯、苯、甲苯构成的组中的至少一种。优选 p-二甲苯。

有益效果

[0017] 第一,因为把水从反应器出口气体中移除,脱水塔中移除的水量就会减少,用于分离水和乙酸的蒸汽的量也会减少。

[0018] 第二,由于脱水塔移除水的量减少,脱水塔的负荷减小,因此增加了脱水塔的能力。

[0019] 第三,由于包括 p-二甲苯的二甲苯化合物作为芳香化合物,不需要用专门的分离设备,第一吸收塔排出的混合物就可以被回收到反应器中用于芳香化合物的氧化。

附图说明

[0020] 从对说明本发明的主旨及其使用的优选实施例和附图的以下描述来看,本发明的以上和其它目的、特点和优点将是显而易见的,在附图中:

[0021] 图 1 描述了加入共沸剂的共沸蒸馏法收集乙酸的常用方法。

[0022] 图 2 描述了与本发明实施方案一致的减少对苯二甲酸氧化过程中反应器出口气体中水分的方法。

具体实施方式

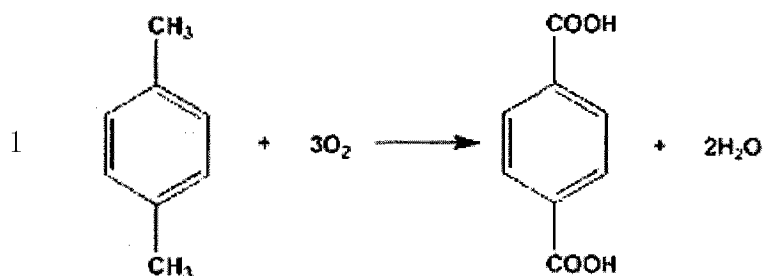
[0023] 下文详细明确的描述了与本发明一致的减少芳香化合物氧化过程中反应器出口气体中的水分的方法,如一种在氧化 p-二甲苯制备对苯二甲酸过程中减少反应器出口气体中水分的方法。

[0024] 在催化剂如钴,锰和溴化物的存在下于空气中氧化 p-二甲苯制备对苯二甲酸的过程中,作为溶剂的乙酸和反应过程中产生的水以热气的形式与氮气和其他气体一起排出。发明人发现通过移除反应器出口气体中的水分能够减少流入脱水塔的水量和脱水塔中用来分离水和乙酸的蒸汽量。因此,脱水塔的负荷就会减小或者不需要用脱水塔。

[0025] 第一吸收塔底部出口排出的乙酸,p-二甲苯和水的液体混合物被回收到反应器用

于对苯二甲酸的进一步生产。虽然液体混合物的组成会随着反应进程而变化,但一般液体混合物包含 10-60wt% 的乙酸,10-60wt% 的 p-二甲苯和 3-40wt% 的水。

[0026] 如下反应式 1 所示,一般对苯二甲酸是通过在催化剂的存在下空气氧化 p-二甲苯制备的。制备 100 重量份的对苯二甲酸大约需要 65 重量份的 p-二甲苯。化学反应式



[0027] 反应器出口气体中的水和多余的 p-二甲苯从第一吸收塔的顶部出口排出。含有 p-二甲苯和水的气体被第一热交换器冷凝成大约 100℃ 的流体,被第二热交换器冷凝成大约 40℃ 的流体,送到有机物-水分离器。从水中分离并收集 p-二甲苯,水作为废水排出。有机物-水分离器排出的气体大约为 40℃ 或以下,气体被送到第二吸收塔,一个常用的高压吸收塔,按照普通方法处理。

[0028] 反应器出口气体直接或者经过几个热交换器流入第一个热交换器。例如,如果气体经过 4 个热交换器,120-190℃ 的热反应器出口气体经过第二个和第三个热交换器后流入第一个吸收塔的底部入口,水如上面所描述的从反应器出口气体中移除。

[0029] 优选的,流入第一吸收塔底部入口的反应器出口气体的量通过分流控制,由对苯二甲酸整个制备过程中被移除的水的量决定。

[0030] 对苯二甲酸整个制备过程中每生产 100 重量份的对苯二甲酸,被移除的水的量为 21-22 重量份。计算式为 $2(\text{水的摩尔数}) \times 18(\text{水的分子量}) / 166(\text{对苯二甲酸的分子量}) \times 100(\text{对苯二甲酸的量})$ 。

[0031] 例如,如果一年生产 500,000 吨对苯二甲酸,每小时的产量为 62.5 吨,每小时的需水量为 13.5 吨。

[0032] 假如用于反应的空气含有 23% 的氧气和 77% 氮气,提供的空气都被氧化了,所需氧气的量为 $3(\text{氧气的摩尔数}) \times 32(\text{氧气的分子量}) / 166(\text{对苯二甲酸的分子量}) \times 62.5(\text{对苯二甲酸每小时产量}) = 36$ 吨,排出的氮气量为 $36 \times 77 / 23 = 121$ 吨。

[0033] 然而,考虑到反应器的氧化效率和由反应热引起的液体蒸发,反应器出口气体总量一定会在 300 至 700 吨。

[0034] 优选的,增加气-液接触表面的装置是以塔盘或填料的形式构成的。

[0035] 用于说明书和权利要求书中的术语不能解释成常用的或字面的含义。基于发明人能够充分定义术语的含义以更好的描述他/她的发明的原则,它们将被解释成符合本发明精神的含义。

[0036] 相应的,发明内容部分描述的实施方式和附图只是本发明最优选实施方案中的一个例子。在不违反本发明原理和精神的前提下,用现有技术中的常用技术手段对本发明的修改或改进都属于本发明的保护范围。

[0037] 图 2 描述了与本发明的一个实施方案一致的减少对苯二甲酸氧化过程中反应器

出口气体中水分的方法。

[0038] 如图 2 所示,与本发明的一个实施方案一致的,移除对苯二甲酸制备过程中反应器出口气体中水分的设备包括:一个反应器 100,第一吸收塔 110,第一热交换器 120,第二热交换器 130,有机物-水分离器 140 和第二吸收塔 150。

[0039] 在本发明的一个实施方式中,第一个吸收塔 110 装有增加气-液接触表面的装置,它可以以塔盘或填料的形式构成,但是本发明在此没有限制。

[0040] 第一热交换器 120 冷却第一吸收塔 110 顶部出口排出的热气,产生大约 100℃ 的低温蒸气。

[0041] 第二热交换器 130 冷凝经过了第一热交换器 120 的气体,将它分离成水和 p-二甲苯的液体混合物和含有氮气的气体。

[0042] 从液体混合物中用有机物-水分离器分离出 p-二甲苯,水作为废水通过管道 L7 处理。然后,气态物质被送到第二吸收塔 150,一个常用的高压吸收塔,并在此吸收塔中处理。

[0043] 在下文,详细描述了依照本发明实施方式移除对苯二甲酸制备过程中反应器出口气体中水分的方法。

[0044] 首先,用于制备对苯二甲酸的反应器 100 排出的反应器出口气体经由管道 L2 直接流入或经过几个热交换器流入第一吸收塔 110 的底部入口。

[0045] 流入第一吸收塔 110 之前,反应器出口气体由一个热交换器(没有图示)冷却至 120℃ 至 190℃。反应器出口气体包含氮气,乙酸,水和少量有机物质。一般,反应器出口气体包含 60-95wt% 的氮气,1-18wt% 的乙酸,2-36wt% 的水和少量的有机物质,有机物质可能是乙酸甲酯, p-二甲苯等。

[0046] 在第一吸收塔 110 顶部入口,芳香化合物 p-二甲苯经由管道 L4、L10 流入。p-二甲苯的量优选相对于被移除的水的 2-5 重量当量。如果 p-二甲苯的量在这个范围之外,乙酸会随着气体在吸收塔顶部排出,不能充分收集乙酸,或者过剩的 p-二甲苯会在吸收塔底部排出,因此会产生一些问题。

[0047] p-二甲苯经由管道 L4、L10 流入第一吸收塔 110 顶部入口,管道 L4 是来自有机物-水分离器 140 的 p-二甲苯所流经的管道,后面将描述此分离器。

[0048] 其次,流入第一吸收塔 110 底部入口的反应器出口气体上升到第一吸收塔 110 顶部,流入第一吸收塔 110 顶部入口的 p-二甲苯下降到第一吸收塔 110 底部。

[0049] 第一吸收塔 110 内部装有以塔盘或填料的形式构成的增加气-液接触面积的装置。反应器出口气体通过塔盘或填料接触 p-二甲苯,在这个过程中,反应器出口气体中包含的乙酸和部分水被 p-二甲苯吸收和冷凝并且在第一吸收塔 110 底部被收集。

[0050] 在此过程中, p-二甲苯作为溶剂吸收反应器出口气体中包含的乙酸和水,因此,第一吸收塔 110 底部排出的液体混合物就可以经由管道 L9 被回收制备对苯二甲酸的反应器 100 中,并且不需要除去溶剂。

[0051] 如果第一吸收塔排出的液体混合物中 p-二甲苯的量大于制备对苯二甲酸所需的 p-二甲苯的量,液体混合物中的 p-二甲苯可以被有机物-水分离器分离出来,回收第一吸收塔 110 顶部入口。

[0052] 没有在第一吸收塔 110 底部被冷凝的水和过剩的 p-二甲苯从第一吸收塔 110 顶

部出口一起排出,并且由冷凝器 120、130 冷凝,冷凝器可以是热交换器。在有机物-水分离器 140 中,p-二甲苯从水中分离出来,水作为废水被处理。在此过程中,有机物-水分离器排出的含有氮气、乙酸和 p-二甲苯的气体被送到第二吸收塔 150,一个常用的高压吸收塔,并在此吸收塔处理。

[0053] 随后,含有 50-90%重量份的氮气、5-30%重量份的 p-二甲苯、2-15 重量份的水、5-500ppm 的乙酸和少量的有机物的混合物经由管道 L5 从第一吸收塔 110 顶部出口排出。这种混合物在经过第一热交换器 120 时冷却。

[0054] 流入第一热交换器 120 的混合物温度大约为 110℃至 180℃。经过第一热交换器冷却后混合物的温度大约为 100℃。在第一热交换器 120 中可能产生低压蒸汽。

[0055] 当经过第二热交换器 130 时,水和 p-二甲苯从经过第一热交换器 120 冷却的混合物中冷凝出来。

[0056] 最后,混合物经过第二冷凝器 130 后被有机物-水分离器 140 分离。

[0057] 在有机物-水分离器 140 中,氮气、没有冷凝的 p-二甲苯和少量的乙酸经由管道 L8 以气态被收集到第二吸收塔 150,此吸收塔为一个常用的高压吸收塔。水经由管道 L7 被送到废水处理系统。

[0058] 有机物-水分离器 140 分离出来的 p-二甲苯经由管道 L4 被回收到第一吸收塔 110 顶部。

[0059] 虽然没有在附图中描述,但为了降低和水一起被有机物-水分离器排出的乙酸的浓度,部分水可能经由另一条管道被回收到第一吸收塔 110。

[0060] 依照本发明,因为部分水在第一吸收塔 110 顶部出口被排出,脱水塔移除的水量减少。因此,脱水塔的能量消耗减少。

[0061] 进一步地,谨慎控制进入第一吸收塔 110 的反应器出口气体的流量,可以不必进行脱水塔操作。

[0062] 尽管已示出和描述了本发明的优选实施例,可以设想,本领域的技术人员可在所附权利要求的精神和范围内设计对本发明的各种修改。

[0063] 实施例

[0064] 下表 1 给出了第一吸收塔流入和流出条件。吸收塔的内径为 40mm,装有 1.5m 高的任意填料构成的增加气体-液体的接触面积的装置。表 1 中,PX 代表 p-二甲苯,KGa 表示 kg/cm²(绝对压力)。表 1 吸收塔流入和流出条件

管道	组成 (wt%)	流量 (g/hr)	温度 (℃)	压力 (KGa)
L2	乙酸 (9.6) 水 (19.3) 氮气 (7.1)	984	137	10.3
L4	PX(99.55) 水 (0.45)	228	35	10.3
L10	PX(99.99) 水 (0.01)	234	35	10.3
L9	PX(52) 乙酸 (22) 水 (26)	432	28	10.3

L5	PX(22) 乙酸 (25ppm) 水 (12.5) 氮气 (65.5)	1072	123	10.3
----	---	------	-----	------

[0065] 由表 1 可见,经由管道 L2 的水 (H₂O) 流量为 189.9g/hr,经由管道 L9 在第一吸收塔 110 底部排出并在反应器 100 收集的水量为 112.3g/hr。

[0066] 相应地,脱水塔移除的水量减少了 77.6g/hr,脱水塔所用的蒸汽的量也减少了。这样,脱水塔的能量消耗和负荷都减小了。工业实用性

[0067] 从上述描述看,与本发明一致的减少芳香化合物氧化过程中反应器出口气体中水分的方法减少了脱水塔中分离水和乙酸所需的蒸汽的量和脱水塔的负荷。更进一步的说,谨慎控制反应器出口气体进入第一吸收塔流量,可以没有必要进行脱水塔的操作。

[0068] 本领域的技术人员认为前面描述的概念和技术方案简单的作为修改或者设计其他技术方案的基础,这些其他的技术方案同样也是为了达到本发明的目的。本领域的技术人员也认为这样相当的技术方案不违背所附权利要求书中提出的本发明的精神和保护范围。

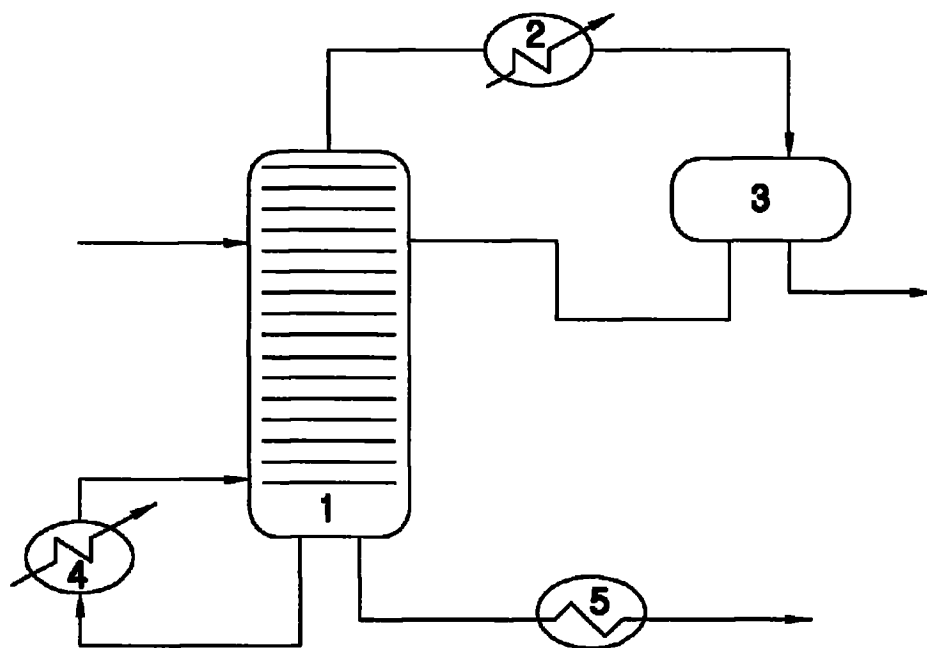


图 1

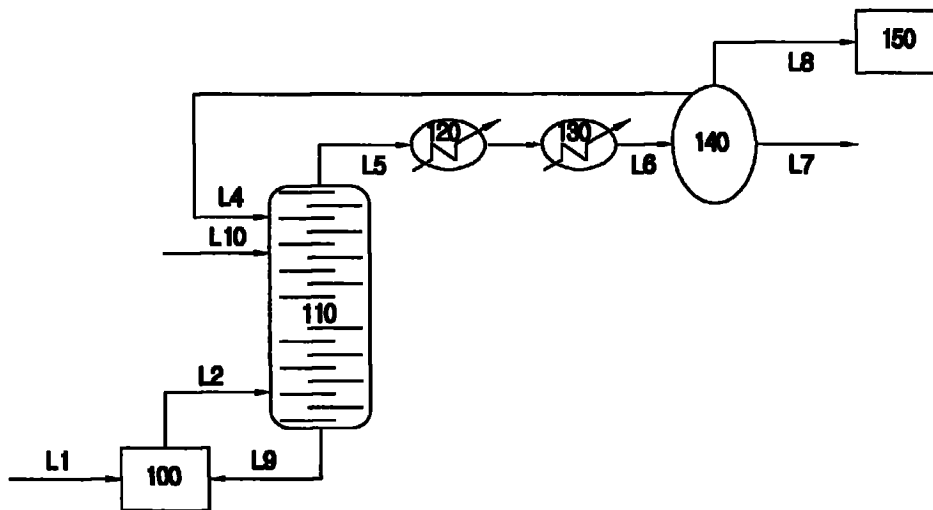


图 2