



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101784511 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 05

(21) 申请号 200880103774. X

(22) 申请日 2008. 08. 01

(30) 优先权数据

07114711. 0 2007. 08. 21 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 02. 21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2008/060121 2008. 08. 01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/024446 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 K·甘里奇

J·舍费尔 S·厄伦施莱格

S·拉姆 R·默特恩 M·舍费尔

R·格罗布 U·埃姆内特

(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 53/124 (2006. 01)

C07C 53/126 (2006. 01)

C07C 53/128 (2006. 01)

B01J 8/22 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101010280 A, 2007. 08. 01, 实施例 1、说明书第 3 页第 8 段、第 8 页第 5 段、第 12 页第 2 段、第 42 页第 6 段、图 31.

CN 1328485 A, 2001. 12. 26, 摘要, 权利要求 3, 说明书第 4 页第 4 段、第 5 页的 3 段、实施例子, 图 1, .

审查员 陈蔚

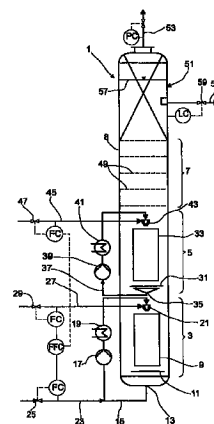
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

用于氧化有机化合物的方法和设备

(57) 摘要

本发明涉及用氧气氧化有机化合物的方法, 其中, 在第一步中, 将有机化合物和至少一些氧化所需的氧气加入到第一反应区中, 其中第一反应区等温操作且回混, 和在第二步中, 使来自第一反应区的反应混合物通向第二反应区, 其中第二反应区绝热操作。本发明还涉及用于实施所述方法的反应器, 所述反应器含有设置在反应器夹套 (8) 中的至少一个等温反应区 (3、5) 和一个绝热反应区 (7), 其中以回路反应器的形式构建各等温反应区 (3、5), 以泡罩塔构建绝热反应区 (7)。



1. 一种用氧气氧化有机化合物的方法,其中有机化合物是氧化为其相应酸的醛,所述方法包括以下步骤:

(a) 将有机化合物和至少一部分氧化所需的氧气引入等温操作且具有回混的第一反应区中,

(b) 将至少一部分来自第一反应区的反应混合物引入绝热操作的第二反应区中。

2. 根据权利要求1的方法,其中在第一反应区和第二反应区之间构建至少一个等温操作且具有回混的其它反应区。

3. 根据权利要求2的方法,其中将没有在步骤(a)中引入的反应所需的氧气那部分引入至少一个等温操作且具有回混的其它反应区内的反应混合物中。

4. 根据权利要求1的方法,其中至少一个等温操作且具有回混的反应区根据回路反应器的原理操作,其中将一部分反应混合物从所述反应区中取出,并通过反应区上部区域中的喷嘴重新引入,由此在所述反应区中产生环流。

5. 根据权利要求4的方法,其中将从等温操作且具有回混的反应区中取出并通过反应区上部区域中的喷嘴重新引入的反应混合物那部分输送通过热交换器以在所述反应区中实现等温条件。

6. 根据权利要求1的方法,其中以泡罩塔的形式构建绝热操作反应区。

7. 根据权利要求6的方法,其中绝热操作反应区含有至少一个筛盘或孔板,通过所述筛盘或孔板设置通过绝热操作反应区的反应混合物的液流。

8. 根据权利要求1的方法,其中在共同的反应器外壳中提供所有反应区。

9. 根据权利要求2的方法,其中在共同的反应器外壳中提供所有反应区。

10. 根据权利要求1的方法,其中醛选自丙醛、丁醛、戊醛、2-乙基丁醛、正己醛、正庚醛、2-乙基己醛、2-丙基庚醛、3,5,5-三甲基己醛和3,7-二甲基辛醛。

11. 一种用于实施根据权利要求1的方法的反应器,所述反应器含有设置在反应器外壳(8)中的第一等温反应区(3)和第二等温反应区(5)中的至少一个以及绝热反应区(7),其中以喷射回路反应器的形式构建第一等温反应区(3)和第二等温反应区(5),以泡罩塔构建绝热反应区(7)。

12. 根据权利要求11的反应器,其中反应器外壳(8)含有以喷射回路反应器的形式构建并在反应器外壳(8)中一个设置在另一个上方的第一等温反应区(3)和第二等温反应区(5)。

13. 根据权利要求11的反应器,其中在以喷射回路反应器的形式构建的第一等温反应区(3)和第二等温反应区(5)的下部区域中分别提供第一冲击板(11)和第二冲击板(31)。

14. 根据权利要求11的反应器,其中以喷射回路反应器构建的第一等温反应区(3)具有第一外部液体回路(15)和/或以喷射回路反应器构建的第二等温反应区(5)具有第二外部液体回路(37),且具有分别位于第一等温反应区(3)和第二等温反应区(5)的下部区域中的第一液体排出位置(13)和第二液体排出位置(35)以及分别位于第一等温反应区(3)和第二等温反应区(5)的上部区域中的第一液体引入装置(21)和第二液体引入装置(43)。

15. 根据权利要求14的反应器,其中第一液体引入装置(21)和第二液体引入装置(43)分别是居中位于第一等温反应区(3)和第二等温反应区(5)的上部区域中的喷嘴。

16. 根据权利要求 15 的反应器,其中喷嘴是二流喷嘴,通过其可将液体和氧气引入第一等温反应区 (3) 和第二等温反应区 (5) 中。

17. 根据权利要求 14 的反应器,其中第一热交换器 (19) 和第二热交换器 (41) 分别包括在第一外部液体回路 (15) 和第二外部液体回路 (37) 中。

18. 根据权利要求 14 的反应器,其中在以喷射回路反应器的形式在第一插入式管 (9) 与反应器外壳 (8) 之间构建的第一等温反应区 (3) 和以喷射回路反应器的形式在第二插入式管 (33) 与反应器外壳 (8) 之间构建的第二等温反应区 (5) 的外部区域中提供热交换器。

19. 根据权利要求 14 的反应器,其中用于原料的液体入口 (23) 通向第一等温反应区 (3) 的第一外部液体回路 (15)。

20. 根据权利要求 11 的反应器,其中孔板或筛盘 (49) 包括在绝热反应区 (7) 中。

21. 根据权利要求 11 的反应器,其中绝热反应区 (7) 之后是用于相分离的其它区 (51),其中所述其它区 (51) 含有床或有序填充物。

22. 根据权利要求 11 的反应器,其中第一等温反应区 (3)、第二等温反应区 (5) 和绝热反应区 (7) 一个设置在另一个的上方,其中在反应器外壳 (8) 中第一等温反应区 (3) 位于底部,绝热反应区 (7) 位于顶部。

23. 根据权利要求 11 的反应器在通过用氧气氧化相应的醛制备有机酸中的用途。

24. 根据权利要求 23 的用途,其中醛选自丙醛、丁醛、戊醛、2- 乙基丁醛、正己醛、正庚醛、2- 乙基己醛、2- 丙基庚醛、3,5,5- 三甲基己醛和 3,7- 二甲基辛醛。

用于氧化有机化合物的方法和设备

[0001] 本发明涉及用氧气氧化有机化合物的方法。此外,本发明包括用于实施所述方法的反应器。

[0002] 所述方法例如适于用氧气将醛氧化为它们相应的酸。

[0003] 有机酸的制备例如由 W0 99/54274 可知。为此,在用于氧化液体的反应器中用基本上是纯的氧气或含有至少 50% 氧气的富氧空气将一种或多种有机液体氧化。温度维持在目标温度附近 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 的范围内。在反应后,将反应混合物进行后处理。通过例如蒸馏、溶剂萃取、结晶、蒸发、相分离、过滤等进行后处理。将其中反应器中含有插入式管的回路反应器用于所述反应。在插入式管和柱壁之间的空间中提供热交换器。通过插入式管中的搅拌器在反应器中产生液流。

[0004] 用于进行气体-液体、液体-液体或气体-液体-固体反应的回路反应器由 W0-A 00/30743 可知。所述反应器含有朝下的喷嘴和排出口,所述喷嘴设在反应器的上部区域,原料和反应混合物通过所述喷嘴加入,所述排出口优选在反应器的下部区域中,通过所述排出口将反应混合物引入外部回路中并通过泵再次供给喷嘴。在反应器中设置同心导管,所述同心导管基本上在除反应器端部之外的整个反应器长度上延伸。所述导管的横截面面积为反应器横截面面积的 $1/10$ - $1/2$ 。所述喷嘴位于导管上端的上方,优选距离为导管直径的 $1/8$ 至 1 个导管直径,或者浸入导管中至至多数个导管直径的深度。将热交换器整合到环形空间中。使用所述反应器例如由丙醛制备丙酸。为此,用来自空气的氧气氧化丙醛。为获得提高的转化率,据称可将多个反应器串联。

[0005] W0 01/66505 公开了一种通过用氧气或含氧气体氧化相应的醛制备具有 4-10 个碳原子的脂族羧酸的方法。在至少两个逐级提高的温度级中于 0 - 100°C 的温度范围内进行氧化。为各反应级提供反应器。作为反应器,例如描述了如果需要可含有填充元件的管式反应器、含有填充元件的滴流塔或泡罩塔。

[0006] 氧化有机物质的方法由 W0 01/46111 可知,其中将氧气、富氧或含氧空气通入反应体系内的液体中。所述反应在 20 - 100°C 的温度和 0 - 3 巴的压力下进行。在反应体系中提供实现液体混合的装置。为实现混合,可使用例如搅拌器、轴向叶轮、涡轮、注入器、浸没的多孔扩散器、分布器或表面曝气器。可在反应器中提供挡板。

[0007] 由现有技术可知的方法的缺点首先在于这些方法中的一些仅可以间歇法或半间歇法进行操作;其它缺点在于一些已知方法使用复杂因此昂贵的装置。此外,一些由现有技术可知的方法为获得所需的高转化率而需要一个以上的反应器。

[0008] 本发明的目的是提供氧化有机化合物的连续方法。本发明的其它目的是提供反应器,可在所述反应器中用氧气氧化有机化合物,且在形成可燃性气体混合物时可安全地操作所述反应器。

[0009] 通过用氧气氧化有机化合物的方法实现了该目的,所述方法包括以下步骤:

[0010] (a) 将有机化合物和至少一部分氧化所需的氧气引入等温操作的第一反应区中,

[0011] (b) 将至少一部分来自第一反应区的反应混合物引入绝热操作的第二反应区中。

[0012] 本发明方法适于例如用氧气或其中氧气的比例大于 50 体积%的含氧混合物氧化

烃、烯烃、酚和醛。烃的氧化例如是将环己烷氧化获得包含环己基氢过氧化物、环己酮、环己酮和己二酸的混合物，将异丁烷氧化获得包含叔丁基氢过氧化物和叔丁醇的混合物，将异戊烷氧化获得包含叔戊基氢过氧化物和叔戊醇的混合物，将乙基苯氧化获得包含乙基苯氢过氧化物、1-苯基乙醇和苯乙酮的混合物，将异丙基苯氧化获得包含异丙基苯氢过氧化物和 2-苯基-2-丙醇的混合物以及将对异丙基苯氧化获得包含对异丙基苯氢过氧化物和 2-(4-甲基)-2-丙醇的混合物。烯烃的氧化例如是将环戊烯氧化获得包含环戊基氢过氧化物、环戊烯醇和环戊烯酮的混合物，将 2,3-二甲基-2-丁烯氧化获得包含四甲基环氧乙烷的混合物。酚的氧化例如是将 2,3,6-三甲基苯酚氧化获得包含三甲基苯醌的混合物，将 2,3,5-三甲基苯酚氧化获得包含三甲基苯醌的混合物，将 2,4,6-三甲基苯酚氧化获得包含 2,4,6-三甲基-4-氢过氧环己-2,5-二烯-1-酮的混合物。

[0013] 然而，所述方法特别适于用氧气氧化脂族醛形成羧酸。

[0014] 本发明方法的优点在于在用氧气的氧化中脂族醛基本完全反应。为此，“基本完全”指转化率大于 97%，优选大于 98%。

[0015] 所用醛优选是下式的醛：

[0016] $R-CHO$ 。

[0017] 其中，R 是 C_1-C_{25} 烷基，优选 C_2-C_{20} 烷基。所述烷基可为支化或未支化的。

[0018] 支化或未支化的 C_1-C_{25} 烷基优选选自乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、2-戊基、3-戊基、正戊基、正己基、2-庚基、3-庚基、4-辛基、2-甲基-4,4-二甲基戊基、2,6-二甲基庚基、4-壬基、3-甲基-5-辛基。

[0019] 在优选方法的变化形式中，在等温操作且具有回混的第一反应区和第二绝热操作反应区之间构建至少一个等温操作且具有回混的其它反应区。为了进行反应，使反应混合物依次通过各反应区。由于回混，在各等温操作反应区内获得了非常均匀的浓度分布。

[0020] 当使用多个等温操作且具有回混的反应区时，优选将氧气引入多个等温操作且具有回混的反应区中。因此，将一部分氧气引入第一反应区，结果使一部分有机化合物反应。然后将其它部分所需氧气引入各等温操作且具有回混的其它反应区中。然后在这些反应区中使其它部分所包含的醛反应。可将氧气部分引入各等温操作且具有回混的反应区中。然而，在多个等温操作且具有回混的反应区的情况下，可将氧气仅引入一部分这些反应区中。

[0021] 可例如将反应所需的氧气以含氧气体的形式或者作为纯氧引入。如果以含氧气体混合物的形式使用氧气，则优选其包含至少 50 体积%氧气，更优选至少 75 体积%氧气，特别优选至少 90 体积%氧气。然而，非常特别优选使用纯度大于 99 体积%的氧气。也将其称作纯氧。如果使用气体混合物，则优选其除氧气外还包含在反应方面为惰性的气体。特别地，气体混合物除氧气外还包含氮气。气体混合物可例如为富氧空气。

[0022] 在特别优选的实施方案中，氧化有机化合物的方法包括两个等温操作且具有回混的反应区。优选将所用总氧气或含氧气体的至少 60 体积%，更优选至少 60 体积%，特别地至少 80 体积%引入第一反应区中。将剩余的所用氧气在第二反应级中引入。

[0023] 当所述方法包括两个以上等温且回混的反应区且在三个反应级中引入氧气或含氧气体时，同样优选将所用总氧气或含氧气体的至少 60 体积%，更优选至少 60 体积%，特别地至少 80 体积%在第一反应级中引入。优选向第二反应级供应一定量的氧气或含氧气体从而在第三反应级中引入所用氧气或含氧气体的不大于 10 体积%。

[0024] 优选使用过量氧气。基于理论所需量,所述过量优选为 1-20 摩尔%,特别优选 2-10 摩尔%。

[0025] 等温操作且具有回混的反应区的操作温度优选为 2-140℃,更优选 30-100℃中。最后一个反应区的出口处的压力优选为 0.5-10 巴,特别为 1-5 巴。此时优选仅使用一个位于最后一个反应区的出口的压力调节器。因为所有反应区彼此连通,所以压力调节器确定所有反应区中的压力。一般而言,压力逐反应区地降低。

[0026] 当使用多个等温操作且具有回混的反应区时,优选所有等温操作且具有回混的反应区中的温度相同。对本发明目的而言,“相同”指各反应区的平均温度之间的温度差异不大于 5℃。

[0027] 然而,等温操作且具有回混的反应区也可以温度逐反应区地提高的方式操作。因此,各反应区之间的温度差异则优选为至少 5℃,更优选至少 10℃。

[0028] 对本发明目的而言,“等温操作”指反应区内的温度差异不大于 10℃。所述温度差异由等温操作所需的向热交换器的热传递引起。

[0029] 等温操作且具有回混的反应区内的完全回混例如通过至少一个等温操作且具有回混的反应区根据喷射回路反应器的原理操作实现。为此,将一部分反应混合物从反应区中取出,并通过反应区上部区域中的喷嘴重新引入。这在反应区中产生环流。优选将喷嘴轴向设置在反应区中。在优选的实施方案中,在反应区中包括反应混合物绕其流动的插入式管。通过热交换器将反应中放出的热从反应混合物中除去。热交换器可位于反应区内或反应区外。当将热交换器设置在反应区内时,例如优选热交换器管位于插入式管和反应区外壁之间。此外,也可在其外壁冷却反应区。热传递介质还可流经插入式管并因此冷却反应区。

[0030] 在外部热交换器的情况下,优选对其进行设置从而使从反应区中取出并通过反应区上部区域中的喷嘴返回的反应混合物部分流经热交换器并因此得到冷却。

[0031] 通过其将反应混合物加入反应区中产生液流的喷嘴优选是二流喷嘴。将反应所需的氧气也通过所述二流喷嘴与反应混合物一起引入。二流喷嘴的使用导致反应混合物与氧气或含氧气体的混合,其中氧气或含氧气体夹带在液流中。实现了氧气在反应混合物中的均匀分布。结果还使有机化合物均匀地反应。

[0032] 绝热操作反应区优选不回混且以泡罩塔的形式进行构建。来自最后一个等温且回混反应区的反应混合物流入泡罩塔中。所述反应混合物包含还没有反应的氧气。进入绝热反应区的反应混合物中的氧气的比例优选低于所用总氧气的 10 体积%。在绝热反应区中,氧气在反应混合物中以气泡形式上升。通过上升的气泡将反应混合物混合。结果,反应混合物与氧气接触,并通过氧气将剩余的有机化合物氧化。

[0033] 优选绝热反应区设有内部构件以抑制该反应区内的回混。合适的内部构件例如是产生级联泡罩塔的孔板;然而,有序填充物或无规填充元件的床也是合适的。内部构件的其它任务是产生气泡的均匀分布。绝热操作反应区起到后反应器的作用以获得有机化合物的高转化率。绝热区优选与周围环境绝热良好,从而没有热可散发到周围环境中或为它们所吸收。

[0034] 在特别优选的实施方案中,在一个共同的反应器外壳中提供所有反应区。此时,反应区优选一个设置在另一个的上方,其中等温操作且具有回混的第一反应区位于底部,绝

热反应区位于顶部。各反应区优选通过孔板彼此隔开。所述设置确保了没有消耗的氧气从一个反应区直接进入下一个反应区。

[0035] 本发明还涉及用于实施所述方法的反应器,所述反应器包括设置在反应器外壳中的至少一个等温反应区和绝热反应区,其中以喷射回路反应器的形式构建各等温反应区,以泡罩塔构建绝热反应区。

[0036] 以喷射回路反应器的形式构建的各等温反应区优选含有插入式管。对其进行构建从而使液体可绕插入式管在反应区中流动。通过与反应器外壳同轴放置的插入式管实现了绕插入式管的均匀流动。在插入式管的上端和下端引入液体反应介质。在插入式管与输入端相对的端部设置冲击板。液体通过引入装置流入插入式管中,流经后者并冲击冲击板。冲击板使所述液体偏转,并在插入式管和反应器外壳之间的环形空间中以相反方向沿插入式管的外部流回。产生环流。在第一反应区后,液体进入下一个反应区。在优选的实施方案中,两个各自以具有插入式管和冲击板的喷射回路反应器形式构建的等温反应区包括在反应器外壳中。所述两个以喷射回路反应器形式构建的等温反应区在共同的反应器外壳中一个设置在另一个的上方。

[0037] 为能够以喷射回路反应器操作等温反应区,优选其具有外部液体回路。此时,优选在反应区的下部区域中提供液体排出位置,在反应区的上部区域中提供液体引入装置。液体引入装置优选是居中位于反应区中插入式管上方的喷嘴。优选在液体回路中提供通过其将液体从反应区中取出的泵。然后通过喷嘴将所述液体返回到反应区中。在提高的压力下并优选以高速将液体喷入反应区中从而产生环流。优选环流的流速如此大以致液流夹带着气泡。

[0038] 为控制反应介质的温度,液体回路优选还包括至少一个热交换器。可在热交换器中加热/冷却流经热交换器的反应介质。可由此设置反应区中的温度。

[0039] 在优选的实施方案中,通过其将来自液体回路的液体加入到反应区中的喷嘴是二流喷嘴,通过所述喷嘴可将液体和氧气引入反应区中。在反应器具有两个等温操作反应区的情况下,优选将所用氧气的至少 70 体积%,更优选至少 80 体积%引入第一反应区中。将剩余氧气引入第二反应区。当提供了第三等温反应区时,引入第三反应区中的氧气的量优选小于所用氧气的 10 体积%。

[0040] 除其中喷嘴位于插入式管的上端,冲击板位于插入式管的下端的实施方案外,喷嘴也可位于插入式管的下端,冲击板位于插入式管的上端。这导致反应介质在插入式管中向上流动并绕插入式管向下流动。然而,优选其中喷嘴位于插入式管的上方,冲击板位于插入式管的下方,从而在插入式管内自顶部向下和在插入式管外自底部向上产生液流的设置。该实施方案的优势在于气泡在其流入下一个反应区之前必须通过较长距离,因此具有较长的平均停留时间。由于所述气体的较长停留时间,喷嘴朝下情况下可获得的转化率比喷嘴朝上情况下更大。

[0041] 作为其中热交换器提供在液体回路中的实施方案的替代方案,热交换器也可例如设置在环形空间中,即塔壁和插入式管之间。合适的热交换器例如是温度控制介质从其中流过的热交换器管。然而,也可使用本领域技术人员已知的任何热交换器,通过所述热交换器可调整反应区中的温度。

[0042] 当使用位于液体回路中的外部热交换器时,也可使用本领域技术人员已知的任何

热交换器。因此可使用例如壳管式热交换器、板式热交换器、螺旋状热交换器。

[0043] 优选将待氧化的有机化合物加入到第一反应区的液体回路中。然而,在多个等温操作反应区的情况下,也可将一部分有机化合物加入到第一反应区中的回路中,将其它部分加入到其它反应区的液体回路中。此时可将有机化合物部分加入到各反应区中,或者也可仅将有机化合物加入到一些等温操作反应区中。然而,特别优选仅将待在反应器中氧化的有机化合物加入到第一反应区中。

[0044] 绝热反应区优选含有内部构件。合适的内部构件例如是以产生级联泡罩塔的孔板或筛盘。然而,作为替代方案,有序填充物或床也可包括在绝热反应区中。

[0045] 为将反应介质的气体和液体彼此分离,在绝热反应区之后优选是其中将气体和液体彼此分离形成连续气相的其它区。此外,对反应器的压力等级进行选择从而使反应器可经受如果点燃时出现的压力峰而无损坏。为降低气相中可能的爆炸后果,该其它区优选含有床或有序填充物。气相通常包含氧气,因为其作为氧化剂过量使用。其还可包含一氧化碳、二氧化碳和有机化合物。由于可能含有有机化合物,气相可能能够点燃。

[0046] 作为绝热反应区之后的其它区中的有序填充物或床,可使用本领域技术人员已知的任何床或有序填充物。因此,例如结构化填充物或无规填充元件的床是可能的。合适的结构化填充物或填充元件为本领域技术人员所知且是市售的。优选使用腊西环或鲍尔环。

[0047] 作为其中绝热反应区之后是用于气体-液体相分离的其它区的实施方案的替代方案,气体-液体分离也可发生在其它装置中。合适的其它装置例如是含有有序填充物或无规填充元件的塔。

[0048] 在优选的实施方案中,在气体-液体分离之前冷却反应混合物。反应混合物冷却到的温度优选低于液体的闪点。这防止了形成可燃性气体混合物。

[0049] 在优选的实施方案中,所述反应器用于通过用氧气氧化相应的醛制备有机酸。所述醛优选选自丙醛、丁醛、异丁醛、戊醛、2-甲基丁醛、3-甲基丁醛(异戊醛)、2-乙基丁醛、正己醛、2-甲基戊醛、正庚醛、2-乙基己醛、正壬醛、2-丙基庚醛、2-丙基-4-甲基己醛、3,5,5-三甲基己醛和3,7-二甲基辛酸。通过用氧气氧化这些醛制备的相应酸是丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、2-甲基丁酸、异戊酸、2-甲基丁酸、3-甲基丁酸(异戊酸)、2-乙基丁酸、正己酸、2-甲基戊酸、正庚酸、2-乙基己酸、正壬酸、2-丙基庚酸、2-丙基-4-甲基己酸、3,5,5-三甲基己酸和3,7-二甲基辛酸。同样可氧化两种或更多种醛的混合物如在烯烃的加氢甲酰基化中形成的醛混合物。

[0050] 此外,所述反应也适于用氧气或氧气含量大于50体积%的含氧混合物进行烃、烯烃或酚的氧化。合适氧化的实例上文已提及。

[0051] 下面借助于附图阐述本发明。

[0052] 唯一的附图示意性地示出了根据本发明构建的反应器,所述反应器具有两个等温操作反应区和一个绝热操作反应区。

[0053] 根据本发明构建的反应器1含有等温反应区3、第二等温反应区5和绝热反应区7。各自以喷射回路反应器构建第一等温反应区3和第二等温反应区5。在共同的反应器外壳8中提供第一等温反应区3、第二等温反应区5和绝热反应区7。

[0054] 第一反应区3含有反应介质从其中流过的第一插入式管9。第一冲击板11位于第一插入式管9的下方。流过第一插入式管9的液体冲击第一冲击板11并偏转。反应介质

可通过其从第一等温反应区 3 中取出的液体排出位置 13 设在第一冲击板 11 的下方。

[0055] 将在液体排出位置 13 取出的反应介质引入第一液体回路 15 中。第一泵 17 提供在第一液体回路 15 中并使液体循环。在此处所示实施方案中,第一泵 17 之后是第一热交换器 19。在第一热交换器 19 中,调节通过第一液体回路 15 循环的反应介质的温度。由此,在第一等温反应区 3 中获得了均匀的温度。使来自第一液体回路 15 的液体通过液体引入装置 21 返回到第一等温反应区 3 中。液体引入装置 21 优选是喷嘴。将所引入的液体以高速喷入第一反应区 3 中。这导致通过第一插入式管的液流。由于通过喷嘴 21 喷入的液体的高速,也带走了液体引入装置 21 周围的液体。在插入式管 9 的周围产生环流。通过流过插入式管 9 的液体冲击冲击板 11 并在那里偏转进行偏转。

[0056] 将待在反应器中氧化的有机化合物经由通向第一液体回路 15 的液体入口 23 引入。经由液体入口 23 引入第一液体回路 15 中的有机化合物的量可通过此处所示的阀 25 进行设置。

[0057] 此处所示的实施方案中的液体引入装置 21 是双流喷嘴。也通过双流喷嘴将反应所需的一部分氧气引入。为此,将液体引入装置 21 与供气管线 27 连接。通过供气管线 27 将氧气或含氧气体加入反应器中。含氧气体例如是富氧空气或纯氧。含氧气体优选包含至少 50 体积%的氧气,更优选至少 75 体积%的氧气,特别大于 90 体积%的氧气。含氧气体非常特别优选是纯氧,即氧含量大于 99 体积%的气体混合物。

[0058] 优选通过供气管线 27 引入反应所需氧气的至少 70 体积%,更优选至少 80 体积%。所引入的含氧气体的量通过第二阀 29 进行设置。

[0059] 包括在第一等温反应区 3 中的反应介质部分流经第二冲击板 31 进入第二等温反应区 5 中。第二等温反应区 5 如第一等温反应区 3 那样构建,并含有反应介质从其中流过的第二插入式管 33。反应介质冲击第二冲击板 31 并在那里偏转。这在插入式管 33 周围产生环流。通过第二液体排出位置 35 从第二等温反应区 5 中取出一部分反应介质,并加入到第二液体回路 37 中。通过第二泵 39 使反应介质在第二液体回路 37 中循环。第二泵 39 之后是在其中调节流过第二液体回路 37 的反应介质的温度的第二热交换器 41。由此,在第二等温反应区 5 中实现了等温反应条件。通过第二液体引入装置 43 将流过第二液体回路 27 的液体加入到第二等温反应区 5 中。第二液体引入装置 43 同样优选是双流喷嘴。通过以双流喷嘴构建的第二液体引入装置 42 将反应所需氧气的剩余部分引入。为此,将第二液体引入装置 43 与第二供气管线 45 连接。通过第二供气管线 45 引入的氧气的量通过第三阀 47 进行设置。

[0060] 在此处所示的实施方案中,第一液体引入装置 21 和第二液体引入装置 43 分别在第一插入式管 9 和第二插入式管 33 上方的轴向中心。这在各种情况下均导致液体在插入式管 9、33 中向下流动并冲击冲击板 11、31。此时,液体偏转,随后在插入式管 9、33 和反应器外壳 8 之间沿插入式管 9、33 的外部向上转移。

[0061] 然而,作为此处所示实施方案的替代方案,第一液体引入装置 21 和第二液体引入装置 43 也可各自位于插入式管 9、33 的下方,冲击板 11、31 位于插入式管的上方。此时,液体自底部向上流过插入式管,在冲击板 11、31 处偏转,并再次在插入式管 9、33 和塔 8 之间的外部向下流动。

[0062] 作为此处所示其中热交换器 19、41 位于液体回路 15、37 中的实施方案的替代方

案,也可使第一热交换器位于第一插入式管 9 和反应器外壳 8 之间的空间中,使第二热交换器位于第二插入式管 33 和反应器外壳 8 之间的空间中。

[0063] 第二等温反应区 5 之后是绝热反应区 7。绝热反应区 7 优选含有内部构件。在此处所示的实施方案中,其是筛盘 49。流入到绝热反应区 7 中的反应介质包含还没有反应的氧气。其以气泡的形式存在。因为在绝热反应区 7 中不发生循环而是反应介质从底部向上流动,因此包含在反应介质中的气泡上升。因此绝热反应区 7 以泡罩塔的形式操作。通过包括在绝热反应区 7 中的筛盘 49 形成级联泡罩塔。

[0064] 作为筛盘 49 的替代物,也可使用孔板或本领域技术人员已知的任何其它塔盘。也可提供有序填充物或床作为内部构件。

[0065] 在此处所示的实施方案中,在绝热反应区 7 之后是其它区 51。其它区 51 用来将气体和液体彼此分离。区 51 优选含有有序填充物或床。其用来降低气相中可能的爆炸后果。通过气体排出口 53 从反应器 1 中取出过量的气体。同时,可通过气体排出口 53 设置反应器中的压力。

[0066] 通过侧部排出口 55 将液体从反应器中取出。其位于其它区 51 的区域中。在操作过程中,使整个反应器充满液体反应介质。液面由相分界线 57 指示。

[0067] 可通过阀 59 设置通过侧部排出口 55 取出的液体的量。同时,通过其调整反应器中的液面。

[0068] 实施例 1

[0069] 将戊醛氧化为戊酸

[0070] 将图 1 所示反应器用于将戊醛氧化为戊酸。反应器具具有直径为约 940mm 的竖直圆柱体形状,并含有两个等温级和一个绝热级。第一等温级即从底部开始的第一个具有在底部反应器凸缘和第一级的二流喷嘴之间测得的约 5000mm 的总长度。轴向安装直径为 500mm 和长度为 4100mm 的插入式管。就在插入式管的上方,第一级的二流喷嘴位于轴向中心处并朝下。直径为 620mm 的位于轴向中心且水平的冲击板位于插入式管下面。反应器的内容物通过循环泵经由冲击板下方的底部出口加入。在泵的抽吸侧加入新鲜戊醛。将使用冷却水进行操作的壳管式热交换器安装在循环泵的加压侧以除去在第一级中产生的反应热。将离开热交换器的料流输送到二流喷嘴。同样地将第一级中氧化所需的氧气以氧含量 > 99% 的气体输送给二流喷嘴。这些元件形成反应器的第一等温级。

[0071] 就在第一级的上方,存在第二等温级。其具有与第一级基本相同的元件和尺寸,但是第二级的反应器内容物通过第二级的冲击板下方的漏斗取出,第二级的热交换器和循环泵对应于较低要求而较小,对第二级的二流喷嘴的尺寸进行调整,从而使其可在不引入氧气的情况下进行操作。

[0072] 在第二等温级的上方,存在绝热级。该级含有长度为 5800mm 的空管并为孔板以约 1400mm 的间隔隔开。这些孔板首先用于防止逆流,其次用于再分布仍存在于液体中的氧气。

[0073] 在绝热级的上方,存在其中可将气体和液体分离的分离区。由于安全原因,分离区或至少含有连续气相的空间填充有直径为 10mm 的腊西环。在压力调节下于反应器的顶部将气体取出,并将其通向尾气处理。在液面控制下将液体经由侧口取出,并将其通向后处理。

[0074] 首先使反应器装满戊酸,并将循环泵设置成运行。将第一级中的循环料流设为约

193m³/h。循环泵上的压力差为约 4 巴。将第二级中的循环料流设为约 92m³/h。第二级的循环泵上的压力差为约 3 巴。然后将反应器的内容物加热到 60℃。随后使反应器顶部的压力调节器工作并设为 2 巴（绝对）。将液面调节的产物排出口也设为运行。然后将 O₂ 和戊醛的计量加入逐步提高到最终值。在稳态中，将 1125kg/h 的戊醛加入到第一等温级的回路中。所用戊醛来自丁烯的加氢甲酰基化并通过蒸馏进行纯化。2-甲基丁醛的比例小于 1 重量%。通过第一级的二流喷嘴计量加入 187kg/h 的 O₂。通过第二级的二流喷嘴计量加入 33kg/h 的 O₂。

[0075] 在达到稳态后，取样。通过从第一级的循环料流中取出的样品的气相色谱分析测得第一等温级中的戊醛转化率为 88.5%。通过从第二级的循环料流中取出的样品的气相色谱分析测得第二等温级中的戊醛转化率为 98.2%。反应器出口处的戊醛转化率为 99.94%。通过离开反应器的液体产物的气相色谱分析测得对戊酸的选择率基于戊醛为 98.7%。

[0076] 包含在液体产物中的副产物尤其是甲酸正丁基酯、正丁醇、丁酸、正辛烷、乙酰丙酸、戊酸丁酯、戊酸戊酯和正戊酸酐。废气包含 0.69 体积%的有机物质且相应地不能点燃。除 O₂ 和戊酸外，气相还包含 CO₂、CO、H₂、丁烷和甲酸。

[0077] 实施例 2

[0078] 将戊醛氧化为戊酸

[0079] 重复实施例 1 的程序，其中引入 1125kg/h 的醛，但是将总量为 220kg/h 的 O₂ 引入第一等温级中。

[0080] 第一等温级中的戊醛转化率为 92.5%。第二等温级中的戊醛转化率为 98.8%。通过离开反应器的液体产物的气相色谱分析测得反应器出口处的戊醛转化率为 99.93%。对戊酸的选择率基于戊醛为 98.7%。

[0081] 实施例 3

[0082] 3-甲基丁醛氧化为 3-甲基丁酸

[0083] 重复实施例 2 的程序，即在第一级中引入 1125kg/h 的醛和引入总量为 220kg/h 的 O₂，但是使用 3-甲基丁醛而非戊醛。3-甲基丁醛通过异丁烯的加氢甲酰基化获得并通过蒸馏纯化。其包含至少 99 重量%的 3-甲基丁醛。对起动而言，反应器装满了 3-甲基丁酸而非戊酸。

[0084] 第一等温级中的 3-甲基丁醛转化率为 97.4%。第二等温级中的 3-甲基丁醛转化率为 99.8%。反应器出口处的 3-甲基丁醛转化率为 99.99%。对 3-甲基丁酸的选择率基于 3-甲基丁醛为 97.1%。

[0085] 包含在液体产物中的副产物尤其是甲酸异丁酯、异丁醇、异丁酸、2,4-二甲基戊烷、2,5-二甲基己烷、2-丁酮、二异丁基醚和 3-甲基丁酸酐。除 O₂ 和 3-甲基丁酸外，气相还包含 CO₂、CO、H₂、异丁烷、异丁烯、乙醛、甲酸异丙酯、甲酸叔丁酯、甲酸异丁酯和甲酸。

[0086] 实施例 4

[0087] 将异壬醛氧化为异壬酸

[0088] 重复实施例 2 的程序，即在第一级中引入 1125kg/h 的醛和引入总量为 133kg/h 的 O₂，但是使用异壬醛而非戊醛。异壬醛通过二异丁烯的加氢甲酰基化获得并通过蒸馏纯化。其包含至少 99%的 C₉ 醛，其中 3,5,5-三甲基己醛作为主要组分。对起动而言，反应器装满

了异壬酸而非戊酸。

[0089] 第一等温级中的异壬醛转化率为 96.7%。第二等温级中的异壬醛转化率为 99.7%。反应器出口处的异壬醛转化率为 99.98%。

[0090] 包含在液体产物中的副产物尤其为甲酸 2,4,4-三甲基戊醇酯、2,4,4-三甲基戊醇、三甲基戊烷和甲酸异壬酯。废气包含 0.02 体积%的有机物质且相应地不可燃。除 O₂ 和异壬酸外,气相还包含 CO₂、CO、H₂、2,4,4-三甲基戊烷等。

[0091] 实施例 5

[0092] 将丙醛氧化为丙酸

[0093] 重复实施例 2 的程序,即在第一级中引入 1125kg/h 的醛和引入总量为 326kg/h 的 O₂,但是使用丙醛而非戊醛。两个等温级中的反应温度为 75℃。丙醛通过乙烯的加氢甲酰基化获得并通过蒸馏纯化。对起动而言,反应器装满了丙酸而非戊酸。将反应器顶部的压力调节器设为 2 巴(绝对)的压力。

[0094] 第一等温级中的丙醛转化率为 93.7%。第二等温级中的丙醛转化率为 98.5%。反应器出口处的丙醛转化率为 99.8%。

[0095] 包含在液体产物中的副产物尤其为甲酸乙酯、乙醇、乙酸。除 O₂ 和丙酸外,气相还包含 CO₂、CO、H₂、乙烷。

[0096] 标号列表

[0097] 1 反应器

[0098] 3 第一等温反应区

[0099] 5 第二等温反应区

[0100] 7 绝热反应区

[0101] 8 反应器外壳

[0102] 9 第一插入式管

[0103] 11 第一冲击板

[0104] 13 液体排出位置

[0105] 15 第一液体回路

[0106] 17 第一泵

[0107] 19 第一热交换器

[0108] 21 液体引入装置

[0109] 23 液体入口

[0110] 25 阀

[0111] 27 供气管线

[0112] 29 第二阀

[0113] 31 第二冲击板

[0114] 33 第二插入式管

[0115] 35 第二液体排出位置

[0116] 37 第二液体回路

[0117] 39 第二泵

[0118] 41 第二热交换器

- [0119] 43 第二液体引入装置
- [0120] 45 第二供气管线
- [0121] 47 第三阀
- [0122] 49 筛盘
- [0123] 51 其它区
- [0124] 53 气体排出口
- [0125] 55 侧部排出口
- [0126] 57 相分界线
- [0127] 59 阀

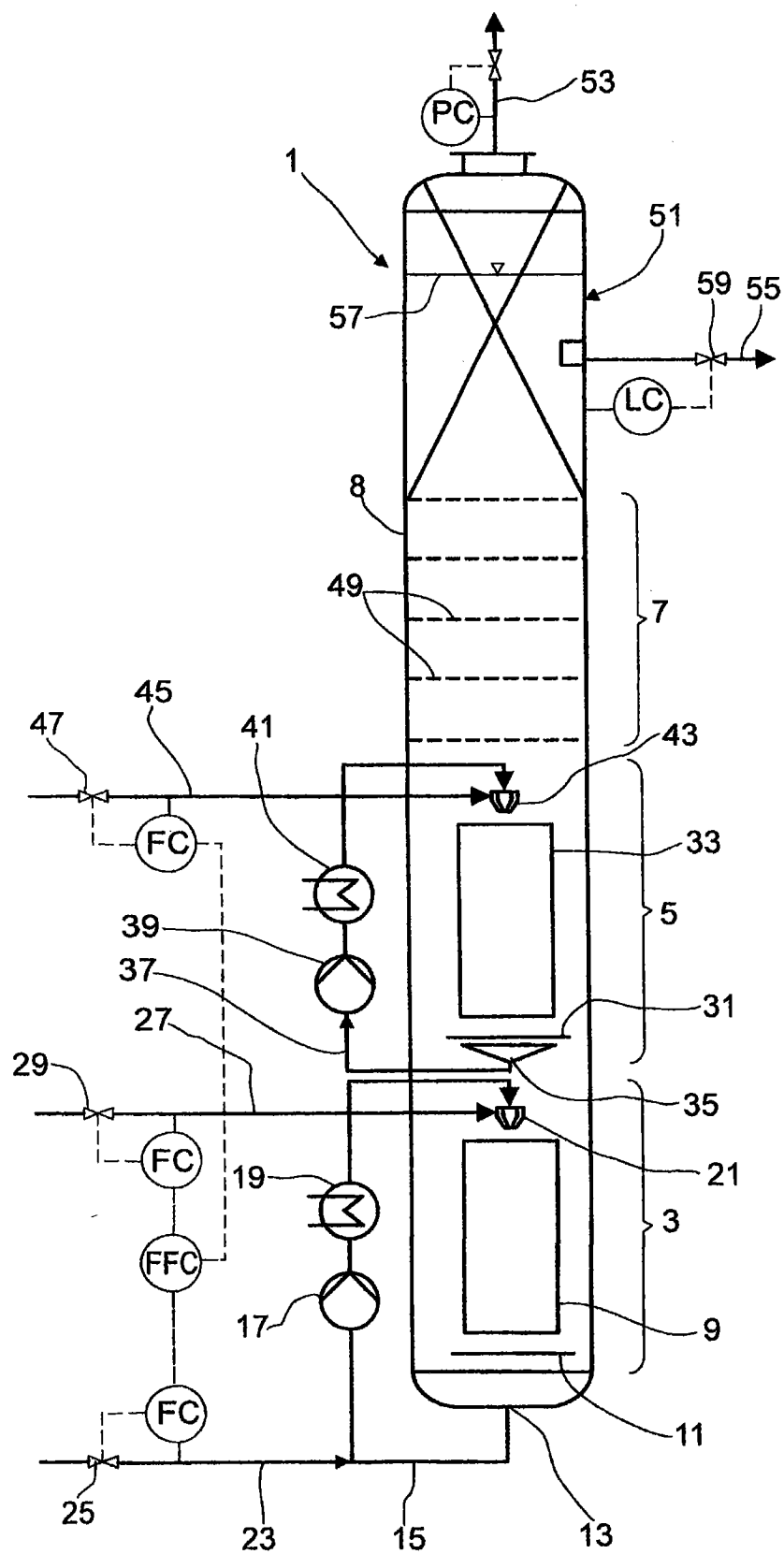


图 1