



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101835733 B

(45) 授权公告日 2014.06.25

(21) 申请号 200880112514.9

(22) 申请日 2008.08.18

(30) 优先权数据

07114708.6 2007.08.21 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010.04.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2008/060786 2008.08.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/024549 DE 2009.02.26

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 J·H·特莱斯 S·奥兰施拉格

K·甘里奇 M·谢费尔 S·拉姆

S·贝尔格 M·尼勒斯

H·P·席尔德贝格 T·约翰

P·策纳

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

C07C 51/235(2006.01)

C07C 53/122(2006.01)

C07C 53/126(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1322186 A, 2001.11.14,

CN 1322186 A, 2001.11.14,

US 6838061 B1, 2005.01.04,

CN 101010280 A, 2007.08.01,

审查员 李哲

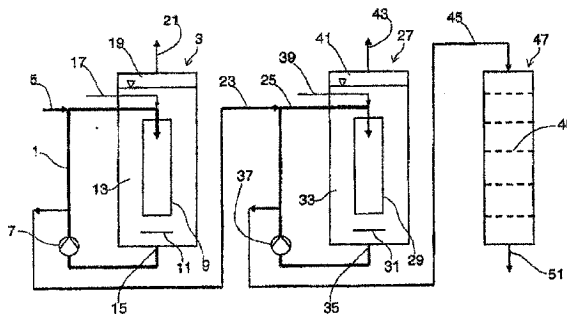
权利要求书2页 说明书14页 附图3页

(54) 发明名称

氧化有机化合物的方法和装置

(57) 摘要

本发明涉及一种用氧气氧化至少一种有机物的方法,其包括下列步骤:(a) 将至少一种有机物作为液体和含氧气流加入第一反应段中以形成反应混合物,使至少一些氧气与有机化合物反应形成反应产物;(b) 将来自第一反应段的反应混合物加入绝热操作反应段中,其中使未转化的有机物进一步至少部分地反应以得到产物。本发明还涉及一种实施该方法的装置。



CN 101835733 B

1. 一种用氧气氧化至少一种醛的方法,其包括下列步骤:

(a) 将至少一种醛作为液体和含氧气流加入第一反应段中以形成反应混合物,使至少一些氧气与有机化合物反应形成反应产物,

(b) 将来自第一反应段的反应混合物加入绝热操作反应段中,其中使未转化的醛进一步至少部分地反应以得到产物,

其中将来自第一反应段的反应混合物在加入绝热操作反应段中之前送入至少一个其他反应段中,且其中第一反应段和所述至少一个其他反应段在基本相同的温度下操作或者以使得温度随反应段增加来操作。

2. 根据权利要求1的方法,其中第一反应段和所述至少一个其他反应段基本等温操作。

3. 根据权利要求1的方法,其中将含氧气体供入所述至少一个其他反应段中。

4. 根据权利要求1的方法,其中将含氧气体供入绝热操作反应段中。

5. 根据权利要求1的方法,其中将至少一个之前反应段的废气供入绝热操作反应段中。

6. 根据权利要求1的方法,其中第一反应段和所述至少一个其他反应段以喷射环流反应器的形式设计。

7. 根据权利要求1的方法,其中绝热操作反应段以泡罩塔、喷射环流反应器或喷射管式反应器的形式设计。

8. 根据权利要求1的方法,其中绝热操作反应段以泡罩塔的形式设计。

9. 根据权利要求7的方法,其中供入以泡罩塔形式或以喷射管式反应器形式设计的绝热操作反应段中的气体以逆流加入。

10. 根据权利要求7的方法,其中以泡罩塔形式或以喷射管式反应器形式设计的绝热操作反应段包含内件。

11. 根据权利要求10的方法,其中所述内件为冲击板或筛板,或规整填料或无规填料床。

12. 根据权利要求10的方法,其中所述内件为筛板。

13. 根据权利要求1的方法,其中加入第一反应段中的醛为氧化生成其相应酸的醛。

14. 根据权利要求13的方法,其中所述醛为具有3-18个碳原子的醛。

15. 根据权利要求13的方法,其中所述醛是饱和的。

16. 根据权利要求14的方法,其中所述醛是饱和的。

17. 根据权利要求13的方法,其中所述醛选自丙醛、丁醛、2-甲基丙醛、戊醛、2-甲基丁醛、3-甲基丁醛、2,2-二甲基丙醛、己醛、2-甲基戊醛、3-甲基戊醛、2-乙基丁醛、庚醛、2-甲基己醛、2-乙基戊醛、辛醛、2-乙基己醛、壬醛、癸醛、3,7-二甲基辛醛、3,5,5-三甲基己醛、环戊烷甲醛、环己烷甲醛或至少两种上述醛类的混合物。

18. 根据权利要求1的方法,其中所述含氧气流中氧气的比例小于50体积%。

19. 根据权利要求1的方法,其中所述含氧气流为空气。

20. 根据权利要求1的方法,其中将反应所得废气中存在的未转化醛和产物从中取出并且将未转化醛送回反应中。

21. 根据权利要求20的方法,其中所述醛和产物通过在洗涤塔中洗涤而从废气中取

出。

22. 一种实施根据权利要求 1 的方法的装置,其包括至少两个等温操作反应器 (3 ;27) 和至少一个绝热操作反应器 (47),所述至少两个等温操作反应器 (3 ;27) 和绝热操作反应器 (47) 彼此连接以使得来自最后等温操作反应器 (27) 的反应介质可以流入绝热操作反应器 (47) 中,其中所述至少两个等温操作反应器 (3 ;27) 为喷射环流反应器和 / 或绝热操作反应器 (47) 为泡罩塔。

23. 根据权利要求 22 的装置,其中至少两个等温操作反应器 (3 ;27) 彼此连接以使得反应介质依次流过等温操作反应器 (3 ;27)。

24. 根据权利要求 22 的装置,其中所述泡罩塔为级联。

25. 根据权利要求 22 的装置,其中所述至少两个等温操作反应器 (3 ;27) 连接于绝热操作反应器 (47) 以便将所述至少两个等温操作反应器 (3 ;27) 中得到的废气送入绝热操作反应器 (47) 中。

氧化有机化合物的方法和装置

[0001] 本发明涉及一种用氧气氧化有机化合物的方法。本发明进一步涉及一种实施该方法的装置。

[0002] 该方法例如适用于用含氧气体氧化醛以生成其相应的酸。

[0003] 有机酸的制备例如从 WO 99/54274 中已知。为此，一种或多种有机液体在液体氧化反应器中用基本纯的氧气或包含至少 50% 氧气的富含氧的空气氧化。温度保持在目标温度 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 的范围内。反应后，处理反应混合物。后处理例如通过蒸馏、溶剂萃取、结晶、蒸发、相分离、过滤等进行。为了反应，使用其中反应器中存在导管的环流反应器。在导管和反应器外壁之间的空间中容纳有换热器。借助导管中搅拌器产生反应器中液体的流动。这里所述方法的缺点是尽管借助与第一反应器串联的第二反应器转化率可以增加至多 98%，但反应速率太低以致进一步增加转化率的第三工段在经济上不可行。

[0004] 用于进行气-液、液-液或气-液-固反应的环流反应器由 WO-A 00/30743 已知。反应器包括指向下游，设置在反应器上部区域中且经其供入反应物和反应混合物的喷嘴和优选在反应器下部区域中借助泵经其将反应混合物送回外部线路喷嘴中的出口。反应器中设置有基本延伸到反应器整个长度除反应器两端外的同心导管。导管的横截面积为反应器横截面积的 1/10 至 1/2。喷嘴设置在导管上端的上方，优选与它空间相隔导管直径的 1/8 至 1，或以至多数个导管直径的深度浸入导管中。将换热器整合到环空间中。反应器例如用于由丙醛制备丙酸。为此，丙醛用空气氧化。为实现增加转化率据说多个反应器串联。这里所述方法的缺点是甚至在两个反应器串联的情况下，也无法实现醛的基本完全转化。尽管可能会使用第三反应器以实现所需的高转化率，但这样的程序可能在经济上不可行，因为反应器类型的复杂性和相关高额的资金成本。

[0005] WO 01/66505 公开了通过用氧气或含氧气体氧化相应醛而制备具有 4-10 个碳原子的脂族羧酸的方法。氧化在温度随工段升高的至少两个工段中在 $0-100^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内进行。温度在每种情况下增加至少 5°C 。每个反应段提供一个反应器。所述反应器例如为合适的话还包含无规填料的管式反应器，包含无规填料的喷淋塔或泡罩塔。然而，此方法的缺点是反应的大部分热量必须在低于 50°C 的低温下除去。此外，完全转化不能在此方法可接受的反应时间内实现。例如，由 WO 01/66505 的实施例 1 可见，98.2% 的转化率直到在 6 小时以后才实现。

[0006] WO 01/46111 还公开了氧化有机物的方法，其中将空气、氧气、富氧或含氧空气通入反应体系的液体中。反应在 $20-100^{\circ}\text{C}$ 的温度和 0-3 巴的压力下进行。在反应体系中，提供有实现指定量液体混合的方法。为了实现混合，例如可以使用搅拌器、轴向叶轮、涡轮机、注射器、淹没式多孔扩散器、喷射器或表面曝气器。挡板可以安装在反应器中。然而，这里所述方法的缺点还是不能实现转化的基本完全。用纯氧或包含至少 50% 氧气的气体氧化醛类描述于 EP-A 0 792 865 中。反应在如 US 4,900,480 中所述的反应器中进行。此特定反应器可以实现较高的转化率，但以明显更为复杂的反应器为代价。因为需要用惰性气体稀释顶部空间，因此尽管使用纯氧，这些反应器仍具有显著量必须处理的废气。氧化有机化学品的类似方法还描述于 EP-A 0 439 013 中。

[0007] 使用泡罩塔或搅拌釜反应器氧化丙醛生成丙酸的方法描述于 CN-A 1569798 中。此方法实现约 99% 的高转化率和 97.2-98% 的选择性,但是尽管使用纯氧作为氧化剂,由 CN-A 1569798 的实施例 1 可见,实现 75g/1/h 仅中等时空收率。纯氧的使用在反应器出口处当形成易燃相干气相时额外产生相当大的安全问题。

[0008] 本发明的目的是提供一种具有简单反应器设计且能够得到高时空收率的氧化有机物的方法。另外,应实现有机物的充分完全转化以使下游后处理尽可能简单。例如这可以省去未转化的反应物再循环到反应段中。本发明的另一个目的是提供一种实施该方法的装置。

[0009] 该目的由一种用氧气氧化至少一种有机物的方法实现,其包括下列步骤:

[0010] (a) 将至少一种有机物作为液体和含氧气流加入第一反应段中以形成反应混合物,使至少一些氧气与有机化合物反应形成反应产物。

[0011] (b) 将来自第一反应段的反应混合物加入绝热操作反应段中,其中使未转化的有机物进一步至少部分地反应以得到产物。

[0012] 本发明方法例如适用于用含氧混合物氧化烃类、烯烃类、酚类和醛类。氧化烃类例如为氧化环己烷生成包含氢过氧化环己基、环己酮、环己醇和己二酸的混合物,氧化异丁烷生成包含氢过氧化叔丁基和叔丁醇的混合物,氧化异戊烷生成包含氢过氧化叔戊基和叔戊基醇的混合物,氧化乙基苯生成包含氢过氧化乙基苯、1-苯基乙醇和苯乙酮的混合物,氧化枯烯生成包含氢过氧化枯烯和 2-苯基-2-丙醇的混合物,和氧化对伞花烃生成包含氢过氧化对伞花烃和 2-(4-甲基)-2-丙醇的混合物。氧化烯烃例如为氧化环戊烯生成包含氢过氧化环戊-2-烯-1-基、环戊-2-烯醇和环戊-2-烯酮的混合物,氧化 2,3-二甲基-2-丁烯生成包含四甲基环氧乙烷的混合物。氧化酚类例如为氧化 2,3,6-三甲基苯酚生成包含三甲基苯醌的混合物,氧化 2,3,5-三甲基苯酚生成包含三甲基苯醌的混合物,氧化 2,4,6-三甲基苯酚生成包含 2,4,6-三甲基-4-氢过氧化环己-2,5-二烯-1-酮的混合物。

[0013] 然而,该方法尤其适用于用氧气氧化脂族醛生成羧酸。氧化生成其相应酸的醛优选为具有 3-18 个碳原子的醛。该醛可以是支化或未支化的。该醛还可以包含环状结构。该醛更优选是饱和的。可以作为反应物用于反应的合适醛例如为丙醛、丁醛、2-甲基丙醛、戊醛、2-甲基丁醛、3-甲基丁醛、2,2-二甲基丙醛、己醛、2-甲基戊醛、3-甲基戊醛、2-乙基丁醛、庚醛、2-甲基己醛、2-乙基戊醛、辛醛、2-乙基己醛、壬醛、癸醛、3,7-二甲基辛醛、3,5,5-三甲基己醛、环戊烷甲醛、环己烷甲醛或至少两种上述醛类的混合物。

[0014] 本发明方法用氧气氧化醛的优点是醛转化基本完全。基本完全是指转化率大于 98%,优选大于 99%。

[0015] 当将醛混合物用作有机物时,它们例如在烯烃的氢甲酰化中或在其他醛类的醇醛缩合和部分氢化中获得。

[0016] 在优选实施方案中,将来自第一反应段的反应混合物在加入绝热操作反应段之前送入至少一个其他反应段中。这意味着氧化是在成组的至少三个反应器中进行。由于使用连接在第一反应段下游和绝热操作反应段上游的至少一个其他反应段,反应转化率可以进一步增加。为进行反应,反应混合物依次通过各反应段。除了绝热操作反应段外所有反应段优选返混。返混实现在特殊反应段内充分均匀的浓度分布。此外,反应热量可以技术上简单的方式除去。

[0017] 第一反应段和合适的话所述至少一个其他反应段,即除了绝热操作反应段外所有反应段优选基本等温操作。在本发明上下文中,基本等温操作是指一个反应段内的温差不大于 10°C。此温差基本产生于特殊反应器的流体动力学和热量除去类型。当热量例如在反应室中直接除去时,可以实现比在借助外部流动换热器除去热量的情况下更为均匀的温度分布。

[0018] 在一个实施方案中,第一反应段和所述至少一个其他反应段在基本相同的温度下操作。这意味着各反应段的平均温度之间的温差不大于 5°C。

[0019] 然而,还可以优选操作第一反应段和所述至少一个其他反应段以使得温度随反应段增加。然后各反应段之间的温差优选至少 5°C,更优选至少 10°C。

[0020] 第一反应段和合适的话所述至少一个其他反应段操作的温度优选为 0-150°C,更优选 30-125°C。然而,为了确保时空收率足够高且同时为了能够有效除去反应热量,优选至少 50°C 的反应温度。更优选产生至少 60°C 的反应温度。特别优选反应温度为至少 70°C。

[0021] 优选选择反应压力以使得供入的含氧气流中氧气的分压为 0.1-20 巴。氧气的分压优选为 1-6 巴。

[0022] 为了进行反应,首先可以将反应所需的所有氧气供入第一反应段中。在这种情况下,将待氧化的有机物混合物和含氧气体送入所述其他反应段中。然而,在优选实施方案中,还将含氧气体供入所述至少一个其他反应段中。在这种情况下,优选从各反应段的反应器内反应混合物中除去气相。此气相作为废气从反应器中除去。废气包含未转化的氧气和气流中存在的且不是反应所需要的气体组分。这些气体组分相对于进行的氧化来说优选为惰性的。相应的气体组分例如为氮气或二氧化碳。另外,废气通常还包含气态反应物和气态产物。

[0023] 绝热反应段可以单相液体或喷射形式操作。在本发明方法的优选实施方案中,还将含氧气体供入绝热操作反应段中。以此方式确保有机物的氧化也在绝热操作反应区中进行,其进一步增加反应转化率。

[0024] 在优选实施方案中,供入绝热操作反应段中的含氧气体为至少一个之前反应段的废气。特别优选仍未转化的氧气存在于之前反应段的废气中。因为反应段通常在过量氧气下操作,所以氧气通常仍存在于各反应段的废气中。将至少一个之前反应段的废气供入绝热操作反应段中的实施方案的优点是将废气量最小化。

[0025] 供入反应中使用的含氧气体优选为包含不超过 50 体积%氧气的气体混合物。非常特别优选使用空气。使用空气的优点是可以实现反应段的安全操作,因为反应器然后通过以下方式操作:废气中氧气的比例低于易燃混合物存在的数量。优选选择各独立反应段的含氧气体量以使得废气中氧气的浓度小于 10 体积%,更优选小于 8 体积%。在这些浓度下,废气是不易燃的。以此方式避免安全性问题,而且不需要加入昂贵的氮气以惰化气体室。

[0026] 为了防止有价值的物质经废气损失,优选从中取出各反应段的废气中存在的产物和反应物。反应物可以随后供回到反应中。为此,优选从各反应段收集废气并将它提纯其中反应物和产物从废气中取出。进行取出优选通过在洗涤塔中洗涤。在反应物和产物取出之后,当将反应物取出并送回到反应中时是优选的。在特别优选的实施方案中,废气与绝热操作反应段的流出物作为洗涤物在洗涤塔中接触。然后负载的洗涤物再循环到等温操作反

应段之一中。为了防止对环境有害且可以在废气中存在的物质被释放到环境中,当废气借助燃烧舍弃时是优选的。为了洗涤,可以使用本领域技术人员已知的任何所需洗涤塔。合适的洗涤物例如为水、该方法中使用的有机溶剂、反应物或反应物混合物、产物或产品混合物。作为洗涤液,特别优选使用当时装置中正在生产的产物或产品混合物。作为洗涤物,非常特别优选使用来自绝热操作反应段的液体产物。在特别优选的实施方案中,使用的洗涤物在使用之前冷却至低于反应温度至少 10°C 的温度。

[0027] 第一反应段和合适的话所述至少一个其他反应段可以作为泡罩塔、气升式反应器、搅拌釜、桨式环流反应器、喷射环流反应器或这些反应器类型的组合而设计。第一反应段和合适的话所述至少一个其他反应段优选以喷射环流反应器的形式设计。此优点是实现在反应段内良好的传质和完全的返混。在喷射环流反应器中,一部分反应混合物从反应段中取出且经上部区域中的喷嘴送回到反应段中。这在反应段中产生了环流。喷嘴优选轴向设置在反应段中。在优选实施方案中,反应混合物绕其流动的导管在反应器中存在。在此情况下,导管基本延伸到反应器整个长度,反应器两端除外。此外,导管的横截面积为反应器横截面积的 1/10 至 1/2。在优选实施方案中,喷嘴设置在导管上端的上方,优选空间相隔导管直径的 1/8 至 1。在特别优选的实施方案中还可以将喷嘴以至多数个导管直径的深度浸入导管中。

[0028] 经喷嘴加入的反应混合物然后和气体首先流经导管。在流经导管之后,混合物冲击反应器底部或优选冲击设置在导管下端和反应器底部之间的冲击板。这偏转了反应混合物,其经包围导管的环空间以相反方向流回。这产生了环流。

[0029] 反应中产生的热量通常借助换热器从反应混合物中除去。换热器可以设置在反应器内或反应器外部。当换热器设置在反应器内时,例如当换热器管件设置在导管和反应器外壁之间的环空间中时是优选的。然而,或者还可以例如将换热器管件设置在导管内部或将换热器管件设置在导管中和包围导管的环空间中。代替换热器管件,还可以使用可以位于反应器内的任何其他形式的换热器元件。此外,还可以是反应器例如在外壁处为温控的。为此,例如可以将反应器装有热载体可以流经的套管。另外还可以将导管作为盘管设计并且由控制反应区温度的热载体流经。

[0030] 当换热器设置在反应器外部时,优选以这样方式设置:从反应器中取出并经上部区域中的喷嘴送回反应器中的部分反应混合物经过换热器并因此控制温度。

[0031] 在使用设置在液体循环中的外部换热器的情况下,可以使用本领域技术人员已知的任何换热器。例如,可以使用管束式换热器、板式换热器、螺旋式换热器。

[0032] 将反应混合物用其送入喷射环流反应器中的喷嘴优选为两料喷嘴。此两料喷嘴还用于与反应混合物一起以含氧气流的形式供应反应所需的氧气。两料喷嘴的使用引起反应混合物与含氧气体的混合,随着流动夹带含氧气体。实现氧气到液体的良好传质和含氧气体在反应混合物中的均匀分布。这实现的效果是有机化合物在反应器中均匀转化。

[0033] 第一反应段和合适的话所述至少一个其他反应段的反应器,即除了绝热操作反应段外所有反应段的反应器,可以具有相同或不同的反应器体积。所有反应器优选具有相同的反应体积。

[0034] 优选所有反应器串联,但还可以将各反应段的反应器各自作为两个并联装置设计。

[0035] 除了其中将喷射环流反应器的喷嘴设置在导管上端的实施方案外,还可以将喷嘴设置在导管下端。这导致反应介质在导管中自下而上流动,在导管周围的环空间中自上而下流动。然而,优选喷嘴设置在导管上端且导管中反应混合物自上而下流动的实施方案。此实施方案的优点是气泡必须经过较长的路程才流入下游反应区中且因此具有较高的平均停留时间。由于气体的较高停留时间,实现的转化率和因此在气泡离开液体表面之前反应体系安全所需的氧气在气泡中的消耗量用指向下游的喷嘴高于用指向上游的喷嘴。

[0036] 将待氧化的有机物优选供入第一反应器的液体循环体系。更优选将有机物供入循环泵压力侧。在绝热操作反应段上游多个反应段的情况下,可以将一部分有机物供入第一反应器的液体循环体系中,其他部分供入其他反应器的液体循环体系中。在本文中,可以将一部分有机物供入每个反应器中,或者可以将有机物仅供入一些反应段中。然而,优选将待氧化的有机物仅供入第一反应段中。

[0037] 来自第一反应段和合适的话所述至少一个其他反应段,即来自除绝热操作反应段以外的所有反应段的反应器的液体流出物在合适的点取出。合适的点是其中仅少量的气体仍在液体中存在的那些。例如可以借助溢流堰取出在反应器上端的液体流出物。同样可以取出在反应器下端冲击板下方的液体流出物。还可以取出来自外部循环体系的液体流出物。特别优选取出来自外部循环体系的液体流出物且其中更优选在循环泵的压力侧而待氧化物质进料侧的上游取出。

[0038] 绝热操作反应段可以单相液体形式或喷射含氧气体而操作。所用具有单相液体流动的反应器类型例如可以为管式反应器、筛板级联塔或无规填料塔。所用具有两相气体和液体流动的反应器类型例如可以为管式反应器、泡罩塔、筛板级联泡罩塔、无规填料塔或喷射环流反应器。绝热操作反应段优选不返混且以筛板间隔塔或间隔泡罩塔的形式设计。

[0039] 在一个实施方案中,进入绝热操作反应区的反应混合物包含溶解在液体中来自之前反应段的未转化氧气。当绝热操作反应段额外喷射含氧气体时,氧气在反应混合物中以气泡形式上升。

[0040] 反应混合物通过上升的气泡混合。因此,反应混合物与氧气接触,而且剩余的有机化合物用氧气氧化。由于绝热和无返混的操作模式,液相的温度沿绝热反应段的长度增加。因为氧化的反应速率通常随温度升高而增加,因此确保了待氧化反应物在离开反应器时的基本完全转化。

[0041] 在优选实施方案中,将含氧气体供入绝热操作反应段中。供入绝热操作反应段中的含氧气体优选与已供入之前反应段中的气体相同。

[0042] 在特别优选的实施方案中,将绝热操作反应段之前反应段的废气供入绝热操作反应段中。

[0043] 当将含氧气体(之前反应段的废气或新鲜的含氧气体)供入绝热操作反应段中时,这可以并流或逆流方式供入流动液体中。优选以逆流方式加入气体。尤其当绝热操作反应段以泡罩塔的形式或以喷射管式反应器的形式设计时进行这种加料。

[0044] 为了实现气体和液体之间良好的传质,而且为了防止液相沿反应器长度的返混,内件优选在以泡罩塔形式或以喷射管式反应器形式设计的绝热操作反应段中存在。内件例如为冲击板或筛板、规整填料或无规填料床。然而,内件优选为筛板。

[0045] 当绝热操作反应段以泡罩塔的形式或以喷射管式反应器的形式设计且气体以逆

流方式供入时,当气体从底部供入绝热操作反应段中,并且液体反应混合物从顶部供入时是优选的。以此方式,反应器中液体反应混合物自上而下流动,而气体自下而上流动。由于此逆流方式,任何更低沸点的反应物从产物流中汽提出且因此反应器中转化率增加。由于优选实施方案中存在的内件,实现气体和液体之间良好的传质。另外,内件可以抑制绝热操作反应段内液相的返混。

[0046] 反应混合物除了反应物和产物外还可以包含溶剂。使用的溶剂是在反应条件下呈惰性的那些溶剂。合适的溶剂例如为水、脂族或芳族任选取代烃、酯类、酮类、羧酸、醚类、卤代烃或脂族羧酸酐。然而,优选无溶剂进行反应。无溶剂反应的优点是在反应之后不必除去溶剂。

[0047] 反应混合物可以进一步包含均相或悬浮的非均相催化剂。在醛反应得到其相应羧酸的情况下,反应优选在不加催化剂下进行。然而,当待氧化的醛在醛基的 α 位具有支链时,可以加入碱类以增加选择性。合适的碱类例如为碱金属或碱土金属氢氧化物、碱金属或碱土金属碳酸氢盐或者碱金属或碱土金属羧酸盐。特别合适的碱类为碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐或碱金属羧酸盐。非常特别优选碱类为氢氧化钠和氢氧化钾,其还可以水溶液的形式使用。

[0048] 本发明的实施方案在图中显示并且在以下说明书中详细描述。

[0049] 图中显示:

[0050] 图 1 第一个实施方案中本发明方法的示意说明,

[0051] 图 2 第二个实施方案中本发明方法的示意说明,

[0052] 图 3 第三个实施方案中本发明方法的示意说明。

[0053] 图 1 显示第一个实施方案中本发明方法的示意说明。

[0054] 将液体反应物经反应物进料 5 加入第一反应器 3 的液体循环体系 1 中。根据本发明,此液体反应物为有机物,优选醛。为使液体在液体循环体系 1 中循环,它装有泵 7。

[0055] 将来自液体循环体系 1 的液体经喷嘴供入第一反应器 3 中。第一反应器 3 以喷射环流反应器的形式设计。在第一反应器 3 中容纳有导管 9。将液体在导管 9 的上部供入。因此,在导管 9 中形成方向向下的流动。液体对着流动偏转处的冲击板 11 流动,以使它在包围导管 9 的环空间 13 中可以又向上流动。还可以省去冲击板 11,在这种情况下液体经导管 9 向下流到第一反应器 3 的底部并且在底部偏转。在第一反应器 3 的底部设置液体取出 15,一部分液体经其供入液体循环体系 1 中。

[0056] 来自液体循环体系 1 的液体经其加入第一反应器 3 中的喷嘴优选为两料喷嘴。此喷嘴用于供应第一反应器 3 中反应所需的含氧气体。为此,两料喷嘴装有气体供应 17。气体供应 17 用于将含氧气体供入第一反应器 3。根据本发明,含氧气体的氧气含量为小于 50 体积%。经气体供应 17 供入的含氧气体优选为空气。

[0057] 由于液体和气体经两料喷嘴供应,液体和气体在第一反应器 3 中进行充分混合。

[0058] 在环空间 13 中,在液体中存在的气泡上升。它们至少部分从液体中分离,以使气体空间 19 在第一反应器 3 中液体上方形成。在气体空间 19 中收集的气体经废气管线 21 从第一反应器 3 中取出。

[0059] 液体取出 23 用于从第一反应器 3 的泵送循环体系中取出液体。将该液体供入第二反应器 27 的液体循环体系 25 中。第二反应器 27 作为类似于第一反应器 3 的喷射环流

反应器设计。将来自液体循环体系 25 的液体经喷嘴供入第二反应器 27 中。导管 29 在第二反应器 27 中存在。将来自液体循环体系 25 的液体加入导管 29 的上部区域中,以使自上而下的液体流动在导管 29 中产生。液体对着液流偏转处的冲击板 31 流动,以使液体在包围导管 29 的环空间 33 中向上流动。正如在第一反应器 3 中,也可以省去第二反应器 27 中的冲击板 31。在此情况下,液体在反应器 27 底部偏转。在第二反应器 27 的底部设置液体取出 35。在液体取出 35 处取出用于液体循环体系 25 的液体。在液体循环体系 25 中的流动通过泵 37 产生。

[0060] 正如在第一反应器 3 中,来自液体循环体系 25 的液体经其供入第二反应器 27 中的喷嘴优选为两料喷嘴。该两料喷嘴同样将气流供入第二反应器 27 中。为此,两料喷嘴连接于第二气体进料 39。第二气体进料 39 用于将含氧气流供入第二反应器 27 中。正如供入第一反应器 3 中的气流,含氧气流包含不超过 50 体积%的氧气。经第二气体进料 39 供入的气流更优选为空气。

[0061] 正如第一反应器 3,因为第二反应器 27 作为喷射环流反应器设计且以类似方式作用,气体空间 41 也在第二反应器 27 中液体上方形成。从液体中分离的气体在气体空间 41 中收集。气体通过第二废气管线 43 从气体空间 41 中取出。

[0062] 来自第二反应器 27 的液体优选从第二反应器 27 的泵送循环体系中取出。为此提供液体取出 45。取出的液体仍包含溶解在其中的氧气。液体取出 45 用于将液体供入第三反应器 47 中,其中溶解在液体中的氧气起绝热反应。第三反应器 47 优选作为间隔塔设计。液体流动优选自上而下。合适和优选的级联内件例如为筛板 49。或者,使用的内件还可以为冲击板、规整填料或无规填料床。

[0063] 产物取出 51 用于取出制备的产物。产物例如可以供入下游后处理中以除去仍在产物流中存在的任何反应物。此外,后处理合适的话还具有气体分离器以除去仍在产物流中存在的气体。

[0064] 经废气管线 21 和 43 取出的废气例如舍弃。然而,优选后处理经废气管线 21 和 43 取出的废气以回收废气中存在的任何产物和反应物。然后将反应物送回反应中。反应物和产物优选通过在洗涤塔中洗涤从废气中取出。在这种情况下,可以使用本领域技术人员已知的任何所需洗涤塔。合适的洗涤液例如为水、使用的任何溶剂或产物。更优选使用的洗涤液为当时装置中正在生产的产物。最优选使用的洗涤物为来自绝热操作反应段的液体产物。在特别优选的实施方案中,使用的洗涤物在使用之前冷却至温度低于反应温度至少 10°C。

[0065] 图 2 显示本发明方法的第二个实施方案的示意说明。

[0066] 图 2 所示实施方案不同于图 1 所示实施方案在于第三反应器 47 是喷射的。为此,将含氧气流经第三气体进料 53 供入绝热反应器 47 中。含氧气流优选具有与经第一气体进料 17 供入第一反应器 3 的含氧气流和经第二气体进料 39 供入第二反应器 27 的含氧气流相同的组成。在优选作为泡罩塔设计的绝热反应器 47 中,经第三气体进料 53 加入的气体上升。因为将来自第二反应器 47 的液体经液体取出 45 在顶部加入绝热反应器 47 中并因此自上而下流动,所以气体和液体以逆流方式在绝热反应器 47 中流动。在绝热反应器 47 中的均匀气体分布借助内件,优选筛板 49 实现。一旦气体已经流过液体,它就从液体中分离并在气体空间 55 中收集。气体经废气管线 57 从绝热反应器 47 中取出。

[0067] 经废气管线 21、43 和 57 取出的废气类似于图 1 的实施方案处理。

[0068] 图 3 显示第三个实施方案中本发明方法的示意说明。图 3 所示的实施方案不同于图 2 所示的实施方案在于将来自反应器 27 的废气供入绝热反应器 47 中。此优点是仍在第二反应器 27 的废气中存在的氧气可以在绝热反应器 47 中转化且与图 2 中的实施方案相比以此方式降低废气量。同时,所需的含氧气体量还低于图 2 所示的实施方案。为了用第二反应器 27 的废气喷射绝热反应器 47,第二反应器 27 的第二废气管线 43 在绝热反应器 47 底部开口。这里,气体经本领域技术人员已知的常规气体分布器供入。第二反应器 27 的废气在绝热反应器 47 中上升。正如在图 2 中,因为将液体在顶部加入绝热反应器 47 中,所以绝热反应器 47 中液体和气体以逆流方式流动。一旦气体流过液体,它就在气体空间 55 中收集并且经废气管线 57 舍弃。

[0069] 经废气管线 21 和 57 取出的废气类似于图 1 的实施方案处理。

[0070] 第一反应器 3 和第二反应器 27 优选等温操作。为此,有必要在放热反应的情况下,除去产生的热量。为了从第一反应器 3 和第二反应器 27 中除去热量,通常使用换热器。换热器可以设置在液体循环体系 1、25 中或者优选在第一反应器 3 或第二反应器 27 中。当换热器设置在反应器 3、27 中时,首先可以将换热器设置在特殊导管 9、29 的内部,或者优选在包围导管 9、29 的环空间 13、33 中。还可以将换热器设置在导管 9、29 内部和环空间 13、33 中。

[0071] 使用的换热器可以是本领域技术人员已知的任何所需换热器。然而,在优选实施方案中使用换热管。尤其优选将换热管设置在包围第一反应器 3 的或第二反应器 27 的特殊导管 9、29 的环空间 13、33 中。

[0072] 除了图 1-3 所示的各自作为环流反应器设计的第一反应器 3 和第二反应器 27 的实施方案外,还可以将仅两个反应器用于反应。在这种情况下将省去第二反应器 27。然而,还可以使用两个以上等温操作反应器 3、27。它们在所示两个反应器 3、27 下游和绝热操作反应器 47 上游串联。额外反应器的构造和连接对应于第一反应器 3 和第二反应器 27 的那些。

实施例

[0073] 实施例 1-3

[0074] 在由两个串联的喷射环流反应器和下游连接的非喷射绝热管式反应器组成的装置中,丙醛用空气氧化成丙酸。每个喷射环流反应器为相同设计。反应器外壳的直径为 1.5m 且长度为 9.5m。有效反应体积为 12m³。在每种情况下,将直径为 0.5m 的内管以轴向同心的方式安装在喷射环流反应器中,其用作导管。在内管下方安装有偏转流动的冲击板。在冲击板下方,液体从反应器中吸出并且借助泵经安装在接近内管上端轴向同心的两料喷嘴送回反应器中。将新鲜的醛在泵的压力侧加入。两料喷嘴同样用于供入作为氧化气体使用的空气。反应的热量经安装在反应器壁和内管之间环带中的换热管除去且用冷却水冷却,并且温度同时保持基本恒定。在循环泵的压力侧但是醛进料的上游取出的来自第一喷射环流反应器的液体流出物,作为进料用于第二反应器从而在第二反应器的液体循环体系的泵压力侧加入。液体供入第二反应器同样经过两料喷嘴,通过该喷嘴还计量加入额外的空气。

[0075] 喷射环流反应器的气体空间装有一旦氧气浓度上升高于 10 体积%则停止反应的

在线氧气表。

[0076] 来自第二喷射环流反应器的液体流出物作为进料用于用作补充反应器的绝热管式反应器。此反应器的长度为 8.5m 且直径为 1.5m 并且装有四个筛板。有效反应体积为 12m³。

[0077] 开始时,所有反应器填充有丙酸并且升至反应温度。然后开始计量加入丙醛和空气。液体流出物在液面控制下取出且废气在压力控制下取出。在达到稳定的状态时,即在至少 10 个停留时间之后,取样并分析。

[0078] 表 1-3 对实验结果进行总结。

[0079] 表 1 :第一喷射环流反应器

[0080]

实施 例	进料		温度 ℃	压力 巴	泵送循环速率 kg/h	醛转化率 %	废气中 O ₂ 含量 体积%
	醛 kg/h	空气 kg/h					
1	2064	2351	78	19	150	94.0	0.6
2	3166	3524	74	23	150	91.4	0.7
3	4197	4707	73	22	150	90.5	1.2

[0081]

[0082] 表 2 :第二喷射环流反应器

[0083]

实施例	空气进料 kg/h	温度 ℃	压力 巴	泵送循环速率 kg/h	醛转化率 %	废气中 O ₂ 含量 体积%
1	142	79	19	101	99.0	3.1
2	256	82	23	101	98.7	3.0
3	390	83	22	101	98.6	3.8

[0084] 表 3 :绝热管式反应器

[0085]

实施例	输入温度 ℃	输出温度 ℃	压力 巴	醛转化率 %	对酸的选择性 %
1	79	82	19	99.1	99.2
2	82	86	23	98.9	99.3
3	83	87	22	98.8	99.3

[0086] 在粗丙酸中或在废气中鉴定和定量分析的副产物为甲酸乙酯、丙酸乙酯、乙醇、乙酸、甲酸、2-甲基戊酸、水、乙烷、乙烯、CO₂、CO、甲烷和 H₂。其它未鉴定的次级组分(特别是

高沸物) 仅通过 GC 面积% (FID 检测器) 定量。

[0087] 实施例 1-3 显示, 甚至在基本相同的反应器温度和高于 50℃ 反应温度的情况下, 也可以实现高转化率和选择性。此外, 从所有 3 个实施例中发现, 甚至相对于 $3 \times 12\text{m}^3$ 的有效反应体积总和, 也可以实现高时空收率并且因此可以构造尤其经济上可行的方法, 因为更小和更廉价的反应器可以用于给出的生产率。发现时空收率实施例 1 为 71g/1/h, 实施例 2 为 109g/1/h 和实施例 3 为 144g/1/h。

[0088] 实施例 4 和 5

[0089] 实施例 4 和 5 不同于实施例 1-3 之处在于绝热管式反应器被绝热泡罩塔取代。该泡罩塔的长度为 8.5m 且直径为 1.5m 而且装有四个筛板以改善气体 / 液体交换。泡罩塔的有效反应体积为 12m^3 。

[0090] 第二喷射环流反应器的液体流出物在泡罩塔的上端加入且在下端及液面控制下取出。空气从底部计量加入泡罩塔中。废气在泡罩塔的上端及压力控制下取出。

[0091] 实施例 4 和 5 的数据在以下表中显示。

[0092] 表 4 : 第一喷射环流反应器

[0093]

实施 例	进料		温度 ℃	压力 巴	泵送循环速率 kg/h	醛转化率 %	废气中 O ₂ 含量 体积%
	醛 kg/h	空气 kg/h					
4	4733	5231	73	22	150	89.8	1.2
5	5364	5845	73	22	150	88.8	1.2

[0094] 表 5 : 第二喷射环流反应器

[0095]

实施例	空气进料 kg/h	温度 ℃	压力 巴	泵送循环速率 kg/h	醛转化率 %	废气中 O ₂ 含量 体积%
4	527	83	22	101	98.1	3.5
5	654	83	22	101	97.9	3.5

[0096] 表 6 : 用新鲜空气喷射的绝热泡罩塔

[0097]

实施 例	空气进料 kg/h	输入温度 ℃	输出温度 ℃	压力 巴	废气中 O ₂ 含量 体积%	醛转化率 %	对酸的 选择性 %
4	130	83	110	22	3.8	99.9	99.8
5	160	83	113	22	4.2	99.9	99.8

[0098] 由于这些实施例证明, 可以实现在连续操作中醛转化基本完全和非常良好的选择性, 不需要保持反应温度低于 50℃。由于在绝热反应器中喷射的额外复杂性降低, 与实施

例 1-3 相比可以进一步增加时空收率和醛转化率。发现时空收率实施例 4 为 163g/l/h 和实施例 5 为 188g/l/h。

[0099] 实施例 6 和 7

[0100] 在这些实施例中,与实施例 4 和 5 相反,泡罩塔用第二喷射环流反应器的废气喷射。

[0101] 表中显示实施例 6 和 7 的数据。

[0102] 表 7 :第一喷射环流反应器

[0103]

实施例	进料		温度 ℃	压力 巴	泵送循环速率 kg/h	醛转化率 %	废气中 O ₂ 含量 体积%
	醛 kg/h	空气 kg/h					
6	4733	5231	73	22	150	89.8	1.2
7	5364	5845	73	22	150	88.8	1.2

[0104] 表 8 :第二喷射环流反应器

[0105]

实施例	空气进料 kg/h	温度 ℃	压力 巴	泵送循环速率 kg/h	醛转化率 %	废气中 O ₂ 含量 体积%
6	527	83	22	101	98.1	3.5
7	654	83	22	101	97.9	3.5

[0106]

w[0107] 表 9 :用第二反应器的废气喷射的绝热泡罩塔

[0108]

实施例	输入温度 ℃	输出温度 ℃	压力 巴	废气中 O ₂ 含量 体积%	醛转化率 %
6	83	105	22	0.19	99.5
7	83	107	22	0.35	99.5

[0109] 发现在用第二反应器废气喷射泡罩塔情况下的转化率有点低于用空气喷射泡罩塔情况下的转化率。然而,优点是可以省去计量加入额外的新鲜空气和在线氧气监测。此外,废气量比得上实施例 1-3 的废气量且低于实施例 4 和 5。

[0110] 时空收率实施例 6 为 163g/l/h 和实施例 7 为 188g/l/h。

[0111] 实施例 8

[0112] 用空气氧化正戊醛

[0113] 重复实施例 2,不同之处在于用正戊醛作为原料来代替丙醛。结果收集在以下表中。

[0114] 表 10 :第一喷射环流反应器

[0115]

实施例	进料		温度 ℃	压力 巴	泵送循环速率 m ³ /h	醛转化率 %	废气中 O ₂ 含量 体积%
	醛 kg/h	空气 kg/h					
8	3166	2524	74	23	150	94.3	0.6

[0116] 表 11 :第二喷射环流反应器

[0117]

实施例	空气进料 kg/h	温度 ℃	压力 巴	泵送循环速率 m ³ /h	醛转化率 %	废气中 O ₂ 含量 体积%
8	146	82	23	101	99.5	3.1

[0118] 表 12 :绝热管式反应器

[0119]

实施例	输入温度 ℃	输出温度 ℃	压力 巴	醛转化率 %
8	82	86	23	99.8

[0120] 实施例 9

[0121] 用空气氧化 3,5,5- 三甲基己醛

[0122] 重复实施例 2, 不同之处在于用 3,5,5- 三甲基己醛作为原料来代替丙醛。结果收集在以下表中。

[0123] 表 13 :第一喷射环流反应器

[0124]

实施例	进料		温度 ℃	压力 巴	泵送循环速率 m ³ /h	醛转化率 %	废气中 O ₂ 含量 体积%
	醛 kg/h	空气 kg/h					
9	3166	1600	74	23	150	97.5	0.6

[0125] 表 14 :第二喷射环流反应器

[0126]

实施例	空气进料 kg/h	温度 ℃	压力 巴	泵送循环速率 m ³ /h	醛转化率 %	废气中 O ₂ 含量 体积%
9	40	82	23	101	99.8	3.1

[0127] 表 15 :绝热管式反应器

[0128]

实施例	输入温度 ℃	输出温度 ℃	压力 巴	醛转化率 %
9	82	83	23	99.9

[0129] 对比例 1

[0130] 用空气氧化丙醛

[0131] 对比例 1 类似于实施例 1 进行,不同之处在于基于 W0 01/66505 的教导在第一喷射环流反应器中产生 50℃ 的温度,在第二喷射环流反应器中温度为 70℃。输入绝热管式反应器的温度同样为 70℃。

[0132] 表 16 :第一喷射环流反应器

[0133]

对比例	进料		温度 ℃	压力 巴	泵送循环速率 m ³ /h	醛转化率 %	废气中 O ₂ 含量 体积%
	醛 kg/h	空气 kg/h					
1	2064	2200	50	19	150	87.4	0.6

[0134] 表 17 :第二喷射环流反应器

[0135]

对比例	空气进料 kg/h	温度 ℃	压力 巴	泵送循环速率 m ³ /h	醛转化率 %	废气中 O ₂ 含量 体积%
1	344	70	19	101	98.1	3.1

[0136] 表 18 :绝热管式反应器

[0137]

对比例	输入温度 ℃	输出温度 ℃	压力 巴	醛转化率 %
1	70	74	19	98.3

[0138] 与实施例 1 相比,发现根据 W0 01/66505 的教导丙醛转化率明显降低。

[0139] 参考数字的列表

[0140] 1 液体循环体系

[0141] 3 第一反应器

[0142] 5 反应物进料

[0143] 7 泵

[0144] 9 导管

[0145] 11 冲击板

[0146] 13 环空间

[0147] 15 液体取出

[0148] 17 气体进料

- [0149] 19 气体空间
- [0150] 21 废气管线
- [0151] 23 液体取出
- [0152] 25 液体循环体系
- [0153] 27 第二反应器
- [0154] 29 导管
- [0155] 31 冲击板
- [0156] 33 环空间
- [0157] 35 液体取出
- [0158] 37 泵
- [0159] 39 第二气体进料
- [0160] 41 气体空间
- [0161] 43 第二废气管线
- [0162] 45 液体取出
- [0163] 47 绝热反应器
- [0164] 49 筛板
- [0165] 51 产物取出
- [0166] 53 第三气体进料
- [0167] 55 气体空间
- [0168] 57 废气管线

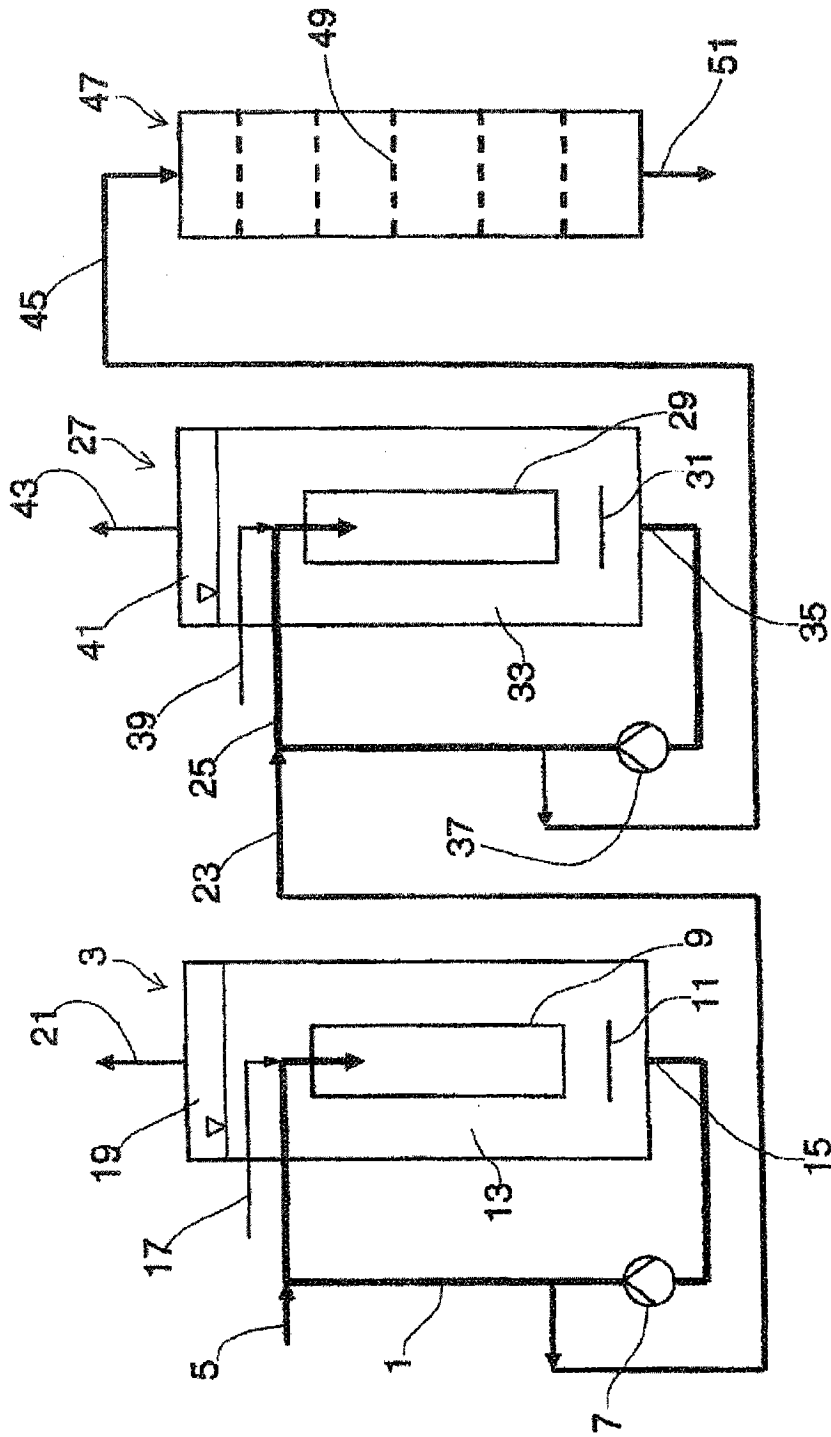


图 1

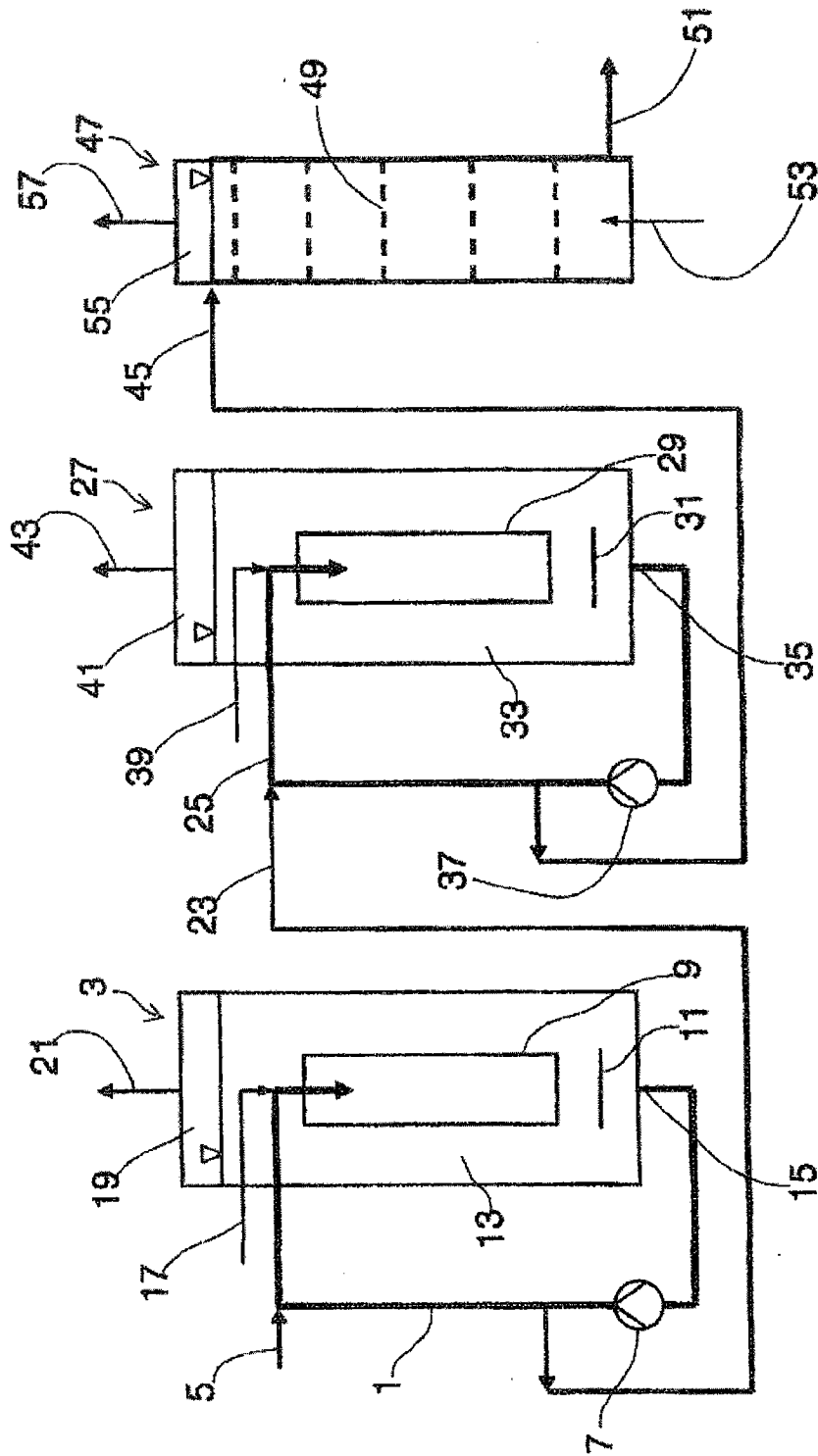


图 2

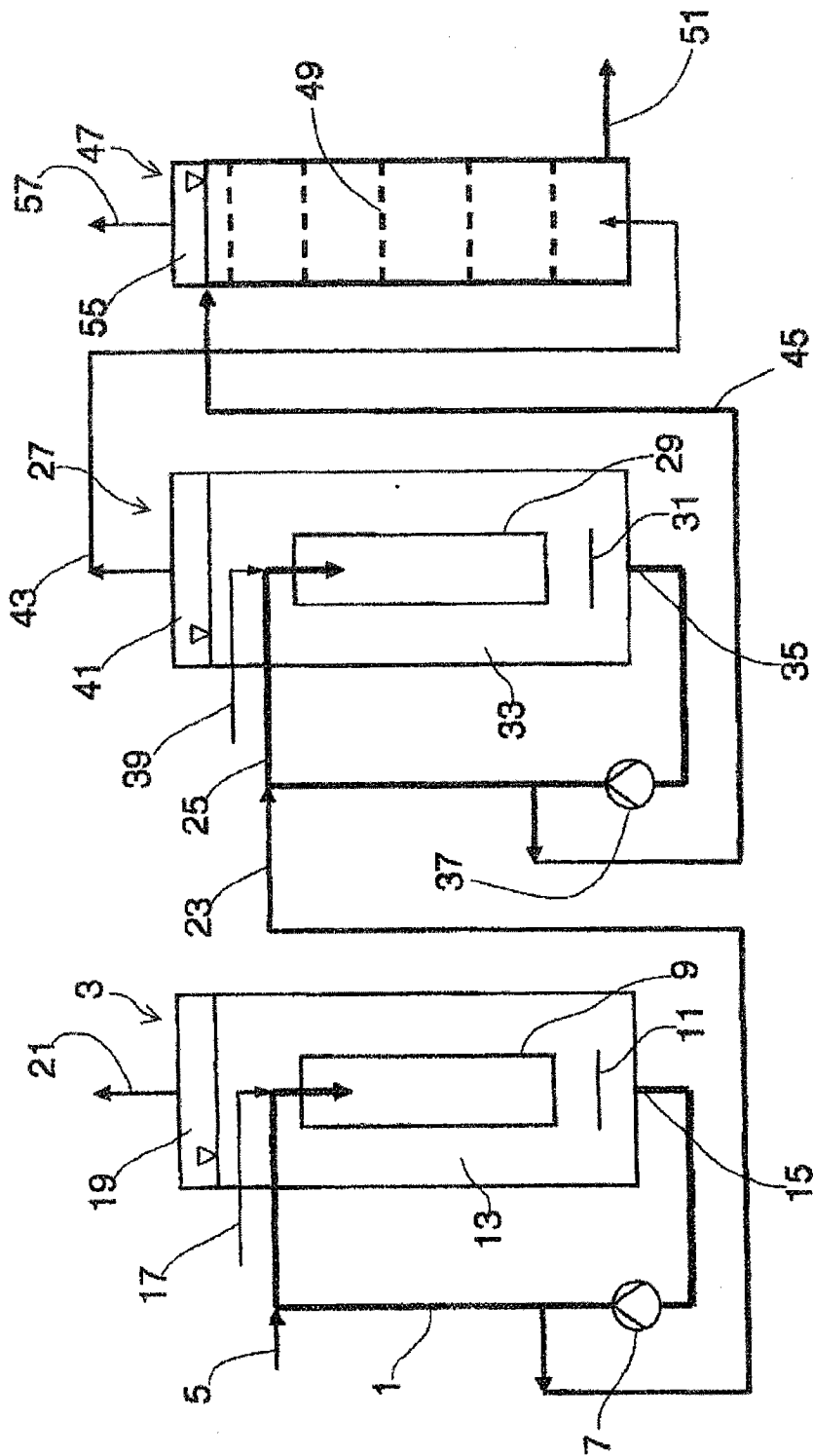


图 3