

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C 51/31

C07C 51/215 C07C 51/265

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98809185.2

[43]公开日 2000 年 12 月 13 日

[11]公开号 CN 1276776A

[22]申请日 1998.9.14 [21]申请号 98809185.2

[30]优先权

[32]1997.9.16 [33]US [31]08/931,035

[32]1997.9.18 [33]US [31]08/932,875

[86]国际申请 PCT/US98/19057 1998.9.14

[87]国际公布 WO99/14178 英 1999.3.25

[85]进入国家阶段日期 2000.3.16

[71]申请人 RPC 公司

地址 美国佐治亚

[72]发明人 A·M·罗斯塔米 D·C·德考斯特

E·瓦西里欧 M·W·达塞尔

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 孙 爱

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 在烃氧化过程中循环催化剂的方法

[57]摘要

本发明涉及一种在如环己烷的烃直接氧化成如己二酸的相应中间氧化产物过程中,循环催化剂的方法。无论是否从组成物中除去水,催化剂都保持在溶液中,因为水的除去是控制在这样的温度下,剩余水量防止了催化剂的沉淀。水的除去优选在中间氧化产物的除去之前进行。此外,该方法的所有步骤优选在单一液相中进行。

ISSN 1008-4274

权利要求书

1. 一种在操作温度下,在反应区中用气体氧化剂将烃氧化成相应中间氧化产物,并在反应区外除去水后维持反应溶液中催化剂的方法,反应区含有包括烃、催化剂、水、溶剂和任选引发剂的混合物,该方法特征在于以下次序步骤:
 - (a) 在反应区外,将混合物的温度降低到低于沉淀温度的第二温度,如果第一混合物中的水量被降低到或低于沉淀水量,在沉淀温度或高于沉淀温度下,第一混合物中的催化剂将至少部分地沉淀下来;
 - (b) 在第二温度下,从第一混合物中除去一定量的水,但维持混合物中的水量高于沉淀水量;
 - (c) 除去至少一部分中间氧化产物,和
 - (d) 向反应区循环剩余的混合物;或者以下步骤:
 - (e) 沉淀至少一部分中间氧化产物,并维持单一液相;
 - (f) 除去至少一部分中间氧化产物的沉淀;
 - (g) 在低于沉淀温度下除去一部分水,如果混合物中的水量已被降低到或已处于沉淀水量,在沉淀温度或高于沉淀温度下,混合物中的催化剂将至少部分地沉淀下来;
 - (h) 维持水量高于沉淀水量;和
 - (i) 向反应区循环至少一部分步骤(h)中产生的混合物。
2. 权利要求1的方法,其中所有步骤基本上在单一液相区域内进行。
3. 权利要求1或2的方法,其中步骤(b)包括将第二温度降低到低于第二温度的第三温度的步骤。
4. 权利要求1-3的方法,其中步骤(c)包括选自离心、过滤或其组合的步骤。
5. 权利要求1-4的方法,其中步骤(a)包括雾化第一混合物的步

骤。

6. 权利要求 1-5 的方法，其中中间氧化产物包括己二酸，烃包括环己烷，催化剂包括钴化合物，气体氧化剂包括氧气，溶剂包括乙酸，任选的引发剂包括选自环己酮、环己基氢过氧化物、乙醛及其混合物。
7. 权利要求 6 的方法，进一步包括使所述己二酸与选自多元醇、多元胺和多元酰胺的反应剂反应，分别形成聚酯、聚酰胺或(聚酰亚胺和/或聚酰胺酰亚胺)聚合物。
8. 权利要求 7 的方法，进一步包括将聚合物纺成纤维的步骤。
9. 权利要求 1-5 的方法，中间氧化产物包括选自己二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸，该方法进一步包括使所述中间产物与选自多元醇、多元胺和多元酰胺的反应剂反应，分别形成聚酯、聚酰胺或(聚酰亚胺和/或聚酰胺酰亚胺)聚合物。
10. 权利要求 9 的方法，进一步包括将聚合物纺成纤维的步骤。

说明书

在烃氧化过程中循环催化剂的方法

发明领域

本发明涉及一种在如环己烷的烃直接氧化成如己二酸的相应中间氧化产物过程中，循环催化剂的方法。

发明背景

有各种参考文献(专利和论文)涉及酸的形成，很重要的一种酸是己二酸，是通过烃的氧化形成的。己二酸用于生产尼龙 66 纤维和树脂、聚酯、聚氨酯以及各种其它化合物。

生产己二酸的方法有多种。常规的方法包括：第一步用氧气将环己烷氧化成环己酮和环己醇的混合物(KA 混合物)，然后，用硝酸将 KA 混合物氧化成己二酸。其它方法包括“氢过氧化物方法”、“硼酸方法”和“直接合成法”，后者包括：在有溶剂、催化剂和促进剂存在的条件下，将环己烷用氧气直接氧化成己二酸。

直接合成法引起人们的注意已很长时间了。然而，至今在工业上很少成功。一个原因是尽管初看起来简单，但实际上非常复杂。由于这种复杂性，可以在不同的参考文献中发现相互冲突的结论、解释和评论。

已知在按直接合成法发生反应后，在环境温度下，存在两种液相和主要由己二酸组成的固相。两种液相被称之为“极性相”和“非极性相”。然而，除从“极性相”中分离己二酸，并将这些相在不处理或处理之后部分或全部循环回反应器之外，至今没有人注意到这两相的重要性。

应当注意到，在实际上大多数研究都是以间歇的直接氧化方式为基础的。

有许多文献涉及氧化有机化合物以生产酸，如己二酸和/或中间产物，如环己酮、环己醇、环己基氢过氧化物等。

以下文献以及其它各种文献,可以认为是制备己二酸和中间氧化产物的氧化方法的代表性文献。

US 5463119 (Koller)、US 5374767 (Drinkard 等)、US 5321157 (Kollar)、US 3987100 (Barnette 等)、US 3957876 (Rapoport 等)、US 3932513 (Russell)、US 3530185 (Pugi)、US 3515751 (Oberster 等)、US 3361806 (Lidov 等)、US 3234271 (Barker 等)、US 3231608 (Kollar)、US 3161603 (Leyshon 等)、US 2565087 (Porter 等)、US 2557282 (Hamblet 等)、US 2439513 (Hamblet 等)、US 2223494 (Loder 等)、US 2223493 (Loder 等)、DE 4426132 A1 (Kysela 等)、PCT 国际申请 WO 96/03365 (Constantini 等)。

上述文献中任何一篇,或其它已知文献中任何一篇都未单独或组合在一起公开、建议或暗示本发明。

发明概述

如上所述,本发明涉及一种在如环己烷的烃直接氧化成如己二酸的相应中间氧化产物过程中,循环催化剂的方法。特别涉及一种在反应温度下,在反应区中用气体氧化剂将烃氧化成相应中间氧化产物,并在反应区外除去水后维持反应溶液中催化剂的方法,反应区含有烃、催化剂、水、溶剂和任选引发剂的混合物,该方法包括以下次序步骤:

(a) 在反应区外,将混合物的温度降低到低于沉淀温度的第二温度,如果第一混合物中的水量被降低到或低于沉淀水量,在沉淀温度或高于沉淀温度下,第一混合物中的催化剂将至少部分地沉淀下来;

(b) 在第二温度下,从第一混合物中除去一定量的水,但维持混合物中的水量高于沉淀水量;

(c) 除去至少一部分中间氧化产物,和

(d) 向反应区循环剩余的混合物。

在基本上单一的液相区进行所有步骤是优选的。

该方法的步骤(b)可以包括将第二温度降低到低于第二温度的

第三温度的步骤，步骤(c)可以包括选自离心、过滤或其组合的步骤，进一步说，步骤(a)可以包括雾化第一混合物的步骤。

本发明还涉及一种在反应温度下，在反应区中用气体氧化剂将烃氧化成相应中间氧化产物，并在反应区外除去水后维持反应溶液中催化剂以进行循环的方法，反应区含有烃、催化剂、水、溶剂和任选引发剂的混合物，该方法包括以下步骤：

(e) 沉淀至少一部分中间氧化产物，并维持单一液相；

(f) 除去至少一部分中间氧化产物的沉淀；

(g) 在低于沉淀温度下除去一部分水，如果混合物中的水量已被降低到或低于沉淀水量，在沉淀温度或高于沉淀温度下，混合物中的催化剂将至少部分地沉淀下来；

(h) 维持水量高于沉淀水量；和

(i) 向反应区循环至少一部分步骤(h)中产生的混合物。

本发明在这种情况下是特别有用的：中间氧化产物包括己二酸，烃包括环己烷，催化剂包括钴化合物，气体氧化剂包括氧气，溶剂包括乙酸，任选的引发剂包括选自环己酮、环己基氢过氧化物、乙醛及其混合物。

此外，本发明涉及一种这样一种方法，其中中间氧化产物包括选自己二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸，该方法进一步包括使所述中间产物与选自多元醇、多元胺和多元酰胺的第三反应剂以一种方式反应，分别形成聚酯、聚酰胺或(聚酰亚胺和/或聚酰胺酰亚胺)聚合物。

该方法可以进一步包括将聚合物纺成纤维的步骤。

应当注意到，混合物中的产物、副产物以及其它化合物影响催化剂的沉淀温度和沉淀水量。按照本发明，考虑了存在这些物质时的催化剂沉淀温度和沉淀水量。

术语“稳定状态”是指反应达到了平衡，然而，平衡定期或连续地调节以实现所需的结果。例如，如果在反应区需要更多的水以避免催化剂的沉淀，可以适当地提高流向反应区的水流量，仍然可以

认为反应处于一种“稳定状态”。类似地，如果为了避免形成两相，所需的水较少，可以适当降低流入反应区的水流量，仍然可以认为反应处于一种“稳定状态”。

术语“基本单相液体”和“基本单一液相”在本发明中实际上是相同。它们都是指不存在第二相，可以存在或不存在固相。除特别声明外，术语“形成第二相”是指形成第二液相，而不是固相。

术语组分(反应物、反应产物、催化剂、水、惰性物质或任何其它种类的物质)的“量”包括：“相对量”和“百分比量”。按照本发明，方法和装置可以通过使用一种或其它种类“量”来实现。在某些情况下，使用某种不同于其它量的一种量是较为容易的。组分的“量”定义为在反应区或槽中相对于 100 单位重量或体积的剩余组分或所考虑的剩余组分，所存在的组分重量或体积单位。在这种情况下，所存在的剩余组分或所考虑的剩余组分相互具有恒定的比率。另一方面，“百分比量”表达为基于所有或所需特定组分总量的百分数。百分数可以重量或体积表示。

控制器，优选为计算控制器，可以简单而精确地处理一种类型的“量”。管理计算控制器以实现这些功能是本领域中已知的方法。按照本发明，控制器以从如反应区收集的信息为基础，控制进料流量、温度、压力和其它参数以实现所希望的结果。控制器可以利用已知技术程序管理以包括流程模拟，它可以考虑蒸气/液体平衡和能量平衡。可以使用现有技术中已知的分析技术来确定各种物流和槽中不同组分的量，并向控制器提供信息以进行进一步的处理和动作。

附图简述

通过参考结合附图进行的以下详细描述，读者可以增强对本发明的理解，其中：

图 1 是说明本发明优选方案的流程框图。

图 2 是优选蒸馏塔的流程框图，蒸馏塔可以用于与反应槽或脱水槽或其它任何适当的槽，或其结合连接。这一塔装有再沸器，被分

成下部的汽提段和上部的精馏段。

发明详细说明

如上所述,本发明涉及一种在如环己烷之类的烃直接氧化成如己二酸的相应中间氧化产物过程中,循环催化剂的方法。

在氧化反应中,催化剂的适当处理在现有技术中一直是一个问题。按照本发明,方法以这样的方式控制:从系统中除去水,同时催化剂被保持在溶液中以直接循环或在经所希望的任何处理后循环。这具有许多优点,因为催化剂可以容易而有效地循环,从而重复利用。

如上所述,DE 4426132 A1(Kysela等)公开了一种在有钴盐作为催化剂的条件下,用空气液相氧化环己烷并经过滤分离己二酸后从工艺乙酸中脱水,同时避免钴盐在脱水塔中沉淀的方法,其特征在于要返回工艺过程起始段的乙酸经加入环己烷进行共沸蒸馏,使其残余含水量下降到0.3-0.7%。

在上述文献中,没有认识到水的限制可能根据组成物中催化剂和其它组分的量而剧烈变化,这一点对于在各种情况下考察催化剂的沉淀水量并因此保持在该量以上十分重要。此外,在该文献中还没有认识到含有催化剂的混合物所处的温度也会剧烈地改变催化剂的沉淀水量。

按照本发明,对于预定的催化剂量,在存在其它物质,如产物、副产物等的条件下,协调控制含有催化剂的混合物的温度和水量,以使催化剂保持在溶液中。当希望从系统中除去最大量的水时,确定在含催化剂混合物的温度下催化剂沉淀的临界水量,将水量保持在临界水量之上,但接近临界水量。水量优选保持在超过临界水量的10%至100%的范围内。水量进一步优选保持在超过临界水量的20%至50%的范围内。例如,在含催化剂的混合物温度下,如果临界水量(沉淀水量)为0.6wt%(以含催化剂混合物的总量为基准),优选水量保持在0.66%至1.2wt%,进一步优选保持在0.72至0.9wt%,以含催化剂混合物的总量为基准。

有一点很重要，如果希望除去的水较多，可以降低含催化剂混合物的温度，水的提取可以在较低的温度下进行。含催化剂混合物的温度越低，催化剂沉淀的临界水量(沉淀水量)也越低。

按照前面提到的专利，水的除去是这样进行的：冷却含催化剂混合物，将混合物分离成极性相和非极性相，滗析出含有大量催化剂和己二酸沉淀的极性相，将非极性相返回反应槽，从极性相中除去己二酸，向过滤后的极性相中加入环己迷，加热混合物，以与环己烷的共沸物的形式将水反萃，从而使水量移动到 0.3%至 0.7% 的范围内。

所公开的方法包括许多步骤，按照本发明的高度优选的方案，所述步骤可以避免。按照高度优选的方案，水的除去是在分离如己二酸的中间氧化产物之前，但确定含催化剂混合物将要处于的适当温度之后，并在确定含催化剂所处温度下催化剂沉淀的临界水量之后进行的。然后，水量被保持在前面所讨论的优选水量下。在同一方案的优选模式中，通过利用一级或多级闪蒸结晶使如己二酸的中间氧化产物沉淀，从而避免形成两相、所需的滗析等，这将在下面讨论。

为了更好地说明本发明，在下面的实施例中假设烃是环己烷，中间氧化产物是己二酸，溶剂是乙酸，催化剂是钴化合物。然而，应当理解，本发明的技术可以应用于不同于这些实施例中的烃、中间氧化产物、溶剂和催化剂。

参看图 1，其中图示了反应器系统或装置 10，包括具有反应区 14 的反应槽 12。为了说明本发明实例中所需的部件，反应器系统或装置 10 只示出一部分。为清楚和简单起见，未示出现有技术中已知的各种处理、产物或副产物的分离、循环等的装置。

为清楚和简单起见，与反应槽 12 相连的进料设备(原料、各种再循环物、气体氧化剂等)以一根进料线 16 表示。然而，应当理解，在实际中，可能使用多根进料管线，如果合适的话，包括如混合容器、加热器、冷却器等装置。

优选地,可以使用第一蒸馏塔 18.第一蒸馏塔 18 一端经管线 16i 和 16ii 与反应槽 12 连接,另一端经管线 18i 与第一冷凝器 20 连接.第一冷凝器 20 再经管线 20i 与第一汽析器 22 连接.第一汽析器 22 具有第一排空管线 22i、第一环己烷(或其它烃)的除去管线 22ii 和第一水除去管线 22iii. 管线 22i 和 22ii 分别与阀 22'和 22"连接. 管线 22ii 还与管线 18ii 连接以将环己烷循环到第一蒸馏塔 18.

反应槽 12 经管线 16iii 与脱水槽 26 连接.

第二蒸馏塔 28 一端经与 26i 和 26ii 与脱水槽 26 连接, 另一端经管线 28i 与第二冷凝器 30 连接.第二冷凝器 30 再经管线 30i 与第二汽析器 32 连接.第二汽析器 32 具有第二排空管线 32i、第二环己烷(或其它烃)的除去管线 32ii 和第二水除去管线 32iii. 管线 32i 和 32ii 分别与阀 32'(放空阀)和 32"(烃取样或除去阀)连接. 管线 32ii 还与管线 28ii 连接以将环己烷循环到第二蒸馏塔 28.

脱水槽 26 还经管线 26iii 与冷却器 36 连接, 冷却器再经管线 36i 与结晶器 38 连接.结晶器 38 优选为闪蒸结晶器,它使用了减压管线 38i. 结晶器中的减压(从操作压力到任何较低的压力, 包括低于一个大气压)结果是温度同时下降, 这样引起固体(如己二酸)的结晶和沉淀. 闪蒸可以在一级或多级内完成. 结晶器 38 经管线 38ii 与固体分离器 40 连接. 结晶得到的固体经管线 40ii 分离并除去, 剩余的液体经管线 40i 除去, 并直接循环或经处理后循环.

可以在塔 28 的底部使用再沸器以代替脱水槽 26, 在这种情况下, 管线 16iii 在塔 28 上的所希望的点上连接. 槽 26 可用于容纳偶然沉淀的催化剂并防止堵塞塔.

在这一方案的操作中, 各种原料和循环物, 包括这一实施例中的环己烷、乙酸、钴化合物催化剂、任选的引发剂(优选环己酮或乙醛, 或其混合物)、任选的水, 以及优选含有氧气的气体氧化剂, 经管线 16 所代表的输入设备进入反应槽 12 内的反应区 14.

氧化优选进行到稳定状态, 优选大部分或所有反应热通过可冷凝物质的蒸发来除去, 可冷凝物质以蒸气的形式经管线 16i 排出反应

槽 12, 并且有至少一部分经管线 16ii 以冷凝物的形式返回反应槽 12。在这一实施例中, 从反应槽 12 排出的大部分蒸气是环己烷、乙酸和水。塔 18 按本领域中已知技术来设计, 为了实用, 经管线 16i 排出的蒸汽中基本所有的乙酸在第一塔 18 中被冷凝, 并经管线 16ii 返回反应槽。为了实用, 从反应槽 12 中排出的蒸气中的大部分环己烷和所有水流过第一塔 18, 并在冷凝器 20 中冷凝, 并在分离器 22 中分离。冷凝的环己烷经管线 18ii 返回塔 18 的塔顶。当冷凝的环己烷向下移动时, 会引起乙酸的冷凝, 它们都经管线 16ii 返回反应槽 12。优选向反应槽 12 循环足够量的水, 或加入新鲜水, 以使催化剂在操作条件下保持在溶液中。与此同时, 循环或加入的水量要足够少, 以使反应槽 12 内的反应区 14 中基本上只存在单相。在反应区 14 形成或存在第二液相会大大降低反应速率和活性。

废气经阀 22' 从管线 22i 排出。大部分废气主要含有不凝气, 如氮气、氧气、二氧化碳、一氧化碳等, 以及少量的可冷凝物质, 如环己烷、乙酸、水等的蒸气。为了改进塔内的鼓泡(sparging)和混合、保存氧气、降低废气处理需求等, 希望从管线 22i 向反应槽 12 多次循环气体(未示出)。

为了取样或必要时排出一部分环己烷, 可以使用阀 22''。

在反应槽 12 的反应区 14 中在预定操作温度、压力和所需转化率下达到稳定状态的反应混合物优选以反应混合物流的形式从管线 16iii 连续排出。这一物流导入脱水装置中, 如脱水槽 26。

在例如生产己二酸的情况下, 如果反应区 14 中的操作温度为 100℃, 脱水槽的温度优选在 70-90℃ 的范围内。通过向其内提供热量以将脱水槽 26 内温度保持在所需的范围内。例如, 通过脱水槽内或外的加热盘管(未示出), 或者使槽 26 内的至少一部分内容物循环通过加热器(未示出), 或者现有技术中已知的任何技术向脱水槽 26 内提供热量。

为了连续蒸发环己烷, 向脱水槽 26 内加入热量并维持所要求的温度是十分重要的, 环己烷与水形成共沸物, 当共沸物以在前面针

间氧化产物的沉淀以这样的方式进行：保持单一液相，例如通过闪结晶。

在本发明的实施中，在许多情况下，优选使用一个或多个如图 2 所示的蒸馏塔，可以代替图 1 所示的塔 18 和/或 28。这种类型的蒸馏塔在现有技术中是已知的。它们具有一汽提段 S 和汽提段上方的精馏段 R，以及再沸器 52，如图 5 所示。其特征是能更好地分离进入塔的组分，尽管由于有一附加的再沸器需要更多的能量。

应当理解，按照本发明，如果必要的话，可以从任何一区段向任何其它区段全部或部分地循环任何液体或气体或废气。

尽管各种函数优选通过计算控制器控制，但是，按照本发明，可以使用其它任何类型的控制器，甚至手动控制和/或手工控制一个或多个函数。优选的计算控制器是人工智能系统(专家系统、中枢(neural)网络和模糊逻辑系统，这都本领域已知的)。在这三种人工智能系统中，中枢网络是一种自学习系统，能从设备的不同地点收集信息(如压力、温度、化学或其它分析结果等)，将这些信息和结果(如压降速度、反应速度、反应活性等)一起储存起来，并在将来编程使用这些信息以及其它合适的的数据，从而在某种情况下作出决定以指导动作。专家系统以有经验的专家意见为基础的。模糊逻辑系统是以直觉和专家意见为基础的。

按照本发明，氧化是非破坏性氧化，氧化产物不同于二氧化碳、一氧化碳和其混合物，而是如己二酸。当然，可能与这氧化产物一起形成少量的气体，可能是一种产物或产物混合物。

例子包括，但不限于由相应的脂环族烃制备 C_5-C_8 的脂族二元酸，如由环己烷制备己二酸。芳族羧酸的例子是苯甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸等。

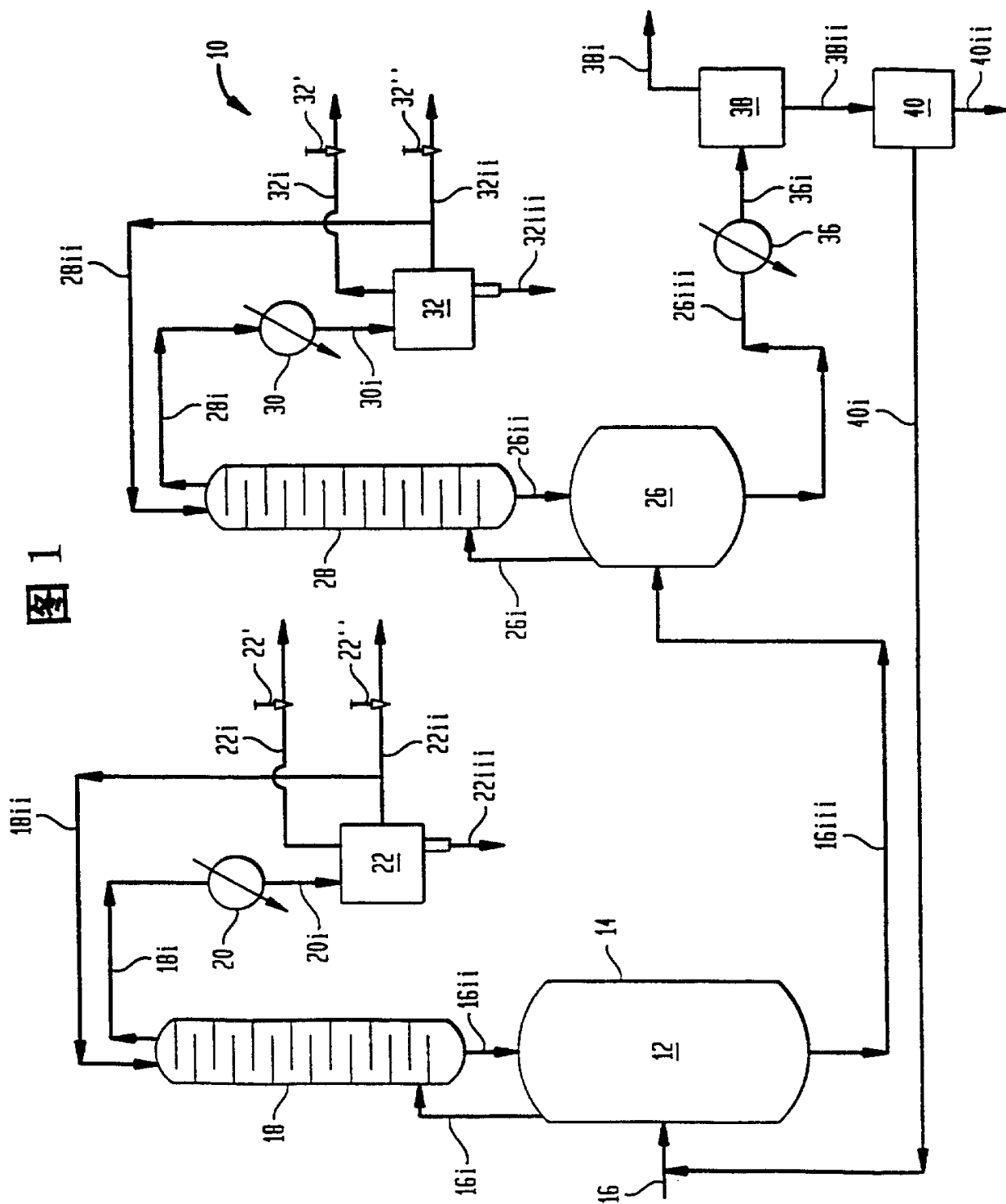
己二酸的制备特别适合于本发明的方法和设备，其普通的信息可以众多的美国专利中找到，这些专利包括但不限于：US 2223493、2589648、2285914、3231608、3234271、3361806、3390174、3530185、3649685、3657334、3957876、3987100、4032569、4105856、

4158739(戊二酸)、4263453、4331608、4606863、4902827、5221800和 5321157。

按照已知的现有技术，二元酸(如苯甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸等)或其它合适的化合物可以进一步与选自多元醇、多元胺和多元酰胺的第三反应剂以一种方式反应，分别形成聚酯、聚酰胺或(聚酰亚胺和/或聚酰胺酰亚胺)聚合物。为了避免过度交联，优选的多元醇、多元胺和多元酰胺主要是二元醇、二元胺和二元酰胺。这些反应得到的聚合物可以现有技术中的已知方法纺成纤维。

说明本发明操作的实施例已以说明的方式，而不是以限制其范围的方式进行了描述。此外，应当强调，在这里详细讨论的优选方案以及其它任何方案包括在本发明范围内，按照普遍的概念和/或专家建议，可以单独或组合起来实施。按照本发明，方案中的各个部分也可以单独实施或其它方案的各部分组合实施。这些组合也在本发明的范围内。进一步说，讨论中的任何解释仅仅是推测的，不用于限制本发明。

说明书附图



一 國

图 2

