



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК  
*C07C 51/265* (2006.01)  
*B01J 23/889* (2006.01)  
*B01J 31/04* (2006.01)  
*B01J 37/04* (2006.01)  
*C07C 63/24* (2006.01)  
*C07C 63/26* (2006.01)  
*C07C 63/307* (2006.01)  
*C07C 63/38* (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006123766/04, 12.11.2004

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
12.11.2004

(30) Конвенционный приоритет:  
18.12.2003 US 60/530,759  
18.12.2003 US 60/530,762  
03.11.2004 US 10/980,718

(43) Дата публикации заявки: 20.01.2008

(45) Опубликовано: 27.07.2009 Бюл. № 21

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2030386 C1, 10.03.1995. RU 2005138793 А, дата приоритета заявки 06.06.2003. SU 239936 А, 07.08.1969. Т.В.Щедринская и др. Катализируемое окисление 2-этилтиофена. Журнал общей химии, т.XLIV, вып.4, 1974, с.837-842. V Zakharov: "Mechanism of Initiation and Inhibition by Mn(II) in Hydrocarbon Oxidation in the Presence of Colbalt-Manganese Bromide (см. прод.)

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 04.07.2006

(86) Заявка РСТ:  
US 2004/037751 (12.11.2004)

(87) Публикация РСТ:  
WO 2005/066106 (21.07.2005)

Адрес для переписки:  
119034, Москва, Пречистенский пер., д.14,  
стр. 1, 4 этаж, "Гоулингз Интернэшнл ИНК.",  
В.Н.Дементьеву

(72) Автор(ы):

ШАММЕЛ Вэйн П. (US),  
ЭДЭМИАН Виктор А. (US),  
ВИСВАНАТХ Енамандра (US),  
ЗАХАРОВ Игорь В. (RU)

(73) Патентообладатель(и):

БП Корпорейшн Норт Америка Инк. (US)

## (54) СПОСОБ ОКИСЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к усовершенствованному способу окисления ароматического углеводорода, такого как, например, пара-ксилол, мета-ксилол,

2,6-диметилнафталин или псевдокумол, с помощью источника молекулярного кислорода с образованием соответствующей ароматической карбоновой кислоты в жидкофазных условиях при температуре от

50°C до 250°C, в присутствии катализатора, представляющего собой: а) катализатор окисления на основе по меньшей мере одного тяжелого металла, который представляет собой кобальт и один или более из дополнительных металлов, которые выбирают из марганца, церия, циркония, титана, ванадия, молибдена, никеля и гафния; б) источник брома; и с) незамещенный полициклический ароматический углеводород. Изобретение также относится к каталитической системе для получения ароматической карбоновой кислоты жидкофазным окислением ароматических углеводородов, представляющей собой: а) катализатор окисления на основе по меньшей

мере одного тяжелого металла, который представляет собой кобальт и один или более из дополнительных металлов, которые выбирают из марганца, церия, циркония, титана, ванадия, молибдена, никеля и гафния; б) источник брома; и с) незамещенный полициклический ароматический углеводород. Добавки незамещенных полициклических ароматических углеводородов активируют окисление ароматических углеводородов, что повышает выход целевых продуктов и позволяет снизить концентрацию катализатора и температуру процесса. 11 н. и 34 з.п. ф-лы, 4 табл.

(56) (продолжение):

**Catalyst", Kinetics and Catalysis, vol.39, No.4, 1998, pp.485-492. Santamaria, J. et al.: Electron Transfer Activation--A Selective Photooxidation Method for the Preparation of Aromatic Aldehydes and Ketones:, Tetrahedron Letters, Elsevier Science Publishers. Amsterdam, NL, vol.32, No.34, pp.4291-4294.**

RU 2 3 6 2 7 6 2 C 2

RU 2 3 6 2 7 6 2 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

*C07C 51/265* (2006.01)*B01J 23/889* (2006.01)*B01J 31/04* (2006.01)*B01J 37/04* (2006.01)*C07C 63/24* (2006.01)*C07C 63/26* (2006.01)*C07C 63/307* (2006.01)*C07C 63/38* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006123766/04**, 12.11.2004(24) Effective date for property rights:  
**12.11.2004**(30) Priority:  
**18.12.2003 US 60/530,759**  
**18.12.2003 US 60/530,762**  
**03.11.2004 US 10/980,718**(43) Application published: **20.01.2008**(45) Date of publication: **27.07.2009 Bull. 21**(85) Commencement of national phase: **04.07.2006**(86) PCT application:  
**US 2004/037751 (12.11.2004)**(87) PCT publication:  
**WO 2005/066106 (21.07.2005)**Mail address:  
**119034, Moskva, Prechistenskij per., d.14, str.**  
**1, 4 ehtazh, "Goulingz Internehsnl INK.",**  
**V.N.Dement'evu**

(72) Inventor(s):

**ShAMMEL Vehjn P. (US),****EhDEhMIAN Viktor A. (US),****VISVANATKh Enamandra (US),****ZAKhAROV Igor' V. (RU)**

(73) Proprietor(s):

**BP Korporejshn Nort Amerika Ink. (US)****(54) METHOD FOR OXIDISING OF AROMATIC HYDROCARBONS AND CATALYTIC SYSTEM THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention refers to the improved method for oxidising of aromatic hydrocarbon such as para-xylo, meta-xylo, 2,6-dimethylnaphthalene or pseudocumene with forming of corresponding organic acid. The oxidation is implemented by the source of molecular oxygen in liquid phase at temperature range from 50°C to 250°C in the presence of catalyst being a) oxidation catalyst based on at least one heavy metal representing cobalt and one or more additive metals being selected from manganese, cerium, zirconium, titanium, vanadium, molybdenum, nickel and hafnium; b) bromine source; and c) unsubstituted polycyclic

aromatic hydrocarbon. The invention refers also to the catalytic system for obtaining of organic acid by the liquid-phase oxidation of aromatic hydrocarbons representing: a) oxidation catalyst based on at least one heavy metal representing cobalt and one or more additive metals being selected from manganese, cerium, zirconium, titanium, vanadium, molybdenum, nickel and hafnium; b) bromine source; and c) unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbon.

EFFECT: activation of the aromatic hydrocarbons oxidation increasing the yield of target products and allowing to decrease the catalyst concentration and the temperature of the process.

45 cl, 4 tbl, 16 ex

## Уровень техники изобретения

Настоящее изобретение относится к жидкофазному окислению ароматических углеводородов с образованием ароматических карбоновых кислот в присутствии катализатора окисления на основе по меньшей мере одного тяжелого металла и брома, который активируется антраценом или другим полициклическим ароматическим соединением. Настоящее изобретение включает жидкофазное окисление псевдокумола (PSC) (1,2,4-триметилбензола) с образованием тримеллитовой кислоты (TMLA) в присутствии катализатора, представляющего собой поливалентный катализатор, источник брома и полициклический ароматический углеводород. Настоящее изобретение относится к жидкофазному окислению PSC с образованием TMLA в присутствии катализатора, представляющего собой поливалентный катализатор, источник брома и полициклический ароматический углеводород, который выбирают из антрацена, нафталина, тетрацена и их комбинаций. Тримеллитовую кислоту можно дегидратировать с образованием ангидрида тримеллитовой кислоты (ТМА). ТМА и TMLA являются промышленно важными исходными веществами в производстве полиэфиров. Эфиры тримеллитовой кислоты используют как пластификаторы для поливинилхлорида, особенно для получения высококачественных проводов и кабельной изоляции, поскольку они обладают такими важными качествами, как термостабильность и низкая летучесть. Тримеллитовый ангидрид используют в производстве смол для электролитического осаждения и порошковых покрытий и в качестве связующего для стекловолокна, песка и других композитов. Тримеллитовый ангидрид используют для декорирования тиснением виниловых половых покрытий и в качестве отверждающего реагента для эпоксидных смол. Его также используют в качестве промежуточного продукта в синтезе химических реагентов для поверхностных покрытий, адгезивов, полимеров, красителей для чернил, фармацевтических препаратов и сельскохозяйственных химикатов.

Ароматические карбоновые кислоты, такие как бензолдикарбоновые кислоты и нафталиндикарбоновые кислоты, важны для промышленности, т.к. являются исходными веществами для получения полиэфиров, используемых в производстве волокон, пленок, смол и многих других продуктов нефтехимии. Патент США №2833816 раскрывает жидкофазное окисление изомеров ксилола в соответствующие дикарбоновые кислоты в присутствии брома с использованием катализатора, содержащего кобальт и марганец. Как показано в патенте США №5103933, жидкофазные диметилнафталины можно также окислить в нафталиндикарбоновые кислоты в присутствии брома и катализатора, содержащего кобальт и марганец. Обычно ароматические карбоновые кислоты очищают способом, описанным, например, в патенте США №3584039, патенте США №4892972 и патенте США №5362908.

Жидкофазное окисление ароматических углеводородов в ароматические карбоновые кислоты осуществляют в реакционной смеси, содержащей ароматические углеводороды и растворитель. Обычно растворитель представляет собой  $C_1$ - $C_8$  монокарбоновую кислоту, например уксусную кислоту, бензойную кислоту или их смеси с водой. Используемый здесь термин «ароматический углеводород» преимущественно означает молекулу, содержащую в основном атомы углерода и водорода и включающую одно или более ароматических колец, в частности диметилбензолы, триметилбензолы и диметилнафталины. Ароматические углеводороды, пригодные для жидкофазного окисления с образованием

ароматических карбоновых кислот, обычно представляют собой ароматические углеводороды, содержащие по меньшей мере один заместитель, который может окисляться в карбоксильную группу. Используемый здесь термин «ароматическая карбоновая кислота» преимущественно означает ароматический углеводород с по меньшей мере одной карбоксильной группой.

Промотор - бром и катализатор добавляют в реакционную смесь, в которой протекает реакция в присутствии газа-окислителя. Обычно катализатор содержит по меньшей мере один подходящий тяжелый металл. Подходящие тяжелые металлы включают тяжелые металлы с атомной массой в интервале от примерно 23 до примерно 178. Примеры включают кобальт, марганец, ванадий, молибден, никель, цирконий, титан, церий или металл лантанидной группы, такой как гафний. Подходящие формы этих металлов включают, например, ацетаты, гидроксиды и карбонаты. Использование брома для получения ароматических карбоновых кислот жидкофазным окислением повышает конверсию реагентов.

Патент СССР №239936 раскрывает способ жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов молекулярным кислородом в растворе уксусной кислоты в присутствии катализатора - соли кобальта и дибромантрацена - при температуре 90-110°C, в котором с целью интенсификации процесса в реакционную смесь вводили соль марганца в количестве 1-3% от концентрации соли кобальта.

Качество ароматических карбоновых кислот часто определяют по концентрации промежуточных продуктов, обнаруживаемых в виде примесей к полученным ароматическим карбоновым кислотам. Характер и концентрация этих примесей изменяются в зависимости от типа и концентрации катализатора и промотора, используемых для получения необходимой ароматической карбоновой кислоты. Присутствие таких примесей может препятствовать использованию полученной карбоновой кислоты или сделать его нежелательным для некоторых целей. Например, при использовании терефталевой кислоты в реакции конденсации с образованием полиэфиров примеси в терефталевой кислоте могут вызвать нежелательное окрашивание полиэфира и приводить к обрыву цепи.

Было установлено, что антрацен и другие полициклические ароматические углеводороды даже в малых количествах активируют окисление алкилароматических соединений в ароматические карбоновые кислоты. Эта активация проявляется в увеличении поглощения кислорода, повышении температуры, снижении образования интермедиатов и уменьшении времени реакции и приводит к более высокому выходу основного продукта.

Добавки антрацена, нафталина и других полициклических ароматических углеводородов в реакцию окисления алкилароматических соединений, таких как ксилолы, триметилбензолы и диметилнафталины, приводят к неожиданной и резко выраженной активации, что может повысить выход ароматических кислот, таких как терефталевая кислота (ТА), изофталевая кислота (IPA), тримеллитовая кислота (TMLA) и нафталиндикарбоновая кислота (NDA). Повышенная активность в этих окислительных реакциях (катализируемых Co, Mn и Br) может привести к снижению выхода промежуточных и побочных продуктов, удешевлению катализатора и снижению коррозии и выбросов, связанных с Br. Для того чтобы вызвать такую активацию, нужны очень малые количества антрацена и других полициклических ароматических углеводородов. Используя антрацен или другой полициклический ароматический углеводород в качестве активатора, можно снизить стоимость катализатора, т.к. они обеспечивают хорошую конверсию исходного ароматического

углеводорода в желаемую ароматическую карбоновую кислоту при меньшем содержании металла в катализаторе. Например, если можно использовать меньше кобальта, способ будет стоить значительно дешевле.

Активация окисления ароматических углеводородов в ароматические карбоновые кислоты полициклическими ароматическими соединениями, такими как антрацен, позволяет значительно уменьшить концентрацию катализатора, что понизит стоимость катализатора, особенно если можно уменьшить количество кобальта, который является ценообразующим компонентом. Возможность использовать меньше катализатора создает неожиданное преимущество в плане удешевления способа и предложения более экономичного варианта. Это преимущество в удешевлении особенно важно для таких способов, в которых выделение и рецикл дорогих компонентов катализатора, таких как кобальт, затруднено или невозможно.

Кроме того, использование антрацена для активации окисления ароматических углеводородов в ароматические карбоновые кислоты позволяет проводить процесс окисления при более низкой температуре, что означает меньшие энергетические затраты. Это может также обеспечить снижение затрат и, кроме того, меньшее потребление энергии желательнее с экологической точки зрения.

Другая трудность жидкофазного окисления ароматических углеводородов до ароматических карбоновых кислот заключается в потере растворителя и ароматических углеводородов. Жидкофазное окисление обычно приводит к потере по меньшей мере 2% растворителя и более 2% ароматического углеводорода. Мы установили, что применение полициклического ароматического углеводорода в качестве промотора повышает выход ароматической карбоновой кислоты без нежелательного увеличения потерь растворителя и углеводорода.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение относится к способу окисления ароматического углеводорода с помощью источника молекулярного кислорода с образованием ароматической карбоновой кислоты в жидкофазных условиях в присутствии каталитической системы, содержащей по меньшей мере один подходящий тяжелый металл, источник брома и по меньшей мере один полициклический ароматический углеводород. Изобретение включает способ жидкофазного окисления псевдокумола в тримеллитовую кислоту, а именно окисление псевдокумола в присутствии катализатора, представляющего собой по меньшей мере один подходящий тяжелый металл, источник брома и по меньшей мере один полициклический ароматический углеводород.

Настоящее изобретение также относится к каталитической системе для получения ароматических карбоновых кислот жидкофазным окислением ароматических углеводородов, причем каталитическая система представляет собой:

- (а) катализатор окисления на основе по меньшей мере одного тяжелого металла;
- (б) источник брома и
- (с) полициклический ароматический углеводород.

Настоящее изобретение также относится к способу жидкофазного окисления псевдокумола в тримеллитовую кислоту, в котором катализатор содержит по меньшей мере один подходящий тяжелый металл, источник брома и антрацен.

Далее, настоящее изобретение относится к способу жидкофазного окисления псевдокумола в тримеллитовую кислоту при температуре от примерно 50°C до примерно 250°C в присутствии каталитической системы, содержащей по меньшей мере один подходящий тяжелый металл, источник брома и по меньшей мере один

полициклический ароматический углеводород, который предпочтительно выбирают из антрацена, нафталина, тетрацена и их смесей.

В каталитической системе согласно данному изобретению полициклический ароматический углеводород может представлять собой антрацен, нафталин, тетрацен и их смеси. Другим источником полициклического ароматического углеводорода могут быть потоки более тяжелых побочных продуктов переработки нефти, содержащие полициклические ароматические углеводороды.

Тяжелый металл представляет собой кобальт и один или более из дополнительных металлов, которые выбирают из марганца, церия, циркония, титана и гафния, и присутствует в количестве от примерно 100 м.д. по массе до примерно 6000 м.д. по массе. Обычно атомное отношение элементного брома к тяжелому металлу составляет от примерно 0,1:1 до примерно 4:1, например от примерно 0,2:1 до примерно 2:1; например от примерно 0,3 до примерно 1:1. Полициклический ароматический углеводород представляет собой антрацен, нафталин или тетрацен, один или в комбинации.

Изобретение относится также к способу окисления псевдокумола газом-окислителем с образованием тримеллитовой кислоты в растворителе, представляющем собой  $C_1$ - $C_8$  монокарбоновую кислоту, в жидкофазных условиях при температурах от примерно 120°C до примерно 250°C, причем способ заключается в окислении псевдокумола в присутствии катализатора, содержащего по меньшей мере один подходящий тяжелый металл, источник брома и один или более полициклических ароматических углеводородов.

Источник брома может представлять собой одно или более соединений брома, которые выбирают из  $Br_2$ ,  $HBr$ ,  $NaBr$ ,  $KBr$ ,  $NH_4Br$ , бензилбромид, бромуксусной кислоты, дибромуксусной кислоты, тетрабромэтана, дибромэтилена и бромацетилбромида.

Общее количество добавляемого брома может быть в виде одного источника брома, например ионных соединений брома ( $HBr$ ,  $NaBr$ ,  $NH_4Br$  и т.п.) или в виде комбинированной формы брома, например органических бромидов, таких как бензилбромид, тетрабромэтан и др.

Полициклический ароматический углеводород предпочтительно представляет собой антрацен, нафталин или тетрацен или их смеси, причем более предпочтительным является антрацен.

#### Раскрытие изобретения

Настоящее изобретение относится к использованию антрацена или другого полициклического ароматического углеводорода в качестве активатора катализатора в способах катализируемого кобальтом окисления алкилароматических соединений. Конкретно, для окисления пара-ксилола (PX) в терефталевую кислоту (ТА), которую затем очищают и получают очищенную терефталевую кислоту (РТА), окисления мета-ксилола (MX) в изофталевую кислоту (IPA), псевдокумола (1,2,4-триметилбензола) в тримеллитовую кислоту (TMLA) и 2,6-диметилнафталина (2,6-DMN) в 2,6-нафталиндикарбоновую кислоту (NDA). Повышение активности за счет антрацена и подобных соединений можно рассматривать как преимущество среди разных способов в зависимости от характера целевого продукта.

Настоящее изобретение включает способ окисления псевдокумола (PSC) молекулярным кислородом в тримеллитовую кислоту (TMLA) в жидкофазных условиях в присутствии каталитической системы, представляющей собой катализатор окисления на основе тяжелого металла, источник брома и активатор -

полициклический ароматический углеводород.

Добавка антрацена или другого полициклического ароматического углеводорода к исходному катализатору или непрерывная добавка (т.е. к конечному катализатору) позволяет получать высокие конверсии псевдокумола в тримеллитовую кислоту при малых количествах побочных продуктов - метилдикарбоновых кислот, используя уменьшенное количество кобальта в каталитической системе. Активирующее влияние антрацена более заметно, когда его добавляют непрерывно к катализатору по мере снижения его активности.

В одном воплощении каталитическая система представляет собой кобальт-марганец-церий-бром и антрацен.

В другом воплощении каталитическая система представляет собой цериевый титан-кобальт-марганец-бромидный катализатор и антрацен. В еще одном воплощении каталитическая система представляет собой цериевый цирконий-кобальт-марганец-бромидный катализатор и антрацен.

Настоящее изобретение также предлагает способ окисления ароматических углеводородов газом-окислителем с образованием ароматических дикарбоновых кислот в растворителе, представляющем собой  $C_1$ - $C_8$  монокарбоновую кислоту, в жидкофазных условиях при температурах от примерно 120°C до примерно 250°C, например от примерно 100 до примерно 250°C, например от примерно 100°C до примерно 200°C, например от примерно 120°C до примерно 250°C, например от примерно 120°C до примерно 210°C. Использование антрацена или другого полициклического углеводорода позволяет при желании проводить окисление при более низких температурах.

Способ заключается в окислении ароматических углеводородов в присутствии катализатора, состоящего из по меньшей мере одного подходящего тяжелого металла, брома и одного или более полициклических ароматических углеводородов. Тяжелый металл может представлять собой кобальт и один или более из дополнительных металлов, которые выбирают из марганца, церия, циркония, титана и гафния. Тяжелый металл предпочтительно присутствует в количестве от примерно 100 м.д. по массе до примерно 6000 м.д. по массе, например от примерно 500 м.д. по массе до примерно 3000 м.д. по массе.

Окисление проводят при давлении от примерно 1 до примерно 40 кг/см<sup>2</sup> (от примерно 15 фунт/кв. дюйм до примерно 569 фунт/кв.дюйм), например от примерно 90 фунт/кв.дюйм до примерно 450 фунт/кв.дюйм, например от примерно 90 фунт/кв.дюйм до примерно 400 фунт/кв.дюйм. Окисление DMN в NDA проводят при давлении от примерно 300 до примерно 450 фунт/кв.дюйм, предпочтительно от примерно 350 до примерно 400 фунт/кв.дюйм.

Ароматические углеводороды предпочтительно представляют собой пара-ксилол, мета-ксилол, псевдокумол и диметилнафталин. Полициклические ароматические углеводороды предпочтительно представляют собой антрацен, нафталин, тетрацен и их смеси, причем наиболее предпочтительным является антрацен. В некоторых воплощениях применение антрацена в качестве активатора может уменьшить потребность в катализаторе на примерно 75%, так что в катализаторе может содержаться меньше тяжелого металла.

Изобретение предлагает каталитическую систему для жидкофазного окисления ароматических углеводородов с образованием ароматических карбоновых кислот при температуре от примерно 50°C до примерно 250°C, например от примерно 100°C до примерно 250°C, например от примерно 150°C до примерно 200°C, например от

примерно 120°C до примерно 220°C, например от примерно 170°C до примерно 210°C, например от примерно 170°C до примерно 200°C.

В одном воплощении изобретения, в котором псевдокумол окисляют в тримеллитовую кислоту, температура составляет примерно 170°C в начале окисления и повышается до температуры реакции примерно 210-220°C.

Окисление псевдокумола обычно проводят при давлении от примерно 90 фунт/кв.дюйм до примерно 400 фунт/кв.дюйм, например от примерно 90 фунт/кв.дюйм до примерно 300 фунт/кв.дюйм, например от примерно 100 фунт/кв.дюйм до примерно 290 фунт/кв.дюйм, например от примерно 105 фунт/кв.дюйм до примерно 280 фунт/кв.дюйм.

Количество полициклического соединения, используемого в каталитической системе, может составлять от примерно 5 м.д. до примерно 10000 м.д., например от примерно 5 м.д. до примерно 5000 м.д., например от примерно 5 м.д. до примерно 1000 м.д., например от примерно 5 м.д. до примерно 200 м.д.

Каталитическая система содержит по меньшей мере один подходящий тяжелый металл, источник брома и один или более полициклических ароматических углеводородов. Предпочтительно, чтобы тяжелый металл и антрацен или другие полициклические ароматические углеводороды находились в растворителе, представляющем собой C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> монокарбоновую кислоту. Тяжелый металл предпочтительно является кобальтом и одним или более из дополнительных металлов, который выбирают из марганца, церия, циркония, титана и гафния, и предпочтительно присутствует в количестве от примерно 100 м.д. по массе до примерно 6000 м.д. по массе. Предпочтительно, когда атомное отношение элементного брома к тяжелому металлу составляет от примерно 0,1:1 до примерно 4:1, более предпочтительно от примерно 0,3 до примерно 1:1. Полициклический ароматический углеводород предпочтительно представляет собой антрацен, нафталин или тетрацен или их смеси. Другим источником полициклических ароматических углеводородов могут быть потоки побочных продуктов нефтепереработки, содержащие полициклические ароматические углеводороды.

Окисление ароматических углеводородов в ароматические карбоновые кислоты в настоящем изобретении проводят при давлении от примерно 1 до примерно 40 кг/см<sup>2</sup>, например от примерно 5 до примерно 40 кг/см<sup>2</sup>, например от примерно 14 до примерно 32 кг/см<sup>2</sup>, например от примерно 22 до примерно 29 кг/см<sup>2</sup>. Ароматические углеводороды включают, но не ограничиваются ими, алкилароматические углеводороды, предпочтительно содержащие от одной до четырех метильных групп, такие как пара-ксилол, мета-ксилол, псевдокумол и диметилнафталин.

Полициклический ароматический углеводород выбирают из антрацена, нафталина, тетрацена и их смесей. Другим источником полициклических ароматических углеводородов могут быть потоки побочных продуктов нефтепереработки, содержащие полициклические ароматические углеводороды.

Настоящее изобретение относится к способу окисления ароматических углеводородов молекулярным кислородом в ароматические карбоновые кислоты в жидкофазных условиях в присутствии катализатора, активированного антраценом. В предпочтительных воплощениях катализатор представляет собой кобальт-марганец-бромидный катализатор, активированный антраценом, который может также содержать добавки других металлов.

Настоящее изобретение также предлагает каталитическую систему для жидкофазного окисления ароматических углеводородов с образованием

ароматических карбоновых кислот при температуре от примерно 100°C до примерно 250°C. Каталитическая система содержит по меньшей мере один подходящий тяжелый металл, источник брома и один или более полициклических ароматических углеводородов. Источником брома предпочтительно является одно или более соединений брома, которые выбирают из Br<sub>2</sub>, HBr, NaBr, KBr, NH<sub>4</sub>Br, бензилбромида, бромуксусной кислоты, дибромуксусной кислоты, тетрабромэтана, дибромэтилена и бромацетилбромида. Предпочтительно, чтобы тяжелый металл, источник брома и полициклический ароматический углеводород находились в растворителе, который представляет собой C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> монокарбоновую кислоту. Тяжелый металл предпочтительно является кобальтом и одним или более из вторых металлов, который выбирают из марганца, церия, циркония и гафния, и предпочтительно присутствует в количестве от примерно 100 м.д. по массе до примерно 6000 м.д. по массе. Предпочтительно, когда атомное отношение элементного брома к тяжелому металлу составляет от примерно 0,1:1 до примерно 4:1, например от примерно 0,2 до примерно 2:1, например от примерно 0,3:1 до примерно 1:1. Полициклический ароматический углеводород представляет собой антрацен, нафталин, тетрацен или их смеси.

В одном воплощении изобретения, в котором псевдокумол окисляют до тримеллитовой кислоты, катализатор окисления содержит один или более тяжелых металлов, включая церий, цирконий, кобальт и марганец, и в котором содержание церия составляет от примерно 9 до примерно 30 мас.%, содержание циркония от примерно 2 до примерно 5 мас.%, содержание марганца от примерно 25 до примерно 40 мас.% и содержание кобальта от примерно 30 до примерно 70 мас.%, причем количество каждого металла дано в массовых процентах от общего содержания всех металлов; в котором источник брома добавляют в таком количестве, чтобы общее мольное отношение добавленного брома к общему количеству металлов составляло от примерно 30 до примерно 100%; и в котором полициклический ароматический углеводород добавляют в количестве от примерно 5 м.д. до примерно 10000 м.д. полициклического ароматического углеводорода, например от примерно 5 м.д. до примерно 5000 м.д. полициклического ароматического углеводорода, например от примерно 5 м.д. до примерно 1000 м.д. полициклического ароматического углеводорода, например от примерно 5 м.д. до примерно 200 м.д. полициклического ароматического углеводорода.

Способы жидкофазного окисления псевдокумола до TMLA с использованием поливалентного катализатора и промотора - брома описаны в патентах США №4755622 и 4992579.

Патент США №4755622 раскрывает жидкофазное окисление псевдокумола в присутствии поливалентного катализатора, промотированного источником брома, в котором окисление проводят в две стадии, причем количество брома, добавленного на первой стадии, составляет от примерно 10 до примерно 35% от общего количества добавленного брома, а остальное вводят на второй стадии.

Патент США №4992579 раскрывает жидкофазное окисление псевдокумола (PSC), в котором начальный этап реакции проводят в полунепрерывном или периодическом режиме и завершают в периодическом режиме, причем наибольшую часть промотора - брома и трехвалентного церия добавляют на окончательной стадии в периодическом режиме, тем самым уменьшая время контакта фрагментов поликарбоновой кислоты с кобальт-марганец-бромидным или цирконий-кобальт-марганец-бромидным катализаторами и повышая выход тримеллитовой кислоты (TMLA) из PSC.

Одно воплощение настоящего изобретения относится к способу превращения псевдокумола в тримеллитовую кислоту, который включает каталитическое окисление сырья, содержащего псевдокумол, с помощью источника молекулярного кислорода в жидкофазных условиях в присутствии катализатора, содержащего источник кобальта, источник марганца плюс источник брома и полициклический ароматический углеводород с источником циркония и без него, при температуре от примерно 100°C до примерно 250°C в две стадии, причем первую стадию проводят в периодическом или полунепрерывном режиме, а вторую стадию проводят в периодическом режиме и бром добавляют в количестве от примерно 10 до примерно 35 мас.% от общего количества брома на первой стадии, а остальное вводят на второй стадии, причем температура на второй стадии доходит до величины от примерно 175°C до примерно 250°C, а температуру на первой стадии поддерживают от примерно 125°C до примерно 165°C, причем бром вводят в две стадии, а источник молекулярного кислорода подают вместе с сырьем.

Другое воплощение настоящего изобретения относится к способу окисления псевдокумола молекулярным кислородом в тримеллитовую кислоту в жидкофазных условиях в присутствии катализатора, представляющего собой катализатор окисления на основе одного или более тяжелых металлов, включая трехвалентный церий, цирконий, кобальт и марганец в таких количествах, чтобы на г-моль псевдокумола приходилось от примерно 3 до примерно 10 мг-атом металлов, источника брома и полициклического ароматического углеводорода при температуре от примерно 100°C до примерно 275°C, причем способ заключается в постадийном добавлении брома в по меньшей мере две стадии, когда от 0 до примерно 35 мас.% всего брома добавляют на первой стадии и остальное на последней стадии и температуру последней стадии устанавливают от примерно 175°C до примерно 275°C, а температуру предыдущей стадии от примерно 125°C до примерно 165°C.

Жидкофазное окисление ароматических углеводородов до ароматических карбоновых кислот можно проводить периодическим способом, непрерывным способом или полунепрерывным способом. Реакцию окисления можно осуществить в одном или более реакторах. Реакционную смесь готовят смешением сырья - ароматического углеводорода, растворителя, катализатора окисления на основе тяжелых металлов, источника брома и активатора - полициклического ароматического углеводорода. В непрерывном или полунепрерывном способе компоненты реакционной смеси предпочтительно смешивать в сосуде-смесителе перед тем, как ввести их в реактор окисления, однако реакционную смесь можно приготовить и в реакторе окисления.

Ароматические карбоновые кислоты, для которых применимо настоящее изобретение, включают моно- и поликарбоксильные соединения с одним или более ароматическими кольцами, которые можно получить по реакции газообразных и жидких реагентов в жидкофазной системе, и особенно такие, в которых образуются твердые продукты реакции и/или жидкие компоненты реакционной смеси переходят в паровую фазу над жидкой фазой в реакторе. Примеры ароматических карбоновых кислот, для которых изобретение особенно применимо, включают тримезиновую кислоту, терефталевую кислоту, бензойную кислоту и нафталиндикарбоновую кислоту.

Подходящее ароматическое углеводородное сырье включает ароматический углеводород с по меньшей мере одной группой, способной к окислению в карбоксильную группу. Заместитель или заместители, способные к окислению, могут

представлять собой алкильную группу, такую как метильная, этильная или изопропильная группа. Это также может быть группа, уже содержащая кислород, например гидроксиалкильная, формильная или кето-группа. Заместители могут быть одинаковыми или разными. Ароматическая часть соединений, входящих в состав сырья, может иметь бензольное ядро, а также би- или полициклическое, например нафталиновое ядро. Число способных к окислению заместителей в ароматической части исходного сырья может быть равно числу центров в ароматической части, но вообще оно меньше, чем общее число центров, предпочтительно от 1 до 4 и более предпочтительно от 1 до 3. Примерами соединений, входящих в состав сырья, являются толуол, этилбензол, о-ксилол, п-ксилол, м-ксилол, 1-формил-4-метилбензол, 1-гидроксиметил-4-метилбензол, 1,2,4-триметилбензол, 1-формил-2,4-диметилбензол, 1,2,4,5-тетраметилбензол, алкил-, гидроксиметил-, формил- и ацил-производные нафталина, такие как 2,6- и 2,7-диметилнафталины, 2-ацил-6-метилнафталин, 2-формил-6-метилнафталин, 2-метил-6-этилнафталин и 2,6-диэтилнафталин.

Для получения ароматических карбоновых кислот окислением соответствующих предшественников - ароматических углеводородов, например изофталевой кислоты из мета-дизамещенных производных бензола, терефталевой кислоты из пара-дизамещенных производных бензола, тримеллитовой кислоты из 1,2,4-триметилбензола, нафталиндикарбоновых кислот из дизамещенных производных нафталина, предпочтительно использовать относительно чистое сырье и более предпочтительно сырье, в котором содержание предшественника, соответствующего целевой кислоте, составляет по меньшей мере примерно 95 мас.% и более предпочтительно по меньшей мере 98 мас.% и даже больше. Предпочтительным ароматическим углеводородом в производстве терефталевой кислоты является пара-ксилол. Предпочтительным сырьем для получения изофталевой кислоты является мета-ксилол. Предпочтительным сырьем для получения тримеллитовой кислоты является псевдокумол. Предпочтительным сырьем для получения 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты является 2,6-диметилнафталин. Толуол служит предпочтительным сырьем для получения бензойной кислоты.

В одном воплощении изобретения жидкофазное окисление псевдокумола до тримеллитовой кислоты можно проводить периодическим способом, непрерывным способом или полунепрерывным способом. Реакцию окисления можно осуществить в одном или более реакторах. Реакционную смесь готовят смешением сырья - псевдокумола, растворителя, катализатора, промотора - брома и промотора - полициклического ароматического углеводорода. В непрерывном или полунепрерывном способе компоненты реакционной смеси предпочтительно смешивать в сосуде-смесителе перед тем, как ввести их в реактор окисления, однако реакционную смесь можно приготовить и в реакторе окисления.

Предпочтительны растворители, представляющие собой водный раствор карбоновой кислоты и особенно низшей алкил (например,  $C_1$ - $C_8$ ) монокарбоновой кислоты, например уксусной или бензойной кислоты, поскольку они в очень малой степени склонны к окислению в типичных условиях реакции окисления, применяемых в производстве ароматических кислот, и способны усиливать каталитический эффект при окислении. Примеры таких карбоновых кислот включают уксусную кислоту, пропионовую кислоту, масляную кислоту, бензойную кислоту и их смеси. Можно также использовать с хорошими результатами этанол и другие дополнительные растворители, которые окисляются в монокарбоновые кислоты в условиях реакции

окисления до ароматических кислот, сами по себе или в комбинации с карбоновыми кислотами. В целях повышения общей эффективности способа и минимизации процессов разделения предпочтительно, чтобы при использовании растворителя, представляющего собой смесь монокарбоновой кислоты и такого дополнительного  
5 растворителя, дополнительный растворитель был способен окисляться в монокарбоновую кислоту, вместе с которой он используется.

Катализаторы, используемые в способе данного изобретения, представляют собой вещества, которые эффективно катализируют окисление сырья - ароматических  
10 углеводородов в ароматические карбоновые кислоты. Предпочтительно, чтобы катализатор растворялся в реакционной жидкости для создания тесного контакта катализатора, кислорода и жидкого сырья; однако можно использовать и гетерогенные катализаторы или компоненты катализаторов. Обычно катализатор содержит по меньшей мере один подходящий тяжелый металл, например металл с  
15 атомной массой от примерно 23 до примерно 178. Примеры подходящих тяжелых металлов включают кобальт, марганец, ванадий, молибден, хром, железо, никель, цирконий, титан, церий или лантанид типа гафния. Подходящие соединения металлов включают, например, ацетаты, гидроксиды и карбонаты. Катализатор настоящего  
20 изобретения предпочтительно содержит только соединения кобальта или их комбинацию с одним или более соединениями марганца, соединениями церия, соединениями циркония, соединениями титана или соединениями гафния.

Промотор - бром используют для промотирования окислительной активности каталитически активного металла предпочтительно без образования нежелательных  
25 типов или концентраций побочных продуктов и предпочтительно используют в виде вещества, растворимого в жидкой реакционной смеси. Традиционные промоторы - соединения брома - включают  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$  и органические бромиды.

Авторы установили, что антрацен и другие полициклические соединения, такие как  
30 нафталин и тетрацен (2,3-бензантрацен), являются эффективными активаторами жидкофазного окисления углеводородов с образованием ароматических карбоновых кислот. Жидкофазное окисление ароматических углеводородов с образованием ароматических карбоновых кислот можно проводить в присутствии промотора,  
35 представляющего собой антрацен, нафталин или тетрацен и каталитически активный металл, предпочтительно кобальт и либо марганец, церий, либо добавки других металлов.

Добавки антрацена, нафталина и/или других полициклических ароматических углеводородов в реакцию гомогенного окисления алкилароматических соединений, таких как ксилолы и диметилнафталины, вызывают неожиданную и ярко выраженную  
40 активацию, которая приводит к повышенному образованию ароматических кислот, таких как терефталевая кислота (ТА), изофталевая кислота (ІРА), тримеллитовая кислота/ангидрид (TMLA/TMA) и нафталиндикарбоновая кислота (NDA). Повышенная активность в таком окислении (катализируемом  $\text{Co}$ ,  $\text{Mn}$  и  $\text{Br}$ )  
45 сопровождается уменьшением количества промежуточных и побочных продуктов и удешевлением катализатора. Для указанной активации требуются очень небольшие концентрации полициклического ароматического углеводорода.

В зависимости от конкретной реакции антрацен или другой полициклический  
50 ароматический углеводород можно добавлять сначала, в периодическом режиме окисления, непрерывно в непрерывном режиме окисления, к уже работавшему катализатору, при периодическом окислении или как в периодическом, так и в конечном периодическом режимах. Величина активирующего эффекта может

изменяться в зависимости от концентрации антрацена или другого полициклического ароматического углеводорода, добавляемого в качестве активатора, и способа его введения. В некоторых реакциях использование антрацена как активатора катализатора может позволить проводить реакцию при более низкой температуре или  
5 уменьшить количество каталитически активного металла, в частности кобальта. В некоторых реакциях, если каталитическая система уже подобрана оптимально, антрацен может в дальнейшем и не повысить активность катализатора, однако в таких системах антрацен проявит активирующий эффект при проведении реакции в  
10 менее оптимальных условиях, например при пониженной температуре или меньшем количестве катализатора. Это имеет преимущество для снижения стоимости процесса.

Реакцию окисления проводят в реакторе окисления. Реактор окисления может состоять из одного или более сосудов. Газ-окислитель вводят в реактор окисления. Газ-окислитель в данном изобретении представляет собой молекулярный кислород. В  
15 качестве источника молекулярного кислорода удобно использовать воздух. Используют также воздух, обогащенный кислородом, чистый кислород и другие газообразные смеси, содержащие по меньшей мере примерно 5% молекулярного кислорода. Преимущество имеют обогащенные кислородом источники, содержащие по меньшей мере примерно 10% молекулярного кислорода. Следует подчеркнуть, что по мере повышения концентрации молекулярного кислорода в источнике снижаются требования к сжатию газа и содержанию инертных газов в отходящих газах из реактора.

Соотношения количеств сырья, катализатора, кислорода и растворителя не являются критическими в данном изобретении и изменяются не только в зависимости от выбора сырья и целевого продукта, но также от выбора оборудования и рабочих параметров. Массовые соотношения растворителя к сырью изменяются от примерно 1:1 до примерно 10:1. Газ-окислитель обычно используют в количестве, меньшем стехиометрического в расчете на сырье и не в таком большом, чтобы непрореагировавший кислород, выделяющийся из жидкой фазы в отходящие газы, образовывал воспламеняющиеся смеси с другими компонентами газовой фазы. Катализаторы обычно используют с концентрациями каталитически активного металла в расчете на массу сырья - ароматического углеводорода и растворителя -  
35 больше примерно 100 м.д. по массе, предпочтительно больше примерно 500 м.д. по массе и меньше примерно 10000 м.д. по массе, предпочтительно меньше примерно 6000 м.д. по массе, более предпочтительно меньше примерно 3000 м.д. по массе. Промотор - бром предпочтительно присутствует в таком количестве, чтобы атомное отношение брома к каталитически активному металлу было больше  
40 примерно 0,2:1, предпочтительно больше примерно 0,3:1 и меньше примерно 4:1, предпочтительно меньше примерно 3:1. В соответствии с настоящим изобретением промотор представляет собой один или более полициклических ароматических углеводородов в комбинации с традиционным промотором - бромом в таком  
45 количестве, чтобы атомное отношение брома к каталитически активному металлу составляло предпочтительно от примерно 0,25:1 до примерно 2:1.

Давление в реакционном сосуде должно быть по меньшей мере таким высоким, чтобы поддерживать в сосуде сырье и растворитель в жидкой фазе. Вообще пригодны  
50 давления от примерно 5 до примерно 40 кг/см<sup>2</sup>, причем предпочтительные давления для конкретных способов изменяются в зависимости от состава сырья, растворителя, температуры и других факторов. Время пребывания растворителя в реакционном сосуде можно изменять в соответствии с данной производительностью и условиями от

примерно 20 до примерно 150 мин, что подходит для ряда способов. Как очевидно специалистам в области производства ароматических кислот, предпочтительные условия и рабочие параметры изменяются в зависимости от продуктов и способов и могут находиться в описанных выше пределах и даже вне этих пределов.

Ароматические карбоновые кислоты, выделенные из жидкости, можно использовать или хранить в таком виде или подвергать очистке или другой переработке. Очистка нужна для удаления побочных продуктов и примесей, которые могут присутствовать наряду с выделенной ароматической карбоновой кислотой. Для ароматических карбоновых кислот, таких как терефталевая и изофталевая кислоты, очистка предпочтительно включает гидрирование продуктов окисления, обычно растворенных в воде или других водных растворителях, при повышенной температуре и давлении в присутствии катализатора, представляющего собой активный в гидрировании металл, такой как рутений, родий, платина или палладий, обычно нанесенный на уголь, оксид титана или другие подходящие химически устойчивые носители или подложки для каталитически активного металла. Способы очистки известны, например, из патентов США 3584039, 4782181, 4626598 и 4892972. Если очистку проводят с использованием воды в качестве растворителя, вместо сушки может быть использована промывка водой для отделения растворителя, оставшегося после окисления, от твердой ароматической карбоновой кислоты. Такую промывку можно проводить с помощью подходящих устройств для обмена растворителя, такие как фильтры, как это раскрыто в патентах США 5679846, 5175355 и 5200557.

Обычно маточный раствор отделяют от ароматической карбоновой кислоты методами разделения, известными специалистам, например фильтрацией, центрифугированием или комбинацией известных методов. Предпочтительно возвращать в процесс по меньшей мере часть маточного раствора, и в промышленности обычно возвращают значительную часть маточного раствора.

Было установлено, что когда 2,6-нафталиндикарбоновую кислоту (NDA) получают окислением 2,6-диметилнафталина (DMN) с использованием металлокомплексных катализаторов, в некоторых случаях добавки антрацена повышают выход NDA на примерно 2 мас.%. Повышение выхода на 2 мас.% является значительным для промышленных условий.

Очевидно, что добавки антрацена позволяют проводить окисление в мягких условиях и в результате получать более высокий выход NDA. Более мягкие условия имеют и то преимущество, что являются более дешевыми.

Возможность уменьшить количество кобальта в катализаторе особенно важна для окисления DMN в NDA. Поскольку окисление DMN в NDA протекает труднее, чем окисление PX в ТА, то для получения NDA в составе катализатора требуется использовать большее количество дорогих каталитически активных металлов. Использование антрацена или другого полициклического ароматического углеводорода в качестве активатора окисления DMN в NDA может иметь то преимущество, что снизит затраты за счет уменьшения количества каталитически активных металлов, возможности проводить реакцию в более мягких условиях и/или уменьшению потерь DMN и уксусной кислоты.

Было также установлено, что когда 2,6-нафталиндикарбоновую кислоту (NDA) получали окислением 2,6-диметилнафталина (DMN) с использованием металлокомплексных катализаторов при оптимальном выходе NDA, добавки антрацена не повышали выход NDA. Это можно объяснить тем, что в выбранных условиях реакция окисления протекает с оптимальной активностью и селективностью

и уже не стимулируется добавкой антрацена.

В случае окисления DMN до NDA активирующий эффект антрацена был замечен при непрерывном введении антрацена, но не был замечен, когда антрацен добавляли в исходную реакционную смесь.

При получении тримеллитовой кислоты из псевдокумола можно снизить стоимость катализатора благодаря возможности использовать меньшие количества кобальта в составе катализатора. В случае антрацена наблюдаются меньшие потери растворителя - уксусной кислоты и сырья - псевдокумола, что также дает экономию.

Использование антрацена или другого подходящего полициклического ароматического углеводорода в качестве активатора повышает скорость окисления и позволяет проводить окисление псевдокумола при более низкой температуре, что означает меньший расход уксусной кислоты, улучшенный цвет и повышенную селективность образования продуктов. При более низкой температуре и пониженном расходе кобальта можно получить продукт улучшенного цвета.

Антрацен и другие полициклические соединения, такие как нафталин и тетрацен (2,3-бензантрацен), являются эффективными активаторами жидкофазного окисления псевдокумола в тримеллитовую кислоту. Жидкофазное окисление псевдокумола с образованием тримеллитовой кислоты можно проводить в присутствии активатора, представляющего собой полициклическое соединение, которое предпочтительно выбирают из антрацена, нафталина, тетрацена или их комбинации, и каталитически активного металла, предпочтительно кобальта и либо марганца или церия, либо обоих этих металлов вместе с источником брома. При использовании антрацена или другого полициклического соединения в качестве промотора количество кобальта в катализаторе можно уменьшить до концентрации, которая в два-три раза ниже той, которая нужна при отсутствии полициклического активатора в каталитической системе, что приводит к выходам и конверсиям, сравнимым с теми, которые получают в присутствии традиционного количества кобальта.

В одном воплощении способ настоящего изобретения заключается в окислении псевдокумола молекулярным кислородом в тримеллитовую кислоту в жидкофазных условиях в присутствии цирконий-кобальт-марганец-церий-бромидного или кобальт-марганец-церий-бромидного катализатора и антрацена в качестве активатора катализатора.

При окислении псевдокумола в растворе уксусной кислоты каждый из металлов - Zr, Mn и Co - удобно использовать в виде ацетатов. Цирконий доступен в промышленности в виде раствора  $ZrO_2$  в уксусной кислоте, и в таком виде он идеально подходит для жидкофазного окисления в растворе уксусной кислоты. В случае когда церий является компонентом катализатора, его предпочтительно добавлять на конечном этапе реакции. Подходящие трехвалентные соединения должны растворяться в растворе на конечной стадии, и это карбонат и ацетат церия. Источник молекулярного кислорода для окисления в рамках данного изобретения может варьироваться по содержанию  $O_2$  от воздуха до газообразного кислорода.

Воздух предпочтительно использовать в качестве источника молекулярного кислорода для окисления при температурах  $120^{\circ}C$  и выше до  $275^{\circ}C$ . Для окисления молекулярным кислородом предпочтительны температуры от  $100^{\circ}C$  до  $200^{\circ}C$ .

Минимальное давление для такого окисления - это такое давление, при котором жидкая фаза составляет 70-80% реакционной среды - либо самого псевдокумола, либо псевдокумола с 70-80% уксусной кислоты. Уксусная кислота как растворитель составляет от 1 до 10 частей по массе в расчете на 1 часть псевдокумола. Псевдокумол

и/или уксусная кислота, выделяющиеся из жидкой фазы за счет испарения под действием теплоты реакции, в основном конденсируются и конденсат возвращается в реакцию окисления для отвода тепла и, таким образом, для регулирования экзотермической реакции окисления. Такое испарение реагента - псевдокумола и/или растворителя - уксусной кислоты также сопровождается испарением более низкокипящего побочного продукта - воды. Если необходимо утилизировать уксусную кислоту и воду, выделяющиеся в реакции жидкофазного окисления, конденсат не возвращают в реакцию.

Источник молекулярного кислорода для окисления в рамках данного изобретения может варьироваться по содержанию  $O_2$  от воздуха до газообразного кислорода.

Воздух предпочитают использовать в качестве источника молекулярного кислорода для окисления при температурах  $120^{\circ}C$  и выше - до  $275^{\circ}C$ . Для окисления молекулярным кислородом предпочтительны температуры от  $100^{\circ}C$  до  $200^{\circ}C$ .

Минимальное давление для такого окисления - это такое давление, при котором жидкая фаза составляет 70-80% реакционной среды - либо самого псевдокумола (PSC), либо PSC с 70-80% уксусной кислоты. Уксусная кислота как растворитель составляет 1-10 частей по массе в расчете на 1 часть PSC. PSC и/или уксусная кислота, испаряющиеся из жидкой фазы за счет теплоты реакции, в основном конденсируются, а конденсат возвращается в реакцию окисления, обеспечивая отвод тепла и регулирование экзотермической реакции окисления. Испарение реагента (PSC) и/или растворителя - уксусной кислоты также сопровождается испарением более низкокипящего побочного продукта - воды. Если необходимо использовать уксусную кислоту и воду, выделяющиеся в реакции жидкофазного окисления, как будет показано ниже, конденсат не возвращают в реакцию.

Соотношения количеств сырья, катализатора, кислорода и растворителя не являются критическими в данном изобретении и изменяются не только в зависимости от выбора сырья и целевого продукта, но также от выбора оборудования и рабочих параметров. Массовые соотношения растворителя к сырью изменяются от примерно 1:1 до примерно 10:1. Газ-окислитель обычно используется самое меньшее в стехиометрическом количестве в расчете на сырье, но не в таком большом, чтобы непрореагировавший кислород, выделяющийся из жидкой фазы в отходящие газы, образовывал воспламеняющиеся смеси с другими компонентами газовой фазы. Катализаторы обычно используют с концентрациями каталитически активного металла в расчете на массу сырья - ароматического углеводорода и растворителя больше примерно 100 м.д. по массе, предпочтительно больше примерно 500 м.д. по массе и меньше примерно 10000 м.д. по массе, предпочтительно меньше примерно 6000 м.д. по массе, более предпочтительно меньше примерно 3000 м.д. по массе. Использование антрацена в качестве активатора может понизить потребность в кобальте на 75%, что позволит снизить количество кобальта в каталитически активных металлах и вообще использовать меньшее их количество.

Промотор - бром предпочтительно присутствует в таком количестве, чтобы атомное отношение брома к каталитически активному металлу было больше примерно 0,1:1, предпочтительно больше примерно 0,3:1 и меньше примерно 4:1, предпочтительно меньше примерно 1:1. В соответствии с настоящим изобретением источник брома присутствует в таком количестве, чтобы атомное отношение брома к каталитически активному металлу предпочтительно составляло от примерно 0,3:1 до примерно 1:1.

Уксусная кислота или водный раствор уксусной кислоты является

предпочтительным растворителем при соотношении растворителя и сырья от примерно 1:1 до примерно 5:1, например от примерно 1,8:1 до примерно 4:1, например от примерно 1,5:1 до примерно 3:1. Катализатор предпочтительно содержит кобальт в комбинации с марганцем, церием, цирконием, титаном, гафнием или их любые комбинации. В качестве промотора предпочтительно используют источник брома. Катализатор берется в количествах от примерно 600 м.д. по массе до примерно 2500 м.д. по массе каталитически активных металлов в расчете на массу ароматического углеводорода и растворителя. Промотор - бром - наиболее предпочтительно присутствует в таком количестве, чтобы атомное отношение брома к металлическому катализатору составляло от примерно 0,3:1 до примерно 1:1.

Полученную тримеллитовую кислоту, выделенную из жидкости, можно использовать или хранить в таком виде или подвергать очистке или другой переработке. Очистка нужна для удаления побочных продуктов и примесей, которые могут присутствовать вместе с выделенной ароматической карбоновой кислотой. Обычно маточный раствор отделяют от ароматической карбоновой кислоты способами разделения, известными специалистам, например фильтрацией, центрифугированием или комбинацией известных способов.

Примеры иллюстрируют изобретение более подробно. Следующие примеры будут служить иллюстрацией некоторых конкретных воплощений раскрытого здесь изобретения. Эти примеры, однако, не ограничивают объем нового изобретения, поскольку, как это понятно специалистам, возможны многие варианты, не противоречащие духу раскрытого изобретения.

#### ПРИМЕРЫ 1-5

Окисление мета-ксилола в изофталевую кислоту: методика эксперимента и результаты

Опыты проводили в 300 мл титановом миниреакторе Парра. Первая загрузка реактора содержала катализатор и 76 г 95% уксусной кислоты (НОАс). Реактор заполняли  $N_2$  до давления 400 фунт/кв. дюйм и нагревали до нужной температуры. По достижении этой температуры атмосферу азота заменяли на непрерывный ток смеси  $N_2$  с 8 об.%  $O_2$ . После того как реактор насыщался газом, содержащим 8%  $O_2$  (о чем свидетельствовала концентрация  $O_2$  в отходящем газе), подавали от 25 до 30 мл МХ в течение более 60 мин. За это же время непрерывно вводили дополнительно 25 мл НОАс. Антрацен добавляли либо в исходную загрузку реактора (периодическая добавка), либо непрерывно в виде раствора в НОАс в течение всего окисления (60 мин). Через 60 мин 8%  $O_2$  заменяли на азот, реактор охлаждали до комнатной температуры, содержимое реактора выгружали и направляли на анализ ВЭЖХ. В ходе окисления непрерывно анализировали отходящий газ на содержание  $O_2$ ,  $CO_2$ , СО. За время опыта также два-три раза отбирали пробы отходящего газа и анализировали их на содержание летучих органических соединений методом лабораторной ГХ. Во всех примерах катализатор в начальной загрузке состоял из:  $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O=0,264$  г;  $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O=0,278$  г; 48%  $HBr=0,240$  г. В примерах 2 и 4 антрацен (АС) добавляли в насыщенном растворе (0,12-0,14 мас.% АС) в смеси 95/5 мас.% НОАс/ $H_2O$ . В примере 5 добавляли АС (0,300 г) в исходной загрузке реактора.

Влияние антрацена изучали в присутствии обычного Со-Мн-Вr катализатора окисления при двух разных температурах - 180°C и 195°C и при двух способах введения антрацена (непрерывном и периодическом). Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

| Пример | Примечание             | Т, °С | Мольный выход, % |       |                   | СОх/МХ (потери) | MeBr, м.д. |
|--------|------------------------|-------|------------------|-------|-------------------|-----------------|------------|
|        |                        |       | IPA              | 3-СВА | м-толуил. кислота |                 |            |
| 1      | Контроль без антрацена | 180   | 73               | 0,70  | 2,5               | 0,21            | 3          |
| 2      | Антрацен непрерывн.    |       | 92               | 1,7   | 5,6               | 0,21            | 4          |
| 3      | Антрацен периодич.     |       | 80               | 0,6   | 2,2               | 0,23            | 4          |
| 4      | Контроль без антрацена | 195   | 91               | 0,30  | 1,0               | 0,58            | 19         |
| 5      | Антрацен непрерывн.    |       | 89               | 0,25  | 0,8               | 0,60            | 23         |

Обсуждение экспериментальных результатов:

Влияние антрацена (АС) на выход IPA.

Непрерывное введение антрацена в реакцию окисления МХ приводит к неожиданному повышению выхода IPA. Сравнение примеров 1 и 2 показывает, что непрерывное введение АС приводит к увеличению выхода IPA с 73 до 92 мол.%. Повышение выхода IPA не сопровождается увеличением уноса, что создает еще одно неожиданное преимущество.

Эффект добавки антрацена на выход IPA может изменяться в зависимости от температуры окисления. Этот эффект слабее при более высоких температурах (при одинаковых остальных условиях эксперимента). В то время как при 180°С наблюдается очень значительный эффект (примеры 1 и 2), при 195°С увеличения не заметно (см. примеры 3 и 4). Возможно, при более высоких температурах реакция окисления протекает в оптимальных условиях.

Антрацен позволяет проводить окисление при более низкой температуре.

Сравнение контрольных опытов при 180°С и 195°С (примеры 1 и 4) показывает, что окисление при 180°С приводит к значительно меньшему выходу IPA (73%), чем при 195°С (91%). Поэтому для достижения высокого выхода IPA в промышленности окисление проводят при 190-200°С. Однако окисление при более высоких температурах приводит к значительно более высоким потерям реагентов и высокой концентрации метилбромида (MeBr) - соединения, вызывающего истощение озонового слоя. Как видно из примеров 1 и 4, окисление при непрерывном добавлении антрацена при 180°С приводит к более высокому выходу IPA (92%), чем окисление без АС при 195°С (91%). В то же время потери при 180°С составляют примерно 1/3 от потерь при 190°С. При 180°С образуется на 80% меньше MeBr по сравнению с опытом при 195°С. Поэтому добавки антрацена позволяют проводить окисление при более низкой температуре без снижения выхода IPA для уменьшения потерь с уносом и уменьшения образования MeBr.

Влияние периодического добавления антрацена.

Пример 3 показывает, что антрацен можно добавлять периодически. Добавка 0,3 г антрацена (или 0,4 мас.% от начальной загрузки) приводит к повышению выхода IPA от 73 до 80 мол.%.  
Нужно мало количество антрацена.

Для промотирования реакции окисления необходимо только малое количество антрацена. В примерах 2 и 5 общее количество вводимого антрацена за 60 мин составляло 0,06 мол.% от количества МХ. В примере 3 количество антрацена, вводимого периодически, было равно 0,6 мол.% от подачи МХ.

ПРИМЕРЫ 6 и 7

Окисление пара-ксилола в терефталевую кислоту

Опыты проводили в 300 мл титановом мини-реакторе Парра. Начальная загрузка реактора содержала катализатор и 100 г 95% НОАс. Реактор заполняли N<sub>2</sub> до

давления 400 фунт/кв. дюйм и нагревали до 170°C. По достижении этой температуры атмосферу азота заменяли на непрерывный ток N<sub>2</sub>, содержащего 8 об.% O<sub>2</sub>. После того как реактор насыщался газом, содержащим 8% O<sub>2</sub> (о чем свидетельствовала концентрация O<sub>2</sub> в отходящем газе), подавали сырье (пара-ксилол) со скоростью 0,5 мл/мин в течение 60 мин. Через 60 мин газ с 8% O<sub>2</sub> заменяли на азот и реактор охлаждали до комнатной температуры, отбирали полное содержимое реактора (TRE) и направляли на анализ ВЭЖХ. Во время окисления отходящий газ непрерывно анализировали на содержание O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO. За время опыта из отходящего газа также два-три раза отбирали пробы и анализировали на содержание летучих органических соединений методом лабораторной газовой хроматографии (ГХ). В примерах 6 и 7 катализатор в начальной загрузке состоял из: Co(OAc)<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O=0,400 г; Mn(OAc)<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O=0,115 г; 48% HBr=0,127 г. В примере 7 AC (0,300 г) добавляли в начальной загрузке в реактор.

| Таблица 2 |                        |                  |       |                   |                 |
|-----------|------------------------|------------------|-------|-------------------|-----------------|
| Пример    | Примечание             | Мольный выход, % |       |                   | COx/PX (потери) |
|           |                        | ТА               | 4-СВА | п-толуил. кислота |                 |
| 6         | Контроль без антрацена | 24               | 5     | 22                | 0,08            |
| 7         | Антрацен периодич.     | 44               | 7     | 29                | 0,08            |

#### Обсуждение примеров 6 и 7

В примерах 6 и 7 представлены данные по окислению п-ксилола в ТА при 170°C. Контрольный опыт (пример 6, без антрацена) показывает, что выход ТА равен 24 мол.% при потерях 0,08. Периодическая добавка 0,3 мас.% антрацена в начальную загрузку реактора привела к повышению выхода ТА до 44 мол.%, а величина потерь осталась 0,08. Таким образом, примеры 6 и 7 иллюстрируют тот факт, что антрацен промотирует окисление п-ксилола в ТА и такое промотирование не увеличивает нежелательные потери.

#### ПРИМЕРЫ 8-14

Окисление 2,6-диметилнафталина (DMN) с образованием 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты (NDA) при непрерывном добавлении антрацена

В реактор загружали нужное количество ацетата кобальта, ацетата марганца и HBr. Воду добавляли в начальную загрузку до достижения концентрации воды в конце реакции 8-10%. В начальную загрузку реактора помещали примерно 108 мл ледяной уксусной кислоты. Во время опыта в реактор добавляли 18 мл уксусной кислоты и 27 г DMN в течение 60 мин. Источником кислорода был газ, содержащий 8 мол.% O<sub>2</sub>. В опытах использовали два раствора антрацена. Раствор, содержащий 1750 м.д. по массе антрацена, готовили насыщением ледяной уксусной кислоты антраценом при 72°F (22,2°C). Другой раствор, содержащий 530 м.д. по массе, готовили насыщением раствора 95/5 (мас./мас.) уксусной кислоты/воды при 72°F (22,2°C). Эти два источника антрацена были использованы для регулирования количества антрацена, добавляемого в реактор окисления. Пример 8 представляет собой контрольный опыт без добавления антрацена в реакционную смесь. В примерах 9 и 10 антрацен добавляли только в начальную загрузку реактора без дополнительных добавок антрацена во время окисления. В примерах 11 и 12 ледяную уксусную кислоту, насыщенную антраценом при 72°F, использовали в качестве растворителя в начальной загрузке реактора, а также в качестве растворителя, добавляемого непрерывно в ходе окисления. В примере 13 начальная загрузка реактора не содержала антрацена, но

ледяную уксусную кислоту, насыщенную антраценом при 72°F, добавляли непрерывно в течение окисления. В примере 14 начальная загрузка реактора не содержала антрацена, но смешанный растворитель 95/5 уксусная кислота/вода, насыщенный антраценом при 72°F, добавляли непрерывно в течение окисления.

Реальные количества антрацена в разных опытах приведены в таблице 3.

Таблица 3

|                                                       | Пр.8                     | Пр.9                                      | Пр.10                                                          | Пр.11                                            | Пр.12                                                                 | Пр.13                                    | Пр.14                                    |
|-------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
| Описание                                              | Основ. случай (контроль) | Основн. случай с антрац. в начал. загруз. | Основной случай с антрац.в начал. загруз., но на 20% меньше Со | Основной случай с непрер. добавл. антрац.        | Основной случай с непрер. добавл. антрац., но на 30% меньше Со        | Основн. случай с непрер. добавл. антрац. | Основн. случай с непрер. добавл. антрац. |
| Катализатор                                           | Свежий                   | Свежий + антрац. в начал. загруз.         | Свежий + антрац. в начал. загруз.                              | Свежий + антрац. в нач. загруз. + непрер. добав. | Свежий на 30% меньше кобальта + антр. в нач. загруз. + непрер. добав. | Свежий + антрац. добав. непрер.          | Свежий + антрац. добав. непрер.          |
| Антрацен в нач. загруз.                               | нет                      | да                                        | да                                                             | да                                               | да                                                                    | нет                                      | нет                                      |
| Конц-я антрац. в растворит. в реакторе, м.д. по массе | 0                        | 3650                                      | 3650                                                           | 1622                                             | 1622                                                                  | 230                                      | 70                                       |
| Отношение растворителя (г/г)                          | 4,7                      | 4,7                                       | 4,7                                                            | 4,7                                              | 4,7                                                                   | 4,7                                      | 4,7                                      |
| Нач. загруз. реактора                                 |                          |                                           |                                                                |                                                  |                                                                       |                                          |                                          |
| Ацетат Со (г)                                         | 1,3737                   | 1,3742                                    | 1,0995                                                         | 1,3743                                           | 0,9618                                                                | 1,3739                                   | 1,3741                                   |
| Ацетат Мп (г)                                         | 0,4507                   | 0,4502                                    | 0,3605                                                         | 0,4506                                           | 0,4506                                                                | 0,4506                                   | 0,4506                                   |
| 48% НВг (г)                                           | 0,6196                   | 0,6197                                    | 0,4962                                                         | 0,6197                                           | 0,6198                                                                | 0,6202                                   | 0,6198                                   |
| Вода (г)                                              | 3,9753                   | 3,9749                                    | 4,1452                                                         | 3,9752                                           | 3,9480                                                                | 3,9751                                   | 3,975                                    |
| Уксусная кислота (г)                                  | 108,70                   | 108,70                                    | 108,87                                                         | 108,70                                           | 108,70                                                                | 108,7                                    | 108,7                                    |
| Другое (г)                                            |                          | 0,5002                                    | 0,5003                                                         |                                                  |                                                                       |                                          |                                          |
| Условия реакции                                       |                          |                                           |                                                                |                                                  |                                                                       |                                          |                                          |
| Всего DMN добавл. (г)                                 | 27,00                    | 27,00                                     | 27,00                                                          | 27,00                                            | 27,00                                                                 | 27,00                                    | 27,00                                    |
| Всего НОАс введено (г)                                | 18,00                    | 18,00                                     | 18,00                                                          | 18,00                                            | 18,00                                                                 | 18,00                                    | 18,00                                    |
| Конц. О <sub>2</sub> в подаваемом газе (об.%)         | 7,96                     | 8,00                                      | 8,00                                                           | 8,00                                             | 8,00                                                                  |                                          |                                          |
| Время реакции (мин)                                   | 60                       | 60                                        | 60                                                             | 60                                               | 60                                                                    | 60                                       | 60                                       |
| Масса суспенз. (г)                                    | 158,60                   | 156,50                                    | 153,10                                                         | 152,50                                           | 157,40                                                                | 155,5                                    | 156,2                                    |
| Средняя температ.(град. F)                            | 407°F (208,3°C)          | 407°F (208,3°C)                           | 407°F (208,3°C)                                                | 407°F (208,3°C)                                  | 407°F (208,3°C)                                                       | 407°F (208,3°C)                          | 407°F (208,3°C)                          |
| Средн. давл. (фунт/кв.д.)                             | 353                      | 350                                       | 350                                                            | 350                                              | 350                                                                   | 351                                      | 351                                      |
| Средн. скор. газа на входе (куб.фут/ч)                | 7,96                     | 10,58                                     | 8,68                                                           | 9,95                                             | 10,75                                                                 | 10,17                                    | 10,17                                    |
| Средн. скор. газа на выходе (куб.фут/ч)               | 7,60                     | 10,17                                     | 8,30                                                           | 9,53                                             | 10,28                                                                 | 9,81                                     | 9,80                                     |
| Суммарный выход (мол. %)                              |                          |                                           |                                                                |                                                  |                                                                       |                                          |                                          |
| TMLA                                                  | 1,69                     | 2,41                                      | 1,43                                                           | 2,35                                             | 1,91                                                                  | 2,69                                     | 2,57                                     |

|           |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| FNA       | 0,40  | 0,76  | 2,20  | 0,49  | 0,43  | 0,48  | 0,62  |
| 2-NA      | 0,71  | 0,53  | 0,45  | 0,42  | 0,46  | 1,12  | 1,16  |
| 2-Me-6-NA | 0,04  | 0,45  | 1,64  | 0,07  | 0,10  | 0,14  | 0,25  |
| 2,6-NDA   | 75,98 | 76,55 | 69,48 | 74,44 | 82,35 | 84,46 | 86,71 |

5

Результаты примеров 8-12 показывают, что добавки антрацена позволяют уменьшить количество кобальта и повысить выход NDA при непрерывном добавлении антрацена и при использовании уменьшенного количества кобальта в каталитической системе.

10

В примерах 8 и 9 антрацен в начальной загрузке не дает эффекта.

В примере 10 комбинация пониженной концентрации кобальта и антрацена в начальной загрузке не дают эффекта.

В примере 11 при базовой концентрации кобальта непрерывное добавление антрацена не эффективно.

15

В примере 12 при концентрации кобальта на 30% меньше и непрерывном добавлении антрацена выход 2,6-NDA увеличивается от 76 до 82,3 мол.%, что означает значительное повышение выхода продукта.

Влияние концентрации антрацена

20

В примерах 8, 13 и 14 все условия окисления были такими, как и в основном случае за исключением количества антрацена, непрерывно добавляемого в реактор окисления. Во всех этих примерах антрацен отсутствовал в начальной загрузке реактора. Выход 2,6-NDA возрастал от 76 мол.% до 86,7 мол.% при добавлении 70 м.д. по массе антрацена. Однако при добавлении большего количества антрацена (230 м.д. по массе) выход 2,6-NDA снизился до 84,5 мол.%. Очевидно, что концентрация антрацена в растворителе в реакторе влияет на выход 2,6-NDA. Оптимальная концентрация антрацена, по-видимому, зависит от того, присутствует ли он в начальной загрузке или его непрерывно добавляют в течение опыта; кроме того, она зависит от концентраций кобальта, марганца и брома в реакционной смеси и температуры реакции.

25

В примере 11 концентрация антрацена составляла 1392 м.д. в начальной загрузке реактора и еще 230 м.д. по массе антрацена добавляли непрерывно во время опыта. Однако в примере 13 антрацена в начальной загрузке реактора не было, но антрацен непрерывно добавляли по ходу опыта в количестве 230 м.д. по массе. Из-за высокой начальной концентрации антрацена выход 2,6-NDA составлял только 74,4 мол.% в примере 11 по сравнению с 84,5 мол.% в примере 13. Это ясно показывает, что высокая начальная концентрация антрацена в реакторе перед окислением снижает выход 2,6-NDA в условиях основного случая.

40

Примеры жидкофазного окисления псевдокумола (PSC)

Сравнительный пример А

Загружали 0,87 г ацетата кобальта тетрагидрата, 1,74 г ацетата марганца тетрагидрата, 0,29 г раствора бромистого водорода (48%) и 0,086 г раствора цирконилацетата (17% Zr) в 2 л титановый автоклав, содержащий 529 г ледяной уксусной кислоты, 28 г воды и 293 г псевдокумола.

45

Эту начальную смесь нагревали до 320°F (160°C) при медленной продувке азотом и затем подавали сжатый воздух (обогащенный кислородом до 24,5%) со скоростью 54 станд. куб. футов/час в течение 15 мин. В течение первых 15 минут температуру поддерживали на уровне 330°F (165,6°C) при давлении примерно 105 фунт/кв. дюйм. Через три минуты после подачи воздуха добавляли раствор конечного катализатора со скоростью 0,8 г/мин до общего количества 40,0 г. Конечный раствор катализатора

50

готовили смешением 325 г уксусной кислоты, 60 г воды, 1,31 г ацетата марганца тетрагидрата, 0,91 г раствора циркония, 12,39 г раствора HBr и 2,10 г ацетата церия.

Начиная с 15 минуты окисления, давление и температуру повышали линейно от 345°F (173,9°C) и 105 фунт/кв. дюйм до 410°F (210°C) и 280 фунт/кв. дюйм соответственно. Окончательные температура и давление устанавливались после примерно 40 мин окисления. Температуру и давление затем поддерживали на этом уровне до тех пор, пока содержание кислорода в отходящем газе не начинало быстро расти до 14%, что указывало на завершение окисления.

Кроме подъема температуры и давления скорость подачи воздуха постепенно повышали от 54 до 60 станд. куб. футов/час с 15 до 20 мин. Скорость подачи воздуха поддерживали на уровне 58 станд. куб. футов/час до 45 мин и затем постепенно снижали до 50 станд. куб. футов/час в течение 7 мин. Скорость подачи воздуха поддерживали на уровне 50 станд. куб. футов/час до завершения окисления. Подачу воздуха снижали таким образом, чтобы добиться максимального поглощения кислорода и не получить на выходе воспламеняющийся смеси.

Продукт окисления собирали, образец сушили до твердого состояния и анализировали. Таблица 4 представляет данные этого опыта и примеров 15 и 16.

#### Пример 15

Окисление проводили аналогично сравнительному примеру А за исключением того, что в исходную реакционную смесь добавили 0,5 г антрацена.

#### Пример 16

Окисление проводили аналогично сравнительному примеру А за исключением того, что конечный катализатор насыщали антраценом (320 м.д.), а к исходному катализатору не добавляли антрацен.

| Таблица 4                 |                                      |                                   |                                                      |
|---------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------|
| Компонент, мас.% твердого | Сравнительный пример А без антрацена | Пример 15 0,5 г антрацена сначала | Пример 16 320 м.д. антрацена в конечном катализаторе |
| Тримеллитовая кислота     | 86,2                                 | 90,5                              | 92,9                                                 |
| Метилдикарбоновые кислоты | 4,36                                 | 1,17                              | 0,31                                                 |
| Время реакции (мин)       | 58,2                                 | 56,0                              | 58,7                                                 |

Таблица 4 показывает активирующее действие антрацена как при его добавлении вначале реакции, так и при добавлении к конечному катализатору (т.е. при непрерывном добавлении в низкой концентрации при периодическом окислении). Выход тримеллитовой кислоты (TMLA) увеличивается, т.к. содержание первичных промежуточных продуктов - метилдикарбоновых кислот (известных также как метилдвухосновные кислоты или MDBs) заметно уменьшается благодаря повышенной активности.

В реакции использовали кобальт при концентрациях в 2-3 раза ниже обычных промышленных концентраций, что указывает на возможность значительного удешевления катализатора благодаря добавлению антрацена. Концентрация кобальта в сравнительном примере А, примере 15 и примере 16 составляет 0,07 мас.% в расчете на загруженный псевдокумол. В типичной промышленной реакции концентрация кобальта равна 0,16 мас.%. Поэтому сравнивая результаты примеров 15 и 16 с результатами сравнительного примера А, можно видеть, что добавка антрацена к исходному или конечному катализатору позволяет получать хорошие конверсии псевдокумола в тримеллитовую кислоту при небольших количествах побочных продуктов - метилдикарбоновых кислот - при более низком содержании кобальта (т.е.

0,07 мас.%) в каталитической системе. Пониженное количество кобальта, использованного в приведенных выше примерах, представляет собой уменьшение содержания кобальта на 56% по сравнению с обычным содержанием кобальта 0,16 мас.%. Возможность настолько существенно уменьшить количество кобальта при сохранении приемлемой активности может привести к значительному удешевлению катализатора.

#### Формула изобретения

1. Способ окисления ароматического углеводорода с помощью источника молекулярного кислорода с образованием ароматической карбоновой кислоты в жидкофазных условиях при температуре от 50 до 250°C в присутствии катализатора, представляющего собой:

а) катализатор окисления на основе по меньшей мере одного тяжелого металла, который представляет собой кобальт и один или более из дополнительных металлов, которые выбирают из марганца, церия, циркония, титана, ванадия, молибдена, никеля и гафния;

б) источник брома; и

с) незамещенный полициклический ароматический углеводород.

2. Способ по п.1, в котором незамещенный полициклический ароматический углеводород выбирают из антрацена, нафталина, тетрацена и их комбинаций.

3. Способ по п.2, в котором незамещенный полициклический ароматический углеводород является антраценом.

4. Способ по п.1, в котором источник брома представляет собой одно или более из соединений брома, которые выбирают из  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ , бензилбромида, бромуксусной кислоты, дибромуксусной кислоты, тетрабромэтана, дибромэтилена и бромацетилбромида.

5. Способ по п.1, в котором тяжелый металл присутствует в количестве от 100 м.д. по массе до 6000 м.д. по массе.

6. Способ по п.1, в котором окисление проводят при температуре от 120 до 250°C.

7. Способ по п.1, в котором окисление проводят при давлении от 6,5 до 32,5 кг/см<sup>2</sup>.

8. Способ по п.7, в котором окисление проводят при давлении от 7,2 до 29 кг/см<sup>2</sup>.

9. Способ по п.1, в котором ароматическую карбоновую кислоту выбирают из изофталевой кислоты, терефталевой кислоты, тримеллитовой кислоты и 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты.

10. Способ по п.1, в котором незамещенный полициклический ароматический углеводород представляет собой поток побочных продуктов нефтепереработки, содержащих полициклические ароматические углеводороды.

11. Способ по п.1, в котором незамещенный полициклический ароматический углеводород представляет собой поток побочных продуктов нефтепереработки, содержащих полициклические ароматические углеводороды.

12. Каталитическая система для получения ароматической карбоновой кислоты жидкофазным окислением ароматических углеводородов, представляющая собой:

а) катализатор окисления на основе по меньшей мере одного тяжелого металла, который представляет собой кобальт и один или более из дополнительных металлов, которые выбирают из марганца, церия, циркония, титана, ванадия, молибдена, никеля и гафния;

б) источник брома; и

с) незамещенный полициклический ароматический углеводород.

13. Каталитическая система по п.12, в которой незамещенный полициклический ароматический углеводород выбирают из антрацена, нафталина, тетрацена и их комбинаций.

14. Каталитическая система по п.12, в которой незамещенный полициклический ароматический углеводород является антраценом.

15. Каталитическая система по п.12, в которой источник брома представляет собой одно или более из соединений брома, которые выбирают из  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ , бензилбромида, бромуксусной кислоты, дибромуксусной кислоты, тетрабромэтана, дибромэтилена и бромацетилбромида.

16. Каталитическая система по п.12, в которой тяжелый металл присутствует в количестве от 100 до 6000 м.д. по массе.

17. Каталитическая система по п.12, в присутствии которой окисление проводят при температуре от 100 до 250°C.

18. Каталитическая система по п.17, в присутствии которой окисление проводят при температуре от 120 до 250°C.

19. Каталитическая система по п.12, в присутствии которой окисление проводят при давлении от 6,5 до 32,5 кг/см<sup>2</sup>.

20. Каталитическая система по п.19, в присутствии которой окисление проводят при давлении от 21,6 до 29 кг/см<sup>2</sup>.

21. Каталитическая система по п.12, в которой ароматическую карбоновую кислоту выбирают из изофталевой кислоты, терефталевой кислоты, тримеллитовой кислоты и 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты.

22. Каталитическая система по п.12, в которой незамещенный полициклический ароматический углеводород представляет собой поток побочных продуктов нефтепереработки, содержащих полициклические ароматические углеводороды.

23. Способ окисления пара-ксилола с помощью источника молекулярного кислорода с образованием терефталевой кислоты в жидкофазных условиях в присутствии катализатора, представляющего собой:

а) катализатор окисления на основе по меньшей мере одного тяжелого металла, который представляет собой кобальт и один или более из дополнительных металлов, которые выбирают из марганца, церия, циркония, титана, ванадия, молибдена, никеля и гафния;

б) источник брома; и

с) незамещенный полициклический ароматический углеводород.

24. Способ по п.23, в котором незамещенный полициклический ароматический углеводород выбирают из антрацена, нафталина, тетрацена и их комбинаций.

25. Способ по п.24, в котором незамещенный полициклический ароматический углеводород является антраценом.

26. Способ окисления мета-ксилола с помощью источника молекулярного кислорода с образованием изофталевой кислоты в жидкофазных условиях в присутствии катализатора, представляющего собой:

а) катализатор окисления на основе по меньшей мере одного тяжелого металла, который представляет собой кобальт и один или более из дополнительных металлов, которые выбирают из марганца, церия, циркония, титана, ванадия, молибдена, никеля и гафния;

б) источник брома; и

с) незамещенный полициклический ароматический углеводород.

27. Способ по п.26, в котором незамещенный полициклический ароматический

углеводород выбирают из антрацена, нафталина, тетрацена и их комбинаций.

28. Способ по п.27, в котором незамещенный полициклический ароматический углеводород является антраценом.

29. Способ окисления 2,6-диметилнафталина с помощью источника молекулярного кислорода с образованием 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты в жидкофазных условиях в присутствии катализатора, представляющего собой:

а) катализатор окисления на основе по меньшей мере одного тяжелого металла, который представляет собой кобальт и один или более из дополнительных металлов, которые выбирают из марганца, церия, циркония, титана, ванадия, молибдена, никеля и гафния;

б) источник брома; и

с) незамещенный полициклический ароматический углеводород.

30. Способ по п.29, в котором незамещенный полициклический ароматический углеводород выбирают из антрацена, нафталина, тетрацена и их комбинаций.

31. Способ по п.30, в котором незамещенный полициклический ароматический углеводород является антраценом.

32. Способ окисления псевдокуола в тримеллитовую кислоту, который заключается в каталитическом окислении сырья, содержащего псевдокумол, с помощью источника молекулярного кислорода в жидкофазных условиях при температуре от 50 до 250°C, в присутствии катализатора, представляющего собой:

а) катализатор окисления на основе по меньшей мере одного тяжелого металла, который представляет собой кобальт и один или более из дополнительных металлов, которые выбирают из марганца, церия, циркония, титана, ванадия, молибдена, никеля и гафния;

б) источник брома; и

с) незамещенный полициклический ароматический углеводород.

33. Способ по п.32, в котором незамещенный полициклический ароматический углеводород выбирают из антрацена, нафталина, тетрацена и их комбинаций.

34. Способ по п.33, в котором незамещенный полициклический ароматический углеводород является антраценом.

35. Способ по п.32, в котором тяжелый металл присутствует в количестве от 100 до 6000 м.д. по массе.

36. Способ по п.32, в котором окисление проводят при температуре от 100 до 250°C.

37. Способ по п.32, в котором окисление проводят при давлении от 6,5 до 21,6 кг/см<sup>2</sup>.

38. Способ превращения псевдокумола в тримеллитовую кислоту, который заключается в каталитическом окислении сырья, содержащего псевдокумол, с помощью источника молекулярного кислорода в жидкофазных условиях при температуре от 50 до 250°C, в присутствии катализатора, представляющего собой:

а) катализатор кобальт-марганец-церий;

б) источник брома; и

с) антрацен.

39. Способ превращения псевдокумола в тримеллитовую кислоту, который заключается в каталитическом окислении сырья, содержащего псевдокумол, с помощью источника молекулярного кислорода в жидкофазных условиях при температуре от 50 до 250°C, в присутствии катализатора, представляющего собой:

а) катализатор цирконий-кобальт-марганец-церий;

б) источник брома; и

с) антрацен.

40. Способ превращения псевдокумола в тримеллитовую кислоту, который заключается в каталитическом окислении сырья, содержащего псевдокумол, с помощью источника молекулярного кислорода в жидкофазных условиях в присутствии катализатора, представляющего собой:

а) катализатор окисления на основе по меньшей мере одного тяжелого металла, который представляет собой кобальт и один или более из дополнительных металлов, которые выбирают из марганца, церия, циркония, титана и гафния, и в котором тяжелый металл присутствует в количестве от 100 до 6000 м.д. по массе;

б) источник брома; и

с) незамещенный полициклический ароматический углеводород, который выбирают из антрацена, нафталина, тетрацена и их комбинаций; при температуре от 130 до 220°C; при давлении от 6,5 до 21,6 кг/см<sup>2</sup>.

41. Способ по п.40, в котором окисление проводят при температуре от 170 до 220°C и при давлении от 7,5 до 20 кг/см<sup>2</sup> и в котором полициклический ароматический углеводород является антраценом.

42. Способ превращения псевдокумола в тримеллитовую кислоту, который заключается в каталитическом окислении сырья, содержащего псевдокумол, с помощью источника молекулярного кислорода в жидкофазных условиях в присутствии катализатора, содержащего источник кобальта, источник марганца плюс источник брома и незамещенный полициклический ароматический углеводород, в присутствии источника циркония или без него при температуре от 100 до 250°C и в две стадии, первую из которых проводят периодически или полунепрерывно и вторую проводят периодически, причем бром добавляют таким образом, что от 10 до 35 мас.% всего брома добавляют на первой стадии и остальное добавляют на второй стадии, причем температура второй стадии составляет от 175 до 250°C, а температура первой стадии от 125 до 165°C, при том что при двухстадийном введении брома источник молекулярного кислорода добавляют к сырью.

43. Способ по п.42, в котором незамещенный полициклический ароматический углеводород выбирают из антрацена, нафталина, тетрацена и их комбинаций.

44. Способ окисления псевдокумола молекулярным кислородом в тримеллитовую кислоту в жидкофазных условиях в присутствии катализатора, содержащего катализатор окисления на основе одного или более тяжелых металлов, включающих трехвалентный церий, цирконий, кобальт и марганец в количестве от 3 до 10 мг - от всех металлов на 1 г/моль псевдокумола, источник брома и незамещенный полициклический ароматический углеводород, при температуре от 100 до 275°C, причем способ включает стадийное введение брома по меньшей мере в две стадии, когда от 0 до 35 мас.% всего брома добавляют на первой стадии и остальное добавляют на второй стадии, а весь церий добавляют на последней стадии, причем температура последней стадии составляет от 175 до 275°C и температура предыдущей стадии от 125 до 165°C.

45. Способ по п.44, в котором незамещенный полициклический ароматический углеводород выбирают из антрацена, нафталина, тетрацена и их комбинаций.