(19) **RU** (11) **2 140 898** (13) **C1**

(51) МПК[6] **C 07 C 51/16, B 01 J 10/00, B 01 F 3/04**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 95107151/04, 10.05.1995

(24) Дата начала действия патента: 10.05.1995

(30) Приоритет: 11.05.1994 US 08/241,444

(46) Дата публикации: 10.11.1999

(56) Ссылки: EP 0264905 A1, 20.10.87. SU 66493 A, 30.12.44. RU 2036713 C1, 09.06.95. RU 2064824 C1, 10.08.96. US 4562285 A, 31.12.85. US 4334086 A, 08.06.82. EP 0374967 A1, 22.12.89. EP 0678328 A1, 17.04.95. FR 2646789 A1, 16.11.90. EP 0057659 A2, 11.08.82. EP 0374967 A1, 27.06.90. EP 0454140 A1, 30.10.91. EP 0579251 A1, 19.01.94.

(98) Адрес для переписки:
129010, Россия Москва, ул.Большая Спасская, 25, стр.3, ООО "Городисский и Партнеры"

(71) Заявитель:
Праксайр Текнолоджи, Инк. (US)

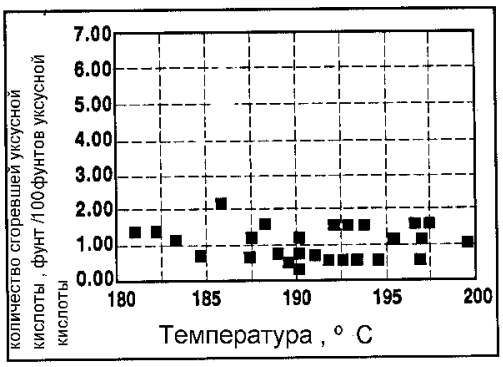
(72) Изобретатель: **Джеффри Пол Кингсли (US), Анне Кэтрин Роби (US)**

(73) Патентообладатель:
Праксайр Текнолоджи, Инк. (US)

(54) СПОСОБ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И СИСТЕМА ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

(57) Реферат:

Использование: нефтехимия. Сущность изобретения: окисление органических соединений проводят чистым или практически чистым кислородом в реакционном аппарате с испарительным охлаждением. При этом реакционный аппарат не содержит охлаждающего средства с прямым механическим контактом. Технический результат: окисление органических соединений, сопровождающееся образованием твердых продуктов или побочных продуктов, облегчается благодаря исключению необходимости прямого контакта поверхностей теплообмена. 2 с. и 9 з.п.ф-лы, 3 ил.



Фиг.1

RU 2140898 C1

RU 2140898 C1

(19) **RU** (11) **2 140 898** (13) **C1**

(51) Int. Cl.[6] **C 07 C 51/16, B 01 J 10/00, B 01 F 3/04**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 95107151/04, 10.05.1995

(24) Effective date for property rights: 10.05.1995

(30) Priority: 11.05.1994 US 08/241,444

(46) Date of publication: 10.11.1999

(98) Mail address:
129010, Rossija Moskva, ul.Bol'shaja Spasskaja, 25, str.3, OOO "Gorodisskij i Partnery"

(71) Applicant:
Praksajr Teknolodzhi, Ink. (US)

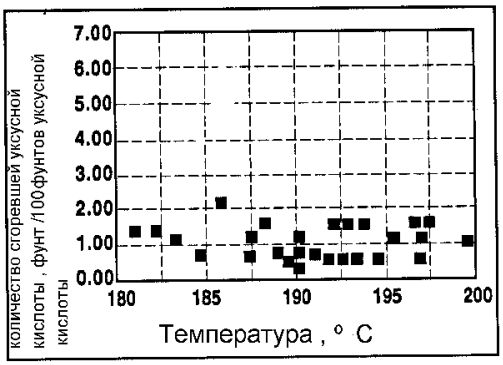
(72) Inventor: Dzheffri Pol Kingsli (US), Anne Kehtrin Robi (US)

(73) Proprietor:
Praksajr Teknolodzhi, Ink. (US)

(54) METHOD OF OXIDATION OF ORGANIC COMPOUNDS AND SYSTEM FOR ITS EMBODIMENT

(57) Abstract:

FIELD: petrochemistry. SUBSTANCE: organic compounds are oxidized with pure of practically pure oxygen in reaction apparatus with transpiration cooling. In this case, reaction apparatus has no cooling means with direct mechanical contact. EFFECT: alleviated oxidation of organic compounds accompanied by formation of solid products or byproducts due to exclusion of direct contact of heat exchange surfaces. 11 cl, 3 dwg



Фиг.1

RU 2140898 C1

RU 2140898 C1

Изобретение относится к перемешиванию газов и жидкостей. Более конкретно, оно относится к окислению органических химикатов с помощью чистого или почти чистого кислорода.

В реакциях окисления органических химикатов, в которых продукты окисления или побочные продукты не оседают в реакторе в виде твердых материалов, для отвода теплоты реакции обычно используется прямое контактное охлаждение с помощью охлаждающих змеевиков. В трехфазных системах, в которых некоторая часть реакционной смеси представляет собой осажденную твердую фазу, осаждение твердых веществ на поверхностях теплопередачи может быстро уменьшить способность поверхностей к теплообмену. Кроме того, площадь поверхности теплообмена для отвода тепла в высокоэкзотермичных реакциях окисления органических соединений может быть слишком большой по сравнению с объемом реактора.

Большинство промышленных реакций жидкофазного окисления органических химикатов проводится при использовании воздуха в качестве удобного источника кислорода. В таких процессах окисления инертный компонент подаваемого воздуха - азот отпаривает часть летучих компонентов реакционной смеси. Охлаждающий эффект вследствие скрытого отвода теплоты реакции при таком испарении уравновешивает выделяющуюся теплоту реакции окисления. Для данного количества избытка воздуха или инертного газа, протекающего через реактор окисления, имеет место зависимость между температурой реактора окисления и рабочим давлением, при котором проводится реакция окисления. Эта зависимость между реакционной температурой и давлением зависит от состава реакционной смеси и объема используемого избытка газа. Способы, базирующиеся на охлаждении при испарении воздуха, обычно требуют относительно высокого давления и температуры для окисления любого конкретного органического соединения.

Исходный воздух, подаваемый в реактор, до вдувания в реактор через трубопровод или затопленный барботер, должен быть сжат до давления немного выше рабочего давления в реакторе. По мере того, как пузырьки воздуха диспергируются и циркулируют через жидкую фазу, концентрация кислорода в пузырьках понижается, поскольку кислород растворяется и реагирует с органическим соединением, находящимся в жидкой фазе. Пузырьки воздуха высвобождаются из жидкой фазы и собираются в верхней части реактора, образуя сплошную газовую фазу. Эта верхняя газовая фаза содержит отходящий газ, который должен быть отведен для того, чтобы обеспечить подачу свежего очистного воздуха при сохранении соответствующего удерживания газа для обеспечения желаемого переноса кислорода из исходного воздуха к жидкой фазе, содержащей органическое вещество.

Чтобы исключить вероятность взрыва или воспламенения, концентрация кислорода в верхней газовой фазе в верней части реактора должна поддерживаться ниже предела воспламенения. Для этого концентрация кислорода должна поддерживаться ниже, чем 8-9% об. Обычно для обеспечения безопасных пределов ниже предела воспламенения концентрацию кислорода поддерживают ниже 5% об. Таким образом, в хорошо перемешиваемом резервуаре реактора средняя концентрация нерастворенного кислорода в циркулирующих пузырьках воздуха должна быть ниже 5% для гарантии того, что средняя концентрация кислорода в газе, который собирается в верхнем пространстве реактора, не превышает пределов воспламенения.

Концентрация кислорода в газовом пространстве является функцией скорости подачи в реактор исходного воздуха и скорости расхода кислорода из исходного воздуха за счет реакции с окисляемым органическим веществом. Для большинства жидкофазных реакций окисления общая скорость расхода кислорода определяется скоростью переноса кислорода, то есть пузырьки газа, из газовой фазы в жидкую фазу. Так как скорость переноса кислорода пропорциональна парциальному давлению кислорода в газовой фазе, которое пропорционально объемной фракции кислорода в газовой фазе, 5%-ное ограничение по содержанию кислорода в газовой фазе, как показано выше, в значительной степени ограничивает скорость переноса кислорода, замедляя таким образом окисление органического вещества.

По мере циркулирования пузырьков воздуха внутри реактора, растворитель, вода, летучие органические соединения (ЛОС) и побочные газы, такие как CO и CO_2, собираются в сплошном верхнем газовом пространстве и выводятся из реактора. Общее количество летучих компонентов, которые выводятся из реактора вместе с инертным отходящим газом, пропорционально общему количеству израсходованного газа, которое пропорционально скорости подачи воздуха.

В США федеральные, государственные и местные стандарты, регламентирующие качество воздуха, которое имеет отношение к работе конкретного оборудования, определяют степень, до которой эти летучие компоненты должны удаляться из выводимого газа, прежде, чем он поступит в атмосферу. Растворители обычно представляют собой ценные компоненты процессов окисления, поэтому они обычно конденсируются и рециркулируются в реактор. Остаточные количества органических соединений обычно отпариваются из инертного выводимого газа и образуют поток жидких отходов отпарной колонны. Некоторые системы по обработке выводимого газа могут также включать системы по уничтожению оксидов углерода, как этого требуют стандарты качества воздуха. Так как общее количество материалов, которые должны быть удалены из выводимого газа, пропорционально скорости подачи воздуха в реактор, размеры оборудования для обработки выходящего газа и количество отходов, которые образуются в процессе окисления, также пропорциональны скорости подачи воздуха.

При проведении окисления органических соединений использование чистого или почти чистого кислорода обеспечивает реализацию больших преимуществ. Однако безопасное и

RU 2140898 C1

RU 2140898 C1

эффективное добавление чистого кислорода в системы окисления требует специальных предосторожностей из-за большой вероятности воспламенения или взрыва. Litz и др. в патенте США 4800480 описывает высокоэффективную реакторную систему жидкофазного окисления (РЖО) вместо обычных систем, которые непригодны или неэффективны для использования в качестве исходного сырья кислорода вместо воздуха. Система РЖО позволяет пузырькам газа рециркулировать вместе с рециркулирующим потоком части жидкой смеси органического химиката, отделенной от головного газового пространства с целью улучшения эффективности использования кислорода при исключении потерь значительных количеств газа из верхнего газового пространства. По мере того, как пузырьки газа рециркулируют и кислород переносится в жидкую фазу, концентрация кислорода в пузырьках газа уменьшается. В результате, преимущество, получаемое за счет использования чистого кислорода, уменьшается.

Для окисления органических химикатов, реагирующих очень быстро, эффективность использования кислорода действительно очень высока. Большая часть кислорода поглощается при первом прохождении через импеллер, используемый в системе РЖО, и преимущество в переносе массы сильно уменьшается на последующих прохождениях через импеллер. Для таких систем рециркуляции пузырьков газа нежелательна. Кроме того, вследствие природы качающего вниз импеллера и окружающей всасывающей трубы, используемой в системе РЖО, описанной Litz и др., большие объемы газа во всасывающей трубе могут вызвать кавитацию в смешивающем устройстве. Если имеет место такая кавитация, импеллер перестает закачивать жидкость или разбивать и диспергировать кислород в виде мелких пузырьков в рециркулирующей массе жидкого органического химиката. Если желательно использование испарительных систем охлаждения вместо обычно используемых средств прямого контактного охлаждения, то будет необходимо присутствие большего количества летучих веществ или пара в реакторе по сравнению со способами прямого контактного охлаждения. Однако, если во всасывающую трубу рециркулируются большие количества пара, вероятны нежелательная кавитация и прекращение необходимого смешивания чистого кислорода и жидкости, подвергаемой окислению. Так как преимущества испарительной системы охлаждения заключаются в решении проблем, связанных с использованием систем с прямым контактом поверхностей теплообмена, необходима модификация системы импеллер/всасывающая труба в РЖО, чтобы уменьшить количество рециркулируемого в реактор газа, повышая таким образом общую эффективность системы РЖО, в которой используется окисление с испарительным охлаждением.

Таким образом, предметом настоящего изобретения является создание способа и системы для окисления органических химикатов с испарительной системой охлаждения реакционной смеси для решения проблем, связанных с использованием прямого контакта поверхностей теплообмена.

Другим предметом изобретения является применение РЖО-системы и способа, в которых используется испарительная система охлаждения и чистый или почти чистый кислород, для окисления органических жидкостей.

Принимая во внимание эти и другие предметы, изобретение далее описано более подробно, причем его новые признаки частично указаны в прилагаемой формуле изобретения.

Система РЖО модифицирована таким образом, чтобы минимизировать рециркуляцию пузырьков газа через ее всасывающую трубу, таким образом предотвращая нежелательную кавитацию. Испарительное охлаждение, которое требует больших количеств пара в реакторе, чем при использовании технологии прямого контактного охлаждения, может быть выгодно использовано в реакциях окисления органических химикатов с использованием чистого или почти чистого кислорода, при которых часть продуктов окисления или побочных продуктов находится в твердом состоянии.

Здесь и далее изобретение описано со ссылками на прилагаемые чертежи.

Фиг. 1 представляет собой график зависимости сгорания уксусной кислоты от температуры при использовании РЖО-способа настоящего изобретения с испарительным охлаждением;

фиг. 2 представляет собой схематично изображенный вид сбоку смешивающего сосуда РЖО, который является воплощением изобретения; и

фиг. 3 представляет собой схематично изображенный вид сбоку реактора обычного типа, который может быть использован в циклах с применением испарительного охлаждения для окисления углеводородов кислородом вместо воздуха.

Настоящее изобретение реализовано при проведении необходимых реакций окисления органических химикатов с чистым или почти чистым кислородом по способу, позволяющему использовать испарительную систему охлаждения, особенно с учетом преимущества использования системы и способа РЖО для такого окисления. Для реакций, в которых часть продукта окисления или побочные продукты находятся в твердом состоянии, изобретение позволяет избежать проблем, связанных с применением на практике поверхностей теплообмена, которые возникают при оседании твердых веществ на поверхности теплообмена охлаждающего змеевика и подобных ему устройств. В результате безопасное и эффективное использование чистого или почти чистого кислорода для окисления органического химиката в общем случае может быть проведено с использованием испарительной системы охлаждения для отвода теплоты, выделяющейся в ходе реакции окисления. Применение изобретения дает возможность реализовать рассматриваемый способ и систему при температуре кипения окисляемой реакционной смеси без существенного избытка кислорода.

Применение модифицированного способа и системы РЖО, описанных здесь и в формуле изобретения, для окисления органических химикатов существенно

RU 2140898 C1

RU 2140898 C1

увеличивает перенос массы кислорода из газовой фазы в жидкую фазу, увеличивая таким образом общую скорость реакции по сравнению с использованием воздуха в качестве источника кислорода. Система РЖО, которая используется в настоящем изобретении, минимизирует рециркуляцию пузырьков газа через всасывающую трубу, что является желательным, так как кислород в основном поглощается после первого прохода через качающую вниз систему спиральный импеллер/всасывающая труба, расположенную внутри реактора и внутри поворотных камер, описываемых ниже. Для достижения экономичности способа изобретения скорость, с которой поглощается кислород, то есть, скорость, с которой он переносится в жидкость и реагирует с окисляемым органическим химикатом, должна быть очень высокой.

Одно из важных преимуществ технологии РЖО настоящего изобретения заключается в том, что, так как газожидкостная реакционная смесь подается из всасывающей трубы с высокой скоростью, образуя в результате струю, которая увлекает за собой окружающую жидкость снаружи всасывающей трубы и ударяется о днище реактора, на дне реактора формируются поворотные камеры. Эти поворотные камеры в значительной степени задерживают диспергированную газовую фазу до тех пор, пока она или полностью не израсходуется, или не объединится до пузырьков с критическим диаметром, которые имеют достаточную плавучесть для того, чтобы подняться через слой жидкости и отделиться. Такая модель жидкостной динамики обеспечивает высокую эффективность использования кислорода.

Условия окисления органических соединений в модифицированной РЖО-системе настоящего изобретения будут преимущественно находиться в пределах условий промышленных способов, основанных на использовании воздуха. Наиболее значительное отличие состоит в том, что для данной реакционной смеси и рабочей температуры рабочее давление будет ниже для способа, использующего кислород, по сравнению со способом, основанным на применении воздуха.

Следует отметить, однако, что для некоторых специфичных процессов окисления оптимальные условия, такие как рабочая температура и концентрация катализатора, для реакций, использующих кислород, могут отличаться от соответствующих реакций, основанных на использовании воздуха. Для типичных реакций окисления экономичность способа, использующего воздух, определяется соотношением выгоды, получаемой от влияния высокой температуры на скорость реакции и конверсию, и потерь в селективности процесса и выходе продукта в условиях повышенной рабочей температуры. Такая потеря селективности в увеличении потерь растворителя и/или реагента в виде побочных продуктов, таких как диоксид и оксид углерода. При использовании кислородного способа с испарительным охлаждением в соответствии с настоящим изобретением конверсия продукта и скорость реакции, как установлено, возрастают с ростом температуры, но влияния температуры на величину потерь растворителя не отмечено.

На фиг. 1 сгорание кислотного растворителя, представленное в виде функции от температуры, относится к процессу окисления п-ксилола до терефталевой кислоты по способу настоящего изобретения с испарительным охлаждением. Любой квалифицированный в данной области специалист заметит, что взаимодействие с кислородом уксуснокислого растворителя является нежелательным и, как установлено, при обычных температурах, лежащих в интервале от 180 до 200°С, это взаимодействие значительно ниже в сравнении с процессами, использующими воздух. Указанные данные представлены для реактора РЖО на 3,3 л, модифицированного в соответствии с настоящим изобретением. Внутренний диаметр реактора составляет 12,7 см (5 дюймов), и внутри всасывающей трубы устанавливаются как импеллер на 5,08 см (2-дюймовый), так и импеллер на 7,62 см (3-дюймовый). Скорость вращения составляет 100 об/мин, причем вышеуказанная всасывающая труба устанавливается в реакторе, описанном и заявленном в данном описании. Исходная смесь обычно представляет собой 11%-ный п-ксилол. В качестве катализатора реакции используется кобальт или марганец в виде уксуснокислых солей при концентрации от 200 до 2000 частей на миллион (ppm) и от 500 до 3000 частей на миллион (ppm) соответственно. В качестве инициатора используется бром в виде бромистого водорода при концентрации в исходной смеси от 400 до 3000 частей на миллион.

На фиг. 2 представлена модифицированная РЖО-система, приемлемая для использования в соответствии с настоящим изобретением для окисления органических жидкостей чистым или почти чистым кислородом с применением испарительного охлаждения реакционной смеси. В этом воплощении реакционный аппарат 1 содержит слой органической жидкости 2 с газожидкостной границей 3 и верхней газовой фазой 4. Жидкий продукт выводится из реакционного аппарата 1 через трубопровод 5. В соответствии с РЖО-системой Litz и др., полая всасывающая труба 6 обычно располагается про центру реакционного аппарата 1 с открытым концом 7 вверху и открытым концом 8 внизу. Импеллер 9 устанавливается внутри полой всасывающей трубы 6. Такой импеллер 9 представляет собой качающий вниз спиральный импеллер, приспособленный для продвижения вниз потока жидкости с высокой скоростью от указанного слоя жидкости 2 в полую всасывающую трубу 6, образования турбулентных поворотных камер В, и продвижения оттуда вверх жидкости в кольцевом пространстве между боковым цилиндром реакционного аппарата и внешней поверхностью полой всасывающей трубы 6. Импеллер 9 обычно включает импеллер радиального потока 10 и, если это необходимо, нижнюю перегородку 11 для продвижения рециркулируемого потока жидкости в реакционном аппарате 1. Для приведения в рабочее состояние импеллера 9 из реакционного аппарата 1 для соединения с подходящим приводящим в движение средством 13 выводится вверх приемлемый

RU 2140898 C1

RU 2140898 C1

приводной вал 12.

На фиг. 2 патента Litz и др. можно увидеть, что полая всасывающая камера 29 оптимально включает конически расширяющуюся часть 30а на верхнем конце камеры, которая служит для того, чтобы продвигать поток смеси пузырьки газа-жидкость во всасывающую камеру для перемещения ее вниз. В модифицированной РЖО-системе настоящего изобретения конически расширяющаяся часть аналогично располагается в верхней части полой всасывающей трубы 6, но конфигурация указанной конически расширяющейся части совершенно отличается от конически расширяющейся части изобретения Litz и др. и она используется для противоположной цели - для уменьшения количества пузырьков газа, подаваемых вниз в полую всасывающую трубу 6. Таким образом, вертикально удлиненная конически расширяющаяся часть 6а полой всасывающей трубы 6 простирается вверх над практически цилиндрической нижней частью 6б всасывающей трубы, в которой располагается импеллер 9. Увеличение диаметра наверху конически расширяющейся части 6а служит для минимизации скорости спускающегося вниз потока жидкости. А через верх полой всасывающей трубы 6, посредством чего существенно уменьшается часть пузырьков газа, поднимающихся в реакционном аппарате снаружи полой всасывающей трубы 6, которая продвигается вниз в импеллер 9 с потоком жидких реагентов, спускающихся в полой всасывающей трубе 6. Для этой цели вертикально удлиненная, конически расширяющаяся верхняя часть 6а поднимается в вертикальном направлении на приблизительно от 100 до 200%, предпочтительно на приблизительно от 100 до 150% от длины нижней части 6б полой всасывающей трубы, в которой располагается импеллер, и которая обычно имеет цилиндрическую, неконическую конфигурацию. Диаметр верхней части всасывающей трубы, то есть увеличенный верхний диаметр верхней части 6а, подбирается таким образом, чтобы свести до минимума скорость жидкости, стекающей вниз через верх всасывающей трубы, например, в некоторых воплощениях до скорости приблизительно 45,72 см/с (1,5 футов/с). Хотя размеры верхней части 6а всасывающей трубы 6 меняются в зависимости от всех обстоятельств конкретного применения, между верхней частью 6а и стенками реакционного аппарата будет просвет величиной приблизительно от 0,5 до 4,0 диаметров всасывающей трубы. В некоторых случаях увеличенный верхний диаметр верхней части 6а будет составлять от 1,5 до 3,0 диаметров нижней части 6б. В отдельных воплощениях изобретения увеличенный диаметр верхней части 6а будет составлять приблизительно от 40 до 80% внутреннего диаметра или ширины реакционного аппарата, предпочтительно приблизительно от 50 до 60%. Для отдельных случаев геометрия и скорость вращения импеллера представляет собой факторы, зависящие от размера всасывающей трубы 6 и ее верхней части 6а. Скорость прокачивания вниз жидкости через импеллер обычно будет составлять приблизительно от 152,4 или 182,88 до 243,84 см/с (5 или 6 до 8 футов/с) или более, с тем, чтобы создать поворотные камеры с высокой турбулентностью для задерживания нерастворенного кислорода и желаемого увеличения степени его растворения. Для продвижения вниз потока жидкости к импеллеру 9 желательно также, чтобы в конически расширяющейся части 6а полой всасывающей трубы 6 располагалась перегородка 6'.

В результате быстрого расхода исходного кислорода после введения в полую всасывающую трубу 6 и минимизации стекающего вниз потока жидкости через вверх всасывающей трубы модифицированная комбинация РЖО-импеллер/всасывающая труба настоящего изобретения эффективно снижает количество рециркулируемого газа, проходящего вниз через всасывающую трубу. Пузырьки газа, поднимающиеся вверх в реакционном аппарате с внешней стороны нижней части 6б полой всасывающей трубы содержат главным образом летучие органические соединения (ЛОС), растворитель для реагентов, пары воды и побочные продукты реакции, такие как CO и CO_2, причем в них содержится небольшое количество нерастворенного кислорода. Испарение летучих органических соединений обеспечивает испарительное охлаждение, которое необходимо для отведения теплоты реакции. Следует отметить, что пузырьки газа, поднимающиеся в реакционном аппарате 1 главным образом по соседству с верхом верхней части 6а полой всасывающей трубы 6 и в области над всасывающей трубой и газожидкостной границей 3, содержат очень мало кислорода, так что содержание последнего легко поддерживается в указанных пределах, исключающих вероятность воспламенения или взрыва. Область слоя жидкости 2 около верхней части 6а полой всасывающей трубы 6 и в части жидкого слоя выше верхней части 6а составляет, таким образом, относительно неподвижную зону с меньшей турбулентностью, аналогичную зоне, создаваемой в РЖО-способе и системе в соответствии с патентом Litz и др. Следует понимать, что газы выводятся из верхней газовой фазы 4 через выводное приспособление 14 в течение всего процесса окисления. Также следует отметить, что для целей настоящего изобретения желательно, чтобы заниженная неконическая часть 6б полой всасывающей трубы 6 располагалась в нижней половине реакционного аппарата 1, как это показано на фиг. 2, предпочтительно около днища аппарата, так чтобы обеспечить столкновение между смесью пузырьков газа и жидкости, которая выводится у днища реакционного аппарата 1, и у днища аппарата.

Для создания совершенно других моделей газового потока, которые необходимы для настоящего изобретения, в сравнении со смешением газа и жидкости описанным в патенте Litz и др., перегородка, соответствующая направляющей перегородке 34, используемой в системе Litz и др. для направления смеси пузырьков газа и жидкости в верхнюю часть полой всасывающей камеры 29, в настоящем изобретении не используется. В настоящем изобретении, однако, используется

RU 2140898 C1

RU 2140898 C1

небольшая горизонтальная перегородка, то есть диск 15, которая располагается в полой всасывающей трубе 6 вокруг приводного вала 12 в области над импеллером. Такая перегородка служит для предотвращения вовлечения газа в вихревые потоки из головной газовой фазы 4 вдоль приводного вала 12.

Как указывалось выше, изобретение и, в частности, модифицированный РЖО-способ и система используют чистый или почти чистый кислород для окисления органических соединений, причем для отвода теплоты реакции, выделяющейся в процессе окисления, применяется испарительное охлаждение. При этом переход кислорода из газовой фазы в жидкую фазу значительно усиливается, так что увеличивается общая скорость реакции по сравнению с реакциями окисления, основанными на использовании воздуха. Настоящее изобретение дает возможность обеспечить быстрое потребление кислорода, так что достигается очень высокая эффективность его использования, то есть достигается по меньшей мере потребление 75% и предпочтительно 90% или более при первом введении чистого или почти чистого кислорода непосредственно в полую всасывающую трубу 6, описанную здесь. Такое использование чистого кислорода, связанное с конфигурацией полой всасывающей трубы 6, описанной выше, сводит до минимума рециркуляцию пузырьков газа через полую всасывающую трубу, дает возможность использовать преимущества испарительного охлаждения и предотвращает нежелательную кавитацию в импеллере 9, которая препятствует или мешает желаемой рециркуляции жидких реагентов и дроблению и быстрому диспергированию кислорода в жидких реагентах.

Для обеспечения технологии испарительного охлаждения настоящего изобретения чистый или практически чистый кислород добавляется в реакционный аппарат 1 в точке высокой турбулентности внутри полой всасывающей трубы 6, или как раз ниже ее, а не в какой-нибудь еще другой точке жидкого слоя 2. Хотя добавление кислорода может быть проведено в любой удобной точке с высокой турбулентностью в полой всасывающей трубе 6, как, например, через трубопровод для впрыскивания 16 непосредственно в нижнюю часть трубы 6б непосредственно над импеллером 9, желательно и удобно вводить кислород в систему через впрыскивающий трубопровод 17 в точку в нижней части 6в ниже спирального импеллера 9 и импеллера радиального потока 10, такого как плоская лопастная турбина, если она используется, или в точку в нижней части 6б между спиральным импеллером 9 и импеллером радиального потока 10, если он используется. Можно подчеркнуть, что эти точки представляют собой точки высокого сдвига. Следует также отметить, что введение кислородного сырья в точки с высокой турбулентностью или с высоким сдвигом имеет большое значение для достижения желаемого быстрого потребления кислорода. Изначально высокая концентрация кислорода в газовой фазе в точке ввода служит для повышения скорости переноса кислорода в данную область жидких реагентов, в которой в противном случае кислород быстро бы исчезал вследствие высокой скорости реакции окисления.

Анализируя воплощение изобретения, представленное на фиг. 2, следует понимать, что азот и другие инертные разбавляющие газы могут поступать в верхнюю газовую фазу 4 через трубопровод 18 для поддержания в верхней газовой фазе 4 безопасной концентрации кислорода, то есть ниже пределов воспламенения. В этой связи необходимо отметить, что конфигурация всасывающей трубы является насосом, который создает поворотные камеры, где задерживается нерастворенный кислород, что обеспечивает высокую эффективность его использования и ограничивает количество азота и другого инертного разбавляющего газа, необходимое для верхней газовой фазы в сравнении с воплощением, представленным на фиг. 3, которая обсуждается ниже.

Следует отметить, что в менее предпочтительном воплощении замена кислородом воздуха при окислении органических соединений, например, углеводородов, может быть осуществлена в обычных реакционных аппаратах, работающих таким образом, что теплота, выделяющаяся в процессе реакции окисления, отводится за счет испарительного охлаждения. На фиг. 3 в реакционном аппарате 20, содержащем жидкие реагенты 21, газожидкостную границу 22 и верхнюю газовую фазу 23, имеется трубопровод 24 для ввода кислорода. Приспособление для перемешивания 25, приводимое в движение с помощью приводного вала 26 и двигателя 27, используется для диспергирования кислорода, который предпочтительно должен вводиться ниже указанного приспособления для перемешивания 25, с образованием пузырьков 28 в слое жидких реагентов 21. Азот и другой инертный выводной газ вводится в верхнюю газовую фазу 23 через трубопровод 29 и отводимый газ удаляется из нее через трубопровод 30.

При проведении реакции окисления в реакционном аппарате 20 при температуре кипения реакционной смеси, то есть без избытка кислорода, теплота реакции, выделяющаяся при окислении, отводится из реакционной вмеси за счет испарительного охлаждения. При таких условиях реализуются многие преимущества, которые наблюдаются в случае процессов, основанных на использовании кислорода, то есть повышенная скорость реакции, уменьшенный выводимый поток, понижение образования побочных продуктов реакции. Однако, чтобы исключить проблемы, связанные с опасными концентрациями кислорода в верхней газовой фазе 23 при таких операциях, в верхнюю газовую фазу должны подаваться большие количества азота или другого инертного выводимого газа. Дополнительные затраты на азот или другой газ могут привести к тому, что такое воплощение с практической точки зрения будет неэкономичным. Для того, чтобы сделать рассматриваемое воплощение способа экономически выгодным, для переноса кислорода за счет распределения кислородного сырья в виде мелких пузырьков и обеспечения более длительного времени нахождения пузырьков кислорода в жидкой

RU 2140898 C1

RU 2140898 C1

фазе должно быть эффективным использование импеллера.

Очевидно, что в настоящем изобретении, описанном выше, могут быть выполнены различные изменения и модификации, которые не будут затрагивать объема притязаний прилагаемой формулы изобретения. Способ и система настоящего изобретения могут использоваться для экзотермического окисления любых органических соединений. По причинам, указанным выше, изобретение особенно рекомендуется для окисления тех органических соединений, при окислении которых образуются твердые соединения в качестве целевых продуктов или в качестве побочных продуктов реакции. Любые полиалкилароматические соединения, такие как п-ксилол, являются примерами органических соединений, для которых окисление с использованием технологии испарительного охлаждения настоящего изобретения особенно полезно. Кроме получения терефталевой кислоты получение любых других дикарбоновых кислот, таких как изофталевая кислота, тримеллитовая кислота и 2,6-нафталиндикарбоновая кислота, представляют собой примеры промышленного использования настоящего изобретения.

Как будет видно из описания иллюстративных воплощений, чистый кислород или обогащенный по кислороду газ вводятся непосредственно в рециркулируемую часть слоя жидкости при расположении точки или точек ввода кислорода около импеллера. Для целей настоящего изобретения расположение около импеллера представляет собой расположение в пределах области турбулентного потока, производимого с помощью импеллера, включая области засасывания и выброса потока. Следует отметить, что поворотные камеры, то есть - поворотные камеры B на фиг. 2, образованные в нижней части реакционного аппарата ниже полой всасывающей трубы и импеллера составляют весьма значительную часть области турбулентного потока, производимого с помощью импеллера.

В иллюстрирующем примере применения изобретения при окислении жидкого п-ксилола в аппарате 1 (фиг. 2 воплощения изобретения) получают терефталевую кислоту. В качестве растворителя используют уксусную кислоту и кобальт-марганцевый катализатор в количестве 500-3000 частей на миллион. Кроме того, используют бром в виде бромистого водорода в качестве инициатора, при соотношении брома к общему количеству катализатора 0,3:1. Температуру реакции поддерживают около 200°C при давлении 7,83 - 12,23 атм. (115-180 фунтов/кв. дюйм). Через линию 17a во всасывающую трубу в точке очень высокого сдвига между импеллером 9 и радиальным смешивающим устройством вводят практически чистый кислород. В результате кислород быстро диспергируется в виде очень мелких пузырьков. Таким образом, кислород при переносе в жидкую фазу быстро поглощается. Испарение части реакционной смеси происходит в реакционных условиях, применяемых для удаления теплоты реакции с помощью испарительного охлаждения. Из-за расположения и формы всасывающей трубы, которые представлены на чертеже, повторное поглощение поднимающихся вверх газов стекающей вниз жидкостью в конически расширяющейся верхней части 6a полой всасывающей трубы 6 сводится к минимуму. Таким образом, существенно понижается или предотвращается возможность кавитации. Более того, предотвращается нежелательное разбавление кислорода в нижней части всасывающей трубы 6. В результате эффективно используется применяемый кислород, успешно реализуется испарительное охлаждение и потери растворителя весьма значительно снижаются по сравнению с предшествующим способом получения терефталевой кислоты с использованием искусственного воздуха.

Хотя использование существенно чистого кислорода желательно в предпочтительных воплощениях изобретения, другие газы, представляющие собой почти чистый кислород, могут также применяться при реализации настоящего изобретения. В настоящем изобретении почти чистый кислород представляет собой обогащенный кислородом газ с существенно большим содержанием кислорода, чем в воздухе, то есть воздух, обогащенный кислородом с содержанием по меньшей мере 50% кислорода, предпочтительно с содержанием кислорода по меньшей мере 90%.

Изобретение обеспечивает достижение значительных результатов области в окисления органических химикатов. Высокоэффективная РЖО-система модифицирована для проведения процесса без нежелательной кавитации и позволяет осуществить РЖО-способ смешивания газа и жидкости с испарительной системой охлаждения. Использование изобретения не только позволяет применять способ и систему РЖО для проведения реакций окисления, сопровождающихся образованием твердых продуктов и твердых побочных продуктов, но и использование чистого или почти чистого кислорода в рамках настоящего изобретения позволяет поддерживать реакционные условия такими, чтобы уменьшить образование нежелательных побочных продуктов и уменьшить расход растворителя и расход газа в реакционной системе, а также образование отходящего газа. Испарительное охлаждение, являющееся признаком настоящего изобретения, дает значительные и неожиданные выгоды, выражающиеся в уменьшенном расходе жидких реагентов и растворителя. Все эти выгоды улучшают техническую и экономическую осуществимость проведения реакций окисления органических химикатов в различных практических промышленных операциях.

Формула изобретения:

1. Способ окисления органических соединений, присутствующих в слое жидкости, содержащейся в реакционном аппарате, без существенных потерь кислорода в верхнюю газовую фазу, включающий удерживание слоя жидкости, содержащей органическое соединение, которое должно быть окислено, в органическом растворителе в виде рециркулирующего потока с помощью импеллера, расположенного в нем в полой

RU 2140898 C1

RU 2140898 C1

всасывающей трубе, находящейся в центре аппарата, имеющей открытые концы вверху и внизу для перемещения рециркулирующего потока жидкости вниз в полой всасывающей трубе, имеющей конически расширяющуюся верхнюю часть, причем слой жидкости имеет газожидкостную границу с верхним газовым потоком, введение чистого кислорода или обогащенного по кислороду газа непосредственно в рециркулирующую часть слоя жидкости в точке или точках ввода кислорода около импеллера, которые находятся в пределах турбулентного потока, производимого импеллером для быстрого диспергирования кислорода в жидкости в виде небольших пузырьков для быстрого потребления кислорода при введении в жидкость, причем теплота реакции, выделяющаяся при окислении органического соединения, отводится за счет испарительного охлаждения при испарении летучего органического материала и воды, присутствующих в слое жидкости, при этом пузырьки испарившегося органического материала и паров воды вместе только с небольшим количеством кислорода поднимаются вверх в слое жидкости в верхнюю часть реакторного аппарата к газожидкостной границе и верхней газовой фазе, при этом реакционный аппарат не содержит охлаждающего средства с прямым механическим контактом и выведение пузырьков испарившегося органического материала и паров воды из верхней газовой фазы с целью смешивания кислорода и органического соединения, которое должно быть окислено, в условиях, способствующих быстрому потреблению кислорода и испарению органических соединений и воды при минимальных количествах кислорода, поступающих в верхнюю газовую фазу, отличающийся тем, что импеллер, качающий вниз осевой поток, расположен в нижней части полой всасывающей трубы, имеющей конически расширяющуюся верхнюю часть, поднимающуюся вверх в вертикальном направлении на от 100 до 200% от длины нижней части трубы, причем верхняя часть имеет увеличенный диаметр для уменьшения до минимума скорости продвижения, введение чистого кислорода осуществляют в точку высокой турбулентности внутри полой всасывающей трубы или как раз ниже ее, при этом пузырьки испарившегося органического материала и паров воды вместе с небольшим количеством кислорода поднимаются вверх в слое жидкости в верхнюю часть реакторного аппарата к газожидкостной границе и верхней газовой фазе через относительно спокойную, практически нетурбулентную зону.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что включает пропускание инертного газа через верхнюю газовую фазу для приведения в инертное состояние небольших количеств кислорода, поступающих в верхнюю газовую фазу.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что импеллер имеет простирающийся вверх приводной вал и перегородку, расположенную на нем для предупреждения захватывания газа из головной газовой фазы вдоль приводного вала и в жидкость, поступающую в импеллер, при этом жидкость, проходящая вниз через прокачивающий вниз импеллер, имеет высокую скорость для создания высокотурбулентных поворотных камер, которые задерживают нерастворенный кислород, и повышает степень его растворения.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что точку ввода кислорода располагают в полой всасывающей трубе ниже импеллера, качающего вниз осевой поток.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что импеллер радиального потока располагают в полой всасывающей трубе ниже импеллера, качающего вниз осевой поток, при этом точку ввода кислорода располагают между импеллером, качающим вниз осевой поток, и импеллером радиального потока.

6. Способ по п.4, отличающийся тем, что импеллер радиального потока располагают в полой всасывающей трубе ниже импеллера, качающего вниз осевой поток, причем точку ввода кислорода располагают ниже импеллера радиального потока.

7. Способ по п.2, отличающийся тем, что слой жидкости поддерживают при температуре кипения реакционной смеси, при этом в нем присутствует небольшой избыток газообразного кислорода.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что удлиненную конически расширяющуюся верхнюю часть полой всасывающей трубы устанавливают вверх на приблизительно от 100 до 150% от длины ее нижней части.

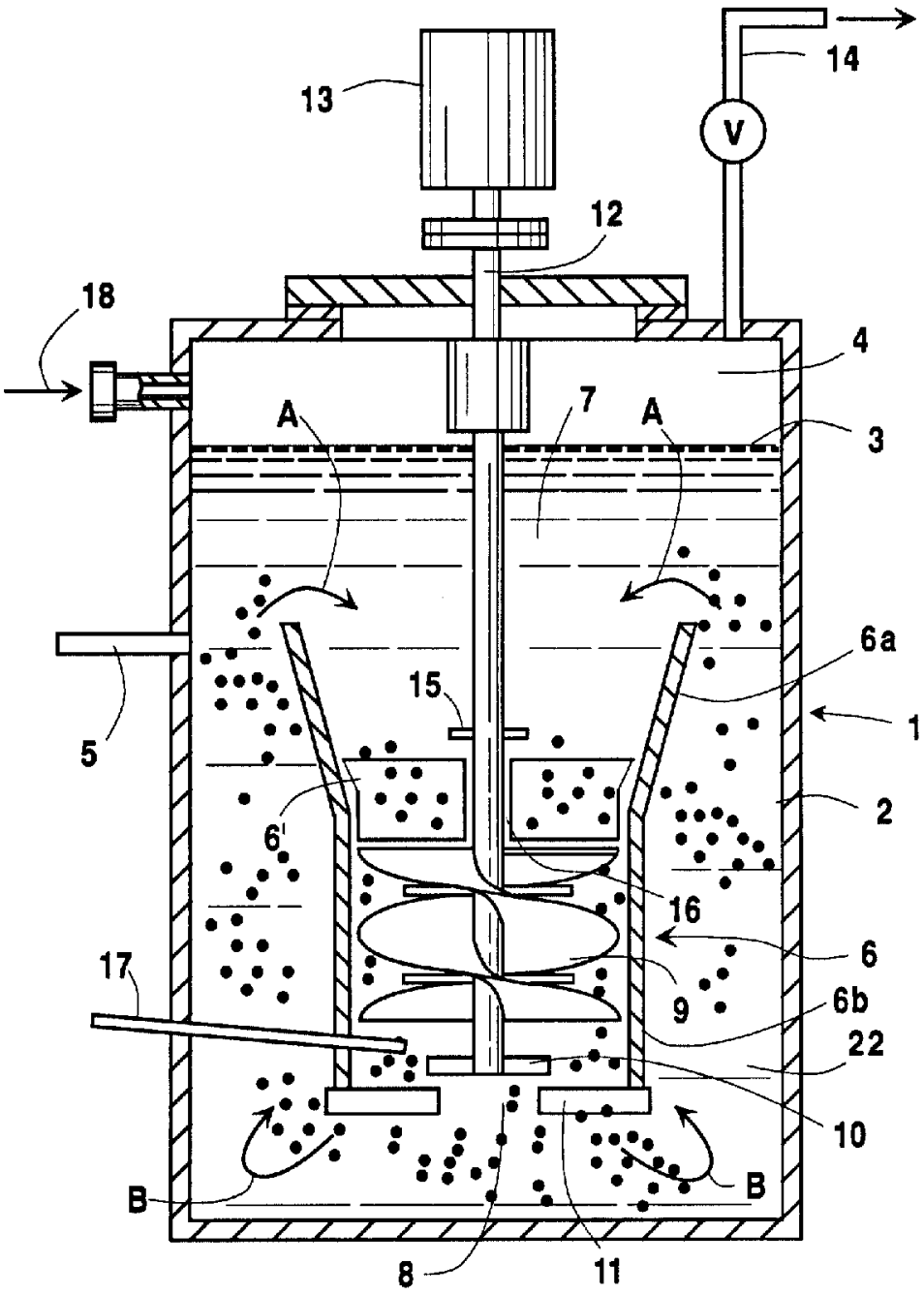
9. Система для окисления органических соединений, находящихся в слое жидкости без существенных потерь кислорода в верхнюю газовую фазу, включающая реакционный аппарат со слоем жидкости, верхней газовой фазой, импеллер для сохранения рециркулирующего потока жидкости, приспособление для ввода кислорода или газа непосредственно в слой жидкости в точке ввода около импеллера, вытяжные приспособления для выведения пузырьков органического материала и паров воды из верхней газовой фазы, при этом теплоотвод в системе происходит за счет испарительного охлаждения, трубопровод для пропускания инертного газа через верхнюю газовую фазу, расположенную в центре полую всасывающую трубу, в которой расположен импеллер, качающий вниз осевой поток, импеллер радиального потока, расположенный в полой трубе ниже импеллера, качающего вниз осевой поток, отличающаяся тем, что импеллер, качающий вниз осевой поток, расположен в нижней части полой всасывающей трубы, имеющей конически расширяющуюся верхнюю часть, поднимающуюся вверх в вертикальном направлении на от 100 до 200% от длины нижней части трубы, причем верхняя часть имеет увеличенный верхний диаметр для уменьшения до минимума скорости продвижения, при этом точка введения кислорода расположена в области высокой турбулентности внутри полой всасывающей трубы или как раз ниже ее.

10. Система по п.9, отличающаяся тем, что точка введения кислорода расположена в полой всасывающей трубе ниже импеллера, качающего вниз осевой поток.

11. Система по п.9, отличающаяся тем, что конически расширяющаяся верхняя часть полой всасывающей трубы простирается вверх на приблизительно от 100 до 150% от длины нижней части трубы.

RU 2140898 C1

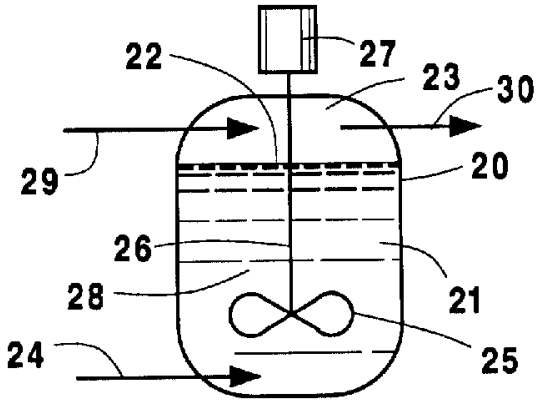
RU 2140898 C1



Фиг.2

RU 2140898 C1

RU 2140898 C1



Фиг.3

RU 2140898 C1

RU 2140898 C1