

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 51/255

C07C 63/04

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96122753.2

[45] 授权公告日 2001 年 7 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1068577C

[22] 申请日 1996.9.21 [24] 颁证日 2001.3.29

[21] 申请号 96122753.2

[30] 优先权

[32] 1995.9.21 [33] ES [31] 9501832

[73] 专利权人 州际化学有限公司

地址 西班牙马德里

[72] 发明人 M·A·梅戈沙阿比洛斯

J·莫林纳马桑斯 L·奥蒂加卡沃

[56] 参考文献

GB-A-970492 1964.9.23 C07C

US-A-4777287 1988.10.11 C07C51/265

审查员 刘亚文

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 姜建成

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 3 页

[54] 发明名称 制备芳族羧酸的工业方法

[57] 摘要

该方法涉及液相催化氧化一种单一或多一烷基取代的芳族化合物的方法,包括:(1)以 1519.88 和 2533.13kPa(15 和 25 大气压)之间的压力以及 200 和 500kg/秒, m² 的流量把微分散空气通入反应器中;和(2)通过蒸发含有催化剂的清洗液回收催化剂,并把生成的浆状物在 20—40℃ 用蒸馏水沥滤以溶解催化剂把它与其余的成分分离。

芳族羧酸是基础产品,应用于大部分的工业领域中。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 用液相氧化反应制备芳族羧酸的工业方法，所说方法是把可氧化的单-或多-烷基取代的芳族化合物，在催化剂溶液存在下，
5 在包括所说芳族化合物、乙酸钴和乙酸锰的反应物质中以空气的分子氧进行氧化，而且以一种有机或无机溴作为促进剂；所说方法是在一个具有引入空气的管子的反应器中进行的，其步骤包括：

(i) 通过所说管子把微分散的空气通入反应器中，各个管子上是以烧结钛覆盖的以作为过滤板，该板具有孔径在 20 至 60 微米之间的孔，按这样一种方式，即当在 1519.88 和 2533.13kPa 之间的压力和 200 和 500kg/秒·m² 之间的流量氧化时，通过管子通入起泡的空气，通过过滤板时存在的压力降是低于 50.66kPa，直至得到一种包括水溶液的清洗液，该水溶液含有一种用作溶剂的羧酸、生成的羧酸异构体、催化剂和杂质；和

10

(ii) 用插入的清洗和进料制剂罐之间的一个装置循环催化剂，按下述方法循环催化剂：清洗液通到一旋转蒸发器中，在这里大部分水和用作溶剂的羧酸被除去，而得到浆状物，该浆状物引入一沥滤器中，并在温度在 20 和 40℃ 之间在所说沥滤器中所说浆状物与蒸馏水以下述方式混合：生成的羧酸在上述沥滤器中保持呈悬浮状态，
15 而催化剂和用作溶剂的羧酸则被溶解，将生成的固体从水溶液中分离而后再循环回到过程中。

20

说 明 书

制备芳族羧酸的工业方法

本发明涉及工业制备芳族羧酸的方法，诸如苯甲酸、对苯二甲酸、1, 3, 5-苯三酸、2, 6-二羧基萘等。用液相催化氧化相应的烷基取代烃，氧化剂是空气中的氧，而常用的溶剂是脂族羧酸，如乙酸。

芳族烷基化合物液相氧化是一种熟知多年的高放热反应。

在1941年6月，E. I. Du Pont de Nemours 的 D. J. Loder 获得专利的“烷基取代的芳族化合物的催化氧化”的方法（1994年6月10，美国专利2 445 528），是在液相的压力下，通过氧化甲苯、二甲苯混合物生产苯甲酸和苯二甲酸。氧化剂必须是含氧的气体（例如空气，溶剂是一种有机酸（例如乙酸），温度在130和250℃之间，压力在202.65和1032.50 kPa（2和100大气压）之间，催化剂是多价金属的可溶性盐类（主要为乙酸盐），优选钴和锰的。最后D. J. Loder 提出了几种有机物质作为促进剂，优选为醛类和酮类。Saffner, Bayside 和Barker（Mid-Century Corp.）的“多羧酸的制备”（美国专利2 883 816，1958年5月6）描述的液相氧化方法提供了一种新颖的超过先有专利的方法，使用离子型溴化合物（氢溴酸或溴化物）或有机型溴化物（四溴乙烷）作为催化反应的促进剂，代替Loder 提议的醛酸类和酮类。该专利总共描述了49个氧化反应实施例，其中第1实施例（氧化对-二甲苯以生产对苯二甲酸）和第7实施例（氧化间-二甲苯以生产间苯二甲酸）特别突出。Zeitlung 和Mc Quilling（Amoco Corp.）的“连续生产芳族羧酸的方法”（西班牙专利6 657 51，1985年10月28日）描述了一种制造芳族羧酸的方法，遵照前二个专利的指导路线，但更详细的规定了操作条件（反应器的温度在120和230℃之间而压力在0和35 kg/cm²之间）。此外，反应产生的热量由溶剂的蒸发（乙酸和水的一种混合物）消散掉。蒸汽化的溶剂在一热交换器内被冷凝，在回流时把冷凝液返回到氧化反应器中。

Abrams（Amoco Corp.）的“连续生产芳族羧酸的方法”

(欧洲专利8 7 3 0 6 4 5 4 . 7, 1987年7月21日)描述了一种在压力容器中在液相连续生产芳族羧酸的方法, 氧化剂是含氧的一种气体, 例如空气。氧化反应产生的热通过溶剂和反应产生的水的汽化从反应器中除去。这种情况下, 蒸汽在反应器外的第一热交换器中被部分地凝结, 当回流时把冷凝液送回到反应器的顶部。未凝结的气态物通到第二冷凝器, 在这里, 经过冷却, 第二部分(富含水)以一更低的温度被冷凝, 其中的一部分经过在反应器底部外的一个管子再送进来。最后, 未凝结的气态物送入第三冷凝器中, 它的凝结产物一部分再循环至氧化反应器中, 与液态的供料相混合。这种系统能够使在反应物料中的水维持一适当的浓度。

Lee (Amoco Corp.) 的“烷基芳族化合物氧化成芳族羧酸的反应器和方法”(欧洲专利8 9 3 0 2 5 5 5 . 1, 1989年3月15日)描述了为氧化烷基取代的芳族化合物设计的连续搅拌反应器的几何尺寸。该搅拌器包括一垂直轴, 位于容器的中央, 并设有二个桨叶。底桨叶产生轴向流(倾斜桨叶), 而顶桨叶产生径向流(平的垂直桨叶)。反应器在垂直圆柱形容器壁附近有垂直筛网。最后, 反应器还有四个等距离的空气进口, 位于反应器底部和搅拌器的底桨叶之间的中间。

Hundley (Amoco Corp.) 的“芳族多羧酸的生产方法”(欧洲专利8 9 3 0 5 3 1 6 . 5, 1989年5月25日)评论说, 反应的温度越低, 以及压力越低, 联产品形成的越少, 溶剂的损失越少(乙酸氧化); 然而, 在现有的设备中, 降低压力受蒸汽密度减小的限制, 后者引起在管子中流速的增加, 这导致压力下降妨碍凝结液借助重力返回反应器。为纠正这一情形, 建议采用侧抽出方法抽出反应液, 在一外冷却器冷却, 并经过一个泵, 把它送回到反应器的底部。

从先有专利和从使用空气作为氧化剂的烷基芳香烃液相氧化反应的物理化学的研究中(Westerterm K.R.: “化学反应器的设计和操作” John Wiley, 1984)推断出如下结论:

- a) 反应是在液相中心, 在烷基芳族化合物和溶解的氧之间进行。
- b) 氧的溶解是在搅拌反应器的底部区域的空气起泡引起的。
- c) 反应进行时的压力越低, 相同反应需要的压缩空气所要求的能量

越少。

d) 降低压力必须降低反应物的温度从而使温度在反应器的操作压力下总是低于其沸点, 因为如果反应物沸腾, 会完全脱气, 从而使溶解氧的浓度成为零而使反应停止。

e) 在低压下, 从而也在低温下运行的另一个优点是溶剂(乙酸)的损失大大减少, 由于在乙酸和溶解氧之间的平行氧化反应的缘故。

从以上的情况推出的结论是在可能的最低压力和温度下进行该氧化反应意义重大; 然而, 二者都降低的联合效果是导致反应速度显著下降, 从而导致产率显著下降。为了获得相同的产率, 有必要补偿降低压力和温度的副作用, 一方面通过增加氧气的溶解速度, 另一方面, 通过增加在溶解氧和芳族烃之间化学反应本身的速度。用这种方法, 反应能达到与在高压和高温下相同的速度。

如在题目中所指明的, 本发明涉及一种制备芳族羧酸的工业方法。

如上所说明的那样, 工业生产芳族羧酸基于使用空气里的氧作为氧化剂液相催化氧化相应的烷基取代烃。

那么本发明的主要目的则在于, 在可能最低的压力和温度下又不显著地减低反应速度进行氧化反应, 以及该生产方法。

本发明是通过在反应过程中提出二个新的重要观点达到上述目的的, 即: 空气的微分散和其后的连续循环法回收催化剂。

在下文中将更详细地分析这些观点中的每一个。

制取芳族羧酸的氧化反应器包括一个带搅拌器的反应器, 在该反应器中, 过量的空气, 被搅拌器的桨叶产生的涡流分散而成泡。很明显, 空气泡越小, 其界面的比表面积越大, 而氧气从空气泡内至反应物中心的迁移速度越快。通常, 在工业反应器中, 空气通过二或四个管子引入, 管子对称分布, 直径在 50 和 150 mm 之间, 这取决于反应器的大小, 换言之, 取决于设备的产量。迄今为止, 这些管子没有任何装置用来增加空气的分散。

根据本发明, 这二或四个管子用一种烧结钛盖(2 或 3 级)象过滤板一样堵住, 上面有孔, 孔径必须在 20 和 60 微米之间, 空气形成气泡通过每一个管子, 其空气在压力 1519.88 和 2533.13 kPa (15 和 25 大气压)之间, 而物流量在 200 和 500 kg/秒 · m² 之间, 经过该板的压力降低于 50.66 kPa (0.5 大气压)。借助这一装置(图 1),

通过在运行中搅拌器产生气泡，使空气被分得非常细流出，增加了物质迁移物理过程的速度。

为了化学过程的速度以相同的比例增加，类似氧气迁移的物理过程速度的增加，必须增加催化剂（乙酸钴和锰）和促进剂（带溴的化合物）的浓度。这种增加（通过简单的开关催化剂和促进剂流量控制阀很容易做到）有二个负效果必须补偿：

- 运行的费用增加，由于催化剂消耗提高了。
- 在清洗母液中金属（锰和钴）的浓度增加，因此需要维持产成品的光学性质。

为了避免这些缺陷，产生了相应于催化剂回收和循环的本发明的第二个观点。

图2 表示典型的一种羧酸生产的框图，例如，从一种烷芳基烃，诸如对-二甲苯酸生产对苯二酸。在这个工艺中，循环母液（R）需要清洗液（P），以便控制在反应器中产生的可溶性副产品和杂质的浓度，并且若不清洗，将在母液中积累，污染获取的制品（D）。随着清洗，不可避免地损失少量溶剂、催化剂和促进剂，因此必须补充它们。当为了增加反应速度，增加了催化剂和促进剂浓度时，这些物质的损失也成比例地增加，出于经济原因（催化剂的成本）以及出于生态学原因（工厂流出物的污染）必须设置一套系统从清洗液中回收催化剂并把它们返回到过程中。

图3 表示依照本发明用来回收催化剂的工艺流程图，它插在图2 所示的清洗（P）和填料制剂罐之间发挥作用。其操作如下：

清洗液（P），该清洗液是含用作溶剂的羧酸，例如，由生成的羧酸的异构体饱和的乙酸的一种水溶液，连同其内的杂质，通入一个旋转蒸发器（6，图3）在这里，大部分水和乙酸（图3，L流）被蒸发掉，生成的浓缩液是浆状的，它在蒸发器出口温度下（在150和250°C之间）流动困难，进入一个沥滤器中，在这里与过冷至10到25°C的蒸馏水流相混合。沥滤器是一种带搅拌器的不锈钢容器，特别设计来保持羧酸（对苯二酸，异苯二甲酸等）呈悬浮状态，而乙酸钴和乙酸锰，以及剩余乙酸则溶解在水中。供入沥滤器中的蒸馏水（图3，S流）必须过冷，从而在蒸发器中与浓缩浆相混合时悬浮液的温度在20至40°C之间。按这种方法，乙酸钴和乙酸锰能很好地溶解，其内容少量的有机酸和杂质。沥滤器容器的容积还必须使悬浮液停留的时间

足够长，以便于全部催化剂溶解。最后，含水悬浮液被送至一个离心机内（图3，B），在那里固体废料（M）从设备的水溶液（N）中分离，后者通过进料制剂罐（1，图2）循环进入氧化反应器。

沥滤的良好动作的一个重要参数是过冷水和要悬浮的固体之间的比例。水的用量必须是溶解乙酸盐类和维持悬浮液所需用量的最小值。过量的水便于固体分解，但把较多的杂质带入循环而妨碍反应。水量不足引起催化剂损失。一种好的折中方案是使水/固体比在沥滤器进口处在4和8（kg/kg）之间。

图1表示输送微分散空气进入反应器的装置，包括端部带有多孔烧结钛板（2或3级）的管子。

图2表示的框图是典型的生成羧酸的流程图，从一种烷基芳烃通过用空气中的氧进行氧化反应，在图中，字符的意义如下：

- 1：进料制剂
- 2：氧化
- 3：结晶
- 4：固-液分离
- 5：干燥器
- A：芳香烷
- B：催化剂和促进剂
- C：溶剂
- D：羧酸
- R：母液循环
- P：清洗液

图3表示本发明为了回收催化剂开发的方法的框图，该方法必须插在清洗（P）和前图2的填料制剂罐之间操作。图中，字符的意义如下：

- 6：蒸发器
- 7：沥滤器
- 8：固-液分离
- P：清洗液

- L: 要回收的溶剂 (乙酸)
S: 蒸馏水
M: 固体废料, 不带催化剂
N: 带有催化剂的水溶液

本发明以下列实施例的方式再加以说明, 实施例并不想限制本发明的范围。

一个设备, 有两个 50m^3 的氧化反应器, 设计的工作压力为 2533.13 kPa (25 大气压) 工作温度在 215 和 230°C 之间。在这些条件下运行, 该设备的产量是 $90,000\text{Tm/年}$ 的对苯二甲酸。为了提高该设备的效益, 降低成本, 增加了冷凝表面和气体管子的直径, 并改进了压缩机, 以便能够在 1621.20 kPa (16 大气压) 下工作, 这必须降低反应器的温度至 190 和 200°C 之间。在这些条件下以相同的催化剂浓度运行, 生产量下降的很大。

为了恢复最初的产率, 在反应器的四个空气管的每一个出口都装上某种烧结钛过滤板, 并把催化剂和促进剂的浓度增加至 25 和 40% 之间。该设备的产率增加至 90 和 $100,000\text{Tm/年}$ 。为了比较, 安装上一种旋转蒸发器, 一个 12 m^3 过滤器, 它所带的搅拌器包括二个涡流型叶轮, 带有平板桨叶, 转速可以调节, 而最后, 安装有一水平连续澄清槽。借助于这种装置, 催化剂的消耗下降, 保持了制成品的产率和质量。

说明书附图

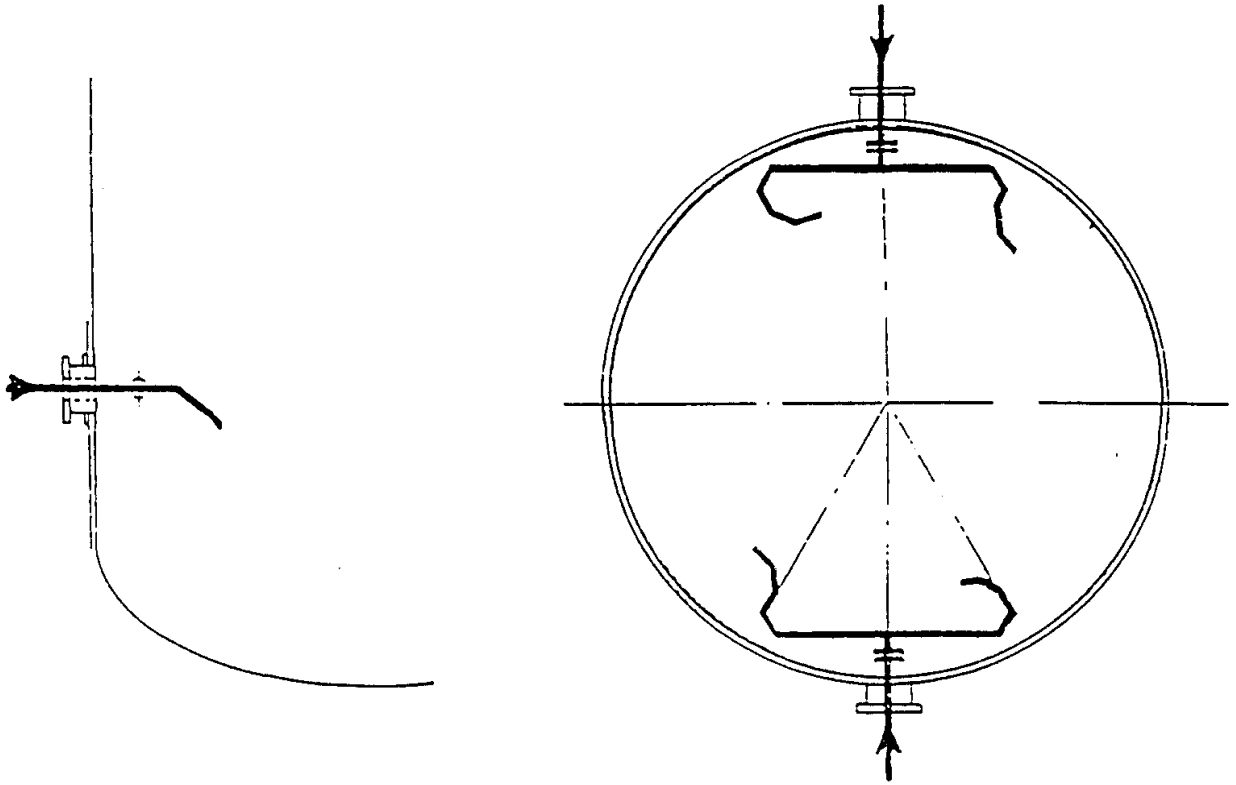


图 1

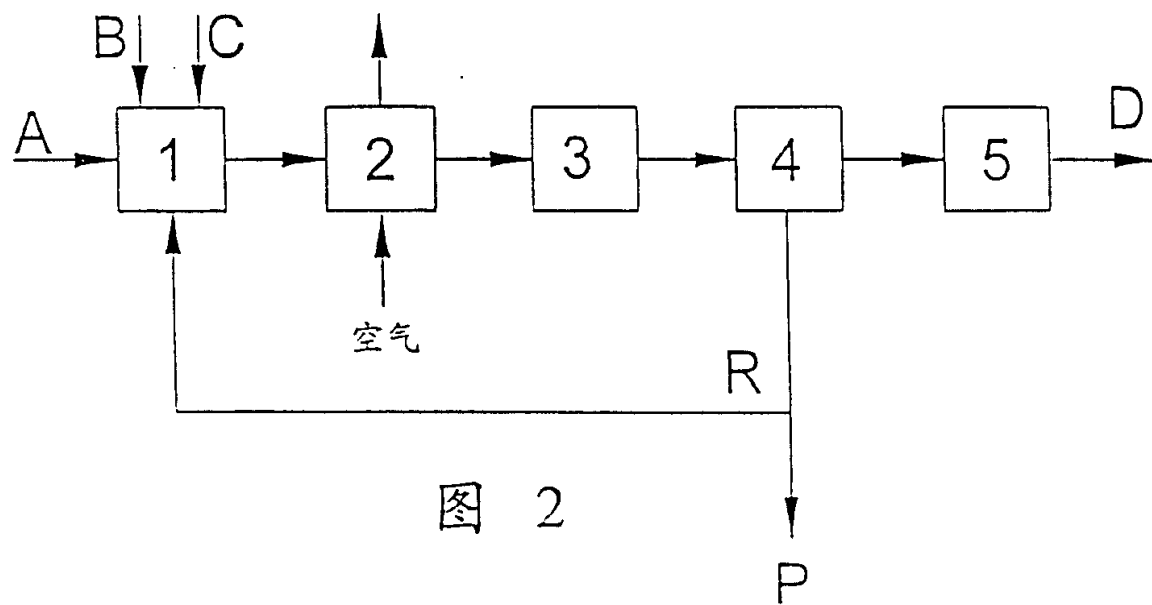


图 2

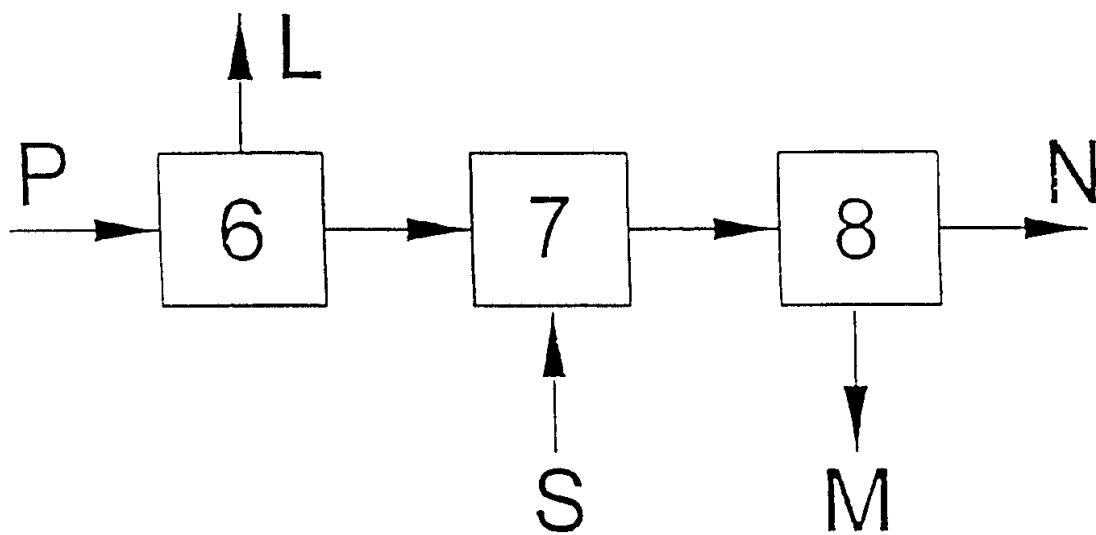


图 3