



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 435 754** (13) **C2**

(51) МПК

C07C 51/265 (2006.01)

C07C 51/43 (2006.01)

C07C 51/487 (2006.01)

C07C 63/26 (2006.01)

C07C 63/15 (2006.01)

C07C 51/42 (2006.01)

B01D 3/14 (2006.01)

F01K 3/18 (2006.01)

F01K 25/08 (2006.01)

F01K 19/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2007138833/04**, 20.03.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.03.2006

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
21.03.2005 US 60/663,792

(43) Дата публикации заявки: **27.04.2009** Бюл. № 12

(45) Опубликовано: **10.12.2011** Бюл. № 34

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **US 5723656 A**, 03.03.1998. **WO 96/11899 A1**,
25.04.1996. RU 2002121869 A, 10.01.2004.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: **22.10.2007**

(86) Заявка РСТ:
US 2006/009828 (20.03.2006)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2006/102137 (28.09.2006)

Адрес для переписки:
**119019, Москва, Гоголевский б-р, 11,
"Гоулингз Интернэшнл Инк.",
Ю.В.Дементьевой**

(72) Автор(ы):

БАРТОС Томас М. (US)

(73) Патентообладатель(и):

БП Корпорейшн Норт Америка Инк. (US)

(54) СПОСОБ ВОЗВРАТА ЭНЕРГИИ В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

(57) Реферат:

Изобретение относится к усовершенствованному способу утилизации энергии при получении ароматических карбоновых кислот жидкофазным окислением ароматических углеводородов, при котором в верхней части реактора образуется пар, содержащий растворитель реакции и воду, способ включает стадии: а) высокоэффективное разделение пара из верхней части реактора с образованием по меньшей мере газового потока высокого давления, содержащего воду и органические

примеси; б) утилизацию тепла газового потока высокого давления путем теплообмена с теплопоглотителем, при котором образуется конденсат, содержащий примерно 20-60 мас.% воды, присутствующей в газовом потоке высокого давления, и отходящий газ высокого давления, содержащий примерно 40-80 мас.% воды, присутствующей в газовом потоке высокого давления, остается неконденсированным, и температура или давление теплопоглотителя повышается; и с) расширение отходящего газа высокого давления, неконденсированного на стадии (б),

содержащего примерно 40-80 мас.% воды, присутствующей в газовом потоке высокого давления для утилизации энергии отходящего газа высокого давления в виде работы; и d) направление теплопоглотителя, температура и давление которого повышаются на стадии (с), на другую стадию способа для нагревания или использования вне способа. Изобретение

относится также к способу получения ароматических карбоновых кислот с утилизацией энергии и к устройству для утилизации энергии. Изобретение позволяет значительно снизить энергозатраты при производстве ароматических карбоновых кислот. 3 н. и 13 з.п. ф-лы, 3 ил.

RU 2 4 3 5 7 5 4 C 2

RU 2 4 3 5 7 5 4 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 435 754** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

C07C 51/265 (2006.01)
C07C 51/43 (2006.01)
C07C 51/487 (2006.01)
C07C 63/26 (2006.01)
C07C 63/15 (2006.01)
C07C 51/42 (2006.01)
B01D 3/14 (2006.01)
F01K 3/18 (2006.01)
F01K 25/08 (2006.01)
F01K 19/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2007138833/04**, **20.03.2006**

(24) Effective date for property rights:
20.03.2006

Priority:

(30) Priority:
21.03.2005 US 60/663,792

(43) Application published: **27.04.2009** Bull. 12

(45) Date of publication: **10.12.2011** Bull. 34

(85) Commencement of national phase: **22.10.2007**

(86) PCT application:
US 2006/009828 (20.03.2006)

(87) PCT publication:
WO 2006/102137 (28.09.2006)

Mail address:

**119019, Moskva, Gogolevskij b-r, 11, "Goulingz
Internehshnl Ink.", Ju. V. Dement'evoj**

(72) Inventor(s):

BARTOS Tomas M. (US)

(73) Proprietor(s):

BP Korporejshn Nort Amerika Ink. (US)

(54) METHOD OF RECOVERING ENERGY DURING PRODUCTION OF AROMATIC CARBOXYLIC ACIDS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to an improved method of recovering energy during production of aromatic carboxylic acids via liquid phase oxidation of aromatic hydrocarbons wherein vapour containing reaction solvent and water forms in the top part of the reactor, and the method comprises the following steps: a) high efficiency separation of the vapour from the top part of the reactor to form at least a high-pressure gas stream containing water and organic impurities; b) recovering heat of the high-pressure gas stream via heat exchange with a heat sink, where a condensate forms, said condensate containing approximately 20-60 wt % water, present in the high-pressure gas stream, and high-pressure exhaust gas containing approximately 40-80 wt %

water present in the high-pressure gas stream, remains uncondensed and temperature or pressure of the heat sink increases; and c) expansion of the high-pressure exhaust gas which is uncondensed at step (b), containing approximately 40-80 wt % water, present in the high-pressure gas stream, in order to recover energy of the high-pressure exhaust gas in form of work; and d) directing the heat sink, whose temperature and pressure increases at step (c), to another step of the method for heating or using outside the method. The invention also relates to a method of producing aromatic carboxylic acids with energy recovery and a device for recovering energy.

EFFECT: invention significantly lowers power consumption during production of aromatic carboxylic acids.

16 cl, 3 dwg

Предпосылки создания изобретения

Ароматические карбоновые кислоты, такие как бензойная, фталевая, терефталевая, изофталевая, тримеллитовая, пиромеллитовая, тримезиновая и нафталиндикарбоновая кислоты, являются важными промежуточными продуктами в производстве химикатов и полимеров. Ароматические карбоновые кислоты можно получать жидкофазным окислением соответствующего ароматического сырья. Например, в патенте США 2833816 раскрыто жидкофазное окисление изомеров ксилола в соответствующие бензолдикарбоновые кислоты в присутствии брома и катализатора, содержащего кобальт и марганец. В другом примере - патенте США 5103933 раскрыто, что жидкофазное окисление диметилнафталинов в нафталиндикарбоновые кислоты можно также проводить в присутствии брома и катализатора, содержащего кобальт и марганец. Обычно ароматические карбоновые кислоты очищают на последующих стадиях, включающих контактирование сырой ароматической карбоновой кислоты с катализатором и водородом в восстановительной атмосфере, как описано, например, в патентах США 3584039, 4892972 и 5362908.

Жидкофазное окисление ароматических углеводородов в ароматическую карбоновую кислоту проводят в реакционной смеси, содержащей ароматические углеводороды и растворитель. Обычно растворитель представляет собой C_1 - C_8 монокарбоновую кислоту, например уксусную или бензойную, или их смеси с водой. Используемый здесь термин «ароматический углеводород» означает молекулу, состоящую из атомов углерода и водорода и содержащую одно или более ароматических колец, например бензольный или нафталиновый цикл. Для целей данной заявки «ароматический углеводород» включает такие молекулы с одним или более гетероатомами, такими как атомы кислорода или азота. Ароматические углеводороды, пригодные для жидкофазного окисления с целью получения ароматических карбоновых кислот, обычно включают ароматический углеводород по меньшей мере с одним заместителем, который можно окислить в карбоксильную группу, например алкилароматические углеводороды, такие как диметилбензолы и диметилнафталины. Используемый здесь термин «ароматическая карбоновая кислота» означает ароматический углеводород по меньшей мере с одной карбоксильной группой.

В окислительной реакционной смеси присутствует также катализатор. Обычно в составе катализатора содержится промотор, например бром, и по меньшей мере один подходящий тяжелый металл с атомной массой в интервале примерно 23-178. Примеры включают кобальт, марганец, ванадий, молибден, хром, железо, никель, цирконий, церий или лантанид, такой как гафний. Подходящие соединения этих металлов включают, например, ацетаты, гидроксиды и карбонаты.

В реактор также подают источник молекулярного кислорода. Обычно в качестве источника молекулярного кислорода используют газообразный кислород, который барботируют или иным способом смешивают с реакционной смесью жидкофазного окисления. Обычно в качестве источника кислорода используют воздух.

Способы последующей очистки обычно включают контактирование с водородом и катализатором в восстановительной атмосфере раствора, полученного при окислении сырой ароматической карбоновой кислоты. Используемый для такой очистки катализатор обычно содержит один или более активных в гидрировании металлов, таких как рутений, родий, палладий или платина, на подходящем носителе, например угле или оксиде титана.

Способ жидкофазного окисления претерпел множество модификаций и

усовершенствований, например: в патенте США 6194607, раскрыта добавка щелочного или щелочноземельного металла в реакционную смесь при окислении изомеров ксилола в бензолдикарбоновые кислоты; в патенте США 5112992 раскрыта добавка гафния к катализаторам окисления; в патенте США 5081290 раскрыто
5 использование различных концентраций ацетата для регулирования скорости окисления.

Реакция жидкофазного окисления ароматических углеводородов экзотермична. Теплоту реакции часто отводят за счет кипения жидкой реакционной смеси. В
10 результате над жидкостью в реакционном сосуде образуется паровая фаза. Эта паровая фаза обычно содержит значительное количество растворителя реакции. Газы из верхней части реактора обычно удаляют из реакционного сосуда для регулирования экзотермики реакции, но такое удаление связано со значительной потерей
15 растворителя. Поскольку большие потери растворителя нежелательны, целесообразно отделять растворитель от паровой фазы. Отводимые из верхней части реактора газы можно по меньшей мере частично сконденсировать и вернуть в реакционный сосуд в виде конденсата или использовать их как-то иначе на последующих стадиях или в совмещенных операциях.

Газы, отводимые после реакции окисления, обычно находятся под высоким давлением и имеют значительное энергосодержание. Утилизация энергии газов, уходящих из верхней части реактора окисления, уменьшает общие энергозатраты при
20 получении ароматических карбоновых кислот. Важность такой утилизации энергии продолжает возрастать по мере роста глобальных энергозатрат и, в частности, затрат на получение конкретных ароматических карбоновых кислот. Возрастающие
25 экологические и законодательные ограничения на многие способы производства энергии увеличивают важность проблемы утилизации энергии.

Были предприняты попытки утилизации энергии отходящих газов высокого давления путем конденсации такого потока и обмена выделяемого тепла на получение
30 потока с умеренным давлением. В таких операциях конденсации вся или практически вся вода в газовом потоке, поступающем в конденсатор, конденсируется с образованием жидкости. В патентах США 5723656 и 5612007 раскрыт, в частности, способ жидкофазного окисления, в котором газ из верхней части реактора
35 направляют в высокоэффективный сепаратор высокого давления для удаления по меньшей мере 95 мас.% растворителя из газов верхней части реактора окисления и образования газового потока высокого давления, который направляют на утилизацию энергии.

В патенте США 6504051 раскрыт, в частности, способ жидкофазного окисления с
40 утилизацией энергии отходящих газов реактора, как у Abrahams, в котором газ из верхней части реактора окисления направляют в колонну удаления воды, из которой выходит паровой поток, содержащий обедненный кислородом отходящий газ, воду и небольшие количества растворителя и побочных продуктов реакции. Проводят
45 разделение парового потока на первую порцию, которую можно направить в аппаратуру утилизации энергии, и вторую порцию, которую направляют в конденсатор, из которого конденсируемые компоненты возвращают в колонну отделения воды, а оставшийся газ можно направить в аппаратуру утилизации энергии.

Схемы выделения энергии, раскрытые выше, позволяют утилизировать
50 значительную часть энергии, содержащейся в верхнем газовом потоке высокого давления. Однако значительная часть энергии верхнего газового потока высокого давления остается неиспользованной. В прошлом попытки утилизировать энергию

путем конденсации всего или части верхнего газового потока высокого давления основывались на полной конденсации. В других попытках утилизации энергии использовали расширение несконденсированного потока или неконденсируемого газа из полностью конденсированного потока. По мере возрастания требований к энергосбережению и требований к производству конкретных ароматических карбоновых кислот, а также экологических и законодательных ограничений на способы производства энергии повышается также важность утилизации по меньшей мере части такой неиспользованной энергии.

Поэтому существует необходимость в усовершенствованном способе утилизации энергии газов верхней части реактора, образующихся при жидкофазном окислении ароматических углеводородов в ароматические карбоновые кислоты.

Сущность изобретения

Авторы изобретения установили, что значительную часть энергии газового потока высокого давления, образующегося в верхней части реактора при жидкофазном окислении ароматических углеводородов в ароматические карбоновые кислоты, можно утилизировать в виде тепловой энергии путем неполной конденсации и последующего использования в виде работы, предпочтительно с помощью изоэнтропических методов утилизации энергии, более предпочтительно с помощью детандера. В отличие от предыдущих способов утилизации энергии, в которых энергию пытались утилизировать путем практически полной конденсации, частичная конденсация верхнего газового потока высокого давления позволяет утилизировать значительную часть тепловой энергии, но при этом остается существенная часть энергии отходящего газа высокого давления, выходящего из конденсатора, которую можно преобразовать в работу. Утилизация энергии путем комбинирования тепловыделения и работы позволяет использовать каждый из этих способов там, где он наиболее пригоден.

В одном варианте данное изобретение представляет собой способ утилизации энергии при получении ароматических карбоновых кислот жидкофазным окислением ароматических углеводородов, при котором образуется верхняя паровая фаза реакции, содержащая растворитель реакции и воду. Способ включает стадии высокоэффективного разделения верхней паровой фазы реакции с образованием верхнего газового потока высокого давления, содержащего воду и органические примеси; утилизации тепловой энергии верхнего газового потока высокого давления путем теплообмена с подходящим теплопоглощающим материалом, причем образуется конденсат, содержащий примерно 20-60 мас.% воды, присутствующей в верхнем газовом потоке высокого давления, и отходящий газ высокого давления; и утилизации энергии отходящего газа высокого давления в виде работы. Способ может также необязательно включать стадию окисления по меньшей мере части органических примесей путем термического окисления отходящего газа высокого давления до утилизации энергии отходящего газа высокого давления в виде работы. Предпочтительно, чтобы термическое окисление было каталитическим. Предпочтительно, чтобы стадия утилизации энергии в виде работы включала подачу по меньшей мере части отходящего газа высокого давления в детандер. Предпочтительно, чтобы стадию утилизации энергии отходящего газа высокого давления в виде работы проводили изоэнтропическим методом, предпочтительно в детандере.

В другом варианте данное изобретение предлагает способ получения ароматической карбоновой кислоты. Способ включает стадии окисления

ароматического углеводорода в зоне реакции, включающей по меньшей мере один реакционный сосуд, с помощью газообразного окислителя с образованием ароматической карбоновой кислоты в растворителе, содержащем монокарбоновую кислоту C_1-C_8 , в присутствии катализатора, включающего по меньшей мере один тяжелый металл с атомной массой в интервале примерно 23-178 и галогеновый промотор, в условиях жидкофазного окисления при температурах в интервале примерно 120-250°C с образованием ароматической карбоновой кислоты и верхней паровой фазы, содержащей пары воды и растворителя; высокоэффективного разделения верхней паровой фазы с образованием потока кубовой жидкости, содержащего по меньшей мере 95 мас.% растворителя, и верхнего потока газа высокого давления, содержащего по меньшей мере 50 мас.% воды из верхней паровой фазы реакции; утилизации энергии в виде тепла путем теплообмена верхнего потока газа высокого давления с подходящим теплопоглощающим материалом, причем образуется конденсат, содержащий примерно 20-60 мас.% воды верхнего потока газа высокого давления, и отходящий газ высокого давления; и утилизации энергии отходящего газа высокого давления в виде работы.

Необязательно, чтобы способ, кроме того, включал стадию возврата всей или части потока кубовой жидкости в зону реакции. Предпочтительно, чтобы стадия выделения энергии в виде работы включала подачу по меньшей мере части отходящего газа высокого давления в детандер. Предпочтительно, чтобы стадию утилизации энергии отходящего газа высокого давления в виде работы проводили изоэнтропийным методом, более предпочтительно в детандере.

В другом аспекте данное изобретение предлагает аппаратуру для эффективной утилизации энергии верхней паровой фазы реакции, образовавшейся при получении ароматической карбоновой кислоты жидкофазным окислением ароматического углеводорода. Аппаратура включает реакционный сосуд с отверстием для удаления верхней паровой фазы; высокоэффективный сепаратор, связанный с реакционным сосудом, по меньшей мере с одним входом пара для приема верхней паровой фазы из реакционного сосуда, по меньшей мере одним входом жидкости для приема жидкости противотоком с верхней паровой фазой реакции, по меньшей мере одним выходом для отбора жидкости и по меньшей мере одним выходом газа для удаления верхнего потока газа высокого давления; конденсатор, связанный потоком жидкости с высокоэффективным сепаратором, который приспособлен для отбора энергии верхнего газового потока высокого давления путем неполной конденсации по меньшей мере части верхнего потока газа высокого давления и теплообмена с теплопоглотителем; и детандер, связанный потоком жидкости с конденсатором, имеющим по меньшей мере один вход для приема отходящего газа, содержащего воду, и по меньшей мере один выход для приема газа более низкого давления, чем отходящий газ. Высокоэффективный сепаратор может представлять собой одну или более высокоэффективных дистилляционных колонн. Предпочтительно, чтобы конденсатор был способен конденсировать примерно 20-60 мас.% воды, присутствующей в верхнем потоке газа высокого давления. Предпочтительно, чтобы аппаратура включала, кроме того, аппарат термического окисления, связанный потоком жидкости с конденсатором и детандером. Необязательно, чтобы конденсатор имел возможность возвращать сконденсированную жидкость из конденсатора в высокоэффективный сепаратор.

Описание чертежей

Фиг.1 представляет собой блок-схему одного из вариантов данного изобретения.

На фиг.2 представлена существующая схема утилизации энергии жидкофазного окисления ароматических углеводородов в ароматические карбоновые кислоты. Фиг.3 иллюстрирует утилизацию энергии согласно 2 существующим схемам по сравнению с утилизацией энергии по одному из вариантов данного изобретения.

5 Подробное описание изобретения

Данное изобретение предлагает усовершенствованные способы и аппаратуру для утилизации энергии верхней паровой фазы реактора, образующейся при получении ароматических карбоновых кислот жидкофазным окислением ароматических углеводородов. Используют энергию верхнего газового потока высокого давления, выходящего из высокоэффективного сепаратора, в который подают верхнюю паровую фазу из реактора. Энергию утилизируют в виде тепла и в виде работы. Комбинирование двух форм утилизируемой энергии позволяет использовать большее количество этой энергии.

15 Вода, присутствующая в таком верхнем газовом потоке высокого давления, представляет собой значительный источник энергии. Авторы изобретения установили, что комбинированное использование энергии воды в виде тепла и в виде работы приводит к значительно более полной утилизации энергии, чем утилизация энергии только в виде тепла или только в виде работы.

20 Утилизация тепловой энергии верхнего газового потока высокого давления происходит наиболее эффективно в том случае, когда поток находится при наиболее высокой температуре. При охлаждении потока использование тепловой энергии становится менее эффективным, чем ее использование в виде работы. При утилизации энергии путем комбинирования тепловыделения и работы с успехом используют каждый способ утилизации энергии там, где он наиболее пригоден. Удивительно то, что при таком комбинировании можно получить значительно большее количество энергии.

30 В одном варианте утилизируют энергию верхнего газового потока высокого давления в виде тепла путем конденсации только части имеющейся воды, а также в виде работы путем расширения потока, содержащего несконденсированную часть воды.

35 Использованный здесь термин «конденсация» или «конденсирование» относится к конденсации воды в потоке вместе с другими веществами, которые конденсируются в этих условиях. Использованный здесь термин «полная конденсация» означает, что конденсируется более 90 мас.% воды в потоке.

40 В том случае, когда тепловую энергию утилизируют путем комбинирования неполной конденсации верхнего газового потока высокого давления с работой за счет несконденсированной части верхнего газового потока высокого давления, полное количество используемой энергии оказывается значительно большим, чем при утилизации энергии содержащего воду верхнего газового потока высокого давления в промышленных вариантах предшествующего уровня техники, где осуществляют расширение без конденсации или комбинируют полную конденсацию с работой расширения.

45 Предложенный в данном изобретении способ утилизации энергии и аппаратура описаны ниже более подробно.

50 Жидкофазное окисление ароматических углеводородов в ароматические карбоновые кислоты можно проводить в периодическом режиме непрерывным способом или полунепрерывным способом. Окисление проводят в зоне реакции, обычно содержащей один или более реакторов. Реакционную смесь получают,

смешивая исходные компоненты - ароматический углеводород, растворитель и катализатор с промотором, обычно бромом. В непрерывном или полунепрерывном способе компоненты реакционной смеси предпочтительно объединять в сосуде с мешалкой перед подачей в зону реакции, однако реакционную смесь можно
5 формировать и в самой реакционной зоне.

Ароматические карбоновые кислоты включают моно- и поликарбоксилатные формы с одним или более ароматическими циклами, которые можно получать по реакции газообразных и жидких реагентов в жидкофазной системе. Примеры
10 ароматических карбоновых кислот, для которых данное изобретение особенно применимо, включают терефталевую кислоту, тримезиновую, тримеллитовую, фталевую, изофталевую, бензойную и нафталиндикарбоновую кислоты.

Подходящее ароматическое углеводородное сырье обычно представляет собой ароматический углеводород по меньшей мере с одной группой, которую можно
15 окислить в карбоксильную группу. Окисляемые заместители или заместители могут представлять собой алкильную группу, такую как метил, этил или изопропил. Это может быть группа, уже содержащая кислород, такая как гидроксиалкил, формил или кетогруппа. Заместители могут быть одинаковыми или разными. Ароматическая
20 часть сырья может представлять собой бензольный цикл или может быть би- или полициклической, такой как нафталиновый цикл. Число окисляемых заместителей в ароматической части исходных молекул может быть равно числу центров, доступных в ароматической части, но обычно оно меньше, чем число всех центров,
предпочтительно примерно 1-4 и более предпочтительно 1-3. Примеры исходных
25 соединений включают толуол, этилбензол, орто-ксилол, пара-ксилол, мета-ксилол, 1-формил-4-метилбензол, 1-гидроксиметил-4-метилбензол, 1,2,4-триметилбензол, 1-формил-2,4-диметилбензол, 1,2,4,5-тетраметилбензол, алкил-, гидроксиметил-, формил- и ацил-замещенные нафталиновые соединения, такие как 2,6- или 2,7-
30 диметилнафталины, 2-ацил-6-метилнафталин, 2-формил-6-метилнафталин, 2-метил-6-этилнафталин и 2,6-диэтилнафталин, толуальдегиды, алкилзамещенные бензолы, алкилзамещенные нафталины, толуиловые кислоты, метилацетофенон, алкилбензиловые спирты, частично окисленные промежуточные соединения любых
указанных соединений и любые их комбинации.

Для производства ароматических карбоновых кислот окислением соответствующих предшественников - ароматических углеводородов, например, производства
терефталевой кислоты из пара-дизамещенных производных бензола или нафталиндикарбоновых кислот из дизамещенных производных нафталина
40 предпочтительно использовать сравнительно чистое сырье и более предпочтительно сырье, в котором содержание предшественника соответствующей нужной кислоты составляло бы по меньшей мере примерно 95 мас.% и более предпочтительно по
меньшей мере 98 мас.% или даже более. Предпочтительным ароматическим углеводородом в качестве сырья для производства терефталевой кислоты является
45 пара-ксилол. Толуол является предпочтительным сырьем для получения бензойной кислоты.

Предпочтительны растворители, включающие водную карбоновую кислоту, например бензойную кислоту, и особенно монокарбоновые кислоты, замещенные
50 низшими алкилами (например, C₁-C₈), например уксусная кислота, т.к. они устойчивы к окислению в обычных условиях реакции окисления, используемых для производства ароматических карбоновых кислот, и могут усилить каталитические эффекты в окислении. Конкретные примеры подходящих растворителей из карбоновых кислот

включают уксусную кислоту, пропионовую кислоту, масляную кислоту, бензойную кислоту и их смеси. Этанол и другие дополнительные растворители, которые окисляются в монокарбоновые кислоты в типичных условиях реакции окисления, также можно использовать как таковые или в комбинации с карбоновыми кислотами.

Конечно, для повышения общей эффективности способа и минимизации процессов разделения при использовании растворителя, представляющего собой смесь монокарбоновой кислоты и такого дополнительного растворителя, предпочтительно, чтобы дополнительный растворитель мог окисляться в монокарбоновую кислоту, вместе с которой его используют.

Катализаторы согласно данному изобретению представляют собой вещества, которые эффективно катализируют окисление сырья ароматического углеводорода в ароматическую карбоновую кислоту. Предпочтительно, чтобы катализатор растворялся в реакционной смеси жидкофазного окисления для промотирования контакта между катализатором, кислородом и жидким сырьем; однако можно использовать и гетерогенный катализатор или компоненты катализатора. Обычно катализатор содержит в качестве промотора бром и по меньшей мере один подходящий тяжелый металл, такой как металл с атомной массой в интервале примерно 23-178. Примеры подходящих тяжелых металлов включают кобальт, марганец, ванадий, молибден, хром, железо, никель, цирконий, церий или лантанид, такой как гафний. Подходящими соединениями этих металлов являются, например, ацетаты, гидроксиды и карбонаты. Предпочтительно, чтобы катализатор содержал только соединения кобальта или их комбинацию с одним или более соединениями марганца, церия, циркония или гафния.

Обычно для промотирования активности каталитически активного металла в окислении предпочтительно без образования нежелательных побочных продуктов или их концентраций использовать промотор и предпочтительно в виде соединения, растворимого в жидкой реакционной смеси. Обычно в качестве промотора используют соединения галогенов, например галогениды водорода, галогениды натрия, галогениды аммония, галогензамещенные углеводороды, галогензамещенные карбоновые кислоты и другие галогенированные соединения. Предпочтительно использовать в качестве промотора соединения брома. Подходящие промоторы на основе брома включают бромантрацены, Br₂, HBr, NaBr, KBr, NH₄Br, бензилбромид, бромуксусную кислоту, дибромуксусную кислоту, тетрабромэтан, этилендибромид, бромацетилбромид и их смеси.

Реакцию окисления проводят в реакционной зоне, обычно состоящей из одного или более реакционных сосудов. Подходящие реакторы окисления сконструированы таким образом, чтобы они выдерживали высокое давление и температуру и коррозионные жидкие и паровые среды, находящиеся в реакционной зоне, что позволяет добавлять и смешивать катализатор, жидкие и газообразные реагенты и растворитель, удалять полученную ароматическую карбоновую кислоту или жидкость, содержащую такой выделяемый продукт, и отводить пар высокого давления, образовавшийся по реакции жидкофазного окисления, для регулирования тепла реакции. Типы используемых реакторов включают, но не ограничиваются ими, проточные реакционные аппараты с мешалкой и проточные реакторы идеального вытеснения. Обычно окисление проводят в реакторах колонного типа, как правило, с вертикальной центральной осью при работе реактора с одним или более перемешивающими устройствами для распределения кислорода в кипящей жидкой реакционной смеси. Обычно такое устройство состоит из одной или более лопастей,

помещенных на вращающийся или иным способом движущийся стержень. Например, лопасти могут расходиться в стороны от вращающегося центрального вертикального стержня. Реакторы могут быть изготовлены из материалов, устойчивых к воздействию температур, давлений и соединений в реакторе. Обычно реакторы окисления
5 изготавливают из инертных коррозионноустойчивых материалов, таких как титан, или они могут быть футерованы материалами, такими как титан или стекло, обеспечивающими устойчивость к коррозии и другим разрушительным воздействиям. Например, титан или стекло или другие коррозионноустойчивые материалы
10 используют для реакторов и другого оборудования в способе получения терефталевой кислоты из пара-ксилола в растворителе - уксусной кислоте в присутствии каталитической системы, содержащей в качестве промотора бром, в типичных условиях реакции из-за коррозионного действия кислотного растворителя и некоторых продуктов реакции, например метилбромида.

15 В реакционную зону также вводят источник молекулярного кислорода. Обычно в качестве газообразного источника молекулярного кислорода используют газообразный окислитель. Удобно в качестве источника молекулярного кислорода использовать воздух. Также используют воздух, обогащенный кислородом, чистый
20 кислород и другие газовые смеси, содержащие молекулярный кислород, обычно в количестве по меньшей мере примерно 10 об.%. Важно отметить, что при увеличении содержания молекулярного кислорода снижаются требования к компрессору и манипулированию с инертными газами в отходящих газах реактора. Источник молекулярного кислорода можно вводить в зону реакции в одной или более точках,
25 обычно его подают таким образом, чтобы активировать контакт между молекулярным кислородом и другими реагентами. Обычно газ-окислитель подают в нижнюю часть реакционного сосуда окисления и распределяют с помощью перемешивающих устройств, таких как одна или более лопастей, находящихся на
30 вращающемся валу. Содержание молекулярного кислорода в газе-окислителе варьируют обычно в интервале примерно 5-100 об.% молекулярного кислорода. Для того чтобы избежать образования потенциально взрывоопасных смесей, газ-окислитель обычно подают таким образом, чтобы содержание непрореагировавшего
35 кислорода в паровой фазе над жидкой реакционной смесью в зоне реакции было ниже взрывоопасного предела. Поддержание содержания кислорода в паровой фазе ниже взрывоопасного предела зависит от того, каким образом и с какой скоростью подается кислород, скорости реакции (которая зависит от условий реакции) и отвода отходящих газов. Обычно газ-окислитель подают в таком количестве, которое зависит
40 от рабочих параметров, с тем чтобы паровая фаза над реакционной смесью содержала примерно 0.5-8 об.% кислорода (без учета растворителя).

Соотношения между сырьем, катализатором, кислородом и растворителем не являются критическими для изобретения и могут варьироваться не только в связи с выбором сырья и целевого продукта, но также в зависимости от выбора
45 технологического оборудования и рабочих параметров. Массовые соотношения растворителя и сырья могут быть в пределах от примерно 1:1 до примерно 30:1. Газ-окислитель обычно используют по меньшей мере в стехиометрическом количестве в расчете на сырье, но в таком количестве, чтобы содержание непрореагировавшего
50 кислорода в паровой фазе над жидкостью не превысило взрывоопасный предел. Концентрация каталитически активного металла в катализаторе в расчете на массу ароматического углеводорода и растворителя обычно составляет более примерно 100 м.д. по массе, предпочтительно более примерно 500 м.д. по массе и менее

примерно 10000 м.д. по массе, предпочтительно менее примерно 6000 м.д. по массе, более предпочтительно менее примерно 3000 м.д. по массе. Предпочтительно, чтобы галогеновый промотор, более предпочтительно бром, присутствовал в таком количестве, чтобы атомное соотношение галогена и каталитически активного металла было больше примерно 0.1:1, предпочтительно более примерно 0.2:1 и менее примерно 4:1, предпочтительно менее примерно 3:1. Предпочтительно, чтобы атомное соотношение галогена и каталитически активного металла находилось в пределах от примерно 0.25:1 до примерно 2:1.

Окисление ароматического углеводородного сырья в продукт, содержащий ароматическую карбоновую кислоту, осуществляют в условиях реакции окисления. Реакцию проводят при температурах, достаточных для проведения реакции окисления и получения нужной чистоты при отсутствии горения растворителя. Тепло, выделяющееся при окислении, отводят путем поддержания условий реакции. Обычно тепло реакции отводят за счет кипения реакционной смеси и удаления паров, образующихся при кипении в зоне реакции. Обычно подходящие температуры превышают примерно 120°C, предпочтительно выше 140°C и ниже примерно 250°C, предпочтительно ниже примерно 230°C. Температуры реакции от примерно 145°C до примерно 230°C являются типичными в производстве нескольких ароматических карбоновых кислот, например терефталевой кислоты, бензойной кислоты и нафталиндикарбоновой кислоты. При температурах ниже примерно 120°C реакция окисления может протекать медленно, что приведет к недостаточной чистоте продукта и нежелательно низкой конверсии. Например, окисление пара-ксилола до терефталевой кислоты при температуре ниже примерно 120°C может потребовать более 24 час для практического завершения. Полученная терефталевая кислота может нуждаться в значительной обработке из-за высокой концентрации примесей. При температурах выше 250°C происходят заметные потери растворителя в результате его горения.

Реакцию окисления проводят при высоком давлении, по меньшей мере достаточном для того, чтобы сырье и растворитель в сосуде находились в жидкой фазе. Вообще подходят давления примерно 5-40 кг/см² и предпочтительными являются давления в интервале 10-30 кг/см² в зависимости от характера сырья и состава растворителя, температуры и других факторов, но обычно это примерно 10-30 кг/см². Время контакта в зоне реакции может варьироваться в зависимости от производительности и условий, но обычно в разных способах время контакта составляет 20-150 мин. В способах, в которых полученная ароматическая кислота практически полностью растворяется в растворителе реакции, как, например, в производстве тримеллитовой кислоты окислением псевдокумола в среде уксусной кислоты, концентрация твердого вещества в жидкости пренебрежимо мала. В других способах, таких как окисление ксилолов в терефталевую или изофталевую кислоты в среде уксусной кислоты и воды, содержание твердых веществ может достигать до 50 мас.% от массы жидкости, обычно примерно 10-35 мас.%. Как очевидно для специалистов по производству ароматических кислот, предпочтительные условия и рабочие параметры изменяются в зависимости от характера продуктов и способов и даже могут выходить за пределы указанных выше интервалов.

Продукты реакции - ароматические карбоновые кислоты, суспендированные или растворенные в части жидкой реакционной смеси жидкофазного окисления, можно обработать традиционными способами для выделения содержащихся в них ароматических карбоновых кислот. Обычно полученные ароматические карбоновые

кислоты и побочные продукты окисления сырья, суспендированные, растворенные или суспендированные и растворенные в жидкой реакционной смеси, удаляют из зоны реакции и выделяют с помощью подходящих методов. Таким образом, жидкофазное окисление может включать, помимо стадии окисления, стадию выделения из

5 реакционной смеси жидкофазного окисления продукта, содержащего ароматическую карбоновую кислоту и примеси, представляющие собой побочные продукты.

Предпочтительно выделять продукт в виде твердого вещества.

Растворимый продукт, растворенный в жидкости, можно выделить

10 кристаллизацией, которую обычно проводят путем охлаждения и снижения давления над жидкой суспензией или раствором из зоны реакции окисления. Твердый продукт, суспендированный в жидкости, и твердые вещества, образовавшиеся при кристаллизации из реакционной жидкости или растворителей кристаллизации, традиционно отделяют от жидкостей центрифугированием, фильтрацией или их

15 комбинацией. Твердые продукты, выделенные из реакционной жидкости такими способами, содержат ароматическую карбоновую кислоту и примеси, представляющие собой побочные продукты в ароматическом углеводородном сырье. Жидкость, остающуюся после отделения твердого продукта из жидкой реакционной смеси, которую также называют маточным раствором окисления, содержит растворитель -

20 монокарбоновую кислоту, воду, катализатор и промотор, растворимые побочные продукты жидкофазного окисления и примеси, которые могут попасть, например, из потоков рецикла. Маточный раствор окисления обычно содержит также небольшие количества ароматической карбоновой кислоты и продукты неполного или

25 промежуточного окисления ароматического сырья, оставшиеся не выделенными из жидкости. Маточный раствор предпочтительно возвращать, по меньшей мере частично, в зону реакции по меньшей мере одного жидкофазного окисления с целью повторного использования компонентов, нужных для жидкофазной реакции, таких

30 как катализатор, промотор, растворитель и побочные продукты, которые можно превратить в целевую ароматическую карбоновую кислоту.

В предпочтительных вариантах изобретения смесь продуктов жидкофазной реакции окисления, состоящую из ароматической карбоновой кислоты и побочных продуктов жидкофазного окисления, отделяют от жидкости кристаллизацией в несколько стадий,

35 например в последовательно расположенных кристаллизационных сосудах с последовательно понижающимися температурой и давлением от начальной до конечной стадии для повышения эффективности выделения продукта. Кристаллизация в две-четыре стадии, например, от температуры реакции окисления примерно 140-

40 250°C и давления в интервале примерно 5-40 кг/см² до конечной температуры кристаллизации в интервале примерно 110-150°C и давления от обычного до примерно 3 кг/см² приводит к практически полной кристаллизации полученной твердой ароматической карбоновой кислоты. Маточный раствор кристаллизации, отделенный от твердого продукта кристаллизацией, можно вернуть в зону реакции,

45 как описано выше. Тепло из сосудов, используемых для кристаллизации, отводят путем отвода газовой фазы, образовавшейся в результате импульсного снижения давления реакционной смеси продуктов, вместе с паровой фазой, удаленной с одной или более стадий, путем конденсации и прямо или опосредованно с помощью одной

50 или более дополнительных стадий выделения, как описано ниже, возвращают, по меньшей мере частично, в зону реакции для использования в жидкофазном окислении.

Твердый продукт, выделенный после стадии жидкофазного окисления, обычно содержит ароматическую карбоновую кислоту и примеси, в том числе побочные

продукты окисления, такие как промежуточные продукты окисления ароматического сырья. Их можно отделить от маточного раствора жидкофазного окисления, образовавшегося после отделения твердого продукта, с помощью соответствующей методики. Примеры включают центрифугирование, вакуум-фильтрацию, фильтрацию под давлением и фильтрацию с использованием ленточных фильтров. Полученный твердый продукт предпочтительно промыть после отделения жидкостью, содержащей воду, такой как чистая вода или промывная жидкость, содержащая небольшие количества растворителя - монокарбоновой кислоты, катализатора, ароматического сырья, побочных продуктов окисления или их комбинации, которые можно с успехом вернуть на окисление либо прямо, либо вместе с другими жидкостями, такими как маточный раствор окисления или другие жидкости, возвращаемые в зону реакции. Отделение твердой неочищенной ароматической карбоновой кислоты, выделенной из маточного раствора окисления, и промывку твердого продукта можно провести традиционным способом фильтрации с заменой растворителя под давлением с использованием пресс-фильтров, таких как раскрытые в патентах США 5679846 и 5200557. Предпочтительным устройством для фильтрации при таком разделении является фильтр BHS Fest filter, как описано более подробно в патенте США 5200557.

Маточный раствор окисления и промывные жидкости, отделенные от осадка на фильтре, можно перенести прямо или опосредованно на жидкофазное окисление. Многостадийная фильтрация и промывка твердого продукта и возрастающая чистота промывных жидкостей, например жидкостей, отделенных от осадка на фильтре на последующих стадиях вместо жидкостей из предыдущих стадий, могут привести к дополнительному концентрированию растворителя - монокарбоновой кислоты, отделенного от осадка на фильтре и возвращаемого на окисление. В более конкретном варианте отфильтрованный осадок, полученный фильтрацией с положительным замещением и содержащий некоторое количество промывной жидкости, подают с конечной стадии промывки на стадию сушки, где он необязательно контактирует с инертным газом, обычно при невысоком или среднем давлении, для того чтобы практически полностью удалить из осадка остаточную жидкость. После промывки и практически полного удаления промывочной жидкости из твердого продукта, содержащего ароматическую карбоновую кислоту и побочные продукты, полученное твердое вещество можно высушить и отправить на хранение или другие стадии, которые могут включать приготовление реакционного раствора для очистки твердого продукта. Предпочтительно, чтобы концентрация остаточного растворителя - монокарбоновой кислоты в твердом продукте, подаваемом на очистку, составляла примерно 5000 м.д. по массе или менее. Твердый продукт для уменьшения концентрации остаточного растворителя можно высушить в токе азота или другого инертного газа.

Паровая фаза над жидкой реакционной смесью в зоне реакции (также называемая паром верхней части реактора или паровой фазой реакции) содержит растворитель и воду. Пар верхней части реактора может также содержать непрореагировавший газообразный окислитель, газообразные побочные продукты реакции, такие как оксиды углерода, испарившиеся побочные продукты реакции, такие как метилбромид, катализатор или их комбинацию. Если в качестве окислителя используют воздух, то пар верхней части реактора обычно содержит растворитель, воду, избыточный кислород (если он есть), оксиды углерода, газообразный азот и побочные продукты реакции.

Часть пара верхней части реактора подают из зоны реакции в секцию разделения, в

которой проводят высокоэффективное разделение растворителя и воды.

Использованный здесь термин «высокоэффективное разделение» означает разделение компонентов, в основном состоящих из растворителя реакции и пара верхней части реактора, для удаления по меньшей мере примерно 95 мас.% растворителя реакции,

5 присутствующего в паре верхней части реактора. Предпочтительно проводить высокоэффективное разделение таким образом, чтобы содержание растворителя реакции в газовом потоке высокого давления, образовавшемся в результате высокоэффективного разделения, не превышало примерно 5 мас.%, более

10 предпочтительно примерно 2 мас.%, наиболее предпочтительно не более примерно 1 мас.% растворителя реакции, присутствующего в паре верхней части реактора.

Высокоэффективное разделение помогает уменьшить потери растворителя и количество растворителя, используемого в реакции. Высокоэффективное разделение

15 также позволяет задерживать воду в газовой фазе, используемой для утилизации энергии. При таком высокоэффективном разделении образуются кубовая жидкость, которую всю или частично возвращают в зону реакции в качестве растворителя, и поток газа высокого давления. Поток кубовой жидкости в основном состоит из растворителя. Поток кубовой жидкости может также содержать некоторые тяжелые примеси, побочные продукты, катализатор, воду или их комбинации.

Предпочтительно, чтобы поток кубовой жидкости содержал менее 35 мас.% воды, более предпочтительно менее 25 мас.% воды. Высокоэффективное разделение проводят при таком давлении, чтобы давление в потоке газа высокого давления составляло по меньшей мере примерно 80%, предпочтительно по меньшей мере 25 примерно 90%, более предпочтительно по меньшей мере примерно 95% от давления в реакторе. Специалистам в данной области понятно, что высокоэффективное разделение можно проводить при более высоком давлении, чем давление реакции, но на практике такое высокоэффективное разделение предпочтительно проводить при 30 таком давлении, чтобы давление в потоке газа высокого давления было равно примерно 100% от давления в реакторе. Предпочтительно, чтобы характеристика оборудования, работающего под давлением в секции разделения, составляла по меньшей мере примерно 80%, более предпочтительно примерно 90-110% от характеристики реакционного сосуда окисления или секции стадии окисления 35 предлагаемого способа, откуда паровую фазу подают на разделение.

Паровую фазу реакции можно подавать из зоны реакции жидкофазного окисления либо прямо в секцию разделения, если устройство для разделения находится непосредственно в реакционном сосуда окисления или в другой зоне реакции или 40 вблизи них, либо опосредованно, например, через соответствующие трубопроводы, краны, насосы и др. средства для эффективного переноса. Небольшую часть паровой фазы высокого давления при высокой температуре можно направить из зоны жидкофазного окисления на другие цели, такие как создание потока высокого давления или жидкого теплоносителя. Предпочтительно, чтобы паровая фаза, 45 подаваемая в устройство для разделения, оставалась при достаточно высоких температуре и давлении, с тем чтобы энергия паровой фазы реакции, поступающей в секцию разделения, по меньшей мере практически полностью сохранялась, и паровая фаза реакции несла в себе достаточное количество тепла для разделения в контакте с флегмой, подаваемой в секцию разделения. Наиболее предпочтительно осуществить 50 перенос паровой фазы в секцию разделения прямо из зоны реакции или через систему трубопроводов, пригодных для работы под давлением, с тем чтобы температура паровой фазы, поступающей в секцию разделения, была не более чем примерно на

10°C ниже температуры реакции жидкофазного окисления, а давление паровой фазы, поступающей в секцию разделения, было ниже давления жидкофазного окисления не более чем примерно на 3 кг/см².

Секция разделения для обработки паровой фазы реакции согласно изобретению может включать любое устройство, пригодное для практически полного разделения растворителя - монокарбоновой кислоты и воды в паровой фазе при высоких температуре и давлении, отведенной из зоны жидкофазного окисления и находящейся в устройстве при высокой температуре и давлении, для получения потока кубовой жидкости, обогащенной растворителем - монокарбоновой кислотой, и потока верхнего газа высокого давления, содержащего воду, как описано выше.

Предпочтительными аппаратами для разделения являются различные колонны или башни, часто называемые дистилляционными колоннами или башнями, башни дегидратации, ректификационные колонны, колонны для удаления воды и устройства для высокоэффективного разделения, которые предназначены для контактирования протекающих через них газовой и жидкой фаз, для массообмена между фазами с большим числом теоретических равновесных стадий, называемых иногда «теоретическими тарелками», в результате чего газовая фаза разделяется или

распределяется на фракции с разными интервалами температур кипения, так что жидкая фаза, обогащенная по меньшей мере одним более высокипящим компонентом типа растворителя - монокарбоновой кислоты предлагаемого способа, удаляется путем конденсации из паровой фазы и остается газ, практически обедненный таким более высококипящим компонентом и содержащий один или более низкокипящих компонентов, таких как вода из паровой фазы реакции окисления в предлагаемом способе. Температура паровой фазы высокого давления, удаляемой после окисления, обычно достаточно высока, так что нет необходимости в дополнительном кипячении, помимо того, которое происходит в реакторе жидкофазного окисления. Противоток газовой и жидкой фаз, например, при подаче газовой фазы в нижнюю часть аппарата и флегмы в верхнюю его часть, является предпочтительным для обеспечения интенсивного контакта между газовой и жидкой фазами в устройстве разделения.

Интенсивный контакт также обеспечивается за счет внутренней структуры аппарата, создающей поверхность контакта газа и жидкости. Например, в предпочтительном варианте секция разделения включает дистилляционную колонну с высокоэффективной насадкой или решетом, гидрозатвором или тарелками с барботажными колпачками. Примером выпускаемой в промышленности высокоэффективной насадки, которую можно использовать в дистилляционной колонне, является Koch FLEXIPAC от KGGP LLC. Предпочтительно, чтобы такая дистилляционная колонна имела по меньшей мере 30 теоретических тарелок, более предпочтительно по меньшей мере 50 теоретических тарелок. Флегма для таких дистилляционных колонн может включать маточный раствор от других совместимых технологических схем, например маточный раствор от очистки ароматической карбоновой кислоты.

В секции разделения жидкую флегму, содержащую воду, приводят в контакт с паровой фазой высокого давления из реактора. Можно использовать любой подходящий источник жидкости, содержащей воду и практически не содержащей примесей, вредных для разделения. Предпочтительными источниками жидкой флегмы является жидкий конденсат газов высокого давления, отводимых из секций разделения и/или конденсации по предлагаемому способу. В более предпочтительном варианте, описанном здесь более подробно, на разделение подают маточный раствор,

полученный после отделения очищенной ароматической карбоновой кислоты из жидкой реакционной смеси для очистки, так что флегма, подаваемая в секцию разделения, представляет собой маточный раствор очистки. Предпочтительно подавать флегму с такой скоростью и при такой температуре, чтобы компенсировать теплоту жидкофазной реакции окисления, приносимую в секцию разделения вместе с паровой фазой реакции окисления. В случае, когда паровую фазу из реактора жидкофазного окисления практически прямо подают в секцию разделения, реакционный сосуд функционирует как ребойлер. В таких вариантах скорость подачи флегмы в секцию разделения традиционно выражают как массу подаваемой в секцию жидкости, деленную на массу ароматического углеводородного сырья, подаваемого на жидкофазное окисление. Предпочтительно, чтобы флегма, подаваемая в секцию разделения в предлагаемом способе, находилась при температуре в интервале примерно 120-170°C и более предпочтительно примерно 130-160°C. При таких температурах жидкость подается на разделение со скоростью примерно 4-5 мас.% жидкости на массу ароматического углеводородного предшественника, подаваемого на жидкофазное окисление. Секция разделения согласно данному изобретению может содержать один или несколько аппаратов, таких как башни, колонны или другие устройства. При использовании двух или более последовательных аппаратов их располагают так, что соответствующие входы и выходы связаны таким образом, чтобы паровая фаза реакции высокого давления, отводимая из реакционного сосуда окисления, проходила последовательно через них, разделяясь на воду и монокарбоновую кислоту C₁-C₈, и обратным потоком текла жидкость, содержащая флегму и жидкость, обогащенную растворителем - монокарбоновой кислотой, отделенную от паровой фазы реакции высокого давления, через и между аппаратов таким образом, чтобы жидкость, обогащенную растворителем - монокарбоновой кислотой, но обедненную водой, можно было отобрать предпочтительно из первого аппарата в ряду, а поток газа высокого давления после разделения, содержащий водяной пар и практически не содержащий растворителя низкомолекулярной монокарбоновой кислоты, можно было удалить предпочтительно из последнего аппарата в ряду.

Газовый поток высокого давления отбирают из секции разделения. Можно необязательно отбирать и другие потоки из секции разделения или из газового потока высокого давления. Эти другие потоки можно использовать в данном способе; например, их можно подавать в аппаратуру, расположенную ниже или выше или использовать в других местах, например в потоках высокого давления или для утилизации тепла. Обычно газовый поток высокого давления находится в секции разделения при температуре выше примерно 100°C, предпочтительно выше примерно 120°C и ниже примерно 250°C, предпочтительно ниже примерно 230°C, и при давлении в интервале 4-40 кг/см². Обычно температура, при которой газовый поток высокого давления находится в секции разделения, примерно на 0-20°C ниже температуры в реакторе окисления, предпочтительно на 5-15°C ниже температуры в реакторе окисления. Обычно давление, при котором газовый поток высокого давления находится в секции разделения, ниже на 0-1 кг/см², чем давление в реакторе окисления.

Газовый поток высокого давления из верхней части реактора содержит большое количество воды, обычно больше примерно 35 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 50 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 70 мас.% воды, присутствующей в паре высокого давления из верхней части реактора.

Предпочтительно, чтобы газовый поток высокого давления содержал по меньшей мере примерно 60 об.% воды, предпочтительно по меньшей мере примерно 65 об.% воды. Как правило, газовый поток высокого давления может содержать также оксиды углерода, газообразный азот, неизрасходованный молекулярный кислород и
 5 побочные продукты окисления, такие как алкилбромиды.

Газовый поток высокого давления, полученный в секции разделения, подают в секцию конденсации, где утилизируют энергию газового потока высокого давления. Секция конденсации может включать любые устройства, пригодные для конденсации
 10 воды, практически не содержащей органических примесей, из газа высокого давления, подаваемого в секцию конденсации, что также позволяет утилизировать тепловую энергию, предпочтительно практически без снижения давления, с тем чтобы уменьшить потери энергии. Предпочтительно, чтобы секция конденсации включала
 15 один или более конденсаторов или теплообменников, эффективных для не прямой теплопередачи между газовым потоком высокого давления и подходящим теплопоглостителем и предпочтительно жидким теплоносителем. Можно использовать один аппарат или несколько аппаратов. Примерами предпочтительных аппаратов являются кожухотрубный теплообменник и корпусные конденсаторы.

Предпочтительно подавать весь или практически весь газовый поток высокого давления после разделения в секцию конденсации для практически полной утилизации
 20 тепла и содержащихся в нем веществ. Предпочтительно проводить охлаждение в таких условиях, чтобы отходящий из секции конденсации газ после конденсации жидкого конденсата оставался под давлением, не меньшим, чем сжатый газ,
 25 подаваемый в секцию конденсации, с тем чтобы его можно было отвести из секции конденсации. Отходящий газ из секции конденсации содержит воду, неконденсируемые компоненты газа высокого давления из секции разделения, газообразные побочные продукты реакции и небольшие количества ароматического сырья и наиболее
 30 предпочтительно находится при температуре примерно 50-150°C и под давлением, которое ниже давления газа на входе в секцию конденсации не более чем на 3 кг/см². Более предпочтительно, чтобы разность давлений газа, отводимого из аппарата разделения, и отходящего газа из секции конденсации после конденсации жидкого
 35 конденсата составляла примерно 2 кг/см² или менее и наиболее предпочтительно примерно 0.5-1 кг/см².

Тепловую энергию газового потока высокого давления в секции конденсации утилизируют путем теплообмена с теплопоглостителем, который при этом нагревается. Предпочтительно, чтобы теплопоглодитель представлял собой теплообменную
 40 жидкость и наиболее предпочтительно воду. При использовании воды в качестве теплообменной жидкости теплообмен с газом высокого давления после разделения преимущественно превращает воду в водяной пар, который можно подавать в другие части предлагаемой технологической схемы для нагрева или для использования вне
 45 данной схемы. Аналогично теплоту газового потока высокого давления можно утилизировать путем теплообмена с жидкостями на других стадиях данной технологической схемы. В предпочтительном варианте предлагаемого способа тепловую энергию газового потока высокого давления утилизируют путем
 50 теплообмена с жидким теплоносителем, содержащим воду, в нескольких теплообменниках, работающих при последовательно понижающихся температурах, так что из теплообменной воды образуется пар разного давления. Предпочтительно подавать пар при разных давлениях на одну или более стадий, в которых пар при соответствующем давлении или давлениях используют для нагрева, в то время как в

ряду теплообменников при последовательно понижающихся температурах образуется жидкий конденсат, содержащий воду.

Утилизацию тепловой энергии в секции конденсации можно осуществлять в одну стадию. Ее можно также проводить в несколько стадий, в которых поток газа, содержащий газовый поток высокого давления после секции разделения охлаждают до первой температуры на первой стадии с образованием жидкого конденсата первой стадии и несконденсированной части газа, который затем конденсируют при более низкой температуре на второй стадии с образованием жидкого конденсата второй стадии и несконденсированной части газа, подаваемого на вторую стадию, и необязательно на одной или более дополнительных стадиях, на которых несконденсированную часть газа с предыдущей стадии конденсируют при более низкой температуре, чем на предыдущих стадиях, с образованием жидкого конденсата и оставшейся несконденсированной части газа. Тепловая энергия газового потока высокого давления, утилизированная путем теплообмена между сжатым газом и его несконденсированными частями в стадийных конденсаторах, приводит к образованию теплообменной жидкости при разных температурах или давлениях, например, к потокам со средним и низким давлением, которые можно использовать для нагрева на других стадиях технологической схемы или вне этой схемы. В предпочтительных вариантах изобретения при утилизации энергии образуется пар двух или более уровней давления, что традиционно осуществляется путем конденсации или с использованием другой турбины на паре низкого давления. В таких вариантах жидкий конденсат, отобранный при разных температурах, можно подавать для иного использования в технологической схеме при соответствующих температурах, таким образом избегая дополнительного нагревания или охлаждения порций конденсата.

Жидкий конденсат, полученный при более высоких температурах, например, в интервале 130-160°C, также хорошо использовать в качестве флегмы для секции разделения в исходном виде или в комбинации с водными жидкостями с других стадий способа, такими как маточный раствор после выделения и/или отделения очищенной ароматической карбоновой кислоты на стадии очистки. Конденсаты, полученные при более низких температурах, например, в интервале примерно 60-90°C, также вполне пригодны для использования в качестве горячих конденсатов, используемых как промывные жидкости при разделении продуктов и запорные жидкости в жидкофазном окислении, а более холодный конденсат, например, в интервале примерно 40-50°C, пригоден для использования в качестве холодного конденсата, например, для промывки скрубберов. Конденсат можно также использовать для обработки потока для удаления примесей или другого изменения состава или состояния конденсата.

Тепловую энергию в секции конденсации утилизируют таким образом, что только часть воды в газовом потоке высокого давления конденсируется в секции конденсации. Такая неполная конденсация происходит таким образом, что конденсат образуется в секции конденсации из газового потока высокого давления, содержащего менее примерно 60 мас.% воды, предпочтительно менее примерно 50 мас.% воды и более чем примерно 20 мас.% воды в газовом потоке высокого давления, предпочтительно более чем примерно 30 мас.%. Эффективность теплообмена как способа утилизации энергии уменьшается с каждым дополнительным массовым процентом сконденсированной воды. Неполная конденсация в этих интервалах позволяет повысить общую утилизацию энергии, если не попадать в интервал, в котором эффективность теплообмена значительно понижена. Неполная конденсация позволяет утилизировать энергию газового потока высокого давления, оставляя

достаточно несконденсированной воды для последующего использования энергии в виде работы. Даже несмотря на то, что при самой неполной конденсации утилизируют меньше энергии, несконденсированная часть газового потока высокого давления содержит значительное количество энергии, которую можно использовать в виде работы, так что общее количество утилизированной энергии превышает количество энергии, утилизируемой в способах с полной конденсацией или способах утилизации энергии только в виде работы. Утилизированное тепло можно использовать в данном способе или в близких способах.

Часть газового потока высокого давления, не сконденсированная в секции конденсации, называемая здесь отходящим газом высокого давления, содержит примерно 40-80 мас.% воды из газового потока высокого давления. Отходящий газ высокого давления направляют прямо или опосредованно в секцию расширения, где энергию отходящего газа высокого давления утилизируют в виде работы. Секция расширения включает одно или более устройств для утилизации энергии в виде работы, предпочтительно адиабатически (изоэнтروпически), более предпочтительно в одном или более детандерах или аналогичных аппаратах. Как будет очевидно специалистам, изоэнтропийные аппараты не являются истинно адиабатическими и практически в них происходит изменение энтропии. Однако предпочтительно, чтобы адиабатическое выделение энергии сопровождалось изменением энтропии примерно на 30%, более предпочтительно менее чем на 25%, наиболее предпочтительно менее чем примерно на 20%. Работу отходящего газа высокого давления получают в секции расширения, и остается газовый поток более низкого давления, чем давление отходящего газа высокого давления.

Работу отходящего газа высокого давления в секции расширения можно использовать, например, для генерирования электричества с использованием генератора или для работы другого оборудования, где нужна механическая работа, в качестве компрессора. Такую утилизированную энергию можно использовать везде в самой технологической схеме, в других схемах, ее можно сохранить или направить в электрическую сеть для подачи в другие точки.

В некоторых случаях аппаратура согласно этому варианту изобретения представляет собой реакционный сосуд, устойчивый к первому давлению и пригодный для жидкофазного окисления ароматического углеводородного сырья газообразным кислородом в жидкой реакционной смеси, содержащей растворитель - монокарбоновую кислоту и воду в условиях, эффективных для поддержания жидкой реакционной смеси и генерирования паровой фазы высокого давления, и имеющий по меньшей мере одно отверстие для удаления пара высокого давления из верхней части реактора; аппарат высокоэффективного разделения, устойчивый к второму давлению, которое практически не меньше первого давления, содержащий по меньшей мере один ввод газа, связанный с реакционным сосудом, для приема пара высокого давления из верхней части реактора, отводимого по меньшей мере через одно отверстие в реакционном сосуде, по меньшей мере ввод жидкости для подачи флегмы в аппарат высокоэффективного разделения, по меньшей мере один вывод газа для удаления верхнего газового потока высокого давления из аппарата, по меньшей мере один вывод жидкости для отвода потока кубовой жидкости из высокоэффективного аппарата разделения и секцию фракционирования, расположенную по меньшей мере между одним вводом газа и по меньшей мере одним выводом газа и способную с высокой эффективностью разделять растворитель - монокарбоновую кислоту и воду в паре из верхней части реактора, введенном в аппарат таким образом, что образуются

поток кубовой жидкости, содержащий менее 35 мас.% воды, предпочтительно менее 25 мас.% воды, газовый поток высокого давления, содержащий воду и не более 5 мас.%, предпочтительно не более 2 мас.%, более предпочтительно не более 1 мас.% растворителя монокарбоновой кислоты, присутствующей в паре из верхней части реактора; средства для конденсации, включающие по меньшей мере один ввод газа для приема газового потока высокого давления, отводимого по меньшей мере через один вывод газа в аппарате разделения; средства теплообмена для переноса тепла от газового потока высокого давления в средствах конденсации к теплопоглостителю таким образом, что жидкий конденсат, содержащий примерно 20-60 мас.% воды из газового потока высокого давления, конденсируется из газового потока высокого давления и образуется отходящий газ высокого давления, содержащий примерно 40-80 мас.% воды из газового потока высокого давления, и образуется подходящий теплопоглощающий материал при повышенной температуре или давлении; и средства расширения для утилизации энергии в виде работы, включающие по меньшей мере один ввод газа для приема отходящего газа высокого давления прямо или опосредованно из средств конденсации и по меньшей мере один вывод газа для отвода газового потока при давлении, более низком, чем давление на входе.

Отходящий газ высокого давления можно обработать перед утилизацией энергии в виде работы. Следует подчеркнуть, что обработка влияет на количество утилизируемой энергии отходящего газа высокого давления. Предпочтительно, когда используемые операции обработки или комбинации обработок таковы, что вода в отходящем газе высокого давления остается газообразной в секции утилизации энергии отходящего газа высокого давления до утилизации в виде работы, так что утилизация энергии в виде работы не приводит к заметной конденсации воды. Можно использовать комбинацию обработок. Например, отходящий газ высокого давления можно обработать для удаления коррозионных и горючих веществ. Хотя для удаления коррозионных и горючих веществ из отходящего газа высокого давления можно использовать любые средства, предпочтительно без заметной конденсации воды, предпочтительно отходящий газ высокого давления подвергнуть термическому окислению, более предпочтительно каталитическому термическому окислению. Такие виды обработки обычно включают нагревание несконденсированного газа под давлением и подачу отходящего газа под давлением после стадии конденсации или промывки в скруббере или другом аппарате и газобразного кислорода в секцию сжигания под давлением, не меньшем, чем давление подаваемого сжатого газа, и при повышенной температуре, достаточной для окисления органических, горючих и коррозионных компонентов в менее коррозионный или более экологически безопасный газ, содержащий диоксид углерода и воду. Нагревание под давлением с кислородом предпочтительно проводить в присутствии подходящего катализатора окисления, помещенного в секцию сжигания таким образом, чтобы не прерывать поток газа под давлением. Сжатый газ перед окислением можно необязательно нагреть. Предварительный нагрев можно осуществить любыми подходящими средствами, такими как теплообмен, прямая инжекция пара или другими подходящими способами. Обработка сжиганием может необязательно включать промывку в скруббере сжатого газа, отведенного после сжигания, для удаления кислотных неорганических веществ, таких как бром и бромистый водород, образующихся при окислении алкилбромидов в отходящем газе после конденсатора, когда источник брома используют в жидкофазном окислении, как отмечено выше.

Катализаторы каталитического окисления обычно содержат по меньшей мере один

переходный элемент Периодической таблицы (IUPAC). Предпочтительны металлы VIII группы и особенно предпочтительны платина, палладий и их комбинации с одним или более дополнительными или вспомогательными металлами. Такие каталитически активные металлы можно использовать в виде соединений, например оксидов.

Обычно катализаторы наносят на подложку с более низкой каталитической активностью или неактивную, но достаточно прочную и устойчивую к высокой температуре и давлению окислительной атмосферы в секции сжигания. Подходящие подложки для катализатора включают оксиды металлов, содержащие один или более металлов, примерами которых являются муллит, шпинели, песок, оксид кремния, оксид алюминия, алюмосиликат, оксиды титана и циркония. Можно использовать различные кристаллические формы таких веществ, такие как альфа-, гамма-, дельта- и эта-оксиды алюминия и оксиды титана в виде рутила и анатаза. Содержание каталитически активного металла на подложке обычно составляет от доли массового процента до нескольких массовых процентов, причем более высокое содержание является предпочтительным при обработке газов со значительным содержанием водяного пара, например примерно 20 об.% или больше. Катализаторы можно использовать в любых традиционных конфигурациях, формах или размерах.

Например, катализатор может быть в форме таблеток, гранул, колец, сфер и т.п., и они предпочтительно могут быть сформованы или нанесены на жесткие ячеистые, сотовые, перфорированные или пористые структуры для промотирования контакта с газами в секции сжигания, который не препятствовал бы потоку газа через секцию. Конкретные примеры катализаторов каталитического окисления для обработки сжиганием отходящего газа после конденсации согласно изобретению включают примерно от половины процента до одного массового процента палладия, нанесенного на монокристаллический носитель из оксида алюминия.

Отходящий газ высокого давления или его часть можно также необязательно нагреть, чтобы быть уверенным, что содержащаяся в нем вода полностью превратилась в пар до утилизации энергии в виде работы, и избежать конденсации воды в секции выделения, что может плохо повлиять на используемую аппаратуру. Нагревание можно проводить до, после или в комбинации с любыми другими видами обработки, например термическим каталитическим окислением. В таком варианте нагрев отходящего газа можно осуществить любым подходящим способом, таким как теплообмен, прямая инжекция пара или другие средства, известные в этой области. Нагревание до примерно 200°C или выше обычно эффективно для предотвращения конденсации воды в секции расширения, причем предпочтительны температуры примерно 250-300°C.

Отходящий газ из секции расширения, полученный после утилизации энергии отходящего газа высокого давления в виде работы, предпочтительно подвергать дополнительной обработке, например промывке каустической содой, для удаления любых соединений, например соединений брома или других соединений галогенов, которые нежелательно выбрасывать в атмосферу. Воду из отходящего газа можно выделить и можно вернуть ее в технологическую схему, использовать в других схемах, сбросить, подвергнуть дальнейшей обработке или использовать иным способом, известным в данной области.

В прошлом при попытках утилизации энергии газового потока высокого давления из верхней части реактора, образовавшегося при жидкофазном окислении ароматических углеводородов в производстве ароматических карбоновых кислот, или не использовали конденсатор, или применяли полную конденсацию. Даже в тех

предыдущих схемах утилизации энергии, в которых использовали конденсацию с последующим расширением, применяли только полную конденсацию.

Авторы с удивлением обнаружили, что утилизация энергии путем неполной конденсации газового потока высокого давления из верхней части реактора, при которой энергию утилизируют путем теплообмена с подходящим теплопоглотителем, и утилизация энергии полученного отходящего газа высокого давления в виде работы приводит к утилизации значительно большего количества энергии, чем в способах, в которых конденсируется вся или практически вся вода из потока высокого давления, или в способах, в которых энергия утилизируется в основном в виде работы. При неполной конденсации воды в газовом потоке высокого давления из верхней части реактора в отходящем газе высокого давления после конденсатора остается достаточное количество воды, которое позволяет утилизировать энергию в виде работы.

Попытки промышленной утилизации энергии пара из верхней части реактора в ходе получения ароматических карбоновых кислот из ароматических углеводородов включали утилизацию энергии путем практически полной конденсации с последующим расширением обедненного водой отходящего газа, путем утилизации энергии только в виде работы или путем применения каждого из таких способов для отдельных частей пара высокого давления из верхней части реактора. Хотя некоторые из этих способов имеют значительные преимущества при использовании в промышленности, варианты каждого из указанных способов не сильно отличаются по количеству утилизированной энергии. Такие результаты предполагали, что неполная конденсация с последующей утилизацией в виде работы не приведет к заметному выигрышу в энергии. Такие результаты предполагали, что энергия, не утилизированная путем конденсации пара высокого давления из верхней части реактора, примерно равна энергии, полученной при последующей утилизации энергии в виде работы. Авторы с удивлением установили факт значительного увеличения количества утилизированной энергии при неполной конденсации пара высокого давления из верхней части реактора и последующей утилизации дополнительной энергии в виде работы.

В конкретном варианте изобретение используют для окисления в кипящей жидкой фазе ароматического углеводородного сырья, содержащего пара-ксилол, в терефталевую кислоту. Жидкие компоненты, включающие сырье - ароматический углеводород и растворитель, непрерывно подают в реакционный сосуд. Катализатор и промотор, каждый наиболее предпочтительно также растворенный в растворителе, тоже подают в реакционный сосуд. Предпочтительным растворителем является уксусная кислота или водная уксусная кислота при предпочтительном соотношении растворителя и сырья от примерно 2:1 до 5:1. Катализатор предпочтительно содержит кобальт в комбинации с марганцем, церием, цирконием, гафнием и любые их комбинации и источник брома. Катализатор чаще всего берут в количествах примерно 600-2500 м.д. по массе каталитически активных металлов в расчете на массу ароматического углеводорода и растворителя. Промотор предпочтительно используют в таком количестве, чтобы атомное соотношение брома и каталитически активного металла составило от примерно 0.4:1 до примерно 1.5:1. Газ-окислитель, наиболее предпочтительно воздух, подают в реакционный сосуд с такой скоростью, чтобы по меньшей мере примерно 3-5.6 моль молекулярного кислорода приходилось на моль ароматического углеводородного сырья, чтобы пар в верхней части реактора содержал примерно 0.5-8 об.% кислорода (определено на основе без растворителя).

В этом конкретном варианте реакционный сосуд выдерживают при примерно 150-225°C под давлением примерно 5-40 кг/см². В этих условиях при контакте кислорода и сырья в жидкой среде образуются кристаллы твердой терефталевой кислоты, обычно в мелкораздробленном состоянии. Содержание твердых веществ в кипящей жидкой суспензии обычно составляет до примерно 40 мас.% и предпочтительно примерно 20-35 мас.%, и содержание воды обычно составляет примерно 5-20 мас.% в расчете на массу растворителя. При кипении жидкой среды и выделении тепла реакции образуются летучие компоненты жидкой среды, включая растворитель и образующуюся в реакции воду, в результате испарения жидкости.

Непрореагировавший кислород и испаренные жидкие компоненты переходят из жидкости в реакционное пространство над жидкостью. В паре верхней части реактора могут находиться другие вещества, например азот и другие инертные газы, которые присутствуют в том случае, если газом-окислителем является воздух, оксиды углерода и испаренные побочные продукты, например метилацетат и метилбромид.

Полученную ароматическую карбоновую кислоту, суспендированную или растворенную в части жидкой среды, удаляют из сосуда. Поток продуктов можно обработать традиционными способами для разделения компонентов и выделения содержащейся в них ароматической карбоновой кислоты обычно с помощью кристаллизации, разделения жидкости и твердого вещества и сушки. Традиционно суспензию твердого вещества в жидкости центрифугируют, фильтруют или делают и то, и другое в одну или более стадий. Продукты, растворенные в жидкости, можно выделить кристаллизацией. Жидкость, содержащую воду, растворитель, непрореагировавшее сырье и часто один или более катализаторов, промоторов и промежуточных продуктов, можно вернуть в реакционный сосуд.

Полученную ароматическую карбоновую кислоту, выделенную из жидкости, можно использовать или хранить как таковую или ее можно очищать или обрабатывать. Очистка необходима для удаления побочных продуктов и примесей, которые могут присутствовать в получаемой ароматической кислоте. В случае ароматических карбоновых кислот, таких как терефталевая и изофталевая кислоты, очистка предпочтительно включает гидрирование промежуточного продукта окисления, обычно растворенного в воде или другом водном растворителе, при повышенной температуре и давлении в присутствии катализатора, содержащего активный в гидрировании металл, такой как рутений, родий, платина или палладий, который обычно наносят на уголь, оксид титана или другие подходящие химически устойчивые подложки для каталитически активного металла. Способы очистки известны, например, из патентов США 3584039, 4782181, 4626598 и 4892972. Если очистку проводят с использованием воды в качестве растворителя, то промывка водой для удаления остаточного растворителя окисления из твердой ароматической карбоновой кислоты может стать альтернативой сушке. Такую промывку можно провести в подходящих устройствах для замены растворителя, таких как фильтры, как это раскрыто в патентах США 5679846 и 5175355. Необязательно весь или часть маточного раствора со стадии очистки можно направить, прямо или опосредованно, в аппарат высокоэффективного разделения. Например, при использовании одной или более высокоэффективных дистилляционных колонн для высокоэффективного разделения весь или часть маточного раствора очистки можно использовать в качестве флегмы для одной или более таких высокоэффективных дистилляционных колонн.

Обычно маточный раствор окисления отделяют от полученной неочищенной

ароматической карбоновой кислоты с помощью известных в этой области способов, например фильтрации, центрифугирования или комбинации известных способов.

Предпочтительно возвращать по меньшей мере часть маточного раствора, и в промышленных операциях обычно возвращают значительную часть маточного
5 раствора. Например, такой маточный раствор может быть возвращен прямо или опосредованно в реактор окисления или в аппарат высокоэффективного разделения. Маточный раствор можно отделить от полученной очищенной ароматической карбоновой кислоты аналогичными способами, и такой маточный раствор можно
10 вернуть для использования на других стадиях данной технологической схемы способа или в других схемах.

Более подробно, предпочтительная стадия очистки согласно изобретению включает растворение в жидкости, содержащей воду, твердого продукта - ароматической карбоновой кислоты и примесей с образованием реакционного раствора очистки,
15 контактирование раствора очистки при повышенной температуре и давлении с водородом в присутствии катализатора гидрирования с образованием жидкой реакционной смеси очистки, выделение из жидкой реакционной смеси очистки твердого очищенного продукта, содержащего ароматическую карбоновую кислоту с
20 пониженной концентрацией примесей, и отделение водного маточного раствора жидкостной очистки, содержащего побочные продукты окисления, продукты их гидрирования и их комбинации с выделенным твердым очищенным продуктом. Гидрирование неочищенной ароматической карбоновой кислоты для уменьшения концентрации примесей проводят в водном растворе.

Концентрации неочищенной ароматической карбоновой кислоты, которую надо обработать на стадии очистки, в растворителе очистки обычно достаточно низки, чтобы неочищенная кислота в основном перешла в раствор, и достаточно высоки для
25 практической работы, эффективного использования и обработки жидкости, используемой в качестве растворителя и остающейся в виде маточного раствора очистки после выделения чистой ароматической карбоновой кислоты с пониженным содержанием примесей из реакционной смеси очистки. Растворы, содержащие
30 примерно 5-50 частей по массе неочищенной ароматической карбоновой кислоты на сто частей по массе раствора при температурах данного способа, обеспечивают соответствующую растворимость для практических операций. Предпочтительные
35 реакционные растворы очистки содержат примерно 10-40 мас.% и более предпочтительно примерно 20-35 мас.% неочищенной ароматической карбоновой кислоты при температурах, используемых для очистки путем каталитического
40 гидрирования.

Катализаторы, пригодные для использования в реакциях очистки путем гидрирования, содержат один или более металлов, каталитически активных в гидрировании примесей в полученных неочищенных ароматических карбоновых
45 кислотах, таких как промежуточные продукты окисления, побочные продукты окисления и/или ароматические карбонильные соединения. Предпочтительно наносить каталитически активный металл на подложку, которая не растворима в воде и не реакционноспособна по отношению к ароматическим карбоновым кислотам в
50 условиях очистки. Подходящие каталитически активные металлы являются металлами VIII группы Периодической таблицы элементов (по версии IUPAC), включая палладий, платину, родий, осмий, рутений, иридий и их комбинации. Наиболее предпочтительны палладий или комбинации этих металлов, включающие палладий. Предпочтительными носителями являются угли и древесные угли с

величиной поверхности в несколько сотен или тысяч м²/г и достаточной прочностью и устойчивостью к истиранию при длительном использовании в рабочих условиях. Содержание металла не является критичным, но практически предпочтительное содержание металлов составляет примерно 0.1-5 мас.% в расчете на общую массу носителя и каталитически активного металла или металлов. Предпочтительные катализаторы конверсии примесей, содержащихся в полученных неочищенных ароматических карбоновых кислотах, в том числе в сырой терефталевой кислоте, полученной жидкофазным окислением сырья на основе пара-ксилола, содержат примерно 0.1-3 мас.% и более предпочтительно примерно 0.2-1 мас.% активного в гидрировании металла. Для этих целей наиболее предпочтителен палладий.

Для практического использования наиболее удобен катализатор в виде частиц, например таблеток, экструдата, сфер или гранул, хотя подходят и другие формы частиц. Размер частиц катализатора выбирают таким, чтобы слой катализатора было легко поддерживать в подходящем реакторе очистки, но чтобы поток реакционной смеси для очистки проходил через слой, не вызывая нежелательного скачка давления. Предпочтительным средним размером частиц катализатора является такой, чтобы частицы проходили через сито 2 меш, но задерживались на сите 24 меш (серия сит США), и более предпочтительно, чтобы они проходили через сито 4 меш, но задерживались на сите 12 меш и наиболее предпочтительно на сите 8 меш.

Контактирование водного реакционного раствора очистки с водородом в присутствии катализатора осуществляют при повышенных температурах и давлениях. Температурный интервал составляет примерно 200-370°C, предпочтительно 225-325°C и наиболее предпочтительно примерно 240-300°C. Очистку проводят при давлении, достаточном для сохранения жидкой фазы, содержащей водный реакционный раствор. Общее давление по меньшей мере равно или предпочтительно выше суммы парциальных давлений вводимого в процесс водорода и водяного пара, который испаряется из водного реакционного раствора при рабочей температуре. Предпочтительным является давление от примерно 35 и более предпочтительно примерно 70 до примерно 105 кг/см².

Водный реакционный раствор очистки приводят в контакт с водородом в условиях гидрирования, как описано выше, в подходящем реакционном сосуде, способном выдержать температуру и давление гидрирования, а также кислую среду жидкого содержимого. Предпочтительной конструкцией реактора является цилиндрический реактор с практически центральной осью, которая при работе реактора расположена вертикально. Можно использовать реакторы с восходящим и нисходящим потоками. Катализатор обычно помещают в реактор в виде одного или более неподвижных слоев, в которых частицы катализатора поддерживаются механическим устройством, через которое сравнительно свободно проходит реакционный раствор. Часто предпочитают один слой катализатора, хотя можно использовать и много слоев одного и того же или разных катализаторов или один слой с разными катализаторами, например, различающимися размерами частиц, каталитически активными металлами или содержанием металла, или с катализатором вместе с другими веществами для его защиты, такими как абразивы. Часто используют механические устройства в виде плоского решета или сетки, состоящей из параллельных проволочек, расположенных соответствующим образом. Другие средства поддержания катализатора включают, например, трубчатое сито Джонсона или перфорированную пластинку. Внутренние элементы и поверхности реактора и механическую опору для слоя катализатора изготавливают из материала, устойчивого к коррозии при контакте с кислым

реакционным раствором и смесью продуктов реакции. Наиболее подходящие устройства для поддержания слоев катализатора имеют отверстия примерно 1 мм или меньше и изготовлены из металлов, таких как нержавеющая сталь, титан или Хастеллой С.

В предпочтительных вариантах изобретения водный раствор неочищенной ароматической карбоновой кислоты, которую надо очищать, вводят при повышенной температуре и давлении в реакционный сосуд в верхней его части или близко к ней, и раствор протекает нисходящим потоком через слой катализатора, содержащийся в реакционном сосуде, в присутствии водорода, причем примеси восстанавливаются водородом во многих случаях с образованием гидрированных продуктов, лучше растворимых в реакционной среде, чем целевая ароматическая карбоновая кислота, или менее интенсивно окрашенных или определяющих окраску продукта. В таком предпочтительном варианте жидкую реакционную смесь очистки, содержащую ароматическую карбоновую кислоту и гидрированные примеси, удаляют из реакционного сосуда в нижней части реактора или близко от нее или со дна реактора.

Реакторы, используемые для очистки, могут работать несколькими способами. В одном случае в реакторе можно поддерживать заданный уровень жидкости и при данном давлении в реакторе подавать водород со скоростью, достаточной для поддержания заданного уровня жидкости. Разность между реальным давлением в реакторе и давлением паров испаренного раствора для очистки в головном пространстве реактора равна парциальному давлению водорода в головном пространстве. Альтернативно водород можно подавать в смеси с инертным газом, таким как азот, или с водяным паром, и в этом случае разность между реальным давлением в реакторе и давлением паров испаренного реакционного раствора равна сумме парциальных давлений водорода и смешанного с ним инертного газа. В этих случаях парциальное давление водорода можно рассчитать исходя из известных относительных количеств водорода и инертного газа в смеси.

В другом варианте работы реактор можно заполнить водным реакционным раствором без парового пространства, но с пузырьком водорода в верхней части или в головке реактора; этот пузырь расширяется или сжимается в размере, обеспечивая объем в головке реактора, так что подаваемый в реактор водород растворяется во входящем реакционном растворе очистки. В таком варианте реактор работает как гидравлически заполненная система с растворенным водородом, подаваемым в реактор путем регулирования потока. Концентрацию водорода в растворе можно варьировать, задавая скорость потока водорода в реактор. При желании можно рассчитать псевдопарциальное давление водорода исходя из концентрации водорода в растворе, которую, в свою очередь, можно коррелировать со скоростью потока водорода в реактор.

При регулировании процесса путем задания парциального давления водорода предпочтительно, чтобы парциальное давление водорода в реакторе находилось в интервале от половины до примерно 15 кг/см^2 или более в зависимости от давления в реакторе, концентрации примесей в неочищенной ароматической карбоновой кислоте, активности и срока работы катализатора и других параметров, понятных специалистам в данной области. В случае, когда процесс регулируется прямым заданием концентрации водорода в растворе сырья, раствор обычно бывает менее насыщен водородом и сам реактор является гидравлически заполненным. Таким образом, установление нужной скорости подачи водорода в реактор позволяет адекватно регулировать концентрацию водорода в растворе.

В ходе гидрирования объемная скорость, определенная как масса неочищенной ароматической кислоты в реакционном растворе очистки, деленная на массу катализатора в час, обычно составляет примерно $1\text{--}25\text{ час}^{-1}$ и предпочтительно примерно $2\text{--}15\text{ час}^{-1}$. Время контакта жидкого потока очистки в слое катализатора будет варьироваться в зависимости от объемной скорости.

Полученную чистую ароматическую карбоновую кислоту с пониженной концентрацией примесей по сравнению с сырой или другой полученной неочищенной ароматической карбоновой кислотой, использованной для приготовления раствора очистки, выделяют из жидкой реакционной смеси очистки. Реакционную смесь очистки, содержащую водный растворитель реакции с растворенной в нем ароматической карбоновой кислотой и гидрированными ароматическими примесями, лучше растворимыми в водной реакционной среде, чем их негидрированные предшественники, охлаждают для выделения чистой твердой ароматической карбоновой кислоты с пониженным содержанием примесей из реакционной смеси, оставляя жидкий маточный раствор очистки, в котором находятся растворенные гидрированные примеси. Выделение обычно достигается путем охлаждения до температуры кристаллизации, которая достаточно низка для кристаллизации ароматической карбоновой кислоты, что приводит к выделению кристаллов из жидкой фазы. Температура кристаллизации достаточно высока, и растворенные примеси и продукты их восстановления, образовавшиеся при гидрировании, остаются растворенными в жидкой фазе. Обычно температура кристаллизации находится в интервале до 160°C и предпочтительно до примерно 150°C . При непрерывной работе выделение обычно включает отбор жидкой реакционной смеси очистки из реактора очистки и кристаллизацию ароматической карбоновой кислоты в одном или более сосудах для кристаллизации. При проведении ряда стадий или работе в отдельных сосудах кристаллизации температура на различных стадиях или в разных сосудах может быть одной и той же или различной и предпочтительно может понижаться от одной стадии или сосуда к следующей стадии или сосуду. Кристаллизация обычно также приводит к образованию жидкости из жидкой реакционной смеси очистки, которую можно выделить и вернуть на одну или более стадий очистки, одну или более предшествующих стадий кристаллизации или в предпочтительных вариантах изобретения на разделение растворителя - монокарбоновой кислоты и водяного пара в паровой фазе высокого давления после жидкофазного окисления.

Затем полученную кристаллическую очищенную ароматическую карбоновую кислоту отделяют от маточного раствора очистки, содержащего растворенные гидрированные примеси. Отделение кристаллического продукта обычно проводят центрифугированием или фильтрацией. Предпочтительное разделение включает фильтрацию водной суспензии чистых форм ароматической карбоновой кислоты и промывку осадка на фильтре жидкостью, содержащей воду, как описано в патенте США 5175355, который включен здесь ссылкой.

Маточный раствор очистки, остающийся после выделения твердой очищенной ароматической карбоновой кислоты из реакционной смеси очистки, содержит воду и гидрированные производные побочных продуктов или примесей, присутствующих в исходной неочищенной ароматической карбоновой кислоте. Маточный раствор обычно также содержит небольшие количества ароматической карбоновой кислоты, которая остается в растворе. Такие гидрированные производные включают соединения, которые можно превратить в ароматическую карбоновую кислоту жидкофазным окислением, и соответственно в предпочтительных вариантах

изобретения по меньшей мере часть таких гидрированных производных подают
 прямо или опосредованно на жидкофазное окисление. Оставшуюся в маточном
 растворе ароматическую карбоновую кислоту также можно подать прямо или
 опосредованно на жидкофазное окисление после отделения от таких гидрированных
 производных или более предпочтительно вместе с ними. Подачу таких производных и
 ароматической карбоновой кислоты на окисление традиционно осуществляют путем
 подачи по меньшей мере части маточного раствора очистки, оставшегося после
 отделения твердой чистой ароматической карбоновой кислоты, на стадию
 жидкофазного окисления. Вода, содержащаяся в маточном растворе очистки, может
 нарушить баланс воды в окислении, если вода из маточного раствора очистки,
 подаваемого на окисление, не будет учтена в других потоках, которые можно вернуть
 на окисление. Подачу на жидкофазное окисление гидрированных примесей в
 маточном растворе очистки как таковых или предпочтительно в комбинации с
 ароматической карбоновой кислотой, присутствующей в маточном растворе,
 предпочтительно осуществлять без нарушения баланса воды в окислении. Более
 предпочтительно по меньшей мере часть и наиболее предпочтительно практически
 весь маточный раствор, оставшийся после отделения твердой очищенной
 ароматической карбоновой кислоты от жидкой реакционной смеси очистки, подавать
 прямо или опосредованно в секцию отделения отходящего газа от паровой фазы
 высокого давления после окисления согласно изобретению в качестве жидкой флегмы.
 Например, при использовании одной или более дистилляционных колонн для
 разделения растворителя - монокарбоновой кислоты и воды в паровой фазе высокого
 давления, образовавшейся в результате жидкофазного окисления ароматического
 сырья, маточный раствор очистки можно использовать весь или частично в качестве
 флегмы в одной или более колоннах. Вода в маточном растворе, вводимом в качестве
 флегмы, практически полностью испаряется и попадает в паровую фазу колонны
 вместе с водой, оставшейся в паровой фазе, которая выходит из башни, становясь
 частью сжатого газа после разделения. Более высококипящие компоненты маточного
 раствора, включая гидрированные примеси, такие как побочные продукты
 жидкофазного окисления ароматического сырья и ароматическая карбоновая кислота,
 если она есть, остаются практически целиком в жидкой фазе и их можно вернуть
 прямо или опосредованно в реакционную смесь жидкофазного окисления, например, в
 виде части жидкой фазы, обогащенной растворителем - монокарбоновой кислотой,
 образовавшейся при разделении, или в потоке, отдельно отводимом после разделения.

Реактор очистки, конфигурации слоев катализатора и детали работы, а также
 методики кристаллизации и выделения продукта и оборудование, используемое в
 способе согласно данному изобретению, более подробно описаны в патентах
 США 3584039, 4626598, 4629715, 4782181, 4892972, 5175355, 5354898, 5362908 и 5616792.

Фиг.1 иллюстрирует предпочтительный вариант данного изобретения.

Предпочтительная аппаратура, также представленная на фигуре, включает
 реакционный сосуд, способный выдержать давление, который ограничивает
 практически закрытый внутренний объем, приспособленный для нахождения в нем
 жидкой реакционной смеси и паровой фазы реакции и имеющий по меньшей мере один
 вход для введения жидкости во внутренний объем, по меньшей мере один вход для
 подачи под давлением кислородсодержащего газа во внутренний объем, по меньшей
 мере один выход для жидкого продукта для отвода из внутреннего объема продукта,
 представляющего собой жидкость или суспензию твердого вещества в жидкости, и по
 меньшей мере одно отверстие для отвода пара высокого давления из верхней части

внутреннего объема; устройство для разделения, связанное с реакционным сосудом для приема в устройство пара высокого давления из верхней части реактора, отведенного по меньшей мере через одно отверстие в реакционном сосуде, и представляющее собой по меньшей мере одну колонну по меньшей мере с одним вводом пара для приема протекающего через колонну пара высокого давления из верхней части реактора, по меньшей мере одним вводом жидкости, предназначенным для приема флегмы, протекающей через колонну противотоком к потоку пара высокого давления, устройствами в колонне и промежуточными вводами пара и жидкости для создания поверхности контакта газовой и жидкой фаз в колонне, с тем чтобы пар высокого давления, содержащий газообразную монокарбоновую кислоту C1-8 и водяной пар, поступающий в колонну, разделялся на жидкую фазу, обогащенную монокарбоновой кислотой C1-8, но обедненную водой, и газовый поток высокого давления, содержащий воду и не более примерно 10% монокарбоновой кислоты C1-8 в паре высокого давления, поступающего в колонну, по меньшей мере одним выводом жидкости для отвода жидкости и по меньшей мере одним отверстием, расположенным выше ввода жидкости, для удаления из колонны газового потока высокого давления, содержащего воду; по меньшей мере одно устройство для конденсации, связанное с аппаратом разделения для приема газового потока высокого давления, содержащего воду и имеющее по меньшей мере один ввод газа для приема газового потока высокого давления, содержащего воду, по меньшей мере одно отверстие для отвода отходящего газа высокого давления из теплообменника для осуществления теплообмена между газовым потоком высокого давления, подаваемым в теплообменник, и теплопроводящей средой, и конденсации из газа жидкости, содержащей воду; и расширяющее устройство для утилизации энергии в виде работы, имеющее по меньшей мере один ввод газа для приема отходящего газа высокого давления из конденсатора и по меньшей мере один выход газа для отвода потока отходящего газа под давлением, более низким, чем давление на входе.

Как показано на фиг.1, реакционный сосуд окисления 4 имеет практически цилиндрическую оболочку, которая ограничивает практически закрытый внутренний объем. При работе в нижней части внутреннего объема находится жидкая реакционная масса, а паровая фаза находится в части внутреннего объема над уровнем жидкости. Внутренний объем связан с наружным пространством реакционного сосуда через множество входов, через которые жидкое ароматическое сырье, растворитель и растворимые соединения катализатора подают из сосудов для хранения жидкости (не показаны), а сжатый воздух или другой источник газообразного кислорода подают из компрессора или другого подходящего устройства (не показано). Вводы предпочтительно располагают так, что жидкие и газообразные компоненты подают ниже уровня жидкости, находящейся внутри сосуда.

Реакционный сосуд 4 также имеет по меньшей мере один выход для отвода из внутреннего объема жидкой реакционной смеси, которая содержит сырой продукт, включая ароматическую карбоновую кислоту и побочные продукты окисления, такие же как те, которые обычно присутствуют в растворе или в виде твердых частиц, суспендированных или взвешенных в жидкости или/и растворенных и суспендированных в жидкости. Реакционный сосуд 4 также имеет по меньшей мере одно отверстие или выход для удаления из внутреннего объема сосуда паровой фазы высокого давления, испарившейся из жидкой реакционной массы, через линию 111. Такое отверстие предпочтительно находится в верхней части работающего сосуда.

Предпочтительная конструкция реакционного сосуда имеет вид цилиндрического

сосуда с центральной осью, располагающейся при работе сосуда практически вертикально. Сосуд приспособлен для использования вместе с механизмом для перемешивания, содержащим вал с одной или более лопастями на нем, который может вращаться внутри реакционного сосуда и перемешивать жидкую реакционную смесь во время работы. В предпочтительных вариантах изобретения для перемешивания газообразных и жидких компонентов в жидкой реакционной массе на валу располагаются по меньшей мере две лопасти или два перемешивающих элемента, позволяющих избежать осаждения твердых веществ в нижних частях сосуда. Для перемешивания реакционной системы жидкофазного окисления пригодны и предпочтительно используются в разных комбинациях аксиальные лопасти, обычно в форме пропеллеров, радиальные прямоточные смесители, такие как дисковые турбины с плоскими лопастями, диспергирующие диски, винтовые ленточные перемешивающие элементы, турбины с наклонными лопастями по ходу и противоток потока, мешалки якорного типа, обеспечивающие преимущественно тангенциальный поток, и другие конструкции, обеспечивающие более высокое содержание твердых веществ в нижних областях жидкой реакционной смеси и более высокое содержание газа в верхних областях, а также другие параметры жидкой реакционной смеси, которые могут изменяться по высоте жидкой массы. Другие конструкции раскрыты в патенте США 5198156, где описано использование различных элементов с радиально направленными вращающимися лопастями на плоском валу, с пустотелыми лопастями и дискретным ведущим ребром, непрерывной сбегающей кромкой при отсутствии внешних вогнутых поверхностей и открытым внешним торцом, которые преимущественно используют в сочетании с вертикальной трубкой или перфорированным разбрызгивателем для распределения газа, а также в патенте США 5904423, в котором описан миксер, в котором перемешивающие элементы располагаются на центральном вращающемся валу под нисходящим углом и клинообразно направлены в сторону движения через жидкость с радиально расположенными внутренними концами движущихся ребер лопастей, отогнутых под углом наружу по отношению к движению лопастей, и используются вместе с элементами для подачи газа из пространства ниже перемешивающих элементов в центральную полость, образованную коническим диском на конце вала.

На фигуре 1 пар из верхней части реакционного сосуда 4 направляют по линии 111 в колонну высокоэффективного разделения 6 с высокоэффективной насадкой, такой как Koch FLEXIPAC, структурированная насадка от KGGP LLC, содержащая по меньшей мере 20, предпочтительно по меньшей мере 30 теоретических стадий.

Предпочтительно, чтобы дистилляционная колонна представляла собой колонну или башню, пригодную для работы под давлением, или ряд колонн или башен по меньшей мере с одним входом для приема пара высокого давления из верхней части реактора, по меньшей мере одним входом для подачи флегмы, по меньшей мере одним выходом для удаления парового потока высокого давления после разделения, а предпочтительным устройством для разделения является секция фракционирования с внутренней структурой, которая создает необходимую поверхность для осуществления массопереноса между противотоком газового потока и жидких фаз и обеспечивает нужные теоретические равновесные стадии для разделения растворителя - монокарбоновой кислоты и воды в паровой фазе. Предпочтительно, чтобы конструкция аппарата позволяла подавать входящий газ в нижнюю часть колонны или башни и вводить флегму в одной или более точках выше точки ввода газа при промежуточном расположении секции фракционирования, с тем чтобы

противоток обеспечивал движение паровой фазы вверх и движение вниз потока жидкой флегмы, которая конденсируется из восходящей паровой фазы, под действием силы тяжести. Дополнительные компоненты такой башни или колонны могут включать один или более выходов или входов для удаления или подачи одного или более газовых или жидких потоков, например удаления жидкости, обогащенной монокарбоновой кислотой, отделенной от паровой фазы.

Аппаратура для разделения может быть также связана с ребойлером или другим подходящим устройством для дополнительной подачи тепла, хотя такие средства обычно не нужны, когда паровую фазу высокого давления из реакционного сосуда жидкофазного окисления подают практически напрямую в аппарат разделения без достаточного охлаждения, поскольку реактор окисления является эффективным ребойлером из-за экзотермичности реакции окисления. В предпочтительных вариантах можно повысить эффективность прямой связи или тесного взаимодействия реактора окисления и аппарата разделения, организовав связь напрямую или по системе работающих под давлением трубопроводов или других коммуникаций между одним или более отверстиями в реакционном сосуда окисления и одним и более входами газа в аппарат разделения, так чтобы паровая фаза реакции в условиях жидкофазного окисления отводилась из реакционного сосуда и подавалась в аппарат разделения при той же температуре или практически той же температуре и давлении, что и в зоне реакции.

Предпочтительно, чтобы в аппарате разделения можно было разделять пары воды и растворителя - монокарбоновой кислоты в подаваемом в него паре высокого давления, с тем чтобы образовались жидкая фаза по меньшей мере с 60-85 частями по массе растворителя - монокарбоновой кислоты на сто массовых частей жидкости, и газ высокого давления, содержащий примерно 45-65 мас. частей на сто массовых частей газа. Для обеспечения такого разделения секция фракционирования аппарата разделения включает много теоретических равновесных стадий, например, образуемых внутренними тарелками, структурной насадкой или другими структурами или их комбинациями, формирующими поверхности внутри устройства для массопереноса между газовой и жидкой фазами, находящимися в аппарате. Для такого разделения предпочтительны по меньшей мере примерно 20 теоретических равновесных стадий. Эффективность разделения возрастает при прочих равных условиях с увеличением числа теоретических равновесных стадий, так что теоретический верхний предел числа равновесных стадий в устройствах для разделения согласно изобретению отсутствует. Однако для практических целей такое разделение, при котором отходящий газ из устройства разделения содержал бы 10 мас.% или меньше растворителя - монокарбоновой кислоты от его содержания в паровой фазе высокого давления, подаваемой в устройство для разделения, можно осуществить с помощью по меньшей мере примерно 20 теоретических равновесных стадий, а степени разделения выше таких, которые достигаются при примерно 70 таких стадиях, делают использование дополнительных стадий непрактичным и экономически неэффективным.

В предпочтительном аппарате для разделения со структурной насадкой находится по меньшей мере примерно 3 слоя или зоны насадки и более предпочтительно примерно 4-6 таких слоев, обеспечивающих адекватную поверхность и теоретические равновесные стадии для разделения. Примером подходящего материала для насадки является структурированный Flexipac от KGGP LLC в виде тонких листов гофрированного металла, расположенных с переменным скрещиванием, что создает

проточные каналы, пересечения которых образуют точки перемешивания жидкой и паровой фаз. Для предпочтительного аппарата разделения с тарелками предпочтительны тарелки в форме решет или барботажных колпачков с эффективностью разделения примерно 40-60%. Число тарелок для данного числа теоретических равновесных стадий можно рассчитать путем деления числа стадий на эффективность тарелок.

При реализации способа газовая и жидкая фаза, поданные в аппарат разделения, находятся там при повышенных температурах и содержат воду, растворитель - монокарбоную кислоту и другие коррозионные компоненты, например соединения брома и продукты их диссоциации, такие как бромид водорода, которые присутствуют в газовом потоке реакции окисления, когда используемый для окисления катализатор содержит источник брома. Поэтому в предпочтительных вариантах изобретения внутренняя структура и другие элементы аппарата разделения, которые при работе контактируют с газами и жидкостями, изготавливают из подходящих металлов, устойчивых к коррозии и другим повреждениям в результате этого контакта. Предпочтительным материалом для изготовления таких поверхностей, включая тарелки, насадку или другую структуру секции фракционирования, является металлический титан. На поверхности титана в таких структурах могут накапливаться нежелательные отложения, содержащие оксиды железа из примесей, присутствующих в жидкостях, циркулирующих в аппаратуре. Способы регулирования накопления осадков из оксидов железа или растворимых примесей железа в рабочих жидкостях описаны в часто цитируемых патентах США 6852879 и 2002/374719, которые включены здесь ссылкой.

Как показано на фигуре 1, колонна 6 высокоэффективной дистилляции осуществляет высокоэффективное разделение пара из верхней части реактора. Поток кубовой жидкости 121, полученной в результате высокоэффективного разделения и содержащей в основном растворитель - уксусную кислоту, возвращают в реакционный сосуд 4.

Устройство для разделения в аппаратуре согласно данному варианту изобретения связано с аппаратом конденсации. Конденсаторы приспособлены для приема газового потока, включающего газовый поток высокого давления, отведенный из устройства разделения, и неполной конденсации из газового потока высокого давления жидкого конденсата, содержащего воду практически без органических примесей, с образованием отходящего газа высокого давления из конденсатора, который содержит неконденсируемые компоненты газа, подаваемого в устройство для разделения, и примерно 40-80 мас.% водяного пара, присутствующего в газовом потоке высокого давления. Конденсатор также содержит по меньшей мере один выход для отвода жидкого конденсата, сконденсированного из подаваемого туда газа, и средства непрямого теплообмена для теплообмена между входящим газом и жидкостью в теплообменнике, которую вводят в устройство при более низкой температуре или давлении и отводят при более высокой температуре или давлении. Конденсатор также необязательно включает устройство для подачи жидкого конденсата в оборудование для очистки, причем такое устройство связано по меньшей мере с одним сосудом или аппаратом для приема жидкости в аппарате очистки, так что жидкий конденсат, отводимый через выходное отверстие для отвода конденсата, можно подавать прямо в аппаратуру очистки. Аппаратура для конденсации может содержать один или ряд теплообменников, таких как кожухотрубные теплообменники или теплообменники типа «плита-рама», в которых тепло входящего газа передается к

теплообменной среде, такой как вода, пар или другой поток теплообмена, для повышения температуры или давления потока теплообмена. Лучше использовать несколько последовательно соединенных теплообменников для генерирования пара или другого теплообменного потока при разных давлениях или температурах и жидкого конденсата при разных температурах для использования там, где они необходимы и предпочтительны.

Конденсатор обычно изготавливают из коррозионностойких металлов или сплавов, соответствующих природе высокотемпературных газовых потоков и охлажденных жидкостей, циркулирующих во время работы. Предпочтительны внутренние поверхности из нержавеющей стали, хотя подходят и другие металлы и сплавы.

Обращаясь опять к фигуре 1, видим, что газовый поток высокого давления 123 после высокоэффективного разделения, содержащий в основном воду и непрореагировавший газообразный окислитель, подают в конденсатор 8, где он частично конденсируется, так что вода в газовом потоке высокого давления 123 и предпочтительно примерно 30-50 мас.% воды в газовом потоке высокого давления превращается в жидкость и подается по линии 25 вверх высокоэффективной дистилляционной колонны 6 для использования в качестве флегмы. Энергию утилизируют при неполной конденсации путем теплообмена между конденсатором 8 и подходящим теплопоглотителем типа воды. Отходящий газ высокого давления 127 подают из конденсатора 8 в подогреватель 10, где он нагревается. Нагретый отходящий газ высокого давления 129 подают в установку окислительной обработки 12, где органические компоненты и побочные продукты в нагретом отходящем газе высокого давления 129 окисляются в более экологически безопасные продукты. Окисленный отходящий газ высокого давления 131 подают в детандер 14, который связан с генератором 16. Энергию окисленного отходящего газа высокого давления 131 превращают в работу в детандере 14 и эту работу превращают в электрическую энергию 135 в генераторе 16. Отходящий газ 133 из детандера 14 предпочтительно обработать до выброса в атмосферу. Такая обработка перед выбросом в атмосферу может включать промывку каустической содой для удаления оставшихся примесей, таких как бром. Такая обработка может также включать удаление воды, которую можно использовать в данном способе, в родственных способах, в других способах или отбросить.

В существующих схемах утилизации энергии вместо неполной конденсации газового потока высокого давления 123 в конденсаторе 8 газовый поток высокого давления 123 полностью конденсируют и энергию полной конденсации утилизируют путем теплообмена с подходящим теплопоглотителем. В этом случае отходящий газ высокого давления после полной конденсации содержал бы в основном газообразный азот и другие неконденсируемые компоненты и возможно очень малое количество воды. Такой отходящий газ высокого давления, образовавшийся при полной конденсации, можно подвергнуть операции дальнейшей утилизации энергии с использованием детандера. Такая схема полной конденсации, однако, позволяет использовать значительно меньшее количество энергии, чем комбинация способа утилизации тепловой энергии с неполной конденсацией и использования энергии в виде работы согласно данному изобретению. Хотя способ утилизации тепла с неполной конденсацией дает меньше утилизированной энергии в теплообменной схеме, увеличение количества утилизированной энергии в виде работы больше энергии, не утилизированной в способе утилизации тепла. Неожиданное преимущество данного изобретения можно также проиллюстрировать с помощью фиг.2, на которой

сравниваются примеры утилизации энергии жидкофазного окисления ароматических углеводородов до ароматических карбоновых кислот, и фиг.3.

На фиг.2 пар 111 из верхней части реактора 4 подают в высокоэффективную дистиляционную колонну 6, в которой происходит высокоэффективное разделение пара из верхней части реактора 111. Поток кубовой жидкости 121 из высокоэффективной дистиляционной колонны 6 возвращают в реактор 4.

На фиг.2 газовый поток высокого давления 223 подают в подогреватель 20, где он нагревается для окислительной обработки с целью разложения органических примесей в отходящем газе. Нагретый поток высокого давления 229 подают в установку обработки для каталитического окисления 22, где органические компоненты и побочные продукты в нагретом потоке высокого давления 223 окисляются до более экологически безопасных соединений. Окисленный поток высокого давления 231 подают в детандер 24 для утилизации энергии и обедненный энергией газ 233 уходит из детандера 24. Энергию окисленного потока высокого давления 231 превращают в электрическую энергию 35 в генераторе 26.

Фиг.3 иллюстрирует выигрыш энергии, достигнутый в варианте данного изобретения, по сравнению с сопоставимыми вариантами некоторых других способов, осуществленными в близких условиях. Примеры А, В и С представляют утилизируемую энергию жидкофазного окисления ароматических углеводородов в ароматические карбоновые кислоты со стехиометрией 2 моля кислорода на каждый моль полученного ароматического углеводорода, при котором реактор работает при примерно 197°C и давлении примерно 16 кг/см² и в котором в качестве растворителя реакции используют уксусную кислоту и в жидкой фазе поддерживают концентрацию воды примерно 14 мас.%, а в паре верхней части реактора содержится примерно 5 мас.% кислорода. В таком способе достигается эффективное разделение пара из верхней части реактора, при котором более 98 мас.% уксусной кислоты в паре из верхней части реактора отводят с образованием газового потока высокого давления.

Прямоугольник В показывает энергию, утилизируемую в таком способе в виде тепла при полной конденсации газового потока высокого давления и дополнительно в виде работы в результате последующей утилизации энергии отходящего газа высокого давления после такой полной конденсации (содержащего в основном азот и другие неконденсируемые компоненты) в виде работы с применением детандера. Зачерненная площадь прямоугольника показывает энергию, полученную в виде работы после расширения, а светлая площадь прямоугольника показывает энергию, полученную в виде тепла с использованием конденсатора.

Прямоугольник В показывает энергию, утилизируемую в способе с использованием тех же условий окисления и высокоэффективного разделения, как для прямоугольника А, если энергию утилизируют так, как показано на фиг.2. Способ фиг.2 не включает утилизации тепловой энергии конденсации и относится только к утилизации энергии в виде работы при подаче газового потока высокого давления в детандер. Прямоугольник С показывает утилизируемую энергию для тех же условий окисления и высокоэффективного разделения, что были использованы для прямоугольника А, при утилизации энергии по варианту данного изобретения.

Сравнение прямоугольников А и В показывает, что разница в утилизируемой энергии по способу фиг.2 или при использовании схемы утилизации энергии с полной конденсацией и последующим расширением неконденсируемых газов составляет менее 2%. Основываясь на данных предшествующего уровня техники по утилизации энергии пара из верхней части реактора жидкофазного окисления ароматических

углеводорода до ароматических карбоновых кислот, авторы не ожидали, что способ данного изобретения поможет достичь значительного увеличения количества утилизированной энергии. Однако, как показывает прямоугольник С, авторы с удивлением установили, что данное изобретение позволяет на 16% увеличить количество утилизированной энергии по сравнению с прямоугольником А. Даже несмотря на то, что меньшее количество энергии утилизируется в конденсаторе при неполной конденсации, значительно больше возрастает количество энергии, утилизированной в детандере, что повышает общее количество утилизированной энергии.

Значительно повышенное количество энергии, утилизируемой согласно данному изобретению, позволяет более эффективно использовать энергетические ресурсы и заметно снизить энергозатраты в производстве ароматических карбоновых кислот из ароматических углеводородов. Более того, такое заметное увеличение количества утилизированной энергии резко уменьшает общие энергозатраты на производство многих химических соединений и полимеров из ароматических карбоновых кислот.

Формула изобретения

1. Способ утилизации энергии при получении ароматических карбоновых кислот жидкофазным окислением ароматических углеводородов, при котором в верхней части реактора образуется пар, содержащий растворитель реакции и воду, и способ включает стадии:

а) высокоэффективное разделение пара из верхней части реактора с образованием по меньшей мере газового потока высокого давления, содержащего воду и органические примеси;

б) утилизацию тепла газового потока высокого давления путем теплообмена с теплопоглотителем, при котором образуется конденсат, содержащий примерно 20-60 мас.% воды, присутствующей в газовом потоке высокого давления, и отходящий газ высокого давления, содержащий примерно 40-80 мас.% воды, присутствующей в газовом потоке высокого давления, остается неконденсированным, и температура или давление теплопоглотителя повышается; и

с) расширение отходящего газа высокого давления, неконденсированного на стадии (б), содержащего примерно 40-80 мас.% воды, присутствующей в газовом потоке высокого давления для утилизации энергии отходящего газа высокого давления в виде работы; и

д) направление теплопоглотителя, температура и давление которого повышается на стадии (с), на другую стадию способа для нагревания или использования вне способа.

2. Способ по п.1, включающий дополнительно стадию окисления по меньшей мере части органических примесей путем термического окисления отходящего газа высокого давления до утилизации энергии отходящего газа высокого давления в виде работы.

3. Способ по п.1, в котором стадия утилизации энергии отходящего газа высокого давления в виде работы включает подачу по меньшей мере части отходящего газа высокого давления в детандер.

4. Способ получения ароматической карбоновой кислоты, включающий стадии:

а) окисления ароматического углеводорода газообразным окислителем в зоне реакции, включающей по меньшей мере один реакционный сосуд, с образованием ароматической карбоновой кислоты в растворителе реакции - монокарбоновой кислоте C_1-C_8 в присутствии катализатора, содержащего по меньшей мере один

тяжелый металл с атомной массой в интервале примерно 23-178 и галогенный промотор, в условиях жидкой фазы при температурах в интервале примерно 120-250°C с образованием ароматической карбоновой кислоты и пара в верхней части реактора, содержащего пары воды и растворителя;

б) высокоэффективного разделения по меньшей мере части пара из верхней части реактора с образованием потока кубовой жидкости, содержащей по меньшей мере 95 мас.% растворителя из верхней части реактора, и газового потока высокого давления, содержащего по меньшей мере 50 мас.% воды из отведенной части пара верхней части реактора;

с) утилизацию тепла газового потока высокого давления путем теплообмена с теплопоглотителем, при котором образуется конденсат, содержащий примерно 20-60 мас.% воды, присутствующей в газовом потоке высокого давления, и отходящий газ высокого давления, содержащий примерно 40-80 мас.% воды, присутствующей в газовом потоке высокого давления, остается неконденсированным, и температура или давление теплопоглотителя повышается;

с) расширение отходящего газа высокого давления, неконденсированного на стадии (b), содержащего примерно 40-80 мас.% воды, присутствующей в газовом потоке высокого давления для утилизации энергии отходящего газа высокого давления в виде работы; и

д) направление теплопоглотителя, температура и давление которого повышается на стадии (с), на другую стадию способа для нагревания или использования вне способа.

5. Способ по п.4, включающий дополнительно стадию возврата по меньшей мере части потока кубовой жидкости в зону реакции.

6. Способ по п.4, в котором стадия утилизации энергии отходящего газа высокого давления в виде работы включает подачу в детандер по меньшей мере части отходящего газа высокого давления.

7. Способ по п.4, в котором растворитель - монокарбоновая кислота C_1-C_8 является уксусной кислотой.

8. Способ по п.4, в котором по меньшей мере один тяжелый металл включает кобальт и один или более других металлов, выбранных из группы, состоящей из марганца, церия, циркония и гафния.

9. Способ по п.8, в котором по меньшей мере один тяжелый металл присутствует в количестве от примерно 100 до примерно 6000 м.д. по массе.

10. Способ по п.8, в котором галогенным промотором является бром.

11. Способ по п.10, в котором бромный промотор включает одно или более соединений брома, выбранных из группы, состоящей из Br_2 , HBr , $NaBr$, KBr , NH_4Br , бензилбромида, бромуксусной кислоты, дибромуксусной кислоты, тетрабромэтана, этилендибромида, бромацетилбромида, бромантрацена и дибромантрацена.

12. Способ по п.10, в котором стадия утилизации энергии отходящего газа высокого давления в виде работы включает подачу по меньшей мере части отходящего газа высокого давления в детандер.

13. Способ по п.4, в котором окисление проводят при давлении в интервале примерно 5-40 кг/см².

14. Способ по п.13, в котором ароматическая карбоновая кислота является терефталевой кислотой.

15. Способ по п.14, в котором ароматический углеводород представляет собой пара-ксилол.

16. Устройство для утилизации энергии пара из верхней части реактора,

образовавшегося при получении ароматической карбоновой кислоты жидкофазным окислением ароматического углеводорода, которое включает в себя:

а) реакционный сосуд с отверстием для удаления пара из верхней части реактора;

5 б) аппарат для высокоэффективного разделения, связанный с реакционным сосудом, имеющий по меньшей мере один вход для приема пара реакции из верхней части реакционного сосуда, по меньшей мере один вход для приема жидкости противотоком с паром из верхней части реактора, по меньшей мере один выход жидкости для отвода жидкости и по меньшей мере один выход газа для отвода
10 газового потока высокого давления;

с) конденсатор, связанный с аппаратом высокоэффективного разделения, который адаптирован для утилизации энергии газового потока высокого давления из верхней части реактора путем неполной конденсации части газового потока высокого
15 давления из верхней части реактора, содержащий 20-60 мас.% воды, присутствующей в газовом потоке высокого давления, и теплообмена с теплопоглотителем; и

д) детандер, связанный с конденсатором, имеющий по меньшей мере один вход для приема отходящего газа, содержащего воду, и по меньшей мере один выход для отвода газа при более низком давлении, чем давление отходящего газа.

20

25

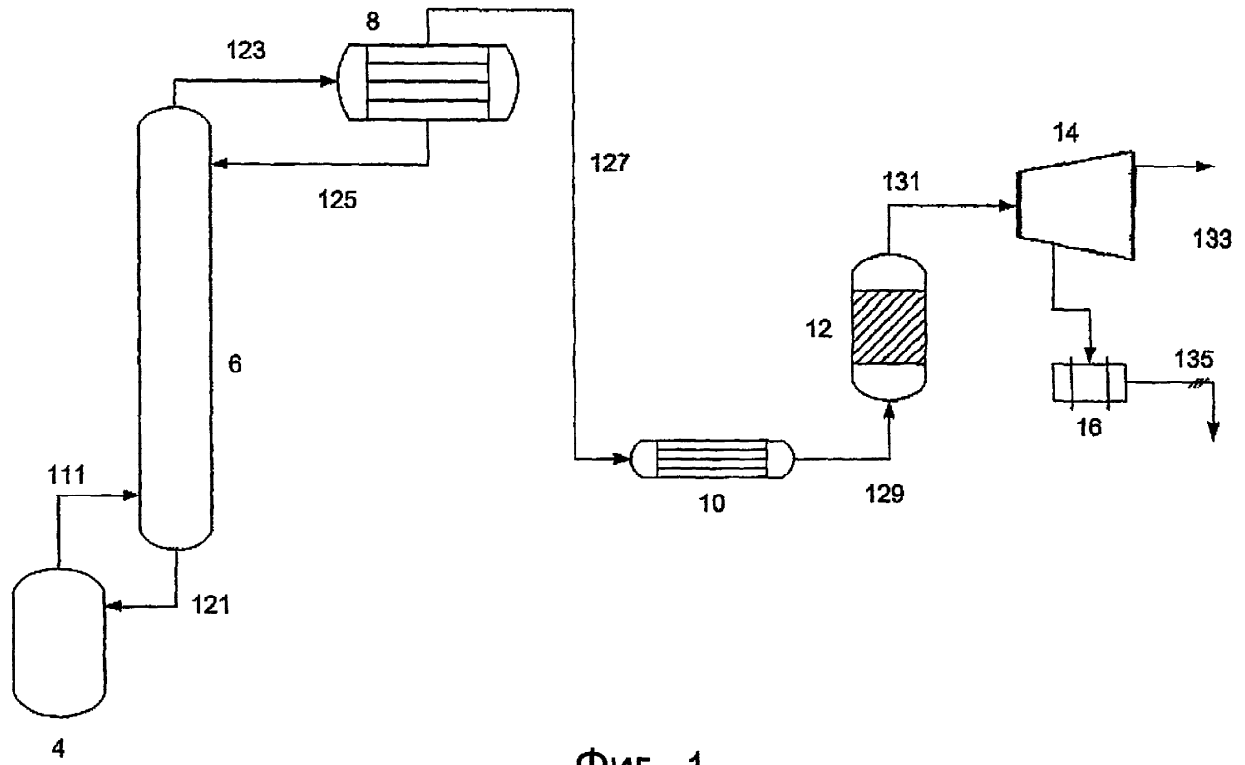
30

35

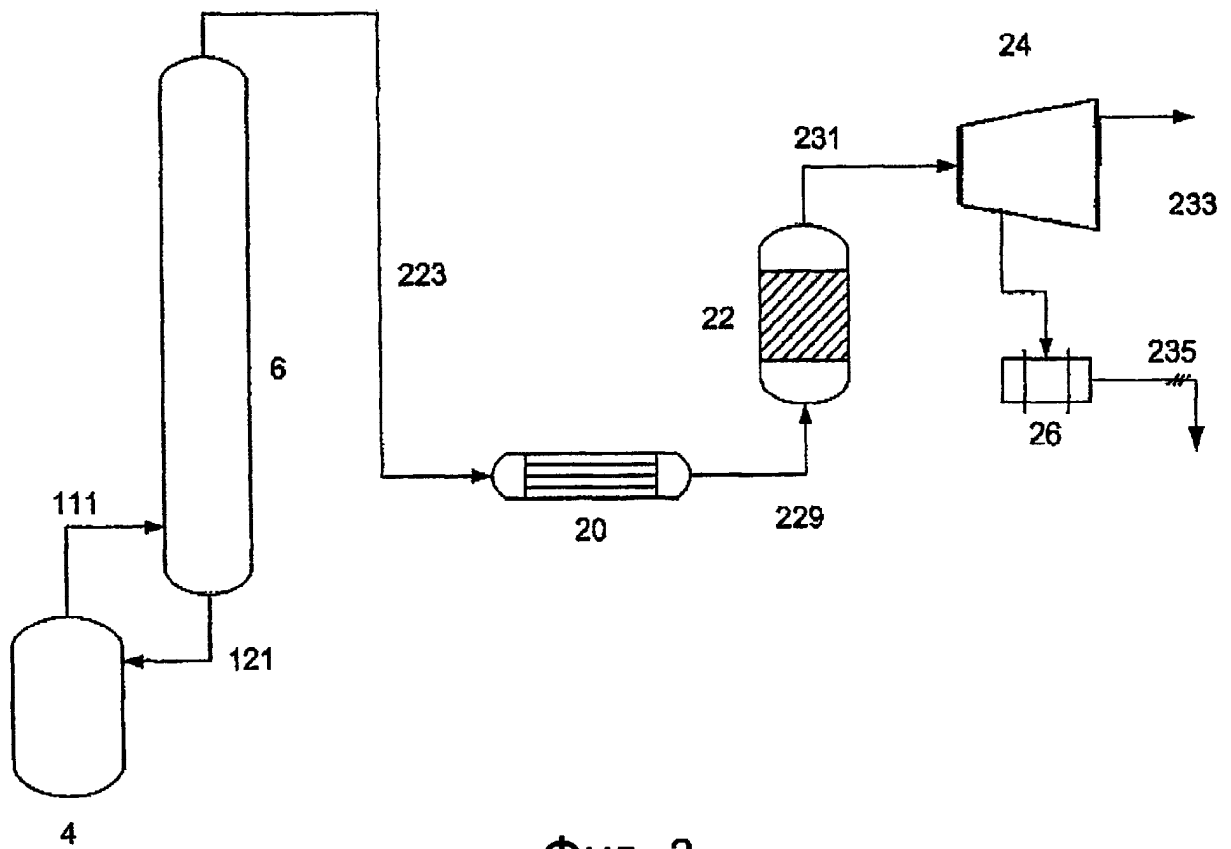
40

45

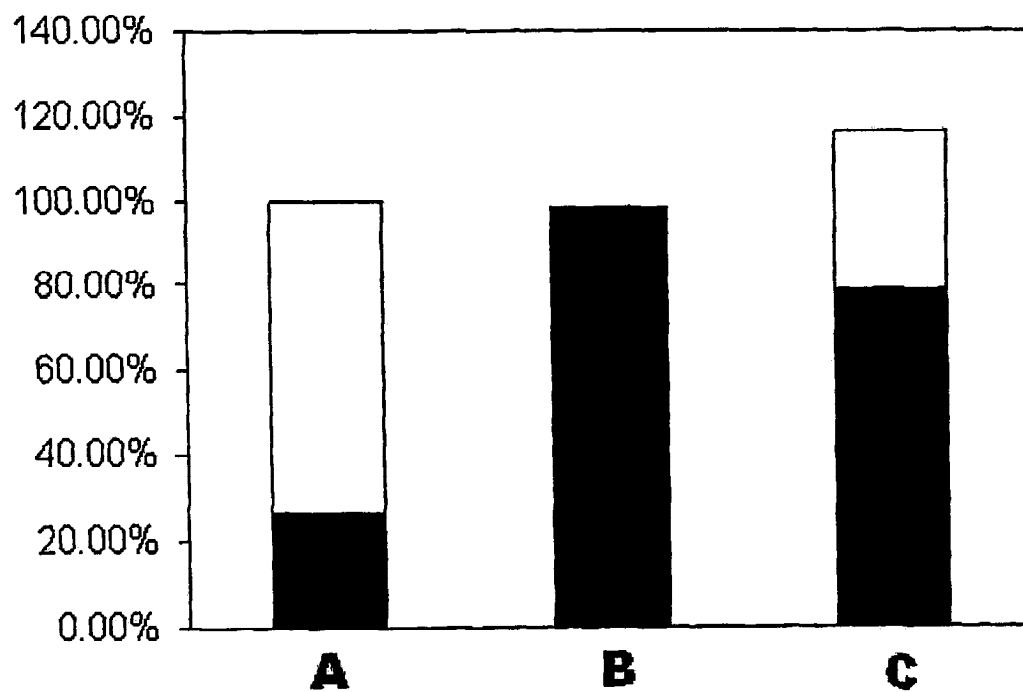
50



Фиг. 1



Фиг. 2



ФИГ. 3