

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07C 51/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03810325.7

[45] 授权公告日 2008 年 2 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 100369880C

[22] 申请日 2003.5.6 [21] 申请号 03810325.7
[30] 优先权
[32] 2002.5.6 [33] US [31] 60/378,311
[86] 国际申请 PCT/US2003/013772 2003.5.6
[87] 国际公布 WO2003/095408 英 2003.11.20
[85] 进入国家阶段日期 2004.11.8
[73] 专利权人 因维斯塔技术有限公司
地址 美国德拉华州
[72] 发明人 K·惠斯顿 G·H·乔内斯
[56] 参考文献
US -4560793 A 1985.12.24
审查员 杨永明

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 韦欣华 李连涛

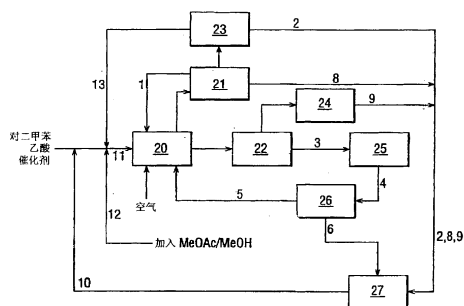
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 1 页

[54] 发明名称

生产羧酸的方法

[57] 摘要

一种在作为溶剂的乙酸中通过对应前体的催化液相氧化生产羧酸或其酯的方法，所述方法包括：
(i) 形成包含乙酸、氧化催化剂、前体和氧化剂的反应介质；(ii) 任选地将从乙酸作为副产物产生的乙酸甲酯循环回反应介质；(iii) 将额外的乙酸甲酯和/或甲醇引入反应介质，所述额外的乙酸甲酯和/或甲醇对于任何回收的循环回反应介质的乙酸甲酯是额外的。



1、一种通过在作为溶剂的乙酸中进行对应前体的催化液相氧化来生产羧酸或其酯的方法，所述方法包括：

(i) 形成包含乙酸、氧化催化剂、前体和氧化剂的反应介质；

(ii) 任选地将从乙酸作为副产物产生的乙酸甲酯循环回反应介质；

(iii) 将额外的乙酸甲酯和/或甲醇引入反应介质，所述额外的乙酸甲酯和/或甲醇对于任何回收的循环回反应介质的乙酸甲酯都是额外的。

2、根据权利要求1的方法，其中羧酸是对苯二甲酸，所述的前体是对二甲苯。

3、根据权利要求1的方法，其中将从乙酸作为副产物产生的乙酸甲酯循环回反应介质。

4、根据权利要求1的方法，其中所述将作为副产物产生的乙酸甲酯循环回反应介质包括将含有乙酸甲酯副产物的蒸汽流出物从反应介质通过冷凝器。

5、根据权利要求4的方法，其中所述蒸汽中的至少一部分乙酸甲酯作为冷凝物从冷凝器中回收。

6、根据权利要求4的方法，其中冷凝器尾气中的至少一部分乙酸甲酯通过用乙酸和/或水洗涤来回收。

7、根据权利要求5的方法，其中冷凝器尾气中的至少一部分乙酸甲酯通过用乙酸和/或水洗涤来回收。

8、根据权利要求6的方法，其中将至少一部分从冷凝器洗涤尾气得到的乙酸甲酯和乙酸直接循环回反应介质。

9、根据权利要求7的方法，其中将至少一部分从冷凝器洗涤尾气得到的乙酸甲酯和乙酸直接循环回反应介质。

10、根据权利要求6的方法，其中至少一部分从洗涤冷凝器尾气得到的乙酸甲酯和乙酸经过蒸馏以回收乙酸和乙酸甲酯并循环到反应介质。

11、根据权利要求7的方法，其中至少一部分从洗涤冷凝器尾气得到的乙酸甲酯和乙酸经过蒸馏以回收乙酸和乙酸甲酯并循环到反应介质。

12、根据权利要求8的方法，其中至少一部分从洗涤冷凝器尾气得到的乙酸甲酯和乙酸经过蒸馏以回收乙酸和乙酸甲酯并循环到反应介质。

13、根据权利要求9的方法，其中至少一部分从洗涤冷凝器尾气得到的乙酸甲酯和乙酸经过蒸馏以回收乙酸和乙酸甲酯并循环到反应介质。

14、根据权利要求1的方法，其中所述生产羧酸的方法包括在一个或多个结晶容器内结晶反应产物，并且其中所述乙酸甲酯的循环包括用乙酸和/或水洗涤结晶容器的尾气。

15、根据权利要求1的方法，其中所述生产羧酸的方法包括结晶反应产物和通过过滤回收羧酸晶体，其中所述乙酸甲酯的循环包括将至少一部分滤液经过蒸馏以回收乙酸和乙酸甲酯并循环到反应介质。

16、根据权利要求15的方法，其中将至少一部分滤液直接循环到反应介质。

17、根据权利要求1的方法，其中所述额外的乙酸甲酯和/或甲醇不超过溶剂进料的4摩尔%。

18、根据权利要求1的方法，其中所述额外的乙酸甲酯和/或甲醇不超过溶剂进料的3摩尔%。

19、根据权利要求1的方法，其中所述额外的乙酸甲酯和/或甲醇不超过溶剂进料的2摩尔%。

生产羧酸的方法

交互参考的相关申请

本申请要求于2002年5月6日申请的美国临时专利申请No. 60/378,311的优先权。

发明领域

本发明涉及一种生产羧酸，特别是对苯二甲酸的方法。

现有技术的描述

对苯二甲酸是聚酯生产中重要的中间体，所述聚酯例如用于纤维、瓶子和薄膜的生产。对二甲苯与分子氧在含有一种或多种重金属（例如，钴或锰）和助催化剂（例如，溴）的催化剂体系的存在下，以低级（例如， C_2-C_6 ）脂肪一元羧酸（通常是乙酸）作为溶剂进行氧化被公认为是制备对苯二甲酸的标准方法。乙酸是特别有用的溶剂，因为它与其它溶剂相比相对抗氧化，并且能提高催化路径的活性。虽然该方法有助于对苯二甲酸的商品化生产，但是存在在反应过程中损失乙酸溶剂的问题。从该方法中损失的碳增加了运行成本。由于乙酸燃烧形成碳氧化物（CO和 CO_2 ）和作为副产物的乙酸甲酯和/或甲醇的形成，导致了乙酸损失。从乙酸形成乙酸甲酯和/或甲醇占有所有碳损失的大约20-30%。

以前已经对乙酸的燃烧做过调查，并且提出各种控制其燃烧的溶液，例如，特定的反应条件或特定的催化剂体系。

其它溶剂损失的主要机理，即，乙酸甲酯的形成，在US-4329493和US-4560793中有记载。这些文献公开了在乙酸溶剂中生产对苯二甲酸的方法，其中从含有乙酸甲酯副产物的氧化反应产生的蒸汽流出物经过以冷凝物形式回收一部分该副产物的冷凝器。冷凝器的尾气中剩余的乙酸甲酯通过用乙酸洗涤尾气来回收，回收的乙酸甲酯重新循环入反应。反应母液中得到的升高的乙酸甲酯的浓度具有抑制从乙酸形成乙酸甲酯的作用，因此减少了乙酸溶剂损失的量。Roffia P. 等人

(Ind. Eng. Chem Res. 1988, 27, 765-770) 报道了乙酸甲酯的产生与工艺参数的相关性以及从将乙酸甲酯循环入氧化反应而获得的优越性。

发明的描述

本发明的目的之一是提供一种在由催化液相氧化对应的前体生产羧酸，特别是通过氧化对二甲苯生产对苯二甲酸时，将没有生产价值的碳损失，特别是乙酸溶剂的损失减到最小的方法。

因此，本发明提供一种在作为溶剂的乙酸中通过对应前体的催化液相氧化来生产羧酸或其酯的方法，所述方法包括：(i) 形成含有乙酸、氧化催化剂、前体和氧化剂的反应介质；(ii) 任选地将由乙酸作为副产物产生的乙酸甲酯循环回反应介质；(iii) 将额外的乙酸甲酯和/或甲醇引入反应介质，所述额外的乙酸甲酯和/或甲醇对于任何回收的循环回反应介质的乙酸甲酯都是额外的。

通过将含有乙酸甲酯副产物的蒸汽流出物从反应介质经过冷凝器，可实现将作为副产物产生的乙酸甲酯任选地循环回反应介质。所述蒸汽中的一部分乙酸甲酯作为冷凝物从冷凝器中回收。将至少部分和优选基本上所有剩余的乙酸甲酯从冷凝器的尾气中通过用乙酸洗涤尾气回收。将如此所回收的乙酸甲酯重新循环到反应介质。

甲醇或额外的乙酸甲酯可直接引入到反应介质中或可例如在乙酸进料流进入反应介质之前或同时引入到乙酸进料流中。

本发明方法的优点在于该方法减少了反应中没有生产价值的碳损失的量。减少了氧化反应介质中乙酸甲酯的形成速度，而且没有增加碳氧化物(CO 和 CO₂)的形成。该方法在两方面有益于应用。

第一，在已进行高度乙酸甲酯循环的氧化设备中，即，在按照 US-4329493 的方法进行循环的设备中人为地增加反应介质中的乙酸甲酯和/或甲醇的浓度。减少乙酸损失的额外优点来自该方法。

第二，在一些或全部的乙酸甲酯副产物从反应和燃料值中损失的氧化设备中，蒸汽流出物或排出气中乙酸甲酯的增加带来了好处。因此，本申请适于使用尾气减少装置的成套设备，其中需要定期添加支持燃料，以便保持部件的操作温度。此类方法通常仅用于市售乙酸和乙酸

甲酯在经济上允许的情况，即，支持燃料和/或乙酸甲酯/甲醇的成本很低足以抵消平衡乙酸的损失，或按照地方环境规定来使碳氧化物和例如溴甲烷的排放减到最小。此类型的设备利用催化燃烧，例如 WO-A-96/39595A 中所公开的。

额外的乙酸甲酯和/或甲醇的量不超过溶剂进料的 4 摩尔%，优选不超过 3 摩尔%，更优选不超过 2 摩尔%。优选地，摩尔浓度至少为 0.5%。优选地，摩尔浓度是 1-2%。如果加入的乙酸甲酯或甲醇的浓度太高，有害的副反应（例如，甲酸的形成）开始占优势，并观察到每摩尔对二甲苯原料的排出气中碳氧化物的增加。

如上所述，在对二苯甲酸的生产方法中循环乙酸甲酯的技术构思是公知的并已被商品化实施，本发明预期在此类设备上有最大的益处。在已知的方法中，乙酸甲酯经过氧化反应器循环，以便通过抑制其中乙酸甲酯的形成来节约乙酸溶剂，如 US-4329493 和 US-4560793 以及由 Roffia 等人所描述的。相比之下，本发明在反应器中引入额外的、非循环的乙酸甲酯或甲醇，产生相应的减少乙酸损失的额外优点。出乎意料地，本发明的方法实现这一额外优点，不会增加不期望的碳氧化物副产物的形成。因此，当通过引入额外的乙酸乙酯或甲醇增加反应器中乙酸甲酯或甲醇的浓度时，每摩尔对二甲苯原料的 CO 或 CO₂ 排放浓度不会增加。考虑到 Roffia 等人（其教导了由于乙酸甲酯的循环而产生的甲醇会分解为 CO 和 CO₂）的在先公开内容，这一结果特别令人惊讶。因此，从在先公开内容不能预见添加新的乙酸甲酯或甲醇不会增加碳氧化物的形成。

因此，一方面本发明在循环乙酸甲酯的羧酸生产方法中提供了利于降低没有生产价值的碳损失，特别是乙酸溶剂的损失意想不到的优越性。因此，经济上的优点是，通过在加入反应器的进料中增加乙酸甲酯或甲醇的浓度，导致从乙酸形成乙酸甲酯的减少，并且不增加每摩尔对二甲苯原料形成的 CO 或 CO₂。

第二方面，本发明在操作尾气减少设备中提供了经济上的优点，其是由从挥发性有机化合物 (VOCs)，即，反应器的蒸汽流出物或尾气中

的乙酸甲酯和/或甲醇意想不到地绝对增加而得到的燃料值所导致的。蒸汽流出物或排出气中 VOCs 的绝对增加源自根据本发明引入体系的额外的乙酸甲酯或甲醇。根据常规知识,例如由 Roffia 等人的描述,预料任何额外的甲醇和/或乙酸甲酯在达到催化燃烧单元之前都会分解为 CO 和 CO₂。本发明教导引入体系的额外的甲醇和/或乙酸甲酯不会经过碳氧化物的形成而损失,除了在尾气减少设备中意想不到的剩余可以作为燃料,条件是以本文所描述的量加入额外的乙酸甲酯和/或甲醇。

在任一方面,现有技术的教导都不能证明此方法的改进或得到关于所述经济优点的启示。

本发明的方法也可用于操作部分乙酸甲酯循环和减少尾气的设备。因此,在操作小于 100% 循环的设备中,尾气中的一些乙酸甲酯/甲醇可用作催化燃烧单元的燃料。

本文描述的生产方法的改进可应用于新的设备设计和现有设备的在后安装。

本文描述的发明主要涉及对苯二甲酸。但是,应领会以下内容也可普遍地应用于通过对应前体的催化液相氧化来进行羧酸或其酯,特别是邻苯二甲酸或其酯的生产中。

通常来说,对二甲苯的催化液相氧化来生产对苯二甲酸,包括将乙酸、氧化剂、对二甲苯和催化剂加入氧化反应器,反应器的温度保持在 150-250℃,优选 175-225℃,并且压力保持在 100-5000 kPa,优选 1000-3000 kPa。加入的乙酸:对二甲苯的比例典型地小于 5:1。

氧化催化剂优选均相催化剂,即,其可溶于含有溶剂和芳香羧酸前体的反应介质中。催化剂典型地含有一种或多种重金属化合物,例如,钴和/或锰化合物,并且可任选地包括氧化促进剂(助催化剂)。例如,催化剂可以是已用于液相氧化芳香羧酸前体的任何形式,其中所述氧化在脂肪羧酸溶剂,例如钴和/或锰的溴化物、溴化链烷酸盐或链烷酸盐(通常为 C₁-C₄链烷酸盐,例如乙酸盐)中进行。其它重金属化合物,例如钒、铬、铁、钼、钨系元素,例如铈、锆、铪,和/或镍可

以用于代替或加入钴和/或锰。有利地,催化剂体系包括溴化钴(CoBr_2)和/或溴化锰(MnBr_2)。应用的氧化促进剂可以是元素溴、离子溴化物(例如, HBr 、 NaBr 、 KBr 、 NH_4Br)和/或有机溴化物(例如,溴化苯、苄基-溴化物、单-和二-溴乙酸、溴乙酰溴、四溴乙烷、亚乙基-二-溴化物,等等)。或者,氧化促进剂可包含酮类,例如甲乙酮,或醛类,例如乙醛。

本发明方法中的氧化剂优选分子氧,例如,空气或富氧空气。代替分子氧,氧化剂可包含来源于化合物的原子氧,例如在室温下液相的化合物,每分子化合物含有一个或多个氧原子。此类化合物是过氧化氢,其通过反应或分解作用作为氧的来源。

氧化剂(优选分子氧)的加入量多于对二甲苯全转换成对苯二甲酸的化学计算需要量,以将不希望的副产品(例如成色物质)的形成减到最少。当加入反应器时,对二甲苯立刻与氧化溶剂充分地混合,以启动反应。该氧化反应是放热的,可以通过蒸发乙酸溶剂除去热。冷凝相应的蒸汽并将大部分冷凝物回流到反应器,移出一些冷凝物以控制反应器水浓度(每摩尔反应的对二甲苯形成两摩尔水)。根据本方法,停留时间典型地是30分钟至2小时。

来自氧化反应器的流出物,即反应产物,是粗制对苯二甲酸(TA)晶体的浆液,对苯二甲酸(TA)晶体从该浆液中通过过滤、洗涤,干燥回收并转运到贮存容器。此后将它们加入分离纯化步骤或直接到聚合过程。粗制的TA中的主要杂质是4-羧基苯甲醛(4-CBA),是不完全氧化的对二甲苯,虽然对甲苯甲醛和对甲苯甲酸也可能与不希望的成色物质一起存在。

附图说明

图1是本发明的一个实施方案的示意图。

图1显示了实施全部乙酸甲酯循环的对二甲苯氧化过程。乙酸甲酯通常以多种途径循环到氧化反应器。在乙酸中从主反应器(20)回流的乙酸甲酯经回流回输管路(1)从冷凝器(21)直接返回到反应器(20)。主反应器和任何下游结晶容器(22)的排出气体在洗涤器(23(高压)和24)中用乙酸和水洗涤。然后将该过程的提取溶剂送到回收乙酸溶剂和乙酸甲酯

(2) 的溶剂回收过程, 或直接循环到反应器进料口 (13)。

主反应器出来的产品流 (3) 中存在的乙酸甲酯主要包含在处理母液中。含有乙酸甲酯 (4) 的母液通常在过滤单元 (25) 中从产物对苯二甲酸中分离。然后将滤液或处理母液 (4) 在分流器 (26) 分成两部分: 直接循环流 (5) 和净化流 (6)。然后将直接循环流 (5) 与所含的乙酸甲酯经反应器进料直接返回到氧化反应器 (20)。将母液净化流 (6) 送到回收乙酸溶剂的蒸馏体系 (27)。

通常从主反应器 (20) 上部的冷凝体系 (21) 取出的冷凝回收物 (8) 与一些或全部用于从主反应器出口 (2) 和结晶器出口 (9) 洗涤乙酸甲酯的溶剂一起被送入溶剂回收体系 (27)。然后按常规在溶剂回收体系 (27) 内从这些合并的回收的乙酸甲酯源生产富乙酸甲酯流 (10)。然后将这些回收的乙酸甲酯通过与直接循环的母液和以流 (11) 加入的新溶剂混合, 循环到主反应器 (20)。在氧化反应器 (20) 进料时, 流 (11) 可按常规与流 (5) 或 (13) 以及流 (1) 的一些或全部在主反应器之前合并。

上述发明包括将乙酸甲酯或甲醇 (12) 与流 (1) (回流返回) 加入反应器进料 (11) 或母液循环体系 (5) 或其任意组合。

本发明通过以下的实施例进一步说明。应当领会这些实施例仅为说明目的, 并不意在限制上述发明。可以作不脱离本发明范围的细节上的改变。

实验

以下的实施例举例说明本发明如何在连续的小规模设备上示范。实际上不能直接在试用的氧化容器上循环乙酸甲酯。这是由于处理母液和挥发性成分在出口很难完全回收和循环。因此, 必需在下述单元模拟乙酸甲酯的循环。

在本方法中达到的乙酸甲酯 (MeOAc) 循环的百分比如下定义:

% 乙酸甲酯循环 = (在反应器进料中对应于每摩尔对二甲苯的 MeOAc 摩尔数 / 对应于每摩尔对二甲苯留在反应器中的 MeOAc 的摩尔数) $\times 100$

为了在试验氧化单元模拟乙酸甲酯循环,一方面,通过用乙酸甲酯取代部分乙酸溶剂,逐渐增加了反应器进料中乙酸甲酯的浓度。同时,监控经过冷凝回收物和通过反应器出口留在母液中单元的乙酸甲酯的浓度。当进料中乙酸甲酯浓度增加时,模拟循环的百分比也增加了,直到进料中的浓度正好与留在氧化器中的实测浓度平衡。此状态为乙酸甲酯 100%循环,并模拟了生产设备循环所有内部产生的乙酸甲酯直到达到稳定状态的作用。

以下实施例 1 通过在上述 100%乙酸甲酯循环进行实验显示的结果举例说明本发明,给出实验测量的出口碳氧化物的损失和总碳量的损失。比较实施例 1 给出了模拟 MeOAc 循环程度为 89%的相同实验得到的结果。实施例 1 清楚地显示了在从反应减少总碳损失方面超出比较实施例 1 的优点。实施例 2 显示了除不模拟乙酸甲酯循环外与实施例 1 相同的实验得到的结果。这进一步说明了在大于 100%乙酸甲酯循环下操作的好处和在反应溶剂进料中加入一些额外的 MeOAc 的优点。

实施例 3 和比较实施例 2 通过如实施例 1 和比较实施例 1 的方式,比较在 101%模拟乙酸甲酯循环和另外在 83%乙酸甲酯循环,举例说明了使用不同的催化剂体系和在不同温度条件的发明操作。

实施例 4 举例说明了使用甲醇 (MeOH) 而不是 MeOAc 作为添加剂如何实施本发明。

结果在表 1 和 2 中列出。

实施例 5、比较实施例 3 和实施例 6 显示了当反应器进料中包括更高浓度的 MeOAc 和 MeOH 时,催化剂活性显著地恶化(如通过非常显著的增加 4 - CBA 所示)和选择性恶化(观察到燃烧中没有同时发生减少)。

在为改善催化剂活性的选择性或变化的对二甲苯氧化反应的比较结果中,重要的是比较相似性和相似性。

实施例 1

在装有搅拌器、带有冷凝物回收设备的回流冷凝器、空气进口、加

热器、进料线和浆液排出管道的 5 升容量的锆耐压容器中装 3000 g 含 8%水、2.3%乙酸甲酯、200 ppm 钴、400ppm 锰、100ppm 钠和 800ppm 溴化物的乙酸溶液。钴、钠和锰以其乙酸盐的形式加入。溴化物以溴化氢加入。

然后将容器加热到 213℃并且压力为 19 巴，并保持在这些条件下搅拌。将以下组成的乙酸进料流以 3100g/hr 的速度连续地加入该耐压容器：18%对二甲苯、5.5%水、120ppm 钴、240ppm 锰、60ppm 钠、490ppm 溴化物、2.28%乙酸甲酯。还可以在该速度下向容器中加入空气，以保持反应器出口的氧浓度在 3.5%。将冷凝物不断从耐压容器以 1000g/hr 的速度移开。在取样之前，将浆液产物不断从高压釜排入压力下降容器。

连续操作 6 小时后，确定反应的碳损失。这一点通过测定从氧化高压釜和下降容器排出的排出气体中副产物碳氧化物、乙酸甲酯、甲醇、溴甲烷、甲烷和甲酸甲酯的浓度，以及从反应和排出的产物浆液回收的冷凝液中乙酸甲酯和甲醇的浓度完成。然后以反应器进料中每摩尔对二甲苯的克-原子碳(g-atom)计算损失。然后将反应器进料中以进料中每摩尔对二甲苯克-原子碳方式的乙酸甲酯的总浓度被从这一总数中减去得到反应中净碳损失。乙酸甲酯循环的百分比也可由反应器进料浓度和在出口中母液和回收冷凝液试样的实测浓度计算。

产物对苯二甲酸含有 4000ppm 的 4-羧基苯甲醛。模拟乙酸甲酯循环的程度是 103%。反应中碳氧化物的损失总数是 0.25 摩尔/每摩尔进料中的对二甲苯。净总碳量损失是 0.25 克-原子碳/每摩尔加入的对二甲苯。

比较实施例 1

如实施例 1 进行实验，除了在反应器中装入 1.5%乙酸甲酯和在反应器进料中加入 1.5%乙酸甲酯。模拟乙酸甲酯循环的程度是 89%。产物对苯二甲酸含有 3500ppm 的 4-羧基苯甲醛。反应中碳氧化物的损失总数是 0.26 摩尔/每摩尔加入的对二甲苯。

实施例 2

如实施例 1 进行实验,除了进料和在反应器原料中不加入乙酸甲酯。因此,在此实验中没有乙酸甲酯循环。产物对苯二甲酸含有 3500ppm 的 4-羧基苯甲醛。反应中碳氧化物的损失总数是 0.28 摩尔/进料中每摩尔对二甲苯。净总碳量损失是 0.36 克-原子碳/每摩尔加入的对二甲苯。

实施例 3

如实施例 1 进行实验,除了反应器温度为 180℃和以保持该反应器出口氧浓度在 5%的速度将空气加入到容器。初始反应器装料由 3000 g 含有 8%水、2.5%乙酸甲酯、1400ppm 钴、470ppm 锰、100ppm 钠和 1870ppm 溴化物的乙酸溶液组成。将以下组成的连续乙酸进料以 2300g/hr 的速度输进高压釜:18%对二甲苯、4.1%水、2%乙酸甲酯、840ppm 钴、280ppm 锰、60ppm 钠、1120ppm 溴化物。将冷凝物以 730g/hr 的速度连续地从反应器移开。

生成的对苯二甲酸具有浓度为 3400ppm 的 4-羧基苯甲醛。模拟乙酸甲酯循环的程度是 101%。反应中碳氧化物的损失总数是 0.19 摩尔/进料中每摩尔对二甲苯。净总碳量损失是 0.19 g-原子碳 /每摩尔加入的对二甲苯。

比较实施例 2

相同于实施例 3 进行实验,除了在这期间在高压釜进料中加入 1%乙酸甲酯。模拟乙酸甲酯循环的程度是 83%。生成的对苯二甲酸具有浓度为 2800ppm 的 4-羧基苯甲醛。反应中碳氧化物的损失总数是 0.19 摩尔 /进料中每摩尔对二甲苯。净总碳量损失是 0.22 g -原子碳/每摩尔加入的对二甲苯。

实施例 4

如实施例 1 进行实验,除了反应器温度为 185℃和以保持该反应器出口氧浓度在 5%的速度将空气加入到容器。初始反应器装料由 3000g 含有 8%水、1%甲醇、900ppm 钴、300ppm 锰、100ppm 钠和 1200ppm 溴化物的乙酸溶液组成。将以下组成的连续乙酸进料以 2300g/hr 的速度输进高压釜:18%对二甲苯、4.1%水、0.85%甲醇、540ppm 钴、180ppm

锰、60ppm 钠、720ppm 溴化物。将冷凝物不断从反应器以 730g /hr 的速度移开。增加的甲醇摩尔等价于反应器进料中浓度为 2% 的乙酸甲酯。生成的对苯二甲酸具有浓度为 4300ppm 的 4-羧基苯甲醛。反应中碳氧化物的损失总数是 0.20 摩尔/进料中每摩尔对二甲苯。净总碳量损失是 0.09 g-原子碳/每摩尔加入的对二甲苯。

上述实施例的结果在表 1 给出。

实施例 5

如实施例 1 进行实验，除了以保持该反应器出口氧浓度在 1.9% 的速度将空气加入到容器。初始反应器装料由 3000g 含有 15% 水、6.3% 乙酸甲酯、210ppm 钴、560ppm 锰、400ppm 钠和 870ppm 溴化物的乙酸溶液组成。将以下组成的连续乙酸进料以 1850g/hr 的速度输进高压釜：24% 对二甲苯、4.1% 水、6.3% 乙酸甲酯、210ppm 钴、560ppm 锰、400ppm 钠、870ppm 溴化物。没有冷凝液从反应器抽出。

生成的对苯二甲酸具有浓度为 3800ppm 的 4-羧基苯甲醛。6 小时后反应中碳氧化物的损失总数是 0.39 摩尔/进料中每摩尔对二甲苯。

比较实施例 3

如实施例 5 进行实验，除了高压釜装料或反应器进料中没有乙酸甲酯。6 小时后，反应中碳氧化物的总损失是 0.39 摩尔/进料中每摩尔对二甲苯，但是生成的对苯二甲酸具有浓度为 2900ppm 的 4-羧基苯甲醛。

实施例 6

如实施例 5 进行实验，除了用 2.74% 甲醇存在于高压釜装料和反应器进料中以代替乙酸甲酯。6 小时后，反应中碳氧化物的总损失是 0.40 摩尔/进料中每摩尔对二甲苯，但是生成的对苯二甲酸具有浓度为 3900ppm 的 4-羧基苯甲醛。

实施例 5 和 6 以及比较实施例 3 的结果在表 2 中给出。

表 1

	产物 4CBA	进料 中 MeOAc	加入 MeOAc	排出 MeOAc	CO+ CO ₂	净排出 MeOAc	总碳 副产 物	乙酸 甲酯 循环
	%	ppm	摩尔/ 摩尔 pX	摩尔/ 摩尔 pX	摩尔/ 摩尔 pX	摩尔/ 摩尔 pX	g-原 子碳 /摩 尔 pX	%
实施 例 1	0.41	22830	0.193	0.187	0.254	-0.006	0.24 6	102.0
比较 实施 例 1	0.36	11290	0.095	0.107	0.258	0.012	0.29 9	89.0
实施 例 2	0.35	0	0	0.026	0.275	0.026	0.35 6	0
实施 例 3	0.28	20000	0.143	0.142	0.188	-0.001	0.18 6	101.0
比较 实施 例 2	0.34	10000	0.072	0.087	0.189	0.015	0.22 3	83.0
实施 例 4	0.43	20118 (MeOH)	N/A	0.102	0.205	N/A	0.08 5	N/A

表 2

	产物 4CBA	进料中 MeOAc	CO+CO ₂
	%	ppm	摩尔/摩尔 pX
实施例 5	0.38	63300	0.39
比较实施例 5	0.28	0	0.39
实施例 6	0.38	27400 (MeOH)	0.4

图 1

