

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07B 33/00

B01F 9/16

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95105721.9

[45] 授权公告日 2001 年 4 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1064659C

[22] 申请日 1995.5.10 [24] 颁证日 2000.12.22

[21] 申请号 95105721.9

[30] 优先权

[32] 1994.5.11 [33] US [31] 241,444

[73] 专利权人 普拉塞尔技术有限公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 J·P·金斯利 A·K·罗比

[56] 参考文献

EP341813A1 1989.11.15 C07C51/265

EP439013A1 1991.7.31 B01J10/00

US4722785 1988.2.2 C02F3/20

审查员 张轶东

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

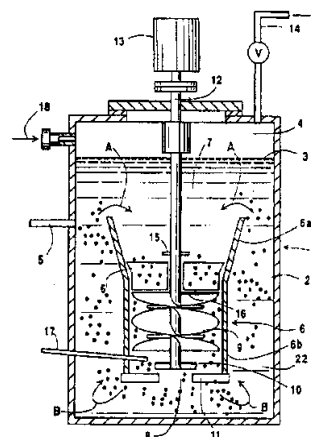
代理人 吴大健

权利要求书 4 页 说明书 13 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 有机化学物质的增强氧化

[57] 摘要

利用纯氧和接近纯的氧及蒸发冷却作用进行有机化合物氧化反应。用此方法得到了有利的操作结果,由于不需要会被固体产物或副产物覆盖的直接接触式热交换表面,所以便于进行会产生固体产物或副产物的有机化合物氧化反应。



ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1.一种用于将反应器内的液体主体中存在的有机化合物氧化,而又不会使大量的氧损失到顶部气相中的方法,该方法包括:

(a)利用位于液相主体中的叶轮使液相主体保持循环流动的类型,该液相主体中含有存在于有机溶剂中的待氧化的有机化合物,液相主体与顶部气相有一个气-液界面;

(b)将纯氧或富氧气体在靠近叶轮以致于处在由叶轮产生的湍流场中的一个或多个氧注入点直接注入到再循环部分的液体主体中,以使氧在液体中迅速地分散成小气泡,便于在注入到液体时很快消耗,由于有机化合物的氧化而产生的反应热被液体主体内存在的挥发性有机物和水蒸发时的蒸发冷却作用除掉,蒸发的有机物和水蒸汽的气泡和仅仅少量的氧一起在上述液体主体内上升,穿过反应器上部的一个相对静止的、基本上无湍流的区域向上升到气-液界面和顶部气相中,反应器内不含直接接触的机械冷却装置;和

(c)从顶部气相中排放掉蒸发的有机物及水蒸汽气泡,藉此使氧和待氧化的有机化合物在促进氧迅速消耗和有机物及水蒸发的条件下混合,同时最少量的氧化泡流到顶部气相中。

2.按权利要求 1 的方法,其中还包括向顶部气相中通入惰性气,以便使流到顶部气相中的少量氧气失去活性。

3.按权利要求 1 的方法,其中通过一个位于反应器下半部中的轴向流动向下泵送的叶轮在液体主体内保持再循环的流体流动型式,纯氧或富氧气的注入点处在由叶轮产生的湍流场内,该叶轮有一个向上延伸的传动轴和位于其上的挡板装置,以防止气体由顶部气相中沿传动轴吸入到流过叶轮的液体中,向下流过所述



的向下泵送的叶轮的液体以高速向下流动，从而产生高湍流的翻滚区，它捕集未溶解的氧并提高了氧的溶解度。

4.按权利要求 3 的方法，其中轴向流动、向下泵送的叶轮位于一个基本上居中放置的中空引流管的下部，该引流管在其顶部和底部各有开口以便使液体在中空引流管内向下循环流动，在其外部则向上流动，该中空引流管有一个扩大的锥形漏斗状上半部，它向下延伸的垂直距离约为下部长度的 0%至 200%，该上半部分有一个扩大的上部直径，它减小了液体穿过中空引流管顶部向下流动的速度。

5.按权利要求 4 的方法，其中氧的注入点位于中空引流管内的轴向流动、向下泵送的叶轮的下面。

6.按权利要求 5 的方法，其中径向流动叶轮位于中空引流管内的轴向流动、向下泵送的叶轮的下方，氧气注入点位于上述的轴向流动、向下泵送的叶轮和径向流动叶轮之间。

7.按权利要求 5 的方法，其中径向流动叶轮位于中空引流管中向下泵送的叶轮的下方，氧的注入点在径向流动叶轮的下面。

8.按权利要求 4 的方法，其中氧的注入点在中空引流管的下面。

9.按权利要求 2 的方法，其中液体主体保持在反应混合物的沸点，其中有少量过剩的气态氧。

10.按权利要求 4 的方法，其中中空引流管的扩大的锥形漏斗状上半部向上延伸的长度约为引流管下半部长度的 100%至 150%。

11.一种用于将在液体主体中存在的有机化合物氧化、而又不会使大量氧损失到顶部气相中的系统，其中包括：

(a)一个装上述液体主体的反应器，该液体中含有在有机溶剂



中存在的待氧化的有机化合物，液体主体与顶部气相有一个气-液界面，反应器中不含直接接触的机械冷却装置；

(b)用来保持反应器内液体循环流动型式的叶轮；

(c)用来将纯氧或富氧气体直接注入到液体主体内的注入装置，注入部位靠近叶轮以便处在由叶轮产生的湍流场内，从而将氧迅速地分散成在液体中的小气泡以便在注入到液体中时很快消耗，有机化合物氧化产和的反应热通过液体主体中存在的有机物和水的蒸发除掉，蒸发出的有机物和水蒸气的气泡与仅仅少量的氧一起在液体主体内上升，穿过反应器上部中的一个相对静止的基本上无湍流的区域，到达气-液界面和顶部气相；和

(d)用来从顶部气相中除掉蒸发出的有机物及水蒸汽的气泡的排放装置，

用此系统可以使氧和待氧化的有机化合物在促进氧快速消耗和有机物及水蒸发的条件下混合，只有最少量的氧气泡流入到顶部气相中。

12.按权利要求 11 的系统，其中包括用来将惰性气通入顶部气相的导管装置。

13.按权利要求 11 的系统，其中叶轮包括一个位于反应器内的轴向流动、向下泵送的叶轮，还包括一个向上延伸的传动轴和位于其上用来防止顶部气相中的气体沿该传动轴吸入流过叶轮的液体中的挡板装置，向下泵送的叶轮能以高速向下泵送液体，从而产生能捕集未溶解的氧并提高氧溶解度的湍流翻滚区。

14.按权利要求 13 的系统，其中还包括一个基本上位于中央的中空引流管，其中装有轴向流动、向下泵送的叶轮，该中空引流管在其顶部和底部各有开口，以便使液体在中空引流管内向下流动，在管外向上流动，该中空引流管有一个扩大的锥形漏斗状

上半部，它向上延伸的垂直距离约为其下半部长度的 0%至 200%，该上半部分有一个扩大的上部直径以减小液体穿过中空引流管顶部向下的流速。

15.按权利要求 14 的系统，其中氧的注入位置是在中空引流管内轴向流动、向下泵送的叶轮的下面。

16.按权利要求 15 的系统，其中还包括位于中空引流管内轴向流动、向下泵送的叶轮下方的径向流动叶轮，氧气注入位置位于轴向流动、向下泵送的叶轮和径向流动叶轮之间。

17.按权利要求 15 的系统，其中还包括位于中空引流管内向下泵送的叶轮下方的径向流动叶轮，氧气注入位置位于径向流动叶轮的下方。

18.按权利要求 14 的系统，其中中空引流管的扩大的锥形漏斗状上半部向上延伸下半部长度的约 100%至约 150%。

说明书

有机化学物质的增强氧化

本发明涉及气体和液体的混合。更具体地说，本发明涉及用纯的或接近纯的氧化有机物。

在氧化产物或副产物不以固体物质形式在反应器中沉淀的有机化合物氧化反应中，使用直接接触冷却（例如用冷却盘管）来除去反应热很方便。但是，在反应混合物中的一些部分是沉淀的固相的三相体系中，固体在传热表面上的沉淀会迅速降低该表面的传热能力。另外，在高度放热的有机化合物氧化反应中，为除去反应热所需的传热表面的表面积相对于反应器体积可能相当大。

大多数工业上的有机化合物液相氧化是用空气作为方便的氧源进行的。在这种氧化方法中，进料空气中的惰性的氮组分脱除了反应混合物中的一部分挥发性组分。这种由于蒸发去除了潜热造成的冷却作用，平衡了氧化反应释放的热量。对于给定数量的过量空气，或者流经过氧化反应器的惰性气流，在氧化反应器的温度和氧化反应进行时的操作压力之间存在某种关系。反应温度与压力之间的这种关系取决于反应混合物的组成和所用的过量气体的体积。以空气为基础的蒸发冷却法对于任何指定的有机化合物氧化一般都需要相对较高的压力和温度条件。

通入反应器中的进料空气在经过管子或其它的浸没式喷管吹入反应器中之前，必须先压缩到压力稍高于反应器的操作压力。当空气泡

被分散并穿过液相循环时，气泡的氧浓度由于氧溶解和与液相中的有机化合物反应而减小。空气泡从液相中释出并聚集在反应器顶部，形成连续的气相。这一顶部气相构成了废气，它必须被排走以便为新鲜的进料空气提供空间，同时要保持足够的气体储藏量以促进所希望的氧气由进料空气中向含有机化合物液相中转移。

为避免着火和爆炸的可能性，反应器顶部气体空间中的氧气浓度必须保持低于自燃极限。为此，氧浓度必须保持低于 8 - 9 % (体积)。更一般的是，气体空间中的氧浓度保持低于 5 % (体积) 以提供低于自燃极限的安全余量。于是，在一个充分搅拌的罐式反应器中，循环空气泡内未溶解的氧的平均浓度必须低于 5 %，以便确保聚集在反应器液面上空间中的气体内氧的平均浓度是不易燃的。

气体空间内的氧浓度与进料空气进入反应器的速度和进料空气中的氧由于和被氧化的有机化合物反应而消耗的速度有关。对于大多数液相氧化反应，氧的总消耗速度由气相中（即气泡中）的氧转移到液相中的速度决定。因为氧的转移速度与气相中氧的分压成正比，而分压又正比于氧在气相中的体积分数，所以上面提到的气相中 5 % 氧的限制大大地限制了氧的质量传递速度，因此也限制了有机化合物的总的氧化速度。

当空气泡在反应器内循环时，溶剂、水、挥发性有机化合物 (VOC) 和副产物气体（如 CO_2 和 CO ）聚集在连续的顶部气体空间内，并由反应器中排放掉。与惰性排放气一起离开反应器的挥发性物种的总量与总的气体通过量成正比，后者又正比于空气进料速度。

在美国，适用于特定生产设施的联邦、州及地区的空气质量标准确定了在排放气释放到大气中之前必须从中除掉这些挥发性物种的程

度。溶剂材料通常是氧化法的有用组分，所以常将其冷凝并且再循环到反应器中。残余的有机化合物常常从惰性排放气中汽提出来，从而形成汽提器底部的废液流。某些排放气处理系统必要时还包括消除CO_x的系统以符合空气质量标准。因为从排放气中必须除掉的物质总量与空气进入反应器的速度成正比，所以排放气处理设备的尺寸和在氧化过程中产生的废物的数量也同样与空气进料速度成正比。

纯的或接近纯的氧在这些有机化合物氧化反应中具有很多潜在的优点。但是，向氧化系统中安全有效地加入纯氧需要采取特别的预防措施，因为有着火或爆炸的可能。Litz等的美国专利U. S. P 4, 800, 480公开了一种用来代替常规反应器系统的极其理想的液体氧化反应器（LOR），常规反应器系统在用氧代替空气作为原料时是不合适或者效率不高的。这种LOR系统使气泡能与一部分从顶部气体空间分离出的有机液体组合物一起再循环流动，以便提高氧的利用效率，同时避免大量气体流失到顶部气体空间。随着气泡的再循环和氧向液相中转移，气泡中氧的浓度减小。使用纯氧所提供的传质方面的优点也因而减小。

对于反应进行很快的有机化合物的氧化，氧的利用效率自然很高。于是，在首次通过LOR系统中使用的叶轮装置时消耗了高百分含量的氧，在随后通过叶轮装置时传质方面的优越性大大减小。对于这类系统，并不希望有气泡的再循环。另外，由于Litz等所介绍的在LOR系统中使用的这种向下泵送的叶轮和周围的引流管(draft tube)的本质，引流管内的很大体积的气体会使混合器装置出现气蚀(cavitate)。如果产生这种气蚀，叶轮不再能泵送液体或者将氧粉碎或分散成在循环的有机化合物液体再循环主体内的细小气泡形式。如果希望用蒸发

冷却代替平常使用的直接接触冷却装置，则反应器中需要有比直接接触冷却法更多的挥发物或蒸汽存在。但是，如果要将大量的蒸汽再循环到引流管中，则很可能会产生不想要的气蚀作用并扰乱纯氧进料和要氧化的液体的理想混合。因为蒸发冷却在排除使用直接接触热交换表面时遇到的问题方面有优越性，所以需要改良LOR叶轮/引流管系统以便减少反应器中再循环的气体的数量，从而提高LOR系统在蒸发冷却式氧化方法中使用的整体性能。

因此，本发明的目的之一是提供一种用于有机化合物氧化的方法和系统，它利用反应混合物的蒸发冷却来排除在使用直接接触热交换表面时遇到的问题。

本发明的另一目的是提供一种采用蒸发冷却和纯的或接近纯的氧来氧化有机液体的LOR方法及系统。

考虑到这些目的和其它目的，下面详细叙述本发明，在所附的权利要求中将具体指出本发明的新颖性。

对LOR系统作了改良，以便减小气泡通过引流管再循环，从而防止系统中不希望发生的气蚀作用。蒸发冷却要求反应器内存在的蒸汽数量比直接接触冷却法中的多，因此可以方便地用于反应中一部分产物或副产物为固相的使用纯氧或接近纯的氧的有机化合物的氧化反应。

下面参照附图叙述本发明，其中：

图 1 是在本发明的蒸发冷却式LOR法中乙酸的燃烧情况随温度变化图；

图 2 是表示本发明一项实施方案的LOR混合器的侧向垂直剖面示意图；和

图 3 是常规反应器结构的侧向垂直剖面示意图，该反应器可以用

在以氧代替空气来氧化烃类的蒸发冷却操作中。

本发明的目的是通过用纯的或接近纯的氧以能够使用蒸发冷却的方式进行所要求的有机化合物氧化反应来实现的，特别是就方便地使用LOR方法和系统进行这种氧化而言。对于其中有一部分氧化产物或副产物处于固相的反应，本发明避免了在使用热交换表面对由于在冷却盘管热传导表面上固体沉淀而造成的实际操作问题。结果，安全和有效地利用纯氧或接近纯的氧来氧化有机化合物可以方便地以蒸发冷却的方式进行，以便合乎要求地除掉在氧化反应期间产生的反应热。本发明的实施使得所述方法和系统能在基本上无过剩氧的条件和氧化反应混合物的沸点操作。

使用本文说明并提出要求的改良的LOR方法及系统来氧化有机化合物，能大大强化氧从气相向液相的传质过程，从而使反应的总速度比使用进料空气作为氧源时增加。为本发明采用的LOR系统减小了气泡通过引流管的再循环，这正是所希望的，因为氧大量消耗在首次通过位于反应器内和下面提到的翻滚区(roll cell)内的向下泵送的螺旋形叶轮/引流管组合体中。为了使本发明经济划算，氧的消耗速度(即，转移到液相和与要氧化的有机化合物反应)必须很高。

本发明的LOR方法的一个重要优点是，由于气液反应混合物是从引流管以高速泵出，从而形成一个夹带着引流管外围液体的射流并撞击在反应器的底上，在反应器的底部形成了翻滚区。这些翻滚区基本上捕集了分散的气相，直到它被完全消耗或者凝集成临界直径的气泡，有足够的浮力穿过液体上升并逃逸。这种型式的流体动力学产生了很高的氧利用率。

在本发明的改良的LOR系统中进行有机化合物氧化的工艺条件一

般是在工业上以空气为基础的方法所采用的范围内。最明显的差别在于，对于指定的反应混合物和操作温度，反应器的操作压力在以氧为基础的方法中将低于以空气为基础的方法。

但是应该指出，对于某些特殊的氧化过程，最佳工艺条件（例如操作温度和催化剂浓度）在以氧为基础的反应中可以与相应的以空气为基础的反应不同。对于典型的氧化反应，以空气为基础的方法的经济效益由高温对反应速度及转化率的好处与升高操作温度时产物选择性及产率的损失的相对大小决定。选择性的这种损失表现为溶剂的损失增加和/或反应物变成无用的副产物，例如二氧化碳或一氧化碳。催化剂浓度对反应速度以及选择性可以有类似的影响。利用象本发明采用的这种蒸发冷却的以氧为基础的方法，产物转化率和反应速度随操作温度升高而增加，但是未观察到溶剂损失与反应温度有关。

参看图 1，作为温度的函数的溶剂酸燃烧性质针对对二甲苯在本发明的蒸发冷却法中氧化成对苯二甲酸而言。本领域的技术人员会了解，乙酸溶剂发生反应是不理想的，而且发现在典型反应温度范围（约 180°C — 200°C ）内它与以空气为基础的方法相比始终较低。所标出的数据取自根据本发明改进的 3.3 升 LOR 反应器。该反应器的内径为 5 英寸，一个 2 英寸的叶轮和一个 3 英寸的叶轮位于引流管内并在 1000 转/分下使用，该引流管位于本文所述并提出要求的反应器内。进料混合物通常是 11% 的对二甲苯。所用的反应催化剂是钴和镁的乙酸盐，浓度范围分别为 200—2000ppm 和 500—3000ppm。使用溴化物形式的溴作为引发剂，它在进料混合物中的浓度为 400—3000ppm。

图 2 表示一种适用于根据本发明采用蒸发冷却反应混合物的方式用纯氧或接近纯的氧氧化有机液体的改良的 LOR 系统。在此实施方案

中，反应器 1 中装有有机液体主体 2 以及气液界面 3 和顶部气相 4。产物液体经管 5 由反应器 1 中取出。与Litz等的LOR系统一样，中空引流管 6 通常位于反应器 1 的中央，顶部和底部各有开口 7 和 8。叶轮装置 9 位于中空引流管 6 内。这种叶轮装置 9 是向下泵送的螺旋形叶轮装置，适合促进液体由中空引流管 6 内的液体主体 2 以高速向下流动、并促进湍流滚动气室 B 的形成和翻滚区 B 上方的反应器侧壁与中空引流管 6 之间环形空间内的液体向上流动。叶轮装置 9 通常包括径向流动叶轮装置 10，如有必要，还包括下部挡板 11 以促进液体在反应器 1 内实现所要求的循环流动。由反应器 1 向上延伸的合适的传动轴 12 与合适的驱动装置 13 连结以使叶轮装置 9 运转。

在Litz等的专利的图 2 中可以看到中空的通风室 29 最好在其上端有一个锥形漏斗状部分 30a，以促进气泡液体混合物流入作为下行通道的通风室。在本发明的改良的LOR系统中，在中空引流管 6 的上端同样有一个锥形漏斗状部分，但其构型与Litz等的完全不同，而且它是用于相反的目的，即，减少向下流入中空引流管 6 的气泡数量。于是，中空引流管 6 的垂直延伸的锥形漏斗状部分 6a 在通常是园柱体的底部部分 6b 之上向上延伸，叶轮装置则位于 6b 之中。锥形漏斗状部分 6a 顶部直径的增大起着减小液流 A 穿过该中空引流管 6 顶部向下流动的速度的作用，从而显著地减少了反应器中在中空引流管 6 之外上升并与向下流入中空引流管 6 的反应物液流一起被吸入叶轮装置 9 中的那部分气泡。为此，垂直延伸的锥形漏斗状的上半部 6a 在垂直方向上延伸的距离相当于该中空引流管下半部分 b 的长度的约 0% 至约 200%、优选约 100% 至约 150%，下半部分 b 通常是非锥形的园柱体构型，叶轮装置 9 位于其中。该引流管的顶部直径（即上半

部分 6 a 顶部处的扩大的直径)大小适当以便将液体穿过引流管向下流动的速度在某些实施方案中减小到例如约1.5英尺/秒。引流管 6 的上半部 6 a 的尺寸会随所指定的用途的总环境而变,但是上半部 6 a 与反应器壁面之间的间隙一般都在引流管直径的约0.5-4 倍的范围。在某些情形下,上半部 6 a 的扩大的直径为底部 6 b 直径的 1.5至3.0倍。在特定的实施方案中,上半部 6 a 的顶部的扩大的直径为反应器内径或宽度的约 40% - 80%,最好是约 50% - 60%。对于特定的用途,叶轮装置的几何形状及转速是决定引流管 6 及其上半部 6 a 的尺寸的因素。经过叶轮装置向下泵送的高速液流,其速度一般在 5 或 6 到约 8 英尺/秒以上,以便形成高度湍流的翻滚区,捕集未溶解的氧并提高所要求的氧溶解度。在中空引流管 6 的上述锥形漏斗状部分 6 a 之中最好也装有挡板装置 6',以促进液体向下流入叶轮装置 9 中。

由于进料氧在注入中空引流管 6 时的迅速消耗和穿过引流管上部向下流动的液体减少,本发明的改良的LOR叶轮/引流管组合体有效地减少了引流管中向下流动的再循环气体的数量。在反应器内中空引流管的下半部分 6 b 外面向上流动的气泡主要包含挥发性的有机化合物(VOC)、反应物溶剂、水蒸汽及副产物(如CO和CO₂),其中只存在少量未溶解的氧,挥发性有机物的蒸发提供了为移除所要求的有机化合物氧化操作的反应热所需的蒸发冷却作用。可以看出,在反应器 1 中,特别是在中空引流管 6 的上半部分 6 a 的顶部附近和在引流管之上到气-液界面 3 的区域内上升的气泡只含很少的氧,于是顶部气相 4 中的氧浓度容易保持在所述的极限之内以确保消除着火或爆炸的可能性。液体主体 2 靠近中空引流管 6 上半部分 6 a 的区域和

高于 6 a 的那部分实际上构成了一个湍流较少的相对静止的区域，与 Litz 等的专利的 LOR 方法及系统形成的相似。应当明白，在氧化反应期间，气体经由排放装置 1 4 从顶部气相 4 中排放出去。对于本发明来说，还应指出，中空引流管 6 的下部非漏斗形部分 6 b 最好是如图 2 所示位于反应器的下半部，优选靠近反应器的底部，以便在从反应器 1 的底部排出的气泡-液体混合物与该反应器的底面之间形成冲击。

为促进形成实施本发明所要求的与 Litz 等的专利中叙述的气-液混合操作完全不同的气体流动型式，在本发明的实施中不采用与 Litz 等的系统中用来将气泡-液体混合物引到中空通风室 2 9 的导向挡板装置 3 4 相应的挡板装置。但是，本发明采用一种小的水平挡板装置，即，圆盘 1 5，它位于中空引流管 6 中叶轮装置之上的传动轴 1 2 的周围。这种挡板装置起着防止顶部气相 4 由于漩涡作用沿着传动轴 1 2 被吸入的作用。

如上所述，本发明（特别是它的改良的 LOR 方法及系统）采用纯的或接近纯的氧来氧化有机化合物，并使用蒸发冷却方式除掉氧化反应产生的热量。为此，大大强化了氧由气相向液相中的质量传递，以便使总反应速度比基于空气的氧化反应增加。本发明的实施使得有可能达到快速的耗氧速度，从而如本文所述在第一次直接向中空引流管 6 中注入纯氧或接近纯的氧时，就达到很高的氧利用率，即，至少 75%，优选 90% 以上。这样的纯氧利用率加上上述的中空引流管 6 的构型，减小了气泡通过引流管 6 的再循环，从而能有利地利用蒸发冷却作用，并防止了叶轮装置 9 中的不良的气蚀作用，这种气蚀作用会阻止或妨碍液体反应物的理想循环和氧在液体反应物中崩裂与迅速分散成气泡。

对于本发明的蒸发冷却方法来说，纯的或接近纯的氧气进料由中空引流管 6 内的高湍流部位或略低于该部位处加入反应器 1，而不是由有机液体本体 2 的其它部位。虽然可以在上述中空引流管 6 的高湍流区内任何方便的部位加入氧，例如经由注入管 1 6 直接送入紧靠在叶轮装置 9 上方的引流管下半部分 6 b，但是最理想和最方便的是经由注入管 1 7 将氧注入到下半部分 6 b 中低于螺旋形叶轮装置 9 和径向流动叶轮装置 1 0（如果使用的话，例如平叶片涡轮）的位置，或者注入到下半部分 6 b 中螺旋形叶轮装置 9 与径向叶轮装置 1 0（如果用的话）之间的位置。应该清楚这些是高剪切部位。应该指出，在这样的高湍流或高剪切部位注入氧进料对于所希望的氧的迅速消耗是重要的。注入点处气相中氧的初始高浓度起着提高氧进入这一区域液体反应物中的传质速度的作用，否则液相中的氧会由于快速的氧化反应速度而耗尽。

在实施本发明图 2 实施方案时，可以经由管 1 8 向顶部气相 4 通入氮或其它惰性清洗气，以保持顶部气相 1 4 中的氧浓度安全地低于可燃极限。在这方面应该指出，引流管的构型是一台优良的泵，它形成了上述的滚动气室，这些气室捕集未溶解的氧，从而可以达到高的氧效率，同时与下述的图 3 实施方案相比又限制了顶部气相中所需要的氮或其它惰性清洗气的数量。

应该指出，在不太理想的实施方案中，用氧取代空气来氧化有机化合物（例如烃）可以在常规的反应器中进行，以使用蒸发冷却方式除掉氧化反应放出的热量。在图 3 中，反应器 2 0 包括液体反应物 2 1 本体、气-液界面 2 2 和顶部气相 2 3，氧气经管 2 4 注入其中。使用由传动轴 2 6 和驱动马达 2 7 带动的搅拌装置 2 5 来将氧分散成

在液体反应物 2 1 本体中的气泡 2 8 的形式，氧最好注入到搅拌装置 2 5 的下方。氮或其它惰性排放气经由管 2 9 引入到顶部气相 2 3 中，排放气则由管 3 0 抽出。

在反应器 2 0 中于反应混合物的沸点进行氧化反应（即没有过剩的气态氧），氧化反应的反应热通过蒸发冷却从反应混合物中除掉。在这样的条件下，可以实现用基于氧的方法所观察到的很多优点，即，反应速度增加，排放气流量降低，副产物的形成减少。但是，为了避免在这种反应器操作中顶部气相 2 3 中危险的氧浓度造成的安全问题，必须向顶部气相 2 3 中通入大量的氮或其它惰性排放气以防止由于该气相中过量氧的存在产生的安全问题。这些氮和其它气体的额外花费可能足以使这一实施方案从实际操作观点看来变得不经济划算。为了使所述实施方案的方法在经济上现实可行，这里所用的叶轮必须能将进料氧分散成很小的气泡并使气泡在液相中有较长的平均停留时间，以便有效地实现氧的转移。

应当清楚，对于本文所述的本发明的细节可以作出各种变化和修改而不偏离所附权利要求的范围。本发明的方法和系统适合于任何有机化合物的放热氧化。由于上述理由，本发明特别适合于氧化时所要的产物或副产物为固体的那些有机化合物的氧化。所有多烷基芳族化合物，例如对二甲苯，都是采用本发明的蒸发冷却法进行氧化的特别有利的有机化合物的实例。除了制造对苯二甲酸之外，任何其它二羧酸（例如间苯二甲酸）、偏苯三酸和 2,6-萘二羧酸的制造都是本发明重要工业应用的说明性实例。

由所说明的实施方案中可见，纯氧或富氧气体由靠近叶轮装置的一个或多个注氧点直接注入到液体本体的再循环部分中。对于本发明

来说，靠近叶轮装置的部位是在叶轮装置产生的湍流场、包括叶轮的抽吸和排放流场中的点。应当指出，在反应器下部区域中的中空引流管与叶轮装置下面形成的翻滚区（即，图 2 中的翻滚区 B），构成了由该叶轮装置产生的湍流场的很重要的部分。

在实施本发明的一项说明性实施例中，通过液体对二甲苯在本发明图 2 实施方案反应器 1 中氧化产生对苯二甲酸。用乙酸作为溶剂，使用 500-3000ppm 的钴/锰催化剂，以溴化氢形式的溴作为引发剂，溴与催化剂总量之比为 0.3:1。在 115-180 磅/平方英寸的压力下采用约 200℃ 的反应温度。在叶轮装置 9 和径向混合器 10 之间的剪切很高的部位经由管 17a 将基本上纯的氧注入到引流管中。结果，氧很快以很小气泡的形式分散。因此，氧在转移到液相中时迅速消耗。一部分反应混合物在所用的反应条件下蒸发，通过蒸发冷却作用除掉了反应热。因为图中所示的引流管的位置与构型，向上升的气体在中空引流管 6 锥形漏斗状上半部 6a 的顶部再被吸入到向下流动的液体内的趋势减至最小。从而大大减小或避免了气蚀作用的可能性。同样，也避免了不希望发生的反应物氧在引流管 6 下半部内被稀释。结果，所用的氧被有效利用，成功地利用了蒸发冷却作用，而且与基于空气的制造对苯二甲酸的现有技术相比，溶剂的损失显著减少。

在本发明的优选实施方案中最好是使用基本上纯的氧，但是也可以用接近纯的氧气实施本发明。对于本发明来说，这种接近纯的氧是氧含量比空气高得多的富氧空气，例如氧含量至少为 50%、优选至少约 90% 的富氧空气。

本发明在有机化合物氧化领域作出了重大进展。这种高度有效的 LOR 系统经过理想地改良，可以在无气蚀作用下使用，使得这种理想的

LOR气液混合方法和系统能以蒸发冷却的方式使用。本发明的实施不仅使LOR方法及系统能有效地扩展到形成固体产物或副产物的氧化反应，而且在实施本发明中使用纯的或接近纯的氧使得有可能采用各种反应条件以减少不良副产物的形成、减小反应系统中的溶剂消耗和气体通过量以及废气的产生。本发明的蒸发冷却特点在进一步降低液体反应物和溶剂的消耗方面提供了出乎意料的重大好处。所有这些好处都提高了在各种实际工业操作中进行有机化合物氧化反应的技术上与经济上的可行性。

说明书附图

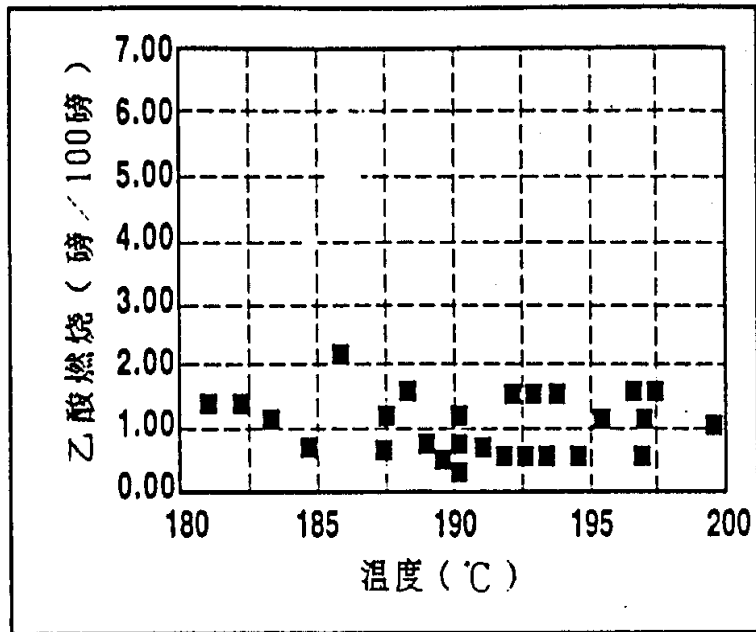


图 1

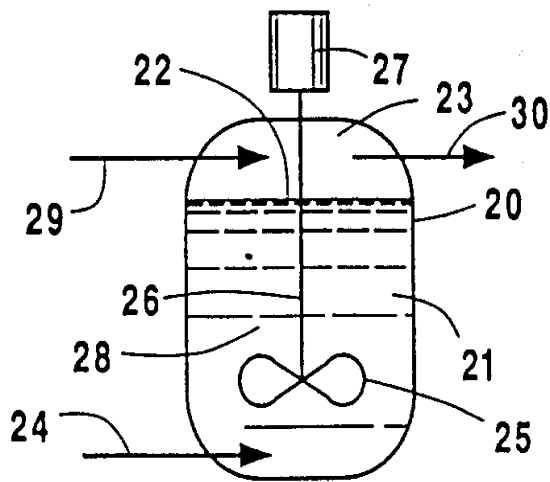


图 3

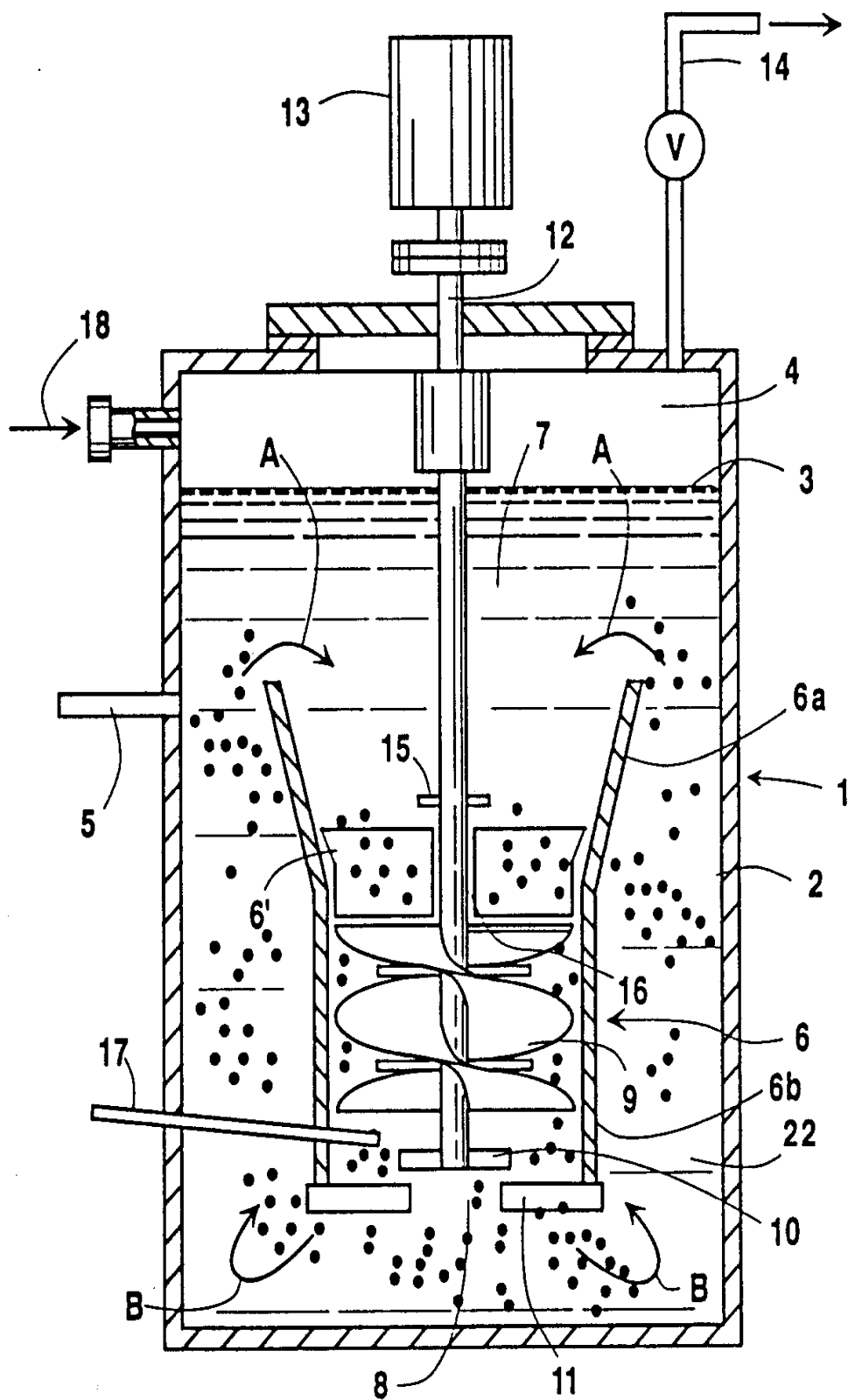


图 2